

**Sorption von Ln(III)/An(III) und U(VI)  
an Tonmineralen und natürlichen Tongesteinen**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für  
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von  
Dipl.-Geol. Eva Hartmann  
aus Warburg

Tag der mündlichen  
Prüfung: 14. Juli 2010

Referent: Prof. Dr. Dirk Bosbach  
Korreferent: Prof. Dr. Horst Geckeis  
Korreferent: Prof. Dr. Thomas Neumann

**Karlsruhe 2010**





Die Natur ist die große Ruhe  
gegenüber unserer Beweglichkeit.  
Darum wird sie der Mensch immer  
mehr lieben, je feiner und beweglicher  
er werden wird.

Sie gibt ihm die großen Züge,  
die weiten Perspektiven und zugleich  
das Bild einer bei aller unermüdlichen  
Entwicklung erhabenen Gelassenheit.

(Christian Morgenstern, 1871 - 1914)



## Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum Oktober 2005 bis April 2010 einschließlich eines Elternzeitjahres unter der Leitung von Prof. Dr. Horst Geckeis am Institut für Nukleare Entsorgung im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis danke ich für die äußerst interessante Themenstellung, die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung, die optimalen Arbeitsbedingungen und das mir entgegen gebrachte Vertrauen sowie für die Übernahme des Korreferats. Er hat sich in einer Weise für mich eingesetzt und mir insbesondere während meiner Schwangerschaft und nach der Geburt meiner Tochter Arbeitsbedingungen ermöglicht, die mit Sicherheit nicht als selbstverständlich anzusehen sind. Vielen, vielen Dank dafür!

Bei Herrn Dr. Thomas Rabung und Herrn Dr. Thorsten Stumpf möchte ich mich für ihre hervorragende Betreuung - nicht nur bei wissenschaftlichen Themen - sowie für ihre immer währende Hilfsbereitschaft ganz herzlich bedanken. Sie haben mit ihrer freundschaftlichen Unterstützung und vielen unschätzbaren Diskussionen einen entscheidenden Beitrag dazu geleistet, dass ich das nötige Durchhaltevermögen bis zum Ende der Promotion aufbringen konnte.

Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. Dirk Bosbach danken, dass er sich bereit erklärt hat, das Referat zu übernehmen.

Großen Dank schulde ich Herrn Dr. Johannes Lützenkirchen für seine wertvolle und geduldige Hilfestellung bei den Modellrechnungen und für das Korrekturlesen einiger Kapitel. Ich konnte mit meinen Fragen jederzeit zu ihm kommen. Bei Herrn Dr. Boris Brendebach, Dr. Jörg Rothe und Dr. Robert Polly möchte ich mich für Ihre Unterstützung bei den EXAFS-Messungen und -Auswertung bzw. der Anfertigung des 3-dimensionalen Strukturmodells herzlich bedanken. Herrn Dr. Volker Metz danke ich für das Korrekturlesen einiger Kapitel.

Vielen Dank an Marie, Natalia, Nina, Holger, Frank und Moritz für euren Teamgeist, das gute Arbeitsklima und die schöne gemeinsame Zeit in unserem Großraumbüro. Ohne euch wäre es schrecklich einsam gewesen und hätte nur halb so viel Spaß gemacht!

Frau Annika Kaufmann, Tanja Kisely, Sylvia Rabung, Martina Schlieker, Eva Soballa, Cornelia Walschburger und Herrn Frank Geyer gilt mein herzlicher Dank für sämtliche chemische Analysen, für die Aufnahmen der REM-Bilder und das Versorgen mit der notwendigen pH-Ausrüstung. Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wäre ohne ihre Mithilfe überhaupt nicht möglich gewesen. Sehr dankbar bin ich auch Frau Doris Stern von der FZK-Bibliothek, die mich schnell und unkonventionell mit Literatur versorgt hat. Außerdem möchte ich mich bei allen hier nicht namentlich genannten Kolleginnen und Kollegen bedanken, deren Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben mag.

Frau Dr. Katja Emmerich vom ITC-WGT am Forschungszentrum Karlsruhe möchte ich für die thermogravimetrischen Untersuchungen danken. Herrn Dr. Bart Baeyens vom Labor für Endlagersicherheit am Paul Scherrer Institut/Villigen danke ich für viele nützliche Informationen sowie die Übergabe verschiedener Tonproben. Frau Dr. Daniëlle Bartier vom Muséum National Histoire Naturelle in Paris sage ich Danke für die Anfertigung der Röntgendiffraktogramme. Danke Herrn Dr. Cornelius Fischer am Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen für die Dünnschliffbilder.

Ein riesengroßes Dankeschön geht an meine Familie, die mir mit ihrer Liebe jeden Tag aufs Neue die Grundlage für ein glückliches und erfolgreiches Leben schafft. Insbesondere meinem Mann Jörg bin ich für seinen Rückhalt, sein Interesse sowie seine Hilfe und Geduld unendlich dankbar. Ohne die Unterstützung meiner Mutter als liebevolle Oma in der Endphase des Schreibens hätte ich diese Dissertation womöglich nie fertig stellen können. Liebe Mama, herzlichen Dank, dass ich immer fest auf Dich bauen kann! Und was bin ich so froh, dass es Dich gibt, kleine Ragna!!!



## Zusammenfassung

Hochradioaktive Abfälle sollen in ein sicheres Endlager in tiefen geologischen Formationen verbracht werden. Eine Freisetzung von Radionukliden bis in die natürliche Umgebung des Menschen soll ausgeschlossen sein. Aus diesem Grund werden auch Tone und Tongesteine insbesondere aufgrund ihrer hervorragenden Sorptionseigenschaften als mögliches Endlagerwirtsgestein untersucht. Durch Sorption an Mineralphasen der Sedimentgesteine werden Radionuklide im Untergrund zurückgehalten. Um eindeutige Vorhersagen zur Langzeitsicherheit eines Endlagers treffen zu können, sind eine genaue Charakterisierung der verschiedenen Sorptionsprozesse auf molekularer Ebene sowie eine allgemeingültige Beschreibung der dafür erforderlichen physiko-chemischen Randbedingungen von größter Wichtigkeit. Die vorliegende Doktorarbeit leistet hierbei einen Beitrag zur Aufklärung der Wechselwirkungen an der Fest-Flüssig-Grenze auf der Grundlage von Batchexperimenten und spektroskopischer Untersuchungen (TRLFS und EXAFS) sowie datenbankgestützter Modellrechnungen. Hierfür wurde die Sorption von Eu(III), Cm(III) und Sm(III) als Stellvertreter aller dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden sowie von U(VI) sowohl an monomineralischen Tonen als auch an natürlichen heterogen zusammengesetzten Tongesteinen (Opalinuston (OPA)/Schweiz und Bure-Ton (COx)/Frankreich) in Abhängigkeit vom pH untersucht, um die sorptionsrelevanten Mineralphasen und die grundlegenden Sorptionsmechanismen zu identifizieren. Zudem wird erörtert, ob die in der Literatur vorhandenen Sorptionsdaten, die vornehmlich an reinen Mineralphasen, wie Kaolinit, Montmorillonit, Illit, Quarz, Calcit, Feldspat sowie Fe- oder Al-Oxiden, gewonnen wurden, anwendbar sind, um die Radionuklidsorption in natürlichen heterogenen Systemen vorherzusagen. Im Rahmen weiterer Studien wird erstmals eine Methode vorgestellt, die Outer-sphere-Sorption von Cm(III) an Tonmineralen spektroskopisch zu quantifizieren. Darüberhinaus wurde am Beispiel eines synthetischen Fe-freien Beidellits untersucht, ob die Sorption von Eu(III)/Cm(III) vergleichbar mit der an natürlichen Smectiten ist. Die Sorption von Eu(III) an OPA und COx nimmt von sauren pH-Werten bis pH ~7 stark zu und zeigt darüber eine gleichbleibende Sorption > 95 %. Die Speziation von Eu(III) und dreiwertigen Actiniden (An(III)) wurde mit Hilfe existierender thermodynamischer Daten berechnet, wobei im Modell die natürlichen Vielkomponentensysteme vereinfacht als Gemisch aus Montmorillonit, Illit und Calcit betrachtet wurden. Die modellierte Eu(III)/An(III)-Sorption an OPA und COx stimmt mit den experimentellen Werten relativ gut überein, wobei sich Abweichungen im mittleren pH-Bereich (~6 bis 9) ergeben. Bei Berücksichtigung von ternären Ton/Eu(III)/Carbonat-Oberflächenspezies im Modell stimmt die berechnete Speziation mit den experimentellen Resultaten erheblich besser überein. Die Rechnung sagt in diesem pH-Bereich die Bildung der Oberflächenspezies  $\equiv \text{S}^{\text{O}}\text{EuCO}_3$  voraus. Um die Ergebnisse der Modellrechnung zu untermauern, wurden Batch- und TRLFS-Experimente mit einer synthetischen Mischung aus Montmorillonit und Calcit, die dem Verhältnis des Calcits zu den anderen Mineralen im COx entspricht, durchgeführt. Diese Studien belegen, dass der Calcit für die Sorption von Eu(III)/An(III) keine signifikante Rolle spielt. Ihre Rückhaltung findet nahezu ausschließlich an den Tonmineralen statt. Die TRLFS-Spektren sind in Übereinstimmung mit der berechneten Speziation in diesem System.

Außerdem wurden Experimente mit synthetischen Mischungen aus Montmorillonit und Huminsäure (HS) durchgeführt, um den Einfluss organischer Substanzen in den natürlichen Tongesteinen zu klären. Das natürliche organische Material (NOM) ist zwar in natürlichen Tongesteinen oft nur in geringen Mengen enthalten, kann jedoch aufgrund seiner sorptionsrelevanten Eigenschaften (große spezifische Oberfläche, hohe KAK, niedriger pKs Wert) und wegen der relativ hohen  $\log \beta$ -Werte für die Komplexbildung mit Actiniden deren Sorption erheblich beeinflussen. Unter bestimmten Bedingungen können lösliche huminartige Säuren in natürlichen Tongesteinen mobilisiert werden. Dies ist z. B. der Fall beim Auftreten von Hoch-pH-Lösungen, wie sie bei der Zementkorrosion in einem Endlager entstehen können. In

Gegenwart von HS (10 mg/l) nimmt die Eu(III)-Sorptions an Montmorillonit im pH-Bereich 7 bis 9 ab, während sie in HS-freier Tonsuspension unverändert hoch bleibt. Unter den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Bedingungen wurden aus dem natürlichen Tongestein jedoch keine signifikanten HS-Konzentrationen mobilisiert. Rechnungen zeigen, dass die verfügbaren Daten zur Ln(III)/An(III)-Komplexierung mit HS für das NICA-Donnan-Modell die Humatkomplexierung insbesondere im hohen pH-Bereich deutlich überschätzen.

Die U(VI)-Sorptions an OPA und COx zeigt bis pH ~6 einen steilen Anstieg, nimmt darüber steil ab und steigt bei pH ~8 für COx bzw. ~9 für OPA wieder an. Die Modellrechnungen, in denen aufgrund der unvollständigen Datenlage in der Literatur nur hydrolysierte U(VI)-Oberflächenspezies und keine ternären Carbonatkomplexe an Montmorillonit und Illit berücksichtigt werden konnten, bilden einen den Batch-Versuchen ähnlichen Sorptionsverlauf nach. Sie unterschätzen jedoch die experimentellen Werte im mittleren pH-Bereich und überschätzen sie zu höheren pH-Werten hin. Der Vergleich der U(VI)-Sorptionsdaten mit der modellierten wässrigen Speziation zeigt, dass eine geringe Sorption mit dem Auftreten stabiler wässriger U(VI)/Carbonat-Spezies korreliert. Die U(VI)-Sorptions steigt bei höheren pH-Werten mit abnehmender  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration, die durch die Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3(\text{cr})$  bei  $\text{pH} > 6,5$  limitiert wird, in der Lösung wieder steil an. Ab  $\text{pH} > 8$  bilden sich daher wieder U(VI)/Ton-Hydroxo-Oberflächenkomplexe.

Die Berücksichtigung der Lösungspezies  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  in den Modellrechnungen zur U(VI)-Gesamtsorption ergibt eine noch größere Abweichung von den experimentellen Daten im Vergleich zur Modellierung ohne deren Berücksichtigung. Mit Hilfe von TRLFS-Messungen konnte jedoch die Existenz des  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ -Komplexes in Lösung bestätigt werden. Möglicherweise neigen diese nicht-geladenen ternären Spezies dazu, bis zu einem gewissen Ausmaß an der Mineraloberfläche zu sorbieren. Für die Diskrepanz zwischen berechneten und gemessenen U(VI)-Konzentrationen können auch Unsicherheiten der ICP-MS-Analyse von U(VI)-Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze verantwortlich sein. Möglich ist auch, dass der Calcit-Gehalt in den verwendeten OPA- und COx-Proben tatsächlich geringer war als die Analysen ergaben. Deshalb können sich weniger wässrige U(VI)-Carbonat-Komplexe bilden und die Sorptions ist entsprechend stärker.

Der Trend des experimentell ermittelten U(VI)-Sorptionsverlaufs an natürlichen Tongesteinen kann recht gut vorhergesagt werden, obwohl thermodynamische Konstanten verwendet wurden, die für die Sorptions an reinen Tonmineralen bestimmt wurden. Deshalb wird eine Sorptions von U(VI) überwiegend an den Tonmineralen der heterogen zusammengesetzten Sedimentgesteine angenommen, wie auch bei den dreiwertigen Actiniden. Die Ergebnisse sämtlicher Untersuchungen ergeben keinen eindeutigen Hinweis auf die Sorptions an andere Mineralphasen (z. B. Calcit, Quarz, Feldspat). Der Einfluss von Huminsäure auf die U(VI)-Sorptions ist im Vergleich zur Eu(III)-Sorptions weniger relevant.

Eine Unterscheidung nicht-sorbierter Aquoionen von outer-sphere sorbierten Kationen und eine Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexbildung war mit Hilfe fluoreszenzspektroskopischer Methoden bislang nicht möglich, da diese auf Veränderungen im Ligandenfeld des fluoreszierenden Kations basieren. Beide behalten jedoch eine vollständige erste Hydrathülle. Für die Identifikation der Outer-sphere-Komplexierung des Cm(III) wurde der quenchende Effekt des Eisens in der Kristallstruktur der Tone zu Hilfe genommen. Die in unterschiedlichen Tonsuspensionen ( $I = 0,01 \text{ mol/l}$ ,  $\text{pH} = 4$ ) gemessenen Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauern korrelieren mit dem entsprechenden Eisengehalt des verwendeten Tones und sind signifikant kürzer ( $\text{H}_2\text{O}$ :  $\geq 27 \mu\text{s}$ ;  $\text{D}_2\text{O}$ :  $\geq 85 \mu\text{s}$ ) als die des Aquoions ( $65 - 68 \mu\text{s}$  bzw.  $1250 \mu\text{s}$ ). Outer-sphere sorbiertes  $\text{Cm}^{3+}$  wurde in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  mit Hilfe der TRLFS quantifiziert, indem die Abklingcharakteristik der Fluoreszenzemission und damit der kurzlebige Anteil analysiert wurden. Modellrechnungen zur Cm(III)-Outer-sphere-Komplexbildung an Tönen mit unterschiedlichen Kationenaustauschkapazitäten (KAK) ergeben eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. Dabei muss für die Sorptions an Illit die Konkurrenz um Sorptionsplätze durch andere Kationen (insbesondere  $\text{Al}^{3+}$  und

$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ) berücksichtigt werden. Diese werden durch teilweise Auflösung des Tons bei niedrigem pH aus der Kristallstruktur freigesetzt. Bei den Montmorilloniten hingegen muss die partielle Auflösung aufgrund ihrer ca. 4-fach höheren KAK nicht berücksichtigt werden. Mit Hilfe von EXAFS wurden die Koordinationszahlen und Abstände zwischen dem outer-sphere sorbierten Kation (Sm(III)) und den in der nächsten Umgebung vorkommenden Elementen bestimmt. Der Ln(III)/Ton-Outer-sphere-Komplex konnte eindeutig identifiziert sowie erstmals sein exakter Sorptionsplatz bestimmt werden. Demnach ordnet er sich im Bereich der hexagonalen Vertiefung an den Basisflächen der Tetraederschichten von 3-Schicht-Tonmineralen an und taucht - so weit es die 3-dimensionalen Ausmaße zulassen - darin ein. Batch-Versuche an einem synthetischen Fe-freien Beidellit und die zugehörigen Modellrechnungen ergaben, dass das Sorptionsverhalten von Eu(III) an Beidellit mit dem an anderen natürlichen Smectiten übereinstimmt. Die TRLFS-Messungen mit Cm(III) zeigen jedoch rotverschobene Fluoreszenzemissionsbanden der Oberflächenkomplexe sowie längere Lebensdauern als die von anderen Smectiten. Möglicherweise findet die Oberflächenkomplexierung von Cm(III) an dem synthetischen Beidellit mit einem erhöhten Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in der ersten Koordinationssphäre statt. Wie auch schon bei Fe-haltigen natürlichen Tonmineralen nimmt auch im Falle des Fe-freien Beidellits die Intensität der Cm(III)-Fluoreszenzemission bei Inner-sphere-Oberflächenkomplexierung drastisch ab. Offensichtlich ist nicht nur der strahlungslose Energietransfer vom angeregten Zustand des Cm(III) auf Fe(III), das sich durch isomorphe Substitution in der Kristallstruktur vieler Tonminerale befindet, für das Intensitätsquenchen verantwortlich. Welche anderen Mechanismen für das Quenchen der Cm(III)-Fluoreszenzemission von inner-sphärischen Komplexen (z. B. Fehlstellen im Kristallgitter, isomorphe Substitutionen außer Fe) verantwortlich sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass bei einer Endlagerung in Ton mit einer Rückhaltung von drei- und sechswertigen Actiniden vornehmlich an den Tonmineralen zu rechnen und die Sorption an anderen Mineralphasen vernachlässigbar ist. Außerdem hat die Komplexierung von An(III)/(VI) mit Carbonat, das überwiegend aus dem Calcit der natürlichen Tongesteine stammt, einen großen Einfluss auf deren Sorption. Die Komplexbildung mit anderen anorganischen sowie organischen Liganden scheint hingegen bei der Endlagerung in Tongesteinen kaum eine Rolle zu spielen. Die in der Literatur überwiegend für reine Mineralphasen beschriebenen Sorptionsdaten können nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit durchaus mehrheitlich auf natürliche Systeme übertragen und im Langzeitsicherheitsnachweis angewandt werden. Auch konnte dargestellt werden, dass die TRLFS als spektroskopische Methode zur Charakterisierung und Quantifizierung von Sorptionsprozessen, wie der Cm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexbildung hervorragend geeignet ist. Die Ergebnisse verdeutlichen auch, dass eine aussagekräftige und allgemeingültige Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Actiniden und der Lösung/Mineral-Grenzfläche nur auf der Grundlage eines molekularen Prozessverständnisses erfolgen kann.

## Summary

High-radioactive waste should be brought into a safe repository in deep geological formations. A release of radionuclides into the biosphere must be excluded. Due to their excellent sorption quality, clays and claystones are investigated as possible host rocks for repositories. Through sorption onto minerals in those sediment rocks, radionuclides are retained in subsoil. In order to predict the long-term safety of a repository, an exact characterization of the various sorption processes on a molecular basis as well as a general description of the necessary physico-chemical boundary conditions for those are of greatest importance. This thesis provides new insights into the interaction at the solid/solution interface on the basis of batch and spectroscopic (TRLFS and EXAFS) studies and model calculations supported by databases. The sorption of Eu(III), Cm(III), and Sm(III) as representatives for all trivalent lanthanides and actinides as well as U(VI) was studied onto both monomineralic clays and natural heterogeneous composed claystones (Opalinus Clay (OPA)/Switzerland and Bure Clay (COx)/France) in dependence on pH, in order to identify the minerals relevant for sorption as well as the fundamental sorption mechanisms. Furthermore, the application of sorption data in the literature determined for pure mineral phases like kaolinite, montmorillonite, illite, quartz, calcite, feldspar, and Fe- or Al-oxides is discussed, in order to predict the radionuclide sorption in natural heterogeneous systems. Within the framework of additional studies a method to quantify the Cm(III) outer-sphere sorption onto clay minerals spectroscopically is presented for the first time. In addition, the sorption of Eu(III)/Cm(III) onto a synthetic iron-free beidelite was studied exemplary, to evaluate the similarity with sorption onto natural smectites.

The Eu(III) sorption onto OPA and COx increases strongly with pH and above pH 7 the curve levels off at > 95 %. The Eu(III) and trivalent actinide (An(III)) speciation was calculated based on existing thermodynamical data. The multiphase model system was represented by a mixture of montmorillonite, illite, and the corresponding calcite content. The modelled Eu(III)/An(III) sorption onto OPA and COx is in agreement with the experimental data, but differences exist at intermediate pH (~6 to 9). If ternary clay/Eu(III) carbonate surface complexes are considered in the model the calculated speciation is in considerable better agreement with the experimental results. The model calculation predicts the formation of the surface species  $\equiv\text{S}^{\text{O}}\text{EuCO}_3$  at this pH. Batch and TRLFS experiments were carried out using a synthetic mixture of montmorillonite and calcite in accordance to the ratio of calcite to other minerals in COx (20 : 80 wt.%), in order to support the modelled results. Those studies verify the insignificant role of calcite for the Eu(III)/An(III) sorption. The metal ion retention takes place almost exclusively onto the clay minerals. The TRLFS spectra are in agreement with the calculated speciation in this system.

Furthermore, experiments were conducted using synthetic mixtures of montmorillonite and humic acid (HA) to clear up the influence of organic substances in the natural clay rocks. Those often contain natural organic material (NOM) only in small amounts, but NOM can strongly influence the actinide sorption because of its sorption qualities (big specific surface, high CEC, low pKs value) and the high log  $\beta$  values for the complex formation with actinides. Under particular conditions, soluble substances similar to humic acids can be released from natural clay rocks, e. g. when high-pH solutions occur which can be produced in repositories from corrosion of cement. In presence of HA (10 mg L<sup>-1</sup>) the Eu(III) sorption onto montmorillonite decreases from pH 7 to 9, whereas it remains high in HA-free clay suspension. Under the experimental conditions used in this thesis no significant HA concentrations were released from the natural clay rock. Calculations show an overestimation of humate complex formation especially at high pH using the available data for Ln(III)/An(III) complexation with HA for the NICA-Donnan model.

The U(VI) sorption onto OPA and COx shows a steep increase up to pH ~6, at pH > 6 a steep decrease and then rises again at pH ~8 for COx respectively ~9 for OPA. Model calculations

reproduce a sorption course similar to batch experiments. Because of the incomplete database in the literature only hydrolyzed U(VI) surface species and no ternary carbonate complexes onto montmorillonite and illite could be considered. However, the modelling underestimates the experimental values at middle pH and overestimate them at higher pH. The comparison of U(VI) sorption data with the modelled aqueous speciation shows a correlation of low sorption with the occurrence of stable aqueous U(VI) carbonate species. At higher pH, U(VI) sorption increases again due to the decreasing  $\text{CO}_3^{2-}$  concentration in solution which is limited by the  $\text{CaCO}_3(\text{cr})$  solubility at  $\text{pH} > 6.5$ . Therefore, at  $\text{pH} > 8$  U(VI)/clay hydroxo surface complexes form again.

If the solution species  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  is considered in model calculations for the total U(VI) sorption, the results deviate even more from the experimental data in comparison to the neglect of this species. As the TRLFS experiment confirmed the existence of the  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  complex in solution, it might be possible that these uncharged, ternary species have a tendency to sorb on the mineral surface to a certain extent. Another possibility for the deviating results of the calculated and measured U(VI) concentrations may lie in the uncertainty of the ICP-MS detection of U(VI) which is close to the detection threshold. Further, the  $\text{CaCO}_3$  content in the used OPA and COx samples might have been lower in the actual samples than in the bulk analysis of these materials. This will lead to reduced formation of U(VI) carbonate complexes and an increased sorption rate.

The sorption of U(VI) experimentally found onto natural clay rocks can be fairly well predicted even the thermodynamic constants used in the model had been determined on systems with pure clay minerals. This leads to the assumption, that the sorption of U(VI) takes place predominantly onto the clay minerals of the heterogeneous composed sedimentary system, similar to the trivalent actinides. None of the test results give a clear indication of U(VI) sorption onto other minerals than onto clay minerals (e. g., calcite, quartz or feldspar). The effect of humic acid on U(VI) sorption is less pronounced compared to the Eu(III) sorption. This can be explained by the weaker complexes formed between U(VI) and humic acid.

Since the fluorescence spectroscopy is based on alterations in the ligand field of the fluorescent cation, the differentiation between non-sorbed Cm(III) aquo ions and outer-sphere sorbed cations, as well as the quantification of the formation of outer-sphere complexes was not possible up to now. In outer-sphere complexes, the metal ions keep their complete first hydration shell, thus, it is not possible to distinguish them from aquo ions. In order to identify the Cm(III)/clay outer-sphere complexation, the fluorescence emission quenching effect of Fe that is usually substituted in the clay mineral bulk structure was utilised. The measured Cm(III) fluorescence emission lifetimes in different clay suspensions ( $I = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ) correlate with the corresponding Fe content of the clay and are significantly reduced ( $\text{H}_2\text{O}: \geq 27 \text{ } \mu\text{s}$ ;  $\text{D}_2\text{O}: \geq 85 \text{ } \mu\text{s}$ ) in comparison to the aquo ion (65 - 68  $\mu\text{s}$  respectively 1250  $\mu\text{s}$ ). By analysing the decay characteristic of fluorescence emission, thus, the short decaying part of the fluorescence emission,  $\text{Cm}^{3+}$  sorbed as outer-sphere complex was quantified by TRLFS in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$ . The model calculation of Cm(III) outer-sphere complex formation onto clays with different cation exchange capacities (CEC) are in good agreement with the experimental results. It is essential to consider the competing sorption of other cations (especially  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ) onto illite. The partial dissolution of clay minerals at low pH causes a release of those cations from the bulk structure. For montmorillonites, this dissolution has not to be considered due to the fourfold higher CEC.

EXAFS was used to determine the coordination numbers and spatial distances between the outer-sphere sorbed cation (Sm(III)) and its closest elements. The Ln(III)/clay outer-sphere complex was unequivocally identified and the sorption site localized for the first time. According to these measurements, the complex arranges to the hexagonal depths of the tetrahedral basal planes of 3-layer clay minerals and dips into, as far as the 3-dimensional boundary permits.

Batch experiments on synthetic iron-free beidellite, as well as the corresponding calculations indicate that the Eu(III) sorption agrees with the sorption behaviour found onto other natural smectites. Yet, the TLRFS measurements of Cm(III)/beidellite surface complexes reveal a peak shift towards little higher wave lengths, as well as longer fluorescence emission lifetimes in comparison to other smectites. An increased loss of H<sub>2</sub>O molecules in the first coordination sphere is hypothesized for the Cm(III) surface complexation on the synthetic beidellite. Similar to the findings on natural, iron containing clay minerals, the intensity of the Cm(III) fluorescence emission reduces dramatically if inner-sphere complexes are formed on the iron-free beidellite. It is obvious that the radiationless energy transfer from the excited state of Cm(III) to Fe(III) (found in clay minerals due to isomorphic substitution), is not the only reason for the quenching of the fluorescence emission. Yet, during the course of this work, it was not possible to identify the other mechanisms causing the Cm(III) fluorescence emission quenching of inner-sphere complexes (e. g., defects in the crystal lattice, or isomorphic substitutes other than Fe).

The results of this work indicate that the retention of trivalent and hexavalent actinides takes place mainly on clay minerals. In comparison, the sorption onto other mineral phases is negligible. Furthermore, it was found that the sorption of An(III)/(VI) is heavily influenced by complexation with carbonate mainly originating from the calcite of natural clay rocks. The complexation with other inorganic and organic ligands seems to be not important for the disposal of nuclear waste in clay rocks. According to the results of this work the sorption data for pure mineral phases described in literature can be definitely transferred by the majority to natural systems and applied in long-term safety assessment. Also, the TRLFS was proved to be a first class method for the characterization and quantification of sorption processes, like the Cm(III)/clay outer-sphere complexation. As well, the results clarify that a convincing and general description of the interaction between actinides and the water/mineral interface has to be based on a fundamental and molecular knowledge of the involved processes.

# Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG .....	VII
SUMMARY .....	X
INHALTSVERZEICHNIS.....	XIII
ABKÜRZUNGEN .....	XVI
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN .....</b>	<b>9</b>
2.1 AQUATISCHE CHEMIE DER ACTINIDEN UND LANTHANIDEN .....	9
2.1.1 <i>Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden</i> .....	10
2.1.1.1 Lanthaniden.....	10
2.1.1.2 Actiniden.....	12
2.1.2 <i>Komplexierung</i> .....	13
2.1.2.1 Hydrolyse.....	16
2.1.2.2 Carbonatkomplexierung.....	19
2.1.2.3 Komplexierung mit organischen Liganden.....	23
2.1.3 <i>Löslichkeit / Festphasen</i> .....	26
2.2 NATÜRLICHE TONE UND TONGESTEINE .....	27
2.2.1 <i>Tonminerale</i> .....	28
2.2.1.1 Zweischicht-Tonminerale.....	30
2.2.1.2 Dreischicht-Tonminerale.....	30
2.2.1.3 Vierschicht-Tonminerale.....	33
2.2.1.4 Tonminerale mit Wechsellagerungsstruktur.....	34
2.2.2 <i>Sonstige Mineralphasen in natürlichen Tönen und Tonsteinen</i> .....	34
2.2.2.1 Quarz.....	34
2.2.2.2 Carbonate .....	35
2.2.2.3 Feldspäte .....	36
2.2.2.4 Oxide, -Hydroxide und -Oxohydroxide und Pyrit.....	36
2.2.2.5 Organisches Material.....	38
2.3 SORPTION .....	39
2.3.1 <i>Sorptionsrelevante Eigenschaften von Tonmineralen</i> .....	40
2.3.1.1 Permanente und variable Ladung von Tonmineralen .....	41
2.3.1.2 Spezifische Oberfläche.....	43
2.3.1.3 Ladungsnullpunkte.....	44
2.3.2 <i>Outer-sphere-Sorption und Ionenaustausch</i> .....	46
2.3.3 <i>Inner-sphere-Komplexbildung</i> .....	49
2.3.4 <i>Darstellung der Sorption von Ionen an mineralischen Oberflächen</i> .....	50
2.3.4.1 $K_d$ -Wert (HENRY-Adsorptionsisotherme).....	50
2.3.5 <i>Modelle zur Beschreibung von Sorptionsreaktionen</i> .....	51
2.3.6 <i>Eu(III)- und U(VI)-Sorption an bestimmten Mineralphasen</i> .....	56

2.4	SPEKTROSKOPIE.....	57
2.4.1	<i>Spektroskopische Grundlagen</i> .....	57
2.4.2	<i>Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)</i> .....	59
2.4.2.1	Spektroskopische Eigenschaften von Cm(III) .....	59
2.4.2.2	Lebensdauer der Cm(III)-Fluoreszenzemission.....	63
2.4.2.3	Quencheinflüsse auf die Cm(III)-Fluoreszenzintensität .....	65
2.4.3	<i>Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)</i> .....	71
<b>3</b>	<b>MATERIALIEN, METHODEN UND MODELLIERUNG .....</b>	<b>75</b>
3.1	MATERIALIEN.....	75
3.1.1	<i>Natürliche Tone und Tongesteine</i> .....	75
3.1.1.1	Opalinuston (OPA).....	75
3.1.1.2	Callovo-Oxfordian Ton (COx).....	79
3.1.2	<i>Natürliche Smectite</i> .....	82
3.1.2.1	„Wyoming“-Bentonit (SWy-1/SWy-2) .....	83
3.1.2.2	Bentonit von Milos.....	85
3.1.2.3	„Texas“-Montmorillonit (STx-1) .....	85
3.1.3	<i>Synthetische Smectite</i> .....	86
3.1.3.1	Synthetischer Beidellit .....	86
3.1.3.2	Synthetischer Ca-/Na-Montmorillonit.....	87
3.1.4	<i>Sonstiges Probenmaterial</i> .....	88
3.1.4.1	Illit du Puy (IdP-2) .....	88
3.1.4.2	$\gamma$ -Alumina.....	89
3.1.4.3	Calcit.....	89
3.1.4.4	Huminsäure .....	90
3.2	METHODEN.....	91
3.2.1	<i>Batch-Versuche</i> .....	91
3.2.2	<i>Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)</i> .....	94
3.2.2.1	Cm(III)-Stammlösung .....	95
3.2.2.2	Probenvorbereitung und messmethodische Bedingungen (Sorption an natürlichen Tongesteinen).....	95
3.2.2.3	Probenvorbereitung und messmethodische Bedingungen (An(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexierung) .....	96
3.2.2.4	Messung des pD-Wertes.....	98
3.2.3	<i>Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)</i> .....	99
3.2.3.1	Probenvorbereitung und messmethodische Bedingungen (Sm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexierung) .....	100
3.3	MODELLIERUNG .....	101
<b>4</b>	<b>LN(III)/AN(III/VI)-SORPTION AN NATÜRLICHEN TONGESTEINEN .....</b>	<b>107</b>
4.1	AN(III)-SORPTION AN NATÜRLICHEN TONGESTEINEN .....	107
4.1.1	<i>Eu(III)-Sorption an Opalinuston, Bure-Ton und SWy-2</i> .....	107
4.1.2	<i>An(III)-Sorption an Ton/Calcit-Mischungen</i> .....	115
4.1.3	<i>Einfluss von Huminsäure auf die An(III)-Sorption</i> .....	121
4.2	AN(VI)-SORPTION AN NATÜRLICHEN TONGESTEINEN .....	127

4.2.1	<i>U(VI)-Sorption an Opalinuston, Bure-Ton und SWy-2</i> .....	127
4.2.2	<i>Einfluss von Huminsäure auf die U(VI)-Sorption</i> .....	135
4.2.3	<i>TRLFS-Untersuchungen zum Nachweis von <math>Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)</math></i> .....	139
4.3	AN(III)-SORPTION AN SYNTHETISCHEM BEIDELLIT .....	141
4.3.1	<i>Veränderungen der Cm(III)-Fluoreszenzemissionsintensitäten mit dem pH</i> .....	144
<b>5</b>	<b>AN(III)/TON-OUTER-SPHERE-KOMPLEXBILDUNG</b> .....	<b>146</b>
5.1	IDENTIFIZIERUNG DER AN(III)/TON-OUTER-SPHERE-KOMPLEXBILDUNG.....	149
5.1.1	<i>Vergleich der Quenchraten in <math>H_2O</math> und <math>D_2O</math></i> .....	155
5.2	QUANTIFIZIERUNG DER AN(III)/TON-OUTER-SPHERE-KOMPLEXBILDUNG.....	158
5.2.1	<i>Modellierung der Cm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexbildung</i> .....	164
5.2.2	<i>Batch-Versuche zur Eu(III)/Ton Outer-sphere-Komplexbildung</i> .....	168
5.3	SM(III)/TON-OUTER-SPHERE-KOMPLEXBILDUNG (EXAFS) .....	169
5.3.1	<i>Vergleich der EXAFS-Abstände mit Literaturangaben</i> .....	173
5.3.2	<i>Räumliche Anordnung des Sm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexes</i> .....	174
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>177</b>

## Abkürzungen

ACTINET	<i>European Network of Excellence for Actinide Sciences</i>
ANDRA	<i>Agence Nationale de Gestion des Déchets Radioactifs</i>
ANKA	Angströmquelle Karlsruhe
BET	Brunauer Emmett Teller-Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz
COx	<i>Argilites de Bure</i> („Bure-Ton“ des Callovo-Oxfordian)
DIC	<i>dissolved inorganic carbon</i> (gelöster anorganischer Kohlenstoff)
DOC	<i>dissolved organic carbon</i> (gelöster organischer Kohlenstoff)
DOM	<i>dissolved organic material</i> (gelöstes organisches Material)
DWR	Druckwasserreaktor
ECOSAT	<i>Equilibrium Calculation Of Speciation And Transport</i>
EDZ	<i>excavated damaged/disturbed zone</i> (Auflockerungszone)
EG	Ethylenglycol
EGME	Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Mineralen durch Belegung mit Ethylenglycolmonoethylether
EXAFS	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i> (Kantenferner-Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Bereich; erstreckt sich von ca. 20 eV bis zu 1000 eV oberhalb der Fermi-Energie)
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe
GOK	Geländeoberkante
HS	Huminsäure
I	Ionenstärke
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy</i> (optisches Emissions-Spektrometer mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung)
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry</i>
IdP	Illite du Puy
INE	Institut für Nukleare Entsorgung am KIT
IR	Infrarot
KAK	Kationenaustauschkapazität
$K_d$	Sorptions-, Verteilungskoeffizient [l/kg]
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KKW	Kernkraftwerk
LES	Labor für Endlagersicherheit am Paul Scherrer Institut (PSI), Schweiz
LWR	Leichtwasserreaktor
MINEQL	Computerprogramm zur Modellierung der chemischen Gleichgewichtszusammensetzung wässriger Systeme
NAGRA	Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle
NICA	<i>Non Ideal Competitive Adsorption</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanz-Spektroskopie)
NOM	<i>natural organic material</i> (natürliches organisches Material)

OPA	Opalinuston
PSI	Paul Scherrer Institut (Villigen, Schweiz)
pznpc	<i>point of zero net proton charge</i>
$R_d$	Verteilungskoeffizient [l/kg]
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCM	<i>Surface Complexation Model</i> (Oberflächenkomplexierungsmodell)
StrlSchV	Strahlenschutzverordnung
STx	Smectit aus Texas
SWy-1/SWy-2	Smectit aus Wyoming
TOC	<i>total organic carbon</i> (gesamter organischer Kohlenstoffgehalt)
TRLFS	<i>Time-resolved Laser Fluorescence Spectroscopy</i> (zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie)
2SPNE SC/CE	<i>Two site protolysis non electrostatic surface complexation and cation exchange</i>
$T_{1/2}$	physikalische Halbwertszeit
UV-VIS	Ultraviolett/Visible-Spektroskopie ( <i>visible</i> , engl. sichtbar)
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (Röntgendiffraktometrie)
Z	Ordnungszahl



# 1 Einleitung

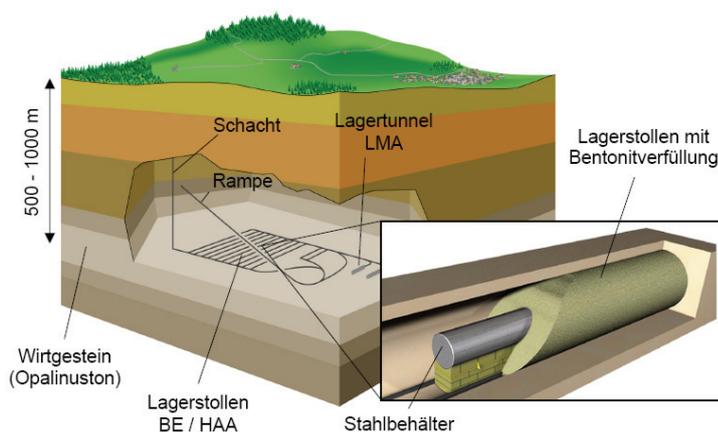
Heutige Generationen, die durch die Anwendung der Kernenergie den Großteil der vorhandenen radioaktiven Abfälle produziert haben, sind für deren langfristige und sichere Beseitigung verantwortlich. Zur Realisierung der Abfallbeseitigung werden umfangreiche Forschungsarbeiten durchgeführt, zu denen die vorliegende Dissertation einen Beitrag leisten soll. In Deutschland fallen radioaktive Abfälle überwiegend bei der Nutzung der Kernenergie zur Stromerzeugung durch Kernkraftwerke (KKW) sowie bei Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, in Medizin und Industrie sowie bei der Stilllegung und dem Abbau kerntechnischer Anlagen an. In Deutschland wird hauptsächlich zwischen wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen, insbesondere abgebrannte Brennelemente sowie hochradioaktive flüssige Abfälle (Spaltproduktlösungen) aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente, und solchen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung (geringfügige Temperaturerhöhung des umgebenden Wirtsgesteins bis max. 3 K) unterschieden. Größter Abfallverursacher für konditionierte vernachlässigbar wärmeentwickelnde Abfälle sind die Forschungseinrichtungen (44 %), wohingegen die Abfälle mit Wärmeentwicklung fast ausschließlich den Energieversorgungsunternehmen als Verursacher zuzuordnen sind.

Für die Planung der Entsorgungsleistungen ist es erforderlich, Prognosen über das zukünftige Abfallaufkommen zu erstellen. Hierbei ist jedoch der Zeitpunkt für die Beendigung der Nutzung der Kernenergie für die Stromerzeugung und für die Beendigung der Wiederaufarbeitung sowie die Zeitdauer der Zwischenlagerung (Abklinglagerung zur Reduzierung der Nachzerfallswärme) ausschlaggebend. Gegenwärtig sind weltweit 437 KKW in insgesamt 25 Ländern in Betrieb, während sich 36 im Bau befinden [1]. Nach Prognosen des Bundesamts für Strahlenschutz (BfS) werden in Deutschland bis zum Jahr 2040 ca. 277.000 m<sup>3</sup> radioaktive Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung erwartet, die zu ca. 63 % aus KKW und der kerntechnischen Industrie und zu ca. 35 % aus Einrichtungen der Öffentlichen Hand hervorgehen [2]. Der Bestand an wärmeentwickelnden Abfällen im Jahr 2040 wird bei einem prognostizierten Leichtwasserreaktorbetrieb von etwa 32 Jahren insgesamt mit ca. 22.000 m<sup>3</sup> (entspricht ca. 17.400 t Schwermetall aus abgebrannten Brennelementen) angegeben, wobei nach 2030 keine weiteren Beiträge erwartet werden. Voraussetzung dafür ist die Umsetzung der Vereinbarung vom 14. Juni 2000 der damaligen rot-grünen Bundesregierung mit den Energieversorgern über die geordnete Beendigung der Nutzung der Kernenergie zur Stromerzeugung. Diese Abfälle machen ca. 5 bis 10 % des gesamten radioaktiven Abfallvolumens

## 1 Einleitung

aus, enthalten allerdings etwa 99 % der Radioaktivität [3]. Ausgediente Brennelemente aus Leistungsreaktoren bilden ca. 70 bis 90 % der wärmeentwickelnden Abfälle [4].

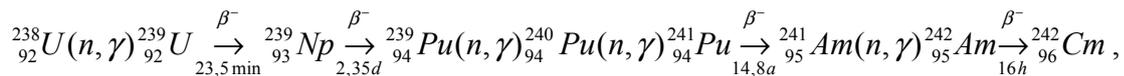
Die Beseitigung der hochradioaktiven Abfälle soll durch Endlagerung in geeigneten Gesteinskörpern der kontinentalen Erdkruste realisiert werden. Endlagerung bedeutet definitionsgemäß die wartungsfreie, zeitlich unbefristete und sichere Beseitigung von umweltgefährdenden Abfällen ohne beabsichtigte Rückholbarkeit. Hierfür soll im Untergrund ein Bergwerk in mehreren hundert Metern Tiefe (ca. 300 bis 1.000 m) aufgefahren werden, das nach Einlagerung der Abfälle wieder dicht verschlossen wird (Abbildung 1). Alle anderen bisher vorgeschlagenen Alternativen zur Endlagerung in tiefen geologischen Formationen, wie z. B. die dauerhafte Zwischenlagerung an der Erdoberfläche, die oberflächennahe Endlagerung, der Transport in den Weltraum, die Einlagerung im antarktischen Eis, im Meeresboden oder in Subduktionszonen, die Versenkung im Meer sowie Transmutation oder Wiederaufarbeitung, sind entweder technisch nicht realisierbar, wissenschaftlich zweifelhaft, durch entsprechende Regelungen international verboten, mit erheblichen Umweltbelastungen oder Kosten verbunden oder erfordern noch längere Zeiträume bis zu ihrer Verwirklichung [5]. Weltweit befindet sich bislang noch kein Endlager in tiefen geologischen Formationen für hochradioaktive Abfälle in Betrieb, auch wenn entsprechende Planungen und Vorarbeiten in vielen Ländern seit Jahrzehnten laufen. Lediglich kurzlebige schwach- und mittelradioaktive Abfälle (Halbwertszeit < 30 Jahre) sollen bzw. werden bereits oberflächennah in 5 bis 10 m Tiefe deponiert (z. B. in Frankreich, Großbritannien, Spanien, Tschechien und den USA) oder befinden sich in stillgelegten Bergwerken (Deutschland: Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben, Asse).



**Abbildung 1.** Geplantes geologisches Tiefenlager für Brennelemente, hochradioaktive und langlebige mittelradioaktive Abfälle im Wirtsgestein Opalinuston in der Schweiz [6].

Neben den Mengen an (hoch-)radioaktiven ( $> 3,7 \cdot 10^{13} \text{ Bq/m}^3$ ) Abfällen bzw. ihrem Inhalt an den jeweiligen Radionukliden ist auch der zeitliche Verlauf ihrer Radiotoxizität für das anzustrebende Endlagerkonzept sowie die Dauer ihrer Endlagerung fernab der Biosphäre entscheidend, die entsprechend der Halbwertszeiten der in den Abfällen enthaltenen Radionuklide

abnimmt. Die Radiotoxizität ist ein Maß für die Gesundheitsschädlichkeit eines Radionuklids und ist abhängig von der Strahlenart und -energie des jeweiligen Radionuklids, der Resorption im Organismus sowie der Verweildauer im Körper [7]. Abgebrannte Brennelemente enthalten außer dem Hauptbestandteil Uran als natürliches Radionuklid noch Spaltprodukte und Transuranelemente, insbesondere Plutonium und die sogenannten Minoren Actiniden Neptunium, Americium und Curium (Abbildung 2(a)) [8]. Diese Transurane, die sich durch Neutroneneinfang aus dem eingesetzten Uran bilden (Gleichung 1), wie z. B. durch



**Gleichung 1**

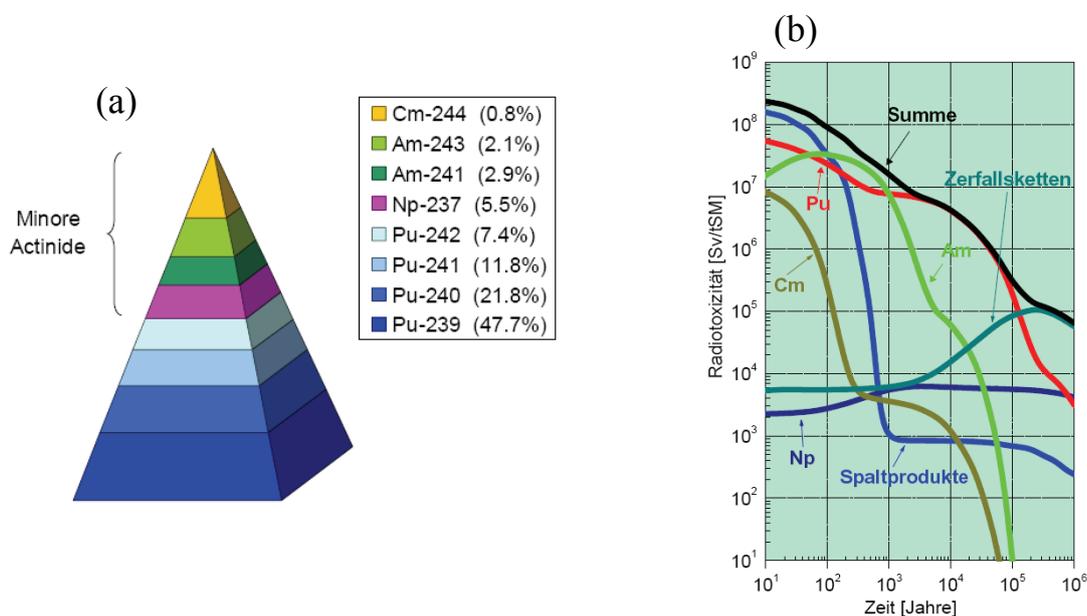
werden während der Verweildauer des Brennstoffs im Reaktor teilweise wieder gespalten, sie reichern sich aber insgesamt im Brennstoff an. Der Zerfall der durch Kernumwandlungen gebildeten Radionuklide findet unter Emission von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung statt. Im abgebrannten Uranbrennstoff und in dessen hochradioaktiven Wiederaufarbeitungsabfällen erfolgt auch die Emission von Neutronen. In der vorliegenden Dissertation werden insbesondere Versuche mit  $\text{UO}_2^{2+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  als Vertreter der Actiniden mit Oxidationsstufen VI und III vorgestellt.

Vorausgesagt wird, dass in den ersten 100 bis 200 Jahren nach Einlagerung ins Endlager vor allem die Spaltprodukte (insbesondere  ${}^{90}\text{Sr}$  und  ${}^{137}\text{Cs}$ ) zur Radiotoxizität beitragen. Danach nimmt die Bedeutung von Plutonium und die der anderen Transuranelemente zu (Abbildung 2(b)). Nach über 100.000 Jahren liefern die Tochternuklide (Zerfallsketten) aus dem Zerfall von Plutonium und den leichten Actiniden den Hauptbeitrag. Wenn die Radiotoxizität das vergleichbare rechnerische Niveau eines Uranerzlagers vor dem Abbau durch den Menschen erreicht, wird eine mögliche Gefährdung vielfach akzeptiert. Allerdings liegt nach einer Million Jahren die Gesamtoxizität immer noch mehr als drei mal so hoch wie diejenige der gleichen Menge an Natururan [7].

Nach den internationalen und nationalen Zielstellungen soll die Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen gewährleisten, dass Mensch und Umwelt langfristig vor Schädigungen durch ionisierende Strahlen der in den Abfällen enthaltenen Radionuklide geschützt werden [9-13]. Außerdem ist Sorge dafür zu tragen, dass zukünftigen Generationen keine unzumutbaren Lasten und Verpflichtungen durch die Beseitigung radioaktiver Abfälle auferlegt werden. Als radiologisches Schutzziel für die Bevölkerung in der Nachbetriebsphase eines Endlagers wird zurzeit ein Grenzwert von 0,3 mSv/a vorgegeben. Dieser Wert spiegelt die Schwankungsbreite der natürlichen Strahlenexposition in Deutschland wi-

der. Der quantitative Nachweis auf Einhaltung der vorgegebenen radiologischen Schutzziele in der Nachbetriebsphase eines Endlagers wird mittels Langzeitsicherheitsanalysen geführt [9], für die die vorliegende Doktorarbeit weitere Parameter liefern möchte.

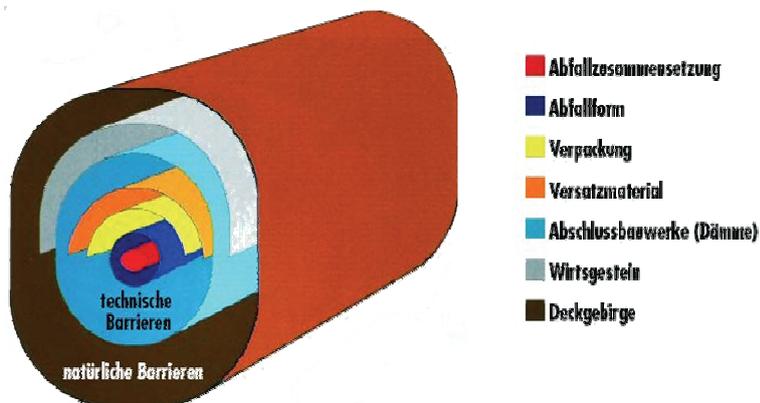
Voraussetzung ist hierbei, dass die radioaktiven Stoffe aufgrund ihres Zerfalls ihre toxischen Eigenschaften im prognostizierbaren Isolationszeitraum annähernd verlieren. Die geologische Abschirmung muss auch dann noch zuverlässig wirksam sein, wenn sich im Laufe des Isolationszeitraums die geologischen und klimatischen Umweltbedingungen verändern. Ziel sollte die Isolation der endgelagerten Stoffe von der Biosphäre in der Größenordnung von einer Million Jahre sein [3].



**Abbildung 2.** (a) Zusammensetzung der Transurane in Brennelementen aus LWRs [14]; (b) Radiotoxizität von einer Tonne abgebranntem Kernbrennstoff aus einem Druckwasserreaktor als Funktion der Zeit (Anreicherung: 4,2 %  $^{235}\text{U}$ , Abbrand: 50 GWd/t, Radiotoxizität bezogen auf Ingestion; Zerfallsketten: resultieren aus dem Zerfall von Pu und den Minor Actiniden) [15].

Die notwendige Isolierung von der Biosphäre soll durch ein gestaffeltes Mehrbarrierensystem gewährleistet werden (Abbildung 3). Ein solches System besteht aus natürlichen (geologischen) Barrieren, welche vom Wirtsgestein selbst und dem umgebenden Nebengestein gebildet werden, sowie technischen bzw. geotechnischen Barrieren, wie die gewählte Abfallform (z. B. Einschmelzen in Glas-Kokillen), die Aufbewahrung in speziellen Lagerbehältern (z. B. POLLUX) und das Verfüllen der Einlagerungsstrecken und Schächte mit abdichtenden Materialien (z. B. Bentonit). Durch einzelne oder die Summe dieser Barrieren muss sichergestellt werden, dass nach menschlichem Ermessen keine unzulässige Freisetzung von radioaktiven Stoffen in die Biosphäre erfolgt. Je nach unterstelltem Störfall trägt die einzelne Barriere dazu bei, die Ausbreitung radioaktiver Stoffe ausreichend zu verhindern bzw. zu verzögern [9].

In Deutschland soll die Langzeitsicherheit vor allem durch die natürlichen Barrieren gewährleistet werden, während die technischen Barrieren wegen ihrer angenommenen geringen Standzeit vor allem für die Betriebsphase und für einen Zeitraum von einigen hundert Jahren nach Verschluss des Endlagers von Bedeutung sind. Hierfür müssen in der Erdkruste Gesteinsformationen gefunden werden, die geologisch alt, stabil und dauerhaft dicht sind und damit als natürliche Barriere ein hohes Isolationspotenzial besitzen. Grundsätzlich kommen Gesteine, wie Steinsalz, Ton/Tonsteine, kristallines Gestein (z. B. Granit) oder auch vulkanisches Gestein und andere in Frage, die jeweils charakteristische Vorteile, aber auch Nachteile aufweisen.



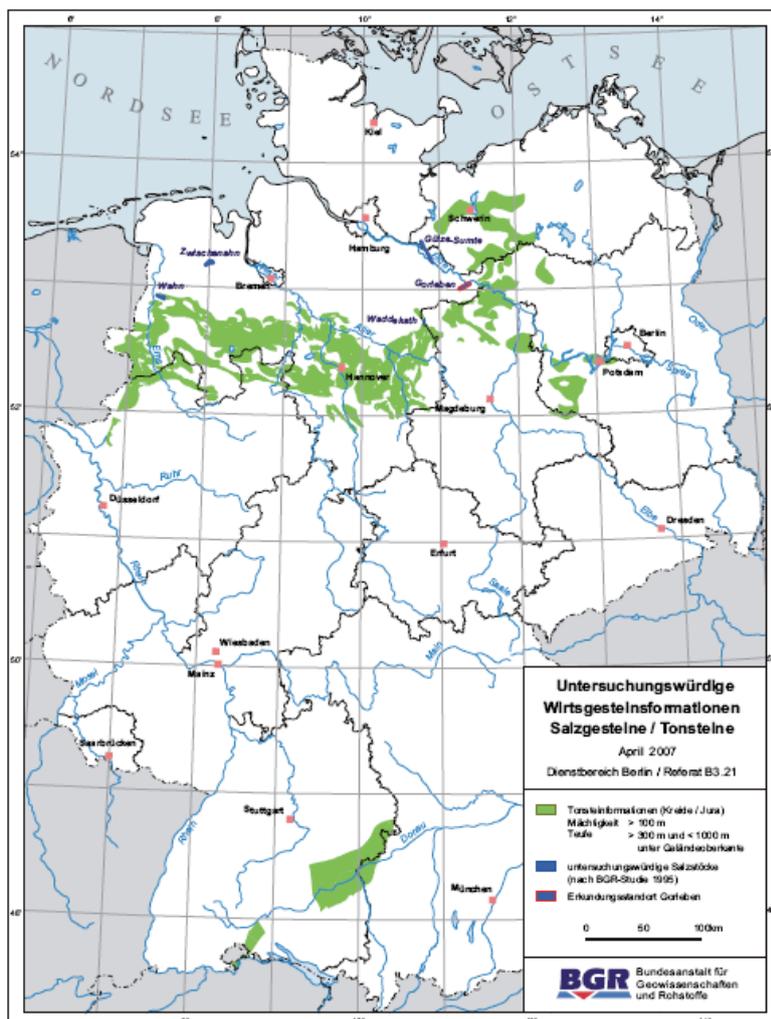
**Abbildung 3.** Konzept des gestaffelten Mehrbarrierensystems, das den sicheren Einschluss der radioaktiven Abfälle gewährleisten soll [16].

Ende der 1950er Jahre wurde die unterirdische Einlagerung in Salzformationen als erfolgversprechendste zukünftige Lagerpraxis bezeichnet [17, 18], da Steinsalz neben weiteren positiven Eigenschaften annähernd impermeabel für Flüssigkeiten und Gase ist. Daraufhin wurden Salinarformationen z. B. in Deutschland (Asse, Gorleben), den USA und den Niederlanden untersucht [19]. Aber auch kristalline Gesteine, wie granitische Intrusivkörper oder metamorphe Gesteine, werden als geeignete Wirtsgesteine für ein Endlager angesehen (z. B. in Kanada, Finnland, Schweden, Frankreich) [20]. Die Hartgesteinskonzeption ist durch stärkere Gewichtung der technischen und geotechnischen Barrieren (Abfallbehälter und Resthohlraumverfüllung mit Bentonit) gegenüber der geologischen Barriere gekennzeichnet, da die Sicherheitsüberlegungen für Endlager in Hartgestein davon ausgehen, dass der Zutritt von Grundwasser in das Endlagerbergwerk entlang von bestehenden Spalten und Klüften nicht verhindert werden kann.

Ton und Tonsteinformationen werden z. B. in Frankreich (*Argilite de Bure*), Schweiz (*Opalinuston*), Belgien (*Boom Clay*), Italien und Spanien als potenzielles Wirtsgestein für ein Endlager und z. B. in Schweden und Finnland als geotechnische Barriere in Betracht gezogen und im Detail untersucht. Insbesondere die überwiegend geringe bis sehr geringe Permeabilität bzw. entsprechende geringe Durchlässigkeit für Wasser und gelöste Stoffe, die Neigung zur

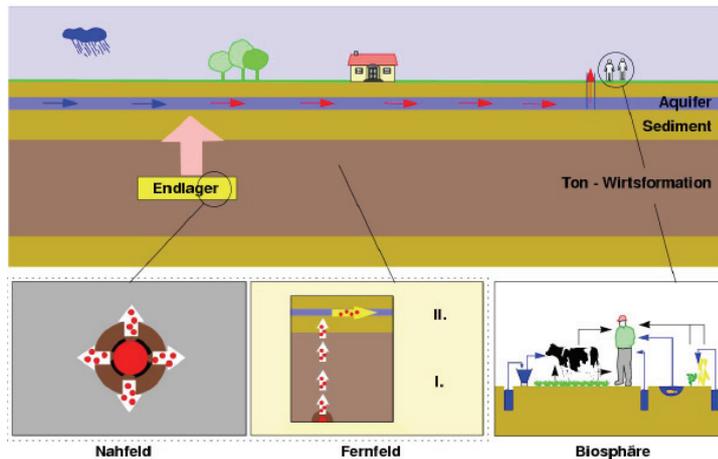
## 1 Einleitung

plastischen Deformation sowie ein hohes Selbstheilungs- und Selbstabdichtungsvermögen von Rissen und Klüften (Quellvermögen), das gute Sorptionsvermögen und die hohe Ionenaustauschkapazität, die chemische Pufferwirkung und die meist weiträumige Homogenität von tonigen Gesteinsformationen aufgrund ihrer Ablagerungsbedingungen zählen zu deren besonders günstigen Eigenschaften. Deshalb bestehen auch in Deutschland seit einigen Jahren umfassende Forschungsaktivitäten zu Ton/Tongestein. Ton- und Tongesteinsvorkommen, die augenscheinlich die Mindestanforderungen [3] an Wirtsgesteine für ein Endlager erfüllen, kommen in Deutschland laut BGR im Dogger Süddeutschlands (Opalinuston) sowie im Lias, Dogger und der Unterkreide Norddeutschlands vor (Abbildung 4) [21]. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden jedoch Tone und Tongesteine überwiegend aus der Schweiz und Frankreich untersucht. Beim Endlagerkonzept mit Tongesteinen als Wirtsgestein darf die durch die Abfallwärme hervorgerufene maximale Gebirgstemperatur wegen der möglichen Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Tonminerale insbesondere infolge von Mineralumbildungen eine Temperatur von 100 °C nicht überschreiten (zum Vergleich Steinsalz: 200 °C) [22].



**Abbildung 4.** Karte der untersuchungswürdigen Tonsteinformationen (grün) in Deutschland [22].

Unter allen denkbaren Ereignissen ist die Einwirkung von Wasser und/oder Lösungen auf ein Endlager der wichtigste Prozess, der die Isolation radioaktiver Abfälle von der Biosphäre beeinträchtigen kann (Abbildung 5). Die Mobilisierung und Freisetzung von Radionukliden kann z. B. durch Sorptionsprozesse ver- bzw. behindert werden, wobei insbesondere Tone/Tongesteine eine hohe Rückhaltekapazität besitzen.



**Abbildung 5.** Unterstellter Störfall im Endlagersystem in einer Tonformation: Zutritt von Grundwasser an die Abfälle mit deren anschließender Freisetzung und Transport von Radionukliden aus dem Endlagerbergwerk in die Biosphäre (aus [23]).

Ziel dieser Arbeit war es, zum einen die Übertragbarkeit von existierenden Daten zur Eu(III)/Cm(III)- und U(VI)-Sorption an Tonmineralen auf die Rückhaltungsprozesse an natürlichen heterogen zusammengesetzten Tongesteinen zu untersuchen. Außerdem sollten An(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexe spektroskopisch charakterisiert und quantifiziert sowie der Queneinfluss der Tonmatrix untersucht werden.

Im Rahmen der ersten Fragestellung sollten die für die Sorption von bestimmten Radionukliden relevanten Mineralphasen in natürlichen Tönen mittels nass-chemischer Verfahren sowie spektroskopischer Methoden, z. B. der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), sowie die damit verbundenen Sorptionsprozesse und –reaktionen an der Grenzfläche Lösung/Wasser zur Mineralphase identifiziert werden. Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie eignet sich besonders für die Speziation von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden. Sie ermöglicht für Cm(III) die Speziation im unteren ppb-Bereich (analytische Nachweisgrenze  $5 \cdot 10^{-12}$  mol/l) und erlaubt zusätzlich im Vergleich zu Eu(III) eine bessere Differenzierung zwischen verschiedenen Komplexierungsspezies.

Natürliche Tone stellen meist Gemische aus vielen verschiedenen Mineralen mit dominierender Tonfraktion dar. In diesen Sedimentgesteinen können die verschiedenen Mineralphasen überlagernde Effekte auf das Sorptionsverhalten von Radionukliden zeigen und so entweder die Mobilität oder aber die Rückhaltung begünstigen. Bisher wurden sowohl nass-chemische Sorptionsexperimente als auch spektroskopische Untersuchungen überwiegend in definierten

Lösungen unter Variation von pH-Wert, Ionenstärke und Metallkonzentration an reinen Mineralphasen, wie z. B. Quarz, Calcit, Feldspäten, Fe- und Al-hydroxiden usw., oder aufgereinigten Tonen, wie dem Montmorillonit, Illit oder Kaolinit, durchgeführt. Mit Hilfe der Arbeiten im Rahmen der vorliegenden Dissertation soll geklärt werden, ob die in der Literatur vorhandenen Sorptionsdaten auch auf natürliche Tone anwendbar sind. Für die Experimente wurden verschiedene natürliche Tone/Tonsteine, wie z. B. Opalinuston (OPA), „Bure“-Ton des Callovo-Oxfordian (COx) und ein relativ reiner Montmorillonit (SWy-2) vorgesehen. Modellvorhersagen ermöglichen im Vergleich mit den Ergebnissen der Batch-Experimente und spektroskopischen Untersuchungen an den verschiedenen tonigen Gemischen Aussagen über die in natürlichen Tonen für die Radionuklidsorption verantwortlichen Mineralphasen. Es wurden auch synthetische Tone (Ca-/Na-Montmorillonit, Beidellit) für nass-chemische und spektroskopische Sorptionsexperimente verwendet.

Als weiteres Ziel dieser Promotionsarbeit sollten An(III)-Outer-sphere-Komplexe an Tonmineralen mit unterschiedlichen Eisengehalten mittels TRLFS nachgewiesen und quantifiziert werden. Bei niedrigerem pH-Wert und geringer Ionenstärke der Lösung werden Cm(III)-Spezies als Outer-sphere-Komplexe sorbiert, d. h. sie sorbieren an Kationenaustauscherplätzen und behalten dabei ihre vollständige Hydrathülle bei. Eine spektroskopische Unterscheidung zwischen den frei in der Lösung vorhandenen Cm(III)-Aquoionen und den outer-sphere sorbierten Cm(III)-Ionen wurde bisher nicht für möglich erachtet. Strahlungslose Relaxation des angeregten Cm(III) findet statt, wenn sich Fe-Atome in der Nähe des Actinidions befinden. Fe-Atome sind z. B. in die Tonmineral-Oktaederschichten bzw. -Tetraederschichten eingebaut. Eine Unterscheidung zwischen outer-sphere sorbiertem und nicht-sorbiertem Cm(III) sowie eine Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexbildung an Tonen wurde aufgrund deren Eisengehalts und dessen quenchenden Effekts mittels TRLFS gezeigt.

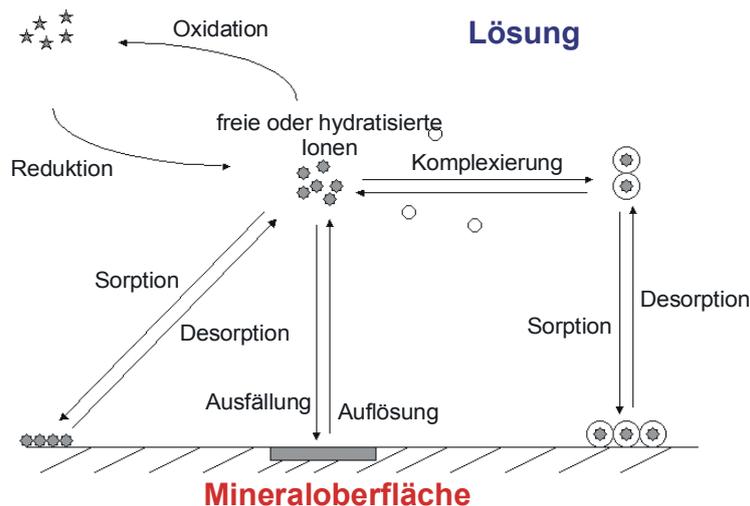
Die in dieser Arbeit gesammelten experimentellen Daten auf molekularer Ebene sollen in geochemische Modelle einfließen, die gekoppelt mit weiteren Modellen zum Radionuklidtransport eine quantitative Aussage zur Migration langlebiger Radionuklide ermöglichen. Diese Ergebnisse tragen entscheidend dazu bei, einen wissenschaftlich fundierten Nachweis für die Langzeitsicherheit eines Endlagers in Tonformationen zu erbringen. Mit Hilfe ergänzender Feldversuche und Studien über natürliche Analoga sollten die in den Langzeitsicherheitsanalysen eingesetzten aus Laborexperimenten abgeleiteten Modelle und Parameter überprüft werden.

## 2 Grundlagen

Die Actiniden gehören zu den endlagerrelevanten Elementen. An ihrer Stelle wurden in den Laborversuchen jedoch teilweise nicht-radioaktive Lanthanide als chemische Homologe (z. B. gleiche Ionenradien, gleiche Ladung) verwendet. Deshalb wird in den folgenden Kapiteln auch auf die Chemie der Lanthaniden, insbesondere des Europiums und des Samariums, eingegangen.

### 2.1 Aquatische Chemie der Actiniden und Lanthaniden

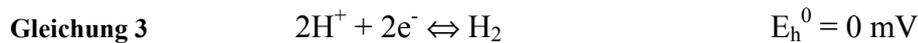
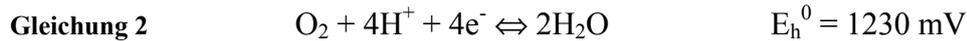
Chemische und physikalische Bedingungen in einem aquatischen System bestimmen das Reaktionsverhalten von Radionukliden. Insbesondere das Redoxpotenzial, der pH-Wert sowie Temperatur und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck stellen wichtige Einflussgrößen dar, die die chemische Form (Speziation) eines Radionuklids beeinflussen. Die Komplexbildung der Actiniden mit den in natürlichen Grundwässern vorkommenden anorganischen und organischen Liganden spielt hinsichtlich des Migrationsverhaltens eine große Rolle. Ausfällung und Auflösung von An-/Ln-haltigen Feststoffen sowie Komplexbildung und Redoxreaktionen bestimmen dabei die An-/Ln-Konzentration und Speziation in Lösung (Abbildung 6). Zudem können Kolloidbildungsreaktionen sowohl die Speziation als auch die Mobilität von Radionukliden erheblich verändern.



**Abbildung 6.** Wichtige Kontrollmechanismen für die Konzentration, Verteilung und Stabilität gelöster Ionen.

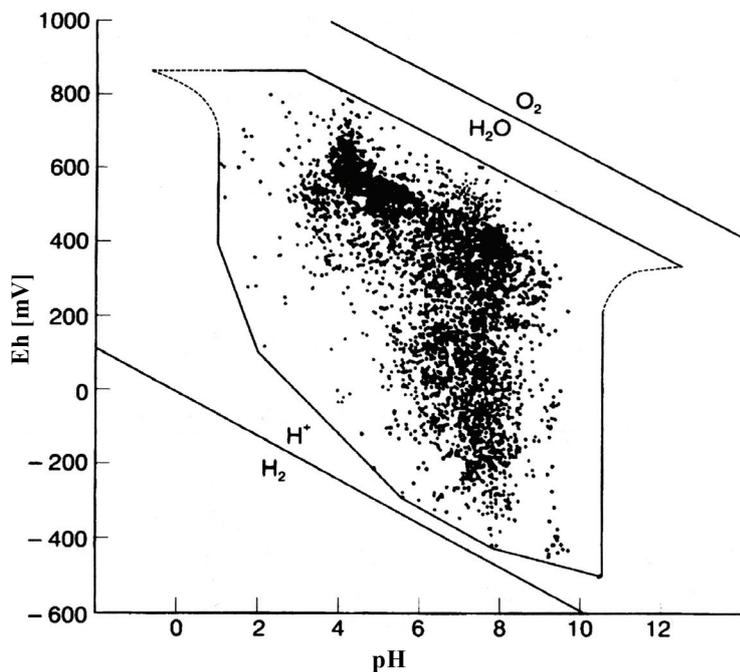
### 2.1.1 Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden

In natürlichen aquatischen Systemen bestimmen Redoxpotenzial ( $E_h$ ) und pH-Wert die Oxidationsstufe eines Radionuklids. Die Redoxpotenziale, bei denen Wasser reduziert bzw. oxidiert wird, sind bei konstanten Wasserstoff- bzw. Sauerstoffpartialdrucken vom pH-Wert abhängig (Abbildung 7). Die oxidierenden und reduzierenden Reaktionen von Wasser in sauren Lösungen ( $\text{pH} = 0$ ) können mit den Gleichungen 2 und 3 beschrieben werden.



$E_h^0$ : Standard-Redoxpotenzial für 1 mol/l ideale Ionenlösung (bei 25 °C und 1 bar)

Der pH-Wert von natürlichen Grundwässern variiert von pH 4 bis 8,5, wo die Redoxpotenziale einen großen Spannungsbereich umfassen können [24]. Das Redoxpotenzial des Grundwassers wird durch die Konzentration oxidierender bzw. reduzierender Ionen, wie  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  oder  $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$  bestimmt. So kann z. B. durch den Abbau organischer Substanzen oder durch die Verwitterung sulfidischer Erze (z. B. Pyrit) Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) entstehen und reduzierende Bedingungen erzeugen.



**Abbildung 7.** Redoxpotenzial des Wassers in Abhängigkeit vom pH-Wert. Das Stabilitätsfeld von  $\text{H}_2\text{O}$  gegen Oxidation und Reduktion wird durch die obere und untere Stabilitätsgerade eingegrenzt. Oberhalb der oberen Stabilitätsgrenze ist  $\text{H}_2\text{O}$  thermodynamisch instabil und es entsteht  $\text{O}_2(\text{g})$ , während unterhalb der unteren Stabilitätsgrenze  $\text{H}_2(\text{g})$  entsteht. Die eingetragenen Datenpunkte sind aus  $E_h$ -pH-Messungen von Wässern unterschiedlicher Herkunft zusammen getragen [25].

#### 2.1.1.1 Lanthaniden

Zu den Lanthaniden gehören die Seltenerdmetalle Cer bis Lutetium ( $Z = 58$  bis  $71$ ). Bei diesen ist die erste bis dritte Elektronenschale vollständig mit Elektronen besetzt, während die weiter vom Atomkern entfernte vierte bis sechste Schale nur teilweise gefüllt ist. Da sie sich

nur in der Besetzung der vierten Elektronenschale (4f-Niveau) unterscheiden, sind sich alle Lanthaniden in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich [26]. Mit wenigen Ausnahmen (Tabelle 1) sind in wässrigen Lösungen die dreiwertige Spezies stabil. Abweichungen im chemischen Verhalten ergeben sich aus der Lanthaniden-Kontraktion. Hierbei nehmen mit zunehmender Ordnungszahl Atom- und Ionenradius ab, da mit steigender Kernladung die Anziehungskraft auf die gesamte Elektronenhülle zunimmt. Der abnehmende Ionenradius bewirkt ein Absinken der Löslichkeit der Ln-Hydroxide (absinkende Basizität) sowie eine Zunahme der Tendenz zur Komplexbildung mit negativ geladenen Komplexbildnern (z. B. Zunahme Grad der Hydrolyse in wässriger Lösung).

Die in den Versuchen für die vorliegende Arbeit verwendeten Elemente Samarium und Europium gehören zu den Lanthaniden, bei denen in Wasser mit wenigen Ausnahmen lediglich die dreiwertige Oxidationsstufe stabil ist (Tabelle 1). Actiniden und Lanthaniden mit annähernd gleichen Ionenradien, wie z. B.  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Am}^{3+}$ , ähneln sich in ihren chemischen Eigenschaften [27-29]. Europium (47,8 % Eu-151 und 52,2 % Eu-153) wird in Experimenten häufig als nicht-radioaktives Homolog für dreiwertige Actiniden aufgrund der leichteren Handhabung und der Vermeidung von Radiolyseeffekten verwendet.

**Tabelle 1.** Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden (+: existiert in Lösung, (+): existiert nur im festen Zustand, (?): behauptet, aber nicht bewiesen, fett: stabilste Oxidationsstufe) [30].

Lanthanid	+2	+3	+4	Actinid	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
<b>La</b>		+		<b>Ac</b>			+				
<b>Ce</b>		+	+	<b>Th</b>			(+)	+			
<b>Pr</b>		+	(+)	<b>Pa</b>			(+)	+	+		
<b>Nd</b>	(+)	+	(+)	<b>U</b>			+	+	+	+	
<b>Pm</b>		+		<b>Np</b>			+	+	+	+	+
<b>Sm</b>	+	+		<b>Pu</b>			+	+	+	+	(+)
<b>Eu</b>	+	+		<b>Am</b>		(+)	+	+	+	+	(?)
<b>Gd</b>		+		<b>Cm</b>			+	(+)	(?)	(?)	
<b>Tb</b>		+	(+)	<b>Bk</b>			+	+			
<b>Dy</b>	(+)	+	(+)	<b>Cf</b>		(+)	+	(+)	(?)		
<b>Ho</b>	(+)	+		<b>Es</b>		(?)	+	(?)			
<b>Er</b>		+		<b>Fm</b>		+	+				
<b>Tm</b>	(+)	+		<b>Md</b>	(?)	+	+				
<b>Yb</b>	+	+		<b>No</b>		+	+				
<b>Lu</b>		+		<b>Lr</b>			+				

In Tabelle 2 sind einige Kenndaten und Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit für die Sorptionsuntersuchungen verwendeten Lanthaniden Sm und Eu sowie Actiniden U, Am und Cm aufgelistet. Als Radioisotope sind nur einige Stellvertreter genannt.

Tabelle 2. Kenndaten und Eigenschaften der verwendeten Elemente Sm, Eu, U, Am und Cm [26, 31-34].

	<b>Samarium</b>	<b>Europium</b>	<b>Uran</b>	<b>Americium</b>	<b>Curium</b>
<b>Serie, Periode, Block</b>	Lanthanide, 6, f	Lanthanide, 6, f	Actinide, 7, f	Actinide, 7, f	Actinide, 7, f
<b>Ordnungszahl</b>	62	63	92	95	96
<b>Molmasse [g/mol]</b>	150,360	151,965	238,029		
<b>Elektronenkonfiguration</b>	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>3</sup> 6d7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	[Rn] 5f <sup>7</sup> 6d7s <sup>2</sup>
<b>Isotope (Häufigkeit)</b>	z. B. Sm-131 bis -159 <u>natürl. (häufigste):</u> Sm-144 (3,1 %) Sm-147 (15,0 %) Sm-148 (11,3 %) Sm-149 (13,8 %) Sm-150 (7,4 %) Sm-152 (26,7 %) Sm-154 (22,7 %)	z. B. Eu-134 bis -162 <u>natürl. stabile:</u> Eu-151 (47,8 %) Eu-153 (52,2 %)	z. B. U-238 bis -242 <u>natürliche:</u> U-234 (0,005 %) U-235 (0,720 %) U-238 (99,275 %)	z. B. Am-232 bis -247	z. B. Cm-233 bis -252
<b>Atomradius [pm]</b>	180,2	185,0	138,5	175,0	174,0
<b>Ionenradius [pm] (Oxidationsstufe)</b>	111 (+2), 100 (+3)	112 (+2), 98 (+3)	103 (+3), 93 (+4), 89 (+5), 83 (+6)	99 (+3), 89 (+4), 86 (+5), 80 (+6)	119 (+2), 98,5 (+3), 88 (+4)
<b>Halbwertszeit [a]</b>	1,06·10 <sup>11</sup> (Sm-147) 8·10 <sup>15</sup> (Sm-148) 2·10 <sup>15</sup> (Sm-149) 47 h (Sm-153)	36,9 (Eu-150) 13,5 (Eu-152) 8,6 (Eu-154) 4,8 (Eu-155)	1,59·10 <sup>5</sup> (U-233) 2,46·10 <sup>5</sup> (U-234) 7,04·10 <sup>8</sup> (U-235) 4,47·10 <sup>9</sup> (U-238)	432,2 (Am-241) 7370 (Am-243)	8,5·10 <sup>3</sup> (Cm-245) 1,56·10 <sup>7</sup> (Cm-247) 3,4·10 <sup>5</sup> (Cm-248) 9,0·10 <sup>3</sup> (Cm-250)

### 2.1.1.2 Actiniden

Zu den Actiniden gehören die Elemente, die dem Actinium im Periodensystem folgen, Thorium bis Lawrencium ( $Z = 90$  bis  $103$ ). Im Unterschied zu den Lanthaniden sind sie allesamt radioaktiv. Die Serie der Actiniden unterscheidet sich in der Besetzung der 5f-Elektronenschale (5f-Metalle), während die Elektronenanzahl der beiden äußeren Schalen ( $6s^2$ ,  $6p^6$ ,  $7s^2$ , teilweise  $6d^n$ ,  $n = 1$  oder  $2$ ; Ausnahme Thorium) fast durchgehend konstant bleibt. Bedingt durch die stärkere Abschirmung der 5f-Elektronen gegenüber dem Atomkern ist die Energiedifferenz ( $\Delta E$ ) zwischen den Elektronen der 5f-, 6d- und 7s-Schalen bis zu einer Ordnungszahl  $Z < 96$  (Am) niedriger als bei den Lanthaniden [34, 35]. Daher sind die 5f-Elektronen schwächer gebunden als die entsprechenden 4f-Elektronen der Lanthaniden, woraus sich eine höhere Tendenz zur Beteiligung der 5f-Schale an chemischen Bindungen und eine größere Variation an Oxidationsstufen ergibt [36]. Da mit steigendem  $Z$  auch  $\Delta E$  zunimmt und die 5f-Elektronen wegen der wachsenden positiven Kernladung zunehmend fester gebunden werden (Actinid-Kontraktion), ist ab  $Z > 96$  (Cm) die Chemie der Actiniden in wässriger Lösung mit der der Lanthaniden vergleichbar und Dreiwertigkeit herrscht vor (Tabelle 1). Dabei wächst die Stabilität der  $An^{3+}$ -Ionen mit steigender  $Z$  mit der Actinid-Kontraktion.

In saurer Lösung kommen drei- und vierwertige Actiniden als hydratisierte Kationen vor. Actinidenkationen mit höheren Oxidationsstufen sind in Lösung instabil und bilden Actinylionen ( $\text{AnO}_2^+$  bzw.  $\text{AnO}_2^{2+}$ ) [30]. Die Stabilität der unterschiedlichen Oxidationsstufen wird hauptsächlich vom Redoxpotenzial und vom pH-Wert bestimmt. Dabei sind Redoxreaktionen zwischen An(IV) und An(III) sowie An(VI) und An(V) pH-unabhängig ( $e^-$ -Aufnahme) und zwischen An(V) und An(IV) pH-abhängig ( $\text{O}_2$ -Abgabe). Bei gleichem Redoxpotenzial treten im sauren pH-Bereich deshalb bevorzugt niedrigere Oxidationsstufen auf, wohingegen die höheren Oxidationsstufen mit steigenden pH-Werten bevorzugt werden [37].

Unter aeroben Bedingungen ist An(III) die stabilste Oxidationsstufe von Curium und Americium in wässrigen Lösungen [37]. Von Uran hingegen ist in wässriger Lösung unter aeroben Bedingungen die stabilste Oxidationsstufe U(VI) mit dem Uranyl-Ion  $\text{UO}_2^{2+}$  als stabiler Einheit [37], während U(IV) und U(V) nur unter reduzierenden Bedingungen existieren. U(IV) bildet in natürlichen Wässern schwerlösliche Oxide und Hydroxide [38]. Es wird in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung sowie auch der Konzentration von komplexierenden Liganden (z. B. begünstigen hohe Huminsäure-Konzentrationen die Stabilität von U(IV) [39]) unter aeroben Bedingungen leicht zu  $\text{UO}_2^{2+}$  oxidiert und dadurch mobil. Die Oxidationsstufe U(III) ist unter natürlichen Bedingungen sehr instabil und wird in Wasser langsam unter Wasserstoffentwicklung zu U(IV) oder U(VI) oxidiert [40].

In der vorliegenden Arbeit wurde das Sorptionsverhalten von Uran im oxidierten Zustand U(VI) untersucht, auch wenn kein Sauerstoff im gesättigten porösen Gestein im tieferen Untergrund existiert. Oxidation tritt jedoch durch Luft im Bereich der Auflockerungszone (EDZ) entlang offener Einlagerungsstollen und untertägiger Hohlräume auf.

### 2.1.2 Komplexierung

Komplexbildende anorganische Anionen sind in natürlichen Wässern in beträchtlichen Mengen vorhanden. Komplexe solcher Anionen sowohl mit  $\text{Ln}^{3+}$  und  $\text{An}^{3+}$  als auch mit dem  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ion können zum einen eine Erhöhung der Mobilität bewirken. Andererseits können durch Komplexierung Sorptionsreaktionen an Mineralphasen beeinflussen werden.

Actiniden und Lanthaniden gehen chemische Bindungen ein, wobei die Koordinationszahl und die relative Position der Liganden um das Metallion durch sterische und elektrostatische Wechselwirkungen bestimmt werden [41]. Im festen Zustand wurden für einfache Komplexe drei- und vierwertiger An-/Ln-Ionen Koordinationszahlen zwischen 6 und 12 und zwischen 2 und 8 für Komplexe der Dioxo-Actinidionen angegeben [37, 42, 43]. Mit Hilfe der NMR und XAFS wurden für das Aquoion  $\text{An}(\text{aq})$  mit nur  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in der ersten Koordinations-

sphäre folgende Koordinationszahlen dokumentiert:  $An^{3+}$ : 8, 9 oder 10 [28],  $An^{4+}$ : 7 oder 8,  $AnO_2^+$ : 4 (oder 5) und  $AnO_2^{2+}$ : (5 oder) 6 [41, 42, 44]. Für U(VI)-Komplexe sind auch Koordinationszahlen von 7 und 8 bekannt [43]. Lanthanidionen haben im Allgemeinen etwas niedrigere Koordinationszahlen als Actinidionen mit gleicher f-Elektronenanzahl [28, 34]. Lanthanid- und Actinidkationen gehen mit z. B. Huminstoffen,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $F^-$  sog. Inner-sphere-Komplexe ein, d. h. zwischen dem anionischen Liganden und dem Kation besteht ein direkter Kontakt. Überwiegend Outer-sphere-Komplexbildung - die erste Hydrathülle des Kations wird nicht verändert - tritt in Abhängigkeit von der Konzentration bei schwach basischen Liganden, wie  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  und  $ClO_4^-$  auf [42].

Sowohl die Actiniden als auch die Lanthaniden besitzen eine geringe Polarisierbarkeit und stellen damit harte Pearsonsäuren dar. Diese verbinden sich bevorzugt mit harten Basen, während die Wechselwirkung mit weichen Basen gering ist [43]. Demnach zeigen die in natürlichen aquatischen Systemen vorkommenden anorganischen Liganden hinsichtlich der Stärke ihrer Komplexierung die Abfolge [37, 45]:



Sämtliche Batch-Versuche und TRLFS-Messungen zur Sorption an natürlichen Tonen wurden deshalb in  $NaClO_4$  oder  $NaCl$ -Lösung durchgeführt. Beide Anionen gelten als schwach komplexierend [46-49]. Das Carbonat- und das Hydroxid-Ion zeigen in der Reihe die stärkste Tendenz zur Komplexbildung und sind im Grundwasser omnipräsent in signifikanten Konzentrationen. Ihr Konzentrationsverhältnis wird durch den  $CO_2$ -Partialdruck und den pH-Wert der Lösung bestimmt. Dabei ist Carbonat ein um ca. eine Größenordnung stärkerer Komplexbildner als das  $OH^-$ -Ion (Tabelle 3) und kann die Hydrolyse somit bei entsprechenden Bedingungen komplett unterdrücken. Die meisten Grundwässer enthalten  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $13 \cdot 10^{-3}$  mol/l Gesamtcarbonat ( $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) ( $pCO_2 \sim 0,0003$  bis 0,1 bar) in einem pH-Bereich zwischen 7,2 bis 8,5 [8, 50]. Bei diesen Bedingungen ist davon auszugehen, dass Carbonatkomplexe die Metallspeziation dominieren. Die Bildungskonstanten für Komplexe dreiwertiger Ln(III) und An(III) mit anderen natürlich vorkommenden anorganischen Liganden, z. B. Fluorid, Chlorid, Nitrat, Sulfat oder Silikat, sind mit Ausnahme von Silikat um einige Zehnerpotenzen geringer als  $\beta_{11}$  für die erste Hydrolysereaktion oder  $\beta_{101}$  für die Bildung von  $AnCO_3^+$ . Nur bei hohen Konzentrationen dieser Liganden und gleichzeitig niedrigen  $OH^-$ - und  $CO_3^{2-}$ -Konzentrationen kann die Bildung dieser Komplexe als Konkurrenzreaktionen zur Hydrolyse und Carbonatkomplexierung auftreten [46, 49, 51-53]. So erfolgt die Bildung von  $An(SO_4)^+$  nur in carbonatfreien bzw. -armen Lösungen bei  $pH < 7$  und Sulfatkonzentrationen  $> 10^{-2}$  mol/l, die von  $AnF^{2+}$  und  $AnF_2^+$  bei Fluoridkonzentrationen von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mol/l [54,

55]. Bei Phosphatkonzentrationen von  $10^{-2}$  mol/l bildet sich in sauren Lösungen der Komplex  $An(H_2PO_4)^{2+}$ , während bei pH 6 bis 8 die Spezies  $An(HPO_4)^+$  bzw.  $An(PO_4)^0$  dominieren. Ob die Komplexbildung mit Monokieselsäure zu  $An(SiO(OH)_3)^{2+}$  im pH-Bereich 5 bis 7 eine gewisse Bedeutung erlangen kann, oder ob sich bereits bei Konzentrationen  $< 10^{-3}$  mol/l polymere Silicate bilden, ist unklar [54].

Organische Liganden kommen ebenfalls in bedeutsamen Mengen in natürlichen Grundwässern vor. Die Bildungskonstanten von Humatkomplexen mit Ln(III) und An(III) sind ähnlich hoch wie die für Hydrolyse- und Carbonatkomplexe [8] (Kap. 2.1.2.3). Die Komplexbildungsreaktionen mit diesen drei Liganden sollten somit für das chemische Verhalten von Metallionen im wässrigen Milieu bestimmend sein und werden deshalb im Folgenden detaillierter beschrieben.

Die Berechnung der Hydrolysereaktionen, Carbonatkomplexierung sowie der Löslichkeit von Hydroxiden und Carbonaten setzt die Kenntnis der thermodynamischen Daten zur Beschreibung der Dissoziationsgleichgewichte des Wassers und der Kohlensäure sowie der Henry-Konstanten für die Löslichkeit von  $CO_2$  (Kap. 2.1.2.2) voraus. Das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers (Gleichung 4) wird thermodynamisch durch sein Ionenprodukt (Gleichung 5) beschrieben.



**Gleichung 5**  $K'_w = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w^0 \cdot \frac{a_{H_2O}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{OH^-}}$

$K'_w$ : Ionenprodukt bei definierter Ionenstärke

$K_w^0$ : thermodynamische Konstante bei unendlicher Verdünnung

$a_{H_2O}$ : Aktivität des Wassers

$\gamma_i$ : Aktivitätskoeffizient der Spezies i

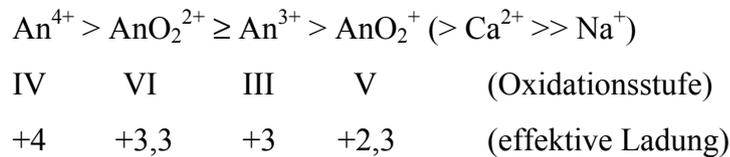
**Tabelle 3.** Komplexbildungskonstanten  $\beta_{ln}$  für Am(III) mit anorganischen Liganden für I = 0 [45].

Reaktion	$\log \beta_{11}^0$	$\log \beta_{12}^0$
$Am^{3+} + nOH^- \rightleftharpoons Am(OH)_n^{3-n}$	$6,8 \pm 0,5$	$12,9 \pm 0,7$
$Am^{3+} + nCO_3^{2-} \rightleftharpoons Am(CO_3)_n^{3-2n}$	$8,0 \pm 0,4$	$12,9 \pm 0,6$
$Am^{3+} + nF^- \rightleftharpoons AmF_n^{3-n}$	$3,4 \pm 0,4$	$5,8 \pm 0,2$
$Am^{3+} + nCl^- \rightleftharpoons AmCl_n^{3-n}$	$0,24 \pm 0,03$	$-0,74 \pm 0,05$
$Am^{3+} + nNO_3^- \rightleftharpoons Am(NO_3)_n^{3-n}$	$1,33 \pm 0,2$	n. b.
$Am^{3+} + nSO_4^{2-} \rightleftharpoons Am(SO_4)_n^{3-2n}$	$3,3 \pm 0,15$	$3,7 \pm 0,15$

n. b.: nicht bekannt

### 2.1.2.1 Hydrolyse

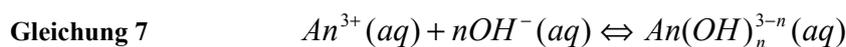
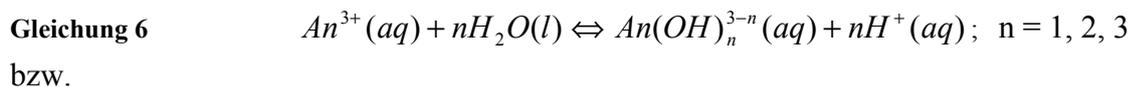
Die wässrige Chemie aller Actiniden wird dominiert von Hydrolysereaktionen im pH-Bereich natürlicher Grundwässer. Theoretisch und experimentell lässt sich leicht nachweisen, dass die Tendenz zur Hydrolyse mit der effektiven Ladung der Ionen einhergeht in der Reihenfolge [37, 56, 57]:



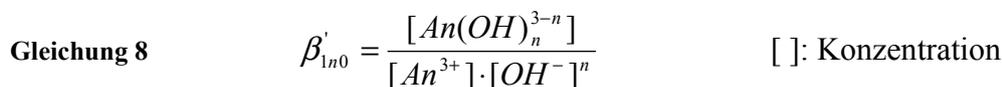
Das  $\text{AnO}_2^{2+}$ -Ion hat eine mit der des  $\text{An}^{3+}$ -Ions vergleichbare effektive Ladung, während der pentavalente Oxokomplex  $\text{AnO}_2^+$  eine niedrigere hat. Dies ergibt sich aus der linearen Anordnung der Sauerstoffatome in diesen Komplexen ( $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ ), wodurch sich bedingt durch die Elektronegativität des Sauerstoffs die effektive Ladung in der äquatorialen Bindungsebene des Metallions erhöht ( $+3,3 \pm 0,1$  bzw.  $2,3 \pm 0,2$  für  $\text{AnO}_2^{2+}$  bzw.  $\text{AnO}_2^+$ ) [37, 58-60]. An(IV) bildet somit in der Reihe die stabilsten Komplexe in Lösung und demzufolge auch die Hydroxide mit der geringsten Löslichkeit.

#### An(III)-Hydrolyse

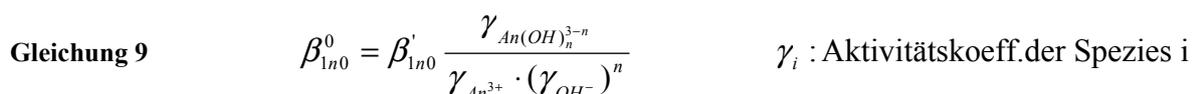
Die Hydrolyse dreiwertiger Actiniden wird im pH-Bereich bis 13 gemäß Gleichung 6 mit der Bildung von drei Hydrolyse-Spezies beschrieben.



Mit Gleichung 8 kann die jeweilige Hydrolysekonstante  $\beta'$  für die Reaktion in Gleichung 7 in einem gegebenen Medium bei konstanter Temperatur errechnet werden.



Für unendliche Verdünnung  $I = 0$  gilt Gleichung 9.



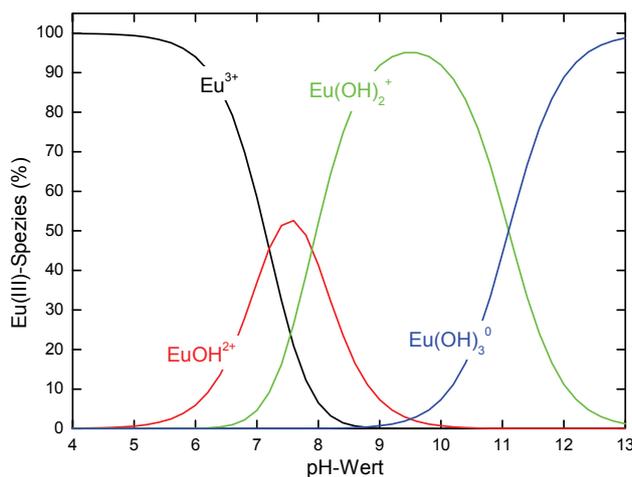
Die Hydrolysekonstanten  $\log \beta'$  für Am(III) [45, 50, 61-66], Cm(III) [66-70] oder Eu(III) [43, 50, 63] zeigen bei Anwendung gleicher Methoden keine signifikanten Unterschiede [54]. Die experimentellen Werte zur Hydrolyse weichen jedoch teilweise erheblich voneinander ab, wenn unterschiedliche Methoden zur Bestimmung angewandt wurden (z. B. Löslichkeitsmes-

sungen, Laserfluoreszenzspektroskopie, potentiometrische Titration oder Flüssig-flüssig-Extraktion). In den Fehlerangaben der überarbeiteten Bildungskonstanten der Hydrolysekomplexe (nach Gleichung 6) aus Guillaumont et al. (2003) [45], die für die Modellrechnungen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden (Kap. 3.3), sind diese Abweichungen berücksichtigt worden (bei  $I = 0$ ):

$$\log \beta_{11}^0 = -7,2 \pm 0,5 \quad \log \beta_{12}^0 = -15,1 \pm 0,7 \quad \log \beta_{13}^0 = -26,2 \pm 0,5$$

Mit Hilfe der SIT- oder Pitzer-Gleichung können die Konstanten bei  $I = 0$  auf NaCl- oder NaClO<sub>4</sub>-Lösungen gegebener Ionenstärke umgerechnet werden [45, 54]. Bernkopf (1984) bestimmte mit Hilfe von Löslichkeitsuntersuchungen in 0,1 mol/l NaClO<sub>4</sub> die Hydrolysekonstante für die anionische Spezies Eu(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> mit  $\log \beta_{14}^0 = 18,89 \pm 0,09$  [61]. Bisher gilt die Existenz einer An(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Spezies jedoch als unsicher und ist wenn überhaupt, nur bei hohen pH-Werten (> 13) zu erwarten [71, 72]. Polynukleare An(III)-Spezies sind erst bei hohen Konzentrationen zu erwarten [54, 72].

Die wässrige Speziation von Eu(III) in carbonatfreier Lösung ist in Abbildung 8 dargestellt. Für die Modellrechnung wurden die thermodynamischen Daten aus Bradbury et al. (2005) verwendet (Tabelle 19, Kap. 3.3) [73]. Für Europium ist die Hydrolyse in Lösung bis pH ~6 vernachlässigbar und Eu<sup>3+</sup>(aq) die dominante Spezies [43, 63]. Zwischen pH 6 und 9 tritt die Hydrolysespezies EuOH<sup>2+</sup> auf und zwischen pH 8 und 11 überwiegt Eu(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Die Eu(III)-Trihydroxid-Spezies bildet sich ab pH > 9 und dominiert ab pH ~11. Für pH > 8,5 liegt demnach Eu(III) nahezu vollständig als Hydroxokomplex vor.



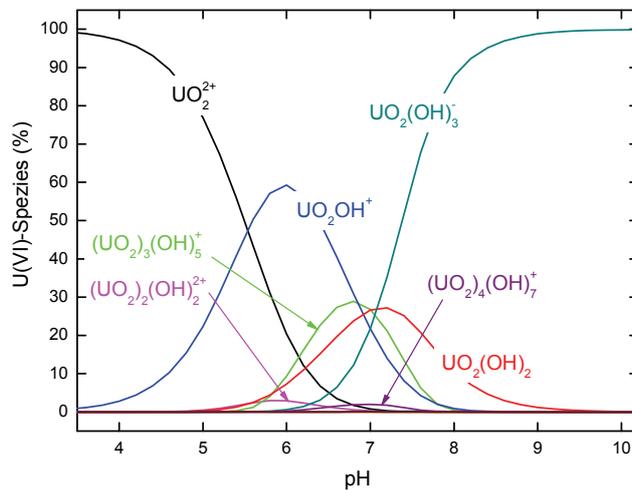
**Abbildung 8.** Eu(III)-Speziation in carbonatfreier NaClO<sub>4</sub>-Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert ( $I = 0,1$  mol/l,  $[Eu(III)] = 1 \cdot 10^{-6}$  mol/l).

Oberflächenkomplexierungsreaktionen erfolgen entsprechend der Hydrolyse des jeweiligen Kations. Bei pH-Werten > 6 ist die Hydrolyse von Eu(III) bzw. Am(III) oder Cm(III) folglich als Konkurrenzreaktion zur Sorption zu beachten (für Uran bei pH > 4 bis 5).

### U(VI)-Hydrolyse

Bei U(VI)-Konzentrationen  $< 10^{-6}$  mol/l ist  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  bei pH  $\sim 6$  die dominante Hydrolysespezies in Lösung, während bei höheren Konzentrationen und steigendem pH polymere Spezies, wie  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $(\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$  und  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  auftreten [42, 57, 74, 75]. Sogar die Bildung noch größerer Polymere, wie z. B.  $(\text{UO}_2)_{11}(\text{OH})_{25}^{3-}$  und  $(\text{UO}_2)_{13}(\text{OH})_{30}^{4-}$ , wurde zeitweise für möglich gehalten [76]. Bei einer U(VI)-Konzentration  $> 10^{-4}$  mol/l ist die Konzentration der monomeren Spezies vernachlässigbar. Experimentell konnten für penta- und hexavalente Actiniden in Abhängigkeit von der Konzentration auch negativ geladene Hydrolysespezies nachgewiesen werden, wie z. B. für U(VI)  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$  und  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  [51].

In Abbildung 9 ist die wässrige U(VI)-Speziation bei einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l dargestellt. Die U(VI)-Hydrolysekonstanten  $\log \beta^j$  sind in Kapitel 3.3 (Tabelle 21) aufgelistet.



**Abbildung 9.** U(VI)-Speziation in carbonatfreier  $\text{NaClO}_4$ -Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert ( $I = 0,1$  mol/l,  $[\text{U(VI)}] = 1 \cdot 10^{-6}$  mol/l).

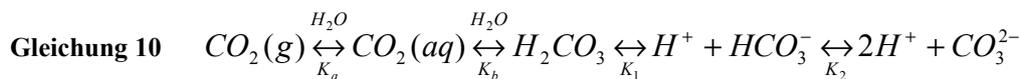
### Kolloidbildung

Hydrolysereaktionen der Actiniden beschränken in natürlichen aquatischen Systemen deren Löslichkeit und erleichtern gleichzeitig die Bildung von Eigenkolloiden aus aggregierten An-Hydrolysespezies, die in Abhängigkeit von deren Ladung und Größe die An-Löslichkeit beeinflussen [51]. In Lösungen im Bereich von pH 7 und niedriger Ionenstärke kann die Bildung von Eigenkolloiden vorherrschen. Eine hohe Ionenstärke der Elektrolytlösung hingegen reduziert das Potenzial der Doppelschicht an der Festphasengrenze und fördert so die Koagulation und Fällung (Kap. 2.3.5). Polynukleare kolloidale Spezies sind jedoch für tetravalente An-Ionen, wie Th(VI) und Pu(VI), auch bei hohen Ionenstärken im Gleichgewicht mit hydroxiden Festkörpern beobachtet worden. Die Abhängigkeit vom pH-Wert zeigt sich in der Oberflächenladung der Partikel, die die Stabilität kolloidaler Systeme bestimmt. Je weiter diese vom Ladungsnullpunkt entfernt ist, desto stabiler ist das System, da die Partikel nicht koagu-

lieren können. Metallionen können allerdings auch an kolloidale natürliche Partikel sorbiert werden und bilden dann Fremdkolloide.

### 2.1.2.2 Carbonatkomplexierung

Aufgrund der Ommipräsenz in natürlichen Systemen und der starken Komplexeigenschaften von  $\text{CO}_3^{2-}$  ist die Carbonatkomplexierung von Transuranelementen eine der wichtigsten chemischen Reaktionen. Dies trifft insbesondere für viele tiefe Grundwässer zu [58]. In natürlichen Wässer reicht die Konzentration der Carbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) von  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l bis  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mol/l: im Mittel  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l in Flusswasser,  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l für Meereswasser und 1 bis  $13 \cdot 10^{-3}$  mol/l in Grundwasser [58]. In Grundwässern variiert die Carbonatkonzentration mit dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und dem pH-Wert. Die für Hydroxid angegebene Reihenfolge der Affinität zur Komplexbildung mit Actiniden unterschiedlicher Oxidationsstufen trifft auch für Carbonat zu. Für die Bildung von gelöstem Carbonat und die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zu  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  kann folgende Gleichung 10 formuliert werden:



Die Gleichgewichtskonstanten  $K'_n$  ( $n = \text{H}, 1, 2$ ) bei einer definierten Ionenstärke und  $K_n^0$  ( $n = \text{H}, 1, 2$ ) für unendliche Verdünnung ( $I = 0$ ) lassen sich mit den Gleichungen 11 bis 14 berechnen.

**Gleichung 11** 
$$K'_a = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{p\text{CO}_2} = \frac{K_H^0}{\gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})}}$$

**Gleichung 12** 
$$K'_b = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$$

**Gleichung 13** 
$$K'_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1^0 \cdot \frac{(a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})})}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}$$

**Gleichung 14** 
$$K'_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2^0 \cdot \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

[ ]: Konzentration

$\gamma_i$ : Aktivitätskoeffizient der Spezies i

$a_{\text{H}_2\text{O}}$ : Aktivität von Wasser (= 1 bei Standardbedingungen)

Die thermodynamischen Konstanten werden in Guillaumont et al. (2003) angegeben mit

$\log K_H^0 = -1,47 \pm 0,02$        $\log K_1^0 = -6,35 \pm 0,02$        $\log K_2^0 = -10,33 \pm 0,02$       [45].

In Carbonatlösung stehen die Ionen  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$  und  $CO_3^{2-}$  über die Dissoziationsgleichgewichte von Wasser und Kohlensäure miteinander im Gleichgewicht.

### An(III)-Carbonatkomplexierung

Für die Bildung von An(III)-Carbonatkomplexen  $Am(CO_3)_n^{3-2n}$  kann die Reaktion in Gleichung 15 und für die Berechnung der zugehörigen Komplexbildungskonstante ( $\beta'_{10n}$  bei gegebener Ionenstärke), die mit  $\beta_{10n}^0$  (für unendliche Verdünnung,  $I = 0$ ) über die Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma_i$ ) in Beziehung steht (Gleichung 17), Gleichung 16 aufgestellt werden.



**Gleichung 16** 
$$\beta'_{10n} = \frac{[Am(CO_3)_n^{3-2n}]}{[Am^{3+}][CO_3^{2-}]^n}$$

**Gleichung 17** 
$$\beta_{10n}^0 = \beta'_{10n} \cdot \frac{\gamma_{Am(CO_3)_n^{3-2n}}}{\gamma_{Am^{3+}} \cdot (\gamma_{CO_3^{2-}})^n}$$

Die Carbonatkomplexierung von An(III) und Ln(III) kann auf der Grundlage spektroskopischer Untersuchungen mit der Bildung reiner Carbonatkomplexe beschrieben werden [54, 77]. In der Literatur sind die Carbonatkomplexbildungskonstanten für Am(III), Cm(III) und Eu(III) vielfach beschrieben und liegen in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen sowie der verwendeten Methode für den ersten Carbonatkomplex zwischen 5,08 und 8,3, für den zweiten zwischen 8,79 und 13,52, für den dritten zwischen 11,24 und 15,52 und für den vierten zwischen 13,36 und 14,24 [50, 61, 64, 72, 77-88]. In der vorliegenden Arbeit wurden die aktualisierten Bildungskonstanten für Am(III) von Guillaumont et al. von 2003 bei  $I = 0$  verwendet [45]:

$$\log \beta_{101}^0 = 8,0 \pm 0,4 \quad \log \beta_{102}^0 = 12,9 \pm 0,6 \quad \log \beta_{103}^0 = 15,0 \pm 1,0$$

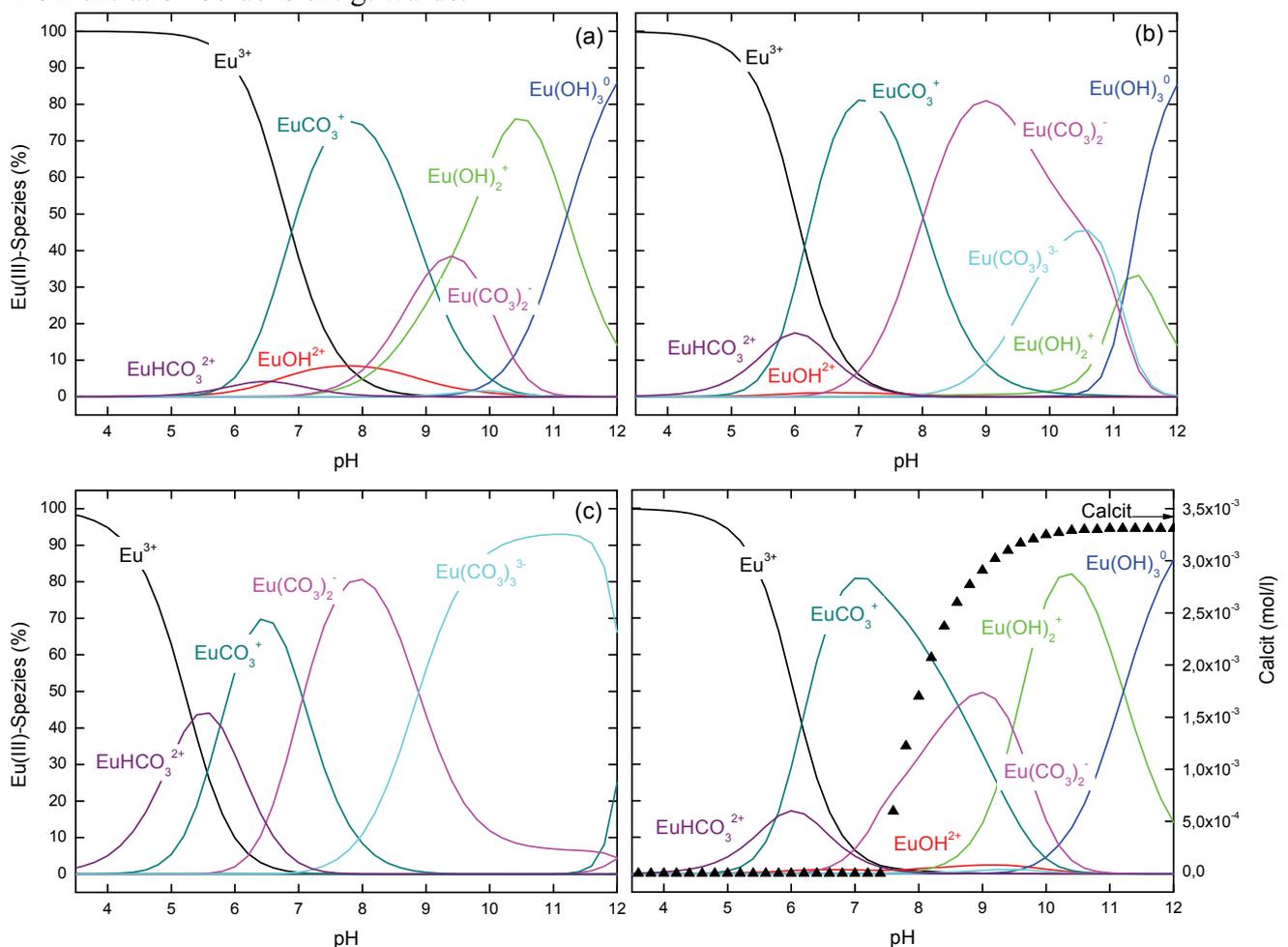
Diese wurden in den Modellrechnungen auch für Eu(III) und Cm(III) eingesetzt, da die Abweichungen der Bildungskonstanten gering und für die Ergebnisse somit nicht relevant sind. Nur bei hohen Carbonat-Konzentrationen ( $> 0,1$  mol/kg) wurde die Bildung des Tetracarbonatkomplexes  $Cm(CO_3)_4^{5-}$  mit Hilfe der TRLFS beobachtet ( $\log \beta_{104}^0 = 14,18$ ) [77]. Fanghänel et al. (1999) konnten eine Stabilisierung der höheren Carbonatkomplexe mit hoher negativer Ladung mit zunehmender Ionenstärke (NaCl) beobachten [79].

Auch für die Bildung des An(III)- bzw. Ln(III)-Bicarbonatkomplexes wurden Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe unterschiedlicher Methoden, wie Extraktion [84, 89] und TRLFS [52, 90], bestimmt. Die Bildungskonstanten liegen zwischen 1,9 und 2,13 und belegen die relativ schwachen Komplexierungseigenschaften des  $HCO_3^-$ -Ions. Fanghänel et al. (1998)

postulieren die Stabilität des ersten Cm(III)-Bicarbonatkomplexes bei extremen Konzentrationsverhältnissen ( $[\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] \geq 10^4$ ), hohem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ( $> 0,5$  bar) und niedrigen pH-Werten ( $< 6,5$ ) [90]. Unter natürlichen Bedingungen scheint die Bildung von  $\text{An}(\text{HCO}_3)^{2+}$  bzw.  $\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}$  bedeutungslos im Vergleich zur Carbonatkomplexierung. Für die Bildung des zweiten Bicarbonatkomplexes  $\text{An}(\text{HCO}_3)_2^+$  wird von Rao et al. (1988) eine Stabilitätskonstante von 3,83 angegeben [89].

Die von einigen Autoren [61, 87] vermutete Bildung von Hydroxocarbonat-Komplexen vom Typ  $\text{AnOHCO}_3^+$  oder  $\text{AnOH}(\text{CO}_3)_2$  wird auf der Grundlage von Untersuchungen mit Oxalat [63, 89] bzw. mit TRLFS [52, 77] ausgeschlossen. Sie sind nur bei hohen pH-Werten und gleichzeitig niedrigen Carbonatgehalten ( $p\text{CO}_2 < 10^{-4}$  bar) zu erwarten [54].

In Abbildung 10(a - c) ist die Speziation der Komplexierung von An(III) durch Carbonat bei unterschiedlichen  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt, während in (d) zusätzlich eine  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l bei einer ebenso hohen  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration berücksichtigt wurde.

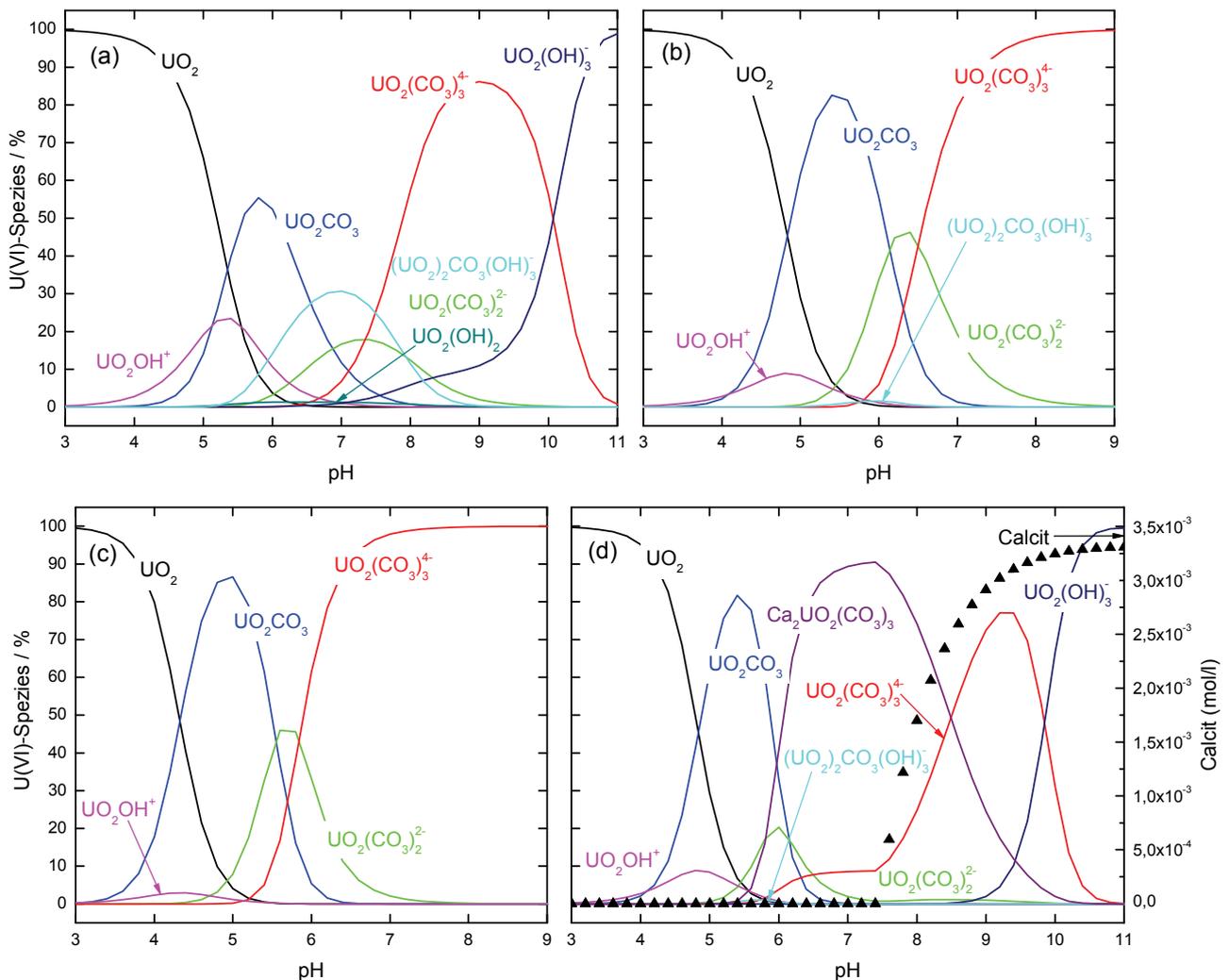


**Abbildung 10.** Modellierter wässriger Eu(III)-Speziation in Gegenwart von Carbonat, **(a)**  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l, **(b)**  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l, **(c)**  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-2}$  mol/l, **(d)**  $[\text{Ca}^{2+}]$  und  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Eu(III)}] = 1 \cdot 10^{-6}$  mol/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$ . Annahmen für Modellrechnung siehe Kapitel 3.3 (Tabelle 19).

Bei  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  wird die An(III)-Hydrolyse im pH-Bereich natürlicher Grundwässer von der Carbonatkomplexierung unterdrückt, wobei sich mit zunehmendem pH der An(III)-Mono- bis An(III)-Tricarbonatkomplex ausbilden.  $\text{AnHCO}_3^{2+}$  tritt zwischen pH 4 und 7 auf (Abbildung 10(c)). In Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  bildet sich bei  $\text{pH} \geq 7,5$  Calcit (Abbildung 10 (d)). Dadurch verringert sich der Carbonat-Gehalt in Lösung und es bilden sich der Di- und Trihydroxokomplex bei  $\text{pH} > 8$ . Im mittleren pH-Bereich dominieren die Carbonatkomplexe  $\text{AnCO}_3^+$  und  $\text{An}(\text{CO}_3)_2^-$ .

### U(VI)-Carbonatkomplexierung

U(VI)-Carbonat-Spezies treten in Lösungen bereits bei extrem niedrigen Carbonatkonzentrationen ( $> 10^{-9} \text{ mol/l}$ ) auf, wobei sich anionische Carbonat-Spezies erst bei 100fach höheren Konzentrationen bilden [91].



**Abbildung 11.** Modellierter wässriger U(VI)-Speziation in Gegenwart von Carbonat, (a)  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ , (b)  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ , (c)  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ , (d)  $[\text{Ca}^{2+}]$  und  $[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Experimentelle Bedingungen:  $[\text{U(VI)}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ,  $I = 0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$ . Annahmen für Modellrechnung siehe Kapitel 3.3 (Tabelle 19).

Schon in den 1950er Jahren wurde postuliert, dass U(VI) nur Carbonat-Komplexe vom Typ  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2-2n)}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) sowie Hydroxocarbonato-Spezies bildet ([92] und Referenzen darin). Die polynukleare Spezies  $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$ , die Grenthe et al. (1984) vermutet hatten [93], wird in der thermodynamischen Datenbasis für U(VI) von Guillaumont et al. (2003) nicht mehr erwähnt [45]. In Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  dominiert der  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ -Komplex die wässrige Speziation im mittleren pH-Bereich [94-96]. Da  $\text{Ca}^{2+}$  im Allgemeinen in natürlichen Grundwässern vorkommt, muss dessen Einfluss bei der Vorhersage von Sorption und Mobilität des U(VI) berücksichtigt werden.

In Abbildung 11(a - c) sind die berechneten wässrigen U(VI)-Spezies bei unterschiedlichen Carbonatkonzentrationen abgebildet. Bei niedrigem pH < 5 bis 6 dominiert U(VI) als freies  $\text{UO}_2^{2+}$ -Kation. Bei höheren pH-Werten bilden sich in Abhängigkeit von der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration U(VI)-Hydrolyse-, Carbonato- sowie gemischte Hydroxocarbonato-Komplexe. Kommen bei einer  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration von  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l ab pH > 9 noch Hydroxokomplexe der dreiwertigen Actiniden vor, so werden diese bei U(VI) durch Carbonatkomplexe vollständig unterdrückt.

In Abbildung 11(d) zeigt die für eine  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l in Gegenwart von Carbonat modellierte Speziation die Bildung des  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0(\text{aq})$ -Komplex bei pH 5,5 bis 10. Bei pH > 7,5 fällt zunehmend Calcit aus mit gleichzeitig abnehmendem Carbonatgehalt, deshalb dominiert im alkalischen Bereich der anionische U(VI)-Trihydroxo-Komplex die wässrige Speziation.

### 2.1.2.3 Komplexierung mit organischen Liganden

Bei der Komplexierung von Humin- und Fulvinsäuren mit Transuranen gehen die protonenaustauschenden Gruppen der Huminstoffe, wie insbesondere Carbonsäure- und untergeordnet Phenolgruppen, Komplexbildungen mit den Metallionen ein (Kap. 2.2.2.5) [97]. Sie bilden stabile Komplexe mit drei- und höherwertigen Metallionen. In der für Hydroxid angegebenen Reihenfolge der Affinität mit Actiniden unterschiedlicher Oxidationsstufen bevorzugen Huminsäuren jedoch die dreiwertigen Actiniden vor den sechswertigen [98].

Aufgrund ihrer Vielfalt, ihres makromolekularen Charakters und der nicht definierten polyelektrolytischen Struktur ist eine genaue thermodynamische Beschreibung der Actinidkomplexierung mit Huminsäuren schwierig. Außerdem ist eine Übertragbarkeit der Eigenschaften von Huminstoffen unterschiedlicher Herkunft nur bedingt möglich. Durch die Neutralisation der funktionellen Gruppen infolge von Komplexierungsreaktionen werden Huminstoffe teilweise hydrophob und erfahren eine strukturelle Kontraktion [8]. Es bilden sich Kol-

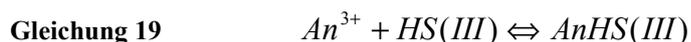
loide. Dies muss bei der Betrachtung der Ln/An-Rückhaltung bzw. -Mobilität in Gegenwart von organischem Material berücksichtigt werden.

### An(III)-Humat-Komplexbildung

In der Literatur sind auf der Grundlage verschiedener Methoden Komplexbildungskonstanten für An(III)- und Ln(III)-Humatkomplexe angegeben, die jedoch eine breite Streuung aufweisen [57, 99-109]. Ist jedoch die Ladungskapazität bzw. Protonenaustauschkapazität des jeweiligen Huminstoffs bekannt, sind Konstanten miteinander vergleichbar. Bei pH = 4 sind ~22 % (pH = 5 ~48 %) der Austauschplätze der HS für die Komplexbildung mit Metallionen vorhanden [110]. Erst bei pH-Werten  $\geq 7$  sind sämtliche Protonen der HS-Carboxylatgruppe dissoziiert. Ladungen des Huminstoffmoleküls oder des Humatkomplexes sind nicht bekannt [111]. Mit Hilfe der PEC kann nach Gleichung 18 die HS-Liganden-Konzentration in mol/l berechnet werden [108].

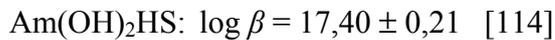
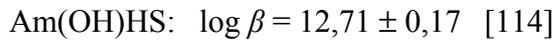
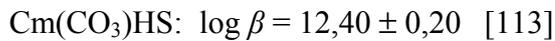
**Gleichung 18**             $[HS(z)]_t = \frac{(HS)(PEC)}{z}$   
(HS): HS-Konzentration [g/l]  
PEC: Protonenaustauschkapazität (*proton exchange capacity*) [eq/g]  
z:        Ladung des komplexierenden Ions

Von Kim et al. (1991) wurde mit Hilfe der UV-Spektroskopie, TRLFS und Ultrafiltration eine vom pH-Wert unabhängige Komplexbildungskonstante für dreiwertige Actiniden mit Aldrich-HS von  $\log \beta_{101} = 6,39 \pm 0,14$  abgeschätzt [100]. Dieser Wert deckt sich mit den Ergebnissen aus neuerer Literatur, die  $\log \beta_{101} = 6,2 \pm 0,5$  für EuHS(III) angibt [105]. Dabei wird angenommen, dass  $An^{3+}/Ln^{3+}(aq)$  mit drei Protonenaustauschplätzen der HS, die nicht mit Protonen besetzt sind, gemäß Gleichung 19 komplexiert. HS(III) stellt dabei die drei bindenden anionischen Plätze in einem Huminsäuremolekül dar. Der in Abhängigkeit von pH und Ionenstärke verfügbare Anteil der funktionellen Carboxylatgruppe wird über die experimentell ermittelte Ladungskapazität (LC) angegeben.



Die Bildung von 1 : 2-Komplexen gilt als unsicher [104, 112]. Die neuesten TRLFS-Ergebnisse von Freyer et al. (2009) konnten die Cm(III)-Humatkomplexbildung nur unter Berücksichtigung von 1 : 1-Komplexen beschreiben [111].

Für ternäre An(III)-Humat-Carbonato- bzw. -hydroxo-Komplexe sind in der Literatur folgende Gesamtstabilitätskonstanten  $\log \beta$  ohne Berücksichtigung der vorangehenden Bildungsreaktion von An(III)HS bestimmt worden:



Durch Auswertung der Literatur trafen Moulin et al. (1992) die Aussage, dass die Humatkomplexierung von Am(III) und U(VI) bis pH  $\sim 7$  bei Huminstoffkonzentrationen natürlicher aquatischer Systeme ( $\leq 1$  mg/l) dominiert, während bei höheren pH-Werten anorganische Komplexe vorherrschen [106]. Bei unterschiedlichen Ionenstärken konnte Czerwinski et al. (1996) durch einen Vergleich der Am(III)-/Cm(III)-Humatkomplexbildungskonstanten nachweisen, dass diese bei  $\leq 5$  mol/l keinen großen Einfluss zeigen [108]. In der vorliegenden Arbeit wurden für die Modellierung der Protonenbindung und der Eu(III)-/U(VI)-Sorption an HS das NICA-Donnan-Modell und die Parameter von Milne et al. (2001, 2003) verwendet (Kap. 3.3) [115, 116].

### U(VI)-Humat-Komplexbildung

Bei der Wechselwirkung zwischen HS und den Actinidionen U, Np und Pu, bleibt unter anaeroben Bedingungen U(VI) redoxstabil, während z. B. Np(V) zu Np(IV) sowie Pu(VI) zu Pu(IV) und dann teilweise zu Pu(III) reduziert werden [51]. U(VI) bildet starke Komplexe mit Huminstoffen, gegenüber anderen Komplexbildnern ist die Huminstoffkomplexierung für die Sorption von Uran an Tonmineraloberflächen jedoch von untergeordneter Bedeutung [24, 102]. Mit Fulvin- und Huminsäuren bilden sich insbesondere im sauren pH-Bereich Uranyl-Humat-Komplexe vom Typ  $\text{UO}_2\text{HS}(\text{II})$ . Bei pH-Werten  $\geq 5$ , wenn Hydrolysespezies auftreten, können sich auch Uranyl-Hydroxo-Humatkomplexe bilden [117]. Mit Aldrich-HS werden für U(VI) in der Literatur  $\log \beta$ -Werte für  $\text{UO}_2\text{HS}(\text{II})$  von  $5,85 \pm 0,22$  bzw.  $6,08 \pm 0,15$  und für  $\text{UO}_2(\text{OH})\text{HS}(\text{I})$  von  $14,89 \pm 0,54$  angegeben [118-120]. Von Glaus et al. (1995) wird auch die Existenz einer ternären  $\text{UO}_2\text{CO}_3\text{HS}$ -Spezies für möglich gehalten [121]. Nach den Modellrechnungen von Křepelová (2007) dominiert das freie Uranyl-Kation in einer HS-haltigen Lösung sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von Carbonat ( $p\text{CO}_2 \sim 3,2$  bar) nur bei sehr geringem pH  $\sim 3$  ( $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$ ,  $[\text{U}(\text{VI})] = 1 \cdot 10^{-6}$  mol/l,  $[\text{HS}] = 10$  mg/l) [122].  $\text{UO}_2\text{HS}(\text{II})$  dominiert die Speziation in Lösung bei pH  $< 4$ . Im mittleren pH-Bereich überwiegt ein Uranyl-Hydroxo-Humatkomplex, während sich bei noch höheren pH-Werten

reine U(VI)-Carbonato- (in Gegenwart von Carbonat) und U(VI)-Hydroxo-Spezies (in Abwesenheit von Carbonat) bilden.

### 2.1.3 Löslichkeit / Festphasen

Die Löslichkeit von Ln- bzw. An-Ionen wird begrenzt durch das jeweilige Löslichkeitsprodukt des Ln/An-Feststoffs und die Stabilisierung der gelösten Ionen durch Komplexbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert (Kap. 2.1.2). Zur Ausfällung einer Ln/An-Spezies kommt es, wenn ihre Konzentration in Lösung über der thermodynamischen Löslichkeit ihrer löslichkeitsbestimmenden Festphase liegt. Da sich frisch gefällte amorphe Phasen in gealterte, kristalline Feststoffe umwandeln können und der Grad der Kristallinität von z. B. Alterierungszeit, Temperatur, Partikelgröße, Lösungszusammensetzung oder spezifischer  $\alpha$ -Aktivität abhängt, ist die Beschreibung solcher fester Phasen kompliziert. Die Löslichkeit von amorphen Festphasen ist dabei höher als die von kristallinen (Tabelle 4) [45, 123].

#### An(III)-Festphasen

In carbonatfreien Lösungen oder alkalischen Lösungen mit einem sehr niedrigen Carbonatgehalt ( $p\text{CO}_2 < 1$  bar) stellt ein gealtertes, nahezu kristallines Hydroxid  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$  die stabile löslichkeitsbestimmende Festphase dar [54, 124]. Es bildet sich bei Am(III)-Konzentrationen  $> 10^{-4}$  mol/l in wässrigen Lösungen um pH  $\sim 7$ . In carbonathaltigen NaCl-Lösungen sind in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Carbonat- und Salzkonzentration  $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$  (geringer pH und  $p\text{CO}_2$  [124]) oder  $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$  (hohe Ionenstärke) als thermodynamisch stabile Festphasen zu erwarten. Löslichkeitsuntersuchungen von Felmy et al. (1990) ergaben, dass  $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$  die thermodynamisch stabile Festphase im Gleichgewicht mit Lösungen mit einer Carbonatkonzentration  $< 10^{-1}$  mol/l und pH 5,5 bis 13,1 ist [80]. Auch Bernkopf (1984) hatte diesen Befund zuvor dokumentiert [61].  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  ist im gesamten Bereich der relevanten Randbedingungen metastabil und sollte sich in  $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$  oder  $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$  umwandeln. Seine Bildung ist nur unter erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken (0,01 bis 1 bar) kinetisch begünstigt [54, 124]. Thermodynamische Berechnungen von Vitorge (1992) haben gezeigt, dass die Bildung von  $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$  und  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  lediglich vom  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und nicht von anderen Randbedingungen abhängig ist [125]. Die jeweilige Bildungskonstante für Am(III)- und U(VI)-Festphasen ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Auch wenn die bekannten Hydroxid- und Carbonat-Festphasen von Am(III), Cm(III) und Eu(III) die gleiche stöchiometrische Zusammensetzungen und Kristallstrukturen besitzen, können bereits kleine Abweichungen in den Ionenradien einen Unterschied der Löslichkeits-

produkte um Größenordnungen bewirken [123]. Deshalb lassen sich die thermodynamischen Daten der Am(III)-Festphasen im Gegensatz zu den Daten aquatischer Spezies nicht quantitativ auf die von Cm(III) und Eu(III) übertragen [54].

**Tabelle 4.** Bildungskonstanten für Am(III)- und U(VI)-Festphasen bei Standardbedingungen [45].

Reaktion	log K
$Am^{3+} + 3H_2O(l) \Leftrightarrow Am(OH)_3(am) + 3H^+$	$-16,90 \pm 0,80$
$Am^{3+} + 3H_2O(l) \Leftrightarrow Am(OH)_3(cr) + 3H^+$	$-15,60 \pm 0,60$
$Am^{3+} + CO_3^{2-} + 0,5H_2O(l) + OH^- \Leftrightarrow AmCO_3OH \cdot 0,5H_2O(cr)$	$22,40 \pm 0,50$
$Am^{3+} + CO_3^{2-} + OH^- \Leftrightarrow AmCO_3OH(am)$	$20,20 \pm 1,00$
$Am^{3+} + 2CO_3^{2-} + 5H_2O(l) + Na^+ \Leftrightarrow NaAm(CO_3)_2 \cdot 5H_2O(cr)$	$21,00 \pm 0,50$
$2Am^{3+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow Am_2(CO_3)_3(am)$	$16,70 \pm 1,10$
$CO_3^{2-} + UO_2^{2+} \Leftrightarrow UO_2CO_3(cr)$	$14,76 \pm 0,02$
$4Na^+ + UO_2(CO_3)_3^{4-} \Leftrightarrow Na_4UO_2(CO_3)_3(cr)$	$5,34 \pm 0,16$

(am): amorph, (cr): kristallin, (s): mikrokristallin

### U(VI)-Festphasen

Das Uranyl-Kation bildet eine Reihe schwerlöslicher Verbindungen, von denen einige als Uranerze in größeren Mengen in der Natur vorkommen. Bei höheren Uranyl-Konzentrationen in wässriger Lösung ( $> 10^{-3}$  mol/l) wird das Mineral Schoepit  $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$  bevorzugt gebildet ( $\log K_{sp} = 5,6 \pm 0,15$  [43]) und hat somit einen starken Einfluss auf die Löslichkeit von Uran(VI) in natürlichen Systemen [126, 127]. Sein Stabilitätsfeld ist begrenzt auf  $CO_2$ -Partialdrucke unterhalb 0,01 bis 0,06 bar und pH-Werte  $< 7$  in 0,1 mol/l  $NaClO_4$ -Lösungen [128]. In Gegenwart von anderen Metallionen, wie z. B.  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , ist Schoepit instabil. Dies führt bei höheren Ionenstärken zur Bildung von Uranaten mit dem Kation der entsprechenden Elektrolytlösung [128].

In Gegenwart von Carbonat ist Rutherfordin  $UO_2CO_3(s)$  die löslichkeitsbestimmende Festphase (Tabelle 4). Es bildet sich bei  $pCO_2 > 0,03$  bar bei U(VI)-Konzentrationen  $> 10^{-5}$  mol/l [91, 92, 129].

## 2.2 Natürliche Tone und Tongesteine

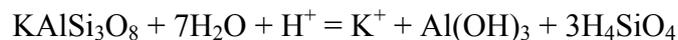
Tone und Tonsteine sind klastische Sedimente bzw. Sedimentgesteine mit einer mittleren Korngröße von  $< 2 \mu m$ . Sie stellen in Abhängigkeit vom eigentlichen Ausgangsgestein Gemische aus unterschiedlichen Mineralphasen dar, von denen meist der Hauptteil von Tonmineralen gefolgt von Quarz, Carbonaten und Feldspäten gebildet wird. Geringe Mengen ( $< 2\%$ ) an sonstigen Mineralen, wie Apatit, Magnetit, Ilmenit, Granat, Rutil, Zirkon, Turmalin u. a., sind oft als akzessorische Minerale enthalten.

Tonsteine sind mit 50 bis 80 % die häufigsten Sedimentgesteine auf der Erde [130]. Sie bilden sich infolge von Verwitterung primärer Gesteine und Minerale. Nach der Sedimentation in geeigneten Sedimentationsbecken (Seen, Tiefseebecken) und zunehmender Auflast durch überlagernde Sedimente werden sie diagenetisch verfestigt.

### 2.2.1 Tonminerale

Primärminerale sind thermodynamisch nicht stabil und verwittern zu Sekundärmineralen, wie Tonmineralen, Al-, Fe- und Mn-Oxiden, -Oxyhydroxiden und -Hydroxiden sowie nicht-kristallinen Alumosilikaten und Oxiden, Carbonaten und Sulfaten.

Tonminerale entstehen vor allem durch Verwitterung primärer Alumosilikate, wie Amphibole (Hornblende), Pyroxene oder Feldspäte oder auch vulkanischem Glas. Sie können auch durch Umformung aus anderen Schichtsilikaten unter Hinzutreten oder Freisetzen einzelner Bestandteile hervorgehen (Transformation). Beispielhaft für die Verwitterungsprozesse der silikatischen Hauptkomponenten von magmatischen und metamorphen Gesteinen wird die Auflösungsreaktion von Kalifeldspat mit der Summenformel  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  aufgeführt:



Während das Kalium im Allgemeinen sehr mobil ist, ist das Aluminiumhydroxid vergleichsweise schwer löslich und reichert sich daher relativ im Boden an. Die entstehende Kieselsäure ist ebenfalls schwer löslich. In den mittleren Breiten reagiert sie im Wesentlichen mit dem Aluminiumhydroxid, was zur Bildung sekundärer Tonminerale führt.

Tonminerale gehören zu den Schichtsilikaten und sind von geringer Kristallinität, die zusammen mit der Schichtladung die Ursache für die hohe Reaktivität im Hinblick auf Ionenaustausch- und Sorptionsreaktionen in Böden und Sedimenten ist [131]. Tonminerale bestehen aus zwei strukturellen Bauelementen:

- den Tetraeder- (T) und
- den Oktaederschichten (O).

Atome und Ionen ordnen sich als Gitterbausteine der Minerale so an, dass zwischen ihnen nur möglichst geringe Zwischenräume verbleiben. Die Zahl der ein Zentralatom im gleichen Abstand umgebenden Ionen wird durch die Größenbeziehungen zwischen den Gitterbausteinen bestimmt (Abbildung 12). Ionenradienquotienten von 0,2 bis 0,4 bedingen die Viererkoordination (Tetraeder). Bei einem Ionenradiusverhältnis zwischen 0,4 und 0,7 ergibt sich eine Sechserkoordination (Oktaeder). Deshalb kann das kleine  $\text{Si}^{4+}$  nur in den Tetraederschichten als Zentralatom umgeben von vier Sauerstoffatomen auftreten (Abstand Si-O =

1,62 Å, O-O = 2,64 Å [132]). Dabei vernetzen sich die Tetraeder in der Weise, dass alle Tetraederspitzen in die gleiche Richtung zeigen und die drei Sauerstoffatome in der a-b-Ebene jeweils zu zwei benachbarten Tetraedern gehören (eckenverknüpft) und in der Ebene ein Netzwerk von 6er-Ringen bilden (Abbildung 13(b)). Die freien Spitzen der Tetraeder gehören gleichzeitig zur Oktaederschicht, mit der die Tetraederschicht über Sauerstoffbrücken kondensiert ist. An alle Sauerstoffe der Oktaederschicht die nicht gleichzeitig zur Tetraederschicht gehören, ist ein Proton gebunden. Die Oktaeder enthalten ein Zentralatom (überwiegend  $\text{Al}^{3+}$ , aber auch  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) in sechsfacher Koordination von O bzw. OH-Gruppen umgeben (Abstand O-O = 2,67 Å, OH-OH = 2,94 Å [132]). Sie vernetzen sich in der a-b-Ebene derart, dass jedes OH zu zwei benachbarten Oktaedern gehört (kantenverknüpft).

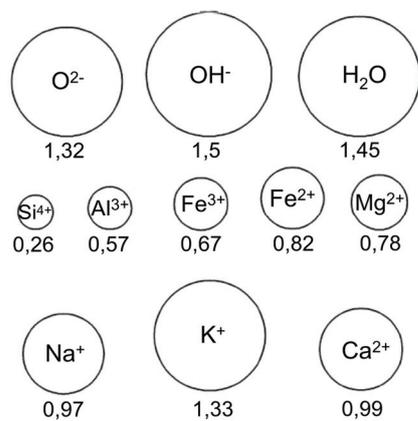


Abbildung 12. Ionenradien von Tonmineralbausteinen in Å [133].

Der Aufbau der Tetra- und Oktaederschichten wiederholt sich periodisch in alle Raumrichtungen. Je nach dem Verbund der beiden Elementarschichttypen wird unterschieden zwischen:

- Zweischicht-Tonminerale (TO; 1:1-Schichttyp)
- Dreischicht-Tonminerale (TOT; 2:1-Schichttyp)
- Vierschicht-Tonminerale (TOT O; 2:1:1-Schichttyp)

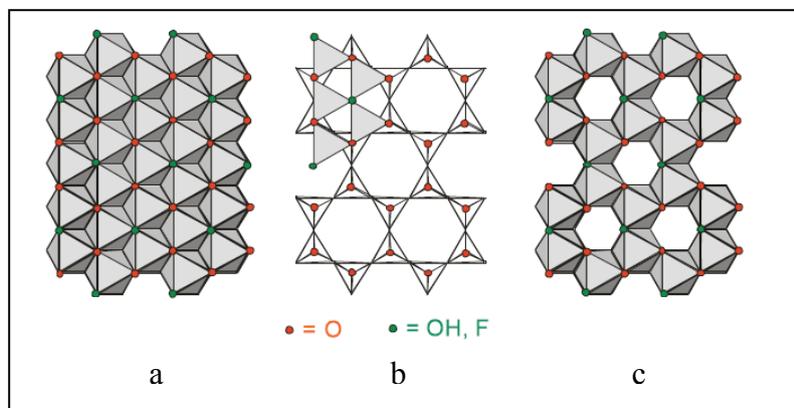


Abbildung 13. Strukturelemente von Schichtsilikaten [134]; (a) trioktaedrische Oktaederschicht, (b) hexagonales Netz der Tetraederschicht, (c) dioktaedrische Oktaederschicht.

Das eigentliche Tonmineralblättchen ist aus ca. 10 bis 40 solcher Silikatschichten aufgebaut. Es wird je nach Besetzung der Oktaederlücken zwischen di- und trioktaedrischen Phyllosilikaten unterschieden. Bei dioktaedrischen Schichtsilikaten werden 2/3 der Oktaederlücken mit  $\text{Al}^{3+}$  oder einem anderen dreiwertigen Kation mit geeignetem Ionenradius besetzt (zwei  $\text{Al}^{3+}$  kompensieren 6  $\text{OH}^-$ -Ionen; Abbildung 13(c)), während bei den trioktaedrischen 3/3 alle Oktaederlücken mit  $\text{Mg}^{2+}$  oder einem anderen zweiwertigen Kation mit geeignetem Ionenradius belegt sind (Abbildung 13(a)).

### 2.2.1.1 Zweischicht-Tonminerale

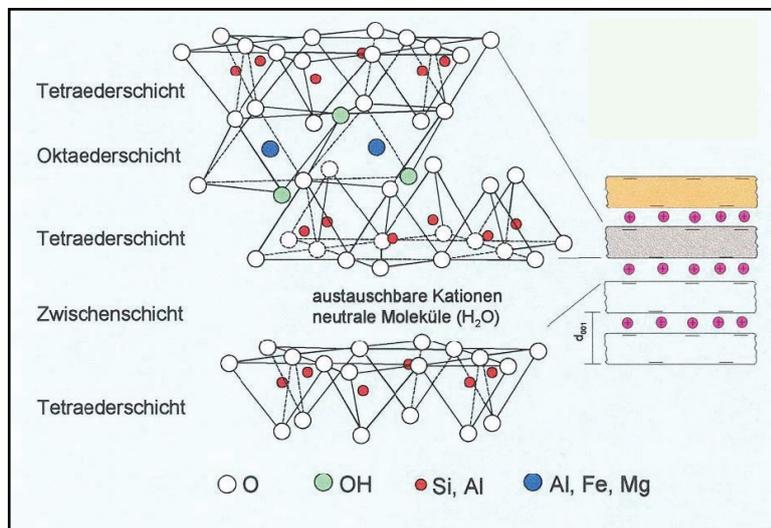
1:1-Tonminerale sind aus jeweils einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht zusammengesetzt [135, 136]. Jedes Schichtpaket ist auf der einen Seite von  $\text{O}^{2-}$ - und auf der anderen Seite von  $\text{OH}^-$ -Ionen begrenzt. Der Zusammenhalt des Schichtverbandes kommt durch Wasserstoffbrückenbindungen ( $\text{OH}-\text{O}$  zwischen  $\text{OH}^-$  der Oktaeder und  $\text{O}^{2-}$  der Tetraeder in der benachbarten Silikatschicht) sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Van der Waals-Kräfte zustande [131]. Diese Minerale werden auch 7 Å-Minerale, nach ihrem Basisabstand in der c-Richtung, genannt ( $d_{001} = 7,0 - 7,3 \text{ \AA}$ ). Wichtigster Vertreter ist hierbei der dioktaedrische Kaolinit ( $\text{Al}_2[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$ ). Das Ausmaß der isomorphen Substitution, die überwiegend in der Tetraederschicht auftritt, ist in der Kaolinit-Struktur nur gering oder kommt überhaupt nicht vor (Tabelle 8 in Kap. 2.3.1.2). Demnach sind die Basalflächen weitgehend neutral oder nur schwach negativ geladen und die Anlagerung austauschfähiger Kationen ist für den Ladungsausgleich kaum erforderlich (geringe Aufweitbarkeit, unbedeutende Kationenaustauschkapazität). Die Adsorption von Ionen ist in Abhängigkeit vom pH-Wert nur an den ionisierbaren Oberflächenhydroxylgruppen an Außen-, Spalt- und Bruchflächen möglich (Kap. 2.3.1.1).

### 2.2.1.2 Dreischicht-Tonminerale

Zu den Dreischicht-Tonmineralen gehören die Illite, Smectite und Vermiculite. Andere 2:1-Schichtsilikate sind z. B. Pyrophyllit und Talk sowie die Glimmerminerale. Smectit wird als Synonym für quellfähige 2:1-Tonminerale verwendet [137]. Zu den Smectiten gehören z. B. die Tonminerale der dioktaedrischen Montmorillonit-Reihe sowie der trioktaedrischen Saponit-Reihe.

Bei den 2:1-Schichtsilikaten ist eine Oktaederschicht umgeben von zwei Tetraederschichten (Abbildung 14). Sie werden auch 10 Å-Tonminerale genannt aufgrund des Basisabstands in c-

Richtung von  $d_{001} = 9,6 \text{ \AA}$  bei vollständiger Entwässerung. Im wassergesättigten Zustand können sich diese Tonminerale bis zu  $21,4 \text{ \AA}$  aufweiten. Dreischicht-Tonminerale besitzen eine permanente negative Schichtladung aufgrund isomorpher Substitution sowohl in der Tetraeder- ( $\text{Si}^{4+}$  insbesondere durch  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) als auch in der Oktaederschicht ( $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , seltener durch  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) abhängig vom jeweiligen Tonmineral. Je höher die Schichtladung, desto mehr Substitutionen findet in der Tetraederschicht statt. Die negative Überschussladung wird durch Anlagerung von unhydratisierten Kationen (Glimmer), hydratisierten Kationen (Smectite, Vermiculite) oder positiv geladenen, oktaedrischen Hydroxidschichten (Chlorite, Kap. 2.2.1.3) ausgeglichen. Der Einbau von Kationen macht zudem den Zusammenhalt der Tetraederschichten möglich, deren negativ geladenen Sauerstoffe sich andernfalls gegenüber liegen und gegenseitig abstoßen.



**Abbildung 14.** Kristallstruktur eines Montmorillonits [136, 138].

In der Natur sind Smectite als Mischkristalle der dioktaedrischen Endglieder Montmorillonit, Beidellit sowie Nontronit und der trioktaedrischen Endglieder Hektorit und Saponit ausgebildet (Tabelle 5). Der häufigste Vertreter der Smectite ist Montmorillonit. Meist besitzen die Montmorillonite einen Anteil von 0,2 Al-Atomen in der Tetraeder- und von 0,15 Fe-Atomen in der Oktaederschicht [139]. Die negative Ladung des Beidellits resultiert aus dem Ersatz des  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  in der Tetraederschicht, deshalb stellt er den Al-reichsten Smectit dar. Die trioktaedrischen Tonminerale Hektorit und Saponit sind seltener.

Bei den Smectiten ist die permanente Schichtladung gering ( $0,2 \leq \xi \leq 0,6$  Ladungsäquivalente pro Formeleinheit; Tabelle 8 in Kap. 2.3.1.2). Der Ladungsausgleich durch Kationenbelag findet dabei sowohl an den äußeren Kristalloberflächen als auch in den Zwischenschichträumen statt (Kap. 2.3.1.2). Die Zwischenschichtkationen (insbesondere  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , aber auch organische Kationen) sowie Hydratwasser sind in der Regel austauschbar [136]. Demzufolge ändert sich der  $d_{001}$ -Basisabstand zwischen den Basalflächen zweier TOT-

Schichtpakete. Aufgrund der kleinen negativen Überschussladung und somit auch der nur geringen elektrostatischen Anziehung der Schichten und Kationen, können die Kationen auf den Zwischenschichtpositionen mit einer variablen Anzahl an Hydrathüllen umgeben werden. Bei entsprechendem Wasserangebot können Smectite somit quellen (innerkristalline Quellung) bzw. durch Wasserentzug schrumpfen. Die Menge des Zwischenschichtwassers hängt vom äußeren Wasserdampfpartialdruck und von der Elektrolytkonzentration in wässrigen Lösungen ab. Mit steigendem Partialdruck oder abnehmender Ionenstärke, erhöht sich der Schichtabstand mehr oder weniger sprunghaft mit Hydrationsstufen mit ein, zwei und vier Wasserschichten zwischen den Silicatschichten (Schichtabstände der ersten, zweiten und vierten Hydrationsstufe: 11,8 - 12,4 Å, 14,5 - 15,5 Å und 19 - 20 Å) [136, 140]. Die Dicke einer Wasserschicht wird in der Literatur zwischen 2,5 und 2,8 Å angegeben [131, 141]. Die genauen Werte hängen von dem Zwischenschichtkation, der Schichtladung und der Ladungsverteilung ab. So ist die Hydratisierungsenergie von Ionen mit kleinem Radius und hoher Valenz hoch (z. B.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ).

**Tabelle 5.** Chemische Zusammensetzung der Smectit-Endglieder [142].

<b>dioktaedrisch:</b>	
$\text{M}_{u+v+z}^+(\text{Al}_x\text{Fe}^{3+}_y\text{Mg}_z)_2[(\text{OH})_2/(\text{Si}_{4-(u+v)}\text{Fe}^{3+}_v\text{Al}_u)\text{O}_{10}]$	
Montmorillonit:	$u, v, y = 0$
Beidellit:	$v, y, z = 0$
Nontronit:	$u, x, z = 0$
<b>trioktaedrisch:</b>	
$\text{M}_{u+z}^+(\text{Mg}_{3-z}\text{Li}_z)[(\text{OH})_2/(\text{Si}_{4-u}\text{Al}_u)\text{O}_{10}]$	
Hektorit:	$z > 0$
Saponit:	$z = 0$
$u+v+z$ (= Schichtladung $\xi$ ) kann variieren von 0,2 – 0,6	

Im Allgemeinen werden an die silikatischen Oberflächen von Dreischicht-Tonmineralen außerdem Wassermoleküle physisorbiert, die nicht an die Kationen koordiniert sind. Bei zu geringem Wassergehalt (weniger als 10 %) sind die Wassermoleküle fest an die Zwischenschicht-Kationen gebunden und können nicht an Reaktionsprozessen teilnehmen. Auch bei sehr hohen Ladungsdichten (vgl. Illit:  $\sim 3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , Smectite:  $\sim 1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  [143]) ist ein nur vernachlässigbares Quellungsvermögen vorhanden, da die Kationen der Zwischenschicht so starke elektrostatische Kräfte mit den Schichten entwickeln, dass andere Quellstoffe, wie z. B. Hydratwasser, die Schichten nicht auseinander drängen können [144]. Austauschere mit großer spezifischer Oberfläche haben meist eine kleinere Ladungsdichte als solche mit kleiner spezifischer Oberfläche. Im Unterschied zu Smectiten sind Schichtsilikate mit ungeladenen Schichten, wie Pyrophyllit oder Talk, sind nicht quellfähig [145].

Bei geringer Ionenstärke können sich bei Belegung mit Alkalimetallen (z. B.  $\text{Na}^+$ ) die Silikatschichten derart aufweiten, dass der Schichtabstand formell  $\infty$  beträgt. Die ehemaligen Zwischenschichtkationen sind dann als diffuse Ionenschichten um die dispergierten Kolloidtonminerale angeordnet (Kap. 2.3.5). Bei  $\text{pH} < 6,5$  jedoch aggregieren die Tonmineralpartikel durch Kanten-Flächen-Wechselwirkungen aufgrund positiver Ladungen durch Protonenadsorption an den Rändern [140]. In Gegenwart zweiwertiger Kationen bilden sich keine kolloidalen Dispersionen und die Tonminerale bleiben im koagulierten Zustand [136].

Das Dreischicht-Tonmineral Illit ist dem Glimmermineral Muskovit sehr ähnlich. Im Unterschied zu diesem hat Illit eine schwächere negative Ladung des Schichtpakets ( $0,6 \leq \xi \leq 0,9$  Ladungen pro halber Formeleinheit; in Kap. 2.3.1.2) und weist dementsprechend einen geringeren  $\text{K}^+$ -Gehalt zum Ladungsausgleich auf [135]. Die isomorphe Substitution findet bei den Illiten in der Tetraederschicht ( $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$ ) und in der Oktaederschicht ( $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ ) statt [131]. Durch die starken elektrostatischen Bindungskräfte werden  $\text{K}^+$ -Ionen in den Zwischenschichten fixiert ( $d_{001}$  ist nicht variabel) und tauchen unter Verlust ihrer Hydrathülle in die hexagonalen Vertiefungen der Tetraederschichten ein. Da beidseitig jeweils sechs Sauerstoffionen einer Tetraederschicht zur Bindung beitragen, hat das  $\text{K}^+$  mit seinen  $\text{O}^{2-}$ -Ionen die Koordinationszahl 12. Auch wenn die Illite im Vergleich zu den Smectiten einen deutlichen höheren isomorphen Ersatz aufweisen, so wird der größte Teil der dadurch erzeugten permanenten Ladung jedoch durch das fixierte  $\text{K}^+$  neutralisiert, und nur der Anteil der äußeren Oberfläche trägt zum Kationenaustausch bei. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) von Illiten ist deshalb gegenüber der von Smectiten deutlich niedriger (Kap. 2.3.1.2, Tabelle 8). Illite bilden sich während der Diagenese von Sedimenten hauptsächlich aus Smectiten durch Rekristallisation und Einbau von Kalium. Bei unvollständigem Umbau ist ein Teil der Schichten innerhalb eines Kristalls noch „smectitisch“ und damit aufweitbar.

### 2.2.1.3 Vierschicht-Tonminerale

Bei den 2:1:1-Tonmineralen ( $d_{001} = 14 \text{ \AA}$ ) werden die Dreierschichten aus zwei Tetraeder- und einer Oktaederlage nicht durch Kationen, sondern durch zusätzliche, isolierte Oktaederschichten aus positiv geladenen (Al, Fe(II), Mg)-Hydroxiden ( $[\text{M}(\text{OH})_x]$ ;  $x \leq 3$ ) zusammengehalten [135]. Dadurch ist die KAK = 0 und die Quellfähigkeit ausgelöscht. Der Zusammenhalt erfolgt zusätzlich zu den elektrostatischen Kräften durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Tetraederschicht und Hydroxid-Zwischenschicht [132].

Chlorite gehören zu den sogenannten Vierschicht-Tonmineralen und bilden sich wahrscheinlich aus Montmorillonit im marinen Bereich [146]. Sie sind sehr variabel in der chemischen Zusammensetzung und Kristallstruktur. Der Ersatz von  $\text{Si}^{4+}$  in der Tetraederschicht durch  $\text{Al}^{3+}$  oder andere dreiwertige Kationen kann bis zu 50 % betragen. Substitution ist auch in der zusätzlichen Oktaederschicht möglich.

### 2.2.1.4 Tonminerale mit Wechsellagerungsstruktur

Da TOT- und TO-Schichtpakete der Tonminerale innerhalb starke Bindungen (überwiegend kovalente) aufweisen, aber die Schichtpakete untereinander mit geringerem Zusammenhalt (meist Ionenbindungen) gekennzeichnet sind, können sie als Wechsellagerungsminerale gemeinsam gestapelt werden. Diese werden aus Schichtpaketen der Glimmer, Illite, Smectite, Vermiculite oder Chlorite in unterschiedlichen Anteilen aufgebaut [137, 141]. Auch zwischen Kaolinit und Smectit kommen Wechsellagerungen vor. Es wird zwischen regelmäßigen und in Böden weit häufigeren unregelmäßigen Wechsellagerungsmineralen unterschieden, wobei der Ordnungsgrad durch höhere Temperaturen und Drücke gesteigert wird. Wechsellagerungsminerale aus Illit- und Smectitschichten in unregelmäßiger Aufeinanderfolge sind relativ häufig. Eigenschaften, wie z. B. die Höhe der KAK, ergeben sich aus Art und Anteil der jeweiligen beteiligten Tonminerale.

### 2.2.2 Sonstige Mineralphasen in natürlichen Tonen und Tonsteinen

Neben den Tonmineralen sind insbesondere Quarz, Carbonate und Feldspäte häufige Bestandteile von Tonen und Tonsteinen [130]. Eisen-, Aluminium-, Mangan- und Titan-(Hydr)Oxide sowie organische Substanzen, die meist nur in geringen Gehalten enthalten sind, spielen jedoch bei der Sorption von Metallionen eine wichtige Rolle und werden im Folgenden detailliert beschrieben.

#### 2.2.2.1 Quarz

Sowohl in Tonsedimenten als auch in anderen Sedimenten ist Quarz vorwiegend detritischen Ursprungs. Das Quarz-Gitter besteht aus 3-dimensional miteinander verknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern und besitzt keine Zwischenschichten oder energetisch besonders begünstigte Sorptionsplätze [131]. Die Sorption findet an den Silanol-Gruppen der Oberfläche statt ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) [147]. Aufgrund der umfassenden strukturellen Unterschiede zwischen Tekto- und Phyllo-

silikaten sind die Silanol-Gruppen jedoch kaum vergleichbar mit denen der Tonminerale. Ab pH 8 – 9 steigt die Löslichkeit der Si-Oxide stark an, die unterhalb dieses Wertes im Allgemeinen sehr gering ist ( $\leq 3,3$  mg Si/l für Quarz) [131].

Aufgrund der geringen Oberfläche (meist  $< 1$  m<sup>2</sup>/g [147, 148]) ist die Austauschkapazität für Kationen bzw. Anionen im Vergleich mit anderen Mineralphasen gering. Da der Ladungsnullpunkt bei pH 3 bis 4 liegt, wirkt SiO<sub>2</sub> bei den meist neutralen pH-Werten der Böden und Sedimente als Kationenaustauscher. Amorphes SiO<sub>2</sub>, wie z. B. Opal (SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O), besitzt eine wesentlich größere Oberfläche. Es tritt häufig in Böden und Sedimenten auf. Bei der Hydratation bildet sich auf der Oberfläche eine gelartige Schicht, die dicker als bei anderen Mineralen ist. In ihr können Lösungslösungen sowie auch räumlich ausgedehnte Komplexe festgehalten werden [126].

### 2.2.2.2 Carbonate

Das häufigste Carbonat ist CaCO<sub>3</sub>, das als Calcit und seltener als Aragonit auftritt. Calcit bildet sich oft aus gelöstem Ca<sup>2+</sup> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, die aus oberen Gesteinsschichten ausgewaschen wurden [131]. Auch die Carbonate Dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und Ankerit (CaFe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) sind verbreitet. Carbonate zeigen in Abhängigkeit vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck eine hohe Löslichkeit (z. B. 49 mg CaCO<sub>3</sub>/l bei einem mittleren CO<sub>2</sub>-Partialdruck der Luft von  $3,1 \cdot 10^{-4}$  bar) verglichen mit silikatischen Mineralphasen, deshalb unterliegen sie durch Lösungs-, Migrations- und Ausfällungsprozessen im Allgemeinen Veränderungen und Umwandlungen [131]. In Tonsedimenten sind Carbonate nicht nur als körnige Minerale, sondern auch als Zement vorhanden.

Calcit hat eine rhomboedrische Struktur. Grenzflächen zwischen wässrigen Lösungen und Carbonat-Oberflächen zeigen andere Reaktionen als Silikat- oder Oxid-Oberflächen, da nicht H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen das Oberflächenpotenzial bestimmen (vgl. Kap. 2.3.1.1). Stipp (1999) ermittelte mit Hilfe elektrophoretischer Messungen Ca<sup>2+</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (auch HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>0</sup>) als oberflächenpotenzialbestimmende Ionen [149]. Für die Oberflächenkomplexierung auf Calcit wurde bereits 1993 von Van Cappellen ein spezielles Modell entwickelt, das von zwei primären ungeladenen funktionellen Gruppen  $\equiv\text{Ca-OH}^0$  und  $\equiv\text{CO}_3\text{H}^0$  an der Calcit-Oberfläche in Wasser ausgeht [147, 150, 151]. Ionische Plätze, wie z. B.  $\equiv\text{Ca-OH}_2^+$ ,  $\equiv\text{Ca-CO}_3^-$ ,  $\equiv\text{Ca-O}^-$ ,  $\equiv\text{CO}_3\text{-Ca}^+$  und  $\equiv\text{CO}_3^-$ , bilden sich in Abhängigkeit vom pH-Wert, des CO<sub>2</sub>-Partialdruckes und der Ca<sup>2+</sup>-Konzentration [150, 152-154].

### 2.2.2.3 Feldspäte

Aufgrund ihrer geringen chemischen Resistenz kommen Feldspäte nur in geringen Gehalten in Tonsedimenten vor. Sie sind überwiegend als Al- und Si-Lieferanten an der Tonmineralbildung beteiligt. Die Endglieder der Feldspat-Mischreihe sind durch die Plagioklase Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) und Anorthit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) sowie durch Orthoklas ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) gegeben. Feldspäte bestehen aus einem dreidimensional vernetzten Tetraederverband (Gerüstsilikate). Bei den Alkalifeldspäten ist in den Tetraedern  $\frac{1}{4}$  bzw. beim Anorthit  $\frac{1}{2}$  der Tetraederzentren durch  $\text{Al}^{3+}$  besetzt [131]. Zum Ladungsausgleich sind die relativ großen  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in die Zwischenräume des Netzwerkes eingebaut. Feldspäte bilden in wässriger Lösung amphotere Oberflächen-Hydroxylgruppen aus (Kap. 2.3.1.1), die Protonen gegen Metallionen aus der Lösung austauschen können.

### 2.2.2.4 Oxide, -Hydroxide und -Oxohydroxide und Pyrit

Quarz (Kap. 2.2.2.1) ist das mengenmäßig wichtigste primär gebildete Oxid in Gesteinen. Fe-, Al-, Mn- und Ti-Oxide, -Hydroxide und -Oxohydroxide (Tabelle 6) treten hingegen in tonigen Sedimenten hauptsächlich als Verwitterungsneubildung auf. Oxohydroxide kommen seltener vor als Hydroxide. Oxide, Hydroxide und Oxohydroxide werden allgemein als „Oxide“ zusammengefasst. Sie können als diskrete Kristalle, Überzüge von Phyllosilikaten und Huminstoffen sowie als amorphe Gele vorkommen. Aufgrund der Bildungsbedingungen sind sie jedoch meist schlecht kristallisiert bis amorph. Auch wenn sie nicht in großen Mengen vorkommen, beeinflussen sie in Böden aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche und Reaktivität signifikant chemische Prozesse, wie Sorption und Redoxreaktionen. Dabei nimmt die Sorptionskapazität der Oxide mit abnehmender Kristallinität zu. Sie besitzen keine strukturelle Ladung infolge isomorpher Substitution, jedoch mit Hilfe der an ihrer Oberfläche befindlichen amphoteren Hydroxylgruppen ( $\equiv\text{M-OH}$ ) in Gegenwart von Wasser können Oxide je nach Ladungsnulppunkt Kationen oder Anionen austauschen [147].

Al-Oxide sind in Tonsedimenten wenig vertreten, da ein Großteil des Al zur Bildung der Tonminerale verwendet wird. Gibbsit ist das häufigste kristallisierte Al-Hydroxid in Böden [131]. Die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen bilden mit sechs  $\text{OH}^-$ -Ionen Oktaeder, die über gemeinsame  $\text{OH}^-$ -Ionen zu Schichten verbunden sind, in denen  $\frac{2}{3}$  der Oktaederzentren mit  $\text{Al}^{3+}$  besetzt sind [131].

Der größte Teil des Eisens aus den primären Mineralen wird bei der Verwitterung in Fe(III)-Oxiden und nicht, wie beim Al, in Tonmineralen gebunden [131]. Eisenoxide sind sehr schwer lösliche Verbindungen und zeigen für bestimmte Metallionen ein hohes Sorptions-

vermögen. Die beiden häufigsten Fe(III)-(Hydroxo-)Oxide sind Goethit und Hämatit. Oft kommen sie als Überzüge (*coatings*) von Tonmineralteilchen vor und können aufgrund ihrer positiven Ladung im intermediären pH-Bereich deren Ladungsnullpunkt zu höheren pH-Werten verschieben [130]. Unter oberflächennahen Bedingungen ist Goethit thermodynamisch stabil und stellt somit das Endglied vieler Umwandlungen von natürlichen Eisenverbindungen dar. In einem Tiefenlager (z. B. in Opalinuston) ist Goethit instabil und wandelt sich in Magnetit um.

**Tabelle 6.** Fe-, Al-, Mn- und Ti-Oxide, Hydroxide und Oxohydroxide in Gesteinen und Böden [131, 132, 155].

Fe		Al		Mn		Ti	
$\alpha$ -FeOOH	Goethit	$\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub>	Gibbsit	$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	[Pyrolusit]	TiO <sub>2</sub>	[Rutil]
$\gamma$ -FeOOH	Lepidokrokit	$\gamma$ -AlOOH	[Boehmit]	(Mn <sup>3+</sup> Mn <sup>4+</sup> )O <sub>18</sub>	Birnessit	TiO <sub>2</sub>	Anatas
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hämatit	$\alpha$ -AlOOH	[Diaspor]	$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Vernadit	FeTiO <sub>3</sub>	[Ilmenit]
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemit	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Korund]				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Ferrihydrit						
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[Magnetit]						

$\alpha$ : hexagonal dichteste Kugelpackung (ABABAB...);  $\gamma$ : kubisch dichteste Kugelpackung (ABCABC...); R: Zwischenschichtkation (=Na, K, Ca) ist umgeben von Wassermolekülen  
 [ ]: in Böden selten oder meist nur lithogen

Alle Fe-Oxide bilden oktaedrische Baueinheiten mit Fe<sup>3+</sup> als Zentralion, das von sechs O<sup>2-</sup> oder drei O<sup>2-</sup> und drei OH<sup>-</sup> umgeben ist. Die einzelnen Fe-Minerale unterscheiden sich lediglich darin, wie die Oktaeder räumlich miteinander - meist durch Wasserstoffbrücken - verknüpft sind [131]. Fe<sup>3+</sup> kann durch Al<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup> und Cr<sup>3+</sup> u. a. ersetzt werden [132]. Aufgrund ihrer sehr niedrigen Löslichkeit und kristallisationshemmender Substanzen in der Bodenlösung bilden Fe-Oxide nur sehr kleine Kristalle (nm-Bereich) und besitzen deshalb eine sehr große spezifische Oberfläche (50 bis 200 m<sup>2</sup>/g).

Unter reduzierenden Bedingungen bildet gelöstes Eisen in Gegenwart von Schwefelwasserstoff Pyrit (FeS<sub>2</sub>). Reduzierende Bedingungen entstehen z. B., wenn der Sauerstoffgehalt in tonigen Sedimenten nicht ausreicht, um die meist ebenfalls vorhandene organische Substanz zu oxidieren [130]. Die dunkle Färbung erhalten die unter reduzierenden Bedingungen gebildeten Tone durch fein verteilten Pyrit und organische Substanz. Die Oxidation von Pyrit führt zu einer Versauerung mit einer resultierenden Carbonatlösung bzw. Silikatverwitterung. Als Oxidationsprodukt von Sulfiden bildet sich häufig Gips (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O).

Titan wird bei der Verwitterung Ti-haltiger Minerale (z. B. Rutil, Ilmenit, Titanomagnetit) nur untergeordnet in Tonminerale eingebaut und überwiegend als Anatas ausgefällt, in dem das Ti teilweise durch Fe<sup>3+</sup> ersetzt ist.

Mn-Oxide treten in Böden, wie die Fe(III)-Oxide, in Flecken, Teilchenüberzügen, Konkretionen und Krusten auf [131]. Die meisten Mn-Oxide sind amorph. Mineralogie und Chemismus sind aufgrund des möglichen Vorkommens von  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  sowie  $Mn^{4+}$  nebeneinander und der Aufnahme von Kationen in die Struktur zum Ladungsausgleich vielfältig. Sie sind daher häufig nicht stöchiometrisch zusammengesetzt [136]. Mn-Oxide haben wie auch die Fe-Oxide eine geringe Löslichkeit, können aber wie diese mikrobiell reduziert und somit gelöst werden.

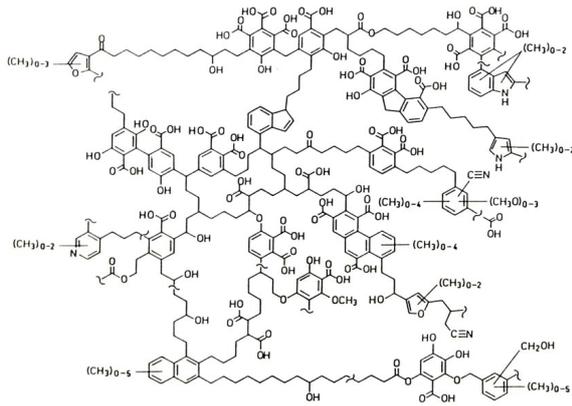
### 2.2.2.5 Organisches Material

Die organische Substanz in Sedimenten ist eine komplexe Mischung aus unzersetzten pflanzlichen und tierischen Rückständen und komplexen polymeren Huminstoffen. Huminstoffe werden aus mikrobiellen und chemischen Degradationsprozessen gebildet (Zersetzung und Humifizierung). Es handelt sich um z. T. hochmolekulare Substanzen, die gegen Mineralisierung (vollständiger Abbau zu anorganischen Stoffen, wie  $CO_2$ ,  $H_2O$ , Mg, Fe, N, S etc.) stabilisiert sind [131]. Ein Teil, die sog. Huminstoffe, werden in drei Untergruppen unterteilt:

- Humine (unlöslich)
- Fulvinsäuren (löslich)
- Huminsäuren (löslich im alkalischen, unlöslich im sauren pH-Bereich)

Huminstoffe sind neben den Tonmineralen und Oxiden die wichtigsten oberflächenaktiven Substanzen in Böden und Sedimenten. Ihr Anteil in Tongesteinen beträgt im Mittel 1,1 % [130]. In natürlichen Grundwässern sind ebenfalls gelöste organische Substanzen enthalten, die je nach Ursprung DOC-Konzentrationen zwischen  $< 0,1$  mg bis mehr als 100 mg Kohlenstoff pro Liter aufweisen können. Humin- und Fulvinsäuren machen  $\sim 20$  bis max. 40 % davon aus und bilden die wichtigste Stoffklasse der organischen Liganden [110].

Huminstoffe sind Träger stets negativ geladener funktioneller Gruppen, die bei der Kationensorption oder bei der Komplexbildung mit Metallionen in der wässrigen Phase des Sediments über die Dissoziation von Protonen, die mit steigendem pH verstärkt wird (variable Ladung, Kap. 2.3.1.1), reagieren. Wichtige funktionelle Gruppen sind hierbei insbesondere carboxylische ( $-COOH \rightleftharpoons -COO^- + H^+$ ) und phenolische Hydroxid-Gruppen ( $-OH \rightleftharpoons -O^- + H^+$ ), die in ihren Mengenverhältnissen je nach Huminstoff variieren (Abbildung 15). Isolierte Huminstoffe weisen eine sehr hohe KAK zwischen 300 bis 1400  $cmol_c/kg$  auf, die aber stark pH-abhängig ist.



**Abbildung 15.** Strukturvorschlag für Huminsäuren [156]. Sie enthalten Polysaccharide, Proteine, Phenole und Metalle, die an einen komplexen aromatischen Kern gebunden sind. Die Kombinationsmöglichkeiten sind unendlich hoch.

In Tongesteinen, wie z. B. dem Opalinuston, bilden oft immobile Kerogene den Hauptanteil des organischen Materials [157]. Im Porenwasser von Tongesteinen befinden sich neben Huminstoffen oft auch andere gelöste organische Stoffe. Im Porenwasser des CO<sub>x</sub> wurden Threonate, Glycolate und Acetate als vorherrschende organische Verbindungen ermittelt, während Formiate und Lactate sowie Malate nur in geringen Mengen vorhanden waren [158, 159]. Ihre Komplexierung mit Actiniden ist überwiegend gering.

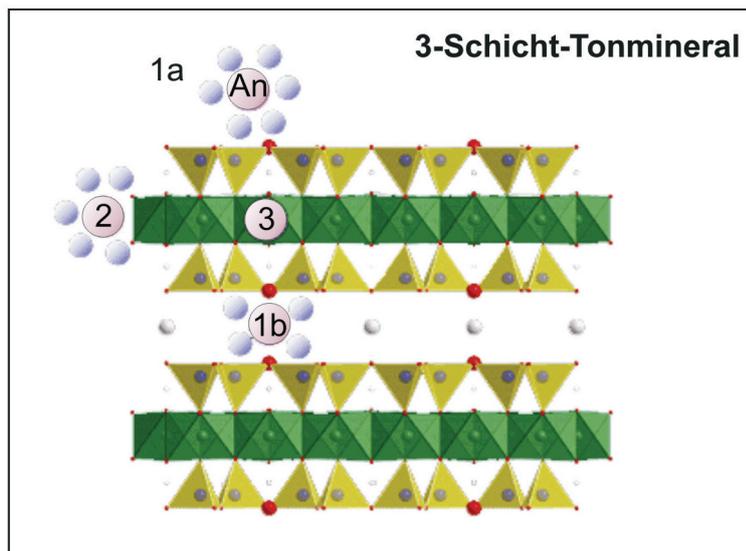
## 2.3 Sorption

Gesteine sind diagenetisch verfestigte Gemische aus unterschiedlichen Mineralen und organischer Substanz. Der abhängig vom Diageneseprozess mehr oder weniger vorhandene Porenraum ist gefüllt mit Porenlösung oder auch z. T. gasförmigen Phasen. An den Grenzflächen zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Phase finden Wechselwirkungen statt, die die Mobilität vieler Stoffe kontrollieren. Zu diesen gehören Sorptionsreaktionen, die eine Anlagerung/Bindung von Atomen, Molekülen und Ionen, z. B. Radionuklide, durch chemische und physikalische Kräfte oder auch den Einbau in den sorbierenden Stoff bewirken. In Abbildung 16 sind verschiedene Sorptionsprozesse eines Metallions an ein Dreischicht-Tonmineral in Lösung dargestellt:

- Outer-sphere-Sorption (1a: an der Basisfläche, 1b: in der Zwischenschicht; Kap. 2.3.2)
- Inner-sphere-Komplexbildung (2; Kap. 2.3.3)
- Einbau (3; Substitutionen in tieferen Bereichen des Kristallgitters)

Bei höheren Konzentrationen des Spurenelements in Lösung können andere Prozesse die reine Sorption überlagern oder ablösen (z. B. Mitfällung). Bei der experimentellen Ermittlung von Verteilungsgleichgewichten wird der allgemeine Begriff der Sorption verwendet, da die einzelnen beteiligten Prozesse makroskopisch nicht ohne weiteres unterscheidbar sind.

Die meisten Untersuchungen zur Sorption von Lanthaniden und Actiniden an Tonen wurden mit Hilfe von Batch-Experimenten durchgeführt, indem entweder sog. „*sorption edges*“ (pH-abhängige Sorption bei einer festen Gesamtmetallkonzentration) oder Sorptionsisothermen (konzentrationsabhängige Sorption bei einem festen pH-Wert) gemessen wurden. Die Konkurrenz zwischen verschiedenen Lanthaniden und Actiniden bei der Sorption an Mineralphasen wurde in der Literatur bisher kaum charakterisiert.



**Abbildung 16.** Verschiedene Sorptionsmechanismen eines Actinidions an einem Dreischicht-Tonmineral (Outer-sphere-, Inner-sphere-Komplexbildung und Einbau ins Kristallgitter).

Ausmaß und Art der Sorption von Metallionen an Feststoffen hängen von verschiedenen Faktoren ab, wie z. B. von

- der sorbierenden Spezies: Oxidationsstufe, Ladung, wässrige Speziation, Konzentration, Reaktionszeit;
- Sorbens/Feststoff: lithologisch-mineralogische Zusammensetzung, Oberflächenladung,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , Korngrößenverteilung bzw. spezifische Oberfläche, Morphologie, Kapazität an Sorptionsplätzen, Affinität der Sorptionsplätze für unterschiedliche Spezies, Feststoff-/Lösungs-Verhältnis;
- der Lösung: pH-Wert,  $E_{\text{h}}$ -Wert, Ionenstärke, Verteilung und Konzentration von Konkurrenzspezies und Komplexbildnern, Temperatur, Druck.

### 2.3.1 Sorptionsrelevante Eigenschaften von Tonmineralen

Als ausgewählte sorptionsrelevante Eigenschaften von Tonmineralen werden im Folgenden die unterschiedlichen Ladungstypen, die spezifische Oberfläche sowie der pH-Wert des Ladungsnullpunktes näher beschrieben.

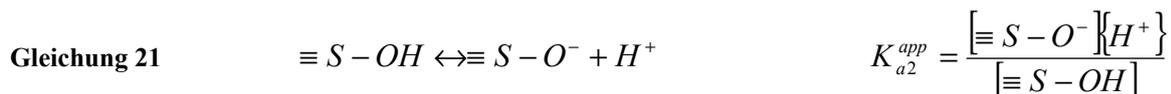
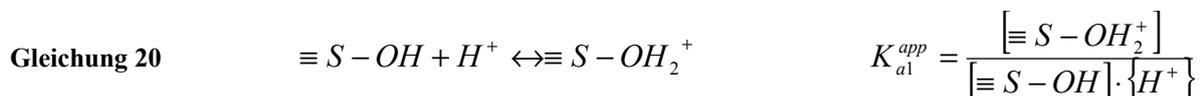
### 2.3.1.1 Permanente und variable Ladung von Tonmineralen

Schichtsilikate können zwei Ladungstypen besitzen

- permanente bzw. pH-unabhängige Ladung
- variable bzw. pH-abhängige Ladung

Permanente Ladung entsteht z. B. während der Bildung und Umwandlung von Tonmineralen, wenn ein Austausch höherwertiger Zentralkationen gegen niederwertigere (isomorphe Substitution) auftritt (Kap. 2.2.1.2). Daraus resultiert eine pH-unabhängige negative Überschussladung, die als Schichtladung  $\xi$  der Silikatschichten bezeichnet wird (Tabelle 8). Permanente Ladungen tragen insbesondere Smectite, Vermiculite, Glimmer und Chlorite, aber auch Zeolithe.

Variable Ladung entsteht, wenn Protonen von funktionellen Hydroxylgruppen an der Mineraloberfläche vom Typ  $\equiv M-OH$  ( $M = Si, Al, Fe, Ti, \dots$ ; oder auch  $C$ ) dissoziieren. Diese Hydroxylgruppen bilden sich bei Kontakt eines oxidischen Minerals mit Wasser und sitzen an den nicht vollständig koordinierten Metallionen der Oberfläche auf (typischerweise 4 bis 10 OH-Gruppen pro  $nm^2$  [160]). Die Hydroxylgruppen sind amphoter und werden mit steigendem pH zunehmend deprotoniert. Sie stellen damit Sorptionsplätze für Kationen zur Verfügung (Abbildung 17) [131]. Dagegen werden die Hydroxylgruppen mit sinkendem pH-Wert zunehmend protoniert und die variable Ladung kann positive Werte annehmen, so dass der Anteil gebundener Anionen insbesondere unterhalb des Ladungsnullpunktes zunehmend ansteigt. Die Sorptions-/Desorptionsreaktionen für Wasserstoffionen an den Hydroxylgruppen an einer Smectitoberfläche können über das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden (Protolysekonstante  $K_{a1,2}^{app}$  in Gleichung 20 und Gleichung 21; siehe auch Tabelle 19, Kap. 3.3). Die Aktivitätskoeffizienten der Oberflächenspezies werden im Allgemeinen als gleich angenommen und durch Konzentrationen im Massenwirkungsgesetz ersetzt [161].



{...}: Aktivitäten [mol/l]

[...]: Konzentrationen [mol/l]

Für die Modellierung von Sorptionsreaktionen zwischen Feststoffoberflächen und Ionen wird die mittels eines elektrostatischen Terms korrigierte intrinsische Gleichgewichtskonstante

$K^{int}$  verwendet [161, 162]. Der elektrostatische oder auch Coulomb-Term wird durch die Doppelschicht-Theorie festgelegt (Kap. 2.3.5) und wird zur Modellierung der kontinuierlichen Änderung von  $K^{app}$  als Funktion des pH verwendet (Gleichung 22).

**Gleichung 22** 
$$K^{int} = K^{app} \cdot \exp\left(\frac{\Delta z \cdot F \cdot \psi}{R \cdot T}\right)$$

$\Delta z$ : Ladungsänderung der Oberflächenspezies durch Oberflächenkomplexierung  
(für  $K_{a1}$ :  $\Delta z = 1$  und  $K_{a2}$ :  $\Delta z = -1$ )

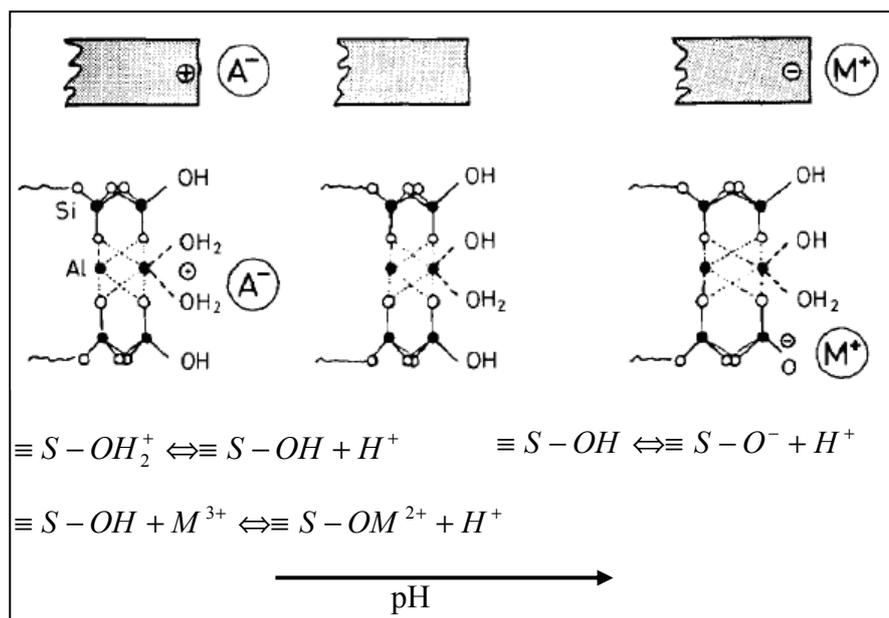
$F$ : Faraday-Konstante (96,485 C/mol)

$\psi$ : Oberflächenpotenzial für den elektrostatischen Anteil

$R$ : Gaskonstante (8,314 J/K·mol)

$T$ : absolute Temperatur [K]

Die Affinität für  $H^+$  ist abhängig von Valenz und Ionenradius des Metalls der randständigen Hydroxylgruppe (Säurestärke). Bei hoher Valenz und kleinem Ionenradius (z. B.  $Si^{4+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) besteht eine geringe Affinität für  $H^+$ , wohingegen bei niedriger Valenz und großem Ionenradius (z. B.  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) die Affinität für  $H^+$  hoch ist. Dabei ist die Affinität auch noch abhängig von der Koordination (z. B. tetra- oder oktaedrisch) des jeweiligen Metallions.



**Abbildung 17.** Sorption eines Anions bzw. Metallkations durch Deprotonierung der randständigen Hydroxylgruppen mit steigendem pH.

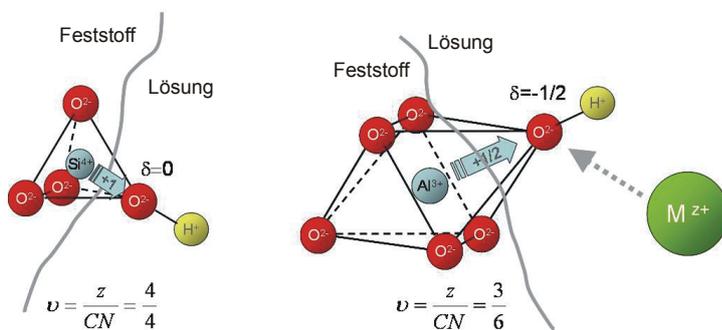
Beim *Valence Coordination Number Ratio* (VCNR)-Konzept wird die Ladung des Zentralatoms auf die Anzahl der koordinierten OH-Gruppen umgerechnet, indem der Quotient aus beiden gebildet wird (Tabelle 7) [155].  $Al^{3+}$  als Zentralatom (VCNR = 0,5) zieht das Elektron

einer OH-Gruppe weniger an als das  $\text{Si}^{4+}$  (VCNR = 1), deshalb besitzen OH-Gruppen des  $\text{Al}^{3+}$  an der Phasengrenzfläche eine höhere  $e^-$ -Dichte und ziehen Kationen stärker an (Abbildung 18) [163, 164]. Das Verhältnis von  $\equiv\text{Al-OH}$  zu  $\equiv\text{Si-OH}$  an den Kanten von Smectiten wird mit 0,83 angegeben [165].

**Tabelle 7.** Valence Coordination Number Ratio (VCNR)-Konzept für verschiedene Oberflächenhydroxylgruppen [155].

Oberflächenhydroxylgruppen	VCNR	pH <sub>LNP</sub>	Metalloxid
$\equiv\text{Si-OH}$	+4/4 = 1,00	2-3	$\text{SiO}_2$
$\equiv\text{Ti-OH}$	+4/6 = 0,67	5,8	$\text{TiO}_2$
$\equiv\text{Al-OH}$	+3/6 = 0,50	9,0	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\equiv\text{Fe-OH}$	+3/6 = 0,50	8,5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

↓  
Sorption  
nimmt zu  
↓



**Abbildung 18.** Valence Coordination Number Ratio (VCNR)-Konzept für Silanol- und Aluminol-Gruppen [132, 166].

### 2.3.1.2 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche von festen Substanzen ist die Summe aller Grenzflächen fest-flüssig und fest-gasförmig in  $[\text{m}^2/\text{g}]$ . Es wird zwischen einer äußeren und einer inneren Oberfläche unterschieden, wobei letztere die Oberfläche in den Zwischenschichten der Tonminerale beschreibt. Bei den aufweitbaren Dreischicht-Tonmineralen, wie Smectiten und Vermiculiten, macht die innere Oberfläche 80 bis 90 % der gesamten Oberfläche aus [167]. Die Oberfläche zugänglich für den Kationenaustausch beträgt  $\sim 40$  % der gesamten spezifischen Oberfläche [168, 169]. Die nicht-aufweitbaren Kaolinite besitzen nur eine äußere Oberfläche, während Illite eine Zwischenstellung einnehmen. Bei allen anderen Mineralen sind die äußeren Oberflächen meist größer als die inneren. Huminstoffe haben hierbei eine sehr hohe spezifische Oberfläche von 300 bis 1400  $\text{m}^2/\text{g}$  und übertreffen damit die von Tonmineralen.

Die Größe der Oberfläche hängt zudem von der Größe der Teilchen ab und ist für kugelförmige Teilchen umgekehrt proportional zu  $r$  ( $r$ : Radius; Sandfraktion:  $< 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Schlufffraktion:  $0,1 - 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Tonfraktion:  $5 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und geht mit der Höhe der KAK annähernd par-

allel (Tabelle 8). Aufgrund der in der Regel kleineren Oberflächen von z. B. Quarz, Calcit und Hämatit ist die Sorption daran im Vergleich zu der an Tonmineralen vernachlässigbar.

**Tabelle 8.** Spezifische Oberfläche, Kationenaustauschkapazität und Schichtladung unterschiedlicher Tonminerale [130, 153, 165].

	Spezifische Oberfläche gesamt [m <sup>2</sup> /g]	KAK [cmol <sub>c</sub> /kg]	permanente Schichtladung pro Formeleinheit
<b>Kaolinit</b>	5 – 20	1 – 6	< 0,01
<b>Illit</b>	80 – 150	10 – 40	> 0,6
<b>Smectit</b>	700 – 800	70 – 120	0,2 - 0,6
<b>Vermiculit</b>	300 – 500	100 – 150	0,6 - 0,9
<b>Chlorit</b>	< 200	(KAK nur durch variable Ladung)	0

Aufgrund der vollkommenen Spaltbarkeit senkrecht zur c-Achse erhalten Tonmineral-Kristalle die Form von Plättchen, die bei mechanischer Biegebeanspruchung zerbrechen. Es entstehen sehr feinkörnige Korngemenge mit großen spezifischen Oberflächen und vielen Bruchflächen mit einer dementsprechend hohen Anzahl an H<sup>+</sup>-dissoziierenden Gruppen. Der Anteil der Basisflächen an der äußeren Oberfläche ist jedoch um ein Vielfaches größer als der Anteil der Kantenflächen (10 - 20 % Kanten) [170].

### 2.3.1.3 Ladungsnullpunkte

Oberflächenladungen werden durch strukturelle Substitution sowie durch sorbierte Protonen oder Ionen hervorgerufen. In der Literatur werden unterschiedliche Ladungsnullpunkte beschrieben, die herkömmlich als der pH-Wert definiert werden, bei dem jeweils eine bestimmte Grösse, die einen Bezug zur Oberflächenladung hat, gleich Null ist [171]. Der *point of zero net proton charge* (pznpc) ist z. B. der pH, bei dem die Summe der geladenen Oberflächengruppen durch Protonierung [ $\equiv S - OH_2^+$ ] bzw. Deprotonierung [ $\equiv S - O^-$ ] der funktionellen Gruppen Null ist (Kap. 2.3.1.1). Oberhalb dieses pH-Wertes ist diese protonenbezogene Ladung negativ, unterhalb positiv. Der pznpc kann durch Titration bestimmt werden und basiert auf der Annahme, dass jedes an der Oberfläche sorbierte H<sup>+</sup> bzw. OH<sup>-</sup> eine positive bzw. negative Ladung auf der Oberfläche erzeugt. Derart bestimmte Ladungsnullpunkte sind jedoch im Fall von Tonmineralen von der Ionenstärke und der Ionenzusammensetzung abhängig. Sind nur Protonen und keine anderen Ionen für die Oberflächenladung verantwortlich (Konzentrationen an  $\equiv S - OH_2^+$  und  $\equiv S - O^-$  sind identisch), so kann der pH des pznpc der Kantenladung gemäß Gleichung 23 berechnet werden [172].

**Gleichung 23** 
$$pH_{pznpc} = 0,5(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Generell gilt, dass der Anteil der variablen Ladung im Vergleich zur permanenten Ladung vernachlässigbar ist (Ausnahme: Allophan-haltige Böden vulkanischen Ursprungs). Deshalb weisen Böden und Sedimente mit wesentlichen Anteilen von Tonmineralen über den pH-Bereich 2 bis 12 im Allgemeinen eine negative Oberflächenladung auf, die durch die permanente Ladung der Schichtsilicate entsteht [131]. Dies zeigt sich insbesondere in der Messung von Zeta-Potenzialen, die im Vergleich zur protonen-bezogenen Ladung alle Grenzflächenladungen testet. Der isoelektrische Punkt ist der pH, an dem das Zeta-Potenzial (*pzc, point of zero charge*) Null wird. Im Bereich natürlicher pH-Werte tragen z. B. Smectite, Huminstoffe, Quarz und Feldspäte negative und viele Metalloxide meist positive Oberflächenladungen (Tabelle 9). Metalloxide neigen im sauren Milieu zur Bildung einer positiven Oberflächenladung, wobei der  $pH_{pzc}$  von der Säurestärke der  $\equiv M-OH$ -Gruppen abhängt. Die Säurestärke wird im Wesentlichen durch den M-O-Abstand und dieser von der Ladung und dem Radius des Metallkations M bestimmt. Je höher geladen und je kleiner das Kation ist, desto stärker wird das O und desto schwächer wird das H gebunden, desto höher ist also die Säurestärke und desto tiefer liegt der  $pH_{pzc}$  [131]. Entsprechend steigt der  $pH_{pzc}$  von Si-Oxiden über Mn-Oxide zu den Al- und Fe-Oxiden an. Im Unterschied zu Tonmineralen sind der *point of zero net proton charge* und der isoelektrische Punkt in einfachen Elektrolyten in der Regel gleich und hängen auch bei hinreichend niedrigen Elektrolytkonzentrationen nicht von der Salzkonzentration ab. Der Calcit gehört zu keiner dieser Gruppen. Zeta-Potenziale von Calcit werden durch den pH aber auch durch Calcium- und Carbonat-Gehalte beeinflusst.

**Tabelle 9.** Sorptionsrelevante Eigenschaften häufiger Mineralphasen toniger Sedimente [126, 131, 132, 135, 136, 145, 147, 150, 167, 173-179].

Mineral	spez. Oberfläche gesamt [m <sup>2</sup> /g]	pH <sub>pzc</sub>
Quarz	0,6-3	1,5-3,7
Feldspäte	5-9	2,0-2,4
Smectite	600-800	2,0-3,0
Vermiculite		
- dioctaedrisch	50-800	2,0-3,0
- trioktaedrisch	600-800	
Mn-Oxide	700-800	2,8-4,6
Kaolinite	1-40	3,6-6,4
Illite	50-200	8,2
Chlorite	25-150	8,8
Al-Oxide	100-220	5,0-9,1
Fe-Oxide	70-250	6,7-10,0
Calcit	0,5-10	8,6-9,5
Huminstoffe	300-1400	~1,0

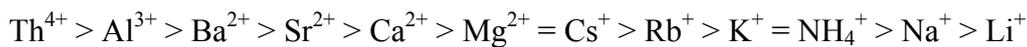
### 2.3.2 Outer-sphere-Sorption und Ionenaustausch

Wenn geladene Ionen an eine entgegengesetzt geladene Oberfläche überwiegend durch elektrostatische Anziehungskräfte angelagert werden, wird dieser Prozess als Outer-sphere-Sorption bezeichnet [180, 181]. Sprachlich ist auch der Begriff der Outer-sphere-Komplexbildung verbreitet, auch wenn dieser Prozess keine Komplexbildung im Sinne der Chemie darstellt. Ein outer-sphere sorbiertes Kation behält seine vollständige Hydrathülle (1a in Abbildung 16) und ist somit durch mindestens eine Schicht Wassermoleküle vom Ladungszentrum an der Oberfläche getrennt (Abstand  $> 2,5 \text{ \AA}$ ) [182, 183]. Diese Kationen können sich schnell ( $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  s) gegen andere Ionen gleicher Ladung austauschen [182]. Die Adsorptionenthalpie  $\Delta_{\text{ADH}}$  beträgt normalerweise  $\leq 50 \text{ kJ/mol}$  (meist 4 bis 8 kJ/mol) [126]. Damit ist sie geringer als die Bindungsenergien der angelagerten Moleküle. Die Ausbildung mehrerer Schichten von outer-sphere sorbierten Kationen übereinander an einer Oberfläche ist möglich.

Der Ionenaustausch erfolgt stöchiometrisch und reversibel [184]. Er ereignet sich insbesondere an den permanent geladenen Bindungsstellen (bei Tonmineralen die Basisflächen), die durch die Kationen- bzw. Anionenaustauschkapazität (KAK bzw. AAK) beschrieben werden. Es handelt sich dabei um die Summe an reversibel adsorbierbaren Ionen pro Gewichtseinheit des Minerals [ $\text{cmol}_c/\text{kg}$ ]. Im engeren Sinne ist auch der Austausch eines Protons einer Hydroxyl-Gruppe an den Kanten- und Bruchflächen durch ein anderes Ion als Ionenaustausch anzusehen. In diesem Fall ist die Austauschkapazität eine Funktion des pH-Wertes (max. KAK im basischen Milieu, max. AAK im sauren Bereich) [131]. Al-, Fe-, Mn- oder Si-Oxide und -Hydroxide haben eine geringe oder keine permanente Oberflächenladung; ihre (variable) Oberflächenladung entsteht durch Deprotonierung bzw. Protonierung der randlichen Hydroxylgruppen (Kap. 2.3.1.1). Bei den Tonmineralen spielt der Anionenaustausch nur eine untergeordnete Rolle, da diese überwiegend negativ geladen sind (Kap. 2.3.1.3). Anionen werden aufgrund der Abstoßung durch die negativ geladenen basalen Oberflächen von Tonmineralen überwiegend an deren Kanten sorbiert. Die wichtigsten Kationenaustauscher in Böden sind neben den Tonmineralen die Huminstoffe. Ein Teil der Bindungsstellen kann, wie z. B. bei den Illiten, durch Kalium-Fixierung unzugänglich sein, deshalb ist die strukturelle Ladung nicht immer gleich der KAK [139].

Im Boden kommt es zu Konkurrenzreaktionen zwischen den unterschiedlichen Ionen der Bodenlösung um die Austauschplätze eines Feststoffes. Die Selektivität ist die Eigenschaft von Austauschern, bestimmte Ionen aufgrund ionenspezifischer Merkmale, wie Ladung oder Ionenradius, bevorzugt am Ionenaustausch zu beteiligen. Höherwertige Ionen werden bei der

Sorption favorisiert (Wertigkeitseffekt) [131]. Bei Ionen gleicher Wertigkeit werden die Kationen mit größerem Radius bevorzugt (Hydratationseffekt; Tabelle 10). Sie besitzen aufgrund ihrer geringeren Ladungsdichte eine niedrigere Hydratationsenergie und damit eine schwächer gebundene Hydrathülle als ihre kleineren Homologen. Wertigkeits- und Hydratationseffekt verhalten sich bei Kationen unterschiedlicher Größe und Wertigkeit gegenläufig. Die Selektivität hängt allerdings auch immer von der Struktur des Austauschers ab und lässt sich daher eindeutig nur durch Sorptionsexperimente ableiten. Die Adsorbierbarkeit von Kationen an Tonmineralen nimmt in folgender Reihenfolge ab [143]:



Allgemein gilt außerdem, dass mit einer Abnahme der Ionenstärke der Anteil an höherwertigen Kationen an der Sorption zunimmt.

**Tabelle 10.** Ionenradien und Hydratationsenergie ausgewählter Kationen [131, 185].

Kation	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Ionenradius [Å]	0,74	0,97	1,33	0,78	0,99	0,57
Hydratationsenergie [kJ/mol]	503	419	356	1802	1571	4647

Zur mathematischen Beschreibung von Austauschvorgängen zwischen konkurrierenden Kationen wird der Selektivitätskoeffizient ( $K_c$ ) nach Gapon verwendet, der sorbierte und gelöste Kationen zueinander in Beziehung setzt und sich aus dem Massenwirkungsgesetz herleiten lässt (Gleichung 24).



Gemäß Gaines & Thomas (1953) kann die thermodynamische Austauschkonstante  $K$  für diese Reaktion nach Gleichung 25 bestimmt werden [186, 187].

**Gleichung 25**                    
$${}_{Na}^{Eu}K = \frac{N_{Eu}}{N_{Na}^3} \cdot \frac{f_{Eu}}{f_{Na}^3} \cdot \frac{[Na]^3}{[Eu]} \cdot \frac{\gamma_{Na}^3}{\gamma_{Eu}} = {}_{Na}^{Eu}K_c \cdot \frac{f_{Eu}}{f_{Na}^3}$$

${}_{Na}^{Eu}K$  : thermodynamische Austauschkonstante

${}_{Na}^{Eu}K_c$  : Selektivitätskoeffizient

$N_{Eu}, N_{Na}$  : Anzahl der Austauscherplätze (definiert als Äquivalente von Eu bzw. Na sorbiert pro kg Ton geteilt durch KAK in [mol/kg])

$f_{Eu}, f_{Na}$  : Oberflächenaktivitätskoeffizient

[Na], [Eu]: Gleichgewichtskonzentrationen in Lösung [mol/l]

$\gamma_{Eu}, \gamma_{Na}$ : Aktivitätskoeffizient der wässrigen Phase

Die Oberflächenaktivitätskoeffizienten werden gemäß Gleichung 26 über die Davies-Gleichung ermittelt [188].

**Gleichung 26** 
$$\log f_i = -0,5 \cdot z_i^2 \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right)$$

I: Ionenstärke

$z_i$ : Wertigkeit des jeweiligen Ions

Der Selektivitätskoeffizient kann nach Gleichung 27 aus experimentellen Daten abgeleitet werden [27].

**Gleichung 27** 
$${}_{Na}^{Eu} K_c = \frac{N_{Eu}}{[Eu]} \cdot \frac{KAK}{KAK} \cdot \frac{[Na]^3}{N_{Na}^3} \cdot \frac{\gamma_{Na}^3}{\gamma_{Eu}}$$

Ist  $K_c > 1$ , dann bedeutet dies eine bevorzugte Adsorption für das im Zähler stehende Kation  $Eu^{3+}$  (Gleichung 27). Je größer  $K_c$ , desto größer ist die Selektivität für das einzutauschende Ion.  $K^+$  (als auch  $Cs^+$  und  $NH_4^+$ ) bildet hier eine Ausnahme, da es irreversibel in den Zwischenschichten gebunden wird (K-Fixierung). Insbesondere Kalium und Cäsium passen aufgrund ihrer Größe sterisch gut in die Oktaederlücken der Sauerstoffatome und werden daher unter normalen Bedingungen irreversibel in den Zwischenschichten gebunden, wobei die Schichten auf bis zu 1 nm kontrahieren. [189]. Diese spezifischen Austauschpositionen treten vor allem an den keilförmig aufgeweiteten Rändern von Illiten und an hoch geladenen Dreischichttonmineralen wie den Vermiculiten auf. Kaolinite und niedriggeladene Montmorillonite zeigen kein spezifisches Bindungsvermögen für Kalium bzw. Cäsium [131].

Der Verteilungskoeffizient zwischen Fest- und Flüssigphase  $R_d^{Eu}$  kann nach Gleichung 28 berechnet werden.

**Gleichung 28** 
$$R_d^{Eu} = \frac{N_{Eu}}{[Eu]} \cdot \frac{KAK}{z_{Eu}}$$

N: Konzentration sorbiert am Feststoff (s. o.) [mol/kg]

z: Wertigkeit ( $z_{Eu} = 3$ )

[ ]: Gleichgewichtskonzentration in Lösung [mol/l]

Oberflächenaktivitätskoeffizienten sind oft unbekannt und variieren als Funktion der relativen Anzahl der Sorptionsplätze [27]. Liegt  $Eu^{3+}$  nur in Spurenkonzentrationen vor ( $N_{Eu} \ll 1$  und  $N_{Na} \rightarrow 1, f_{Na} \rightarrow 1$ ), kann der  $R_d$ -Wert [l/kg] mit Hilfe des Selektivitätskoeffizienten und

der KAK nach Gleichung 29 berechnet werden. Unter diesen Bedingungen kann  ${}_{Na}^{Eu}K_c$  als Konstante angesehen werden.

**Gleichung 29** 
$$R_d = {}_{Na}^{Eu}K_c \cdot \frac{KAK}{z_{Eu}} \cdot \frac{1}{[Na]^3} \cdot \frac{f_{Eu}}{(f_{Na})^3}$$

Gleichung 29 zeigt, dass die  $Eu^{3+}$ -Sorption durch Kationenaustausch bzw. Bildung von Outer-sphere-Komplexen umgekehrt proportional zur dritten Potenz der wässrigen  $Na^+$ -Konzentration ist. Der Selektivitätskoeffizient nach Gapon wurde für ideale binäre Mischungen entwickelt. Im Boden konkurrieren jedoch normalerweise mehr als zwei Kationen miteinander. Außerdem ist der Boden als polyfunktioneller Austauscher zu betrachten, dessen Austauschplätze nicht gleichwertig sind (z. B. *strong* und *weaks sites*, Kap. 2.3.5).

### 2.3.3 Inner-sphere-Komplexbildung

Bei der Inner-sphere-Komplexierung (Chemisorption) geben die sorbierenden Ionen in wässriger Lösung einen Teil ihrer Hydrathülle ab, d. h. zwischen Ion und Oberfläche befindet ist keine Wasserschicht (2 in Abbildung 16). Actinidionen gehen dabei eine überwiegend ionische Bindung mit den Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Festphasen ein. Die Adsorptionsenthalpie ist meist wesentlich größer als bei der Outer-sphere-Sorption ( $\Delta_{ADH} > 100$  kJ/mol). Infolgedessen können Bindungen in adsorbierten Molekülen aufgebrochen werden. Eine gegensätzliche Ladung von Sorbent und Ion oder die gleichzeitige Desorption eines anderen inner-sphärisch sorbierten Moleküls oder Ions ist nicht notwendig; die Ladungskompensation findet in der Doppelschicht statt. Es kann nur eine Schicht mit inner-sphärischen Komplexen an der Oberfläche ausgebildet werden.

Die Inner-sphere-Komplexbildung findet an den dissoziierbaren Gruppen vom Typ  $\equiv M-OH$  an Kanten und Rändern von Mineralen statt, aus denen deren pH-abhängige variable Ladung resultiert (Kap. 2.3.1.1) [178, 190]. Die Oberflächenkomplexbildungsreaktion, z. B.  $Eu^{3+}$ -Sorption an Smectit S, ist in Gleichung 30 formuliert (Abbildung 17, Seite 42).



In einem Modell mit elektrostatischen Term kann die dazugehörige intrinsische Oberflächenkomplexbildungskonstante  $K_{int}$  gemäß Gleichung 31 ausgedrückt werden (Parameter vgl. Gleichung 22 in Kap. 2.3.1.1) [161, 187].

**Gleichung 31** 
$$K_{int} = \frac{[\equiv S - OEu^{2+}] \cdot \{H^+\}}{[\equiv S - OH] \cdot \{Eu^{3+}\}} \exp\left(\frac{2F\psi}{RT}\right)$$

An Sorptionsreaktionen sind vor allem die einfach koordinierten Hydroxylgruppen beteiligt [191]. Insbesondere bei Metallen mit ausgeprägter Komplexchemie (z. B. U(VI)) und in heterogenen Systemen können jedoch auch mehrdentate Oberflächenkomplexe gebildet werden. Zusätzlich muss mit der Konkurrenz verschiedener Ionen um Sorptionsplätze sowie mit Bildung zusammengesetzter Komplexe gerechnet werden.

### 2.3.4 Darstellung der Sorption von Ionen an mineralischen Oberflächen

Adsorptionsisothermen dienen ursprünglich der mathematischen Beschreibung der Gasadsorption an festen Oberflächen als Funktion des Gasdruckes bei einer konstanten Temperatur. Unter Annahme von einem thermodynamischen Gleichgewicht eignen sie sich jedoch ebenfalls zur Quantifizierung der reversiblen Sorption von Ionen an mineralischen Oberflächen. In diesem Fall ist allgemein die Konzentration der an die festen Phasen sorbierten Spezies  $c_{sorb}$  eine analytische Funktion der Konzentration derselben Spezies in Lösung  $c_w$  (Gleichung 32):

**Gleichung 32**  $c_{sorb} = f(c_w)$

Allerdings beschreiben Adsorptionsisothermen lediglich den Zusammenhang der adsorbierten und gelösten Stoffmenge, ohne über die Art und den Mechanismus der beteiligten Sorptionsprozesse zu informieren oder deren elektrostatischen Charakter zu berücksichtigen.

Adsorptionsvorgänge verlaufen exotherm. Metallionen werden bei Temperaturerhöhung und gleicher Konzentration stärker sorbiert. Für die Adsorptionsisotherme ist eine Reihe von Funktionen in Gebrauch:

- HENRY-Adsorptionsisotherme ( $K_d$ )
- FREUNDLICH-Adsorptionsisotherme
- LANGMUIR-Adsorptionsisotherme

In dieser Arbeit wird das Ausmaß der Sorption ausschließlich mit dem  $K_d$ - bzw.  $R_d$ -Wert dargestellt. Die verwendeten Konzentrationen sind gering und befinden sich im Bereich der linearen HENRY-Adsorptionsisotherme. Die  $K_d$ -Werte variieren hierbei mit dem pH, da sich für jeden pH-Wert eine andere Isotherme ergibt.

#### 2.3.4.1 $K_d$ -Wert (HENRY-Adsorptionsisotherme)

Im einfachsten Fall ergibt sich zwischen  $c_{sorb}$  [mg/kg] und  $c_w$  [mg/l] eine lineare Beziehung (Gleichung 33). Dabei werden identische, voneinander unabhängige Sorptionsplätze und eine unbegrenzte Sorptionskapazität des Feststoffs angenommen.

**Gleichung 33**  $c_{sorb} = K_d \cdot c_w$

$K_d$ : Sorptions- bzw. Verteilungskoeffizient, „ $K_d$ -Wert“ [l/kg]

Je höher der  $K_d$ , desto höher ist das Sorptionsvermögen. Die Linearität der Adsorptionsisotherme gilt jedoch nur bei geringen Konzentrationen der sorbierenden Spezies, da dann für die beteiligten Ionen genügend, gleichwertige Sorptionsplätze zur Verfügung stehen. Realistischere Abschätzungen sind mit der Freundlich- bzw. Langmuir-Isotherme zu erhalten. Da der Sorptionskoeffizient von einer Vielzahl von Faktoren abhängt, wie z. B. der chemischen Natur des Ions, Zusammensetzung der Lösung, Mineralbestand, pH-Wert, sind  $K_d$ -Werte nur vergleichbar, wenn sie aus Experimenten stammen, die unter einheitlichen Bedingungen durchgeführt wurden.

Der  $R_d$ -Wert ist dem  $K_d$  ähnlich, setzt jedoch kein Gleichgewicht zwischen sorbierter und wässriger Spezies voraus.  $R_d$ -Werte werden dann verwendet, wenn nicht nachgewiesen wurde, ob sich das chemische Gleichgewicht in Laborexperimenten eingestellt hat. In Batch-Versuchen wird deshalb der  $R_d$ -Wert bei einem festen Feststoff zu Lösungs-Verhältnis bestimmt (Gleichung 34).

**Gleichung 34** 
$$R_d = \frac{c_0 - c_L}{c_L} \cdot \frac{V}{m} \quad [\text{l/kg}]$$

$c_0$ : Ausgangskonzentration in Anfangslösung [mol/l]

$c_L$ : Nuklidkonzentration im Gleichgewicht in der Überstandslösung am Ende des Experiments [mol/l]

$V$ : Gesamtvolumen der Lösung [l]

$m$ : Trockengewicht des Feststoffes [kg]

Der Fehler für Angaben des  $R_d$  wird in Lauber et al. (2000) mit  $\pm 0,2$  log-Einheiten für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Konzentrationen angegeben [192]. Bei sehr geringer (wenige %) oder sehr hoher ( $> 99$  %) Sorption kann der Fehler auch 0,5 log-Einheiten überschreiten [187].

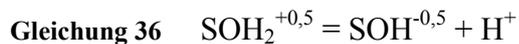
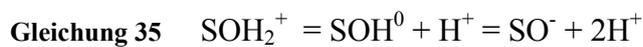
### 2.3.5 Modelle zur Beschreibung von Sorptionsreaktionen

Zur Beschreibung von Sorptionsreaktionen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche existieren verschiedene Oberflächenkomplexierungsmodelle (SCM, *surface complexation model*), deren Entwicklung und erste Anwendungen insbesondere auf Oxide bis Ende der 1960er Jahre zurückreichen [193]. Bis heute besteht jedoch keine Einigkeit unter den Modellanwendern darüber, welches SCM - z. B. zur Berechnung von Rückhalte Mechanismen bei der Prognose der

Langzeitsicherheit von Endlagern – am besten geeignet ist. Die verschiedenen SCM unterscheiden sich im Wesentlichen in drei Punkten, deren Vor- und Nachteile in der Literatur detailliert diskutiert werden [194]:

1. Protonierungsmechanismus an der Feststoffoberfläche in einer Elektrolytlösung
2. Berücksichtigung (oder nicht) der Heterogenität der Feststoffoberfläche
3. Struktur der elektrischen Doppelschicht (EDL, *electric double layer*)

Für den Protonierungsmechanismus kann im einfachsten Fall zwischen zwei generischen Optionen gewählt werden. Zum einen wird die sog. 2-pK-Vorgehensweise angewendet, bei der zwei aufeinander folgende Deprotonierungsschritte der Oberflächenspezies  $\text{SOH}_2^+$  berücksichtigt werden (Gleichung 35), während 1-pK durch einen Deprotonierungsschritt gekennzeichnet ist (Gleichung 36) [194].



Die Heterogenität einer Mineraloberfläche kann entweder aus unterschiedlichen Oberflächengruppen (einfach- bis mehrfach-koordiniert) oder aber aus identischen Oberflächengruppen allerdings mit unterschiedlichen Affinitäten für gelöste Stoffe resultieren [194]. Als stärkste Vereinfachung wird eine einfach-koordinierte Oberflächenhydroxylgruppe mit einer Protonenaffinität, die dem Ladungsnullpunkt der jeweiligen Kristallfläche entspricht, in den Modellen angenommen (generisches 1-pK-Modell).

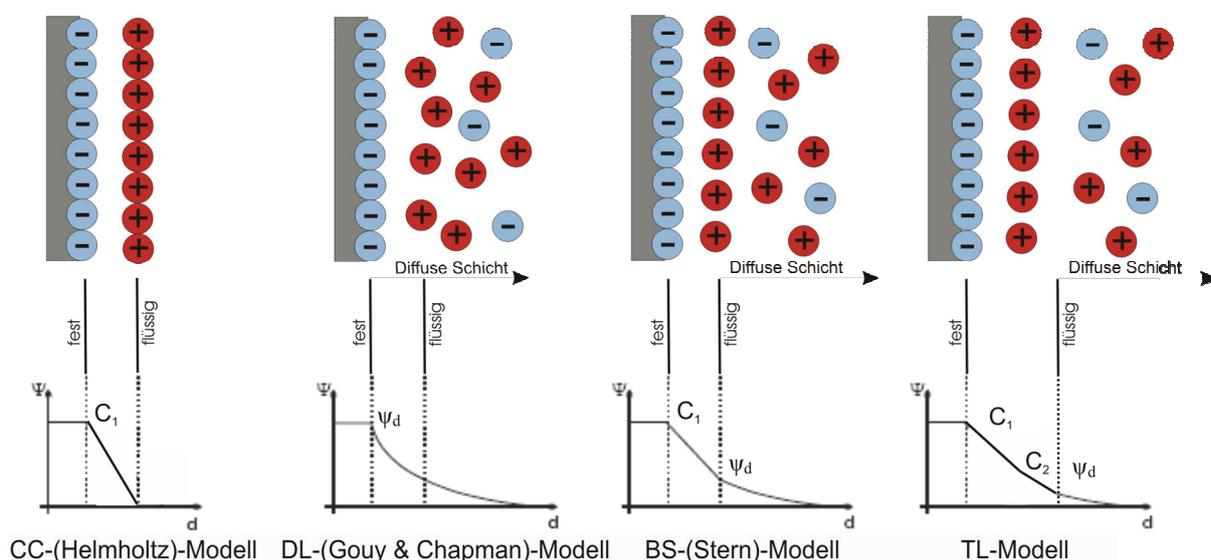
Zur Berücksichtigung der Heterogenität der Adsorbensoberfläche behelfen sich z. B. Dzombak und Morel (1990) durch das Postulat von zwei verschiedenen Arten von Sorptionsstellen auf Eisenoxidoberflächen (sog. *strong* und *weak sites*; stark und schwach komplexierende Sorptionsplätze ( $\equiv\text{Fe}^{\text{S}}\text{OH}$ ,  $\equiv\text{Fe}^{\text{W}}\text{OH}$ ), deren Konzentration durch numerisches Fitting oder graphische Auswertung von Adsorptionsisothermen erhalten wird. Mit einem einfachen 2-pK-Modell konnte so die Sorption vieler Elemente an Ferrihydrit gut beschrieben werden [162]. Unterschiedlich koordinierte Oberflächengruppen mit eigenen Gleichgewichtskonstanten - für die verschiedenen Kristallflächen eines Minerals werden die jeweiligen pK-Werte aufgeschlüsselt - sowie eine räumliche Ladungsverteilung in der EDL werden im CD-MUSIC-Modell (*charge distribution - multi-site complexation*) von Hiemstra & Riemsdijk (1996) berücksichtigt [195-197]. Dies ist das wohl umfassendste Modell zur Beschreibung von Sorptionsvorgängen, das signifikante Details auf molekularer Ebene erfassen kann.

Ein zentraler Aspekt für den Einfluss der Ladungen in SCM ist das Konzept der elektrischen Doppelschicht (EDL, *electric double layer*) [198], die im Wesentlichen auf den frühen thermodynamischen Betrachtungen von Helmholtz (1879), Gouy (1910) und Chapman (1913)

sowie Stern (1924) basieren [199-202]. Diese stellt jene Bereiche einer geladenen Mineraloberfläche und der umgebenden wässrigen Lösung dar, in denen sich der negative (positive) Ladungsüberschuss des Sorbenten durch Sorption von Kationen (Anionen) kompensiert. Hierbei treten zwei gegenläufige Effekte auf. Zum einen werden Ionen durch das elektrische Feld angezogen, zum anderen befinden diese sich durch gegenseitiges Abstoßen und Diffusion für einen Konzentrationsausgleich in Bewegung. In Abbildung 19 sind die gebräuchlichsten elektrostatischen Standard-Modelle [194] skizziert, die in vielen Speziationsprogrammen implementiert sind:

- Modell der konstanten Kapazität (*constant capacitance* (CCM); Abbildung 19, links)
- Modell der diffusen Schicht (*diffuse layer* (DLM); Abbildung 19, Mitte links)
- Stern-Modell (*basic Stern* (BSM); Abbildung 19, Mitte rechts)
- Dreischicht-Modell (*triple layer* (TLM); Abbildung 19, rechts)

Es existieren aber auch andere elektrostatische Modelle sowie Variationen oder Kombinationen, z. B. von Protonierungsmechanismus mit diesen vier Standard-Modellen, die hier nicht näher erläutert werden. In den meisten Modellen werden die Ionen in der Lösung vereinfacht als Punktladungen betrachtet, und es wird angenommen, dass die Ladungen an der Feststoffoberfläche homogen verteilt sind, wobei von einer ebenen und unbegrenzten Sorbentenoberfläche ausgegangen wird [162, 203-205].



**Abbildung 19.** Schematische Darstellung von Modellvorstellungen der elektrochemischen Doppelschicht einer negativ geladenen Mineraloberfläche und des Potenzialverlaufs (aus [189]).

Das Stern'sche Modell (Kombination aus CCM und DLM, s. u.) unterteilt die Zone nahe der Feststoffoberfläche in zwei Ladungsschichten unterschiedlicher Ionenkonzentrationen (innere und äußere Helmholtz-Schicht, Abbildung 19, Mitte rechts) [202]. Hydratisierte Kationen aus der wässrigen Lösung sind an der Phasengrenze zur negativ geladenen Mineraloberfläche

in der starren Stern-Schicht fest und gut geordnet gebunden. An die Stern-Schicht schließt sich eine diffuse Schicht an, in der die Kationenkonzentration exponentiell nach außen hin abnimmt und die Bindung weniger fest ist, während die Anionenkonzentration nahe Null ist und mit zunehmender Entfernung vom Austauschere auf die Konzentration der ungestörten Lösung ansteigt. Diese Gleichgewichtslösung bei 1:1-Elektrolyten beginnt dort, wo Kationen- und Anionenkonzentration gleich groß ist. Zusammen bilden Stern- und diffuse Schicht die elektrische Doppelschicht (EDL) [190, 206, 207].

Die Ausdehnung der diffusen Schicht ist u. a. abhängig von der Elektrolytkonzentration der umgebenden Lösung. Je höher die Ionenstärke, desto dünner die diffuse Schicht, so dass der starre Teil der Doppelschicht dominiert [205]. Ist die Ionenstärke hoch genug, so dass die Energiebarriere überwunden werden kann, können sich z. B. dispergierte Tonpartikel annähern und koagulieren. Das CCM (Abbildung 19, links) als einfachste Variante aller SCM ist in seiner Anwendung auf hohe Ionenstärken beschränkt, denn eine diffuse Schicht wird im Modell nicht berücksichtigt. Sorbierte Ionen ordnen sich auf einer idealen Ebene (Helmholtz-Schicht) an - sie werden alle inner-sphärisch ( $\sigma_{OS} = 0$ ; siehe Gleichung 38) ohne Abstand an der Mineraloberfläche gebunden. Es wird ein homogenes elektrisches Feld analog zu einem Plattenkondensator mit der Kapazität  $C$  [ $F/m^2$ ] unterstellt. Der Potenzialverlauf wird als linear angenommen ( $\sigma = C \cdot \psi$ ;  $\psi$ : Potenzial [V]) [208].

Im DL-Modell (Abbildung 19, Mitte links), das einen Vorgänger des Stern-Modells darstellt, wird die thermische Molekularbewegung der Ionen berücksichtigt. Demnach besitzen alle Ionen in einer wässrigen Lösung infolge der ungeordneten Wärmebewegung auch kinetische Energie, die der attraktiven Wirkung der Coulombkräfte entgegen wirkt. Die Verteilung der frei beweglichen Gegenionen erfolgt daher ungeordnet im Raum in einer sog. diffusen Schicht - der Bereich zwischen Feststoffoberfläche und jener Zone der umgebenden Lösung, in der die Ladungsdichte den Wert der Außenlösung annimmt. Das Modell ist somit auf niedrige Ionenstärken begrenzt und unterscheidet nicht zwischen unterschiedlichen Elektrolytionen, d. h. Nitrat- und Chloridionen verhalten sich in diesem Modell identisch [194]. Diese Annahme kann jedoch für Mineraloberflächen, deren Oberflächenladungsdichte von der Art der Gegenionen beeinflusst wird, zu falschen Modellergebnissen führen.

Das *triple layer*-Modell (Abbildung 19, rechts) berücksichtigt eine zusätzliche Schicht verglichen mit dem Stern-Modell: inner- und outer-sphere sorbierte Ionen, wobei erstere näher an die Feststoffoberfläche heranrücken als die eher elektrostatisch gebundenen Ionen, sowie als 3. Ladungsschicht die diffuse Schicht für die dissoziierten Ladungen, die das Potenzial am oberen Ende der diffusen Schicht verringert [209, 210]. Die outer-sphärischen Ionen können

dabei Ionenstärkespezifische Effekte abbilden. Zudem ist ein Ionenunspezifischer Einfluss der Ionenstärke über die diffuse Schicht in das TLM integriert. Zur Beschreibung der Oberflächenladung-Potenzial-Beziehung werden zwei Kapazitäten  $C_1$  und  $C_2$  benötigt [209, 210].

In den SCM wird die Inner- und Outer-sphere-Sorption an der Mineraloberfläche durch ein der jeweiligen Reaktion entsprechend formuliertes Massenwirkungsgesetz beschrieben. Ein elektrostatischer Term berücksichtigt die Ladung in der jeweiligen Adsorptionsschicht. Für alle Modelle mit Ausnahme des CC-Modells wird die Gouy-Chapman-Gleichung verwendet, die den Zusammenhang zwischen Oberflächenladung  $\sigma_D$  und elektrischem Potential  $\psi_d$  an der Oberfläche (wird gelegentlich mit dem Zeta-Potenzial aus elektrokinetischen Messungen gleich gesetzt) bei 25 °C beschreibt (Gleichung 37; Parameter vgl. Gleichung 22 in Kap. 2.3.1.1) [180, 205]. Die Ionenstärke des Elektrolyten  $I$  und die Ladung  $z$  sind bekannte Größen.

**Gleichung 37** 
$$\sigma_D = -0,1174 \cdot \sqrt{I \cdot \sinh\left(\frac{zF\Psi}{2RT}\right)}$$
  
 $\sigma_D$ : dissoziierte Ladung der Gegenionen [C/m<sup>2</sup>]

In allen SCM wird die elektrische Doppelschicht durch die mathematisch beschreibbare Ladungsbilanz der Partikeloberfläche  $\sigma_P$  strukturiert (Gleichung 38) [190].

**Gleichung 38** 
$$\sigma_P = \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_0 = -\sigma_D$$

$\sigma_H$ : variable Ladung aus Protonierung und Deprotonierung von Hydroxylgruppen

$\sigma_{IS}$ : Ladung durch Inner-sphere-Komplexbildungen (außer H<sup>+</sup>)

$\sigma_{OS}$ : Ladung durch Outer-sphere-Komplexbildungen

$\sigma_0$ : permanente Ladung durch isomorphen Ersatz oder Fehlstellen

$\sigma_D$ : Ladung der Ionen der diffusen Schicht

Speziell für die Sorption von Eu<sup>3+</sup> und Cm<sup>3+</sup> an den Tonmineralen Montmorillonit und Illit wurde von Bradbury et al. (1997, 1999, 2002, 2005) das *2-site protolysis non-electrostatic surface complexation and cation exchange*-Modell (2SPNE/CE) entwickelt, auf dessen Basis gleichzeitig der Kationenaustausch und die Oberflächenkomplexbildung ohne Berücksichtigung eines elektrostatischen Terms berechnet werden kann (Oberflächengleichgewichte werden nur als chemische Reaktionen betrachtet und elektrostatische Effekte bleiben unberücksichtigt) [27, 73, 211, 212]. Das Modell definiert für diese Tonminerale ebenfalls zusätzlich zu den *strong sites* (2,5 % der gesamten Sorptionsplätze) ein bis zwei Typen schwach komplexierender Sorptionsplätze, um das experimentell ermittelte Titrationsverhalten beschreiben zu können [27, 161, 187]. Die *strong sites* dominieren die Sorption bei Spurenkon-

zentrationen, wohingegen bei höheren Konzentrationen die Sorption hauptsächlich an den *weak sites* stattfindet, wenn die *strong sites* abgesättigt sind. Dieses Modell und die dafür beschriebenen Parameter wurden für die Modellrechnungen in der vorliegenden Arbeit verwendet (Kap. 3.3).

Die bisherigen Modellbetrachtungen beruhen auf der Annahme von Gleichgewichtszuständen. Bei der Simulation von Migrationsprozessen muss jedoch auch die Sorptionskinetik berücksichtigt werden. Während der Ionenaustausch ein verhältnismäßig schneller Prozess ist, kann die Einstellung des Gleichgewichts bei der Inner-sphere-Komplexbildung mehrere Stunden bis Tage dauern. Da jedoch in einem Endlager von annähernd stationären Bedingungen im Gegensatz zur Situation in z. B. erdoberflächennahen Grundwasserschichten auszugehen ist (Sorptionskinetik ist im Vergleich mit der Fließgeschwindigkeit sehr schnell), kann die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes vorausgesetzt werden.

Die Anwendung von mechanistischen SCM ist meist auf gut definierte Austauschsysteme beschränkt. Sollten diese für eine Beschreibung der Sorption in natürlichen heterogen zusammengesetzten Sedimenten genutzt werden, muss für jede Feststofffraktion ein eigenes Oberflächenkomplexierungsmodell parametrisiert und zusätzlich die Verteilung der einzelnen Spezies zwischen den Fraktionen beachtet werden. Die Berücksichtigung von z. B. Überzügen organischer Substanz auf Feststoffoberflächen wurde bisher praktisch nicht modelliert (LCD-Modell, *ligand charge distribution*). Trotz vielversprechender Modellierungsstudien und einem umfassenden mechanistischen Verständnis ist die belastbare Beschreibung von Sorptionsprozessen in der praktischen Anwendung weiterhin nur im Experiment zu ermitteln.

### 2.3.6 Eu(III)- und U(VI)-Sorptions an bestimmten Mineralphasen

Die Sorption von Eu(III) an Mineralphasen, wie Quarz und amorphes SiO<sub>2</sub> [213-219],  $\gamma$ -Alumina [213, 220], Magnetit [221], Boehmit (AlOOH) [222], Goethit (FeOOH) [216], Hämatit [172, 223-225], Calcit [226, 227] sowie unterschiedlichen Tonmineralen [27, 73, 187, 228-240] wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert und/oder von der Ionenstärke vielfach untersucht. Auch zum Einbau ins Kristallgitter, z. B. von Calcit, wurden Experimente durchgeführt [241-244]. Sorptionsuntersuchungen mit Eu(III) an Opalinuston und Bure-Ton, die im Rahmen der Sorptionsuntersuchungen der vorliegenden Arbeit als natürliche Tongesteine verwendet wurden, sind in der öffentlich zugänglichen Literatur nur spärlich beschrieben [245, 246].

Aufgrund der Bedeutung von Uran für die friedliche und militärische Nutzung der Kernenergie wurde der Abbau in vielen Ländern intensiv betrieben, was zu Einträgen in den Unter-

grund führte. Aufgrund der Toxizität geht von den Hinterlassenschaften eine unmittelbare Gefährdung des Grundwassers aus. Deshalb sind Sorptionsuntersuchungen von U(VI) an verschiedenen Mineralphasen sowie an natürlichen Gesteinen und diversen Sedimenten in der Literatur überaus zahlreich beschrieben. Insbesondere wurden Wechselwirkungen mit den Mineralphasen Quarz [94, 247-249], Calcit [95, 250-258], Feldspat [259, 260], Hämatit [261-265], Goethit [266-271], Ferrihydrit [272-276], Gibbsit [277, 278] und  $\alpha$ -Alumina [279, 280] sowie unterschiedlichen Tonmineralen [122, 163-165, 187, 230, 248, 272, 281-301] untersucht. Auch Sorptionsdaten zu diversen Sedimenten und Böden [253, 302-313], natürlichen Tonen [314, 315] sowie Gesteinen, wie Phyllit [173, 316] und Granit [317] sind vorhanden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse aus der Literatur insbesondere zu reinen Tonmineralphasen sowie zu Calcit verwendet, um die Sorptionsphänomene an natürlichen und komplex zusammengesetzten Tongesteinen zu beschreiben und zu erklären.

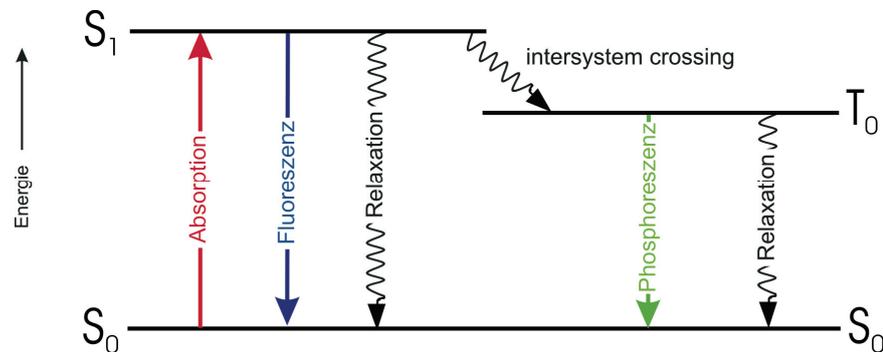
## 2.4 Spektroskopie

Die Photolumineszenz umfasst Prozesse, bei denen Moleküle oder Atome absorbierte Lichtenergie in Form von elektromagnetischer Strahlung wieder abgeben. Finden Übergänge zwischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität ( $\Delta S = 0$ ) statt, heißen diese Fluoreszenz. Im Allgemeinen beschreibt diese schnelle Prozesse mit  $< 1 \mu\text{s}$  Lebensdauer. Handelt es sich um Prozesse, die eine Spinumkehr erfordern ( $\Delta S \neq 0$ ), sog. *intersystem crossing*, so werden sie als Phosphoreszenz bezeichnet (Abbildung 20). Gemäß dieser Beschreibung sind alle im Folgenden charakterisierten Prozesse der Phosphoreszenz zuzuordnen. Ihre Lebensdauern sind mit  $> 65 \mu\text{s}$  lang und außerdem liegt bei der  $\text{Cm}^{3+}$ -Anregung ( ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ ) eine Spinumkehr vor. In der Literatur wird die Lumineszenz des Cm(III) dennoch meist als Fluoreszenz bezeichnet, weshalb von dieser Konvention in der vorliegenden Arbeit nicht abgewichen wird.

### 2.4.1 Spektroskopische Grundlagen

In Abbildung 20 ist das vereinfachte Termschema nach Jablonski dargestellt, das den Prozess der Photolumineszenz beschreibt und auf Metallionen der f-Elemente übertragbar ist [318]. Relaxation über Fluoreszenzemission ist für Lanthaniden und Actiniden mit nur teilweise gefüllten 4f- bzw. 5f-Schalen charakteristisch. Bei den Actiniden fluoreszieren in wässriger Lösung  $\text{Pa}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ,  $\text{Bk}^{3+}$  und  $\text{Cf}^{3+}$  [319-325]. Fluoreszierende trivalente Lanthanide sind Ce, Sm, Yb und Dy (schwache Fluoreszenzemission) sowie Eu, Gd und Tb (starke Fluoreszenzemission) [99, 326-331]. Die Energie der f→f-Übergänge hängt von der Aufspal-

tung der f-Schale ab und wird im Wesentlichen durch die Elektronenkonfiguration und somit auch durch die Oxidationsstufe des jeweiligen Elements bestimmt. Die Spektren weisen eine Vielzahl von scharfen, für die jeweilige Oxidationsstufe charakteristischen Banden auf.



**Abbildung 20.** Vereinfachtes Termschema nach Jablonski (1935) zur Beschreibung von Photolumineszenzprozessen [318].

Die Wechselwirkung mit einem Ligandenfeld ist bei den f-Elementen grundsätzlich aufgrund der starken Abschirmung der nf-Schalen durch die gefüllten (n+2)s- und p-Schalen nur gering ausgeprägt. Dabei besitzt die Radialverteilung der 5f-Elektronen für Actiniden eine größere Ausdehnung hinsichtlich der 6s- und 6p-Orbitale als die für die 4f-Radialfunktionen der Lanthaniden [332]. Aus diesem Grund reagieren die 5f-Elektronen der Actiniden sensitiver auf Änderungen der chemischen Umgebung (Kap. 2.1.1.2). Unter dem Einfluss der Koordination von Liganden unter Verdrängung von Wassermolekülen aus der inneren Koordinationssphäre ist eine Aufspaltung und Verschiebung der Energieniveaus der f-Elektronen zu beobachten. Dieser Effekt ermöglicht die Speziation des chemischen Zustands der Actiniden mittels optischer Spektroskopie [64].

Neben den Übergängen von Elektronen innerhalb der f-Schale finden auch Übergänge in die nächst höheren unbesetzten d-Niveaus statt [332, 333]. Diese sind wesentlich intensiver und liegen im ultravioletten Bereich. Auch ein Elektronentransfer zwischen besetzten Metallorbitalen und unbesetzten Ligandenorbitalen kommt vor, wobei der Übergang der Elektronen in beide Richtungen möglich ist [321]. Die Fluoreszenzausbeute wird durch die Konkurrenz des Fluoreszenzvorganges mit nicht-strahlenden Prozessen bestimmt und steigt mit zunehmender Energiedifferenz zwischen dem emittierenden Zustand und dem nächst tiefer liegenden Niveau bzw. dem Grundzustand.

## 2.4.2 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeiten bei den Actiniden und ihrer Konzentration im Spurenbereich haben spektroskopische Methoden, wie z. B. UV-VIS, eine zu geringe Empfindlichkeit für An-Spezies in wässrigen Lösungen. Die Laserfluoreszenzspektroskopie hingegen kann als sehr sensitive Methode zur Charakterisierung des Komplexbildungszustandes von f-Elementen anhand von Fluoreszenzemission und Lebensdauer des angeregten Zustandes genutzt werden.

Bei der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie wird ein Elektron durch Absorption von Energie aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt. Die notwendige Anregungsenergie liefert ein den jeweiligen Randbedingungen anpassungsfähiges Lasersystem. Beim Relaxationsprozess vom emittierenden Niveau in den Grundzustand kann die frei werdende Energiedifferenz als Fluoreszenzsignal emittiert werden, wenn die Energielücke zwischen den beiden Niveaus groß genug ist. Die frei werdende Energie wird meist nicht vollständig in Form von Photonen der Energie  $h \cdot \nu$  emittiert, ein Teil der Energie kann strahlungslos abgegeben werden.

### 2.4.2.1 Spektroskopische Eigenschaften von Cm(III)

In der vorliegenden Arbeit wurden die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen überwiegend mit Cm(III) als Repräsentant der dreiwertigen Actiniden vorgenommen. Cm(III) hat eine hohe Fluoreszenzausbeute und ermöglicht die Speziation bei sehr geringen Konzentrationen  $\geq 10^{-9}$  mol/l [67, 68, 83, 334]. Die Detektionsgrenze für  $\text{Cm}^{3+}(\text{aq})$  durch TRLFS liegt bei  $5,5 \cdot 10^{-12}$  mol/l [69, 335]. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgt durch einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 396,6 nm. Weitere Details zu den experimentellen Randbedingungen und die Beschreibung des Lasersystems sind in Kapitel 3.2.2 dargestellt.

Informationen über den Komplexbildungszustand des dreiwertigen Cm lassen sich aus dessen Fluoreszenzemissionsspektren und der Fluoreszenzemissionslebensdauer (Kap. 2.4.2.2) ableiten. Die Relaxation der angeregten elektronischen Niveaus erfolgt teilweise unter Lichtemission (Fluoreszenz) durch Übergänge in das J-Multiplett des  $^7\text{F}$ -Grundzustands, zum größten Teil jedoch strahlungslos, u. a. aufgrund von Quencheffekten des Wassers (Kap. 2.4.2.3). Die stärkere Abschirmung der 5f-Elektronen bewirkt eine größere Spin-Bahn-Kopplungskonstante. Demzufolge ist die Aufspaltung des Grund- und ersten angeregten Zustandes bei Cm geringer als bei dessen Homologen Eu, weshalb eine im Vergleich zu Eu niedrigere Fluoreszenzausbeute zu erwarten ist.

Das Absorptionsspektrum des Cm(III)-Aquoions zeigt eine Vielzahl von f→f-Übergängen, die mit steigender Energie in alphabetischer Reihenfolge bezeichnet werden. Nach der Laporte-Auswahlregel sind Übergänge in Systemen ohne Symmetrieverzerrung nur erlaubt, wenn sich dabei die Parität ändert [336]. Daher sind rein elektrische Dipolübergänge innerhalb der d- als auch f-Schalen Laporte-verboden. Durch den Einfluss des Ligandenfeldes oder Wechselwirkungen mit Schwingungszuständen kommt es zur Beimischung von Konfigurationen entgegen gesetzter Parität und Verzerrung zu niedrigeren Symmetrien (ohne Inversionszentrum). Übergänge derart beeinflusster Zustände werden als erzwungene oder induzierte elektrische Dipolübergänge bezeichnet. Die f→f-Übergänge zeichnen sich deshalb aufgrund des Paritätsverbots durch eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit aus. Dies führt zu geringen Extinktionskoeffizienten in den Absorptionsspektren ( $\epsilon < 1000 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ ) und langen Lebensdauern der Fluoreszenzemission im  $\mu\text{s}$ - bis  $\text{ms}$ -Bereich [337]. Für Lanthaniden, deren Konfigurationswechselwirkungen geringer sind, beträgt  $\epsilon < 50 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  [338]. Die Übergangswahrscheinlichkeit für Elektronen innerhalb der 4f- bzw. 5f-Schalen kann aus der Intensität der Absorptionsbanden als beobachtete Oszillatorstärke  $P_{obs}$  berechnet werden, die sich aus der Übergangswahrscheinlichkeit für erzwungene elektrische Dipolübergänge ( $P_{ED}$ ) und magnetische Dipolübergänge ( $P_{MD}$ ) zusammensetzt (Gleichung 39) [319, 334]. Die experimentell bestimmten und berechneten Oszillatorstärken sind für  $\text{Cm}^{3+}$  in Tabelle 11 aufgelistet.

**Gleichung 39** 
$$P_{obs} = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon_i(\sigma) d\sigma = P_{ED} + P_{MD}$$

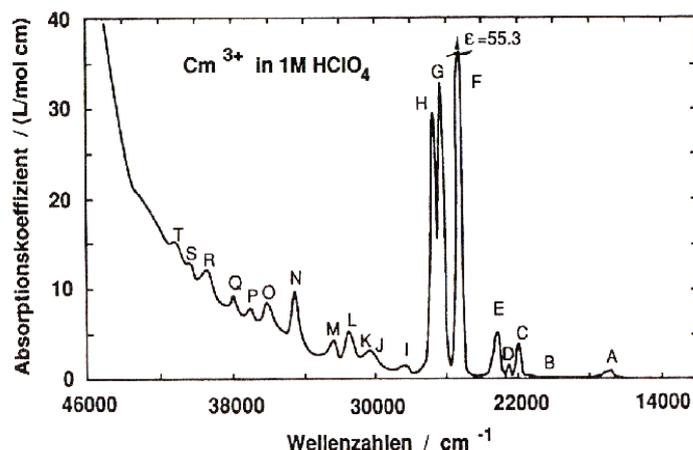
$\epsilon_i(\sigma)$ : molarer Extinktionskoeffizient der Spezies i bei der Wellenzahl  $\sigma [\text{cm}^{-1}]$

Einige elektrische Dipolübergänge werden besonders stark durch die chemische Umgebung des Ions beeinflusst (hypersensitive Übergänge). Magnetische Dipolübergänge weisen generell eine geringere Oszillatorstärke auf, deshalb hat die chemische Umgebung einen geringen Einfluss.

Die drei intensivsten Absorptionsbanden des Cm(III) bei 396,6 nm, 381,3 nm und 373,5 nm im UV entstehen bei der Anregung der Zustände F, G und H aus dem Z-Grundzustand ( $^8\text{S}_{7/2}$ ; Abbildung 21) mit Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 55,3 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  (F),  $\epsilon = 32,6 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  (G) und  $\epsilon = 29,3 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$  (H) [333, 337]. Der Grundzustand des  $\text{Cm}^{3+}$  hat durch die Spin-Bahn-Kopplung vermittelte Beimischung anderer Zustände ( $^6\text{P}_{7/2}$  mit 19 %) allerdings nur 78 % S-Charakter, formal ist der Grundzustand jedoch  $^8\text{S}_{7/2}$ .

Bande	Energie [cm <sup>-1</sup> ]	$P_{obs} \cdot 10^6$	$P_{calc} \cdot 10^6$
A	17095	1,6	2,0(P <sub>ED</sub> )+0,2(P <sub>MD</sub> )
B	20350	0,4	0,6(P <sub>ED</sub> )+0,2(P <sub>MD</sub> )
C	21955	5,7	4,7
D	22435	0,7	0,01
E	23120	11	10
<b>F</b>	<b>25250</b>	<b>49</b>	<b>52</b>
G	26225	40	37
H	26630	35	34
I	28370	1,0	2,0
J	30030	1,1	1,1
K	30550	3,6	4,3
L	31500	8,2	9,5
M	32500	3,2	5,3
N	34540	12	8,4
O	35800	4,0	6,0
P	37010	1,2	0,3
Q	37995	2,0	0,6
R	39400	~10	5,1
S	40300	~1,6	44
T	41100	~10	1,8

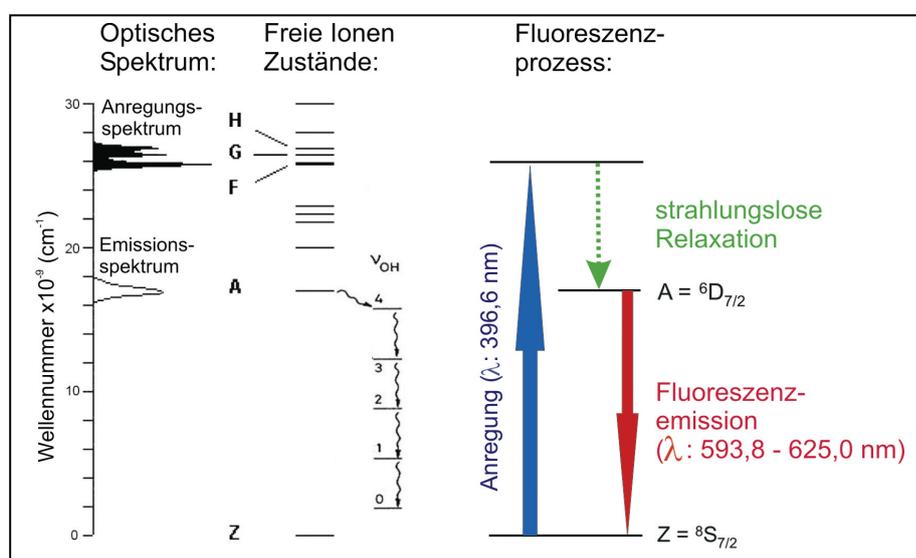
**Tabelle 11.** Experimentell bestimmte und nach der Judd-Ofelt-Theorie berechnete Oszillatorstärken für die Elektronenübergänge des <sup>248</sup>Cm<sup>3+</sup>-Ions in 1 mol/l HClO<sub>4</sub> [319]. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich der F-Zustand mit einer Anregungswellenlänge von 396,6 nm angeregt.



**Abbildung 21.** Absorptionsspektrum des Cm(III)-Aquoions in 1 mol/l HClO<sub>4</sub> [319, 333].

Nach der Anregung erfolgt rasch eine strahlungslose Relaxation unter Population des A-Zustandes (<sup>6</sup>D<sub>7/2</sub>; Abbildung 22). Aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten A-Zustand von 16840 cm<sup>-1</sup> konkurriert die Fluoreszenzemission mit strahlungslosen Relaxationsprozessen [333]. Die Emission in den entarteten Grundzustand geht von vier Kristallfeldniveaus aus, in die der angeregte Zustand A aufgespalten ist. Da die Kristallfeldaufspaltung im kugelsymmetrischen Feld bei 304 cm<sup>-1</sup> (in LaCl<sub>3</sub>-Matrix) in der gleichen Größenordnung der thermischen Energie ( $kT = 210 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt [337, 338], ist bei Raumtemperatur überwiegend der niedrigste Kristallfeldzustand A populiert. Der Einfluss der Kristallfeldaufspaltung auf die Multiplettzustände ist nur schwach. Deshalb kann das Termschema auch auf andere Cm(III)-Verbindungen übertragen werden [334].

Die Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions sollte eine Feinstruktur von vier Emissionslinien besitzen. Die Intensität der Emission ist durch die thermisch bedingte Gleichgewichtsverteilung der Elektronen auf die Kristallfeldzustände bestimmt. Durch Kopplung der Emission mit Schwingungszuständen kann die Kristallfeldaufspaltung (304 /cm) bei Raumtemperatur in Lösung nicht aufgelöst werden, daher tritt eine einzige einfache, strukturlose Emissionsbande mit einer Halbwertsbreite von 7,7 nm des  ${}^6D_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ -Übergangs auf. Im sphärischen Feld des Aquoions liegt sie bei 593,8 nm (Abbildung 23, rechts in Grün). Der Peak hat jedoch auf der Seite der kurzen Wellenlängen (blaue Flanke) eine schwache Schulter. Die Asymmetrie ist darauf zurückzuführen, dass auch höher liegende Kristallfeldniveaus des angeregten A-Zustandes thermisch populiert werden (heiße Banden) [334].

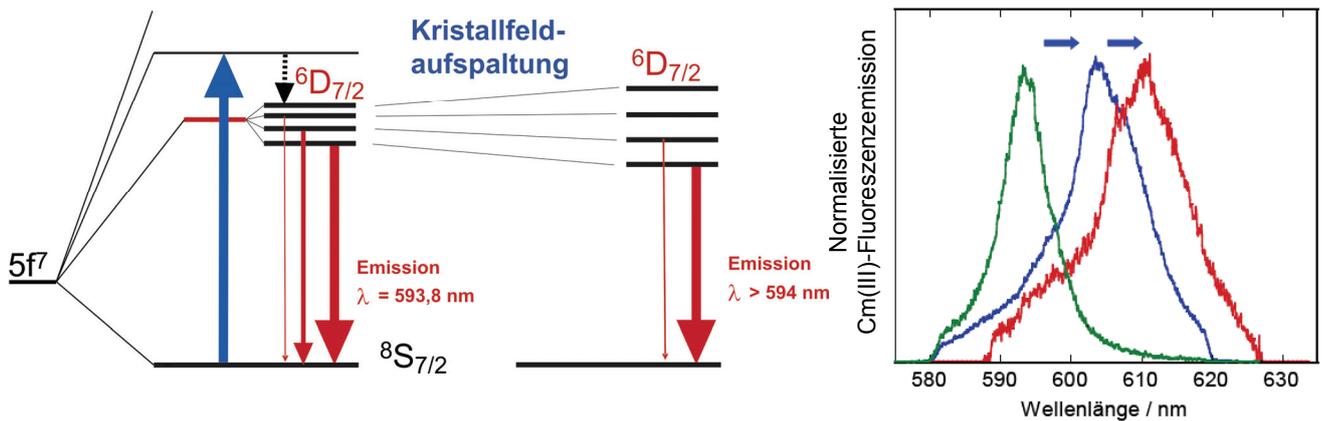


**Abbildung 22.** Optisches Spektrum und vereinfachtes Termschema von Cm(III) zur Darstellung des Fluoreszenzprozesses [339].

Bei Wechselwirkungen des Cm(III)-Ions mit der Umgebung verändert sich das Ligandenfeld und die sphärische Symmetrie des freien Ions ist zerstört. Die Kristallfeldwirkungen sind bei Actiniden so stark, dass sie signifikant die spektroskopischen Eigenschaften des Cm(III)-Ions beeinflussen. Durch Komplexierung erfolgt eine weitere Aufspaltung des Kristallfeldniveaus (Abbildung 23, links). Dabei kann es je nach Stärke der Aufspaltung von einer Verschiebung der Emissionsbande bis hin zur Aufspaltung der Emissionsbande durch Separation in aufgelöste Kristallfeldniveaus bzw. Vergrößerung der Halbwertsbreite kommen (Abbildung 23, rechts in Blau bzw. Rot) [227].

Der gesamte Schwerpunkt des  ${}^6D_{7/2}$ -Niveaus scheint sich unter dem Einfluss starker Kristallfelder näher an den energetisch liegenden Grundzustand zu bewegen. Damit verringert sich die Energie, die beim Übergang emittiert wird. Daraus resultiert eine höhere Wellenlänge des Fluoreszenzsignals und eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums im Vergleich zu dem des Cm(III)-Aquoions. Da die Emission in den Singulettzustand aus einem Kristallfeldniveau

erfolgt, sind die durch Komplexbildung bedingten Verschiebungen der Emissionsbande deutlich größer als die der Absorptionsbanden. Die Kristallfeldaufspaltung führt beim Cm(III) zu einer charakteristischen Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge und Fluoreszenzintensität von seinem Komplexbildungszustand. In Lösung wurde dieser Effekt an zahlreichen Cm(III)-Komplexen beobachtet und durch den Vergleich mit dem Aquoion als Bezugssystem bestimmt [340].



**Abbildung 23.** Einfluss der Kristallfeldaufspaltung auf die Lage der Cm(III)-Fluoreszenzemissionsbande.

#### 2.4.2.2 Lebensdauer der Cm(III)-Fluoreszenzemission

Nach der Einstein'schen Theorie ist die Übergangswahrscheinlichkeit von elektronischen Übergängen für Absorption und Emission gleich. Demnach können die Eigenschaften der  $f \rightarrow f$ -Übergänge auf Lumineszenzprozesse übertragen werden [333]. Durch die Anregung eines Atoms befinden sich zum Zeitpunkt  $t$  eine definierte Anzahl von Atomen  $A(t)$  im angeregten Zustand. Da der Zerfall angeregter Zustände ein statistischer Prozess ist, findet er mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit statt. Aufgrund des Laporte-Verbotes besitzen die  $f \rightarrow f$ -Übergänge eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit, die neben geringen Absorptionskoeffizienten auch zu langen Lebensdauern der Fluoreszenz führt. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist direkt abhängig von seiner Übergangswahrscheinlichkeit. Die Lebensdauer  $\tau_{\text{obs}}$  kann mit Gleichung 40 beschrieben werden [339].

**Gleichung 40** 
$$\tau_{\text{obs}} = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

$k_r$ : Zerfallsrate der Fluoreszenz

$k_{nr}$ : Rate des strahlungslosen Zerfalls

Die Quantenausbeute kann mit Gleichung 41 berechnet werden [341].

**Gleichung 41** 
$$Q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

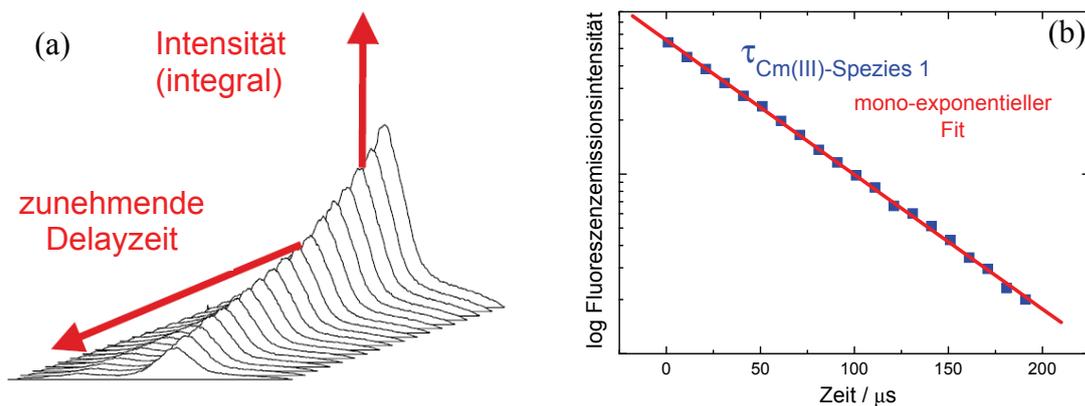
Die spezifische Lebensdauer ist die Lebensdauer in Abwesenheit strahlungsloser Prozesse (Gleichung 42).

**Gleichung 42** 
$$\tau_0 = \frac{1}{k_r}$$

Zur Beschreibung der Quantenausbeute werden die Gleichung 40 bis 39 in Gleichung 43 umgeformt.

**Gleichung 43** 
$$Q = \frac{\tau_{obs}}{\tau_0}$$

Durch die Aufnahme der Fluoreszenzemissionsspektren bei einer festen Wellenlänge, aber bei Verschiebung des konstanten Zeitfensters (Delayzeit), kann die Zeitabhängigkeit vom Emissionssignal dargestellt werden (Abbildung 24). Je später die Fluoreszenzemission nach Anregung durch den Laserstrahl detektiert wird, desto geringer ist ihre Intensität.



**Abbildung 24.** (a) Fluoreszenzemissionsspektren, die bei unterschiedlicher Delayzeit aufgenommen wurden und (b) Auswertung der Lebensdauer aus der integrierten Intensität der Spektren in Abhängigkeit von der Delayzeit.

Der Zerfall des angeregten Zustandes in den Grundzustand erfolgt für ein Atom bzw. eine Spezies nach einem mono-exponentiellen Zeitgesetz erster Ordnung, das sich additiv aus der Zerfallsrate für den strahlungslosen und strahlenden Übergang zusammensetzt [336, 342]. Sind verschiedene Spezies gleichzeitig vorhanden, so ist die Rate bei einer langsamen Austauschkinetik mehrfach exponentiell (Gleichung 44). Liegt jedoch eine schnelle Kinetik vor, so ist der Zerfall mono-exponentiell und besitzt eine gemittelte Lebensdauer.

**Gleichung 44** 
$$A(t) = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots$$

$A(t)$ : Anzahl von Atomen im angeregten Zustand bzw. gesamte Fluoreszenzemissionsintensität zum Zeitpunkt  $t$

$A_1, A_2, \dots$ : Anzahl von Atomen im angeregten Zustand bzw. Fluoreszenzemissionsintensität zum Zeitpunkt  $t = 0$  für die einzelnen Cm(III)-Spezies

$\tau_1, \tau_2, \dots$ : Fluoreszenzemissionslebensdauer der einzelnen Cm(III)-Spezies

Die Fluoreszenzintensität ist proportional zum Logarithmus der Population des angeregten Zustandes (Summe über den konstant gehaltenen Wellenlängenbereich) als Funktion der Delayzeit. Aus der Steigung ( $1/\tau$ ) wird die Lebensdauer  $\tau$  berechnet. Für das Cm(III)-Aquoion ( $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ ) folgt die Fluoreszenzabnahme einem mono-exponentiellen Zeitgesetz mit einer Zerfallsrate von  $K_{obs} \sim 15 \text{ ms}^{-1}$ , was einer Lebensdauer des angeregten Zustands von  $\tau = 68 \mu\text{s}$  entspricht.

### 2.4.2.3 Quencheinflüsse auf die Cm(III)-Fluoreszenzintensität

Im Allgemeinen ist Quenchen ein Vorgang, der die Intensität der Fluoreszenzemission reduziert. Die Reduktion kann einerseits durch den Zusammenstoß zwischen Fluorophor und Quencher erfolgen (dynamisches Quenchen), wobei strahlungslose Energieübertragung stattfindet. Andererseits können Fluorophor und Quencher einen nicht-fluoreszierenden Komplex bilden (statisches Quenchen) [343].

Der Energieübergang vom angeregten Zustand eines Donors (Fluorophor) auf einen Akzeptor (Quencher) ist auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen. Die Übergangsrate ist eine Funktion der Überlappung der beteiligten Energieniveaus von Donor und Akzeptor, der Orientierung der Dipole und des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor. Die Übergangsrate  $k_q$  kann mit Hilfe der Gleichung 45 berechnet werden.

**Gleichung 45** 
$$k_q = \frac{1}{\tau_0 \cdot \left(\frac{R_0}{r}\right)^6}$$

$\tau_0$ : Lebensdauer in Abwesenheit eines Quenchers

$r$ : Abstand zwischen Fluorophor und Quencher

$R_0$ : Radius bei dem die Effizienz des Energietransfers 50 % beträgt (Försterradius)

Der Försterradius ist eine Funktion der Dipolorientierung ( $\kappa^2$ ), des Brechungsindex des Lösungsmittels ( $n$ ) und der Quantenausbeute des Donors in Abwesenheit des Akzeptors ( $\Phi_d$ ) (Gleichung 46) [344].

**Gleichung 46** 
$$R_0 = 9,79 \cdot 10^3 (\kappa^2 \cdot n^{-4} \cdot \Phi_d J)^{\frac{1}{6}}$$

$J$  ist das Integral für die Überlappung der Emission des Donors und Absorption des Akzeptors (Gleichung 47).

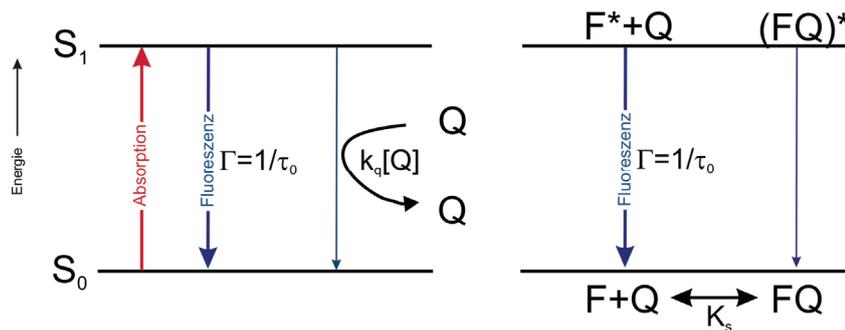
**Gleichung 47** 
$$J = \int F_d(\lambda) \cdot \varepsilon_a(\lambda) \cdot \lambda^4 \cdot d\lambda$$

$F_d$ : normalisierte Fluoreszenzintensität des Donors

$\varepsilon_a$ : Extinktionskoeffizient des Akzeptors

Aus Gleichung 45 bis Gleichung 47 können durch Messung von Energieübergangsraten Abstände zwischen emittierendem Ion und Quencher bis zu 50 Å ermittelt werden [345, 346].

In Abwesenheit eines Quenchers wird das Fluorophor von seinem Grundzustand ( $S_0$  in Abbildung 25, links) in den angeregten Zustand ( $S_1$ ) durch Absorption überführt und relaxiert mit der Abklingkonstante  $\Gamma = 1/\tau_0$  ( $\tau_0$ : mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes) unter Fluoreszenzemission wieder in den Grundzustand. Beim dynamischen Quenchen hingegen wird das angeregte Fluorophor durch teilweisen Energieaustausch mit dem Quencher  $Q$  in  $S_0$  überführt.



**Abbildung 25.** Schematische Darstellung des dynamischen Quenchprozesses (links) und des statischen Quenchprozesses (rechts) [343].

Diese Art von Relaxation ist strahlungslos und wird durch die Übergangsrate  $k_q[Q]$  beschrieben ( $k_q$ : bimolekulare Quenchkonstante,  $[Q]$ : Konzentration des Quenchers). Der dynamische Quenchprozess lässt sich durch die Stern-Volmer-Gleichung mathematisch beschreiben (Gleichung 48).

**Gleichung 48** 
$$\frac{F_0}{F_q} = 1 + k_q \cdot \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q]$$

$F_0, F_q$ : Fluoreszenzintensitäten in Abwesenheit bzw. Gegenwart eines Quenchers

$K_D$ : Stern-Volmer-Quenchkonstante

Die strahlungslose Depopulation des angeregten Zustandes ist demzufolge mit einem Rückgang der Quantenausbeute verknüpft. Das Verhältnis der mittleren Lebensdauern für die Re-

laxation in Abwesenheit bzw. in Gegenwart eines Quenchers wird ebenfalls mit der Stern-Volmer-Gleichung ausgedrückt (Gleichung 49).

**Gleichung 49** 
$$\frac{\tau_0}{\tau_q} = 1 + K_D[Q]$$

Die Verkürzung der Lebensdauer ist also auf das Quenchen als zusätzlichen Zerfallsprozess, der die Depopulation des angeregten Zustandes bedingt, zurückzuführen. Aus Gleichung 48 und Gleichung 49 wird Gleichung 50 hergeleitet.

**Gleichung 50** 
$$\frac{F_0}{F_q} = \frac{\tau_0}{\tau_q}$$

Die Untersuchung von dynamischen Quenchprozessen lässt demnach eine Aussage über die Anzahl quenchender Liganden um das Fluorophor zu.

In Abbildung 25 (rechts) ist der Vorgang des statischen Quenchens schematisch dargestellt. Das Fluorophor F wird im unkomplexierten Zustand zur Fluoreszenzemission mit der Abklingkonstante  $\Gamma = 1/\tau_0$  angeregt. Der Fluorophor-Quencher-Komplex fluoresziert nicht. Die Stabilitätskonstante  $K_S$  beschreibt die Bildung des Komplexes. Der statische Quenchprozess kann ebenfalls mit der Stern-Volmer-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 51). Statt der Quenchkonstante  $K_D$  für dynamisches Quenchen tritt jedoch die Stabilitätskonstante  $K_S$  auf.

**Gleichung 51** 
$$\frac{F_0}{F_q} = 1 + K_S[Q]$$

Das statische Quenchen hat einen Einfluss auf die Fluoreszenzintensität durch Reduktion der Fluorophorenanzahl infolge der Komplexbildung mit einem Quencher. Die Fluoreszenzlebensdauer wird jedoch nicht beeinflusst, da das Quenchen auf den Fluorophor im Grundzustand wirkt und der angeregte Fluorophor hiervon unbeeinflusst ist.

Für einen großen Anteil an strahlungsloser Relaxation kann der Energietransfer vom angeregten f-Zustand des Actinidions auf vibronische Schwingungszustände von koordinierenden Liganden, wie z. B. Wassermoleküle, verantwortlich sein oder aber durch Sorption an eine Mineralphase, in deren Kristallgitter quenchende Metallionen, wie z. B.  $\text{Fe}^{3+}$  eingebaut sind [340, 347].

### Quencheinfluss von H<sub>2</sub>O

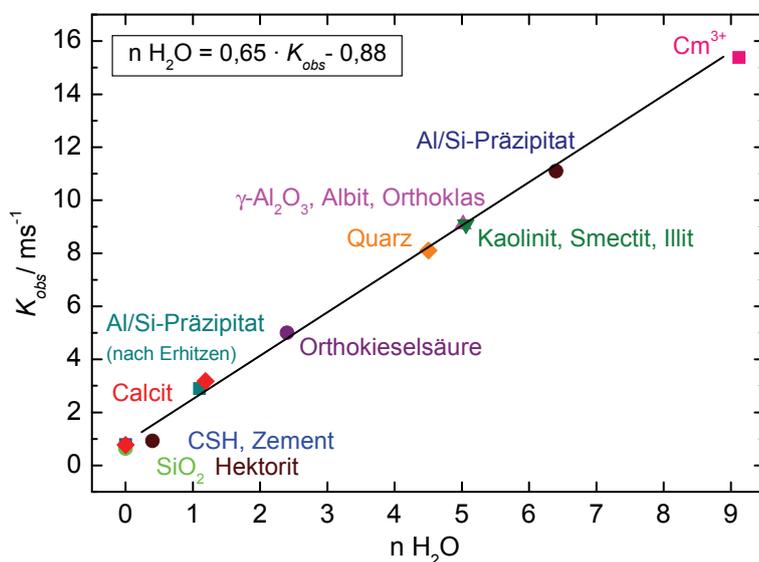
Die gemessene Fluoreszenzlebensdauer des angeregten  $\text{Cm}^{3+}$ -Aquoions in H<sub>2</sub>O zwischen 64 bis 68  $\mu\text{s}$  [49, 69, 324, 348-351] entspricht nicht der nach der Judd-Ofelt-Theorie berechneten maximalen ungequenchten Lebensdauer von  $1,3 \pm 0,1$  ms des angeregten Zustandes [319, 324, 333, 334, 352, 353]. Die Quantenausbeute ist demnach durch strahlungslo-

se Übergänge reduziert. Die 4. bzw. 5. Oberschwingung von Wassermolekülen ist in der Lage elektronische Energie aus dem angeregten Zustand aufzunehmen (Abbildung 22) [354]. Daher wirken insbesondere Wassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre mit ihrer hohen Schwingungsenergie von  $\nu_1 = 3405 \text{ cm}^{-1}$  stark quenchend und verkürzen so die Fluoreszenz-emissionslebensdauer. Gleichzeitig verlängert sich diese bei Verlust von koordinierenden Wassermolekülen, wie z. B. beim Austausch mit anderen nicht- oder weniger quenchenden Liganden (Kap. 2.3.3). Als Vereinfachung lässt sich aufgrund der Abstandsabhängigkeit von der Quenchaktivität annehmen, dass der Einfluss der Liganden der zweiten Koordinationsschale vernachlässigbar ist [340].

Auf der Grundlage der Arbeiten von Horrocks & Sudnick (1979) haben Kimura & Choppin (1994) und Kimura et al. (1996) einen linearen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Wassermoleküle bzw. Hydroxylgruppen in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) und der experimentell beobachteten Fluoreszenzzerfallsrate ( $K_{obs}$ ) definiert, der durch aktuelle Daten von Kimura et al. (2001) modifiziert wurde [340, 349, 355, 356]. Demnach entspricht  $K_{obs}$  dem Kehrwert der Lebensdauer ( $1/\tau [\text{ms}^{-1}]$ ). Für Cm(III) in wässriger Lösung wurde die empirische Gleichung 52 aufgestellt und in der vorliegenden Arbeit zur Berechnung herangezogen.

**Gleichung 52** 
$$nH_2O = 0,65 \cdot K_{obs} - 0,88$$

Die TRLFS ist deshalb geeignet, die verschiedenen Sorptionsmechanismen anhand einer unterschiedlich vollständigen Hydrathülle des Cm(III) zu identifizieren. In Abbildung 26 ist der lineare Zusammenhang zwischen den gemessenen Quenchraten und der Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III) an unterschiedlichen Festphasen sorbiert dargestellt.



**Abbildung 26.** Korrelation zwischen gemessenen Quenchraten und der Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre verschiedener Cm(III)-Spezies [73, 220, 231, 240, 357-364].

Eine Wassermolekülanzahl  $n = 9$  (Hydrathülle komplett [44, 350, 365]) entspricht dabei der des Cm(III)-Aquoions oder der durch Outer-sphere-Sorption (Kap. 2.3.2), bei  $n = 1$  bis 8 liegt eine Inner-sphere-Komplexbildung vor (Kap. 2.3.3) und bei einem vollständigen Verlust der Hydrathülle ( $n = 0$ ) ist davon auszugehen, dass das Cm(III) in die Kristallstruktur des jeweiligen Feststoffes eingebaut wurde.

#### Quencheinfluss von D<sub>2</sub>O

Die Quantenausbeute wird von der Schwingungsfrequenz des Liganden in direkter Koordination des Curiums beeinflusst. Wird im wässrigen System H<sub>2</sub>O gegen D<sub>2</sub>O ausgetauscht, so verändert sich die elektronische Struktur von Cm(III) nicht. Somit ist der Einfluss des Liganden auf die Relaxation direkt messbar. Beim Übergang von H<sub>2</sub>O auf D<sub>2</sub>O nimmt die Schwingungsfrequenz der Streckschwingung von  $\nu_l(\text{OH}) = 3405 \text{ cm}^{-1}$  auf  $\nu_l(\text{OD}) = 2520 \text{ cm}^{-1}$  ab. Mit der Abnahme der Schwingungsfrequenz nimmt auch die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Relaxation ab, da zur Überbrückung der Energielücke zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand ( $\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$  [334]) eine höhere Oberschwingung (6. Oberschwingung) notwendig ist [366]. Die Lebensdauer, die im H<sub>2</sub>O-System im  $\mu\text{s}$ -Bereich liegt, steigt in D<sub>2</sub>O auf Werte von 0,94 bis 1,37 ms an und nähert sich somit der nach der Judd-Ofelt-Theorie berechneten maximalen ungequenchten Lebensdauer von  $1,3 \pm 0,1 \text{ ms}$  des angeregten Cm<sup>3+</sup>-Aquoions [69, 319, 324, 333, 349, 350, 352, 353, 356]. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit Quencheinflüsse von D<sub>2</sub>O als vernachlässigbar behandelt.

#### Quencheinfluss von Eisen

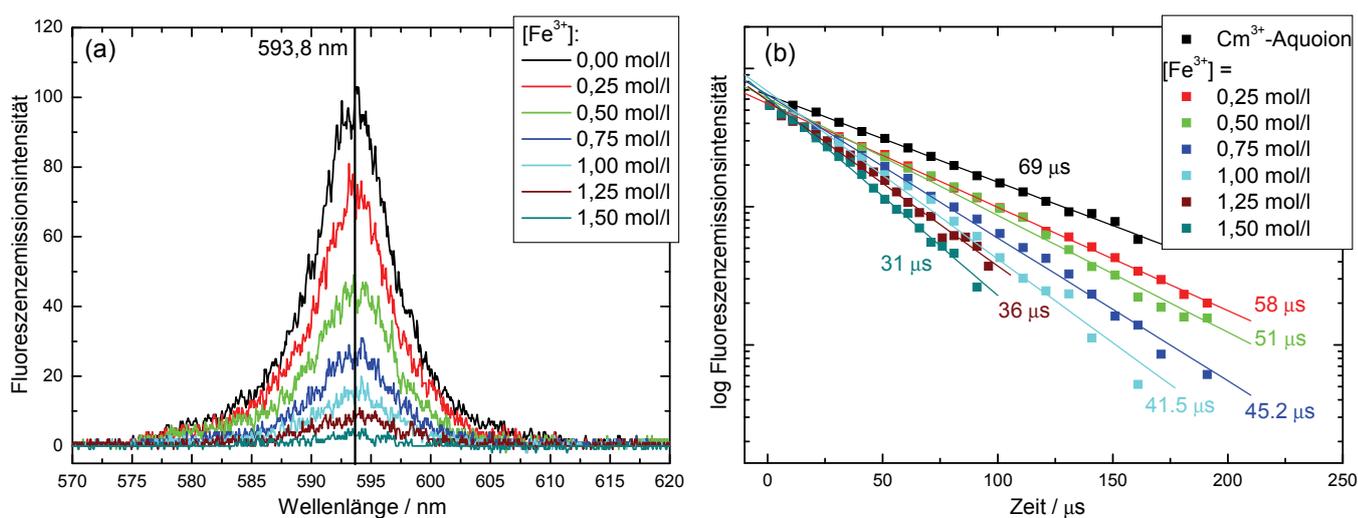
Neben Eisen sind auch andere Schwermetalle, wie z. B. Cu, Cr, Co, Mn, Zn, Cd, Ni oder Pb für ihren Quencheinfluss auf die Fluoreszenzemission von Lanthaniden und Actiniden infolge des Energietransfers auf die niedriger liegenden Niveaus der Schwermetalle bekannt [302, 304, 367, 368]. Insbesondere in Gegenwart von Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> oder Cu<sup>2+/+</sup> sind die Fluoreszenz-emissionsintensität sowie die -lebensdauer erheblich verringert.

Aus den TRLFS-Ergebnissen, die im Rahmen von Sorptionsuntersuchungen an Montmorilloniten mit Eu(III) gemacht wurden, wurden verkürzte Lebensdauern und verringerte Fluoreszenz-emissionsintensitäten beobachtet [215, 235, 369]. Das dreiwertige Eisen befindet sich dabei durch Substitution von Al<sup>3+</sup> in der Oktaederschicht der Montmorillonite (Kap. 2.2.1.2). Eu(III) gilt als nicht-radioaktives chemisches Homolog zum dreiwertigen Curium (Kap. 2.1.1.1) und zeigt ebenfalls eine Fluoreszenzemission. Als Aquoion ist es ebenso von neun Wassermolekülen in der ersten Hydratationshülle umgeben, die die Eu(III)-Fluores-

zenzmissionslebensdauer auf  $110 \pm 6 \mu\text{s}$  quenchen [330, 340]. Bei einer Outer-sphere-Sorption bei pH 3 bis 4,5 und geringer Ionenstärke, bei der die Hydrathülle ebenfalls vollständig mit neun Wassermolekülen besetzt ist, wurden von den anderen Autoren noch geringere gequenchte Lebensdauern zwischen 75 und 85  $\mu\text{s}$  gemessen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die verkürzten Eu(III)-Fluoreszenzmissionslebensdauern hier auf den Quencheinfluss des in die Kristallstruktur der Tone eingebauten Eisens zurückzuführen sind.

Der Quencheinfluss des Eisens auf die Fluoreszenzemission von Cm(III) hingegen ist in der öffentlich zugänglichen Literatur häufig erwähnt, doch selten detailliert beschrieben [231, 360, 362, 370-374]. Rabung et al. (2005) führten TRLFS-Untersuchungen an Cm(III) sorbiert an Montmorillonit und Illit durch und sahen die Ursache für den starken Intensitätsverlust gleichzeitig mit der Bildung von Oberflächenkomplexen in einem nicht-strahlenden Energieübergang vom angeregten Cm(III) auf Fe(III) (im Kristallgitter der Tonminerale) durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [231]. Die bei pH = 12 im Cm(III)/Illit-System beobachtete verkürzte Lebensdauer von  $\sim 77 \mu\text{s}$  wurde auf denselben Effekt zurückgeführt. Unter diesen Bedingungen löst sich der Illit teilweise auf und es bildet sich FeOOH an seiner Oberfläche. Dadurch verkürzt sich der Cm-Fe-Abstand und es resultiert ein verstärktes Quenchen. Ein Zusammenhang zwischen Fe-Gehalt und der Cm(III)-Fluoreszenzmissionsintensität und -lebensdauer konnte ebenfalls dokumentiert werden.

Von Stumpf et al. (unpubl.) wurden Cm(III)-Fluoreszenzmissionsspektren unter Variation der Fe(III)-Konzentration von 0 bis 1,5 mol/l bei pH = 0 mit der TRLFS aufgenommen (Abbildung 27(a)) [375].



**Abbildung 27.** (a) Cm(III)-Fluoreszenzmissionsspektren bei unterschiedlichen Fe(III)-Konzentrationen und (b) zugehörige Fluoreszenzmissionslebensdauern. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Cm}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ , pH = 0,  $I = 1 \text{ mol/l HClO}_4$  [375].

Die Fluoreszenzemissionsintensitätsabnahme mit zunehmender Fe(III)-Konzentration (~96 % bei 1,5 mol/l) wurde nicht auf Lichtabsorptionseffekte zurückgeführt, da die zugehörigen Fluoreszenzemissionslebensdauern (Abbildung 27(b)) ebenfalls eine Abhängigkeit von der Fe(III)-Konzentration zeigen. Zusätzlich zum strahlenden Energieübergang wurde ein strahlenloser Transfer vom Cm(III) als Donor zum Fe(III) als Akzeptor (dynamisches Quenchen) postuliert, der von dem Abstand zwischen diesen beiden und der Konzentration des Quenchers bestimmt wird.

Aufgrund des mathematischen Zusammenhangs zwischen Konzentration und Lebensdauer wurde der Förster-Radius  $R_0$ , bei dem die Effizienz des Energietransfers 50 % beträgt, zwischen Cm(III) und Fe(III) in Lösung auf 9 bzw. 4,5 Å mit Hilfe der Gleichung 46 und Gleichung 47 graphisch bzw. rechnerisch bestimmt [375]. Außerdem wurde bei der Sorption von Cm(III) an kolloidalen Ferrihydrit die Bildung eines nicht-fluoreszierenden Oberflächenkomplexes infolge statischem Quenchen nachgewiesen [375].

### 2.4.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

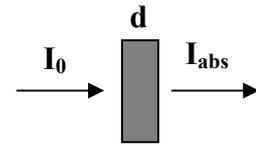
Zur Erzeugung von Synchrotron-Strahlung werden Teilchen (meist Elektronen, aber auch Positronen oder Protonen) auf beinahe Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Diese Teilchen strahlen Energie als stark gebündelte elektromagnetische Wellen tangential zur Flugbahn (Bremsstrahlung) ab. Synchrotron-Strahlung umfasst ein breites Spektrum von 1 bis 106 eV und deckt damit den Infrarotbereich als auch den Bereich harter Röntgenstrahlung (100 – 106 eV) ab. So können mit Röntgenstrahlung energieaufgelöste Experimente, wie EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), durchgeführt werden.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) liefert Informationen über den Oxidationszustand und die Nahordnung eines Elements. Insbesondere die Koordinationschemie (Art der Nachbaratome sowie deren Anzahl und Abstände) und die formale Oxidationsstufe beeinflussen die Feinstruktur des XAFS-Spektrums. Da Röntgenstrahlung eine sehr energiereiche Strahlung ist, findet die Wechselwirkung mit den Elektronen aus den innersten Schalen der Elektronenhülle (K- und L-Schale) statt.

Bei der XAS trifft monochromatische Röntgenstrahlung auf eine Probe, die diese teilweise absorbiert. Die Intensität der Strahlung wird vor und nach dem Durchdringen der Probe in Abhängigkeit von der Strahlenenergie  $E$  gemessen. Die Absorption ist durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben (Gleichung 53). Bei sukzessiver Erhöhung der Energie durchläuft der Strahl die Röntgenabsorptionskanten der Elemente in einer Probe. Das XAS-Prinzip

beruht auf der Messung der Variation der Extinktion bzw. Absorbanz  $\mu(E)$  des Materials in Abhängigkeit von der Energie  $E$  der einfallenden Röntgenstrahlung.

**Gleichung 53**  $\lg \frac{I_0}{I_{abs}} = \varepsilon \cdot c \cdot d = \mu(E) \quad I_{abs}(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E)}$



$\varepsilon$ : Absorptions-/Extinktionskoeffizient [l/mol·cm]

$c$ : Konzentration der absorbierenden Teilchen [mol/l]

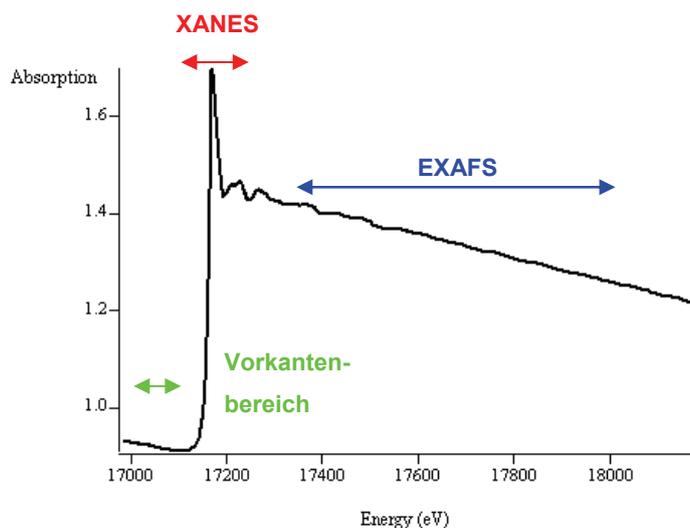
$d$ : Dicke der Probe [cm]

Dabei setzt sich die Absorbanz  $\mu(E)$  aus der Absorbanz eines isolierten Atoms  $\mu_0(E)$  und dem EXAFS-Signal  $\chi$  zusammen (Gleichung 54).

**Gleichung 54** 
$$\chi = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu(E)}$$

$\mu_0(E)$  sinkt mit steigender Strahlenergie, an der Absorptionskante ( $E_0$ ) nimmt die Absorption jedoch sprunghaft zu, um dann zunehmend abzufallen bis die Bindungsenergie der nächsten Schale erreicht wird. Das Absorptionsspektrum wird dabei in drei Bereiche unterteilt (Abbildung 28):

- Vorkantenbereich
- XANES (*X-Ray Absorption Near-Edge Structure* bzw. Kantennaher-Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Bereich, Absorptionskante)
- EXAFS (Kantenferner-Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Bereich, erstreckt sich oberhalb der Absorptionskante)



**Abbildung 28.** Absorptionsspektrum mit Vorkanten-, XANES- (mit Absorptionskante) und EXAFS-Bereich.

Der XANES-Bereich wird von Übergängen der kernnahen Elektronen in die niedrigsten unbesetzten oder nur teilweise besetzten Niveaus bestimmt. Aus dem XANES-Spektrum lassen sich durch Vergleich mit Referenzspektren und mit Hilfe theoretischer Berechnungen Informationen über die Valenz und Koordinationsgeometrie absorbierender Atome erhalten. Der EXAFS-Bereich besteht aus langwelligen ausgedehnten Schwingungen, die von Einzelstreuprozessen erzeugt werden.

Wenn die Energie der Strahlung und die Bindungsenergie eines Elektrons übereinstimmen, wird das Elektron aus der Schale der Elektronenhülle herausgeschlagen und die dazu benötigte Energie der Strahlung absorbiert (Abbildung 29). Die Lage von  $E_0$  ist elementspezifisch und hängt darüber hinaus vom Energieniveau ab, aus dem das Photoelektron angeregt wurde. Die Energielagen der Absorptionskanten sind exakt bestimmt und in den sog. *Master-tables* aufgelistet [376].

Die Photonenwelle eines Elektrons, das ins Kontinuum angeregt wurde, kann mit einer Wellenlänge  $\lambda$  (Gleichung 55) beschrieben werden.

**Gleichung 55** 
$$\lambda = \frac{2\pi}{k}$$

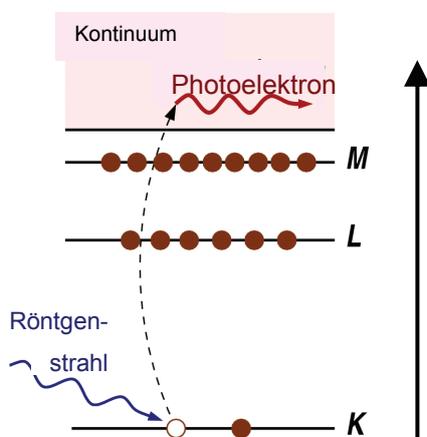
Die Energie  $E_{phot}$  des Photoelektrons mit einer kinetischen Energie ( $E_{kin} = E_{phot} - E_0$ ) ist gemäß Gleichung 56 mit dem Wellenvektor  $k$  des Photoelektrons verbunden.

**Gleichung 56** 
$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{phot} - E_0)}$$

$m$ : Masse des Elektrons

$\hbar$ : reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

$E_0$ : Bindungsenergie der Photoelektronen ( $\sim$ Kantenlage)



**Abbildung 29.** Photoelektrischer Effekt, bei dem ein Röntgenstrahl absorbiert wird und ein kernnahes Elektron aus dem Atom herausgeschlagen wird [377].

Mit den Nachbaratomen kommt es zu Rückstreuprozessen, die Rückstreuwellen erzeugen. Die daraus resultierenden Interferenzerscheinungen erzeugen im Absorptionsspektrum  $\mu(E)$

zusätzliche Feinstrukturen in Form sinusförmiger Oszillationen, das EXAFS-Signal  $\chi(E)$ . Aus der Frequenz und Amplitude eines von  $\mu_0$  isolierten EXAFS-Signals lassen sich Informationen über den Abstand ( $< 5 - 6 \text{ \AA}$ ), Art und Anzahl der rückstreuenden Atome erhalten.

## 3 Materialien, Methoden und Modellierung

### 3.1 Materialien

Die für die Sorptionsuntersuchungen verwendeten Tone und Tongesteine, sonstigen Materialien sowie untersuchten Actiniden und Lanthaniden werden im folgenden Kapitel vorgestellt. Die durchschnittliche Mineralzusammensetzung sowie die physikochemischen Haupteigenschaften der natürlichen Tone und Tongesteine, wie z. B. Mikrostruktur, spezifische Oberfläche und Oberflächenladung sowie Kationenaustauschkapazität, sind in der zugänglichen Literatur beschrieben. Abweichungen bei der Mineralogie oder anderen Eigenschaften der tatsächlich untersuchten Tonproben von denen in der Literatur angegebenen sind wahrscheinlich, werden aber als geringfügig und nicht relevant für die Schlussfolgerungen der vorliegenden Arbeit angesehen. Deshalb wurde auf eine aufwändige eigene Untersuchung der Tone und Tongesteine verzichtet und auf die in der Literatur aufgeführten Daten zurückgegriffen. Es wurden einige Standardmethoden, wie XRD, REM, Thermogravimetrie u. a., zur genaueren Charakterisierung von bestimmten Tonproben angewendet. Insbesondere wurde der Calcit/Carbonat-Gehalt der natürlichen Tongesteine analysiert.

Die für die Untersuchung der Cm(III)/Ton-Outer-sphere-Sorption verwendeten Tone wurden hinsichtlich mineralogischer Zusammensetzung, Kationenaustauschkapazität und spezifischer Oberfläche von Mitarbeitern des LES (Labor für Endlagersicherheit am Paul Scherrer Institut (PSI), Schweiz) charakterisiert.

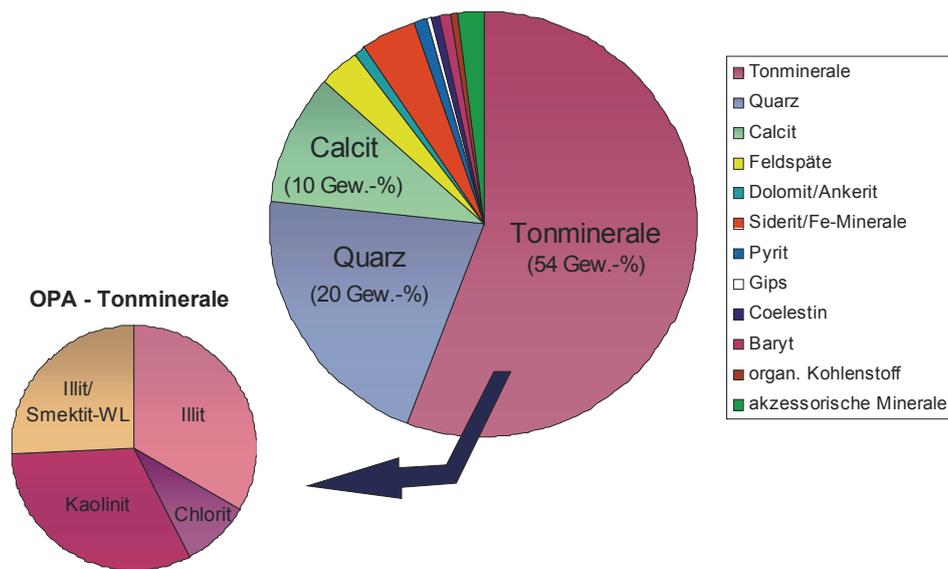
#### 3.1.1 Natürliche Tone und Tongesteine

Als natürliche Tongesteine wurden Opalinuston (OPA) aus der Schweiz und der Tonstein des Callovo-Oxfordian (COx) aus Frankreich untersucht, wobei Letzterer in der Literatur teilweise auch als Bure-Ton (frz. *Argilites de Bure*) benannt wird.

##### 3.1.1.1 Opalinuston (OPA)

Die Formation des Opalinustons wird von der NAGRA (Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle) als potenzielles Wirtsgestein für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle in der Schweiz untersucht [378]. Der Opalinuston wurde vor ca. 180 Millionen Jahren zu Zeiten des Doggers als marines Sediment bestehend aus kontinentalen Verwitterungs- und Erosionsprodukten in einer großräumig nur wenig variablen Fazies über weite

Bereiche der Nord-Schweiz sowie Süddeutschland abgelagert. Aus diesem Grund zeigt die mineralogische Zusammensetzung nur eine geringe laterale Variabilität und eine schwache Zunahme des Tonmineralgehalts mit der Tiefe im regionalen Maßstab [379]. Im mm- bis cm-Maßstab kann die räumliche Heterogenität allerdings beträchtlich sein (z. B. Wechsel von Ton- und Silt/Sandsteinlagen). Deshalb ist die Schichtung das dominante Strukturelement des Opalinustons und eine wichtige Ursache der Anisotropie der verschiedenen Gesteinseigenschaften (z. B. unterschiedliche Diffusionskoeffizienten parallel und senkrecht zur Schichtung) [380]. In dieser Arbeit wurden die Opalinuston-Proben BEZ E24/2 verwendet, die aus der Explorationsbohrung in der Gemeinde Benken aus dem Zürcher Weinland stammen. Der Opalinuston einschließlich der überlagernden Murchisonae-Schichten, die hier in gleicher Ausbildung vorliegen, wurde in einer Mächtigkeit von 113 m erbohrt. Das Gestein setzt sich hauptsächlich aus Tonmineralen, Quarz und Calcit (Abbildung 30 und Abbildung 31, links) sowie Siderit, Pyrit (Abbildung 31, rechts) und Feldspäten zusammen, wobei Siderit und Pyrit zu den diagenetischen Neubildungen zählen.

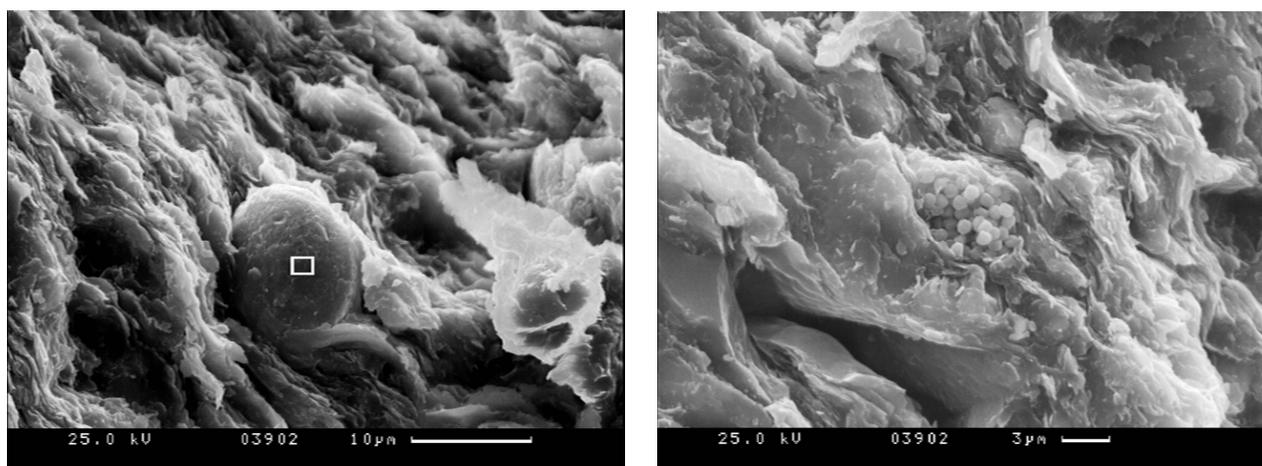


**Abbildung 30.** Zusammensetzung der Mineralogie und der Tonmineralfraktion des Opalinustons gemäß [378] (Tabelle 12). Als Calcit-Gehalt wurde der durch eigene thermogravimetrische Messungen ermittelte Wert von 10 Gew.-% verwendet.

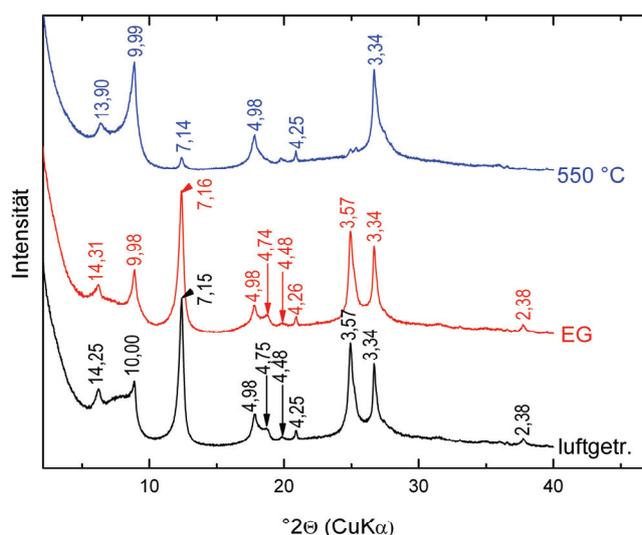
Mittels REM wurden außerdem Zirkon ( $ZrSiO_4$ ), Hämatit ( $Fe_2O_3$ ), Sphalerit ( $ZnS$ ), Rutil ( $TiO_2$ ) und Apatit ( $Ca_5[(PO_4)_3(OH, F, Cl)]$ ) als akzessorische Minerale erkannt. Mittels Röntgendiffraktometrie konnten die Hauptmineralphasen des OPA ebenfalls identifiziert werden (Abbildung 32). Die durchschnittliche mineralogische Zusammensetzung des Opalinustons, der in der Bohrung Benken erbohrt wurde, ist in Tabelle 12 aufgeführt. Demnach beträgt der Calcit-Gehalt ca.  $16 \pm 10$  Gew.-%. Eigene Thermogravimetrie-Messungen an der verwendete-

ten Probe ergaben eine Calcit-Konzentration von 8 bis 10 Gew.-%. Die Berechnung des Calcit-Gehalts aus der Konzentration gelösten  $\text{Ca}^{2+}$  einer Probe bei pH 2,8 ergab ~6 Gew.-%, sofern sämtliches Calcium dem Mineral Calcit und nicht anderen Mineralphasen zugeschlagen wird. Die Calcit-Fraktion wird entweder von marinen Carbonaten (calcitische Muscheln und andere Bioklasten) oder diagenetisch neu gebildetem Calcit-Zement gebildet.

Die Tonmineralfraktion des OPA setzt sich hauptsächlich aus Kaolinit, Illit sowie Illit/Smectit-Wechselagerungen zusammen (Abbildung 30). Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) wird in der Literatur zwischen 0,4 und 0,6 Gew.-% angegeben (Tabelle 12) [378, 381].



**Abbildung 31.** REM-Aufnahmen des OPA. Im Bild links abgerundeter Calcit-Kristall umgeben von blättchenförmigen Tonmineralen, im Bild rechts Pyrit-Ansammlung als diagenetische Neubildung.



**Abbildung 32.** Röntgendiffraktogramm des OPA des Bohrkerns BEZ A24/2 (schwarz: luftgetrocknet, rot: mit Ethylenglycol behandelt, blau: erhitzt auf 550 °C, Zahlenwerte in [Å]; aufgenommen von D. Bartier, Muséum National Histoire Naturelle Paris). Identifiziert wurden die Mineralphasen: Kaolinit, Chlorit, Illit, Muskovit, I/S-Wechselagerung, Orthoklas, Albit, Anorthit, Quarz, Fe-Mineraie.

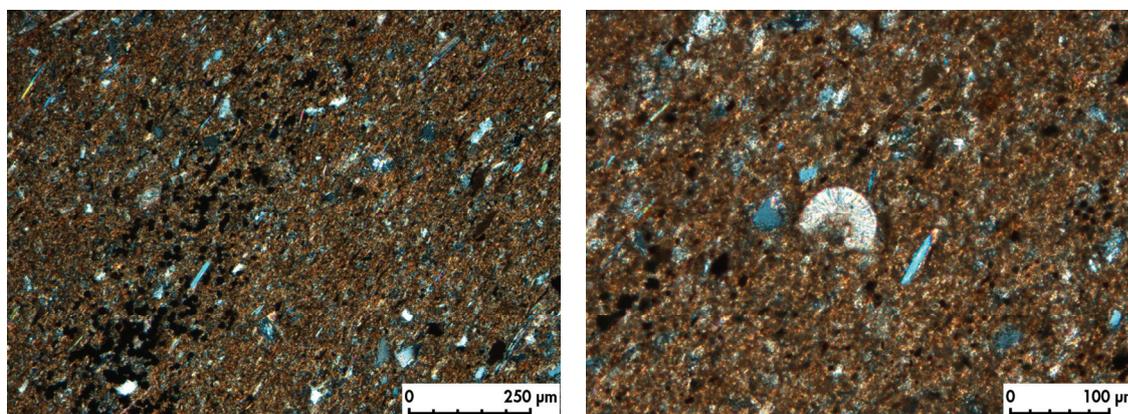
Gips-Mineraie wurden ebenfalls identifiziert und sind hauptsächlich an die Auflockerungszone (EDZ = *excavation damaged/disturbed zone*) gebunden. Sie weisen auf eine Oxidation des Pyrits hin. In den Dünnschliffbildern in Abbildung 33 sind Komponenten in Grobsilt-korngröße erkennbar, die in einer rötlichen Matrix aus Tonmineralen lagig angeordnet sind

(Verhältnis Komponenten zu Matrix = 1 : 4). Die Komponenten bestehen u. a. aus Quarz (75 Vol.-% der gesamten Komponenten), Hellglimmern (5 Vol.-%), organischem Material (5 Vol.-%) und Bioklasten (15 Vol.-%). Opake rundliche Mineralkörner sind diagenetisch gebildete Sulfide. Diese treten sowohl in lagiger Anordnung als auch als himbeerartige Aggregate auf, welche typisch für Pyrit-Framboide sind.

Minerale	OPA [Gew.-%]	COx [Gew.-%]
Calcit	16,0 ± 10,0	20,0 ± 4,0
Dolomit/Ankerit	1,0 ± 0,4	4,0 ± 2,0
Siderit/Fe-Minerale	4,0 ± 2,4	1,9 ± 0,8
Quarz	20,0 ± 5,0	22,0 – 35,0
Albit	1,0 ± 0,3	1,0 ± 0,1
Kalifeldspat	2,0 ± 1,0	2,0 ± 0,1
Pyrit	1,1 ± 1,0	0,7 ± 0,2
Illit	18,0 ± 6,0	8,0 ± 1,0
Smectit	<	6,0 ± 1,0
Illit/Smectit Wechsellagerung	14,0 ± 4,0	28,0 ± 2,0
Kaolinit	17,0 ± 6,0	≤ 1,0
Chlorit	5,0 ± 2,0	0,4 ± 0,1
organischer Kohlenstoff	0,6 ± 0,3	1,31 ± 0,3

**Tabelle 12.** Durchschnittliche mineralogische Zusammensetzung des Opalinustons OPA von Benken/Schweiz (einschließlich Murchisonae-Schichten) [378] und des Callovo-Oxfordian Tons COx von Bure/Frankreich (Tonmineralfraktion (< 2 µm) und C<sub>org</sub>: [382], restliche Mineralgehalte: [383, 384]).

<: unterhalb der Nachweisgrenze



**Abbildung 33.** Dünnschliffbilder der OPA-Proben des Bohrkerns BEZ A24/2 (rötliche Matrix: Tonminerale, dunkelgrau: Quarz, perlmuttfarben: Calcit, schwarz: Sulfide (Pyrit), im Zentrum des rechten Bildes: Bioklast, evtl. Stück eines Echinodermenstachels; angefertigt von C. Fischer, Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen).

In den XPS-Übersichtsspektren wurde kein Schwefel gefunden, da der Flächenanteil der Pyritpartikel offenbar zu gering ist. Das identifizierte Fe(II) befindet sich möglicherweise in der Kristallstruktur der Tonminerale. Gemäß der XPS-Messungen beträgt die Eisenkonzentration 1,42 bis  $1,49 \pm 0,3$  Atom-%. Laut NAGRA (2002) tritt jedoch reduziertes Fe(II) vor allem in den Carbonaten Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) und Ankerit ( $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ) sowie in Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) auf, während

oxidiertes Fe(III) in situ ausschließlich in den wenig reaktiven Silikaten, insbesondere Chlorit, vorkommt [378]. Durch Säureextraktion wurde von Lauber et al. (2000) die Auflösung der Carbonate (Calcit, Dolomit und Siderit) und teilweise die der Tonminerale in vergleichbaren Opalinustonproben aus dem Felslabor Mont Terri und die Freisetzung von Ca, Mg und Fe erreicht [192]. Bei einem pH ~0,5 wurden 2,5 Gew.-% Fe extrahiert, was mit ca. 5 Gew.-% Siderit korrespondiert – sofern sämtliches Eisen von diesem Mineral stammt. Der Eisengehalt, der von den im Opalinuston vorkommenden Eisenoxiden extrahiert wurde, wird mit nur ca. 0,29 Gew.-% angegeben. Die gesamte Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration beträgt laut Taubald et al. (2000) 4,8 Gew.-% [385].

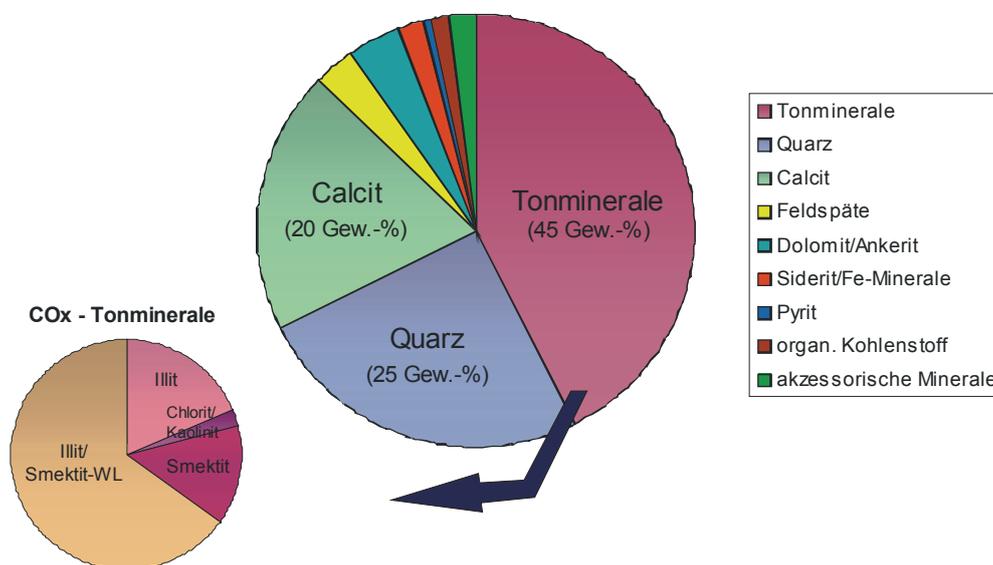
Der pH-Wert des Porenwassers liegt bei 7,25 [378]. Außerdem wird in der Literatur eine Kationenaustauschkapazität zwischen 106 meq/kg [378] und 121 meq/kg [192] angegeben. Die mit der EGME-Methode ermittelte gesamte Oberfläche einschließlich der Zwischenschichten beträgt etwa 94 m<sup>2</sup>/g, während die äußere spezifische Oberfläche (BET) nur ca. 28 m<sup>2</sup>/g ausmacht [378]. Eigene BET-Messungen ergaben 32 m<sup>2</sup>/g und liegen demnach im Bereich des in der Literatur angegebenen Wertes.

### 3.1.1.2 Callovo-Oxfordian Ton (COx)

Die französische nationale Organisation für das Management radioaktiver Abfälle (*Agence Nationale de Gestion des Déchets Radioactifs* – ANDRA) hat ein Untertagelabor in der Gemeinde Bure in den Meuse und Haute-Marne Departementen im östlichen Teil des Pariser Beckens im Nordosten Frankreichs errichtet, um die Einlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen zu untersuchen [386]. Der Hauptstollen des Untertagelabors befindet sich in einer Tiefe von ungefähr 490 m innerhalb der Tone des Callovo-Oxfordian (oberer Jura), die in Frankreich als Wirtsgestein für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle in Erwägung gezogen werden. Die für diese Arbeit verwendete Tonprobe „490“ stammt aus der Bohrung EST104, die in den Jahren 1995 - 1996 im Vorfeld des Auffahrens des ANDRA-Untertagelabors bei Bure niedergebracht wurde, um die vertikale Verteilung von geomechanischen und geochemischen Eigenschaften des COx zu charakterisieren [386]. Die Tone des Callovo-Oxfordian befinden sich hier in einer Tiefe zwischen 422 und 552 m unter Geländeoberkante (u. GOK), wobei die Probe 490 dem Bohrkern bei einer Tiefe von ca. 490 m u. GOK entnommen wurde.

Der Callovo-Oxfordian Ton ist ein kompaktiertes Tongestein und wurde vor ca. 160 Millionen Jahren abgelagert. Die Abfolge ist in den unteren 2/3 toniger und wird allmählich siltiger, während der Kalkgehalt zum Top hin sukzessive zunimmt [387]. Verschiedene Untersuchun-

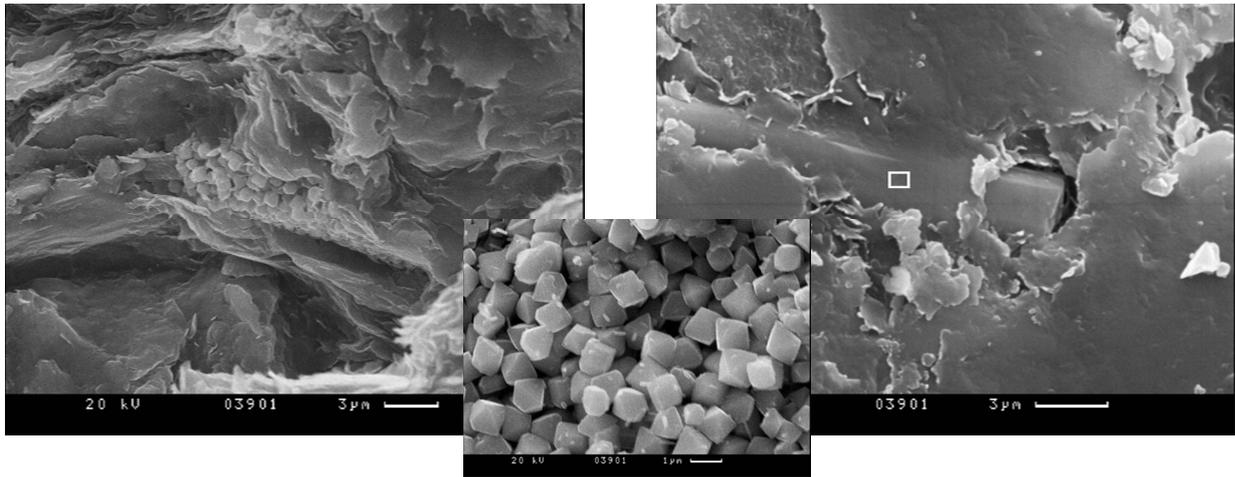
gen haben gezeigt, dass die sedimentäre Abfolge überwiegend aus Tonmineralen, Calcit und Quarz als auch untergeordnet aus Dolomit und Feldspäten zusammengesetzt ist (Abbildung 34) [383, 384, 388-390]. Mit Hilfe eigener REM-Untersuchungen wurden außerdem Anhydrit/Gips, Pyrit, Zirkon sowie Rutil und Coelestin ( $\text{SrSO}_4$ ) als akzessorische Mineralphasen bestimmt (Abbildung 35). Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde die Existenz einer Vielzahl der genannten Minerale bestätigt (Abbildung 36). Thermogravimetrie-Messungen ergaben einen Carbonat-Gehalt von 20 Gew.-%, was mit den Angaben in der Literatur übereinstimmt. Calcit ist hierbei das häufigste Carbonat-Mineral und kommt in idiomorphen Kristallen, als sparitischer sekundärer Zement oder als Fossilfragmente vor [384]. Die Berechnung des Calcit-Gehalts mit Hilfe der Konzentration gelösten  $\text{Ca}^{2+}$  in einer Probe bei pH 3,8 ergab  $\sim 17.3$  Gew.-%. Es wurde dabei davon ausgegangen, dass das gesamte Calcium aus dem Calcit stammt. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) für die Probe 490 aus dem Bohrloch EST104 wurde von Claret et al. (2002) mit  $\sim 1,31$  Gew.-% angegeben [382]. Die durchschnittliche mineralogische Zusammensetzung des Bure-Tons ist in Tabelle 12 aufgeführt. Demnach setzt sich die Tonmineralfraktion zu ca.  $2/3$  aus Illit/Smectit-Wechsellagerungen sowie  $1/3$  aus Illit und Smectit zusammen. Kaolinit und Chlorit sind in der Probe 490 im Gegensatz zum OPA kaum vorhanden.



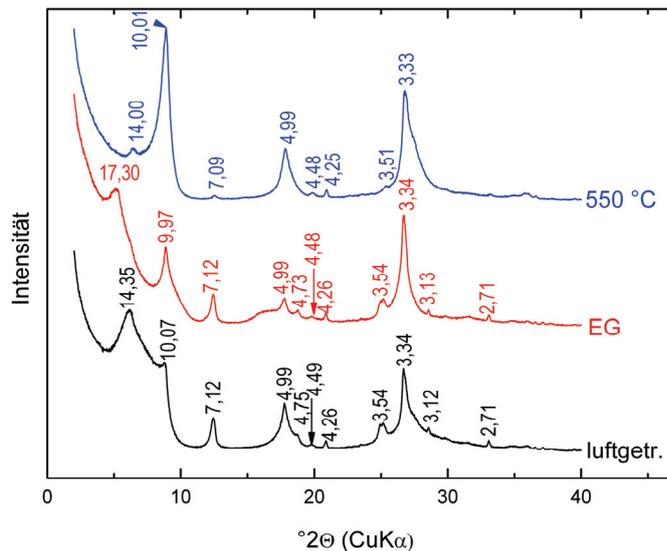
**Abbildung 34.** Zusammensetzung der Mineralogie und der Tonmineralfraktion des Callovo-Oxfordian Tons gemäß [382-384] (Tabelle 12).

Für die Beurteilung der Radionuklidmobilität im Endlager ist auch eine Charakterisierung des Porenwassers notwendig. Da die Gewinnung von Porenwasser jedoch aufgrund des sehr geringen Porenwassergehalts und dessen starker Wechselwirkung mit den Tonmineralen extrem schwierig ist, muss die Zusammensetzung, pH- und  $E_h$ -Wert des Porenwassers abgeschätzt

werden. Die Modellierung des Porenwassers des COx ergab pH-Werte zwischen 7 und 7,28 sowie eine Ionenstärke von ca. 0,1 mol/l [387]. Die  $\text{Na}^+$ -Konzentration ist dabei doppelt so hoch wie die des  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  sowie vierfach so hoch wie die des  $\text{K}^+$ . Die Wässer zeigen eine  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Fazies und einen relativ geringen  $E_h$ -Wert zwischen -176 und -156 mV. In anderen Literaturstellen wird der pH-Wert des Porenwassers mit  $\sim 7,3$  und der  $E_h$ -Wert mit -185 mV angegeben [391, 392].



**Abbildung 35.** REM-Aufnahmen des COx. Im Bild links Pyrit-Ansammlung umgeben von blättchenförmigen Tonmineralen (kleines Bild: Vergrößerung der würfelförmigen Pyrit-Kristalle), im Bild rechts Rutil-Kristall ( $\text{TiO}_2$ ) mit typischem stengelrig-nadeligen Habitus.



**Abbildung 36.** Röntgendiffraktogramm des COx (Probe 490; schwarz: luftgetrocknet, rot: mit Ethylenglycol behandelt, blau: erhitzt auf 550 °C, Zahlenwerte in Å); aufgenommen von D. Bartier, Muséum National Histoire Naturelle Paris). Identifiziert wurden die Mineralphasen: Smectit, Chlorit, Illit, Muskovit, Orthoklas, Albit, Anorthit, Quarz, Calcit, Dolomit, Pyrit, Apatit.

Eigene Messungen zur spezifischen Oberfläche (BET) des Gesteins ergaben  $35 \pm 1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dieser Wert liegt exakt im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte zwischen 33,5 und 36,4  $\text{m}^2/\text{g}$  [384]. Die der  $< 2 \mu\text{m}$  Fraktion soll dabei zwischen 58,9 und 64,8  $\text{m}^2/\text{g}$  (Tiefenbereich ca. 489 bis 493,5 m u. GOK, Bohrloch EST205) [384] bzw.  $\sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$  [393] betragen.

Für die Kationenaustauschkapazität wird in der Literatur ein weit gestreutes Spektrum an Werten angegeben [384], das auf die sehr unterschiedliche Zusammensetzung und den variierenden Gehalt der Tonmineralfraktion innerhalb der gesamten Tonformation zurückzuführen ist. Innerhalb des Tiefenbereichs von 484 bis 496 m u. GOK wurde außerdem in der Bohrung EST104 ein Übergang von unregelmäßigen Illit/Smectit-Wechselagerungen (reich an Smectit) zu regelmäßigen (reich an Illit) festgestellt [394], wobei die in dieser Arbeit verwendete Probe 490 dem oberen Bereich zuzuordnen ist, für die eine Kationenaustauschkapazität (KAK) zwischen 350 und 400 meq/kg genannt wird. Für den unteren Bereich der Sequenz wurde eine KAK von 250 meq/kg bestimmt [394]. Für die  $< 2 \mu\text{m}$  Fraktion der Probe 490 ist eine KAK von  $\sim 310$  bis 330 meq/kg anzunehmen [393].

In den XPS-Übersichtsspektren des COx wurde kein Schwefel gefunden. Der Fe(II)-Gehalt wurde mit  $1,23 \pm 0,2$  Atom-% bestimmt. Als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt werden  $\sim 4,5$  Gew.-% angegeben [384].

#### 3.1.2 Natürliche Smectite

Smectite sind weit verbreitet in Böden bzw. Sedimenten. Auch die Tonmineralfraktion der untersuchten natürlichen Tone OPA und COx enthält unter anderem Montmorillonit, ein Tonmineral der Smectit-Gruppe. Außerdem besteht Bentonit, der als mögliches Verfüllmaterial (geotechnische Barriere) in zukünftigen Endlagern für hochradioaktive Abfälle untersucht wird, hauptsächlich aus Tonmineralen der Smectit-Gruppe. Aufgrund ihrer Quellfähigkeiten bei Kontakt mit Wasser und anderen Lösungen und ihrer Eigenschaft zur Substitution von höherwertigen Kationen durch solche mit geringerer Wertigkeit sowohl in der Tetra- als auch in der Oktaederschicht verbunden mit einem Ladungsdefizit werden Smectite insbesondere im Hinblick auf Sorptionseigenschaften untersucht.

Sorptionsuntersuchungen mit dem Montmorillonit SWy-2 sowie Mischungen aus SWy-2 und Calcit sollen in der vorliegenden Arbeit dem Vergleich der experimentellen Daten aus den Versuchen mit komplexen natürlichen Tongesteinen, wie OPA und COx, mit denen mit einfacher zusammengesetzten Systemen unter gleichen Bedingungen dienen (Kap. 4).

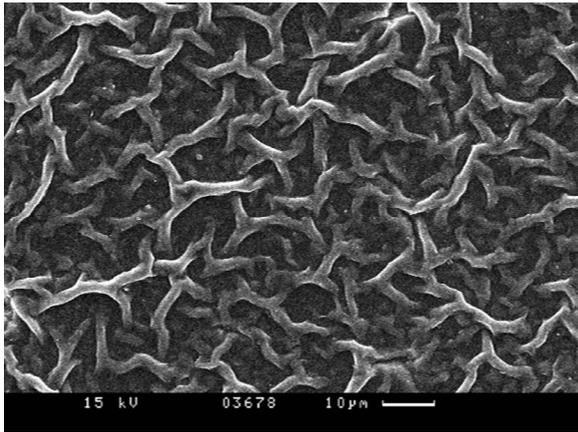
Die Tone SWy-1, Milos, STx wurden von Mitarbeitern des LES (PSI, Schweiz) im bereits aufgereinigten Zustand übergeben und für die Experimente zur Cm(III)/Tonmineral-Outersphere-Komplexierung (Kap. 5) verwendet. Ihre mineralogische und chemische Zusammensetzung sowie die KAK und BET-Oberfläche wurden ebenfalls von Mitarbeitern des LES bestimmt [395].

### 3.1.2.1 „Wyoming“-Bentonit (SWy-1/SWy-2)

In den letzten Jahren wurden die Montmorillonite SWy-1 und SWy-2 hinsichtlich ihres Sorptionsverhaltens von Lanthaniden und Actiniden an die Na- und Ca-Form bereits detailliert untersucht [27, 73, 161, 211, 212, 230, 231, 234, 286, 396, 397]. Der Referenzton SWy-1 bzw. SWy-2 stammt aus Aufschlüssen der Clay Minerals Society an der Universität von Missouri. Der unbehandelte SWy-2 wurde direkt dort angefordert, während das bereits gereinigte und vorbehandelte sowie charakterisierte Probenmaterial SWy-1 ( $< 0,5 \mu\text{m}$  Fraktion) von Mitarbeitern des LES (PSI, Schweiz) geliefert wurde. Die Tone stammen von der Newcastle Formation (lokal bis zu 18 m mächtig [398]) in Crook County, Wyoming (USA), und bildeten sich aus vulkanischer Asche latitischer Zusammensetzung, die während der Kreidezeit ins Meer transportiert wurde [399]. Beide Tonchargen SWy-1/-2 sind in ihren Eigenschaften völlig identisch, deshalb können Angaben zu Eigenschaften in der Literatur für beide gleichwertig angenommen werden.

Der verwendete unverwitterte und unbehandelte SWy-2 war blau-grau. Infolge Verwitterung kann eine Veränderung von Blau über Grün zu Gelb beobachtet werden [398]. Diese Farbveränderungen sind auf die Oxidation des oktaedrisch koordinierten Eisens in der Kristallstruktur zurückzuführen.

SWy-2 wurde vorab in die Na-Form konvertiert und aufgereinigt [231]. Hierfür wurde eine ca. 50 g/l Tonsuspension in 1 mol/l NaCl-Lösung ausgetauscht. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, um sämtliche löslichen Salze und/oder gering löslichen Minerale zu entfernen und um das Tonmineral in die homoionische Na-Form zu überführen. Im Anschluss daran wurde die Suspension wiederholt mit destilliertem MilliQ-Wasser mittels Zentrifugation (Megafuge 2.0R Kendro, Thermo Scientific, 4000 rpm) und Redispersion des Feststoffs gewaschen. Nach jeder Zentrifugation wurde der am Boden des Zentrifugenbehälters angesammelte Debris aus Quarz, Feldspäten, Glimmer, Fe-Oxyhydroxiden usw. verworfen. Danach wurde die Suspension in zuvor ausgekochte Dialyseschläuche (Spectra/Por molecular porous membrane, 30 – 35 Å) gefüllt. Diese wurden im mehrfach ausgetauschten MilliQ-Wasserbad für mehrere Tage dialysiert bis sich die Waschlösung als Chlorid-frei herausgestellt hat, was durch die Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  überprüft wurde. Bei dem Vorhandensein von  $\text{Cl}^-$ -Ionen bildet sich  $\text{AgCl}_2$  als weißer Niederschlag und zeigt an, ob bereits ausreichend gewaschen und das gesamte Chlorid entfernt wurde. Die in den Versuchen verwendete  $< 1 \mu\text{m}$  Fraktion wurde mit Hilfe des Atterberg-Zylinders fraktioniert und mit der Vakuumpumpe (Christ Beta 1-8; Pfeiffer, Ablar) gefriergetrocknet. In Abbildung 37 ist eine REM-Aufnahme des behandelten Na-reichen SWy-2 abgebildet.



**Abbildung 37.** REM-Aufnahme des aufgereinigten Na-SWy-2.

In Tabelle 13 ist die chemische Zusammensetzung von SWy-1 und SWy-2 in Na-Form aufgelistet. Die Unterschiede liegen dabei innerhalb des Messfehlers von ~10 %. Mineralogisch setzt sich die < 0,5 µm Fraktion des SWy-1 aus 97 Gew.-% Smectit bzw. Montmorillonit, je 1 Gew.-% Quarz bzw. Illit, und 0,5 Gew.-% Kaolinit und/oder Chlorit zusammen [395]. Die Gehalte der Minerale Albit, Kalifeldspat, Calcit, Dolomit und Pyrit lagen jeweils unterhalb der Nachweisgrenze. Ferner wurden je 0,1 Gew.-% an anorganischem und organischem Kohlenstoff ermittelt. Der aufgereinigte SWy-2 (< 1 µm) setzt sich hingegen aus ~99 % Montmorillonit/Smectit zusammen. Thermogravimetrische Messungen ergaben einen Carbonat-Gehalt von 0,6 Gew.-%.

	Ca-STx-1 [Gew.-%]	Na-Milos [Gew.-%]	Na-SWy-1 [Gew.-%]	Na-SWy-2 [Gew.-%]	Na-IdP-2 [Gew.-%]
SiO <sub>2</sub>	53,65	54,35	60,10	56,60	48,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,15	18,20	20,66	18,90	20,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86	1,85	4,25	3,80	7,61
MnO	<	<	0,006	0,01	0,05
MgO	2,87	3,12	2,48	2,19	3,92
CaO	3,21	<	0,06	0,09	0,07
Na <sub>2</sub> O	<	4,01	2,70	2,37	0,88
K <sub>2</sub> O	<	0,20	0,07	0,07	6,69
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,12	0,094	0,10	0,73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	<	0,032	0,02	0,13

**Tabelle 13.** Chemische Zusammensetzung der aufgereinigten Montmorillonite STx-1 (< 0,5 µm), Milos (< 0,5 µm), SWy-1 und SWy-2 (< 1 µm) sowie des Illit du Puy IdP-2 (Fehler ~10 %) nach Analysen von Mitarbeitern des LES (PSI, Schweiz) [395].

<: unterhalb der Nachweisgrenze

Die Kationenaustauschkapazität wird in der Literatur mit 870 meq/kg für SWy-1 angegeben [231]; für die verwendete Probe wurde ein Wert von 881 meq/kg ermittelt [395]. 76 % der Gesamtschichtladung pro Einheitszelle [O<sub>20</sub>(OH<sub>4</sub>)] von -0,68 eq befinden sich in der Oktaederschicht [400]. Außerdem wurde die gesamte Oberfläche mittels EGME-Methode bestimmt und beträgt 757 ± 33 m<sup>2</sup>/g. Für den SWy-1 wurde die BET-Oberfläche von Mitarbeitern des LES (PSI, Schweiz) mit 35 m<sup>2</sup>/g angegeben [395]. Die spezifische BET-Oberfläche

des aufgereinigten SWy-2 wurde auf 37,6 m<sup>2</sup>/g bestimmt, während der nicht präparierte SWy-2 eine BET-Oberfläche von 28,9 m<sup>2</sup>/g aufweist.

Für die Untersuchungen zur Cm(III)/Tonmineral-Outer-sphere-Komplexierung war die Fe-Verteilung innerhalb des Montmorillonite interessant. Laut Vantelon et al. (2003) befindet sich das Eisen in den Oktaederschichten des SWy-1/SWy-2 demnach strikt geordnet, d. h. kein Fe-Atom hat ein anderes Fe als Nachbarn [401].

### 3.1.2.2 Bentonit von Milos

Der verwendete Montmorillonit stammt ursprünglich aus dem Nordosten der Insel Milos (Griechenland), auf der sich mit einem jährlichen Abbau von ca. 1,2 Mio. t nach den USA und der GUS die wirtschaftlich bedeutendsten Bentonitlagerstätten der Welt befinden [142]. Diese entstanden durch die hydrothermale Alteration andesitischer Pyroklastika im oberen Pleistozän, die vielfach vollständig zu Montmorillonit umgewandelt wurden. Mit einer zunehmenden Bentonitisierung geht eine Abnahme des Fe-Gehalts einher. Die Bentonit-Ablagerung zeigen lokal eine Mächtigkeit von über 50 m [402].

Das von Mitarbeitern des LES (PSI, Schweiz) übergebene, aufgereinigte Probenmaterial besteht aus 99 bis 99,5 % Smectit und 0,5 – 1 % Illit. Die Kationenaustauschkapazität beträgt 937 meq/kg und die BET-Oberfläche 28 m<sup>2</sup>/g [395]. In der Oktaederschicht wurde Al<sup>3+</sup> insbesondere durch Mg<sup>2+</sup> als auch durch Fe<sup>3+</sup> und substituiert (Tabelle 13). Außerdem wurde in der Tetraederschicht Silizium zum Teil durch Aluminium ausgetauscht. Die Schichtladung liegt im Mittel bei ca.  $0,33 \pm 0,3$  eq pro Formeleinheit [142].

### 3.1.2.3 „Texas“-Montmorillonit (STx-1)

Bei dem Montmorillonit STx-1 handelt es sich um einen weißen, Ca-reichen Bentonit, der als ca. 2 m mächtige Schicht an der Basis der Manning Formation der Jackson-Gruppe des oberen Eozäns vorkommt [398]. Er stammt ursprünglich aus dem östlichen Gonzales County in Texas (USA) und bildete sich infolge Verwitterung vulkanischer Asche von rhyolithischer Zusammensetzung in mariner Umgebung [399].

Die chemische Zusammensetzung des von Mitarbeitern des LES (PSI, Schweiz) aufgereinigten Ca-STx-1, der später in die Na-Form überführt wurde, ist in Tabelle 13 aufgeführt. Die mineralogische Zusammensetzung besteht aus 97 bis 100 Gew.-% Smectit. Geringe Anteile (< 1 Gew.-%) an Calcit, Quarz, Kaolinit und/oder Pyrit können ebenfalls vorkommen. Außerdem wurden je 0,1 Gew.-% organischer bzw. anorganischer Kohlenstoff ermittelt. Die KAK

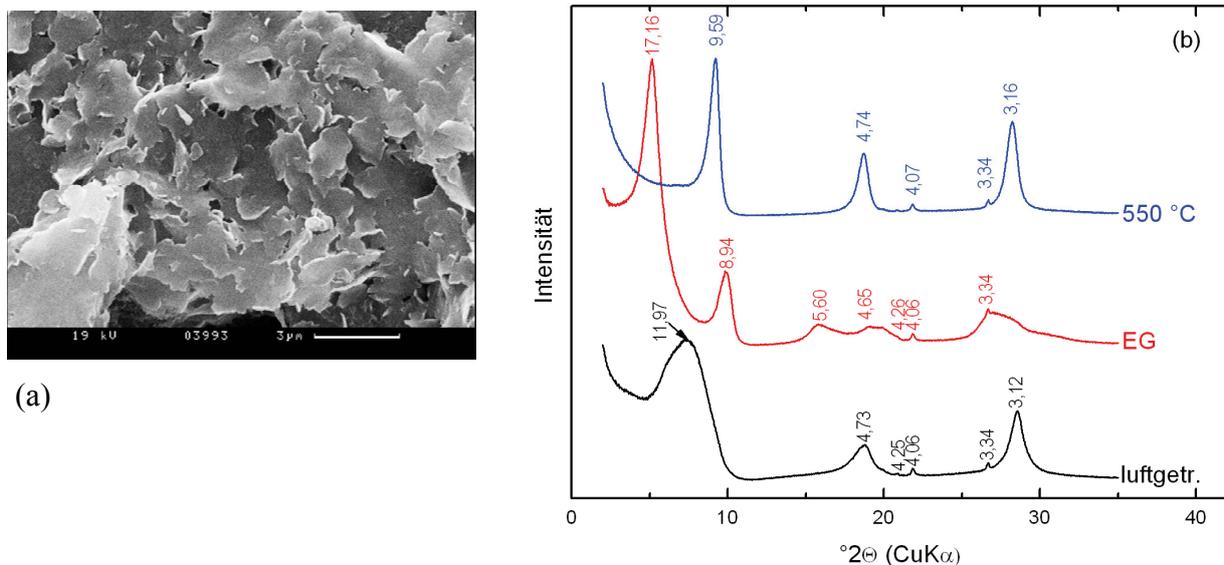
beträgt 911,7 meq/kg [395]. In van Olphen und Fripiat (1979) wird die gesamte Oberfläche mit ca. 599 m<sup>2</sup>/g angegeben, wohingegen die äußere spezifische Oberfläche (BET) nur 80 bis 84 m<sup>2</sup>/g ausmacht [399].

### 3.1.3 Synthetische Smectite

Das Sorptionsverhalten dreiwertiger Ln(III)/An(III) wurde auch an synthetischen Smectiten (Beidellit und Ca-/Na-Montmorillonit) untersucht. Ein Vorteil der Synthese von Tonen ist, deren chemische Zusammensetzung mit Hilfe der präparativen Methoden kontrollieren zu können. In diesem Fall war gewünscht, dass kein Fe im Kristallgitter eingebaut ist, um einen quenchenden Einfluss von Eisen auf die Fluoreszenzemission auszuschließen (Kap. 2.4.2.3).

#### 3.1.3.1 Synthetischer Beidellit

Beidellit ist ein dioktaedrischer Smectit mit isomorpher Substitution überwiegend in der Tetraederschicht im Gegensatz zu Montmorilloniten, bei denen die Substitution meist in der Oktaederschicht stattfindet. Demzufolge wird das Si<sup>4+</sup> in der Tetraederschicht vornehmlich durch Al<sup>3+</sup> ausgetauscht, weshalb der Beidellit auch als der Al-reichste Smectit gilt. Die allgemeine chemische Formel der Na-Form lautet Na<sub>0,5</sub>Al<sub>2</sub>(Si<sub>3,5</sub>Al<sub>0,5</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Die REM-Aufnahme in Abbildung 38 (a) zeigt die blättchenartige Struktur des Tonminerals.



**Abbildung 38.** (a) REM-Aufnahme. (b) Pulverdiffraktogramm des synthetischen Na-reichen Beidellits (schwarz: luftgetrocknet, rot: behandelt mit Ethylenglycol, blau: erhitzt auf 550 °C, Zahlenwerte in [Å]; aufgenommen von D. Bartier, Muséum National Histoire Naturelle Paris). Identifiziert wurden die Mineralphasen: Smectit, Quarz und Cristobalit.

Der verwendete Na-reiche Beidellit wurde von A. Bauer (INE, KIT Karlsruhe) zur weiteren Bearbeitung übergeben. Er wurde nach dem in Kapitel 3.1.2.1 beschriebenen Verfahren in die Na-Form überführt. Seine durchschnittliche Elementzusammensetzung ist in Tabelle 14 aufgeführt. Als Fe-Gehalt wurden 38 ppm mit Hilfe der ICP-AES bestimmt.

Das Röntgendiffraktogramm des Beidellits in Abbildung 38(b) zeigt einen dioktaedrischen Na-reichen Smectit. Der Basisabstand  $d_{001}$  der luftgetrockneten Probe beträgt  $\sim 11,97 \text{ \AA}$ , was den Angaben in der Literatur von  $12,4 \text{ \AA}$  für Smectite mit  $\text{Na}^+$  als Zwischenschichtkation entspricht [403]. Nach der Behandlung mit Ethylenglykol ergibt sich ein  $d_{001}$  von  $\sim 17,16 \text{ \AA}$ , was ebenfalls mit der in der Literatur angegebenen Aufweitung von Smectiten übereinstimmt. Auch der Basisabstand von  $\sim 9,59 \text{ \AA}$  der bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  gebrannten Probe entspricht den Literaturangaben für Na-Smectite. Die Peaks bei  $3,34 \text{ \AA}$  und  $4,25/4,26 \text{ \AA}$  sind der Mineralphase Quarz und der Peak bei  $4,06/4,07 \text{ \AA}$  Cristobalit zuzuordnen.

### 3.1.3.2 Synthetischer Ca-/Na-Montmorillonit

Der synthetische Montmorillonit mit der chemischen Formel für die Na-Form  $[\text{Na}_{1,06}(\text{Si}_{3,8}\text{Al}_{0,2})(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH}_{1,9}, \text{F}_{0,1})]$  wurde gemäß den Angaben in Reinholdt et al. (2001) hergestellt [404] und von der Université de Haute Alsace (Mulhouse, Frankreich) im Rahmen eines gemeinsamen Projektes ACTINET (*European Network of Excellence for Actinide Sciences*) überlassen. Die durchschnittliche Elementzusammensetzung ist in Tabelle 14 aufgelistet. Das Röntgendiffraktogramm des synthetischen Montmorillonits in Ca-Form ergab Peakpositionen, wie sie für Smectite typisch sind. So liegt der 001-Peak, der Informationen über den Basisabstand  $d_{001}$  gibt und der Summe des Zwischenschichtabstands und der Dicke der Silikatschicht entspricht, bei  $15,17 \text{ \AA}$ . Der übliche Wert für natürliche Ca-Montmorillonite bei einer relativen Feuchte von 80 % wird zwischen  $14,5$  und  $15 \text{ \AA}$  angegeben [135].

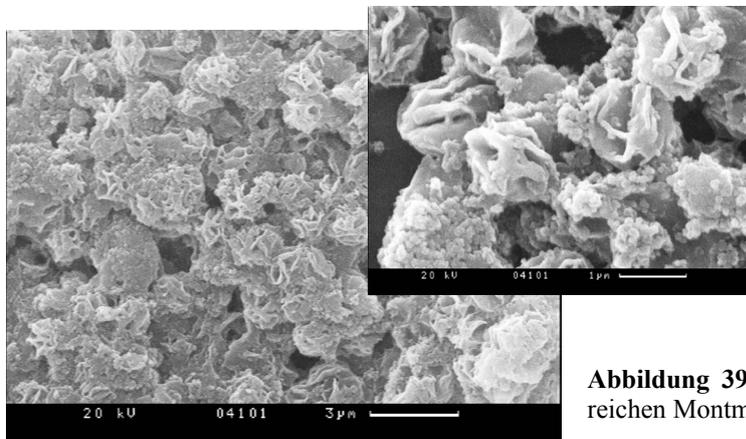
Element	synth. Ca-Montmorillonit [Gew.-%]	synth. Na-Montmorillonit [Gew.-%]	Na-Beidellit [Gew.-%]
O	67,93	64,66	64,08
Na	<	1,25	1,70
Mg	1,51	1,43	0,07
Al	9,17	9,14	12,2
Si	19,91	23,34	22,02
Ca	1,05	0,17	<
Cl	0,42	k.A.	<

**Tabelle 14.** Durchschnittliche Elementzusammensetzung des synthetischen Montmorillonits in Ca- und Na-Form und des synthetischen Na-Beidellits ermittelt durch Rasterelektronenmikroskopie (Fehler  $\sim 5 \%$ ).

<: unterhalb der Nachweisgrenze,  
k.A.: keine Angabe

Partikelgröße und Morphologie wurden mittels AFM untersucht [405]. Es wurde eine sehr große Formenvielfalt festgestellt. Außerdem herrschen im Gegensatz zu Suspensionen mit natürlichen Montmorilloniten kleinere Partikel (ca. 50 nm Länge) vor, die sich an die größeren Partikel (ca. 200 bis 250 nm Länge und ca. 120 nm Breite) anheften. In Abbildung 39 sind REM-Aufnahmen des synthetischen Na-reichen Montmorillonits dargestellt.

Die BET-Oberfläche von ca. 98 m<sup>2</sup>/g wurde von Mitarbeitern des Labors Subatech (Nantes, Frankreich) ermittelt, wobei die Oberfläche der Kanten zwischen 10 und 20 m<sup>2</sup>/g angegeben wird [406]. Der Fe-Gehalt des Tons von 0,002 Gew.-% (20 ppm) wurde in einer Aufschlusslösung aus Salpetersäure (60 %, *ultrapure*), Salzsäure (30 %, *ultrapure*) und Fluorsäure (48 %, *ultrapure*) mit Hilfe von ICP-AES bestimmt. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei weniger als einem Fünftel dieses gemessenen Wertes.



**Abbildung 39.** REM-Aufnahmen des synthetischen Na-reichen Montmorillonits.

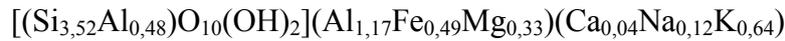
#### 3.1.4 Sonstiges Probenmaterial

Als sonstiges Probenmaterial wurden der Ton Illit du Puy (IdP-2) und  $\gamma$ -Alumina für die Experimente zur Cm(III)/Tonmineral-Outer-sphere-Komplexierung (Kap. 5) verwendet, während Calcit und Huminsäure im Rahmen der Sorptionsexperimente an natürlichen Tongesteinen (Kap. 4) ausgewählten Tonmineralen beigemischt wurden.

##### 3.1.4.1 Illit du Puy (IdP-2)

Das Probenmaterial wurde im oberen Bereich einer ca. 80 m mächtigen geologischen Formation des Oligozäns in der Region Le Puy en Velay (Massif Central, Frankreich) entnommen [407, 408]. Der von Mitarbeitern des LES (PSI, Schweiz) gereinigte und zur Na-Form konditionierte IdP-2 setzt sich zusammen aus ca. 93 Gew.-% Illit und ~7 Gew.-% Kaolinit [409]. Chlorit, Smectit, Wechsellagerungs-Tonminerale und Calcit sind nicht vorhanden. Die Struk-

turformel des aufgereinigten Na-Illit IdP-1, der zeitlich aus einer anderen Probeentnahme-Kampagne als IdP-2 stammt, wird bei Poinssot et al. (1999) wie folgt angegeben [409]:



Die Substitution fand hauptsächlich in der Oktaederschicht statt - insbesondere durch Fe und Mg. Die daraus resultierende Schichtladung beläuft sich auf -0,81 eq [409]. Das Eisen befindet sich hierbei als Fe(III) in der Oktaederschicht. Amorphe Überzüge aus Fe-Oxid stellen nur 0,7 % des gesamten strukturellen Eisens dar. Die chemische Zusammensetzung des konditionierten IdP-2 ist in Tabelle 13 aufgeführt.

Die gesamte Oberfläche, die mittels EGME-Methode ermittelt wurde, ist mit 129 m<sup>2</sup>/g angegeben. Laut van Olphen und Fripiat (1979) wurde eine BET-Oberfläche von 101 m<sup>2</sup>/g ermittelt [399]. Eigene Messungen an der verwendeten Tonprobe ergaben 138 m<sup>2</sup>/g, was innerhalb der Variationsbreite natürlicher Tone liegt. Die Kationenaustauschkapazität beträgt 225 ± 10 meq/kg [187].

#### 3.1.4.2 $\gamma$ -Alumina

Das  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver, das für den Vergleich zu den Versuchen zur Cm(III)-Outer-sphere-Komplexierung an Ton verwendet wurde (Kap. 5), stammt von Degussa (Aluminiumoxid C). Es wurde bereits in verschiedenen Sorptionsexperimenten untersucht [220, 358, 410-412].

Vor seinem Gebrauch wurde es durch Waschen gereinigt: zuerst mit 0,1 mol/l HNO<sub>3</sub>, dann durch Zugabe von 0,1 mol/l NaOH bis zu einem pH-Wert von 10, und schließlich mit MilliQ-Wasser bis die Leitfähigkeit der Waschlösung den Wert reinen MilliQ-Wassers erreicht hatte. Daraufhin wurde das Alumina in einer Suspension von ca. 50 bis 60 g/l zusammen mit MilliQ-Wasser für einige Wochen gelagert [358]. Die BET-Oberfläche (N<sub>2</sub>) des getrockneten  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers beträgt 119 m<sup>2</sup>/g. Die Konzentration der Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche wurden mittels Säure-Base-Titration in 0,1 mol/l NaClO<sub>4</sub> auf 1,96 · 10<sup>-4</sup> equiv/g des Alumina bestimmt. Dies entspricht einer „*site density*“ von einer protonenaustauschenden Gruppe/nm<sup>2</sup> [220]. Mit Hilfe dieser Methode konnte auch der Ladungsnullpunkt (*point of zero charge*, pzc) bei pH = 8,6 ermittelt werden. Der durchschnittliche Partikelradius von ca. 90 nm wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (Zeta plus, Brookhaven Inc.) bestimmt.

#### 3.1.4.3 Calcit

Der für die Sorptionsuntersuchungen verwendete gemörserte Calcit stammt von Creel in Mexiko. Eigene Messungen ergaben einen Gehalt an organischem Kohlenstoff (DOC) von

< 0,046 % und ~0,22 Atom-% Verunreinigungen mit anderen Kationen im Vergleich zu  $\text{Ca}^{2+}$ , wobei  $\text{Mg}^{2+}$  mit 0,14 Atom-% die höchste Konzentration aller Verunreinigungen aufweist. Die BET-Oberfläche beträgt ~0,77  $\text{m}^2/\text{g}$ . Unter der Annahme, dass vier Sorptionsplätze pro  $\text{nm}^2$  (da 1 Ca-Platz =  $20 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ) vorhanden sind und der Calcit eine perfekte Spaltbarkeit entlang der 104 Fläche aufweist, ergeben sich bei 0,77  $\text{m}^2/\text{g}$  spezifischer Oberfläche ca.  $3,08 \cdot 10^{18}$  Ca-Plätze pro Gramm. Für eine 2 g/l Suspension mit 17,3 Gew.-% Calcit (entsprechender Calcit-Gehalt des COx) kann daraus eine Anzahl von ca.  $1,77 \cdot 10^{-6}$  mol an Sorptionsplätzen errechnet werden. Im Vergleich dazu werden für Illit insgesamt  $9,2 \cdot 10^{-2}$  mol/kg Sorptionsplätze angenommen (*weak und strong sites*; Kap. 2.3.5). Die Tonfraktion des COx besteht hauptsächlich aus Illit. Somit ist bei einem Tonanteil von 45 % (COx) in einer 2 g/l Suspension mit ca.  $8,3 \cdot 10^{-5}$  mol an Sorptionsplätzen zu rechnen. Dementsprechend macht die Anzahl der Sorptionsplätze an Calcit ca. 2 % und die des Illit ca. 98 % aus, sofern nicht noch weitere Sorptionsplätze von anderen Mineralen angeboten werden. Dabei ist allerdings nicht nur die Anzahl der Sorptionsplätze, sondern auch deren Bindungsstärke entscheidend.

#### 3.1.4.4 Huminsäure

Zu Batch-Versuchen bestehend aus Mischungen von SWy-2 und/oder Calcit wurde Huminsäure (HS) von Aldrich zugegeben, die bereits durch ein in der Literatur beschriebenes Verfahren gereinigt worden war [413]. Für die Herstellung einer 100 ppm-Lösung wurde das schwarze Pulver in einem geringen Überschuss von 0,1 mol/l NaOH ca. eine Stunde lang aufgelöst. Nach Zugabe von 0,1 mol/l  $\text{NaClO}_4$  wurde die Lösung im Ultraschallbad einige Minuten homogenisiert. Mit  $\text{HClO}_4$  wurde dann der pH-Wert auf ~6 eingestellt.

Die Elementarzusammensetzung der Aldrich-Huminsäure ist in Tabelle 15 dargestellt. Als anorganische Verunreinigungen wurden insbesondere Fe (~360 ppm) und Na (~270 ppm) ermittelt [102].

Element	%
C	53,44
H	4,34
N	0,31
O	36,43
S	2,25
Rest	3,25

**Tabelle 15.** Elementarzusammensetzung der verwendeten Aldrich-Huminsäure [102].

Die mittels direkter Titration festgestellte Protonenaustauschkapazität beträgt  $5,43 \pm 0,16$  meq/g HS [102], wobei die Carboxylkapazität mehr als doppelt so hoch als die Phe-

nolgruppenkapazität ist. Bei der direkten Titration werden die protonenaustauschenden Gruppen quantifiziert, die im Neutralbereich bei Titration mit NaOH deprotoniert werden.

Das Sorptionsverhalten von Eu(III) in Gegenwart von HS ist hierbei übertragbar auf das von anderen dreiwertigen Actiniden, wie z. B. Am(III) [225]. Die Experimente von Samadfam et al. (2000) mit Cm(III) und Am(III) an Kaolinit in Gegenwart von HS ergaben, dass beide Actiniden ein fast identisches Sorptionsverhalten zeigen [414]. Auch die Herkunft der Huminsäure scheint keinen Einfluss auf die Wechselwirkung mit Eu(III) oder Am(III) zu haben [100, 104]. Die Aldrich-HS wurde als Stellvertreter für natürliche gelöste organische Liganden eingesetzt.

## 3.2 Methoden

### 3.2.1 Batch-Versuche

Es wurden Batch-Versuche durchgeführt, u. a. um die mittels spektroskopischer Methoden ermittelten Sorptionsdaten zu evaluieren. In Tabelle 16 sind die experimentellen Randbedingungen sämtlicher Batch-Versuche aufgeführt. Die Versuche 1 bis 14 erfolgten im Hinblick auf die Fragestellung der pH-abhängigen Sorption an heterogen zusammengesetzten natürlichen Tongesteinen (Kap. 4), während die Versuche 15 bis 18 zur Überprüfung der mit Hilfe der TRLFS quantifizierten Cm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexierung unter Variation der Ionenstärke der Elektrolytlösung stattfanden (Kap. 5).

Für alle Schüttelversuche zur Sorption an natürlichen Tongesteinen wurde als Elektrolytlösung 0,1 mol/l NaClO<sub>4</sub> (Merck, zur Analyse) verwendet - außer beim Versuch 14 mit dem synthetischen Ca-reichen Montmorillonit. Hier wurde Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> benutzt, um eine Konkurrenz zwischen Na<sup>+</sup> und Ca<sup>2+</sup> hinsichtlich Ionenaustauschreaktionen bei niedrigen pH-Werten auszuschließen (Kap. 2.3.2). ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> wird als schwacher Komplexbildner bei den verwendeten Ionenstärken beschrieben [47, 48] und steht somit nicht in Konkurrenz zu den untersuchten Sorptionsreaktionen (Kap. 2.1.2). Außerdem garantiert die Vorgehensweise bei immer gleicher Ionenstärke einen Vergleich der experimentellen Daten, denn diese ist selbst eine untersuchte Variable, die einen Einfluss auf Sorptionsreaktionen hat. Die übrigen Versuche wurden mit Ausnahme der natürlichen Tongesteine OPA und COx mit vorab in die Na-Form überführten Smectiten (Montmorillonit (SWy-2) und Beidellit) durchgeführt.

Sämtliche verwendete Chemikalien hatten wenigstens *supra-pure* Reinheitsgrad mit Ausnahme von NaClO<sub>4</sub> (*per analysis*). Außerdem wurde ultrareines deionisiertes Wasser (Widerstand ca. 18 MΩ/cm), das mit einem Milli-Q®-Wassersystem von Millipore (Molsheim,

Frankreich) hergestellt wurde, zur Lösungszubereitung genommen. Für die Batch-Experimente zur Sorption an natürlichen Tongesteinen wurde ein Feststoff zu Lösungsverhältnis von 2 g/l gewählt. Unter diesen Bedingungen wird vorwiegend an den sog. „*strong sites*“ sorbiert (Kap. 2.3.5). Erst bei niedrigeren Feststoff zu Lösungsverhältnissen werden auch die „*weak sites*“ als Sorptionsplätze genutzt. In den Versuchen 15 bis 18 wurden nur 0,3 g Ton mit 1 l NaCl-Lösung unterschiedlicher Ionenstärke vermischt, um die gleichen Versuchsbedingungen wie in den TRLFS-Experimenten zu garantieren.

**Tabelle 16.** Übersicht über die experimentellen Randbedingungen der durchgeführten Batch-Versuche 1 bis 18 (jeweils bei 298 K). Im Rahmen der Sorptionsexperimente an natürlichen Tongesteinen (Kap. 4) wurden die Versuche 1 bis 14 durchgeführt. Mit den Versuchen 15 bis 18 wurde die Cm(III)/Tonmineral-Outer-sphere-Komplexierung untersucht (Kap. 5).

	<b>Feststoffe</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>Elektrolyt</b>	<b>Ionenstärke</b> [mol/l]	<b>S:L</b> [g/l]	<b>pH-Wert</b>	<b>Eu(III)-Konz.</b> [mol/l]	<b>U(VI)-Konz.</b> [mol/l]
1	OPA	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	2,7 – 11,1	1·10 <sup>-7</sup>	-
2	COx	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	3,8 – 11,3	1·10 <sup>-7</sup>	-
3	SWy-2	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	3,1 – 11,0	1·10 <sup>-7</sup>	-
4	OPA	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	3,3 – 10,8	-	1·10 <sup>-7</sup>
5	COx	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	5,8 – 10,8	-	1·10 <sup>-7</sup>
6	SWy-2	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	2,9 – 10,7	-	1·10 <sup>-7</sup>
7	SWy-2 + 10 ppm HS	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	3,9 – 11,5	1·10 <sup>-7</sup>	-
8	SWy-2 + 10 ppm HS	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	4,1 – 11,6	-	1·10 <sup>-7</sup>
9	SWy-2 (80 Gew.%) + 10 ppm HS + CaCO <sub>3</sub> (20 Gew.%)	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	2,7 – 11,7	1·10 <sup>-7</sup>	-
10	SWy-2 (80 Gew.%) + 10 ppm HS + CaCO <sub>3</sub> (20 Gew.%)	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	5,3 – 11,0	-	1·10 <sup>-7</sup>
11	SWy-2 (80 Gew.%) + CaCO <sub>3</sub> (20 Gew.%)	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	3,1 – 11,9	1·10 <sup>-7</sup>	-
12	SWy-2 (80 Gew.%) + CaCO <sub>3</sub> (20 Gew.%)	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	3,9 – 11,8	-	1·10 <sup>-7</sup>
13	Beidellit	oxisch	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	2,7 – 7,0	1·10 <sup>-7</sup>	-
14	synth. Ca-Montmorillonit	oxisch	Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,066	2	4,0 – 9,3	1·10 <sup>-7</sup>	-
15	SWy-2	oxisch	NaCl	0,01 – 0,17	0,3	~4,0	2·10 <sup>-7</sup>	-
16	IdP-2	oxisch	NaCl	0,01 – 0,17	0,3	~4,0	2·10 <sup>-7</sup>	-
17	synth. Ca-Montmorillonit	oxisch	NaCl	0,01 – 0,17	0,3	~4,0	2·10 <sup>-7</sup>	-
18	synth. Na-Montmorillonit	oxisch	NaCl	0,01 – 0,17	0,3	~4,0	2·10 <sup>-7</sup>	-

Für die Experimente wurden die OPA/COx-Tonproben grob zerkleinert und anschließend in der Suspension mit einem Magnetrührer mehrere Stunden bis zur Homogenisierung gerührt.

10 bis 20 ml Proben wurden unter starkem Rühren in mehrere Polyethylen-Gefäße (HDPE, Zinsser Analytics, Frankfurt/M., Gesamtvolumen 25 ml) gefüllt und anschließend mit der jeweiligen Metallkation-Stammlösung versetzt. Als Metallkationen wurden Eu(III) (Europium plasma standard solution, suprapure®, 1000 µg/ml Eu, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 5 % HNO<sub>3</sub>) und U(VI) (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Alfa Uranium ICP standard solution, 1000 µg/ml U in 5 % HNO<sub>3</sub>) ausgewählt. U(VI) wurde in Konzentrationen unterhalb der Freigrenzen verwendet. Es konnte somit auch außerhalb des Kontrollbereichs benutzt werden. Die Gesamtmetallionenkonzentration war jeweils 1·10<sup>-7</sup> mol/l (in den Versuchen 15 bis 18 jeweils 2·10<sup>-7</sup> mol/l). Bei diesen niedrigen Konzentrationen ist nicht mit Phasenausfällungen zu rechnen. Die Sorption an den Zinsser-Gefäßwandungen wird aufgrund der Angaben von Lauber et al. (2000) [192] und der großen zugänglichen Oberfläche des zerkleinerten Probenmaterials als vernachlässigbar eingestuft.

Der pH-Wert wurde mit Hilfe von 0,01 und 0,1 mol/l NaOH bzw. HCl (beide Merck) in einem Bereich zwischen minimal 2,7 und maximal 11,9 bei Intervallen von ~0,5 eingestellt (pH-Meter Schott und CG810 mit pH-Elektrode Orion 8103 Ross®, semi-micro combination, 0-14 pH, glass body). Da die Zugabe von Säure bzw. Base zur pH-Einstellung extrem gering war, konnten mögliche Veränderungen des Verhältnisses von Feststoff zu Lösung bzw. der Radionuklidkonzentration vernachlässigt werden. Aufgrund des relativen hohen Carbonatgehaltes der Tongesteine und des Verzichts auf eine Pufferung war eine Verschiebung des pH-Wertes in den Experimenten mit OPA und CO<sub>x</sub>, die beide erhebliche Anteile an Carbonaten enthalten, sowie den Ton/Calcit-Mischungen teilweise nicht vermeidbar. Die Proben wurden mit dem jeweiligen Metallkation versetzt und der pH-Wert eingestellt. Anschließend wurden sie auf einer eigens dafür gebauten Rotationsmaschine fünf bis sieben Tage fortwährend gleichmäßig durchmischt. Danach wurde der pH-Wert abermals überprüft bevor der Feststoff mit einer Beckman L7 Ultrazentrifuge (SW28 Rotor) bei 18.000 Umdrehungen pro Minute (42.874 g) und 20 Minuten Zentrifugationsdauer abgetrennt wurde. Dann wurden jeweils 5 ml des Überstands zur chemischen Analyse mittels ICP-AES und ICP-MS (Perkin-Elmer PLASMA 400 & ELAN 6000) gegeben. Um eine Sorption an den Wandungen der Zentrifugenröhrchen zu vermeiden, wurden 50 µl Salpetersäure (65 %, *supra-pure*) hinzugefügt. Es wird davon ausgegangen, dass die Differenz aus der ursprünglich zugegebenen Metallionenkonzentration und der im Überstand ermittelten am Feststoff sorbiert wurde.

Die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen werden in der vorliegenden Arbeit entweder als Verteilungskoeffizient  $R_d$  (l/kg) und/oder als Sorption (%) gegen den pH-Wert dargestellt. Die Definition des  $R_d$ -Wertes ist in Kapitel 2.3.4.1 beschrieben.

### 3.2.2 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TRLFS-Messungen wurden mit einem Nd:YAG gepumpten Farbstofflasersystem (Continuum ND 6000, Powerlite 9030, 10 Hz) durchgeführt (Abbildung 40). Die Laseremission des Pumplasers liegt bei 1064 nm, dem ein Verdoppler (532 nm) und ein Verdreifacher-Kristall (355 nm) nachgeschaltet ist. Für die Erzeugung der Anregungswellenlänge für Cm(III) wurde Exalite 398 als Farbstoff verwendet. Dieser emittiert in einem Bereich zwischen 391 und 405 nm. Die Anregung des Cm(III) fand bei einer konstanten Wellenlänge von 396,6 nm statt und entspricht dem Maximum im  $\text{Cm}^{3+}(\text{aq})$ -Absorptions- bzw. Excitationsspektrum. Die Laserpulsenergie wurde zwischen 2 bis 3 mJ eingestellt. Zur Detektion der Fluoreszenzemission wurde ein optischer Vielkanalanalysator verwendet, der aus einem Polychromator (Chromex 250is) mit einem 300, 600 und 1200 Linien/mm-Gitter und einer ICCD-Kamera besteht. Diese Anordnung erlaubt die gleichzeitige Erfassung des gesamten Cm(III)-Emissionsspektrums im Bereich 575 bis 625 nm (beim 1200 Gitter) innerhalb eines konstanten Zeitfensters von 1 bis 10 ms Breite. Die Steuerung der Aufnahme zeitaufgelöster Fluoreszenzemissionsspektren erfolgte über einen Pulsgenerator (PG200). Durch die schrittweise Veränderung der Verzögerungszeit zwischen Laserpuls und Öffnung der Kamera in unterschiedlichen Intervallen (mindestens 1  $\mu\text{s}$ ) mit einem 300 Linien/mm-Gitter bei einem konstanten Zeitfenster von 1 bis 10 ms wurden die Fluoreszenzlebensdauern aufgenommen.

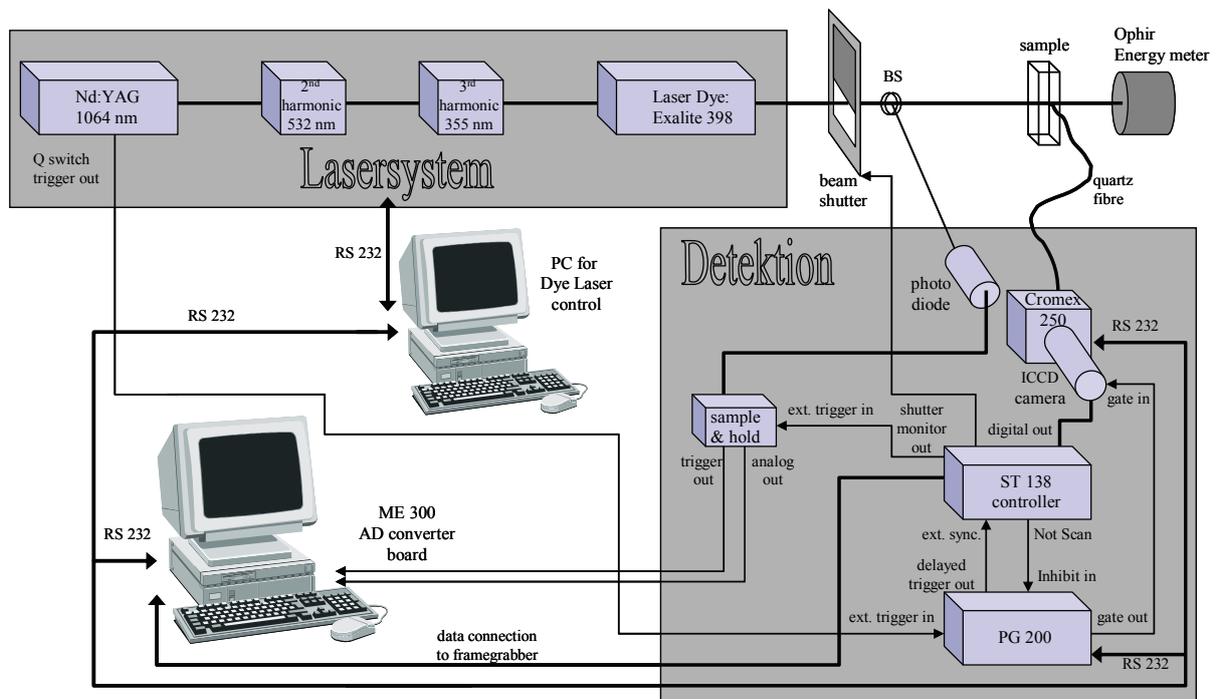


Abbildung 40. Schematische Skizze des verwendeten TRLFS-Spektrometers (aus [415]).

Die Probenlösungen (ca. 3 ml) wurden in verschlossene Quarz-Küvetten (Fa. Helma) abgefüllt. Während der Messungen wurden sie kontinuierlich mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt, um eine Sedimentation des Feststoffes in der Suspension zu verhindern. Zur Überprüfung der Richtigkeit der Messungen wurde zuvor ein Emissionsspektrum einer  $\text{Cm}^{3+}(\text{aq})$ -Standardlösung (pH = 1, in  $\text{HClO}_4$ ) mit bekanntem Peakmaximum bei 593,8 nm aufgenommen. Für die Aufnahme und Verarbeitung der Spektren und Lebensdauern wurde das Computerprogramm WinSpec 1.6.2 (Princeton Instruments, 1997) benutzt. Durch Peakentfaltung konnten die verschiedenen Cm(III)-Spezies erhalten werden.

### 3.2.2.1 Cm(III)-Stammlösung

Die verwendete Cm(III)-Stammlösung setzt sich überwiegend aus dem Isotop  $^{248}\text{Cm}$  (89,7 %) sowie  $^{246}\text{Cm}$  (9,4 %) und < 1 % aus anderen Cm-Isotope zusammen (Tabelle 17), wobei die Cm(III)-Konzentration  $2,12 \cdot 10^{-5}$  mol/l in 0,1 mol/l  $\text{HClO}_4$  beträgt.

**Tabelle 17.** Zusammensetzung der Cm(III)-Stammlösung.

<b>Cm-Isotope</b>	234	244	245	246	247	248	<b>Summe</b>
<b>Konz. [mol/l]</b>	$5,45 \cdot 10^{-7}$	$3,87 \cdot 10^{-7}$	$1,80 \cdot 10^{-7}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$9,35 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	<b><math>1,28 \cdot 10^{-4}</math></b>

Die Cm(III)-Stammlösung sowie sämtliche Probenlösungen wurden unter anoxischen Bedingungen (Argon-Atmosphäre) zubereitet und gelagert. Somit sollte z. B. eine Komplexbildung mit Carbonat vermieden werden.

### 3.2.2.2 Probenvorbereitung und messmethodische Bedingungen (Sorption an natürlichen Tongesteinen)

Es wurden TRIFS-Untersuchungen an den natürlichen Tongesteinen Opalinuston und Bure-Ton (Gesamtmineral- und separierte Tonmineralfraktion), dem synthetischen Beidellit sowie einer Mischung aus SWy-2 und Calcit im Verhältnis 80 : 20 Gew.-% durchgeführt (Versuche 1 bis 9 in Tabelle 18). Dabei wurden jeweils 0,3 g Feststoff in 1 l einer 0,1 molaren wässrigen  $\text{NaClO}_4$ -Lösung gegeben. Bei diesem Feststoff zu Lösungsverhältnis ist die Lichtabsorption durch Streuung noch akzeptabel. Die Suspension wurde unter Rühren homogenisiert und anschließend in geschlossene 20 ml Polyethylen-Probengefäße (HDPE, Zinsser Analytics, Frankfurt am Main) verteilt. Die Zubereitung der Tonsuspensionen fand bei 298 K unter aeroben Bedingungen statt. In der Handschuhbox wurden die Proben dann unter Argon-

atmosphäre mit Cm(III) oder Eu(III) versetzt bis eine Konzentration von  $1 \cdot 10^{-7}$  bzw.  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l erreicht war (siehe Tabelle 18). Vor der Zugabe der sauren Cm(III)/Eu(III)-Stammlösung zu den Tonsuspensionen wurde zur Neutralisation NaOH in gleicher Menge beigelegt, um ein Auflösen der Mineralphase zu verhindern. Durch Zugabe von NaOH bzw. HClO<sub>4</sub> (0,1 und 0,01 mol/l) wurden unterschiedliche pH-Werte in Intervallen von ca. 0,3 bis 0,5 eingestellt. Danach wurden die mit Cm(III)/Eu(III) dotierten Proben ca. zwei Tage bei täglichem Schütteln bis zur Equilibrierung gelagert und der pH-Wert nochmals überprüft.

Die TRLFS-Messungen 26 bis 29 in Tabelle 18 wurden durchgeführt, um die Bildung des wässrigen Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Komplexes im mittleren pH-Bereich in Systemen mit Calcit, wie z. B. in natürlichen Tongesteinen (OPA und COx) bzw. Mischungen aus SWy-2 und Calcit, nachzuweisen. Hierfür wurden Suspensionen mit einem Feststoff zu Lösungs-Verhältnis von 2 g/l in 0,1 mol/l NaClO<sub>4</sub> bei 298 K unter aeroben Bedingungen angesetzt.

#### **3.2.2.3 Probenvorbereitung und messmethodische Bedingungen (An(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexierung)**

TRLFS-Messungen zur Charakterisierung und Quantifizierung der Cm(III)-Outer-sphere-Sorption wurden an  $\gamma$ -Alumina sowie den Montmorilloniten SWy-1, Milos und STx-1 sowie dem synthetischen Montmorillonit in Na-Form und dem Illit IdP-2 durchgeführt (Versuche 10 bis 25 in Tabelle 18). Das Feststoff zu Lösungs-Verhältnis betrug jeweils 0,3 g/l.

Als Hintergrundelektrolyt wurde zu Beginn 0,01 mol/l NaCl-Lösung (NaCl suprapur, 99,99 %) in H<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O (Deuterium oxide von ACROS Organics, Schweiz) verwendet. Die Tonsuspensionen in D<sub>2</sub>O wurden in Glasgefäße mit Septum zubereitet, um eine Verunreinigung mit H<sub>2</sub>O aus der Luft zu vermeiden. Hierfür wurde das Glas mit der abgewogenen Menge Ton befüllt und danach verschlossen. D<sub>2</sub>O wurde mit einer Spritze durch das Septum dazu gegeben. Außerdem wurden sämtliche Proben unter Argonatmosphäre in der Handschuhbox vorbereitet und gelagert.

Sämtliche Sorptionsuntersuchungen wurden mit einer Cm(III)-Konzentration von  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l durchgeführt. Vor Zugabe der sauren Cm-Stammlösung wurde im H<sub>2</sub>O-System zur Abpufferung 0,1 mol/l NaOH beigelegt. Diese wurde danach ebenfalls zur Einstellung des pH-Wertes auf ~4 verwendet.

Für die Messungen mit D<sub>2</sub>O wurde zuerst eine definierte Menge an Cm-Stammlösung in eine Schraubglasküvette (Hellma) gegeben. Nach Eintrocknen der Flüssigkeit wurde eine geringe Menge D<sub>2</sub>O hinzugegeben, das wiederum verdunsten gelassen wurde, um sämtliches H<sub>2</sub>O aus der Cm-Stammlösung zu verdrängen. Anschließend wurde die Tonsuspension in 0,01 mol/l

NaCl in D<sub>2</sub>O eingefüllt bis die gewünschte Cm(III)-Konzentration von  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l erreicht war. Im D<sub>2</sub>O-System wurde der pD-Wert durch Verwendung von Kalibrierlösungen ebenfalls auf  $\sim 4$  angepasst (Kap. 3.2.2.4).

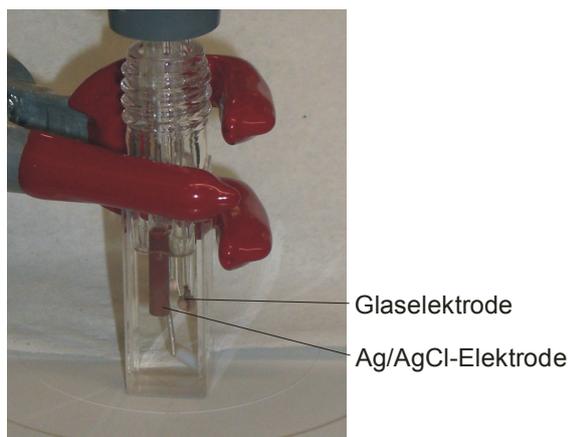
**Tabelle 18.** Übersicht über die experimentellen Randbedingungen der durchgeführten TRLFS-Messungen (1 bis 29; jeweils bei 298 K).

	Feststoffe	H <sub>2</sub> O/ D <sub>2</sub> O	Elektrolyt	Ionenstärke [mol/l]	S:L [g/l]	pH-Wert	Cm(III)- Konz. [mol/l]	Eu(III)- Konz. [mol/l]	U(VI)- Konz. [mol/l]
1	COx	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	0,3	7,45	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-
2	OPA	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	0,3	7,16	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-
3	COx (Tonfraktion)	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	0,3	4,95 7,41 9,96	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-
4	COx	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	0,3	8,77 8,89	-	$2 \cdot 10^{-7}$	-
5	OPA	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	0,3	7,04 7,62	-	$2 \cdot 10^{-7}$	-
6	COx (Tonfraktion)	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	0,3	3,87 3,93	-	$2 \cdot 10^{-7}$	-
7	Beidellit	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	0,3	3,15 – 8,79	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-
8	Beidellit	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	0,3	4,19 – 10,34	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
9	SWy-2/Calcit	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	0,3	4,43 – 12,02	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
10	SWy-1	H <sub>2</sub> O	NaCl	0,01 – 0,20	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
11	Milos	H <sub>2</sub> O	NaCl	0,01	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
12	STx	H <sub>2</sub> O	NaCl	0,01	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
13	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	NaCl	0,01	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
14	SWy-1	D <sub>2</sub> O	NaCl	0,01 – 0,07	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
15	Milos	D <sub>2</sub> O	NaCl	0,01	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
16	STx	D <sub>2</sub> O	NaCl	0,01	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
17	synth. Na-Montmorillonit	D <sub>2</sub> O	NaCl	0,01	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
18	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	D <sub>2</sub> O	NaCl	0,01	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
19	SWy-1	D <sub>2</sub> O	NaCl	0,01 – 0,11	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
20	Milos	D <sub>2</sub> O	NaCl	0,01 – 0,12	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
21	STx	D <sub>2</sub> O	NaCl	0,01 – 0,11	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
22	synth. Na-Montmorillonit	D <sub>2</sub> O	NaCl	0,01 – 0,18	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
23	SWy-1	H <sub>2</sub> O	NaCl	0,001 – 0,18	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
24	Milos	H <sub>2</sub> O	NaCl	0,001 – 0,16	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
25	IdP-2	H <sub>2</sub> O	NaCl	0,01 – 0,20	0,3	$\sim 4,0$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
26	SWy-2/Calcit	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	7,43	-	-	$2 \cdot 10^{-5}$
27	SWy-2 mit NaHCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	7,62	-	-	$2 \cdot 10^{-5}$
28	(kein Feststoff)	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	3,65	-	-	$2 \cdot 10^{-5}$
29	COx	H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub>	0,1	2	7,80	-	-	$2 \cdot 10^{-5}$

In allen Proben wurde nach zwei Tagen der pH- bzw. pD-Wert überprüft. Die Proben in H<sub>2</sub>O wurden im Anschluss daran ebenfalls in Schraubglasküvetten gefüllt. Die Fluoreszenzemissionslebensdauer im H<sub>2</sub>O-System wurde in 5 µs-Intervallen (max. 71 = max. 351 µs Delayzeit) bei 1 ms Belichtungszeit gemessen. Die Messung der Fluoreszenzemissionslebensdauer im D<sub>2</sub>O-System erfolgte in 50 µs-Schritten (max. 81 = max. 4001 µs Delayzeit) bei 10 ms Belichtungszeit. Zur Quantifizierung der Cm(III)/Ton-Outer-sphere-Sorption wurde die Ionenstärke um 0,01 mol/l Schritte erhöht, indem NaCl (3 mol/l; in H<sub>2</sub>O bzw. in D<sub>2</sub>O) hinzugegeben wurde.

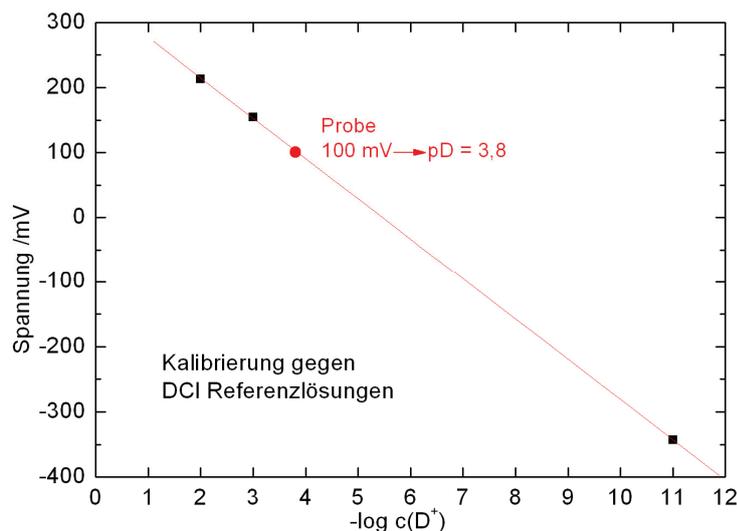
#### 3.2.2.4 Messung des pD-Wertes

Da im Unterschied zu H<sub>2</sub>O der  $pK_w$  von D<sub>2</sub>O bei 14,87 liegt (bei  $I = 0$  und 298 K), wurde im INE eine Apparatur zur Messung des pD-Wertes angefertigt. Diese besteht aus zwei Mikro-Halbzellen: einer Glaselektrode und einer Ag/AgCl-Elektrode als Referenz (Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e. V., Meinsberg; Abbildung 41).



**Abbildung 41.** Apparatur zur Messung des pD-Wertes in einer Schraubglasküvette.

Die Elektroden wurden gegen Lösungen mit bekannten  $D^+$ -Konzentrationen und konstanter Ionenstärke (0,1 mol/l, NaCl/HCl) kalibriert [111]. Der pD-Wert wurde jeweils in der Handschuhbox unter Argonatmosphäre gemessen, um eine Kontamination mit H<sub>2</sub>O zu vermeiden. Vor und nach der Messung der Proben wurde die Spannung in drei verschiedenen DCl-Kalibrierlösungen (Ionenstärke 0,01 mol/l NaCl in D<sub>2</sub>O) mit bekanntem pD-Wert (2, 3 und 11) bestimmt und in einem Diagramm aufgetragen (Abbildung 42). Bei linearem Verlauf der Kalibriergeraden war davon auszugehen, dass die Messungen korrekt durchgeführt wurden. Danach wurde anhand der in der Probe gemessenen Spannung der entsprechende pD-Wert bestimmt.



**Abbildung 42.** Kalibrierung des pD-Wertes mit Hilfe von DCI-Referenzlösungen mit bekanntem pD-Wert (2, 3 und 11; beispielhaft).

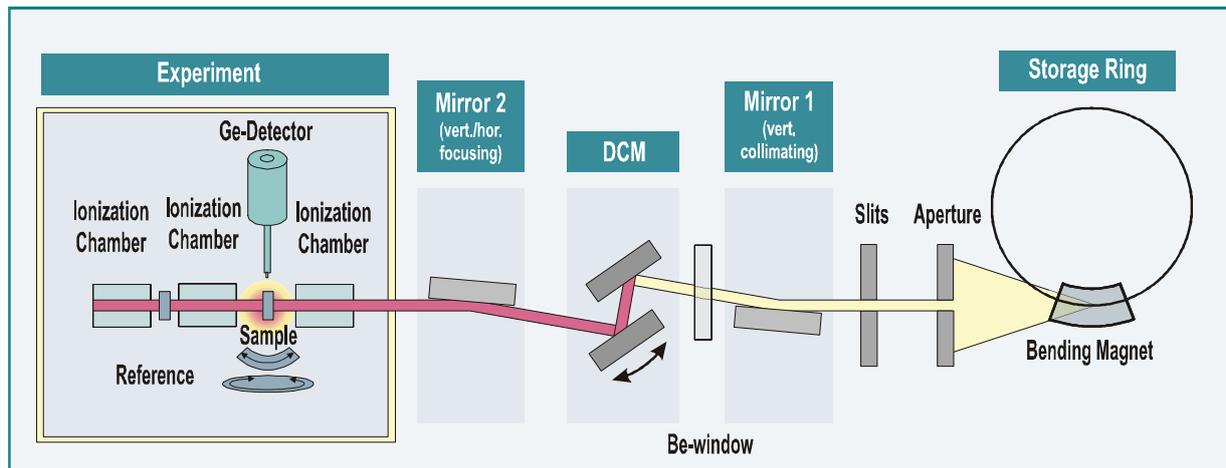
### 3.2.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)

Die EXAFS-Untersuchungen an der Sm-L<sub>III</sub>-Kante (6716 eV) wurden an der *INE-Beamline* der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) durchgeführt. Sie ist optimiert für röntgenspektroskopische Versuche bei Photonenenergien zwischen der K-Kante von Schwefel (2472 eV) und der Rhodium-K-Kante (23220 eV), was auch die Energiebereiche zur Untersuchung von Actiniden (L<sub>III</sub>-Kante ~16 bis 20 keV) und Lanthaniden (L-Kanten ~5,5 bis 11 keV) abdeckt. In der Abbildung 43 ist der schematische Aufbau der *INE-Beamline* dargestellt [416]. Der Monochromator an der *INE-Beamline* ist ein Lemonnier Doppelkristall-Röntgenmonochromator (DCM), der zur Auswahl der gewünschten Röntgenlicht-Wellenlänge gebraucht wird. Als Lichtquelle dient Synchrotronlicht des ANKA-Speicherrings (*storage ring*), das in einem Ablenkmagneten (*bending magnet*) erzeugt und durch die *INE-Beamline* geleitet wird. Von den derzeit vorhandenen vier Kristallpaaren Si(111), Si(311), Ge(220) und Ge(422) wurde Si(111) für die Durchführung der EXAFS-Experimente ausgewählt. Mit Hilfe der zwei Spiegelsysteme (Mirror 1 und 2), die der Strahlkollimierung und Fokussierung dienen, kann die Röntgenstrahlung im Submillimeterbereich am Probenort kondensiert werden. Mit den drei Ionisationskammern und einem LEGe 5-Pixel-Fluoreszenzdetektor (Canberra) können XAFS-Spektren im Transmissions- und Fluoreszenzmodus aufgenommen werden.

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur im Fluoreszenzmodus durchgeführt. Für die Sm(III)-Energiekalibration wurde als Referenz eine Fe-Folie (7112 eV) im Transmissionsmodus zeitgleich gemessen.

Die EXAFS-Signale  $\chi(k)$  wurden aus dem Absorptionsspektrum durch Anpassung des Hintergrundabsorptionskoeffizienten  $\mu_0$  mit einer Ausgleichsfunktion (*cubic spline function*) extrahiert. Dazu wurde das Programm WinXAS3.2 verwendet. Die zur Datenanpassung benö-

tigten theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen wurden mit dem Programm FEFF8.0 berechnet [417]. Zur Anpassung der Modellfunktion an die Rohdaten wurde das Programm FEFFIT aus dem UWXAFS Software Paket benutzt [418]. Die Anpassung wurde für den R-Raum von 1,5 – 3,3 Å durchgeführt, wobei der k-Raum auf 2,7 – 9,7 Å<sup>-1</sup> festgelegt wurde. Der amplitudenreduzierende Faktor S<sub>0</sub> wurde für die Auswertung der Sm-haltigen Proben = 1 gesetzt.



**Abbildung 43.** Schematischer Aufbau der INE-Beamline der ANKA (aus [416]). Die Experimentierhütte links im Bild (weißer Rahmen) wird als Kontrollbereich betrieben, so dass auch radioaktive Proben untersucht werden können. (DCM = *Double Crystal Monochromator*).

#### 3.2.3.1 Probenvorbereitung und messmethodische Bedingungen (Sm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexierung)

Es wurden Tonsuspensionen aus SWy-1 und IdP-2 in 0,001 mol/l NaCl (suprapur, 99,99 %) bei einem Feststoff zu Lösungs-Verhältnis von 2 g/l hergestellt. Die Komplexbildung von dreiwertigen Actiniden mit Chloridionen ist unter diesen Bedingungen vernachlässigbar [46, 49]. Die Tonsuspensionen wurden ca. 24 Stunden unter Rühren homogenisiert.

Für die Röntgenabsorptionsspektroskopie-Messungen wurde Sm(III) stellvertretend für die dreiwertigen Actiniden verwendet, um eine Überlagerung der relevanten Fluoreszenzlinie von Fe (L<sub>α</sub> bzw. K<sub>α</sub>) durch die des zugesetzten Elements zu vermeiden (Kap. 5.3).

Sm<sup>3+</sup> hat mit r = 1,00 Å einen ähnlichen Ionenradius wie Cm<sup>3+</sup> (r = 0,99 Å). Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver (Alfa, 99,999 % REO) wurde in 0,1 mol/l HCl gelöst und eine 0,01 mol/l Stammlösung hergestellt. Die Tonsuspensionen wurden mit einer Sm(III)-Konzentration von 1·10<sup>-3</sup> mol/l angesetzt. Durch Zugabe von HCl und NaOH wurde der pH bei 3,91 (SWy-1) bzw. 3,84 (IdP-2) eingestellt, um die Outer-sphere Komplexierung des Sm(III) an den Tönen zu gewährleisten. Nach Lagerung von etwa zwei bis drei Tagen zur Equilibrierung und einer weiteren Überprüfung des pH-Wertes wurden die Proben mit der Ultrazentrifuge (Beckman L7, SW 28-Rotor)

bei 28.000 Umdrehungen pro Minute für eine halbe Stunde zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Die Ton-Paste wurde daraufhin in die länglichen Öffnungen der Probenträger aus Plexiglas von 2 mm Dicke gegeben und mit Kunststoffklebeband (Kapton, Polyimid) versiegelt (Abbildung 44).



Abbildung 44. EXAFS-Proben IdP-2/1 und SWy-1/1.

Die dekantierte Überstandslösung sowie die Sm(III)-Stammlösung wurden mittels ICP-MS auf ihre Elementzusammensetzung analysiert.

### 3.3 Modellierung

Die Speziationsrechnungen wurden mit dem Computerprogramm ECOSAT 4.8 (*Equilibrium Calculation Of Speciation And Transport* [419]) durchgeführt, mit dem die chemische Gleichgewichtszusammensetzung von Feststoff-Wasser-Gas-Systemen berechnet werden kann. Für die beteiligten Komplexbildungs- und Löslichkeitsreaktionen werden jeweils die Gleichgewichtskonstanten vorgegeben.

Chemische Gleichgewichte werden in ECOSAT mit Hilfe unterschiedlicher Gruppen von Daten beschrieben, wie

- Komponenten (Bestimmung der grundlegenden chemischen Bausteine des Systems)
- wässrigen Spezies
- Gasen
- Mineralen (Auflösung und Präzipitation)
- chemische Umgebung (Festlegung von Ionenstärke, Temperatur, Gasvolumen usw.)
- Partikeloberflächen (Definition der Adsorption von Komponenten an Oberflächenplätzen in Form von Oberflächenspezies mit Angabe des relevanten Sorptionsmodells)
- Oberflächenspezies
- Ionenaustauschkoeffizienten (für Ionenaustausch nach Gaines-Thomas) u. a.

Die Entwicklung des verwendeten Speziationsmodells begann schon in den 1970er Jahren durch die Einführung von MINEQL [420]. Dieses wurde mit anderen Sorptionsmodellen, wie Modellen mit variabler Oberflächenladung (*Basic Stern*, diffuse Doppelschicht, konstante

Kapazität) und solchen mit nicht variabler Ladung (Freundlich, Langmuir, Ionenaustausch; Kap. 2.3), zum Programm ECOSAT ergänzt.

Für die Modellrechnungen waren vereinfachte Annahmen erforderlich, weil die Anzahl der potenziellen Wechselwirkungen in der Realität sehr groß ist. Außerdem sind für viele Oberflächenkomplexbildungsreaktionen keine belastbaren Bildungskonstanten in der Literatur vorhanden (z. B. Sorption an Calcit, Bildung ternärer Oberflächenkomplexe). Es wird demnach angenommen, dass die Eu(III)- und U(VI)-Sorption ausschließlich an Tonmineralen stattfindet. Als Feststoffgehalte wurden die realen Konzentrationen der Tonmineralfraktionen von Opalinuston (54 Gew.-% Tonminerale) und Bure-Ton (42 Gew.-%) sowie des Calcits, der anhand des analysierten  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalts in Lösung bei sehr niedrigem pH-Wert berechnet wurde (OPA: 6 Gew.-% bzw. COx: 17,3 Gew.-%; siehe Kap. 3.1.1), unterstellt. Da in der Literatur nur für die Tonminerale Smectit und Illit Sorptionsplatzkapazitäten, Protolysekonstanten, Selektivitätskoeffizienten für die Ionenaustauschreaktionen sowie Oberflächenkomplexbildungskonstanten existieren, wurden die Gehalte der anderen in der Gesamttonmineralfraktion enthaltenen Tonminerale, wie Kaolinit, Chlorit und Illit-Smectit-Wechselagerungen, jeweils zur Hälfte Smectit bzw. Illit zugeschlagen. Sämtliche Parameter für die Oberflächenkomplexierungs- und Ionenaustauschreaktionen sind in Tabelle 19 aufgeführt. Für die Modellrechnungen der Eu(III)-Sorption an dem synthetischen Montmorillonit in Ca-Form wurden die Oberflächenkomplexbildungskonstanten aus Bradbury et al. (2005) entnommen [73]. Schließlich wurde für die Rechnungen zur Sorption an natürlichen Tönen (Kap. 4.1.1 und 4.2.1) angenommen, dass sich die Carbonatkonzentrationen im Gleichgewicht mit Calcit in einem geschlossenen System ohne Gasphase befinden, da im Vergleich zum vorhandenen Carbonat in der Lösung das von der Atmosphäre in die Lösung übergehende  $\text{CO}_2$  vernachlässigbar ist. Außerdem wurden die Proben nur wenige Minuten zur Präparation der Atmosphäre ausgesetzt, was zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration von  $\text{CO}_3^{2-}$  ungenügend ist. Hierfür werden mehrere Stunden als notwendig postuliert [207]. Für die Experimente mit natürlichen Tönen wurden diese Annahmen überprüft, indem in einigen Proben die Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs (DIC) exemplarisch analysiert wurde. Hierbei waren die modellierten und gemessenen Werte in guter Übereinstimmung.

Bei der Modellierung der wässrigen Speziation wurde unterstellt, dass sich keine nennenswerten Konzentrationen an Komplexen mit anderen Anionen, wie z. B.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , bilden. Entweder handelt es sich nur um schwache Komplexbildner oder aber ihre Konzentration in Porenwässern ist gering (Kap. 2.1.2) [46, 49, 52, 53]. Deshalb wurden

**Tabelle 19.** Angenommene Parameter für die Modellierung der Eu(III)-/U(VI)-Sorption an COx und OPA. In sämtlichen Fällen wurde die Davies-Gleichung zur Aktivitätskorrektur angewendet [188].

			COx		OPA			
Hintergrundelektrolyt			0,1 mol/l NaClO <sub>4</sub> (Ionenstärke als variabler Wert)					
Eu(III)-/U(VI)-Konzentration zu Beginn			1·10 <sup>-7</sup> mol/l					
Feststoff zu Lösungs-Verhältnis			2 g/l					
Feststoff	Mineralphase		42 wt.% Tonminerale (22 Gew.% Illit, 20 Gew.% Montmorillonit)		54 wt.% Tonminerale (36 Gew.% Illit, 18 Gew.% Montmorillonit)			
			17,3 Gew.% Calcit (basierend auf den Ca <sup>2+</sup> -Analysen in Lösung)		6,0 Gew.% Calcit (basierend auf den Ca <sup>2+</sup> -Analysen in Lösung)			
			Na-Montmorillonit		Na-Illit		Ca-Montmorillonit	
			Eu(III)	U(VI)	Eu(III)	U(VI)	Eu(III)	
Kationenaustauschkapazität [73]			8,7·10 <sup>-1</sup> eq/kg		2,25·10 <sup>-1</sup> eq/kg			
Anzahl von Oberflächenplätzen [73]	Typen von Oberflächenplätzen:	≡X <sup>S</sup> OH	2,0·10 <sup>-3</sup> mol/kg		2,0·10 <sup>-3</sup> mol/kg		siehe Na-Montmorillonit	
		≡X <sup>W1</sup> OH	4,0·10 <sup>-2</sup> mol/kg		4,5·10 <sup>-2</sup> mol/kg			
		≡X <sup>W2</sup> OH	4,0·10 <sup>-2</sup> mol/kg		4,5·10 <sup>-2</sup> mol/kg			
Protolysekonstanten [log K] [73]		≡X <sup>S</sup> OH + H <sup>+</sup> ⇌ ≡X <sup>S</sup> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4,5		5,5			
		≡X <sup>S</sup> OH ⇌ ≡X <sup>S</sup> O <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-7,9		-6,2			
		≡X <sup>W1</sup> OH + H <sup>+</sup> ⇌ ≡X <sup>W1</sup> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4,5		5,5			
		≡X <sup>W1</sup> OH ⇌ ≡X <sup>W1</sup> O <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-7,9		-6,2			
		≡X <sup>W2</sup> OH + H <sup>+</sup> ⇌ ≡X <sup>W2</sup> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6,0		9,0			
		≡X <sup>W2</sup> OH ⇌ ≡X <sup>W2</sup> O <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-10,5		-10,5			
Kationenaustauschreaktionen K <sub>c</sub> (I = 1)		3Na-mont + Eu <sup>3+</sup> ⇌ Eu-mont + 3Na <sup>+</sup>	30 [27]	-	-	-	-	
		3Na-illit + Eu <sup>3+</sup> ⇌ Eu-illit + 3Na <sup>+</sup>	-	-	76 [73]	-	-	
		2Na-mont + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> -mont + 2Na <sup>+</sup>	-	1,4 [230]	-	-	-	
		2Na-illit + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> -illit + 2Na <sup>+</sup>	-	-	-	4,5 [187]	-	
		2Na-Ton + Ca <sup>2+</sup> ⇌ Ca-Ton + 2Na <sup>+</sup>	4,1 [27]	4,1 [27]	11 [187]	11 [187]	-	
		3Ca-Ton + Eu <sup>3+</sup> ⇌ Eu-Ton + 3Ca <sup>2+</sup>	-	-	-	-	13 [73]	
Oberflächenkomplexbildungskonstanten für „strong“ und „weak sites“ [log K <sub>sc</sub> ] [73, 187, 230]		≡X <sup>S</sup> OH + Eu <sup>3+</sup> ⇌ ≡X <sup>S</sup> OEu <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	1,6	-	3,1	-	0,6	
		≡X <sup>S</sup> OH + Eu <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ ≡X <sup>S</sup> OEuOH <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-6,4	-	-4,4	-	-6,2	
		≡X <sup>S</sup> OH + Eu <sup>3+</sup> + 2H <sub>2</sub> O ⇌ ≡X <sup>S</sup> OEu(OH) <sub>2</sub> + 3H <sup>+</sup>	-15,7	-	-12,7	-	-14,2	
		≡X <sup>W1</sup> OH + Eu <sup>3+</sup> ⇌ ≡X <sup>W1</sup> OEu <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	-0,5	-	0,3	-	-1,4	
		≡X <sup>W1</sup> OH + Eu <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ ≡X <sup>W1</sup> OEuOH <sup>+</sup> + 2H <sup>+</sup>	-	-	-6,2	-	-	
		≡X <sup>S</sup> OH + Eu <sup>3+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ⇌ ≡X <sup>S</sup> OEuCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> + H <sup>+</sup>	8,3	-	-	-	-	
		≡X <sup>S</sup> OH + Eu <sup>3+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ ≡X <sup>S</sup> OEuOHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>	-0,25	-	-	-	-	
		≡X <sup>S</sup> OH + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ⇌ ≡X <sup>S</sup> OUO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	-	3,1	-	2,6	-	
		≡X <sup>S</sup> OH + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ ≡X <sup>S</sup> OUO <sub>2</sub> OH + 2H <sup>+</sup>	-	-3,4	-	-3,6	-	
		≡X <sup>S</sup> OH + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O ⇌ ≡X <sup>S</sup> OUO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup>	-	-11,0	-	-10,3	-	
		≡X <sup>S</sup> OH + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O ⇌ ≡X <sup>S</sup> OUO <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup>	-	-20,5	-	-17,5	-	
		≡X <sup>W1</sup> OH + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ⇌ ≡X <sup>W1</sup> OUO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	-	0,7	-	0,1	-	
		≡X <sup>W1</sup> OH + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ ≡X <sup>W1</sup> OUO <sub>2</sub> OH + 2H <sup>+</sup>	-	-5,7	-	-5,3	-	
	Carbonat			im Gleichgewicht mit Calcit, geschlossenes System (keine Gasphase)				

X: Smectit bzw. Illit, <sup>S</sup>: strong sites, <sup>W1/W2</sup>: weak sites

nur Hydroxid- und Carbonatkomplexe sowie der Einfluss von HS in die Modellierungen einbezogen. Die Stabilitätskonstanten für die wässrige Speziation von Eu(III) (entsprechende

Daten für Am(III)) und von U(VI) sind in Tabelle 20 und Tabelle 21 aufgelistet. Als Adsorptionsmodell wurde das 2SPNE SC/CE-Modell (*two site protolysis non electrostatic surface complexation and cation exchange*) von Bradbury & Baeyens (1997, 1999, 2002, 2005) und Bradbury et al. (2005) verwendet [27, 73, 187, 211, 212, 230]. Ionenaustauschreaktionen wurden nach Gaines & Thomas (1953) behandelt [186].

**Tabelle 20.** Bildungskonstanten für wässrige Eu(III)-Spezies, die in den Modellrechnungen berücksichtigt wurden ( $\beta^0$ -Konstanten wurden zu I = 0 korrigiert). Aus [45] wurden die Bildungskonstanten der Am(III)-Spezies für Eu(III) verwendet.

Eu(III)-Spezies und Bildungsreaktion	log $\beta^0$	Referenz
$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{EuOH}^{2+} + \text{H}^+$	-7,200	[73]
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-15,100	[73]
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-26,200	[73]
$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{EuCO}_3^+$	8,000	[45]
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$	12,900	[45]
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	15,000	[45]
$\text{Eu}^{3+} + \text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{EuHCO}_3^{2+}$	3,100	[45]
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{HCO}_3^-$	10,329	[45]
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	16,683	[45]

l: reine Flüssigkeit

**Tabelle 21.** Bildungskonstanten für wässrige U(VI)-Spezies, die in den Modellrechnungen verwendet wurden ( $\beta^0$ -Konstanten wurden zu I = 0 korrigiert;  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3$  siehe Tabelle 20).

U(VI)-Spezies und Bildungsreaktion	log $\beta^0$	Referenz
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	9,940	[45]
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	16,610	[45]
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21,840	[45]
$3\text{UO}_2^{2+} + 6\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	54,000	[45]
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	-5,200	[230]
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	-2,700	[45]
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-12,000	[230]
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-5,620	[45]
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-19,200	[230]
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-0,855	[45]
$3\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{OH})_2(\text{HCO}_3)^+ + 5\text{H}^+$	0,655	[45]
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-33,000	[230]
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	-11,900	[45]
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-15,550	[45]
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	-32,200	[45]
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-21,900	[45]
$11\text{UO}_2^{2+} + 6\text{CO}_2(\text{g}) + 18\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow (\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-} + 24\text{H}^+$	36,430	[45]
$2\text{Ca}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$	30,550	[96]
$\text{Ca}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	25,400	[94]

aq: nicht-dissoziierte ungeladene wässrige Spezies; g: gasförmig

Die Bildungskonstanten der wichtigsten Festphasen sind in Tabelle 22 aufgeführt. Bei den in den Sorptionsexperimenten verwendeten geringen Eu(III)- und U(VI)-Konzentrationen wurden den Modellrechnungen entsprechend keine Festphasen ausgefällt.

**Tabelle 22.** Bildungskonstanten für Eu(III)-, U(VI)- und andere Minerale, die in den Modellrechnungen berücksichtigt wurden. Aus [45] wurden die Bildungskonstanten der Am(III)-Spezies für Eu(III) verwendet.

Mineral und Bildungsreaktion	$\log \beta^0$	Referenz
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{CaCO}_3$	8,410	[421]
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	5,200	[421]
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am}) + 3\text{H}^+$	-16,900	[45]
$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{EuCO}_3\text{OH}(\text{am, hyd})$	20,200	[45]
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{NaEu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	21,000	[45]
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{cr})$	14,760	[45]

am: amorph, hyd: hydratisiert, cr: kristallin

Für die Modellierung des HS-Einflusses auf die Eu(III)- und U(VI)-Sorption an natürlichen Tongesteinen sowie an der SWy-2/Calcit-Mischung (Kap. 4.1.3 und 4.2.2) wurde das NICA-Donnan-Modell und die Parameter von Milne et al. (2003) verwendet, die anhand von ~8000 in der Literatur beschriebenen Messungen an ~70 unterschiedlichen Huminstoffen für z. B.  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  Bildungskonstanten für Metallion-Humatkomplexe generieren konnten (Tabelle 23) [116]. Das NICA-Donnan-Modell liegt im ECOSAT-Code implementiert vor und wurde daher anderen in der Literatur verfügbaren Modellen zur Humatkomplexierung (wie z. B. das Ladungsneutralisationsmodell [100], Kap. 2.1.2.3) vorgezogen. Es berücksichtigt die Heterogenität der funktionellen Gruppen der Huminstoffe hinsichtlich ihrer Affinität für Protonen oder Metallionen sowie ihre makromolekulare Natur im Verhältnis zur molekularen Größe [422-426]. Es ist eine Kombination aus dem Donnan-Modell, das die unspezifischen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der umgebenden Lösung und negativ geladenen Polyelektrolyten, wie Humin- und Fulvinsäuren, beschreibt, und dem NICA-Modell (*Non Ideal Competitive Adsorption*), das die spezifische Kationenbindung an solche formuliert [115, 116]. Im Donnan-Modell wird angenommen, dass sich der Huminstoff als Gel verhält und eine homogene Ladungs- und Potenzialverteilung über das gesamte Huminstoffpartikel zeigt (nicht auf Oberfläche beschränkt). Die Huminstoffsorption an einem Feststoff selbst wurde von dem Modell nicht beschrieben. Für die Modellierung der Eu(III)- bzw. U(VI)-Gesamtsorption im Ton/HS-System mit und ohne Calcit wurde deshalb die experimentell bestimmte Sorption von Huminstoff am Ton (Abbildung 57 in Kap. 4.1.3) zu Hilfe genommen. Es wurde angenommen, dass diese der Sorption von Eu(III)- bzw. U(VI)-Humatkomplexen am Ton entspricht. In Summe mit der modellierten Sorption der anorganischen

Eu(III)- bzw. U(VI)-Spezies an Ton konnte daraus die Eu(III)- bzw. U(VI)-Gesamtsorption berechnet werden.

**Tabelle 23.** Parameter zur Modellierung der Eu(III)- und U(VI)-Bindung an Huminsäure [115, 116].  $Q_{max1/2}$ : Anzahl der Bindungsplätze mit niedriger und hoher Affinität,  $p_{1/2}$ : Heterogenitätsfaktor,  $\beta_{1/2}$ : Bildungskonstante für Eu(III)- und U(VI)-Humatkomplexe,  $n_{1/2}$ : Unregelmäßigkeitsfaktor (*non-ideality*).

NICA-Donnan-Modellparameter	$Q_{max1}$ [mol/kg]	$p_1$	$Q_{max2}$ [mol/kg]	$p_2$
HS (suspendiert)	3,15	0,62	2,55	0,41
	<b>log <math>\beta_1</math></b>	<b><math>n_1</math></b>	<b>log <math>\beta_2</math></b>	<b><math>n_2</math></b>
HS <sub>a/b</sub> -Eu	1,92	0,57	3,43	0,36
HS <sub>a/b</sub> -UO <sub>2</sub>	2,45	0,45	4,81	0,32

## 4 Ln(III)/An(III/VI)-Sorption an natürlichen Tongesteinen

Die Identifikation der für die Sorption relevanten „Haupt“mineralphasen in natürlichen Tongesteinen ist durch den Vergleich experimenteller Daten möglich, die einerseits anhand der heterogen zusammengesetzten Sedimente und andererseits anhand reiner Mineralphasen, die entsprechend additiv untersucht werden, gewonnen wurden. In dieser Arbeit wurde ein gereinigter Na-reicher Montmorillonit (SWy-2) als Stellvertreter für die im Tongestein vorhandenen Tonminerale verwendet. Als weitere potenzielle Sorbentien bzw. Komplexbildner wurden Calcit und/oder Huminsäure zugegeben und die Radionuklidsorption an Gemischen untersucht. Der Vergleich von geochemischen Modellvoraussagen mit den mittels Batchversuchen und TRLFS-Messungen erhaltenen Ergebnissen ermöglichen Aussagen über die in natürlichen Tongesteinen für die Radionuklidsorption verantwortlichen Mineralphasen sowie eine Bewertung der Übertragbarkeit verfügbarer geochemischer Daten auf die Radionuklidspeziation in einem heterogenen natürlichen System.

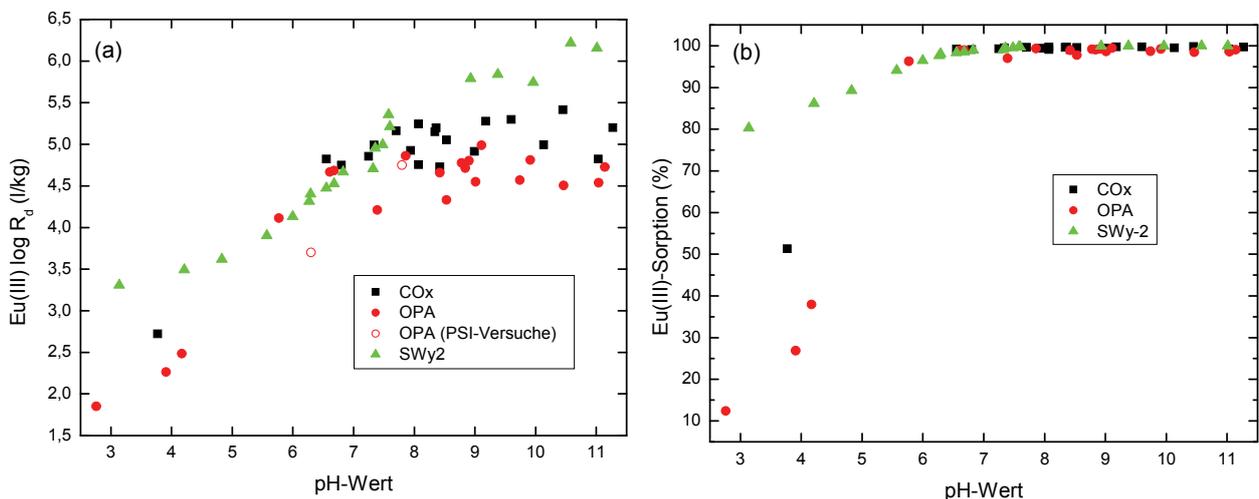
### 4.1 An(III)-Sorption an natürlichen Tongesteinen

#### 4.1.1 Eu(III)-Sorption an Opalinuston, Bure-Ton und SWy-2

In Abbildung 45 ist die mittels Batchversuchen untersuchte Sorption von Eu(III) an Opalinuston (OPA), Bure-Ton (COx) sowie dem Na-reichen Montmorillonit SWy-2 im pH-Bereich 3 bis 11 als  $\log R_d$  (a) bzw. in % (b) als Sorptionskante (engl. *sorption edge*) dargestellt. Bei pH-Werten  $\leq 7$  steigt die Eu(III)-Sorption mit dem pH an. Ab pH 7 nivelliert sich die Kurve bei einem  $\log R_d$ -Wert von 4 bis 5 für OPA bzw. um 5 für COx (jeweils  $> 95\%$  Sorption) ein. An SWy-2 steigt die Sorption auch bei höheren pH-Werten weiter an bis zu  $\log R_d \sim 6$ . Dabei nimmt die analytische Unsicherheit für die in der Lösung verbleibenden sehr geringen Eu(III)-Konzentration bei hohen pH-Werten, bei denen bereits mehr als  $95\%$  Eu(III) sorbiert ist, zu. Die Unsicherheit für  $\log R_d$  liegt bei ca.  $\pm 0,5$  (Kap. 2.3.4) [192]. Für die Wechselwirkung dreiwertiger Lanthaniden und Actiniden mit reinen Tonmineralphasen wurden in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen - jedoch überwiegend in Abwesenheit oder bei sehr geringen Konzentrationen von Carbonat - ähnliche *sorption edges* gefunden [27, 215, 228, 230, 231, 234, 235, 427-429]. Rabung et al. (2005) untersuchten z. B. die Eu(III)/Cm(III)-Sorption an Ca-Montmorillonit und Na-Illit in Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  und interpretierten die Sorption bei niedrigen pH-Werten ( $< 4$ ) als Kationenaustausch an den permanent geladenen Basisflächen der Tonminerale [231]. Bei steigendem pH-Wert besteht die Sorption vornehm-

lich aus Oberflächenkomplexierungsreaktionen mit den amphoteren Oberflächenhydroxylgruppen an den Tonmineralkanten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Sorptionsexperimente jedoch unter atmosphärischem CO<sub>2</sub>-Partialdruck durchgeführt. Gemäß Literaturangaben nimmt die Eu(III)- bzw. Am(III)-Sorption an Smectit unter diesen Bedingungen bei pH > 8 steil ab im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen an SWy-2 (Abbildung 45) [428, 430, 431].

In Abbildung 45(a) sind außerdem die aus konzentrationsabhängigen Sorptionsisothermen bei pH 6,3 und 7,8 entnommenen Daten von Eu(III)-Sorptionsuntersuchungen an Opalinuston in synthetischem Opalinuston-Porenwasser von Bradbury & Baeyens (2003) eingezeichnet, die sich in den Verlauf der eigenen Ergebnisse gut einpassen [432]. Daten zur Eu(III)-Sorption oder seinen Homologen, wie Cm(III) und Am(III), an Bure-Ton wurden in der öffentlich zugänglichen Literatur nicht gefunden.



**Abbildung 45.** Eu(III)-Sorption an OPA, COx und SWy-2 in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt in  $\log R_d$  (a) und % (b). Experimentelle Bedingungen:  $[Eu(III)] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l NaClO<sub>4</sub>.

Der unterschiedliche Verlauf der Sorption bei pH < 7 an den drei Tonen bzw. Tongesteinen folgt qualitativ ihren unterschiedlichen Kationenaustauschkapazitäten. SWy-2 hat mit 870 meq/kg (Kap. 3.1.2.1) die höchste Kationenaustauschkapazität, somit wird Eu(III) bereits bei pH-Werten zwischen 3 und 4 zu ~80 % sorbiert. Die Sorption an COx, dessen KAK ~350 bis 400 meq/kg beträgt (Kap. 3.1.1.2), liegt in diesem pH-Bereich bei > 50 %, und die an OPA (106 bis 121 meq/kg) bei < 40 % (Kap. 3.1.1.1). Außerdem beträgt die sorptionsbestimmende Tonmineralfraktion in der SWy-2-Suspension 2 g/l, während sie aufgrund der heterogenen Mineralzusammensetzung in OPA- bzw. COx-Suspension nur 1,08 g/l bzw. 0,84 g/l ausmacht.

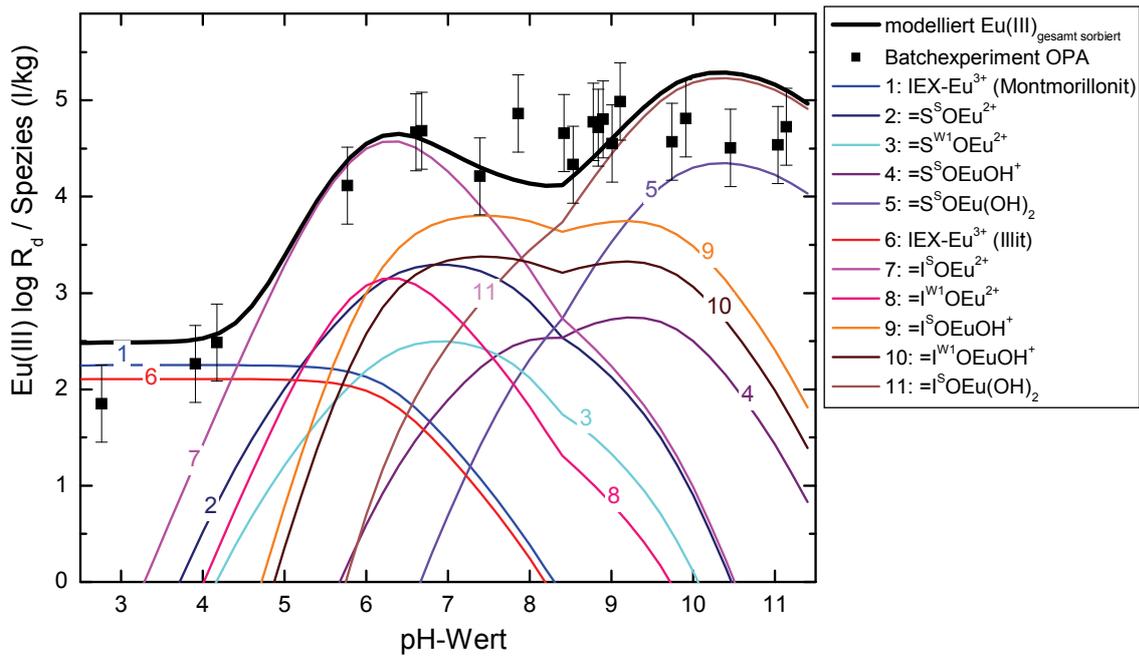
Der Anteil der permanenten negativen Ladung von Smectiten an der Gesamtladung ist deutlich größer als z. B. beim Kaolinit oder Quarz, so dass auch bei niedrigen pH-Werten die variable Ladung nicht ausreicht, einen Vorzeichenwechsel des Zeta-Potenzials zu verursachen.

Aufgrund des teilweise hohen Calcit- bzw. Carbonatgehalts der natürlichen Tone (OPA: ~6 bis 10 Gew.-%, COx: ~20 Gew.-%; Kap. 3.1.1) konnte eine Carbonatpufferung und die daraus resultierende Verschiebung der pH-Werte nicht vermieden werden. Auch in den Sorptionsversuchen an der Ton/Calcit-Mischung wurden pH-Wert-Verschiebungen während des Experiments beobachtet. Um einen Einfluss auf die Sorption durch Zugabe von weiteren Chemikalien auszuschließen, wurden jedoch keine zusätzlichen Puffer verwendet. Es wurden jeweils die pH-Werte aufgetragen, die sich nach fünf bis sieben Tagen eingestellt hatten.

In Abbildung 46 ist die modellierte Oberflächenspeziation des Eu(III) in OPA-Suspension dargestellt. In den Modellrechnungen wurden die natürlichen Tongesteine durch eine Mischung aus Illit, Montmorillonit und Calcit simuliert (Kap. 3.3, Tabelle 19). Da es in der Literatur keine thermodynamischen Daten zur Modellierung der Sorption an Kaolinit, Chlorit oder anderen Tonmineralen als Illit und Montmorillonit gibt, wurden diese Tonminerale jeweils zur Hälfte rechnerisch als Illit oder Montmorillonit behandelt. Demzufolge setzt sich die modellierte Tonmineralfraktion des OPA, die insgesamt 54 Gew.-% ausmacht und aus einem großen Anteil Kaolinit sowie Illit, Illit/Smectit-Wechselagerungen und Chlorit besteht, aus 36 % Illit und 18 % Montmorillonit sowie 6 % Calcit zusammen. Der Calcit-Gehalt der für die Sorptionsexperimente verwendeten Tonprobe wurde über die  $\text{Ca}^{2+}$ -Analysen in der Lösung bei pH 2,8 übernommen. Unter der Annahme, dass sich der verfügbare Calcit unter diesen Bedingungen vollständig löst, wurde das gesamte Calcium dem Mineral Calcit zugewiesen. Eine Sorption an Calcit wurde in den Rechnungen ebenfalls nicht berücksichtigt.

Bei den Modellrechnungen wurde die Sorption von Hydrolysespezies an den Tonmineralen Illit und Montmorillonit sowie die Komplexbildung in Lösung durch Hydroxid- und Carbonationen berücksichtigt. Dabei wurde Auflösung und Ausfällung von Calcit im untersuchten pH-Bereich beachtet. Die unter diesen Annahmen berechnete Eu(III)-Gesamtsorption an OPA stimmt mit den Werten der Batchversuche gut überein. Geringe Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen sind bei niedrigem pH ( $< 4$ ) und im pH-Bereich 6,5 bis 9 zu beobachten.

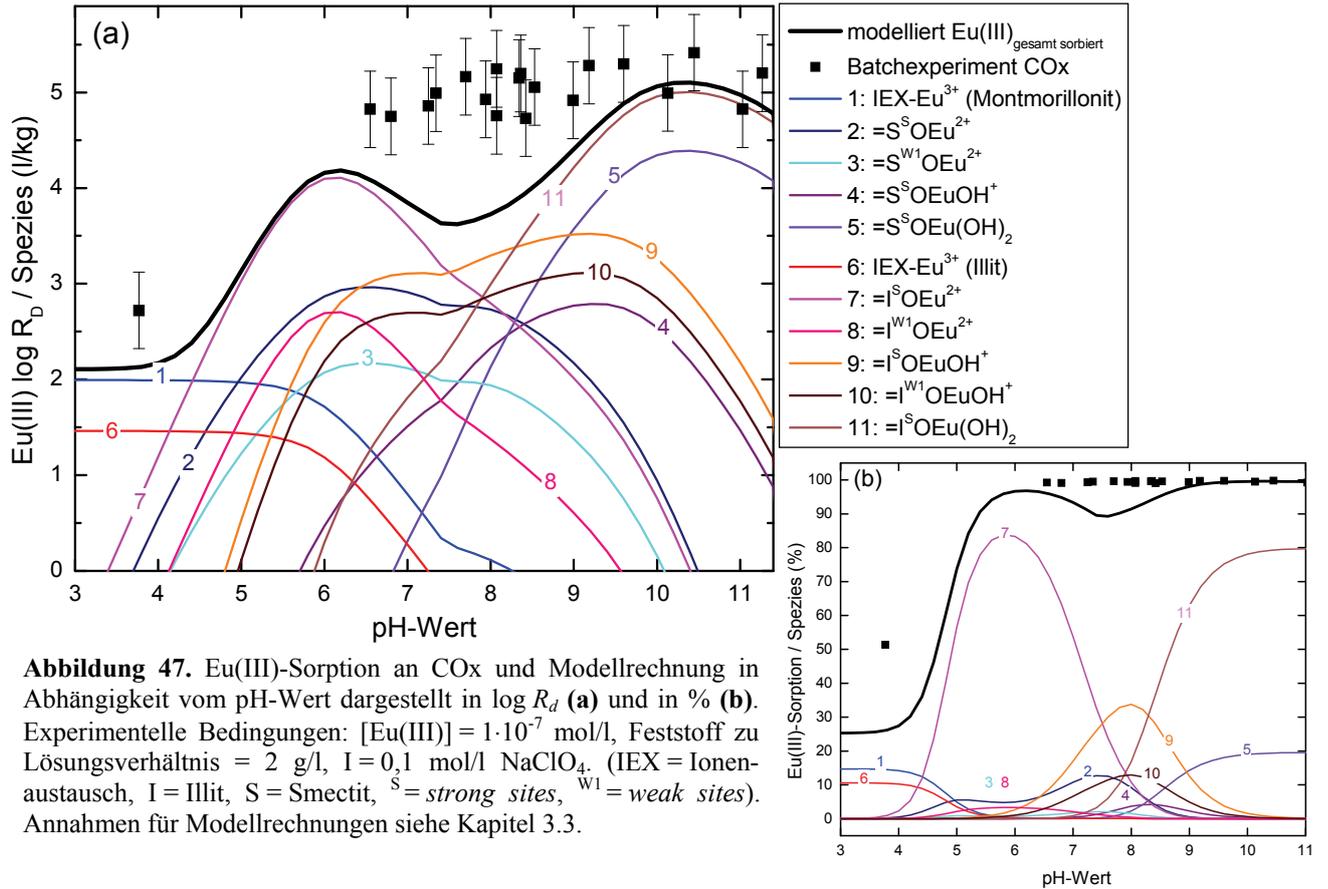
In Abbildung 47 ist die modellierte Oberflächenspeziation des Eu(III) in einer COx-Suspension dargestellt. Im Modell wurde die Feststoff- bzw. Tonmineralfraktion des COx (insgesamt 42 Gew.-%, bestehend aus insbesondere Illit/Smectit-Wechselagerungen, Illit, Smectit und wenig Kaolinit/Chlorit) durch 22 % Illit, 20 % Montmorillonit sowie 17,3 % Calcit simuliert (Kap. 3.3, Tabelle 19).



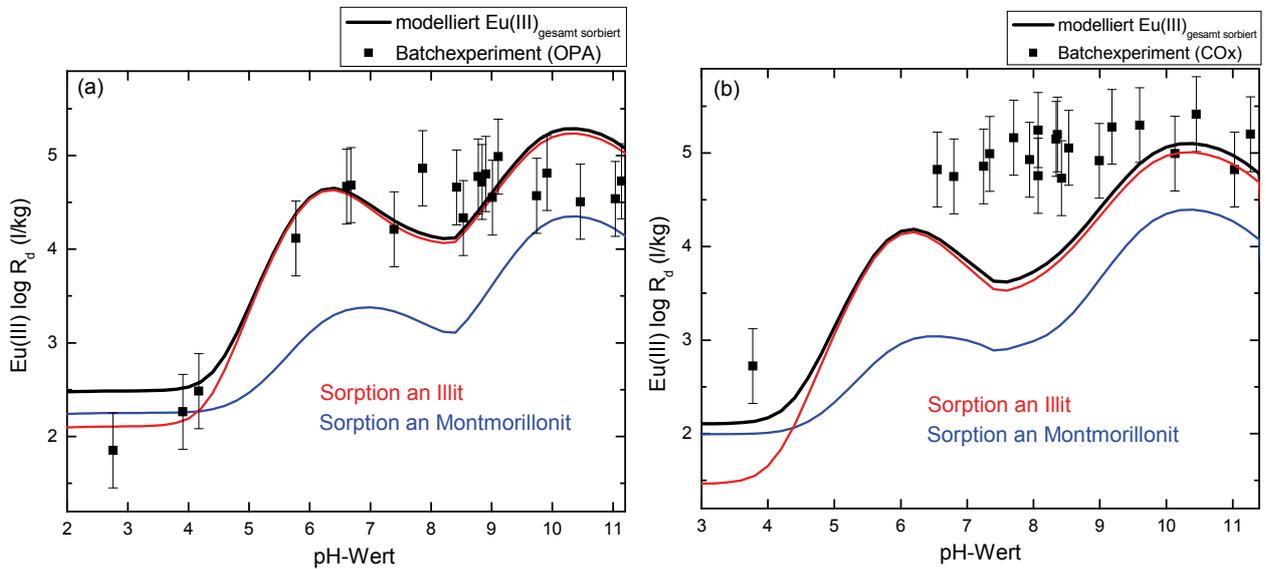
**Abbildung 46.** Eu(III)-Sorption an OPA und Modellrechnung in Abhängigkeit vom pH-Wert. Experimentelle Bedingungen:  $[Eu(III)] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $NaClO_4$ . (IEX = Ionenaustausch, I = Illit, S = Smectit, <sup>S</sup> = strong sites, <sup>W1</sup> = weak sites). Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Auch die für die CO<sub>x</sub>-Suspension modellierte Eu(III)-Gesamtsorption stimmt mit den experimentellen Daten relativ gut überein (Abbildung 47). Insbesondere im pH-Bereich 6,5 bis 9 unterschätzt sie jedoch die experimentellen Werte um  $\log R_d \sim 1,5$  l/kg. Hier zeigt der berechnete Sorptionsverlauf eine Ab- und Wiederrücknahme mit einem Minimum bei pH  $\sim 7,5$  (für OPA bei pH  $\sim 8$ ) mit  $\log R_d \sim 3,7$  bzw.  $\sim 90$  % Sorption, während die Experimente über den gesamten pH-Bereich  $> 6,5$  eine Eu(III)-Sorption von  $\log R_d > 4$  ( $\sim 99$  %) anzeigen. Auch die tatsächliche Sorption durch Ionenaustausch bei pH  $< 4$  wird in der Rechnung leicht unterschätzt. Die KAK der verwendeten Proben scheint folglich etwas höher als der Literaturwert zu sein. Allerdings ist der eine experimentelle Datenpunkt bei niedrigem pH mit Vorsicht zu betrachten, da hier eine deutliche pH-Drift bedingt durch die Pufferwirkung des Calcits auftrat.

In Abbildung 48 wurden die an Illit und Montmorillonit sorbierten Eu(III)-Spezies jeweils summiert und für OPA (a) und CO<sub>x</sub>(b) gesondert dargestellt. Im unteren pH-Bereich ( $< 4,3$ ), in dem der pH-unabhängige Kationenaustausch (Outer-sphere-Komplexbildung) vorherrscht, dominiert die Sorption an Montmorillonit, der eine etwa vierfach höhere Kationenaustauschkapazität als der Illit hat (870 meq/kg bzw. 225 meq/kg; Kap. 3.1.4.2). Bei höheren pH-Werten tritt die Inner-sphere-Komplexbildung in den Vordergrund und es überwiegt die Sorption an Illit.



**Abbildung 47.** Eu(III)-Sorption an COx und Modellrechnung in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt in  $\log R_d$  (a) und in % (b). Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Eu(III)}] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$ . (IEX = Ionenaustausch, I = Illit, S = Smectit, <sup>S</sup> = strong sites, <sup>W1</sup> = weak sites). Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.



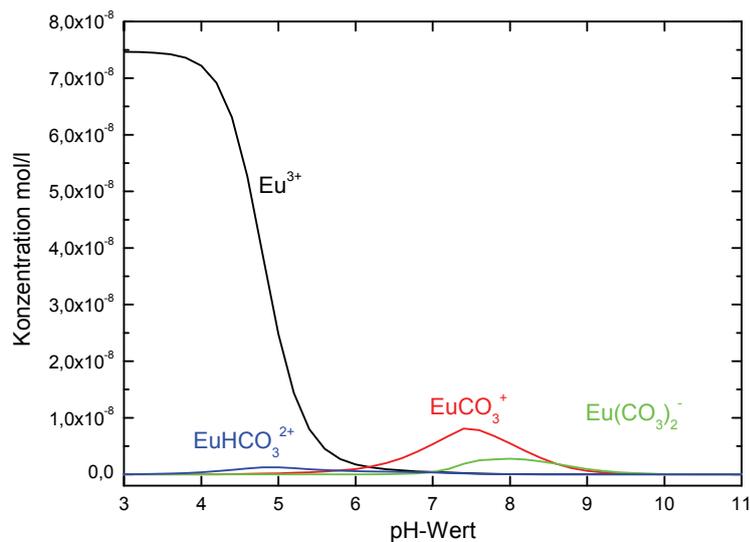
**Abbildung 48.** Eu(III)-Sorption an OPA (a) und COx (b) und Modellrechnung mit Eu(III)-Gesamtsorption sowie Sorption an Illit und Montmorillonit in Abhängigkeit vom pH-Wert. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Eu(III)}] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$ . Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Es kommen insbesondere die Eu(III)-Oberflächenkomplexe  $\equiv\text{I}^{\text{S}}\text{OEu}^{2+}$ ,  $\equiv\text{I}^{\text{S}}\text{OEuOH}^+$  und  $\equiv\text{I}^{\text{S}}\text{OEu(OH)}_2$  vor (Abbildung 46 und Abbildung 47). Da die Oberflächenkomplexbildungskonstanten für die drei aufgeführten Illit/Eu(III)-Komplexe ( $\log K_{\text{SC}} = 3,1/-4,4/-12,7$ ) um ein

Vielfaches höher als die für die entsprechenden Montmorillonit/Eu(III)-Komplexe ( $\log K_{SC} = 1,6/-6,4/-15,7$ ; Tabelle 19 in Kap. 3.3) sind, ist die Sorption an Illit im Vergleich zum Montmorillonit dominierend. Überwiegend wird dabei an den *strong sites* sorbiert (Kap. 2.3.5). Diese Oberflächenplätze haben zwar eine bedeutend geringere Kapazität als die *weak sites*, bilden jedoch wesentlich stärkere Komplexe mit Metallen und dominieren die Sorption bei Spurenkonzentrationen wie  $1 \cdot 10^{-7}$  mol/l (Tabelle 19 in Kap. 3.3).

#### Bildung ternärer Ton/Eu(III)/Carbonat-Oberflächenkomplexe

Die in CO<sub>x</sub>-Suspension mit Hilfe der genannten Annahmen aus Kapitel 3.3 berechnete wässrige Eu(III)-Speziation wird bei pH-Werten < 6 von Eu<sup>3+</sup> dominiert, das zum einen als freies Aquoion und zum anderen als Outer-sphere-Komplex vorkommt (Abbildung 49). Der Komplex EuHCO<sub>3</sub><sup>2+</sup> kommt nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Im pH-Bereich 6 bis 9 sind die gelösten Komplexe EuCO<sub>3</sub><sup>+</sup> und Eu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> stabil und verursachen in der Modellrechnung eine Abnahme der Sorption in diesem pH-Bereich.



**Abbildung 49.** Modellierter wässriger Eu(III)-Speziation in CO<sub>x</sub>-Suspension. Experimentelle Bedingungen: [Eu(III)] =  $1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l, davon 17,3 Gew.-% Calcit, I = 0,1 mol/l NaClO<sub>4</sub>. Annahmen für Modellrechnung siehe Kapitel 3.3.

Die Abweichung der modellierten von den experimentellen Werten könnte auf das Vorhandensein von ternären Ton/Eu(III)/Carbonat-Oberflächenkomplexen zurückzuführen sein, die im Modell nicht berücksichtigt sind. Stumpf et al. (2002) haben bereits solche ternären Eu(III)-Komplexe in Smectit- und Kaolinit-Suspensionen bei  $\text{pH} \geq 6,65$  unter atmosphärischen Bedingungen mit Hilfe der TRLFS dokumentiert [229]. Im Gegensatz dazu haben Coppin et al. (2002) jedoch keinen Einfluss von wässrigen Carbonat-Komplexen auf die Inner-sphere-Sorption von Lanthaniden an Smectit und Kaolinit beobachten können [433]. Die Experimente wurden jedoch nur bis  $\text{pH} \sim 8,5$  ( $I < 0,5$ ) im Gleichgewicht mit der Luft durchge-

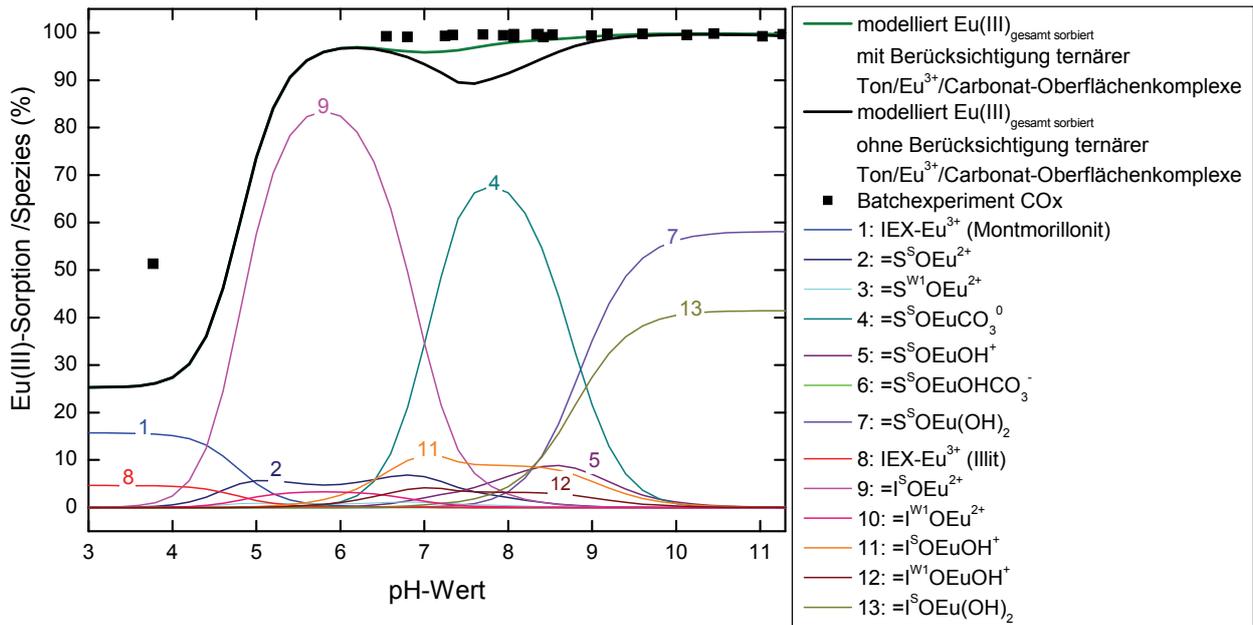
führt und eine deutliche Sorptionsabnahme ist erst ab pH 9 an Montmorillonit zu erwarten [431].

Die mögliche Bildung ternärer Ton/Eu(III)/Carbonat-Oberflächenkomplexe wurde von Marques et al. (2008) in Batchversuchen kombiniert mit Modellrechnungen an Na-reichem Montmorillonit untersucht [431]. Die Experimente wurden als Funktion des pH-Wertes ohne Carbonat sowie im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  bar) und unter Variation des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes ( $p\text{CO}_2 = 10^{-1.4}$  bis  $10^{-3.4}$  bar) durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse in Gegenwart von gelöstem  $\text{CO}_2$  konnten unter Einbeziehung von zwei weiteren Oberflächenkomplexbildungsreaktionen in Modellrechnungen quantitativ nachgebildet werden. Diese bilden an den *strong sites* Eu(III)/Carbonat- und Eu(III)/Hydroxocarbonat-Oberflächenkomplexe ( $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{O}\text{EuCO}_3$  und  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{O}\text{EuOHCO}_3^-$ ). In Tabelle 24 sind die Bildungsreaktionen der ternären Carbonatkomplexe mit den neuen Komplexierungskonstanten aufgeführt, mit deren Hilfe eine weitere Modellberechnung der Eu(III)-Sorption an  $\text{CO}_x$  durchgeführt wurde. Diese ist zusammen mit den Ergebnissen des Batchversuchs sowie den modellierten Oberflächenspezies an Montmorillonit und Illit in Abbildung 50 dargestellt. Für ternäre Oberflächenkomplexe an Illit sind noch keine Konstanten publiziert. Ternäre Eu(III)/Carbonat-Oberflächenkomplexe wurden jedoch an Illit bereits nachgewiesen und würden die modellierte Sorptionskurve mit den experimentellen Daten eventuell in noch größere Übereinstimmung bringen [434].

**Tabelle 24.** Oberflächenkomplexierungskonstanten zur Beschreibung der Sorption von Eu(III) in Gegenwart von Carbonat in Spurenkonzentrationen an Na-reichem SWy-1 [431].

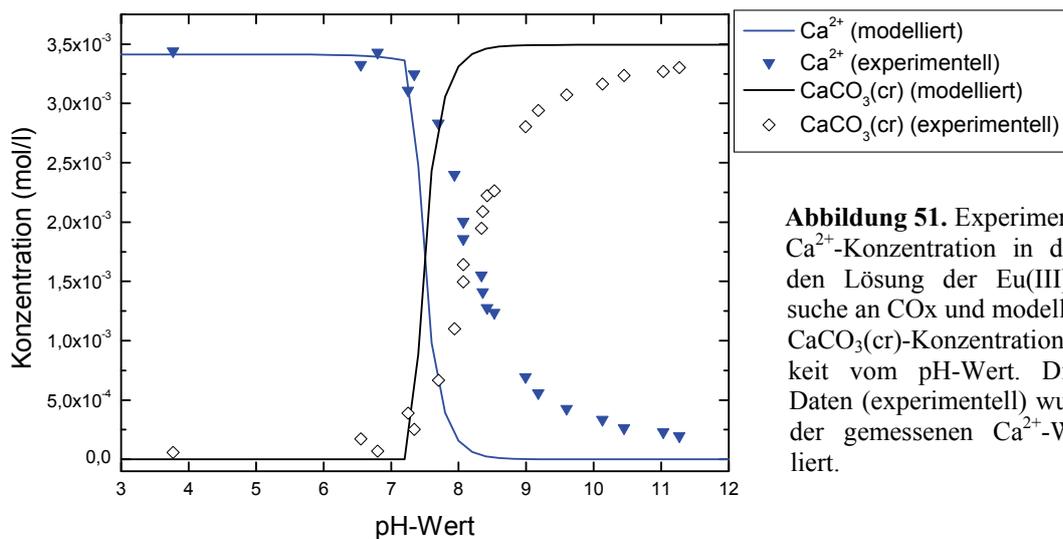
Oberflächenkomplexbildungsreaktion	log $K_{\text{Sc}}$
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{O}\text{EuCO}_3^0 + \text{H}^+$	8,3
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{O}\text{EuOHCO}_3^- + 2\text{H}^+$	-0,25

Während der Anteil an  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{O}\text{EuOHCO}_3^-$ -Spezies vernachlässigbar ist, tritt die Spezies  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{O}\text{EuCO}_3$  in den Modellrechnungen zwischen pH ~6 bis 10 in signifikanten Mengen auf und dominiert um pH ~7,9 die Oberflächenspeziation. Die Sorptionskurve, die unter Berücksichtigung der ternären Ton/ $\text{Eu}^{3+}$ /Carbonat-Oberflächenkomplexe kalkuliert wurde, besitzt im pH-Bereich 6 - 9 keine Mulde mehr und stimmt nun deutlich besser mit den Ergebnissen des Batchversuchs überein. Andere Gründe für die Abweichungen der Modellrechnungen zur Sorption an OPA und  $\text{CO}_x$  im mittleren pH-Bereich (Abbildung 46 und Abbildung 47), wie z. B. der Einfluss anderer in den natürlichen Tongesteinen enthaltenen Mineralphasen, können jedoch auch nicht vollständig ausgeschlossen werden.



**Abbildung 50.** Eu(III)-Sorption an COx und Modellrechnungen in Abhängigkeit vom pH-Wert mit (dunkelgrüne Kurve) und ohne (schwarze Kurve) Berücksichtigung ternärer Ton/Eu<sup>3+</sup>/Carbonat-Oberflächenkomplexe dargestellt in %. Experimentelle Bedingungen: [Eu(III)] = 1·10<sup>-7</sup> mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l, davon 17,3 % Calcit, I = 0,1 mol/l NaClO<sub>4</sub>. (IEX = Ionenaustausch, I = Illit, S = Smectit, <sup>S</sup> = strong sites, <sup>W1</sup> = weak sites). Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Die Löslichkeitsgrenze von Calcit CaCO<sub>3</sub>(cr) wird ab pH ~7,5 unterschritten und limitiert die CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Konzentration in Lösung auf < 5·10<sup>-4</sup> mol/l ab pH ~9 während die OH<sup>-</sup>-Konzentration weiter ansteigt (Abbildung 51). Ab pH > 9 überwiegen daher wieder die beiden Eu(III)-Dihydroxid-Oberflächenspezies.



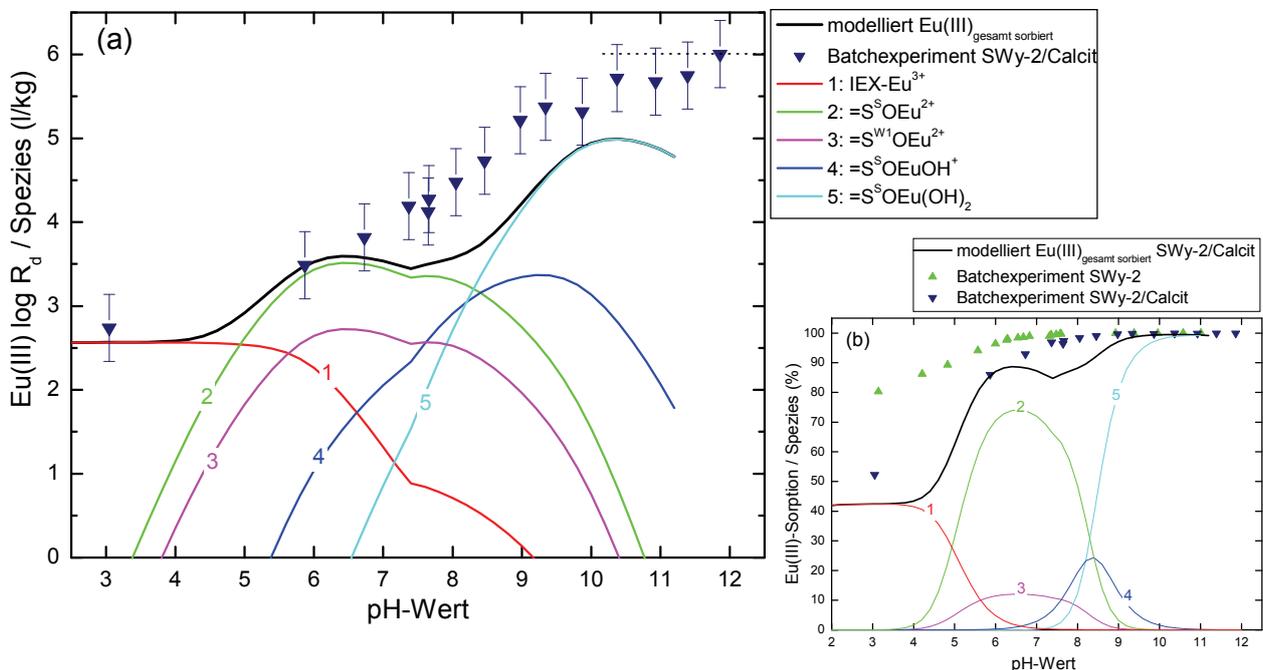
**Abbildung 51.** Experimentell bestimmte Ca<sup>2+</sup>-Konzentration in der überstehenden Lösung der Eu(III)-Sorptionsversuche an COx und modellierte Ca<sup>2+</sup>- und CaCO<sub>3</sub>(cr)-Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die CaCO<sub>3</sub>(cr)-Daten (experimentell) wurden mit Hilfe der gemessenen Ca<sup>2+</sup>-Werte extrapoliert.

Im Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Partialdruck steigt im ungepufferten (calciumpfunden) System bei hohen pH-Werten die Carbonatkonzentration stark an. Unter solchen

Bedingungen nimmt die Eu(III)-Sorption aufgrund der Bildung von wässrigen Eu(III)-Carbonatkomplexen ( $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$  und  $\text{Eu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ ), wie in der Literatur beschrieben, steil ab [428, 430, 431]. Je höher dabei der  $p\text{CO}_2$  bzw. je höher die Konzentration an gelöstem Carbonat (pH-abhängig), desto deutlicher die Sorptionsabnahme [431]. Der Grund für die Abweichung zwischen den Literaturangaben zur Eu(III) bzw. Am(III)-Sorption an Smectit unter atmosphärischem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck [428, 430, 431] und den eigenen Sorptionswerten an Na-SWy-2 (siehe Abb. 45) liegt wahrscheinlich darin, dass sich in eigenen Sorptionsexperimenten in geschlossenen Gefäßen kein vollständiges Gleichgewicht mit dem  $\text{CO}_2$  der Luft einstellt. Die resultierende geringere  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration in Lösung bedingt dann die relativ starke Sorption bei hohen pH-Werten.

#### 4.1.2 An(III)-Sorption an Ton/Calcit-Mischungen

Zur Überprüfung des Einflusses anderer in den natürlichen Tongesteinen enthaltenen Mineralphasen wurde eine Mischung aus Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) und Calcit im Verhältnis 80 : 20 Gew.-% hergestellt. Dies entspricht dem ungefähren Gehalt des Calcits im COx. In Abbildung 52 ist die Eu(III)-Sorption an der Ton/Calcit-Mischung dargestellt.

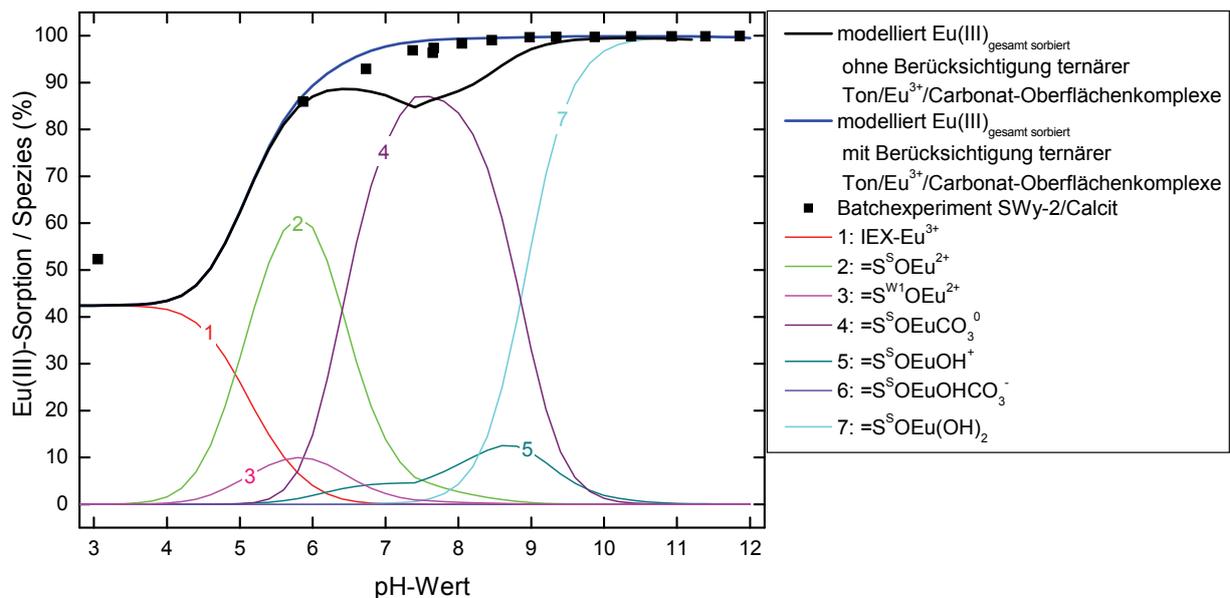


**Abbildung 52.** Eu(III)-Sorption an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) mit Calcit (80 : 20 Gew.-%) dargestellt (a) als  $\log R_d$  und (b) in %. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Eu(III)}] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$ . (IEX = Ionenaustausch, I = Illit, S = Smectit, <sup>S</sup> = strong sites, <sup>W1</sup> = weak sites). Die gepunktete Linie stellt die obere Grenze für  $\log R_d$  aufgrund der Nachweisgrenzen der ICP-MS für Eu(III)-Analysen dar. Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Die Eu(III)-Sorption an der Ton/Calcit-Mischung zeigt eine fast vollständige Sorption ab  $\text{pH} > 7$  - ähnlich zur Sorption am natürlichen Tongestein sowie an SWy-2 ohne Calcitbemischung. Die Modellrechnungen für Montmorillonit mit Calcit stimmen mit den experimentellen Daten weitgehend überein, aber wiederum unterschätzen die modellierten Ergebnisse die der Batchversuche im pH-Bereich 6,5 bis 9. Die Modellrechnung gibt hierfür die Bildung gelöster Carbonat-Komplexe an.

Die um max. 30 % verringerte Sorption an der SWy-2/Calcit-Mischung im Vergleich zum reinen SWy-2 (Abbildung 52(b)) bei  $\text{pH} < 6,5$  wird durch den geringeren Gehalt an Tonmineralen verursacht (1,6 g/l im Vergleich zu 2 g/l), der mit einer ~20 % geringeren spezifischen Oberfläche des gesamten Feststoffes bzw. einer entsprechend geringeren Kationenaustauschkapazität einhergeht. Außerdem liegt Calcit unter diesen pH-Bedingungen gelöst vor, so dass erhöhte  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen mit dem  $\text{Eu}^{3+}$  um Sorptionsplätze am Feststoff konkurrieren (Kap. 2.3.2).

Da außer Montmorillonit und Calcit keine weiteren Feststoffe im Sorptionsexperiment verwendet wurden und der Sorptionsverlauf ähnlich zu dem an COx ist, kann davon ausgegangen werden, dass die in dem natürlichen Tongestein außerdem vorkommenden Mineralphasen in der Tat keinen signifikanten Einfluss auf die Eu(III)-Sorption haben. Außerdem zeigt die Modellrechnung unter Berücksichtigung ternärer Ton/ $\text{Eu}^{3+}$ /Carbonat-Oberflächenkomplexe (Abbildung 53), dass mit diesen Annahmen der Sorptionsverlauf der Batchexperimente im mittleren pH-Bereich wiederum erheblich besser abgebildet werden kann.

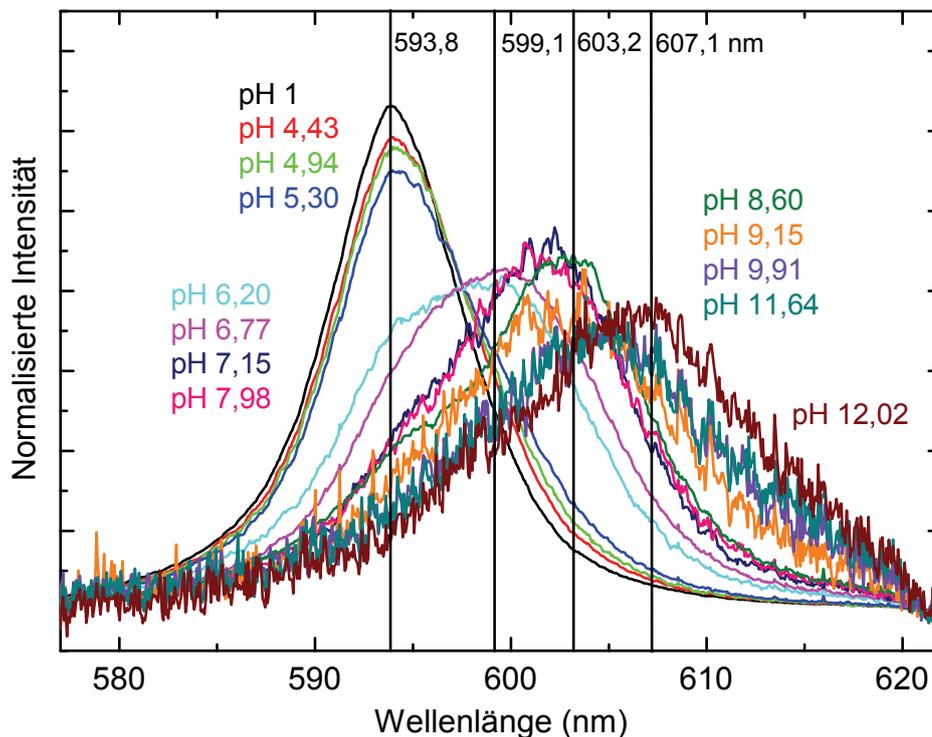


**Abbildung 53.** Eu(III)-Sorption an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) mit Calcit (80 : 20 Gew.-%) und Modellrechnungen in Abhängigkeit vom pH-Wert mit (blaue Kurve) und ohne (schwarze Kurve) Berücksichtigung ternärer Ton/ $\text{Eu}^{3+}$ /Carbonat-Oberflächenkomplexe dargestellt in %. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Eu(III)}] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$ . (IEX = Ionenaustausch, S = Smectit, <sup>S</sup> = strong sites, <sup>W1</sup> = weak sites). Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Dabei tritt  $\equiv\text{S}^{\text{O}}\text{EuCO}_3$  ab pH  $\sim 5,5$  auf und dominiert von pH 6,5 bis 8,5. Er verdrängt den Oberflächenkomplex  $\equiv\text{S}^{\text{O}}\text{EuOH}^+$ , der in Abwesenheit von Carbonat vorherrschen würde (Abbildung 10 in Kap. 2.1.2.2). Bei hohen pH-Werten existiert wieder nur noch  $\equiv\text{S}^{\text{O}}\text{Eu}(\text{OH})_2$ . Auch in diesem System spielt der Eu(III)-Hydroxocarbonatkomplex im gesamten pH-Bereich eine untergeordnete Rolle (Abbildung 50).

#### TRLFS-Untersuchungen an Cm(III)/Ton/Calcit-Mischungen

Um die Metallion-Speziation auf molekularer Ebene zu untersuchen, wurden zusätzlich zu den Batch-Versuchen auch TRLFS-Messungen durchgeführt. Dabei waren die Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzemissionsspektren an OPA und COx unbrauchbar (Versuche 1 - 6 in Tabelle 18 in Kap. 3.2.2.3), da sie entweder extrem verrauschte oder aber nur sehr breite und differenzierte Peaks zeigten. Deshalb wurde für spektroskopische Untersuchungen auf eine Cm(III)/Ton/Calcit-Suspension zurückgegriffen. Die Fluoreszenzemissionsspektren des Cm(III) in Wechselwirkung mit der Na-SWy-2/Calcit-Mischung in wässriger Suspension zeigen eine typische Rotverschiebung mit steigendem pH-Wert (Abbildung 54).



**Abbildung 54.** Cm(III)-Fluoreszenzemissionsspektren an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) mit Calcit (80 : 20 Gew.-%) in Abhängigkeit vom pH-Wert normalisiert auf die gleiche Peakfläche. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Cm(III)}] = 2 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 0,3 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$  (Kap. 3.2.2.2).

Bei pH-Werten  $\leq 4$  sind die Spektren mit dem des Cm(III)-Aquoions mit einem Peakmaximum bei 593,8 nm identisch. Unter diesen Bedingungen kommen demnach nur gelöste oder outer-sphere sorbierte Cm(III)-Aquoionen vor (Kap. 2.3.2, Kap. 5.1) [357]. Im pH-Bereich 4

bis 12 verschieben sich die Emissionsbanden in Richtung höherer Wellenlängen, welche auch für einzelne Cm(III)/Ton-Oberflächenkomplexe an Smectiten (Ca-Montmorillonit SWy-1 bzw. Ceca-Bentonit) beschrieben wurden: 599,1 nm, 603,2 nm, 607,1 nm in [231] und 598,8 nm, 603,3 nm in [357]. Dies könnte bereits darauf hinweisen, dass die Cm(III)-Sorption vornehmlich am Ton stattfindet und der Calcit nicht bzw. in nur unbedeutendem Maße als Sorbent zur Verfügung steht. Aufgrund der sehr breiten Spektren mit Halbwertsbreiten bis 15 nm ist es jedoch auch möglich, dass Calcit-gebundene Spezies im gemittelten Signal enthalten sind, deren bekannte Peaks sich unter die gemessenen Emissionsbanden einpassen lassen. Die Fluoreszenzemissionslebensdauern weisen jedoch auf eine vorherrschende Cm(III)-Sorption an den Tonmineralen in den Ton/Calcit-Mischungen. Die Emissionsintensitäten waren bei den TRLFS-Messungen in der Suspension relativ gering. Die Erniedrigung von Cm(III)-Fluoreszenzintensitäten in Suspensionen hat verschiedene Ursachen:

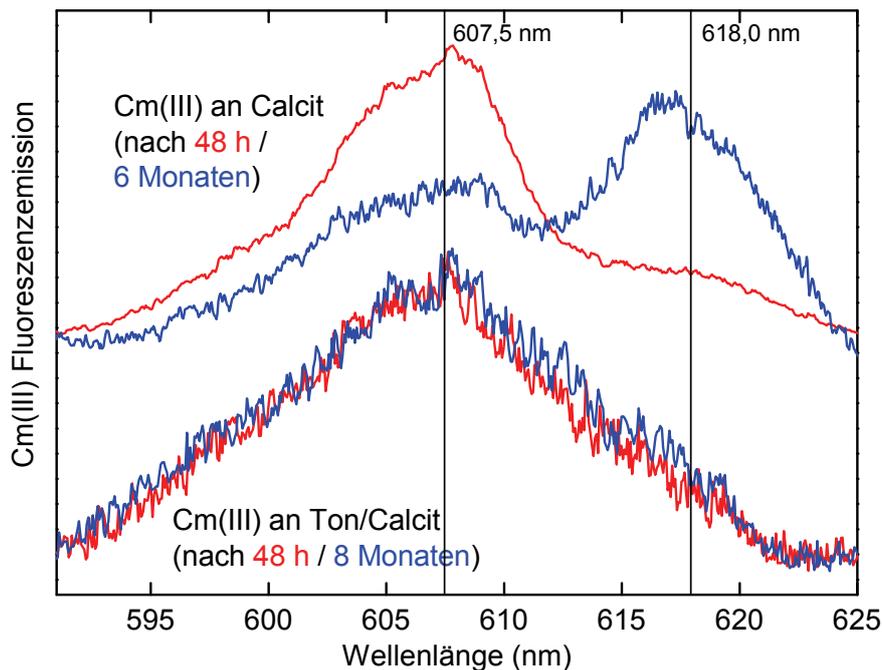
- 1) Lichtstreuung an Feststoffpartikeln verringert die Photonendichte des Anregungs- und Emissionslichts.
- 2) Die Bildung von inner-sphärischen Komplexen führt zur Verschiebung der Cm(III)-Absorptionsbande und damit auch zur Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute.
- 3) Die Fluoreszenz kann durch strahlungslose Energieübertragung von angeregten elektronischen Zuständen des  $\text{Cm}^{3+}$ -Ions auf den Festkörper (z. B. auf elektronische Niveaus der im Ton strukturell eingebauten Eisenatome) teilweise gelöscht werden (Quenchen).

In den hier beschriebenen Experimenten mit Ton/Calcit-Mischungen treten alle diese Effekte auf. Insbesondere die Erniedrigung der Fluoreszenzintensitäten durch Lichtstreuung erschwert eine hinreichend exakte Auswertung der Fluoreszenzlebensdauern. In allen Messungen waren die Lebensdauern jedoch geringer als 200  $\mu\text{s}$ , wie sie auch für inner-sphärische Oberflächenkomplexe an Tonmineralphasen gemessen wurden.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Messungen an der Cm(III)/Ton/Calcit-Mischung weichen von denen, die an Cm(III)/Calcit-Systemen durchgeführt wurden, erheblich ab. Die von Stumpf & Fanghänel (2002) nach unterschiedlichen Kontaktzeiten in Calcit-Suspensionen sowie von Marques (2006) bei Mitfällungsexperimenten im Durchflussreaktor mit Calcit gemessenen Fluoreszenzemissionsspektren für Cm(III) zeigen jeweils gleichzeitig zwei Emissionsbanden bei 607,5 nm und 618,0 nm [415, 435]. Die Peakentfaltung der Spektren ergibt zwei Komponenten. Die erste Sorptionspezies besteht aus einem an die Calcit-Oberfläche durch Inner-sphere-Komplexbildung gebundenen Cm(III)-Ion. Aus der dazugehörigen Fluoreszenzlebensdauer von  $314 \pm 6 \mu\text{s}$  errechnet sich ein Wassermolekül in der ersten

Koordinationsphäre. Die zweite Sorptionsspezies ist in die Kristallstruktur des Calcits eingebaut. Die gemessene Lebensdauer von  $1302 \pm 75 \mu\text{s}$  weist darauf hin, dass sich kein Wassermolekül mehr in der ersten Koordinationsphäre des eingebauten  $\text{Cm}^{3+}$  befindet.

In Abbildung 55 sind die Cm(III)-Fluoreszenzemissionsspektren in SWy-2/Calcit-Suspension im Vergleich zu denen in reiner Calcit-Suspension von Stumpf & Fanghänel (2002) nach zwei unterschiedlichen Kontaktzeiten (48 h und 8 bzw. 6 Monaten) abgebildet[435]. Der Peak bei 618,0 nm der eingebauten Cm(III)-Spezies in der Calcit-Suspension vergrößert sich beträchtlich mit zunehmender Zeit, während gleichzeitig der Peak der inner-sphere sorbierten Spezies kleiner wird. In der Ton/Calcit-Suspension wurde auch nach längerer Kontaktzeit kein Peak für eine eingebaute Spezies gemessen und kein Anstieg der Lebensdauern wie sie für Cm(III)-Calcitspezies erwartet werden. Deshalb wird angenommen, dass die Cm(III)-Sorption im Wesentlichen an Tonmineraloberflächen stattfindet. Außerdem sind die Fluoreszenzintensitäten, die für an Calcit gebundenes Cm(III) gemessen wurden, höher im Vergleich zu denen des Aquoions [436]. Im Gegensatz dazu wurde bei den TRLFS-Messungen im Ton/Calcit-System eine deutliche Intensitätsabnahme festgestellt (Kap. 4.3.1, Abbildung 74).

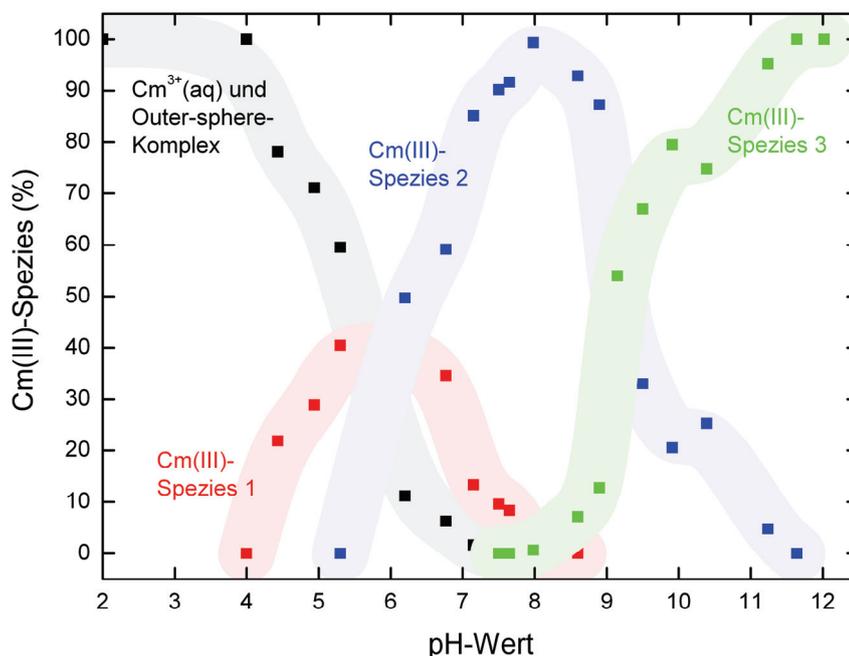


**Abbildung 55.** Cm(III)-Fluoreszenzemissionsspektren bei  $[\text{Cm}^{3+}] = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$  in wässriger Calcit-Suspension bei pH  $\sim 8$  (Experimentelle Bedingungen: Feststoff zu Lösungsverhältnis = 1 g/l,  $I = 0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$  gemäß [435]) und bei  $[\text{Cm}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$  in Ton/Calcit-Suspension bei pH 12,02 (Experimentelle Bedingungen: Feststoff zu Lösungsverhältnis = 0,3 g/l,  $I = 0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$ ; analog zu dem Cm(III)-Sorptionkomplex 3 in [231]) jeweils nach einer Kontaktzeit von 48 h und wenigen Monaten.

Sämtliche Ergebnisse der Modellierung der durch die Batchversuche und spektroskopischen Messungen erhaltenen Daten deuten darauf hin, dass die in den heterogen zusammengesetzten natürlichen Tongesteinen OPA und COx ebenfalls enthaltenen anderen Mineralphasen, wie

Calcit oder Quarz, offensichtlich nicht relevant für die Eu(III)- bzw. Cm(III)-Sorption unter den gegebenen Bedingungen sind. Vielmehr scheint die Sorption nur an den Tonmineralen stattzufinden. Dies ist auch eine Folge der geringen spezifischen Oberflächen der anderen Mineralphasen im Vergleich zu den der Tonminerale. So wurde für den SWy-2 eine spezifische Oberfläche bis zu 43 m<sup>2</sup>/g bestimmt, während der für die Ton/Calcit-Mischung verwendete Calcit eine Oberfläche von 0,77 m<sup>2</sup>/g aufweist. Daraus ergibt sich dementsprechend eine wesentlich geringere Anzahl von Sorptionsplätzen am Calcit, die auf weniger als 2,7 % der Sorptionsplätze von der gleichen Masse an Montmorillonit geschätzt wird (Kap. 3.1.4.3).

In Abbildung 56 ist die Verteilung der Oberflächenspezies für Cm(III) an SWy-2/Calcit, die auf Grundlage der TRLFS-Ergebnisse berechnet wurde, dargestellt. Zur Extraktion der Mengenteile der verschiedenen Spezies im Ton/Calcit-System wurden die Reinspektren der Oberflächenkomplexe verwendet, die Rabung et al. (2005) bei TRLFS-Untersuchungen von Cm(III) an Ca-Montmorillonit SWy-1 durch Peakentfaltung erhalten haben [231]. Eine Korrektur mit dem jeweiligen Fluoreszenzintensitätsfaktor  $FI_i$  wurde für jede Oberflächenspezies durchgeführt. Wenn  $FI(\text{Cm}^{3+}(\text{aq})) = 1$  gesetzt wird, so sind  $FI(\text{Cm(III)-Spezies 1}) = 0,4$ ,  $FI(\text{Cm(III)-Spezies 2}) = 0,1$  und  $FI(\text{Cm(III)-Spezies 3}) = 0,05$  [231].



**Abbildung 56.** Verteilung der Oberflächenspezies für Cm(III) an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) mit Calcit (80 : 20 Gew.-%). Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Cm(III)}] = 2 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 0,3 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$ .

Im Vergleich mit der modellierten Oberflächenspeziesverteilung unter Berücksichtigung ternärer Ton/Eu(III)/Carbonatoberflächenkomplexe in Abbildung 53 zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Cm(III)-Spezies 1 entspricht in Summe  $=\text{S}^{\text{SO}}\text{Eu}^{2+}$  und  $=\text{S}^{\text{W1}}\text{O}\text{Eu}^{2+}$ . Zwischen

den Komplexen  $=S^SOEuOH^+$  und  $=S^SOEuCO_3$  konnte wegen der schlechten Qualität der Spektren (niedrige Intensitäten) mit Hilfe der TRLFS nicht differenziert werden. Cm(III)-Spezies 2 in Abbildung 56 wird daher als Summe von beiden betrachtet. Marques et al. (2010) beobachteten eine deutliche Rotverschiebung des Cm(III)-Emissionsspektrums für den Carbonatoberflächenkomplex bei pH 8,4 an Kaolinit und  $\gamma-Al_2O_3$  im Vergleich zum Hydroxooberflächenkomplex [437]. In Montmorillonit-Suspension hingegen ergab sich ein nur minimaler Shift des Cm(III)-Emissionsspektrums zu höheren Wellenlängen (604,5 nm) bei  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l Carbonat ( $NaHCO_3$ ) [438]. Dabei wurden jedoch längere Cm(III)-Fluoreszenz-emissionslebensdauern gemessen als in carbonatfreier Montmorillonit-Suspension. Aufgrund der sehr geringen Rotverschiebung der Emissionsbande ist es augenscheinlich möglich, die Reinspektren, die im Tonsystem ohne Carbonat identifiziert wurden, auch zur Peakentfaltung der Spektren im Montmorillonit/Calcit-System zu verwenden.

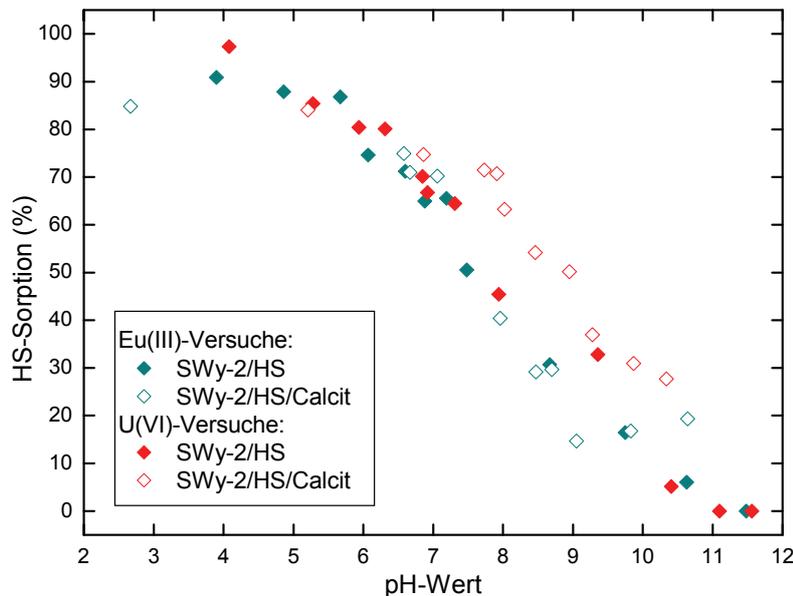
Die vorstehend gezeigten Ergebnisse der Batchversuche, Modellrechnungen und TRLFS-Experimente zeigen

- 1) die Dominanz der Tonminerale für die Rückhaltung von dreiwertigen Lanthanid-/Actinidionen im natürlichen Tongestein,
- 2) die Übertragbarkeit verfügbarer mechanistischer Sorptionsdaten zur Beschreibung der Ln(III)/An(III)-Speziation im betrachteten heterogenen natürlichen System und
- 3) die Relevanz ternärer Carbonat-Oberflächenkomplexe für die Rückhaltung dreiwertiger Lanthaniden/Actiniden. Eine zuverlässige Vorhersage der Ln(III)/An(III)-Sorption mit Hilfe geochemischer Rechnungen erfordert die Berücksichtigung solcher Spezies.

#### **4.1.3 Einfluss von Huminsäure auf die An(III)-Sorption**

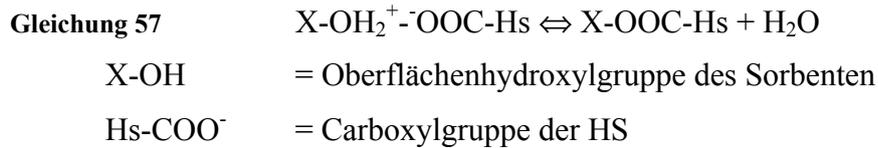
Sowohl für die Komplexbildung mit Radionukliden oder anderen Kationen im Porenwasser als auch für die Rückhaltung im Gestein kann der organische Kohlenstoff im Tongestein eine Rolle spielen. Der aus dem Festkörper herausgelöste organische Kohlenstoff (DOC) kann Metallionen in Lösung komplexieren, immobilisierter organischer Kohlenstoff kann zur Sorption beitragen. In den vorgehenden Kapiteln wurde bereits beschrieben, dass im Wesentlichen Tonminerale zur Ln(III)/An(III)-Sorption beitragen. Demzufolge sollte auch der immobile organische Kohlenstoff wie andere Mineralphasen diesbezüglich eine untergeordnete Rolle spielen. Andererseits kann das z. B. bei hohen pH-Werten aus  $CO_x$  herauslösbare organische Material (DOM) u. a. aus Humin- und Fulvinsäuren bestehen. Diese können die Löslichkeit und Mobilität von Radionukliden signifikant verändern [439].

Um den Einfluss organischen Materials auf die Eu(III)-Sorption an Ton zu untersuchen, wurden Batchversuche an Mischungen aus Na-Montmorillonit SWy-2 und Aldrich-Huminsäure (HS; Kap. 3.1.4.4) sowie SWy-2/HS/Calcit durchgeführt und mit den Ergebnissen zur Eu(III)-Sorption an OPA und COx verglichen. In binären Systemen aus Mineralphase/HS oder ternären Systemen aus Mineralphase/HS/Metallion sorbiert die Huminsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert an der Mineralphase. Die HS-Sorption wird dabei nicht nur vom pH-Wert beeinflusst, sondern von vielen Faktoren, wie z. B. HS-Konzentration, Ionenstärke und CO<sub>2</sub>-Partialdruck [122]. In Abbildung 57 ist die Sorption der HS an SWy-2 dargestellt. Es sind die Ergebnisse verschiedener Batchversuche (siehe Kap. 4.2.2) abgebildet. Die HS-Sorption wurde mit Hilfe der analysierten Konzentrationen des anorganischen Kohlenstoffs in der überstehenden Lösung und zudem per UV-VIS-Spektroskopie bestimmt. Sie nimmt mit steigendem pH-Wert allmählich ab.



**Abbildung 57.** Sorption der HS an SWy-2 in Abhängigkeit vom pH-Wert bei den Sorptionsversuchen mit Eu(III) bzw. U(VI) (siehe Kap. 4.2.2) jeweils mit HS (2 g/l SWy-2, 10 mg/l HS) bzw. mit HS und Calcit (1,6 g/l SWy-2, 0,4 g/l Calcit, 10 mg/l HS). Experimentelle Bedingungen: [Eu(III)] bzw. [U(VI)] =  $1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, I = 0,1 mol/l NaClO<sub>4</sub>.

Die abnehmende HS-Sorption wurde auch von anderen Autoren an unterschiedlichen Mineralphasen, wie z. B. Hämatit, Kaolinit, MnO<sub>2</sub>, Goethit und amorphem Silica, mit steigendem pH-Wert beobachtet [122, 218, 222, 225, 440]. Sie basiert insbesondere auf elektrostatischen Effekten, wobei die negative Ladung der funktionellen Gruppen der HS und der Oberflächenhydroxylgruppen der Mineralphase mit steigendem pH-Wert größer wird und diese sich somit zunehmend abstoßen. Da aber HS auch sorbiert wird, wenn Feststoff und HS negativ geladen sind, müssen neben elektrostatischen auch andere Mechanismen verantwortlich sein, wie z. B. Oberflächenkomplexbildungsreaktionen und/oder Ligandenaustausch zwischen den OH<sub>2</sub><sup>+</sup>- oder OH<sup>-</sup>-Gruppen der Mineralphase und den anionischen Gruppen der HS (Gleichung 57) [222, 232, 238].



Auch Brückenbildungen zwischen dem jeweils negativ geladenen Feststoff und der Carboxylgruppe durch z. B.  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , die aufgrund der Mineralverwitterung in Lösung gehen, sind möglich [316].

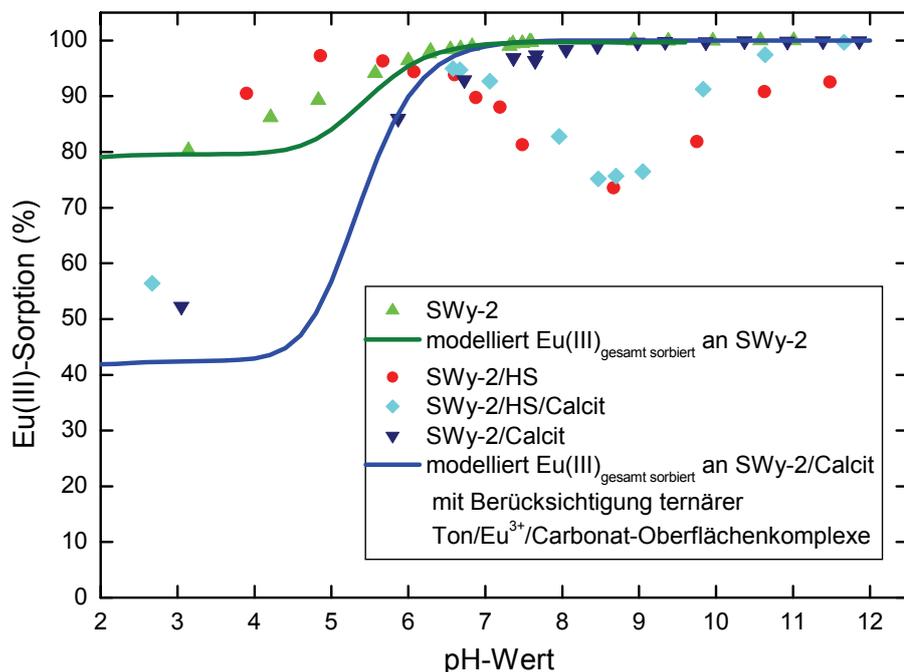
In der Literatur werden unterschiedliche Affinitäten für die HS-Adsorption an diversen Mineralphasen beschrieben. Quarz hat z. B. eine schwache Affinität aufgrund der eher „sauren Natur“ seiner vergleichsweise kleinen Oberfläche ( $pH_{pzc} \sim 2 - 3$ ; max.  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ , oft  $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ), Al-Oxide hingegen haben eine starke Affinität. Ihr  $pH_{pzc}$  liegt bei ca. 8 bis 9 (Kap. 2.3.1.3). Die spezifische Oberfläche des im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten  $\gamma$ -Alumina (Kap. 3.1.4.2) wurde mit  $119 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt. Huminsäure selbst besitzt fast über den gesamten pH-Bereich ein negatives Zeta-Potenzial bei einem  $pH_{pzc} \sim 1$  [238]. Fairhurst & Warwick (1998) haben außerdem festgestellt, dass durch die Zugabe von HS das Zeta-Potenzial der Mineralphase in Abhängigkeit von der HS-Konzentration verringert wird und sich dem der HS annähert [222]. Dies wird insbesondere auf die Existenz der negativen Carboxylat-Gruppen der HS zurückgeführt, die nicht in Sorptionsprozesse eingebunden sind.

In Abbildung 58 ist die Eu(III)-Sorption in Gegenwart von HS an Na-Montmorillonit abgebildet. Es sind zum Vergleich zusätzlich zu den Ergebnissen der Sorption an den Ton-HS-Mischungen auch die an reinem SWy-2 sowie SWy-2/Calcit einschließlich der dazugehörigen Modellrechnungen dargestellt. Bei Zugabe von HS wird die Eu(III)-Sorption im Vergleich zu der an reinem SWy-2 ab einem  $pH > 6$  geringer, erreicht ihr Minimum mit ca. 70 % bei  $pH \sim 8,7$  und nimmt mit noch höheren pH-Werten wieder zu. Die Sorption an Ton/HS erreicht bei hohen pH-Werten ( $\sim 12$ ) maximal  $\sim 92 \%$  und liegt damit etwas unter der an Ton/HS/Calcit. Bei pH-Werten  $< 6$  ist die Eu(III)-Sorption an Ton/HS höher als die an reinem Ton.

Auch die Studien anderer Autoren haben gezeigt, dass bei niedrigen pH-Werten in Gegenwart von Huminstoffen eine verbesserte Sorption dreiwertiger Lanthaniden und Actiniden an verschiedenen Mineralen und bei höheren pH-Werten eine verringerte Sorption im Vergleich zu Versuchen ohne HS oder Fulvinsäure auftritt [172, 216, 218, 222, 224, 225, 232, 238, 414, 427, 440, 441]. Es wurden Sorptionsuntersuchungen z. B. an Hämatit, Kaolinit, Montmorillonit, Quarz, Boehmit, Goethit und  $\gamma$ -Aluminiumoxid durchgeführt.

Schon bei geringen Huminstoffkonzentrationen ergibt sich eine starke Beeinflussung der Sorptionseigenschaften von Eu(III). Rabung (1997) konnte im System Eu(III)/Hämatit/HS experimentell nachweisen, dass dabei die Sorption der HS am Feststoff für die Sorptionsei-

genschaften bestimmend ist, wobei die oberflächensorbierte HS insbesondere die *strong sites* (Kap. 2.3.5) an der Hämatitoberfläche besetzt [172, 224]. Photoelektronenspektroskopische Messungen von Křepelová (2007) an Kaolinit ergaben, dass die HS dabei nicht als homogene Schicht auf der Oberfläche sorbiert, sondern sich auch zwischen den einzelnen Kaolinit-Partikeln befindet [122]. Das heißt, dass im ternären Metallion/Ton/HS-System das Metallion noch mit signifikanten Teilen der Mineraloberfläche wechselwirken kann, die nicht von HS bedeckt sind. Da aber die sorbierte HS zusätzliche Bindungsstellen für das Metallion bietet, resultiert bei niedrigen pH-Werten im Vergleich zum huminstofffreien System eine erhöhte Eu(III)-Sorption durch zusätzliche Eu(III)-Humatkomplexierung.

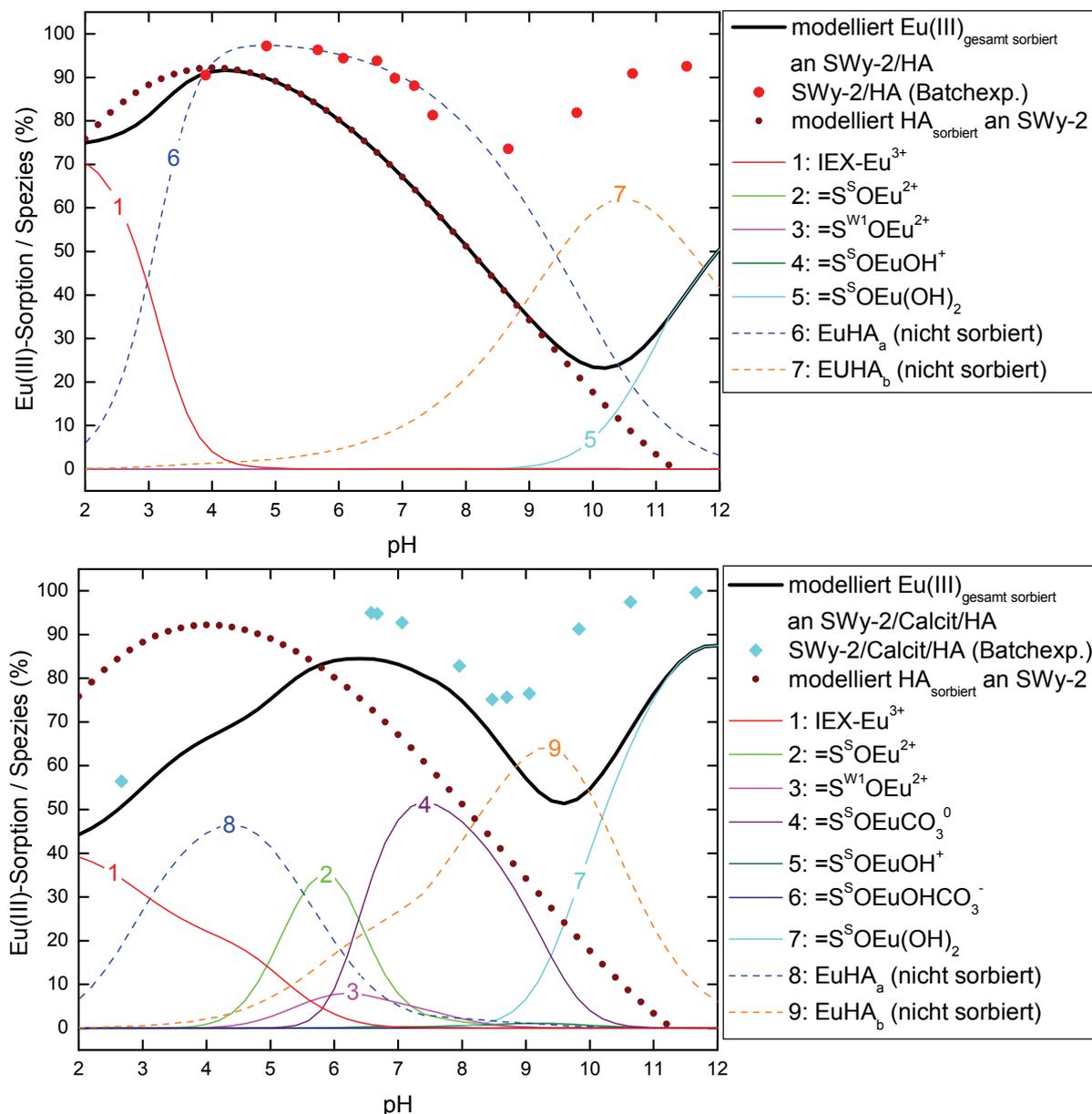


**Abbildung 58.** Eu(III)-Sorption an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) ohne/mit Huminsäure (10 mg/l) und/oder Calcit (Ton : Calcit = 80 : 20 Gew.-%) und Modellrechnungen zur Sorption an SWy-2 (dunkelgrün) und SWy-2/Calcit unter Berücksichtigung ternärer Ton/Eu<sup>3+</sup>/Carbonat-Oberflächenkomplexe (blau) in %. Experimentelle Bedingungen: [Eu(III)] = 1·10<sup>-7</sup> mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l, I = 0,1 mol/l NaClO<sub>4</sub>. Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Die Sorptionsabnahme in Gegenwart von HS im mittleren pH-Bereich wird auf die pH-abhängige Desorption der HS von der Feststoffoberfläche zurückgeführt (Abbildung 57), wobei die Bildung von EuHS-Komplexen an der Mineraloberfläche mit der Komplexbildung zwischen Eu<sup>3+</sup> und HS in der Lösung konkurriert [222]. Laut Sakuragi et al. (2004) verändert sich dabei die Wechselwirkung des Metallions mit der HS nicht - gleichgültig ob die HS entweder in Lösung oder an der Mineralphase sorbiert vorliegt [225].

In Abbildung 59 sind die experimentell ermittelte Eu(III)-Sorption im SWy-2/HS-System ohne (a) und mit Calcit (b) und die HS-Sorption an SWy-2 sowie die Modellrechnungen auf der Grundlage des NICA-Donnan-Modells (Kap. 3.3) präsentiert. Da die HS-Sorption am

Feststoff selbst von dem Modell nicht beschrieben wird, wurde deshalb für die Berechnung der Eu(III)-Gesamtsorption im Ton/HS-System mit und ohne Calcit angenommen, dass die experimentell abgeleitete Huminstoffsorption am Ton (Abbildung 57) mit der Sorption von Eu(III)-Humatkomplexen am Ton gleichzusetzen ist. Die Eu(III)- bzw. U(VI)-Gesamtsorption ergibt sich dann als Summe aus der berechneten Sorption der anorganischen Eu(III)- bzw. U(VI)-Spezies an Ton sowie der experimentell abgeleiteten Sorption der Eu(III)- bzw. U(VI)-Humatkomplexen.



**Abbildung 59(a).** Eu(III)-Sorption an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) mit Huminsäure (10 mg/l) und **(b)** an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) mit Huminsäure (10 mg/l) und Calcit (Ton : Calcit = 80 : 20 Gew.-%) sowie Modellrechnungen in Abhängigkeit vom pH-Wert mit Berücksichtigung ternärer Ton/Eu<sup>3+</sup>/Carbonat-Oberflächenkomplexe dargestellt in %. Außerdem ist jeweils der Fit der experimentell ermittelten HS-Sorption an SWy-2 abgebildet. Spezies 1 bis 5 (a) bzw. 7 (b) sind Eu(III)-Oberflächenkomplexe, während die Konzentration der beiden Eu(III)-Humatkomplexe in Lösung dargestellt ist. Experimentelle Bedingungen: [Eu(III)] = 1·10<sup>-7</sup> mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l, I = 0,1 mol/l NaClO<sub>4</sub>. (IEX = Ionenaustausch (= KAK), S = Smectit, <sup>S</sup> = strong sites, <sup>W1</sup> = weak sites). Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

In beiden Systemen dominiert bei  $\text{pH} < 4$  der ionenaustauschgebundene Anteil die Eu(III)-Speziation. Die Modellrechnung zeigt, dass bei  $4 < \text{pH} < \sim 8,5$  im Ton/HS-System offensichtlich ein sorbierter Eu(III)-Humatkomplexes dominiert und andere Komplexbildungsreaktionen vollständig unterdrückt werden. Im Ton/Calcit/HS-System kommen im gesamten pH-Bereich neben der Eu(III)-Humat-Oberflächen- und Lösungsspezies auch signifikante Anteile an tongebundenen Oberflächenkomplexen (Outer-sphere-Spezies,  $=\text{S}^{\text{S/W1}}\text{OEu}^{2+}$ ,  $=\text{S}^{\text{S}}\text{OEuCO}_3$  und  $=\text{S}^{\text{S}}\text{OEu(OH)}_2$ ) vor.

Der Trend des experimentellen pH-abhängigen Sorptionsverlaufs mit einem Minimum bei höheren pH Werten wird von der Modellrechnung grundsätzlich wiedergegeben. Das Sorptionsminimum ist bei den Modellrechnungen jedoch zu höheren pH-Werten ( $\sim 10$ ) verschoben. Außerdem wird die Sorption von den modellierten Werten insbesondere ab  $\text{pH} \sim 8,5$  erheblich unterschätzt (im Ton/HS-System bis zu 60 %, im Ton/Calcit/HS-System bis zu 40 %). Zu höheren pH-Werten hin ist die wieder zunehmende Eu(III)-Gesamtsorption in beiden Systemen laut Rechnung auf die Bildung der Spezies  $=\text{S}^{\text{S}}\text{OEu(OH)}_2$  zurückzuführen, die jedoch jeweils deutlich unterschätzt wird. In den Experimenten wird bei hohen pH-Werten eine nur geringfügig verringerte Eu(III)-Sorption im Vergleich zum HS-freien System beobachtet (bei  $\text{pH} \sim 12$  ca. 8 % weniger, Abbildung 58). Deshalb ist anzunehmen, dass die vorhandene HS die Sorption anorganischer Eu(III)-Spezies bei hohen pH-Werten nur wenig beeinflusst. Die Modellrechnung überschätzt den Anteil des  $\text{EuHS}_b$ -Komplexes in Lösung deutlich (Abbildung 59 (a)).

Es existieren Hinweise darauf, dass geochemische Rechnungen mit dem NICA-Donnan Modell bzw. mit den Parametern für die Ln(III)/An(III)-HS-Komplexierung von Milne et al. (2001, 2003) zu einer deutlichen Überschätzung des Auftretens der entsprechenden Humatkomplexe insbesondere bei hohen pH-Werten führen [115, 116]. Rechnungen zur Speziation von Cm(III)/Am(III) in Gorlebengrundwasser mit identischen Parametern sagen bis zu pH-Werten  $> 10$  die nahezu ausschließliche Bildung von Humatkomplexen voraus [442]. In Realität konnte jedoch experimentell gezeigt werden, dass ab  $\text{pH} 9$  die Am(III)/Cm(III)-Speziation dort durch Carbonatkomplexe dominiert wird. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, dass Huminsäure im mittleren pH-Bereich, ähnlich wie Carbonat, zu einer Reduzierung der Retention führen kann. Die verfügbaren Parameter und Daten für das Nica-Donnan-Modell müssen zumindest für Ln(III)/An(III) überprüft und gegebenenfalls überarbeitet werden.

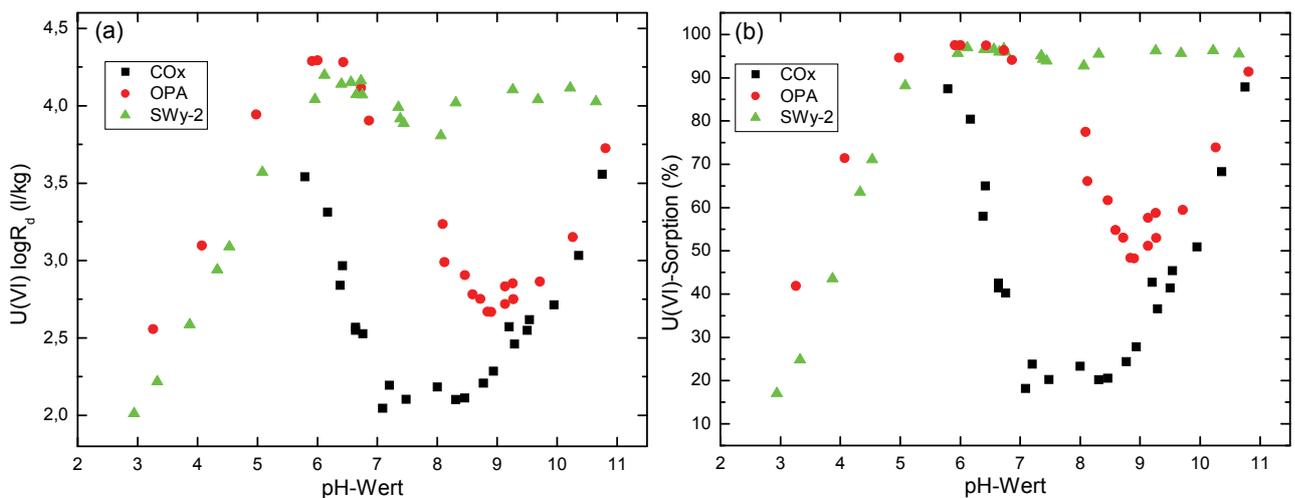
In OPA- bzw. CO<sub>x</sub>-Porenwässern wurden nur geringste Mengen an HS-ähnlichen Substanzen gefunden. Courdouan et al. (2007) fanden heraus, dass weniger als 1 % des gesamten im CO<sub>x</sub>

vorhandenen organischen Kohlenstoffs (TOC) extrahiert werden kann [159]. Der DOC setzt sich im Wesentlichen aus niedermolekularen organischen Säuren, die allerdings auch relativ schwach komplexieren, zusammen. Huminstoffähnliche Moleküle können unter bestimmten Bedingungen (z. B. hoher pH) aus der Tonorganik mobilisiert werden. In diesem Fall zeigen die in dieser Arbeit dargestellten Daten, dass die Ln(III)/An(III)-Sorption an Tonmineralen in einem pH-Bereich 7 - 10 reduziert werden kann. Eine mögliche Mobilisierung von Ln(III)/An(III)-HS-Komplexen über Diffusionsprozesse im Tongestein erfordert, dass die Humatkomplexe nicht im nanoporösen Tongefüge ausfiltriert werden. Welche organischen Moleküle im Tongestein mobil sind, ist gegenwärtig nicht klar und Gegenstand verschiedener Forschungsarbeiten.

## 4.2 An(VI)-Sorption an natürlichen Tongesteinen

### 4.2.1 U(VI)-Sorption an Opalinuston, Bure-Ton und SWy-2

Die mittels Batchversuchen untersuchte Sorption von U(VI) an den natürlichen Tongesteinen OPA und COx sowie SWy-2 im pH-Bereich 2 bis 11,5 ist in Abbildung 60 dargestellt. Die Sorption steigt ab  $\text{pH} > 3$  steil von  $\log R_d$  zwischen 2,0 und 2,5 l/kg (15 bis 45 %) zu  $\log R_d$ -Werten zwischen 3,6 und 4,4 l/kg ( $> 85\%$ ) bei  $\text{pH} \sim 6$  an. In der COx-Suspension war die Einstellung des pH-Wertes insbesondere bei  $\text{pH} < 6$  aufgrund der Pufferwirkung durch den hohen Calcit-Gehalt sehr schwierig. Deshalb konnten für diesen pH-Bereich keine Werte im Batchversuch gewonnen werden.



**Abbildung 60.** U(VI)-Sorption an OPA, COx und SWy-2 in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt in  $\log R_d$  (a) und % (b). Experimentelle Bedingungen:  $[\text{U(VI)}] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$ .

Im Gegensatz zum Sorptionsverhalten des Eu(III) nimmt die U(VI)-Sorption ab  $\text{pH} > 6$  signifikant ab und steigt bei  $\text{pH} \sim 8$  für COx bzw.  $\sim 9$  für OPA wieder an. Dabei liegt das Sorptionsminimum für COx bei  $\log R_d \sim 2,1$  l/kg (20 %) und für OPA bei 2,7 l/kg (50 %). Die U(VI)-Sorption an SWy-2 zeigt eine wesentlich geringfügigere Ab- und Wiederzunahme über maximal  $\log R_d$  0,3 l/kg im pH-Bereich 6 bis 8,5 bedingt durch geringere Carbonatkonzentrationen in diesen Experimenten. Bradbury & Baeyens (2005) konnten eine wesentlich stärkere Sorptionsabnahme an Na-reichem Montmorillonit bei  $\text{pH} > 7$  in Gegenwart von Carbonat beobachten, die bei  $\text{pH} \sim 9$   $\log R_d$ -Werte  $< 1$  erreicht [230]. Eine Erklärung hierfür wird auf Seite 131 gegeben. Daten zur pH-abhängigen U(VI)-Sorption an OPA oder COx wurden in der öffentlich zugänglichen Literatur nicht gefunden.

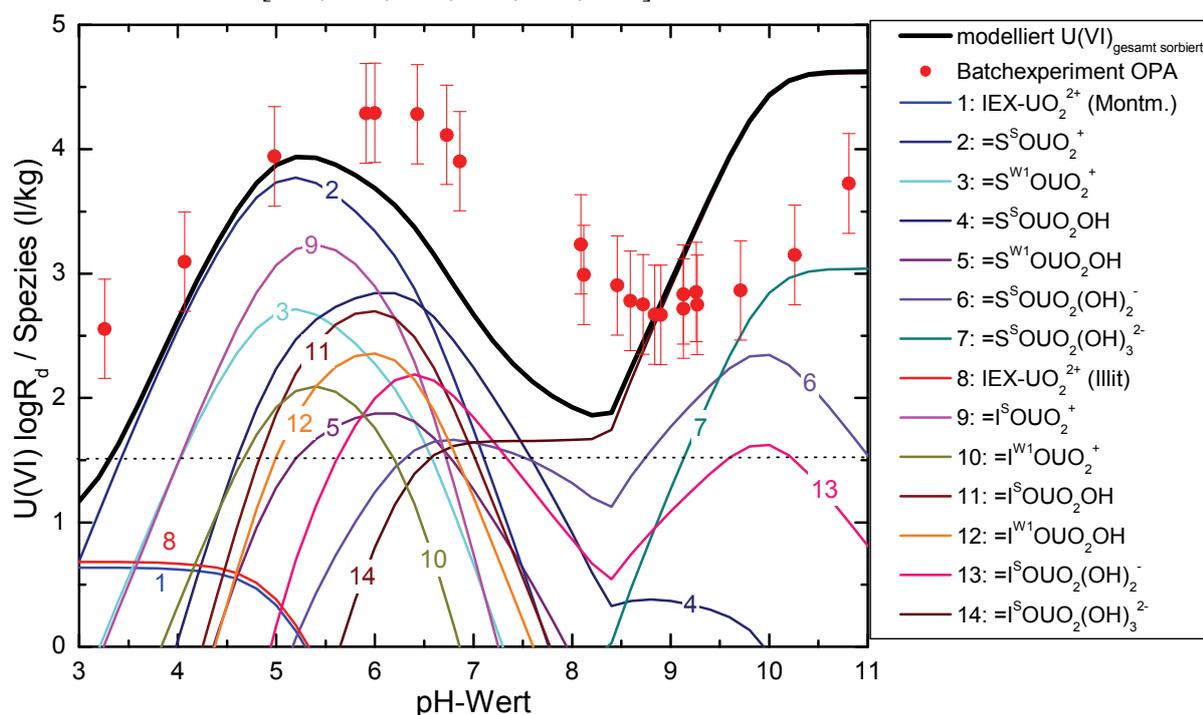
Bei  $\text{pH} < 6$  unterscheidet sich die U(VI)-Sorption an SWy-2 erheblich von der von Eu(III) (Abbildung 45). Während die Eu(III)-Sorption bei  $\text{pH} \sim 3$  immerhin  $\sim 80$  % erreicht hat, macht die von U(VI) nur  $\sim 17$  % aus. Dies erklärt sich aus den höheren Selektivitätskoeffizienten für den Austausch  $\text{Eu}^{3+}$  gegen  $\text{Na}^+$  ( $K_c = 30$  für Montmorillonit,  $K_c = 76$  für Illit; vgl. Tabelle 19 in Kap. 3.3) gegenüber  $\text{UO}_2^{2+}$  gegen  $\text{Na}^+$  ( $K_c = 1,4$  für Montmorillonit,  $K_c = 4,5$  für Illit).

Die modellierte pH-abhängige Oberflächenspeziation des U(VI) an OPA ist in Abbildung 61 und in Abbildung 62 an COx gezeigt. In den Modellrechnungen konnten bisher nur hydrolysierte Spezies berücksichtigt werden, da Daten für Oberflächenkomplexierungsreaktionen mit anderen Spezies, wie z. B. Carbonatkomplexen, nicht vorhanden sind. Aus demselben Grund konnte auch nur die Sorption an Illit und Montmorillonit berechnet werden. Die Annahmen und verwendeten Parameter für die Modellrechnungen sind in Kapitel 3.3 detailliert beschrieben.

Die Oberflächenspeziation des sorbierten Urans ändert sich von der Sorption von  $\text{UO}_2^{2+}$  durch Outer-sphere-Sorption bei niedrigen pH-Werten  $< 5$ , über die Inner-sphere-Komplexierung von  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  im mittleren pH-Bereich zu der von  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  und  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$  im alkalischen Bereich [248, 260, 280, 286, 288, 443, 444]. Die modellierte U(VI)-Gesamtsorption zeigt eine den experimentellen Daten vergleichbare pH-Abhängigkeit. Sie unterschätzt jedoch die experimentellen Werte im pH-Bereich 6 bis 9 und überschätzt sie ab pH 9.

Die steile Abnahme der U(VI)-Sorption bei pH-Werten  $> 6$  bis 7 (*high sorption edge*) wurde von einer Vielzahl von Autoren an verschiedenen Festphasen in Systemen in Kontakt mit Luft oder bei Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$  beschrieben und der starken Komplexierung zwischen dem Uranyl-Ion und Carbonat in Lösung zugewiesen [247, 272, 278, 287, 291, 299, 305, 311, 312, 445-449]. Daher ist die U(VI)-Sorption wesentlich stärker von der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration abhängig als die von Eu(III). In Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  wurde in der Literatur ab pH  $\sim 5$  eine

gleich bleibend hohe U(VI)-Sorption beschrieben ( $> 95\%$  bei  $[U(VI)] < 10^{-6}$  mol/l), während sich mit steigender Carbonat-Konzentration die hohe Sorptionskante zu niedrigeren pH-Werten verschiebt [269, 282, 290, 294, 450, 451].

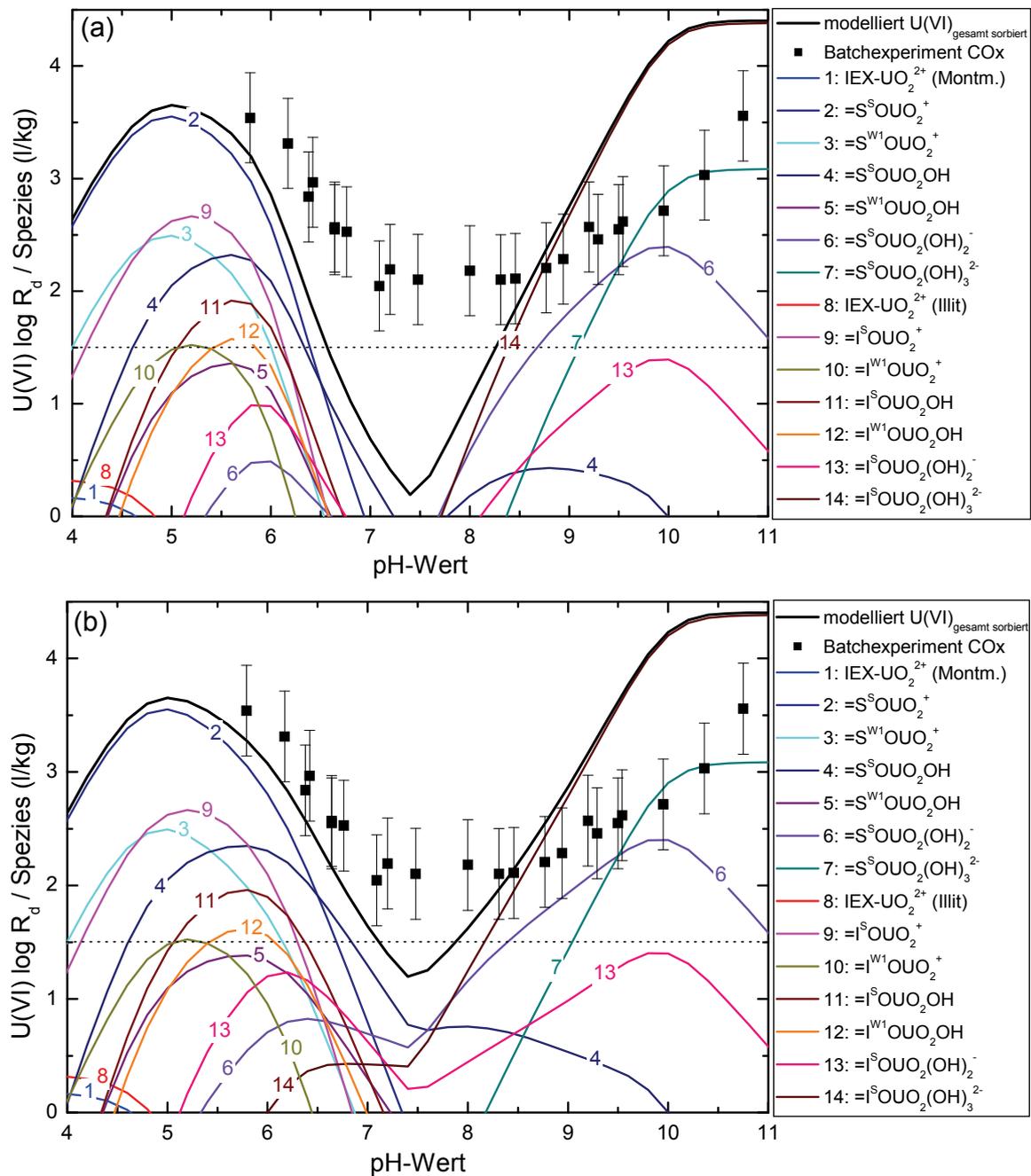


**Abbildung 61.** U(VI)-Sorption an OPA und Modellrechnung (Calcit-Gehalt = 6 % bzw. 1,2 mol/l) in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt in  $\log R_d$ . Experimentelle Bedingungen:  $[U(VI)] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $NaClO_4$ . (IEX = Ionenaustausch, I = Illit, S = Smectit,  $^s = \text{strong sites}$ ,  $^{W1} = \text{weak sites}$ ). Die gepunktete Linie stellt jeweils die Nachweisgrenze für die gemessenen U(VI)- $\log R_d$ -Werte aufgrund der Unsicherheiten der U(VI)-Analyse durch ICP-MS dar (relative Standardabweichung  $\sim 3\%$ ). Annahmen für Modellrechnung siehe Kapitel 3.3.

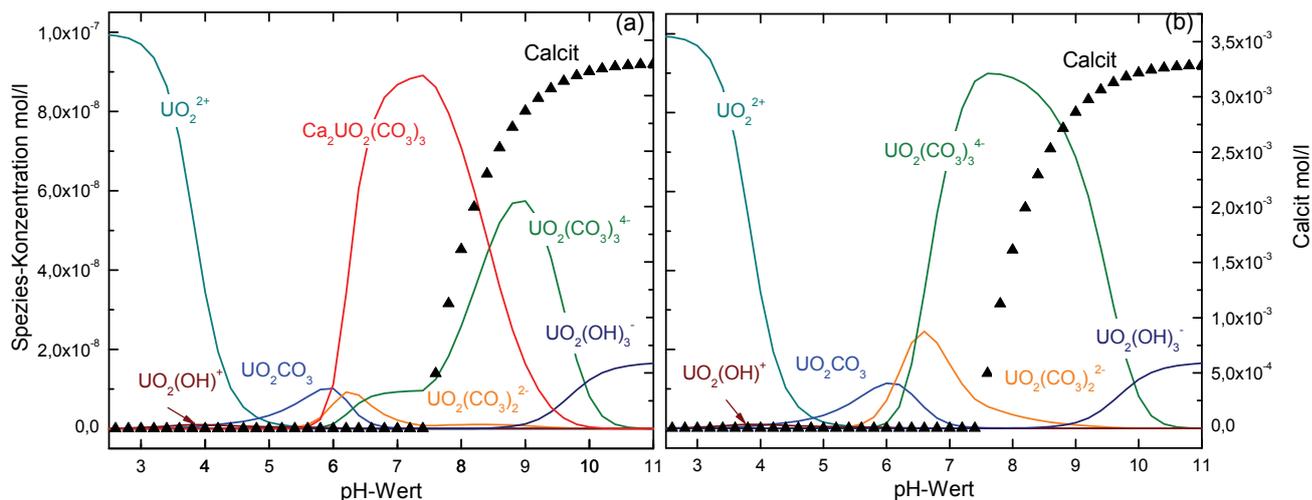
Die U(VI)-Lösungsspeziation (Abbildung 63, gerechnet für COx) bestätigt den Einfluss von U(VI)-Carbonat-Komplexen auf die Sorption. Die beiden Speziationsplots unterscheiden sich darin, dass in Abbildung 63(a) die  $Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)$  Spezies berücksichtigt wurde. Carbonatkomplexe treten in beiden Rechnungen ab  $\text{pH} > 5,5$  bis 9 bzw. 10 dominierend in Erscheinung und konkurrieren mit der Oberflächenkomplexierung.

Die Existenz von  $Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)$  wurde in der Literatur wiederholt diskutiert und spektroskopisch charakterisiert [94-96, 250, 253, 308, 448, 452-454]. Bei dessen Berücksichtigung in den Modellkalkulationen wird die Bildung von  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  stark unterdrückt (Abbildung 63(b)). Im pH-Bereich 6 bis 9 verhindern demnach gelöste Carbonat-Komplexe die U(VI)-Sorption an COx und OPA. Diese steigt jedoch wieder steil an, wenn die  $CO_3^{2-}$ -Konzentration in der Lösung durch Ausfällung von  $CaCO_3(cr)$  bei  $\text{pH} > 7,5$  für COx (Abbildung 63) und  $\text{pH} > 8,5$  für OPA sinkt. Die berechnete Calcit-Löslichkeit als Funktion des pH konnte durch die

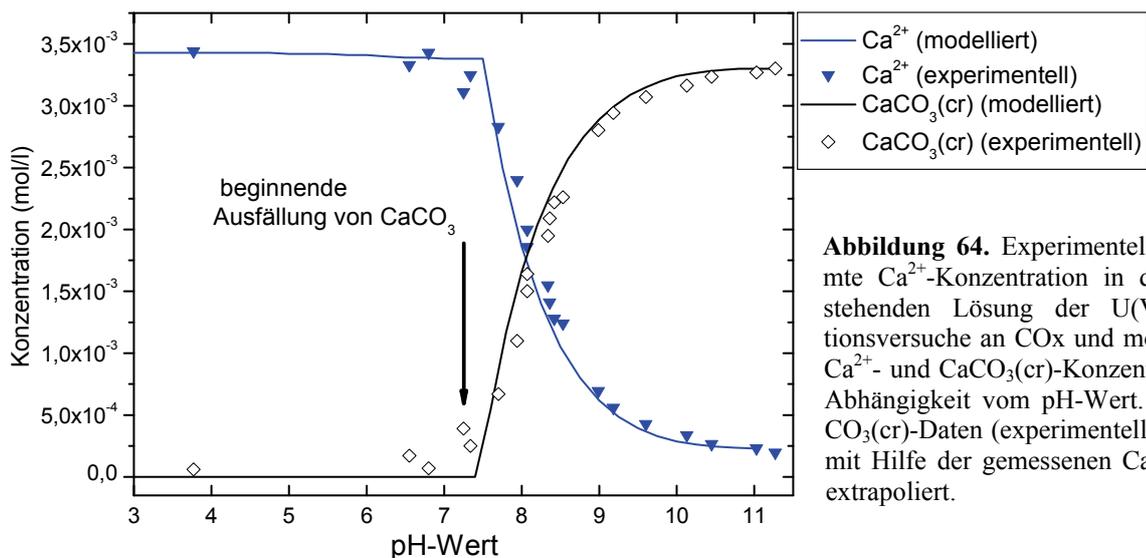
in den überstehenden Lösungen nachgewiesenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen, die ab  $\text{pH} \sim 7,5$  steil abnimmt, bestätigt werden (Abbildung 64).



**Abbildung 62.** U(VI)-Sorption an COx und Modellrechnung in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt in  $\log R_d$ . (a) Modellrechnung unter Berücksichtigung der wässrigen Spezies  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  und (b) ohne Berücksichtigung. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{U(VI)}] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ , Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$ . (IEX = Ionenaustausch, I = Illit, S = Smectit,  $^S = \text{strong sites}$ ,  $^{W1} = \text{weak sites}$ ). Die gepunktete Linie stellt jeweils die Nachweisgrenze für die gemessenen U(VI)- $R_d$ -Werte aufgrund der Unsicherheiten der U(VI)-Analyse durch ICP-MS dar (relative Standardabweichung  $\sim 3\%$ ). Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.



**Abbildung 63.** Modellierte wässrige U(VI)-Speziation in COx-Suspension mit 17,3 Gew.-% Calcit unter Berücksichtigung des Komplexes  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  (a) und ohne Berücksichtigung (b) sowie Calcit-Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert (nur in relevanten Konzentrationen vorkommende Spezies sind dargestellt). Experimentelle Bedingungen:  $[\text{U(VI)}] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$ . Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.



**Abbildung 64.** Experimentell bestimmte  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration in der überstehenden Lösung der U(VI)-Sorptionsversuche an COx und modellierte  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{CaCO}_3(\text{cr})$ -Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die  $\text{CaCO}_3(\text{cr})$ -Daten (experimentell) wurden mit Hilfe der gemessenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Werte extrapoliert.

Der Grund für die annähernd gleichbleibend hohe Sorption von U(VI) an SWy-2 bei  $\text{pH} > 8$  im Gegensatz zu den Beobachtungen von Bradbury & Baeyens (2005) liegt daran, dass die eigenen Sorptionsexperimente mit SWy-2 nicht im Gleichgewicht mit der Luft aufgrund der meist geschlossenen Gefäße durchgeführt wurden [230]. Aus diesem Grund ist der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck vermutlich deutlich geringer als bei einem ungehinderten Austausch mit der atmosphärischen Luft, woraus eine geringere  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration in Lösung resultiert. Die Bildung von U(VI)-Carbonatkomplexen, die in Lösung verbleiben und die Sorption somit verringern, ist nur eingeschränkt möglich.

Beneš et al (1998) haben im Rahmen von U(VI)-Sorptionsuntersuchungen an einem Ton aus Zypern ebenfalls einen zweiten Wiederanstieg der Sorption bei pH ~8,5 beobachtet, den sie jedoch nicht erklären konnten [314]. Sie nahmen an, dass andere Mineralphasen im Ton, wie Ca-Alumosilikate unter diesen pH-Bedingungen eine hohe Affinität für U(VI) zeigen würden. Die mineralogische Zusammensetzung des Tons aus Zypern soll zu 76 Gew.-% aus Kaolinit, Quarz, Muscovit und Montmorillonit bestehen, für die restlichen 24 % wurden keine Angabe gemacht. Wahrscheinlich ist jedoch ebenfalls Calcit enthalten, der ab pH ~8,5 das gelöste Carbonat bindet und so den Wiederanstieg der Sorption erklärt. Zheng et al. (2003) untersuchten den Einfluss von Calcit auf die U(VI)-Sorption an Böden und stellten keinen zweiten Wiederanstieg der Sorption fest [253]. Ihre Untersuchungen wurden bei pH ≤ 10 durchgeführt, was als Grund für das fehlende Erkennen gelten mag.

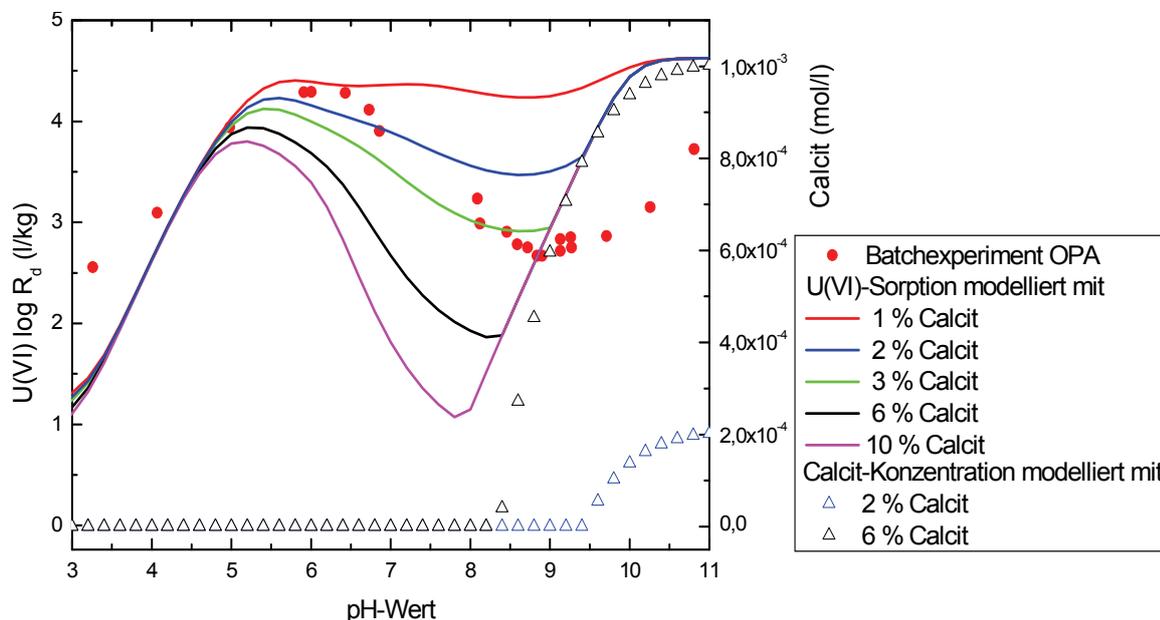
Die Berücksichtigung des  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ -Komplexes in den Modellrechnungen zur U(VI)-Gesamtsorption an  $\text{CO}_x$  (Abbildung 62(a)) bewirkt eine stärkere Abweichung von den experimentellen Daten.  $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$  hat dagegen keinen signifikanten Einfluss auf die berechnete U(VI)-Speziation. Zur Klärung der U(VI)-Speziation in Lösung wurden TRIFS-Messungen durchgeführt, die das Vorliegen von  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  in Lösung bestätigten (Kap. 4.2.3).

Eine eindeutige Erklärung für die Differenz zwischen modellierten und experimentellen Daten kann derzeit nicht gegeben werden. Möglicherweise neigen die nicht-geladenen ternären  $\text{Ca}^{2+}$ /Uranyl/Carbonat-Spezies dazu, teilweise an der Mineraloberfläche zu sorbieren. Bargar et al. (1999, 2000) haben U(VI)-Sorptionsuntersuchungen mit Hilfe von EXAFS an Hämatit durchgeführt und das Vorkommen eines ternären Eisenoxid/U(VI)/Carbonat-Komplexes im pH-Bereich 4,5 bis 8,5 unter aeroben Bedingungen nachgewiesen [261, 262]. Catalano et al. (2005) sowie Fuller et al. (2003) haben an Montmorillonit bzw. Apatit ternäre Oberflächenkomplexe bei pH ~7 mittels EXAFS festgestellt [163, 455]. Auch Ulrich et al. (2006) belegten die Bildung eines ternären U(VI)/Carbonat-Oberflächenkomplexes an Ferrihydrit in Gegenwart von gelöstem Carbonat bei pH ~8, während bei pH 5 bis 6 die Sorption von einer binären U(VI)-Oberflächenspezies dominiert wird und ternäre Komplexe eine nur untergeordnete Rolle spielen [456]. In den Probenlösungen vorhandenes Sulfat und Silikat hatten im Gegensatz zu Carbonat keinen sichtbaren Einfluss auf die U(VI)-Oberflächenkomplexierung. In den Suspensionen mit den heterogen zusammengesetzten natürlichen Tongesteinen scheint offensichtlich auch nur Carbonat einen deutlichen Effekt auf die U(VI)-Sorption zu haben.

Eine weitere Erklärung für die Abweichung der experimentellen Daten von den Modellrechnungen ist, dass die U(VI)-Sorption im pH-Bereich 6 bis 9 sehr gering ist und die gemess-

senen Werte nahe der Nachweisgrenze für die Bestimmung der  $R_d$ -Werte aufgrund der Unsicherheiten der U(VI)-Analyse mittels ICP-MS (relative Standardabweichung  $\sim 3\%$ ) liegen. In Abbildung 61 und Abbildung 62 ist diese Grenze durch die gepunkteten Linien markiert.

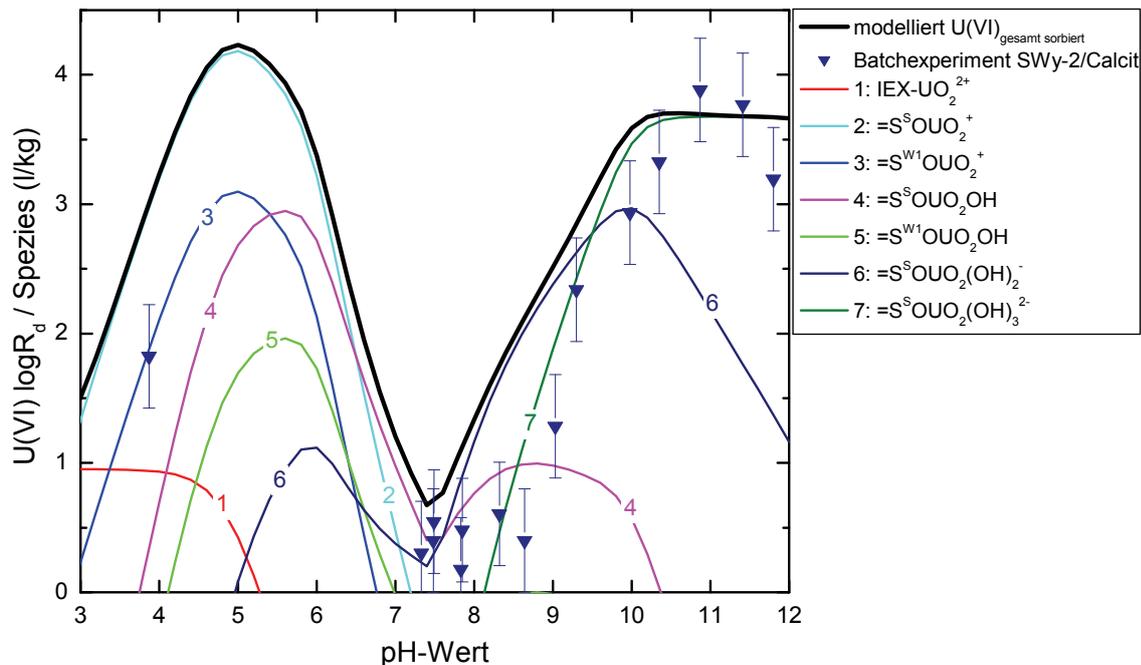
Möglich ist auch, dass der Calcit-Gehalt in den verwendeten OPA- und COx-Proben tatsächlich geringer ist als die Analysen separater Probenaliquote ergaben. Sedimente können im mikroskopischen Bereich recht heterogen sein, weshalb der Calcit-Gehalt in den verwendeten Proben ebenfalls schwanken kann. In Abbildung 65 ist die modellierte U(VI)-Gesamtsorption an OPA unter Berücksichtigung verschiedener Calcit-Gehalte abgebildet. Wird statt 6 % Calcit nur ein Gehalt von 3 % in der Modellrechnung angenommen, so zeigen die modellierten mit den experimentellen Werten im pH-Bereich 6 bis 9 eine wesentlich bessere Übereinstimmung.



**Abbildung 65.** U(VI)-Sorption an OPA und Modellrechnungen unter Berücksichtigung verschiedener Calcit-Gehalte des Feststoffs dargestellt in  $\log R_d$  sowie Calcit-Konzentration (offene Dreiecke) berechnet für 2 % bzw. 6 % Calcit-Gehalt in Abhängigkeit vom pH-Wert. Experimentelle Bedingungen:  $[U(VI)] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $NaClO_4$ . Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Ab pH-Werten  $> 9$  wird die experimentell ermittelte U(VI)-Sorption von den Modellrechnungen - auch bei Berücksichtigung unterschiedlicher Calcit-Konzentrationen - erheblich überschätzt. Dafür ist insbesondere die Oberflächenkomplexbildungskonstante für die an Illit gebundene  $\equiv I^S O U O_2 (OH)_3^{2-}$ -Spezies ( $\log K_{SC} = -17,5$ ) verantwortlich, die um ca. drei Größenordnungen höher ist als der Wert für den entsprechenden Montmorillonit-Komplex von  $\log K_{SC} = -20,5$ . Die SWy-2/Calcit-Mischung, die nur Montmorillonit und kein Illit enthält, zeigt ab  $pH > 9$  deutlich geringere Abweichungen zwischen Batchversuch und Modellrechnung (Abbildung 66). Eine mögliche Erklärung für diese Ergebnisse sind die vereinfachten Annahmen der Zusammensetzung der OPA/COx-Tonmineralfraktion. In den Berechnungen

wurden die Gehalte an Kaolinit, Chlorit und Illit/Smectit-Wechselagerungen den Teilfraktionen Illit und Montmorillonit jeweils zur Hälfte zugeschlagen. Der Anteil des Illits an der U(VI)-Sorption an den natürlichen Tongesteinen könnte demnach überbewertet sein. Diese Argumentation ist dabei ebenso auf die Abweichungen zwischen modellierten und experimentellen Ergebnissen der Eu(III)-Sorption an OPA/COx bzw. der Ton/Calcit-Mischung anzuwenden (Kap. 4.1.1).



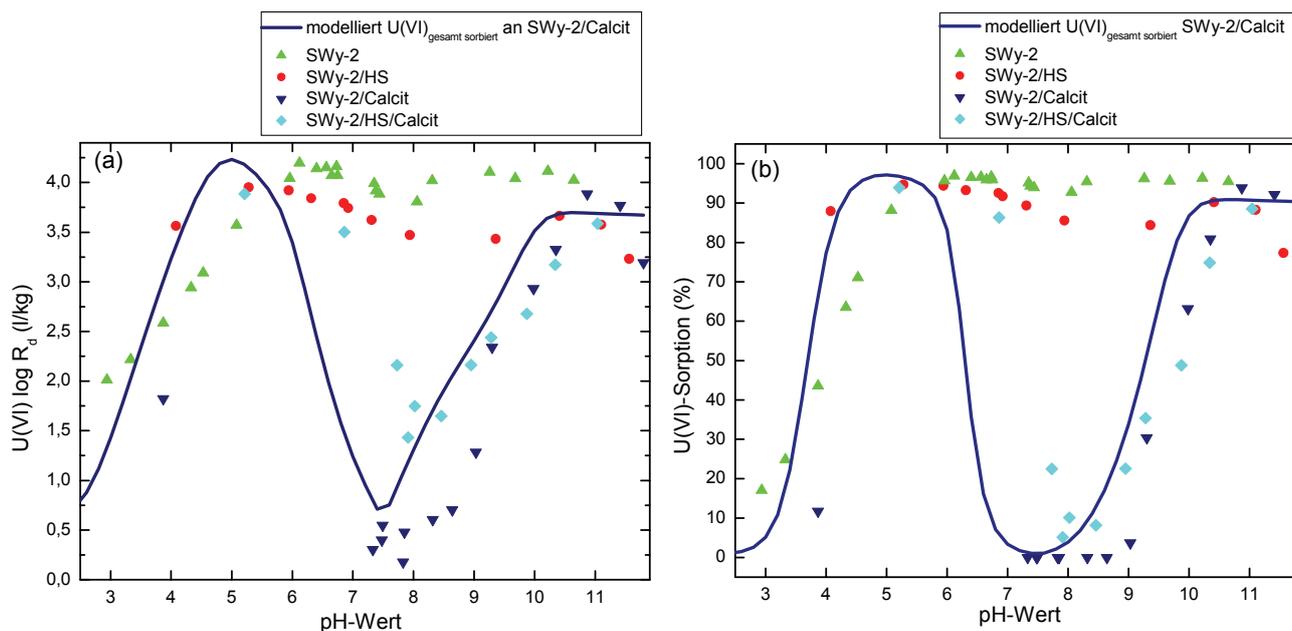
**Abbildung 66.** U(VI)-Sorption an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) mit Calcit (80 : 20 Gew.-%). Experimentelle Bedingungen:  $[U(VI)] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungs-Verhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $NaClO_4$  (IEX = Ionenaustausch, I = Illit, S = Smectit, <sup>S</sup> = strong sites, <sup>W1</sup> = weak sites). Annahmen für Modellrechnung siehe Kapitel 3.3.

Die experimentellen Daten zur U(VI)-Sorption an natürlichen Tongesteinen können unter Verwendung von Konstanten, die für die Sorption an reinen Tonmineralen bestimmt wurden, bemerkenswert gut vorhergesagt werden können - vor allem im Hinblick auf die Komplexität des natürlichen Systems. Dies lässt wiederum den Schluss zu, dass auch die Sorption von U(VI) überwiegend an den Tonmineralen in den heterogen zusammengesetzten Sedimenten stattfindet. Die Ergebnisse sämtlicher Untersuchungen ergaben keinen eindeutigen Hinweis auf die Sorption an andere Mineralphasen, wie z. B. an den ebenfalls mit relativ hohen Anteilen enthaltenen Calcit, Quarz oder auch Feldspat. Baik et al. (2004) untersuchten die U(VI)-Sorption an Granit und seinen Einzelmineralbestandteilen und fanden heraus, dass insbesondere das Tonmineral Chlorit - auch wenn es nur in geringen Konzentrationen auftritt - zu der beobachteten hohen U(VI)-Sorption beiträgt, während Quarz, Plagioklas, Orthoklas, Biotit und Hornblende einen vernachlässigbaren Beitrag leisten [317]. Hierbei resultieren die sehr

guten Sorptionseigenschaften der Tonminerale überwiegend aus ihrer großen spezifischen Oberfläche und den unzähligen Bruchkanten verbunden mit einer hohen Anzahl an Sorptionsplätzen [169]. Im Vergleich dazu hat Quarz nur eine begrenzte Anzahl an Sorptionsplätzen ( $< 5$  pro  $\text{nm}^2$ ), die für die U(VI)-Sorption zur Verfügung stehen [247]. Delécault (2004) untersuchte das geochemische Verhalten von U(VI) an Boom-Clay (Belgien) und normalisierte den  $R_d$ -Wert auf die gemessene spezifische Oberfläche verschiedener Minerale [315]. Dabei stellte er fest, dass die eigentliche Sorptionsaffinität des U(VI) für Tonminerale im Grunde geringer ist als die für z. B. Apatit und Calcit. Nur aufgrund ihrer großen Oberflächen und der damit einhergehenden höheren Anzahl an Sorptionsplätzen sind sie die sorptionsrelevanten Mineralphasen für Metallionen. Auch Pyrit, Magnetit und Rutil, die als akzessorische Minerale in OPA und COx vorkommen, werden in der Literatur als nicht sehr reaktiv und nur wenig effiziente Sorbentien beschrieben [173, 315]. Da ihr Gehalt in OPA oder COx ohnehin sehr gering ist, wird ihr Einfluss auf die U(VI)-Sorption auf alle Fälle als vernachlässigbar eingestuft. Eventuell leisten sekundär gebildete nicht-kristalline Fe-, Al-, Mn- oder Si-Hydroxide oder -Oxyhydroxide, die fast immer als Oberflächenüberzug auf Tonmineralen auftreten, einen gewissen Beitrag zur U(VI)-Sorption. Insbesondere Fe-Oxyhydroxide besitzen aufgrund ihrer großen spezifischen Oberflächen ein hohes Potenzial für eine Zunahme der U(VI)-Sorption, teilweise über dem der sekundären Tonminerale selbst [274, 457, 458]. Arnold et al. (1998) untersuchte die U(VI)-Sorption an Phyllit im Vergleich zu seinen einzelnen Mineralbestandteilen [148]. Die höchste Sorption wurde an Phyllit aufgrund der Bildung von Fe-Verwitterungsprodukten festgestellt. Diese entstehen aus Chlorit, der im Phyllit enthalten ist [459]. Die U(VI)-Sorption an den Einzelmineralphasen, wie Albit, Quarz, Muscovit und Chlorit, war vergleichsweise geringer [316].

#### **4.2.2 Einfluss von Huminsäure auf die U(VI)-Sorption**

In Abbildung 67 ist die pH-abhängige U(VI)-Sorption an SWy-2-Mischungen mit Calcit und/oder Aldrich-Huminsäure (HS) im Vergleich zur Sorption an ausschließlich SWy-2 dargestellt. Wie zu erwarten ist, erhöht die Zugabe von HS die Sorption von U(VI) im unteren pH-Bereich ( $< 6$ ), während sie bei  $\text{pH} > 6$  mit  $\log R_d$ -Werten zwischen 3,0 bis 4,0 l/kg (90 bis 95 %) im Vergleich zu 3,7 bis 4,2 l/kg ( $> 95$  %) für SWy-2 alleine die Sorption etwas verringert.



**Abbildung 67.** U(VI)-Sorption an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) ohne und mit Calcit (80 : 20 Gew.-%) und/oder HS (10 mg/l) in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt in  $\log R_d$  (a) und % (b). Experimentelle Bedingungen:  $[U(VI)] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $NaClO_4$ . Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Dabei ist der Einfluss der HS auf die U(VI)-Sorption im Vergleich zur Eu(III)-Sorption weniger relevant. Dies kann damit erklärt werden, dass Huminsäuren mit U(VI) schwächere Komplexe bilden als z. B. mit Cm(III) [440]. Auch ist der HS-Einfluss auf die U(VI)-Sorption deutlich geringer als der von Carbonat. In Abwesenheit von Carbonat nimmt die Sorption bis pH ~6 zu und bleibt dann mit zunehmendem pH-Wert konstant [122]. Bei Zugabe von Calcit sinken die  $R_d$ -Werte bis pH 7 bis 8 um bis zu vier Größenordnungen ab und steigen dann wieder steil an. Aufgrund fehlender Werte, die wegen der Pufferwirkung des zugegebenen Calcits nicht ermittelt werden konnten, kann bei  $pH < 7$  für das System Ton/Calcit (Abbildung 67) keine Aussage über den Sorptionsverlauf gemacht werden. Anzunehmen ist, dass die U(VI)-Sorption jedoch ab pH 4 (10 %) zu höheren pH-Werten hin aufgrund der Bildung des Oberflächenkomplexes  $=S^SOUO_2^+$  steil zunimmt und dann zwischen pH 6 bis 7 wie im Ton/HS/Calcit-System und in CO<sub>x</sub>-Suspension aufgrund der Bildung von U(VI)-Carbonatkomplexen in Lösung wieder steil abfällt. Ab pH ~8 steigt die U(VI)-Sorption mit zunehmendem pH wieder steil an, bis bei  $pH > 11$  experimentell wieder ein Sorptionsrückgang beobachtet wird, der durch die Rechnung nicht bestätigt wird (Begründung s. u.).

Der Einfluss von organischen Substanzen auf die U(VI)-Sorption an Mineralen oder Gesteinen ist in der Literatur vielfach beschrieben [122, 263, 273, 290, 306, 314, 316, 460, 461]. Die verbesserte Sorption bei niedrigen pH-Werten ( $< 6$ ) wird dabei auf die Sorption der HS an der Feststoffoberfläche (Abbildung 57) zurückgeführt, die zwar dadurch Oberflächenbin-

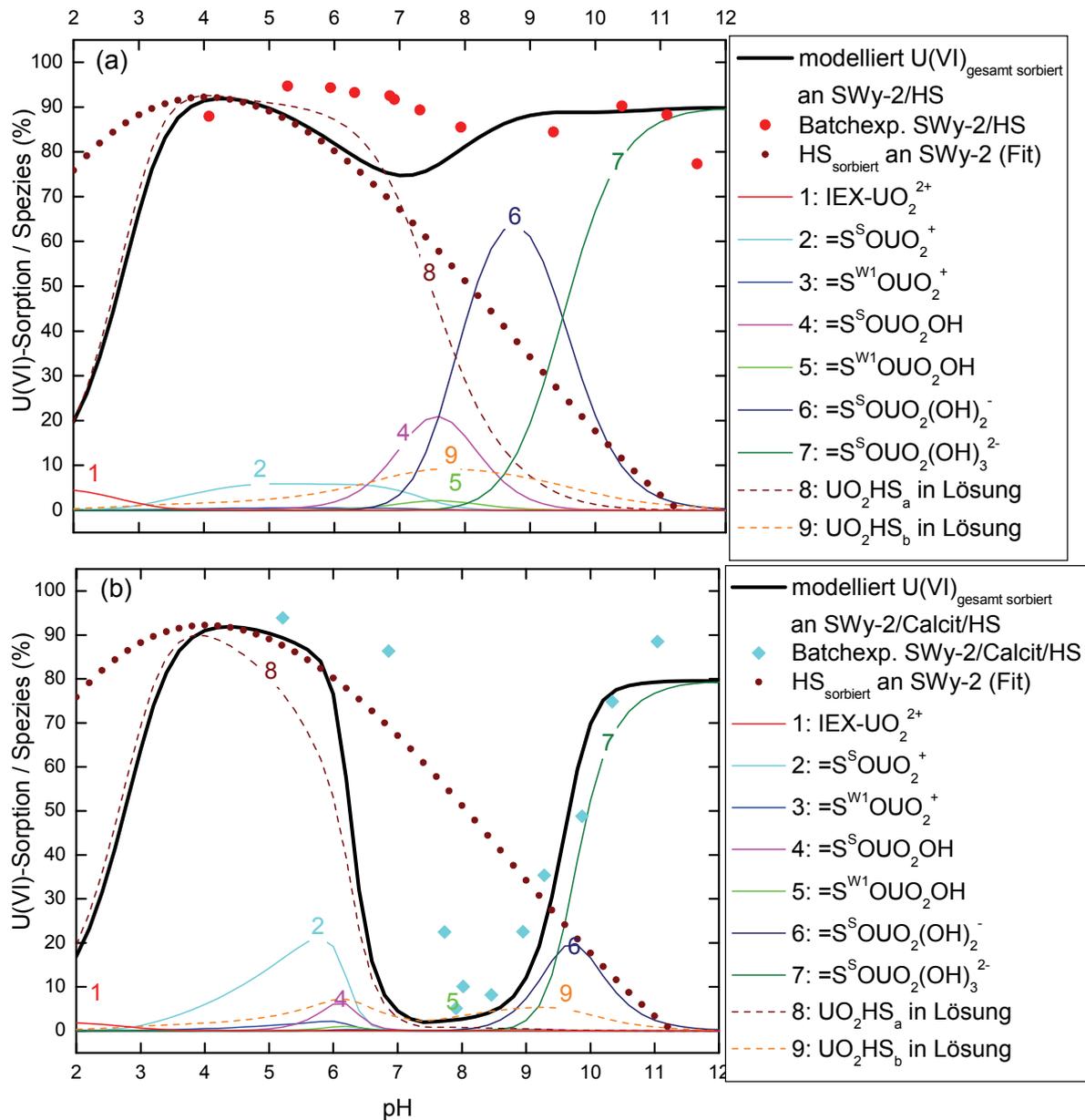
dungsplätze blockiert, aber zusätzliche Sorptionsplätze unter Bildung von ternären U(VI)/Mineral/HS-Oberflächenkomplexen bietet [306, 316]. Auch in Gegenwart von Carbonat dominiert bei diesen pH-Bedingungen die Humatkomplexierung [462]. Die HS-Sorption an Feststoffen wird in Kapitel 4.1.3 diskutiert.

Im mittleren pH-Bereich ist die U(VI)-Sorption aufgrund der Bildung wässriger Uranylhumatkomplexe verringert [112, 169, 263, 290, 314, 316]. Je höher dabei die HS-Konzentration, desto geringer ist die U(VI)-Rückhaltung. In Gegenwart von Carbonat dominieren ab  $\text{pH} > 6$  bis 7 negativ geladene U(VI)/Carbonat-Komplexe, die eine verstärkte Sorptionsabnahme an der negativ geladenen Feststoffoberfläche im Vergleich zum carbonatfreien System bewirken [122, 463]. Zwischen pH 7 und 11 wird in Gegenwart von HS ~10 % weniger U(VI) sorbiert als im HS-freien System, was auch von anderen Autoren beobachtet wurde, aber bisher nicht zufrieden stellend erklärt werden konnte [122, 264, 273, 316]. Der Sorptionsrückgang bei  $\text{pH} > 11$ , der ebenfalls von Beneš et al. (1998) an einem zypriotischen Ton bestimmt und mit der Konkurrenz zwischen  $\text{OH}^-$  und U(VI)-Carbonat- oder -Hydroxo-Anionen um die gleichen Sorptionsplätze erklärt wurde [314], ist möglicherweise auf eine zunehmende Auflösung der Tonminerale im basischen Milieu zurückzuführen [464]. Hinweise darauf liefern erhöhte Si- und Al-Konzentrationen in einer CO<sub>x</sub>-Suspension, die zwischen pH 11 und 12 von  $9,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l auf  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l für Si und von  $5,6 \cdot 10^{-7}$  mol/l auf  $1,4 \cdot 10^{-5}$  mol/l für Al zunehmen, während die U(VI)-Sorption von 98 % auf 95 % abnimmt. In der OPA-Suspension wurden bei pH 10 - 11,5 zunehmende Si-Gehalte von  $2,2 \cdot 10^{-4}$  mol/l auf  $4,2 \cdot 10^{-4}$  mol/l bzw. Al-Gehalte von  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l auf  $4,9 \cdot 10^{-6}$  mol/l gemessen, während die U(VI)-Sorption von 99 % auf 97 % zurückging.

In Abbildung 68 sind die experimentellen und modellierten Ergebnisse zur U(VI)-Gesamt-sorption in den Systemen Ton/HS (a) und Ton/HS/Calcit (b) dargestellt. Der experimentelle Sorptionsverlauf wird jeweils von der Modellrechnung, die das NICA-Donnan-Modell anwendet (Kap. 3.3 und Kap. 4.1.3), wesentlich besser wiedergegeben als dies im Fall der Eu(III)-Sorption beobachtet wurde. Dabei wird die Sorption bei  $\text{pH} < 8$  im Ton/HS-System von den modellierten Werten nur leicht unterschätzt. Unter diesen Bedingungen überwiegt die Komplexierung von U(VI) mit sorbierter Huminsäure ( $\text{UO}_2\text{HS}_a$ ). Ab  $\text{pH} \sim 8$  beherrschen die beiden U(VI)-Di- und Trihydroxo-Oberflächenkomplexe die Sorption.

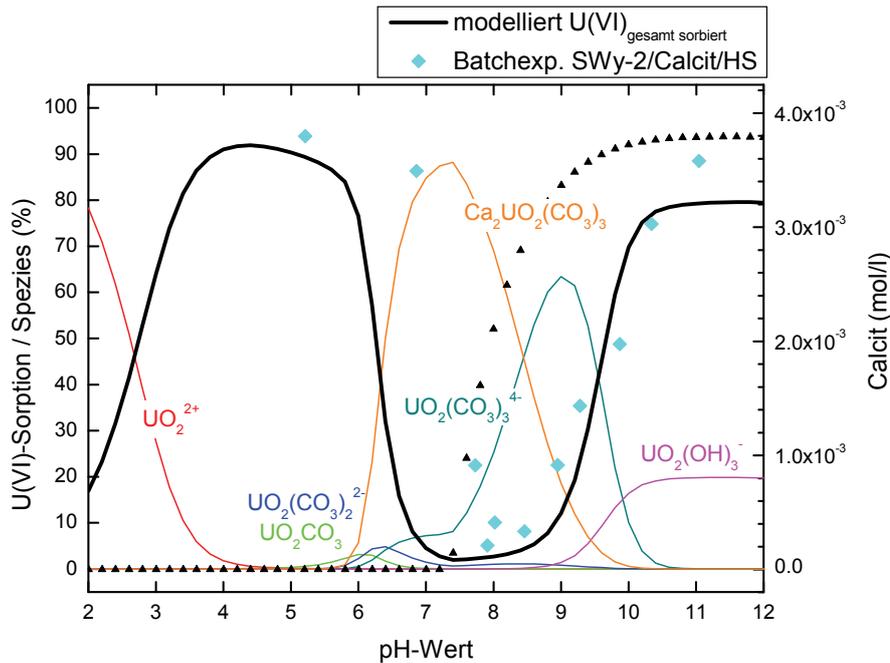
Im Ton/HS/Calcit-System (Abbildung 68(b)) nimmt die Sorption entsprechend der Rechnung bereits bei  $\text{pH} \sim 6$  ab während dies im Experiment erst bei  $\text{pH} \sim 7$  zu beobachten ist. Bei  $\text{pH} < 7$  wird die U(VI)-Sorption fast ausnahmslos vom  $\text{UO}_2\text{HS}_a$ -Oberflächenkomplex beherrscht. Die U(VI)-Humatkomplexierung wird bei höheren pH-Werten durch die Bildung von reinen

Carbonatkomplexen fast vollständig unterdrückt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von Artinger et al. (2002) zur Sorption von U(VI) an Huminstoffkolloiden und von Lienert et al. (1994) im System U(VI)/HS/Carbonat [462, 465]. Ab pH ~9 überwiegt laut Modellrechnung die Sorption der zweiten und dritten Hydrolysespezies, was mit dem Wiederanstieg der experimentellen U(VI)-Sorptionswerte relativ gut übereinstimmt.



**Abbildung 68(a).** U(VI)-Sorption an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) mit Huminsäure (10 mg/l) und **(b)** an Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) mit Huminsäure (10 mg/l) und Calcit (Ton : Calcit = 80 : 20 Gew.-%) sowie Modellrechnungen in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt in %. Außerdem ist jeweils der Fit der experimentell ermittelten HS-Sorption an SWy-2 abgebildet. Spezies 1 bis 7 sind U(VI)-Oberflächenkomplexe, während die Konzentration der beiden U(VI)-Humatkomplexe in Lösung dargestellt ist. Experimentelle Bedingungen: [U(VI)] = 1·10<sup>-7</sup> mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l, I = 0,1 mol/l NaClO<sub>4</sub>. (IEX = Ionenaustausch, S = Smectit, <sup>S</sup> = strong sites, <sup>W1</sup> = weak sites). Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Die Modellrechnungen unterstützen somit die Annahme, dass im unteren pH-Bereich die Komplexierung von U(VI) an sorbierter Huminsäure überwiegt, während im oberen pH-Bereich die Sorption anorganischer Komplexe dominiert und die Humatkomplexbildung mit einem Beitrag  $< 5\%$  unbedeutend ist. Der pH-Wert der natürlichen Wässer, wie auch des Porenwassers von OPA und COx, liegt überwiegend im neutralen Bereich. In diesem pH-Bereich ist Carbonat als Ligand von wesentlich größerer Relevanz als Huminsäure und verantwortlich für eine erhöhte U(VI)-Mobilität (Abbildung 69).



**Abbildung 69.** Modellierte wässrige U(VI)-Speziation in SWy-2/Calcit/HS-Suspension (Ton : Calcit = 80 : 20 Gew.-%, 10 mg/l HS) unter Berücksichtigung des Komplexes  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$  sowie Calcit-Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert (nur in relevanten Konzentrationen vorkommende Spezies sind dargestellt). Experimentelle Bedingungen:  $[\text{U(VI)}] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$ . Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Generell ist zu bemerken, dass die mit den entsprechenden Parametern für das NICA-Donnan-Modell berechnete U(VI)-Speziation besser geeignet ist die experimentellen Daten zu beschreiben, als dies für Ln(III)/An(III) der Fall ist. Allerdings spielt hier die Humatkomplexbildung auch eine eher untergeordnete Rolle.

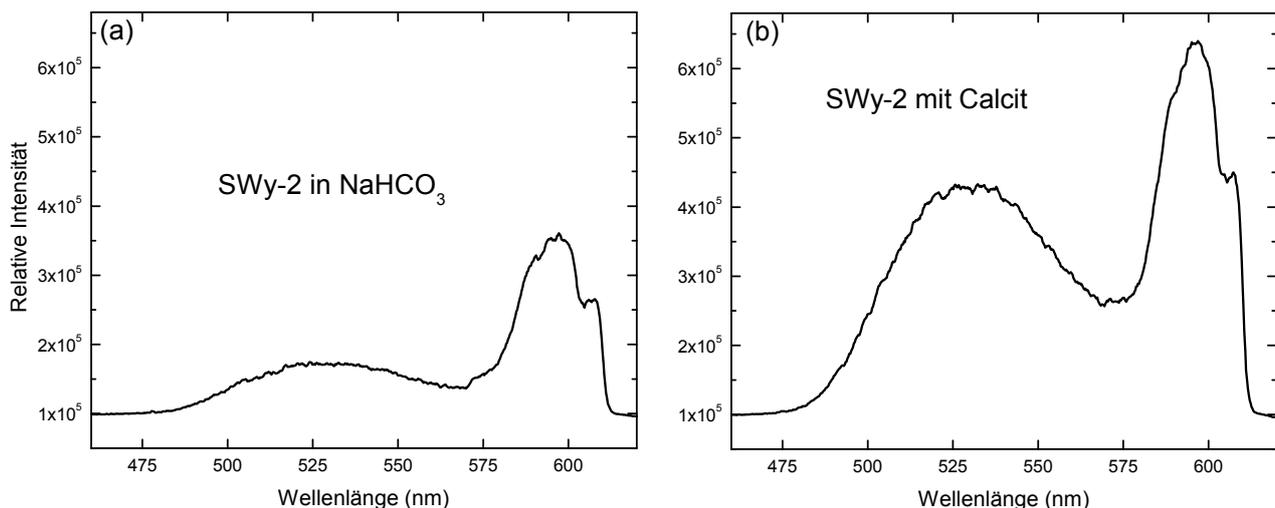
#### 4.2.3 TRIFS-Untersuchungen zum Nachweis von $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$

Zur Klärung der U(VI)-Speziation wurden die Fluoreszenzemissionsspektren mit Hilfe der TRIFS in Tonsuspensionen aus

- SWy-2 mit Calcit (80 : 20 Gew.-%, 2 g/l;  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/  $\text{Ca}^{2+}$ ) und
- SWy-2 in  $\text{NaHCO}_3$  ( $2,9 \cdot 10^{-3}$  mol/l, Ca-frei)

bei pH  $\sim 7,6$  in jeweils  $0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$  gemessen. Der pH-Wert von  $7,6$  wurde gewählt, weil hier gemäß der Modellrechnung das Konzentrationsmaximum für  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  liegt (Abbildung 63(a)). Die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Konzentration war jeweils  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  und von dem Na-reichen Montmorillonit SWy-2 wurde die  $< 1 \text{ }\mu\text{m}$ -Fraktion verwendet. Die Modellrechnung mit ECOSAT ergab, dass unter diesen Bedingungen kein  $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{cr})$  als löslichkeitsbestimmende Festphase (Kap. 2.1.3) ausfallen sollte. Die  $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l NaHCO}_3$ -Lösung (Sigma, Aldrich, 99,9 %) enthält eine Carbonatkonzentration und -speziation wie sie einem CO<sub>x</sub>-Porenwasser bei pH  $7,6$  entspricht. Laut Literaturangaben liegt U(VI) unter ähnlichen Bedingungen zu  $\sim 95 \%$  als  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  vor [96].

Die Uran-Konzentration war nach der Zentrifugation der Suspensionen in beiden überstehenden Probenlösungen gemäß der ICP-MS-Analyse identisch, d. h. jeweils die gleiche Menge U(VI) liegt an SWy-2 sorbiert vor. Die mittels TRLFS gemessene U(VI)-Fluoreszenzintensität im relevanten Wellenlängenbereich bei  $525 \text{ nm}$  war jedoch im SWy-2/Calcit-System wesentlich höher (ca. 2,5-fach, Abbildung 70(b)) im Gegensatz zu der im Ca-freien System (Abbildung 70(a)). Nach Untersuchungen von Bernhard et al. 2001 korreliert die U(VI)-Fluoreszenzintensität mit der Calcium-Konzentration in Lösung [96]. Im Ca-freien System bildet sich bei pH  $\sim 7,6$  der wässrige Komplex  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  (Abbildung 63(b)). Es ist bekannt, dass Ca-freie Uranyl/Carbonat-Komplexe bei Raumtemperatur nicht fluoreszieren [96]. Die deutlich verstärkte U(VI)-Fluoreszenz in Ca-haltiger Lösung weist bereits auf das überwiegende Vorhandensein von  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  in Lösung hin.

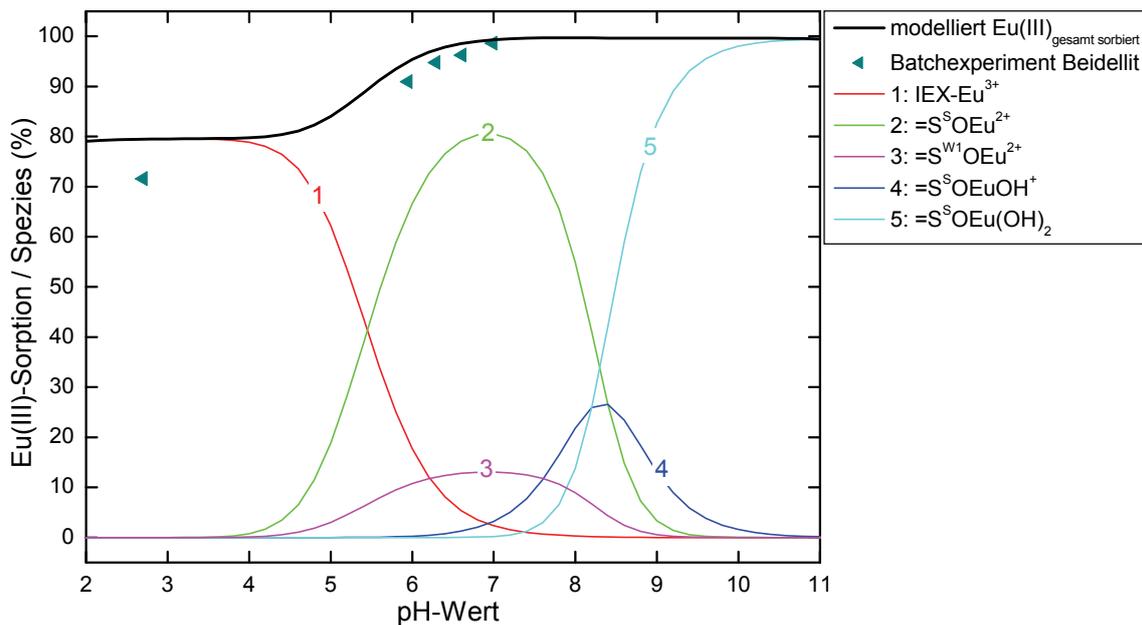


**Abbildung 70.** U(VI)-Fluoreszenzemissionsspektren in Tonsuspensionen (abzentrifugierte Überstände) von (a) Na-reichem Montmorillonit SWy-2 in  $\text{NaHCO}_3$  ( $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) und (b) SWy-2 mit Calcit (80 : 20 Gew.-%,  $2 \text{ g/l}$ ). Experimentelle Bedingungen:  $[\text{U(VI)}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ,  $I = 0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$ , pH  $\sim 7,6$ ; TRLFS: Wellenlänge  $525 \text{ nm}$ .

Die in Abbildung 70 präsentierten Spektren von U(VI) in Tonsuspensionen weisen zudem einen Peak mit Maximum bei ca. 590 bis 600 nm auf. Dies deutet auf eine Verunreinigung der Probenlösungen mit Eu(III) hin, dessen Peakmaxima der Fluoreszenzemissionsspektren unter den gewählten Bedingungen in diesem Wellenlängenbereich liegen. Die ICP-MS-Analyse der abzentrifugierten Überstände der Suspensionen ergab Eu(III)-Konzentrationen von  $4,57 \cdot 10^{-6}$  mol/l (SWy-2 mit Calcit) bzw.  $3,56 \cdot 10^{-6}$  mol/l (SWy-2 in  $\text{NaHCO}_3$ ). Die festgestellten Verunreinigungen beeinflussen jedoch die Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen nicht.

### 4.3 An(III)-Sorption an synthetischem Beidellit

Im Folgenden werden Batchversuche mit Eu(III) und TRLFS-Messungen mit Cm(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert an synthetischem Na-reichen Beidellit vorgestellt (Kap. 3.1.3.1). In Abbildung 71 ist die pH-abhängige Eu(III)-Sorption an synthetischem Beidellit dargestellt. Die Modellrechnung wurde mit den für Na-Montmorillonit (SWy-2) verfügbaren Parametern und Komplexbildungskonstanten durchgeführt (Kap. 3.3, Tabelle 19).

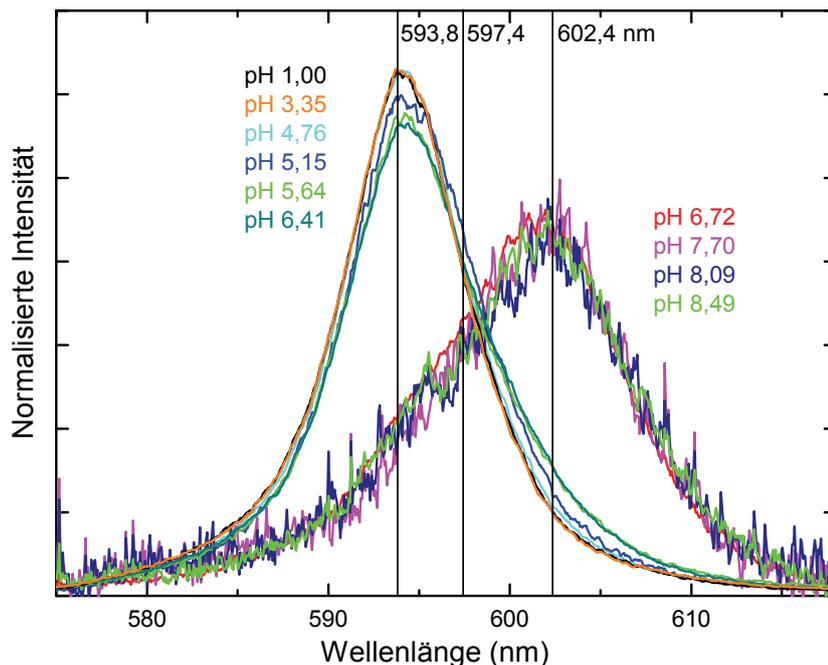


**Abbildung 71.** Eu(III)-Sorption an synthetischem Na-Beidellit in % in Abhängigkeit vom pH-Wert. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Eu(III)}] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $\text{NaClO}_4$  (IEX = Ionenaustausch, I = Illit, S = Smectit,  $^S$  = strong sites,  $^{W1}$  = weak sites). Annahmen für Modellrechnung siehe Kapitel 3.3.

Der auch für Na-Montmorillonite festgestellte Sorptionsanstieg zwischen pH 4,5 bis 7 wird sowohl von den experimentellen als auch von den modellierten Daten gut wiedergegeben, d. h. die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Sorptionsverhalten von Eu(III) an Beidellit mit dem an anderen Smectiten übereinstimmt. Dabei scheint die KAK für den synthetischen

Beidellit etwas niedriger als die für den SWy-2 angegebene und in der Modellrechnung verwendete von 870 meq/kg zu sein, da die experimentell ermittelte Sorption bei den ionenaustausch-relevanten pH-Werten  $< 6$  von der Modellrechnung geringfügig überschätzt wird ( $< 10\%$ ). Allerdings existiert hier nur ein einziger Datenpunkt bei pH  $\sim 3$ .

In Abbildung 72 sind die bei verschiedenen pH-Werten gemessenen Cm(III)-Fluoreszenz-emissionsspektren in Beidellit-Suspension dargestellt. Die Spektren bei pH 1 und 3,35 stimmen mit dem des Cm(III)-Aquoions überein und zeigen ein Peakmaximum bei 593,8 nm. Cm(III) kommt somit nur gelöst oder sorbiert als Outer-sphere-Komplex vor. Mit steigendem pH-Wert werden die Spektren zunehmend asymmetrisch und es bildet sich zu höheren Wellenlängen eine Schulter aus, die die Existenz eines zusätzlichen Cm(III)-Inner-sphere-Komplexes anzeigt. Ab pH 6,72 sind die Emissionsbanden deutlich rotverschoben. Unter diesen Bedingungen dominiert laut Modellrechnung bereits die erste Sorptionspezies  $=S^{S/W1}OCm^{2+}$  (Abbildung 71). Durch Peakentfaltung wurden die Spektren der reinen Oberflächenspezies mit Peakmaxima bei 597,4 nm und 602,4 nm extrahiert.

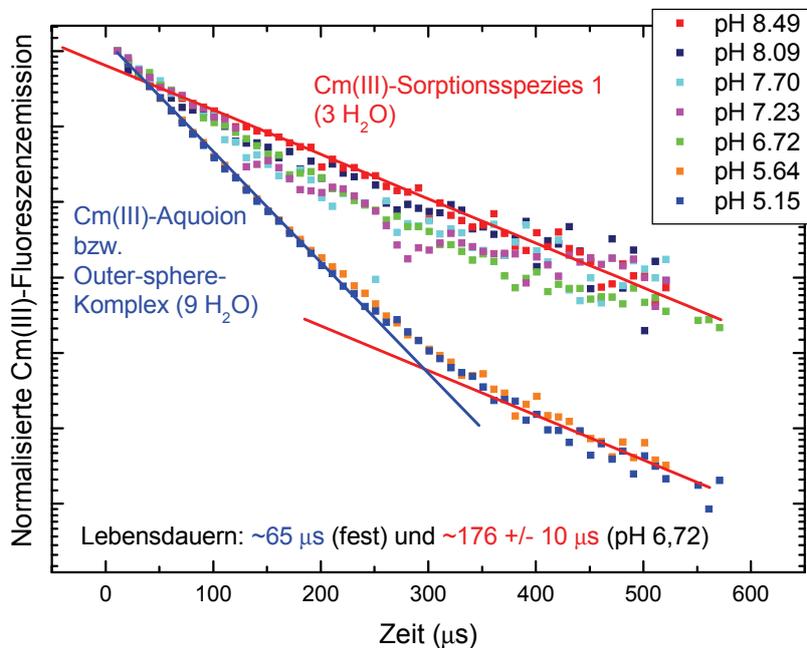


**Abbildung 72.** Cm(III)-Fluoreszenzemissionsspektren an synthetischem Na-reichem Beidellit in Abhängigkeit vom pH-Wert normalisiert auf die gleiche Peakfläche. Experimentelle Bedingungen:  $[Cm(III)] = 2 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 0,3 g/l,  $I = 0,1$  mol/l  $NaClO_4$ .

In der Literatur werden ein erster Oberflächenkomplex an Smectit/Bentonit bei 599,1 bzw. 598,8 nm und ein zweiter bei 603,2 bzw. 603,3 nm beschrieben [231, 357], welche somit Maxima bei etwas höheren Wellenlängen zeigen. Stumpf et al. (2001) bzw. Rabung et al. (2005) haben anhand der Cm(III)-Fluoreszenzemissionslebensdauer von 110  $\mu s$  bzw. 120  $\mu s$  für alle Sorptionspezies an Smectit eine Anzahl von  $\sim 5$  Wassermolekülen errechnet [231, 357], wäh-

rend für die an Beidellit auf der Grundlage von  $176 \mu\text{s}$  nur  $\sim 3$  kalkuliert werden konnten (Abbildung 73). Dies deutet darauf hin, dass die Oberflächenkomplexierung von Cm(III) an dem synthetischen Beidellit mit einem erhöhten Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in der ersten Koordinationssphäre im Vergleich zu der an Montmorillonit stattfindet.

Die Cm(III)-Fluoreszenzemissionslebensdauern in Abbildung 73 zeigen außerdem bei  $\text{pH} \leq 6,72$  einen bi-exponentiellen Zerfall. Cm(III) kommt als Aquoion in Lösung oder Outer-sphere-Komplex sowie als Inner-sphere-Komplex sorbiert an Beidellit vor (Abbildung 71), wobei der Austausch gegeneinander langsam im Vergleich zur Lebensdauer des angeregten Zustands ( $65 \mu\text{s}$ ) vonstatten geht (Kap. 2.4.2.2). Bei höheren pH-Werten weisen die Lebensdauern einen scheinbar mono-exponentiellen Zerfall auf und Cm(III) ist zu  $\sim 100\%$  - überwiegend als  $=\text{S}^{\text{S/W1}}\text{OCm}^{2+}$  - sorbiert.

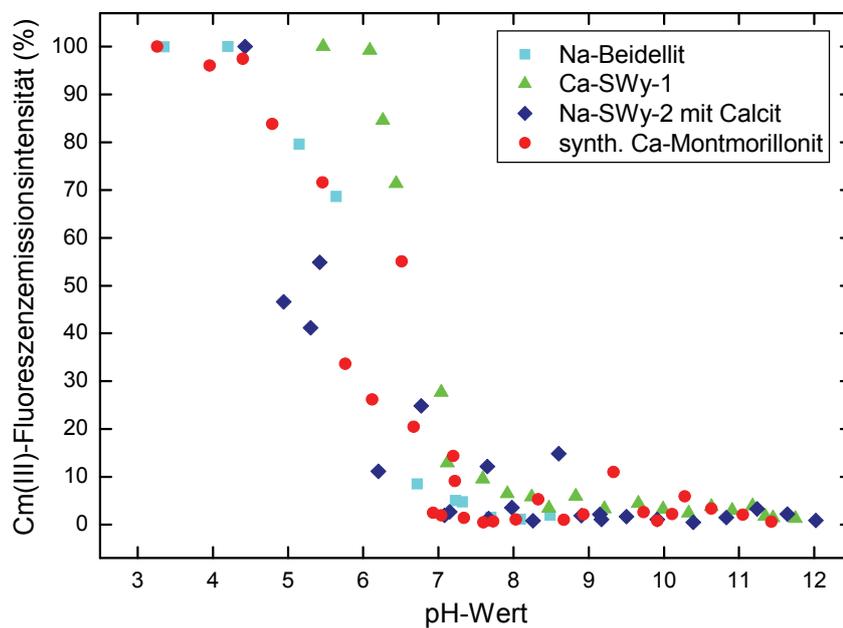


**Abbildung 73.** Lebensdauern der Cm(III)-Fluoreszenzemission in Na-Beidellit-Suspension für verschiedene pH-Werte. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Cm(III)}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ , Feststoff zu Lösungsverhältnis = 0,3 g/l,  $I = 0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$ .

Bei pH-Werten  $> 8,5$  ist auf Grundlage der Modellrechnung in Abbildung 71 davon auszugehen, dass sich ein weiterer Oberflächenkomplex  $=\text{S}^{\text{S}}\text{OCm}(\text{OH})_2$  bildet. An Ca-Montmorillonit wurde dieser mit Hilfe der TRLFS ab pH 8 nachgewiesen, wobei er ab pH 8,5 die Oberflächenspeziesverteilung dominiert [73]. Die TRLFS-Ergebnisse in Beidellit-Suspension sind jedoch nur bis pH 8,49 verwendbar. Bei noch höheren pH-Werten sind die Cm(III)-Fluoreszenzemissionsintensitäten derart gering, dass die Spektren zu verrauscht sind, um brauchbar zu sein.

### 4.3.1 Veränderungen der Cm(III)-Fluoreszenzintensitäten mit dem pH

Bei pH-abhängigen Cm(III)-Sorptionsuntersuchungen wurde in verschiedenen Tonsuspensionen mittels TRLFS eine steile Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenzintensitäten im pH-Bereich 5 bis 7,5 beobachtet (Abbildung 74), wie sie in der Literatur auch für Illite, Montmorillonite in Na- und Ca-Form und Kaolinite beschrieben wird [231]. Die Fluoreszenzintensitäten wurden mit Hilfe der bei der jeweiligen Messung angezeigten Energie des Lasers [mW] normiert. Ab pH ~7,5 betragen sie nur noch < 10 % der bei pH 4 bis 5 gemessenen Intensitäten. Die steile Abnahme erfolgt unabhängig davon, ob es sich um Ca- oder Na-reiche Tone handelt, in annähernd gleicher Weise.



**Abbildung 74.** Veränderung der Cm(III)-Fluoreszenzintensitäten in verschiedenen Tonsuspensionen in Abhängigkeit vom pH-Wert (auf Laserenergie normiert). Experimentelle Bedingungen:  $[Cm(III)] = 2 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis 0,3 g/l in 0,1 mol/l  $NaClO_4$  (Na-Beidellit und Na-SWy-2 mit Calcit im Verhältnis 80 : 20 Gew.-%) bzw. in 0,066 mol/l  $Ca(ClO_4)_2$  (Ca-Smectit und synthetischer Ca-Montmorillonit). Die Daten für den Ca-Smectit (SWy-1) stammen von Th. Rabung (KIT-INE).

Zum einen ist die Intensitätsabnahme der Cm(III)-Fluoreszenzemission auf die teils beträchtliche Verschiebung der Anregungs- bzw. Absorptionsbanden der sorbierten Cm(III)-Spezies von der Anregungswellenlänge zurückzuführen [466]. Da bei den durchgeführten TRLFS-Messungen stets eine konstante Anregung bei 396,6 nm erfolgt, wird nicht immer in das Peakmaximum der jeweiligen Cm(III)-Spezies angeregt, sondern es wird ein gemittelttes Signal für alle bei den gegebenen Bedingungen vorhandenen Spezies erhalten. Bei einer direkten Anregung in den A-Zustand könnten einzelne Cm(III)-Spezies identifiziert werden. Die niedrigen Fluoreszenzintensitätsfaktoren ( $FI_i$ ) können nicht allein durch diesen Effekt begründet werden [231].  $FI$ -Faktoren sind z. B. für Cm(III)-Spezies sorbiert an  $\gamma-Al_2O_3$  deutlich höher,

obgleich sie unter identischen Bedingungen gemessen wurden. Zusätzlich ist der in Kapitel 2.4.2.3 und 5.1.1 detailliert beschriebene strahlungslose Energietransfer auf Fe(III), das sich eingebaut in der Kristallstruktur der Tonminerale befindet, als Ursache für das Quenchen der Fluoreszenzintensitäten zu nennen. In Kapitel 5 wird gezeigt, dass dieser Quencheffekt zur Identifizierung und Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexbildung von Cm(III) mit verschiedenen Tönen genutzt werden kann. Durch die bei  $\text{pH} > 5$  zunehmende Inner-sphere-Komplexbildung wird das  $\text{Cm}^{3+}$  durch partiellen Verlust seiner Hydrathülle noch näher an die Tonmineraloberfläche und somit auch an die in die Kristallstruktur eingebauten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen gebunden. Folglich sollte der Quencheffekt des Fe(III) noch höher als bei der Outer-sphere-Komplexbildung bei niedrigen pH-Werten sein und die Fluoreszenzintensitäten nehmen dementsprechend stark ab. Rabung et al. (2005) nehmen an, dass auch die  $\equiv\text{Fe-OH}$ -Gruppen von Verunreinigungen aus amorphem  $\text{FeOOH}$  ( $\leq 14$  mmol/kg für SWy-1), die allerdings nur  $\sim 2$  % der gesamten zugänglichen Sorptionsplätze auf der Tonmineraloberfläche ausmachen [212], bis zu einem gewissen Ausmaß für die Intensitätsabnahme verantwortlich sind [231].

Allerdings sollte der durch strukturell vorkommendes Fe(III) hervorgerufene Quencheffekt mit dem Fe-Gehalt des jeweiligen Tonminerals korrelieren. Die Cm(III)-Fluoreszenzintensität zeigt jedoch für alle Tone den gleichen Verlauf. In natürlichen Beidelliten findet eine Substitution überwiegend von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  in der Tetraederschicht statt, d. h. ein isomorpher Austausch durch andere quenchende Metallionen, wie z. B.  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Mn}^{2+}$ , in Tetraeder- oder Oktaederschicht sollte auch im Rahmen der Synthese nicht erfolgt sein.

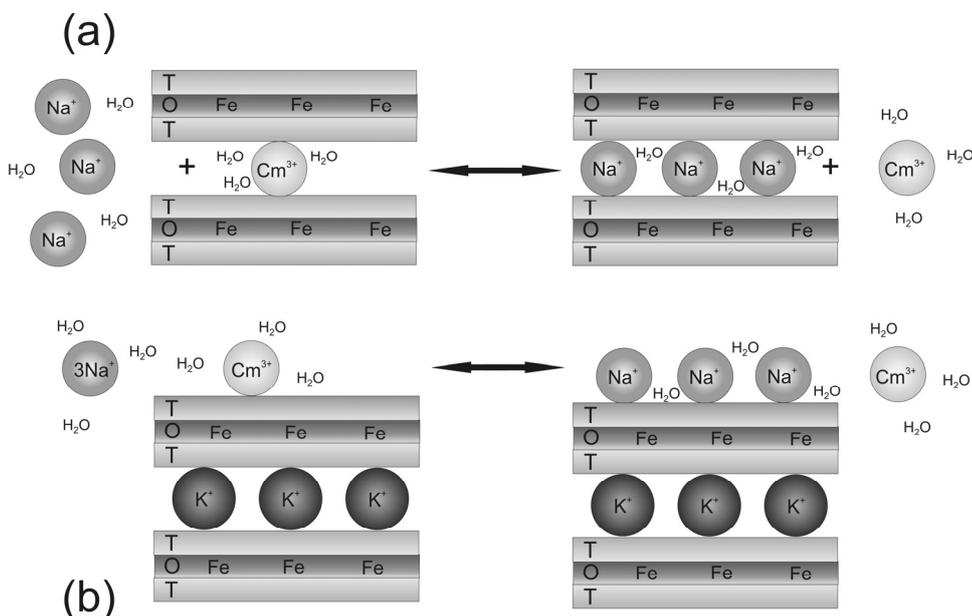
Unter anderem könnten Fehlstellen im Kristallgitter als Energieakzeptoren wirken. Huittinen et al. (2010) fanden z. B. nur geringe Unterschiede in den *FI*-Faktoren für Inner-sphere-Komplexe an natürlichen eisenhaltigen Tonmineralen und einem synthetischen Fe-freien Kaolinit [467]. Solche Effekte sind möglicherweise für outer-sphärische Komplexe von geringer Relevanz im Vergleich zur Energieübertragung auf strukturell gebundenes Fe.

Die Ursachen für die steile Fluoreszenzintensitätsabnahme konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zufrieden stellend geklärt werden. Für weitergehende Untersuchungen wird vorgeschlagen, die Anregungsspektren der sorbierten Cm(III)-Spezies mit ihrer jeweiligen Wellenlänge an synthetischem Fe-freiem Montmorillonit mit Hilfe der TRLFS aufzunehmen. Intensitätsverluste durch eine Verschiebung der Absorptionsbande von der Anregungswellenlänge könnten so vermieden werden. Außerdem sollten weitere pH-abhängige TRLFS-Messungen mit Cm(III) an natürlichen Fe-armen bzw. -freien Tonmineralen, wie z. B. Beidellit, sowie an Tonmineralen mit unterschiedlichen Anteilen an Fehlstellen im Kristallgitter, die ggf. im Labor synthetisch erzeugt werden, durchgeführt werden.

## 5 An(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexbildung

Die permanente negative Ladung der meisten Tonmineraloberflächen, die aus isomorpher Substitution von höherwertigen gegen niederwertigere Kationen im Kristallgitter resultiert, wird durch Kationen aus der umgebenden Lösung kompensiert, die durch überwiegend elektrostatische Anziehungskräfte an die Basisflächen der Tonminerale sorbiert werden und so genannte Outer-sphere-Komplexe bilden. Bei der Outer-sphere-Komplexbildung (Kap. 2.3.2) bleibt die Hydratationssphäre des Kations vollständig erhalten. Elektrostatisch gebundene Kationen können sich mit anderen Kationen in der überstehenden Lösung austauschen. Dies geschieht durch Reaktionen, die schnell, stöchiometrisch und reversibel ablaufen [184, 468, 469]. Im Allgemeinen ist die Sorption aufgrund solcher Kationenaustauschreaktionen unabhängig vom pH-Wert, außer wenn z. B. aufgrund von pH-Wertänderungen durch Auflösung der Tonminerale konkurrierende Kationen freigesetzt werden. So dominieren Kationenaustauschprozesse bei niedrigen pH-Werten ( $< 5$ ) und niedrigen Ionenstärken die Wechselwirkungen zwischen Kationen und Tonmineraloberfläche. Bei pH-Werten  $> 5$  kommt zur Bildung von Outer-sphere-Komplexen die pH-abhängige Inner-sphere-Komplexierung (Kap. 2.3.3) hinzu, die mit steigendem pH-Wert überwiegt. Hierbei geht das Kation unter teilweisem Verlust der Hydrathülle eine Bindung mit den randständigen Hydroxylgruppen des jeweiligen Minerals ein.

Bei geringen Ionenstärken (NaCl) liegt das Kation mit der höheren Wertigkeit ( $\text{Cm}^{3+}$ ) sorbiert vor (Kap. 2.3.2). Mit steigender Ionenstärke geht das Curium infolge der Ionenaustauschreaktion  $\text{Cm}^{3+}$  gegen drei  $\text{Na}^+$  auf den Outer-sphere-Sorptionsplätzen der Tonminerale (Abbildung 75) zunehmend in Lösung.



**Abbildung 75.** Austausch des outer-sphere sorbierten  $\text{Cm}^{3+}$  durch jeweils drei  $\text{Na}^+$  an Montmorillonit (a) bzw. Illit (b) mit steigender NaCl-Ionenstärke, wobei die  $\text{Cm}^{3+}$ -Ionenkonzentration in der Lösung allmählich zunimmt (im  $\text{D}_2\text{O}$ -System ist  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechend gegen  $\text{D}_2\text{O}$  in der Abbildung auszutauschen).

An Montmorilloniten findet diese Kationenaustauschreaktion auch in den Tonzwischenschichten statt (Abbildung 75(a)), wohingegen an Illit aufgrund der in den Zwischenschichten irreversibel gebundenen  $K^+$ -Ionen der Kationenaustausch nur an den Basisflächen erfolgt (Abbildung 75(b)).

$Cm^{3+}$  und  $Sm^{3+}$ , die für die TRLFS- bzw. EXAFS-Untersuchungen ausgewählt wurden, behalten als Outer-sphere-Komplexe neun Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle. Bei der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie äußern sich Veränderungen im Ligandenfeld, wie eine Abnahme der Anzahl der Wassermoleküle z. B. infolge Inner-sphere-Komplexbildung, durch Rotverschiebung der Fluoreszenzemission sowie Verlängerung der Fluoreszenzemissionslebensdauer (Letzteres gilt nur in  $H_2O$  und nicht in  $D_2O$ ; Kapitel 2.4.2). Demzufolge verändern sich die Peaklagen der Emissionsspektren für das nicht-sorbierte Cm(III)-Aquoion und den Outer-sphere-Komplex aufgrund der gleichen Anzahl an Wassermolekülen in der ersten Hydrathülle nicht (das Peakmaximum der symmetrischen Cm(III)-Fluoreszenzemissionsspektren liegt bei 593,8 nm) und die Fluoreszenzemissionslebensdauer ist gleich lang. Bisher war deshalb eine Unterscheidung nicht-sorbierter Aquoionen von outer-sphere sorbierten Kationen und eine Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexbildung mit Hilfe spektroskopischer Methoden nicht möglich, da diese nur auf Veränderungen im Ligandenfeld des fluoreszierenden Kations basierten.

Die im Folgenden dargestellten TRLFS-Untersuchungen zeigen die Cm(III)-Outer-sphere-Komplexbildung in verschiedenen Tonsuspensionen bei pH  $\sim$ 4. Hierbei wird der quenchende Effekt von Eisen auf die Cm(III)-Fluoreszenzemission zur Identifikation und Quantifizierung zu Hilfe genommen (Kap. 2.4.2.3). Eisen, das im Austausch gegen  $Al^{3+}$  in die Kristallstruktur der Tonminerale eingebaut wurde, verursacht neben  $H_2O$  eine zusätzliche Reduktion der Cm(III)-Fluoreszenzemission durch dynamisches Quenchen, wenn es zu einem Zusammenstoß zwischen Fluorophor und Quencher kommt und das angeregte Molekül durch einen Energieaustausch mit dem Quencher wieder in den Grundzustand überführt wird (Kap. 2.4.2.3). Je höher der Fe-Gehalt im Kristallgitter der Tonminerale, desto kürzer ist der mittlere Abstand und desto kürzer ist deshalb auch die Lebensdauer der Fluoreszenzemission für sorbierte Cm(III)-Spezies. Durch Outer-sphere-Sorption gebundene angeregte Cm(III)-Ionen können auf diese Weise von nicht-sorbierten Aquoionen, bei denen der Abstand für eine Wechselwirkung mit dem Eisen zu groß ist, anhand ihrer kürzeren Fluoreszenzlebensdauer unterschieden werden (siehe Kap. 2.4.2.3). Dabei sollten die Lebensdauern mit dem entsprechenden Eisengehalt der verwendeten Tone korrelieren. In Tabelle 25 sind die unterschiedlichen Fe-Gehalte der in den Experimenten verwendeten Sorbentien bzw. Tone aufgeführt. Da

auch die Kationenaustauschkapazität und die spezifische Oberfläche für die Outer-sphere-Komplexbildung eine wichtige Rolle spielen (Begründung siehe Kap. 2.3.1), sind diese ebenfalls aufgelistet. In Kapitel 3.1 sind die Herkunft, Eigenschaften und Präparation der verwendeten Materialien und Tone im Detail beschrieben.

**Tabelle 25.** Physikochemische Eigenschaften von  $\gamma$ -Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), den gereinigten Na-Montmorilloniten (SWy-1, Milos und STx-1) und dem synthetischen Na-Montmorillonit (NaMont<sub>s</sub>) sowie dem Na-Illit (IdP-2).

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Na-Mont <sub>s</sub>	Na-STx-1	Na-Milos	Na-SWy-1	IdP-2
<b>Fe<sup>3+</sup></b> [Gew.-%]	0	0,002	0,62	1,3	2,97	5,32
<b>KAK</b> [meq/kg]	0	630	912	937	881	225
<b>N<sub>2</sub>-BET</b> [m <sup>2</sup> /g]	119	98	84	28	35	138

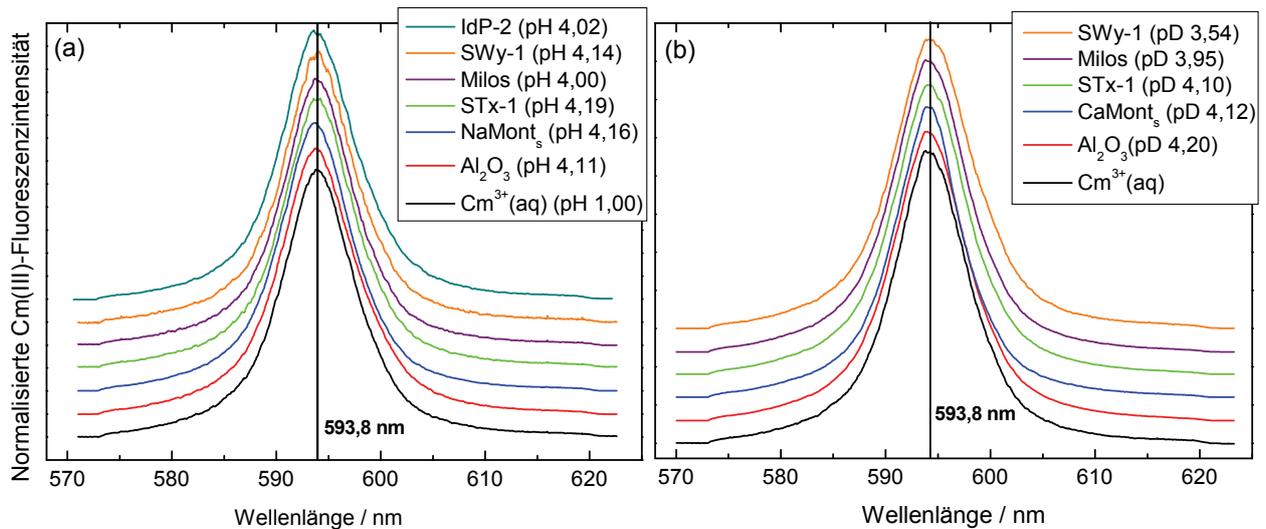
KAK: Kationenaustauschkapazität

Mit Hilfe der TRLFS konnte eine Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexbildung durchgeführt werden. Dies geschah durch schrittweise Erhöhung der Ionenstärke (NaCl) und des dadurch ansteigenden Austauschs von outer-sphere sorbiertem  $\text{Cm}^{3+}$  gegen  $\text{Na}^+$ . Die Vorgehensweise und die Ergebnisse der Quantifizierung sind in Kapitel 5.2 beschrieben.

Die TRLFS-Messungen wurden für die Tone mit hohen Fe-Gehalten jeweils in  $\text{H}_2\text{O}$  und in  $\text{D}_2\text{O}$  durchgeführt, wobei für die Tone mit geringen Fe-Gehalten die Cm(III)-Outer-sphere-Komplexbildung nur in  $\text{D}_2\text{O}$  quantifiziert wurde (Kap. 5.2). In  $\text{H}_2\text{O}$  liegt aufgrund des quenchenden Einflusses der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) die Fluoreszenzemissionslebensdauer bei 65 bis 68  $\mu\text{s}$ , sofern nicht noch weitere quenchende Effekte, wie z. B. durch Eisen, Mangan oder organische Liganden, vorhanden sind (Kap. 2.4.2.3). Im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{O}$  ist der quenchende Einfluss von  $\text{D}_2\text{O}$ -Molekülen auf die Cm(III)-Fluoreszenzemissionslebensdauer gering (Kap. 2.4.2.3). Die Lebensdauer des Curium beträgt in  $\text{D}_2\text{O}$   $\sim 1250 \pm 180 \mu\text{s}$  [69, 349]. Der Unterschied zwischen der Fluoreszenzemissionslebensdauer des nicht-sorbierten Aquoions und der durch Fe gequenchten des outer-sphere sorbierten  $\text{Cm}^{3+}$  ist deshalb erheblich größer bzw. die Differenz zwischen den Quenchraten ist wesentlich deutlicher als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Infolgedessen sind TRLFS-Messungen in  $\text{D}_2\text{O}$  sensitiver und können Aufschluss über den outer-sphere sorbierten Anteil der Cm(III)-Ionen auch an Tonen mit sehr geringen Fe-Gehalten geben. Die Grundlagen zum Quenchverhalten von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  und Eisen sind in Kapitel 2.4.2.3 ausführlich dargestellt.

## 5.1 Identifizierung der An(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexbildung

In Abbildung 76(a) und (b) sind sämtliche gemessenen Fluoreszenzemissionsspektren des Cm(III) in den Tonsuspensionen und in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 0,01 mol/l NaCl bei pH ~4 in  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$  dargestellt. Sie sind jeweils in Peaklage und -breite mit dem Spektrum des Cm-Aquoions identisch und zeigen ein Peakmaximum bei 593,8 nm. Unter den gegebenen Bedingungen behält das  $\text{Cm}^{3+}$ -Ion seine vollständige Hydrathülle und liegt entweder als gelöstes Cm(III)-Aquoion oder als Outer-sphere-Komplex vor [334].

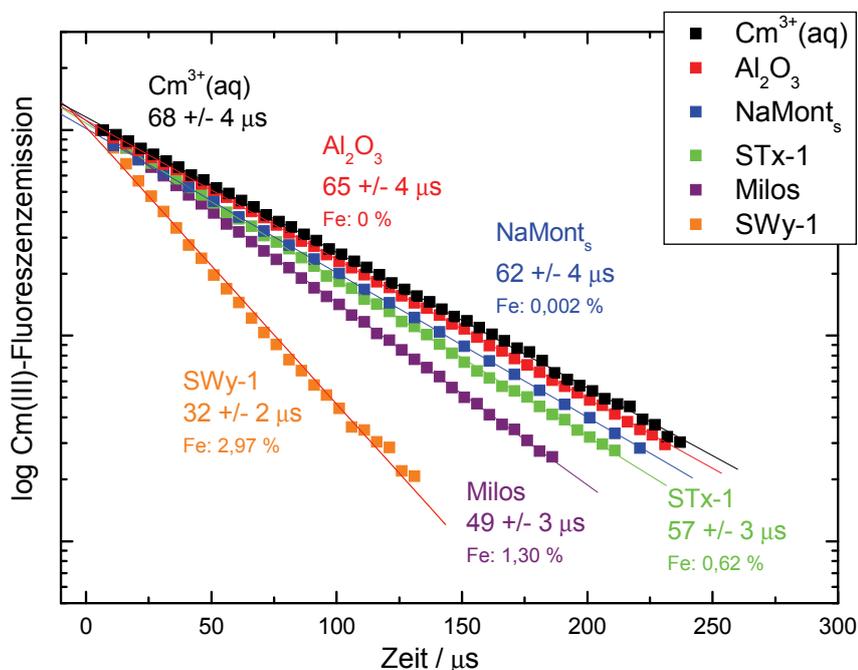


**Abbildung 76.** Cm(III)-Fluoreszenzemissionsspektren der verschiedenen Ton- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen (a) in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Cm(III), 0,3 g/l, 0,01 mol/l NaCl) bei pH 4 bis 4,19. Das Spektrum für  $\text{Cm}^{3+}(\text{aq})$  wurde in  $\text{HClO}_4$  bei pH 1 aufgenommen. (b) in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Cm(III), 0,3 g/l, 0,01 mol/l NaCl) bei pD 3,54 bis 4,2. Das Spektrum für  $\text{Cm}^{3+}(\text{aq})$  wurde in 0,01 mol/l NaCl in  $\text{D}_2\text{O}$  bei pD 3,75 aufgenommen (Abkürzungen für Tonbezeichnungen siehe Tabelle 25 und Kap. 3.1).

In Abbildung 77 sind die Cm(III)-Fluoreszenzemissionslebensdauern in  $\text{H}_2\text{O}$ , die in sämtlichen Montmorillonit-Suspensionen und in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gemessen wurden, dargestellt.  $\gamma$ -Alumina wurde als Referenzmineral ohne permanente Ladung und ohne Eisen in der Kristallstruktur untersucht. Die Lebensdauern variieren für die unterschiedlichen Tonsuspensionen und korrelieren mit dem entsprechenden Fe-Gehalt des verwendeten Tones (Abbildung 80 (a)).

Für Cm(III) in SWy-1-Suspension mit dem höchsten Fe-Gehalt von 2,97 Gew.-% (bzw. 4,25 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) aller Montmorillonite wurde die kürzeste Lebensdauer von  $\tau = 32 \pm 2 \mu\text{s}$  bestimmt, was demnach der am stärksten gequenchten Fluoreszenzemission entspricht. Für Cm(III) sorbiert an Milos (1,30 Gew.-% Fe) und STx-1 (0,62 Gew.-% Fe) wurden entsprechend ihrer unterschiedlichen Fe-Gehalte  $\tau = 49 \pm 3 \mu\text{s}$  bzw.  $\tau = 57 \pm 3 \mu\text{s}$  ermittelt. Zum Vergleich wurde das Cm(III)-Aquoion in  $\text{HClO}_4$  bei pH 1 gemessen. Es zeigte eine Lebensdauer von  $\tau = 68 \pm 4 \mu\text{s}$ . Dieser Wert entspricht den in der Literatur genannten Angaben zwi-

schen  $\tau = 65$  und  $68 \mu\text{s}$  [49, 324, 348]. Die gemessene Lebensdauer des Cm(III) in  $\gamma$ -Alumina-Suspension beträgt  $\tau = 65 \pm 4 \mu\text{s}$  und ist somit in guter Übereinstimmung mit der für das Cm(III)-Aquoion in  $\text{HClO}_4$ . In der Suspension des synthetischen Montmorillonits NaMont<sub>s</sub>, der einen sehr geringen Fe-Gehalt von nur 0,002 Gew.-% aufweist, ist die Outer-sphere-Komplexierung durch eine gering gequenchete Fluoreszenzemissionslebensdauer von  $\tau = 62 \pm 4 \mu\text{s}$  angedeutet.



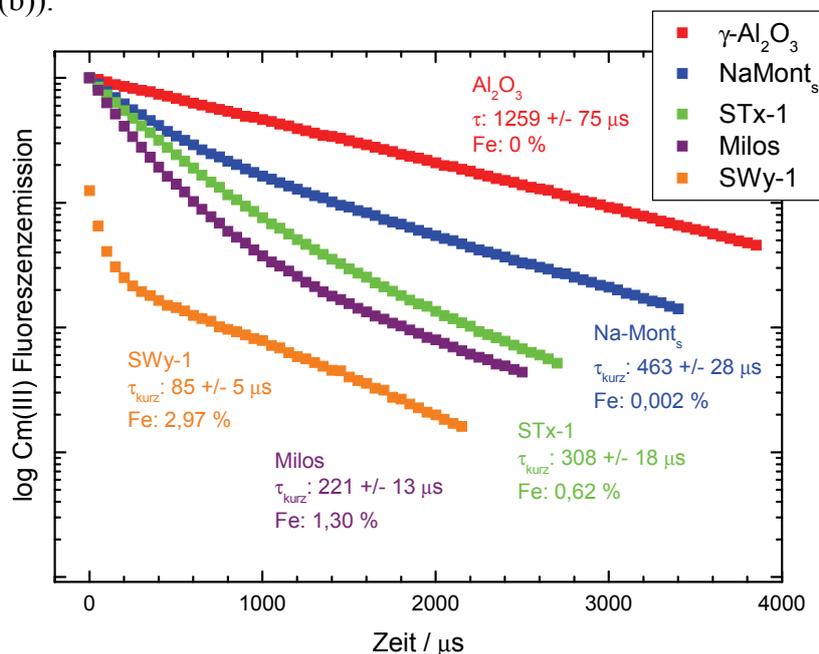
**Abbildung 77.** Cm(III)-Fluoreszenzemissionslebensdauern in verschiedenen Ton- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen in H<sub>2</sub>O ( $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Cm(III), 0,3 g/l, 0,01 mol/l NaCl) bei pH 4 bis 4,19 (siehe Abbildung 76(a)). Die Lebensdauer für das Cm<sup>3+</sup>(aq) wurde in HClO<sub>4</sub> bei pH 1 aufgenommen. Die Lebensdauern zeigen für die Montmorillonite einen mono-exponentiellen Verlauf (Abkürzungen für Tonbezeichnungen siehe Tabelle 25 und Kapitel 3.1).

In der Literatur konnten keine Angaben für Fluoreszenzemissionslebensdauern mit der TRLFS gemessen für Cm(III), das als Outer-sphere-Komplex sorbiert an Tonen mit unterschiedlichen Eisenkonzentrationen vorliegt, gefunden werden. Es wurden jedoch von anderen Autoren TRLFS-Untersuchungen mit dreiwertigem Europium sorbiert an Montmorilloniten unterschiedlicher Fe-Gehalte bei niedrigen pH-Werten beschrieben (Kap. 2.4.2.3) [215, 235, 369].

Die Cm(III)-Fluoreszenzemissionslebensdauern für die gemessenen Montmorillonit-Suspensionen in H<sub>2</sub>O zeigen allesamt einen mono-exponentiellen Verlauf (Abbildung 77), weil bei geringen Ionenstärken ( $< 0,01$  mol/l) und einem pH-Wert  $\sim 4$  die Cm(III)-Ionen an den Montmorilloniten überwiegend als Outer-sphere-Komplex ( $> 95$  %, Kap. 5.2) vorliegen. Der geringe Anteil der ebenfalls vorhandenen nicht-sorbierten Cm(III)-Aquoionen ist zumindest in H<sub>2</sub>O aus den Zerfallskurven nicht ersichtlich. Im Vergleich dazu kommen in der  $\gamma$ -

Alumina-Suspension ausschließlich Cm(III)-Aquoionen vor, da aufgrund der fehlenden Schichtladung keine Outer-sphere-Komplexe sorbieren. Erwartungsgemäß verläuft die gemessene Fluoreszenzmissionslebensdauer analog zu der des  $\text{Cm}^{3+}(\text{aq})$  in  $\text{HClO}_4$  bei pH 1 ebenfalls mono-exponentiell.

Die zu den Cm(III)-Fluoreszenzmissionsspektren in  $\text{D}_2\text{O}$  in Abbildung 76(b) gehörenden Lebensdauern sind in Abbildung 78 dargestellt. Sie zeigen mit Ausnahme für das  $\gamma$ -Alumina einen bi-exponentiellen Verlauf. Die lange Lebensdauer resultiert aus der Anregung des nicht-sorbierten Cm(III)-Aquoions und liegt bei  $1250 \pm 180 \mu\text{s}$ . Die kurze Lebensdauer variiert für die verschiedenen Tone und korreliert mit dem jeweiligen Eisengehalt der Tonminerale (Abbildung 80(b)).



**Abbildung 78.** Cm(III)-Fluoreszenzmissionslebensdauern in verschiedenen Ton- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Cm(III), 0,3 g/l, 0,01 mol/l NaCl) bei pD 3,54 bis 4,2. Das Spektrum für  $\text{Cm}^{3+}(\text{aq})$  wurde in 0,01 mol/l NaCl in  $\text{D}_2\text{O}$  bei pD 3,75 aufgenommen (Abkürzungen für Tonbezeichnungen siehe Tabelle 25 und Kap. 3.1).

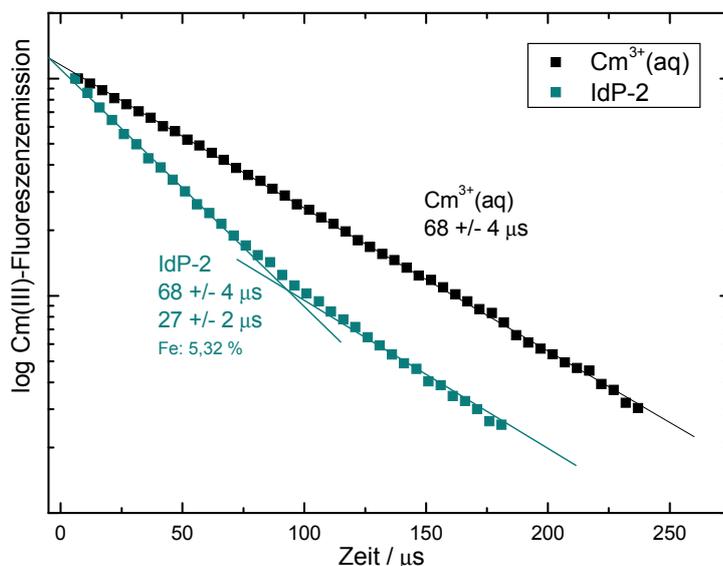
Die kurze Lebensdauer ist dem Cm(III)-Outer-sphere-Komplex zuzuordnen und ist aufgrund des geringen Cm-Fe-Abstands gequenchet. Sie beträgt in der SWy-1-Tonsuspension  $85 \pm 5 \mu\text{s}$  und steigt entsprechend dem abnehmenden Eisengehalt des Milos ( $221 \pm 13 \mu\text{s}$ ) über STx-1 ( $308 \pm 18 \mu\text{s}$ ) bis zum synthetischen Na-reichen Montmorillonit mit der geringsten Fe-Konzentration auf  $463 \pm 28 \mu\text{s}$  an.

In der Suspension mit  $\gamma$ -Alumina, das kein Eisen enthält und an dem sich aufgrund fehlender permanenter Ladung keine Outer-sphere-Komplexe bilden, wurde daher nur eine einzige Lebensdauer von  $1259 \pm 75 \mu\text{s}$  gemessen. Dies stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten für das Cm(III)-Aquoion in  $\text{D}_2\text{O}$  überein [69, 349]. Alle Lebensdauern in den Ton-

suspensionen zeigen einen bi-exponentiellen Zerfall. Es ist deshalb von einem langsamen Austausch zwischen nicht-sorbiertem Cm(III)-Aquoion und Outer-sphere-Komplex auszugehen im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Zustandes, die in D<sub>2</sub>O erheblich langlebiger ist als in H<sub>2</sub>O.

Die lange Lebensdauer für das Cm(III)-Aquoion in STx-1-Suspension ist mit ~661  $\mu$ s wesentlich kürzer als  $1250 \pm 180 \mu$ s. In Abbildung 78 wird dies deutlich, da der sonst bei den anderen Tonen zu der in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspension gemessenen Fluoreszenzemissionsabklingkurve parallel verlaufende Ast steiler verläuft. Möglicherweise wurde die STx-1-Suspension bei der Präparation geringfügig mit H<sub>2</sub>O bzw. Protonen verunreinigt, so dass die Lebensdauer dadurch kürzer wird. Die Quenchraten ( $1/\tau$ ) selbst werden davon jedoch nur wenig beeinflusst. Das wesentlich größere  $\tau_0/\tau_1$ -Verhältnis in D<sub>2</sub>O erhöht die Empfindlichkeit der spektroskopischen Quantifizierung für outer-sphere gebundenes Curium.

In der H<sub>2</sub>O-Suspension des Na-reichen Illit IdP-2, der von allen untersuchten Tonen den höchsten Fe-Gehalt (5,32 Gew.-%) besitzt, wurde ein bi-exponentieller Zerfall der Emission beobachtet (Abbildung 79).



**Abbildung 79.** Bi-exponentiell verlaufende Cm(III)-Fluoreszenzemissionslebensdauer in IdP-2-Suspension in H<sub>2</sub>O ( $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Cm(III), 0,3 g/l, 0,01 mol/l NaCl) bei pH 4,02. Im Vergleich dazu die mono-exponentiell verlaufende Lebensdauer für das Cm<sup>3+</sup>(aq), das in HClO<sub>4</sub> bei pH 1 aufgenommen wurde.

Illit hat eine nur geringe Kationenaustauschkapazität (KAK) von 225 meq/kg, während die Montmorillonite eine drei- bis vierfach höhere KAK aufweisen (Tabelle 25). Die permanente negative Schichtladung wird bei Illit vornehmlich durch K<sup>+</sup>-Ionen in der Zwischenschicht ausgeglichen, die im Allgemeinen nicht austauschbar sind [187]. Nur die Kationen auf den externen Oberflächen sind austauschbar. Deshalb ist die KAK von Illit auffallend geringer als die von Montmorilloniten, auch wenn das Ausmaß der isomorphen Substitution höher ist

[469]. Aus diesem Grund kommen bei niedrigen Ionenstärken neben outer-sphere sorbierten Cm(III)-Kationen gleichzeitig auch nicht-sorbierte Aquoionen in höherer Konzentration vor. Die lange Lebensdauer von  $68 \pm 4 \mu\text{s}$  entspricht dabei der des Cm(III)-Aquoions und die kurze Lebensdauer von  $27 \pm 2 \mu\text{s}$  der des Outer-sphere-Komplexes. Die Fluoreszenzemissionslebensdauer für Cm(III) sorbiert als Outer-sphere Komplex an Illit, die kürzer ist als für die Montmorillonite, korreliert somit abermals in guter Übereinstimmung mit der Eisenkonzentration (Abbildung 80(a)), die wiederum im Vergleich zu den Montmorilloniten am höchsten ist.

Die Effizienz des Quenchens ist abhängig vom Abstand zwischen Cm(III) als Fluorophor und Fe(III) als Quencher. Dabei nimmt die Effizienz  $E$  mit steigendem Abstand  $r$  gemäß Gleichung 58 immer mehr ab.

**Gleichung 58** 
$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}$$

$R_0$  entspricht dem Förster-Radius [344], dem Abstand zwischen Quencher Fe(III) und dem Fluorophor Cm(III) mit einer Quencheffizienz von 50 %. Das heißt, die Hälfte aller angeregten Cm(III)-Atome relaxieren über dynamische Quenchprozesse in den Grundzustand. Bei diesem Radius ist demnach die gemessene Fluoreszenzemissionslebensdauer um die Hälfte reduziert. Von Stumpf (2004) wurde der Einfluss von gelöstem Fe(III) auf das Quenchverhalten der Cm(III)-Fluoreszenzemission mittels TRLFS in  $\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Es wurde ein Förster-Radius aus der Korrelation zwischen den Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauern und der Konzentration an Fe(III) von  $4,5 \text{ \AA}$  berechnet [362], während die graphische Auswertung einen Abstand von  $9 \text{ \AA}$  lieferte. Der mittlere Abstand Cm-Fe für den SWy-1 sollte folglich zwischen  $4,5$  und  $9 \text{ \AA}$  liegen, da die gemessene Lebensdauer um ca. die Hälfte reduziert ist, während er für die anderen Montmorillonite größer und für den Illit dementsprechend geringer sein muss.

Die unterschiedliche Verteilung der in die Oktaederschicht eingebauten Fe-Atome der verschiedenen untersuchten Tone scheint dabei keinen Einfluss auf die Messergebnisse zu haben. Laut Vantelon et al. (2003) kommen in Wyoming-Montmorillonit SWy-1 die einzelnen Fe-Atome homogen verteilt und isoliert voneinander vor, d. h. ein mit Fe besetztes Oktaeder hat kein benachbartes ebenfalls mit Fe belegtes Oktaeder [401]. Die Oktaederschicht des STx-1 weist hingegen eine heterogene Verteilung mit lokalen Eisenanhäufungen auf, während der Ton von Milos eine Zwischenstufe zwischen beiden darstellen soll. Die Fe-Gehalte der einzelnen Tone korrelieren jedoch jeweils gut mit den gemessenen Lebensdauern. Eine mögliche

Verringerung der Effizienz z. B. durch Eisenanhäufungen, wie beim STx-1, konnte nicht beobachtet werden.

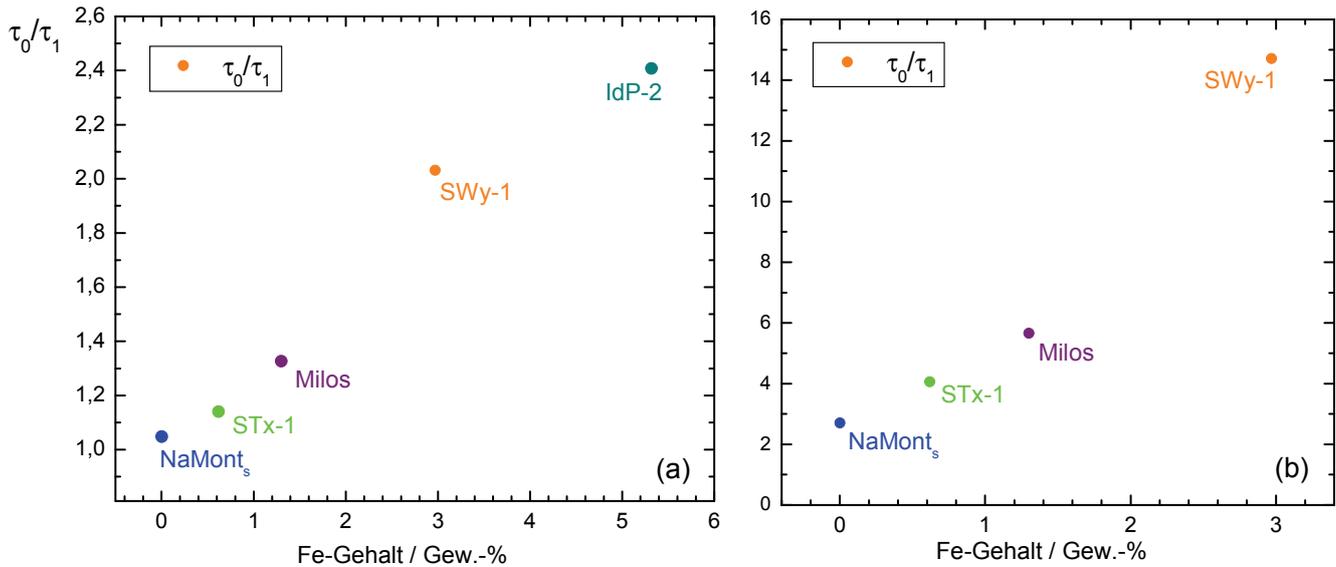
Der Austausch zwischen Cm(III)-Aquoion und Outer-sphere-Komplex am Illit muss im Vergleich zur Lebensdauer des angeregten Zustands des Curiums von ca.  $6,8 \cdot 10^{-5}$  s langsam verlaufen, da die Fluoreszenzmissionslebensdauer einen bi-exponentiellen Verlauf zeigt. Der langsame Austausch zwischen Aquoion und Outer-sphere-Komplex wird insbesondere durch die TRLFS-Messungen in D<sub>2</sub>O deutlich (Kap. 5.2). Hier zeigt die gemessene Cm(III)-Fluoreszenzmissionslebensdauer für alle Tonsuspensionen einen bi-exponentiellen Verlauf.

Im Gegensatz dazu ist zwischen den einzelnen outer-sphere sorbierten Cm(III)-Ionen von einem schnellen Austausch auszugehen, da die Fluoreszenzlebensdauern für Cm in den verschiedenen Montmorillonit-Suspensionen bei > 95 % Outer-sphere-Komplexierung einen ausschließlich mono-exponentiellen Verlauf aufweisen.

Die mittels EXAFS bestimmte räumliche Anordnung der Outer-sphere-Komplexe im Bereich der hexagonalen Vertiefungen (Kap. 5.3) offenbart, dass diese an der Tonmineraloberfläche unterschiedliche Abstände von der Tonmineraloberfläche bis zum in die Kristallstruktur eingebauten Fe einnehmen müssen. Diese unterschiedlichen Abstände würden sich bei einem langsamen Austausch zwischen den einzelnen outer-sphere sorbierten Cm(III)-Ionen in einem multi-exponentiellen Verlauf der Fluoreszenzmissionsabklingkurven darstellen. Da der Verlauf jedoch eindeutig mono-exponentiell ist, muss dieser Austausch relativ schnell im Vergleich zum angeregten Zustand verlaufen und die gemessene Lebensdauer ist ein gemittelter Wert, der sich aus den unterschiedlichen Quencheffekten der verschiedenen Cm-Fe-Abstände zusammensetzt.

In Abbildung 80 ist das Verhältnis der langen und kurzen Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauern in H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O gegen den Eisengehalt der verwendeten Tone als Stern-Volmer-Graph dargestellt. Die Stärke des Quenchens (Reduzierung der Lebensdauern) korreliert streng mit dem Fe-Gehalt der Tone. Dabei bilden die zumindest in D<sub>2</sub>O erhaltenen Daten keine einfache lineare Funktion nach. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Abstand  $r$  zwischen Cm und Fe als Quencher mit der sechsten Potenz in die Quencheffizienz  $E$  eingeht (Gleichung 58).

Werden die Datenpunkte in Abbildung 80 mit einer Kurve verbunden, so ist festzustellen, dass sie bei einem Eisengehalt von 0 Gew.-% nicht  $\tau_0/\tau_1 = 1$  erreicht. In H<sub>2</sub>O ergibt sich ein Achsenabschnitt von  $\sim 1,05$  und in D<sub>2</sub>O von  $\sim 3$ . Dies könnte als Hinweise auf einen weiteren Quenchmechanismus gewertet werden (siehe Kap. 5.1.1 und 4.3.1).



**Abbildung 80.** Auftragung des Verhältnisses der Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauern gegen den Fe-Gehalt der verschiedenen verwendeten Töne als Stern-Volmer-Graph (jeweils  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Cm(III), 0,3 g/l, 0,01 mol/l NaCl). Die Messung der Lebensdauern erfolgte **(a)** in verschiedenen Montmorillonit- und Illitsuspensionen in H<sub>2</sub>O (pH-Werte siehe Abbildung 76(a); Ausführungen zu IdP-2 siehe unten) und **(b)** in D<sub>2</sub>O (pH-Werte siehe Abbildung 76(b)).

### 5.1.1 Vergleich der Quenchraten in H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O

Zum Vergleich der Ergebnisse der TRLFS-Messungen im H<sub>2</sub>O-System mit denen im D<sub>2</sub>O-System wurden die in beiden Systemen erhaltenen Quenchraten gegenüber gestellt. Die Quenchraten  $K_{obs}$  berechnet sich aus dem reziproken Wert der Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  (Gleichung 59). In H<sub>2</sub>O beträgt diese gemäß Fanghänel et al. (1995) 68  $\mu$ s [49]. Die Quenchraten von Cm(III) in reinem H<sub>2</sub>O beträgt somit  $14,7 \text{ ms}^{-1}$ .

**Gleichung 59** 
$$K_{obs} = \frac{1}{\tau [ms]}$$

Quenchraten von Messungen an Cm(III)-Tonsuspensionen in H<sub>2</sub>O setzen sich aus denen der Energieübertragung auf Eisen  $K_{CmFe}$  eingebaut in die Kristallstruktur des jeweiligen Tonminerals sowie der Rate des H<sub>2</sub>O-Quenchens  $K_{CmH_2O}$  zusammen und können mit Gleichung 60 und Gleichung 61 berechnet werden. Sie entsprechen jeweils dem reziproken Wert der gemessenen kurzen Lebensdauer im H<sub>2</sub>O-System.

**Gleichung 60** 
$$K_{H_2O} = K_{CmFe} + K_{CmH_2O}$$

**Gleichung 61** 
$$K_{H_2O} = K_{CmFe} + \frac{1}{0,068ms} = \frac{1}{\tau_{kurzH_2O}}$$

Im D<sub>2</sub>O-System setzt sich die Quenchrates analog zu der in H<sub>2</sub>O aus der des Eisens und der von D<sub>2</sub>O zusammen und ist gemäß Gleichung 62 zu formulieren.

**Gleichung 62** 
$$K_{D_2O} = K_{Cm_{Fe}} + K_{Cm_{D_2O}}$$

**Gleichung 63** 
$$K_{D_2O} = \frac{1}{\tau_{kurz_{D_2O}}} + 0$$

$K_{D_2O}$  entspricht dabei der Quenchrates des Eisens und somit dem reziproken Wert der in D<sub>2</sub>O gemessenen kurzen Lebensdauer, da der Quencheffekt von D<sub>2</sub>O ( $K_{Cm_{D_2O}} = \frac{1}{1,3ms} = 0,7\text{ ms}^{-1}$ ) vernachlässigbar und zur Vereinfachung gleich Null gesetzt wird (Gleichung 63). In der Tabelle 26 sind die Quenchrates für den H<sub>2</sub>O-Einfluss, ermittelt aus den vorhandenen Literaturwerten, sowie für den Eiseneinfluss, die dem reziproken Wert der in D<sub>2</sub>O gemessenen kurzen Lebensdauer entsprechen, aufgeführt.

**Tabelle 26.** Quenchrates durch Energieübertragung auf Eisen, die dem reziproken Wert der kurzen Lebensdauer in D<sub>2</sub>O entsprechen, und des H<sub>2</sub>O-Einflusses für den Vergleich der Quenchrates im D<sub>2</sub>O- und H<sub>2</sub>O-System. Für die Fe-Quenchrates in D<sub>2</sub>O wurde jeweils der Mittelwert aus mehreren Fit-Anpassungen für  $\tau_{kurz_{D_2O}}$  verwendet.

Ton	Quenchrates Fe (in D <sub>2</sub> O)	Quenchrates H <sub>2</sub> O	Quenchrates H <sub>2</sub> O + Fe		Fe Gew.-%
	$K_{Cm_{Fe}} = \frac{1}{\tau_{kurz_{D_2O}} [ms]}$	$K_{Cm_{H_2O}} = \frac{1}{0,068ms}$	$K_{Cm_{Fe}} + K_{Cm_{H_2O}} [ms^{-1}]$	$K_{H_2O} = \frac{1}{\tau_{kurz_{H_2O}} [ms]}$	
SWy-1	14,5	14,7	29,2	31,3	2,97
Milos	5,3	14,7	20,0	20,4	1,3
STx-1	3,9	14,7	18,6	17,5	0,62
Na-Mont <sub>s</sub>	3,6	14,7	18,3	16,1	0,002

Die auf unterschiedlichen Wegen ermittelten Quenchrates der Cm(III)-Fluoreszenzemission durch H<sub>2</sub>O und Fe stimmen sehr gut überein, so dass die Messergebnisse im H<sub>2</sub>O- und D<sub>2</sub>O-System gut miteinander vergleichbar sind. Die TRLFS scheint somit als spektroskopische Methode zur Charakterisierung und Quantifizierung der Cm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexbildung hervorragend geeignet. Die Differenz der Quenchrates ist für den synthetischen Na-Montmorillonit mit 2,2 ms<sup>-1</sup> am höchsten. Auffällig ist auch, daß sich die Quenchrates von STx-1 und Na-Mont<sub>s</sub> in D<sub>2</sub>O mit 3,9 bzw. 3,6 ms<sup>-1</sup> kaum unterscheiden, obwohl der Fe-Gehalt um mehr als zwei Größenordnungen variiert. Möglicherweise ist dies als Hinweis auf weitere Quenchmechanismen zu deuten, wie z. B. die in Kapitel 4.3.1 bereits erwähnten als Energieakzeptoren wirkenden Fehlstellen im Kristallgitter, die in synthetisierten Tonmine-

ralen aufgrund einer zu geringen Auskristallisationszeit im Vergleich zu natürlichen Tonen vermehrt auftreten können. Mit Hilfe der höheren Sensitivität der TRLFS könnte sich dieser Effekt in D<sub>2</sub>O insbesondere für Na-Mont<sub>s</sub> als der Ton mit dem geringsten Fe-Gehalt bemerkbar machen.

Die vorgestellten Untersuchungen zur An(III)/Ton-Outer-sphere-Sorption zeigen, dass Eisen scheinbar die höchste Quencheffizienz auf die Fluoreszenzemission gegenüber anderen quenchenden Metallen, wie z. B. Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> u. a. (Kap. 2.4.2.3), besitzt. Der quenchende Einfluss der anderen Metalle ist offensichtlich bei der Outer-sphere-Komplexbildung vernachlässigbar und der Fe-Gehalt, der gut mit den gequenchten Fluoreszenzmissionslebensdauern und -intensitäten korreliert, kann zur Quantifizierung der outer-sphere sorbierten Actinidionen verwendet werden. Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse weisen jedoch auf das Vorhandensein weiterer Quencher hin, wie eine Energieübertragung auf Kristallfehlstellen, die z. B. durch den Einbau von Eisen und anderer Elemente in die Oktaeder- bzw. auch Tetraederschicht von Tonmineralen ausgelöst werden. Diese scheint allerdings bei der Outer-sphere-Sorption kaum bzw. keine Relevanz zu haben im Vergleich mit der auf strukturell gebundenes Eisen. Dabei haben andere Elemente, wie z. B. Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ti<sup>2+</sup> oder auch das Fe<sup>2+</sup>, oft größere Ionenradien als das Fe<sup>3+</sup> (Tabelle 27) und erzeugen damit wesentlich umfangreichere Deformationen. Auch die Substitution Si<sup>4+</sup> durch Al<sup>3+</sup> oder auch der wesentlich seltenere Austausch durch Fe<sup>3+</sup> oder Ti<sup>4+</sup> in der Tetraederschicht bewirken ausgedehnte Fehlstellen, da die ausgetauschten Elemente wesentlich größer als Si<sup>4+</sup> sind. Ein Zusammenhang zwischen den Gehalten dieser Elemente und den gemessenen Lebensdauern oder Fluoreszenzintensitäten konnte jedoch nicht hergestellt werden.

**Tabelle 27.** Ionenradien von Kationen, die in der Tetraeder- bzw. Oktaederschicht von Tonmineralen vorkommen können.

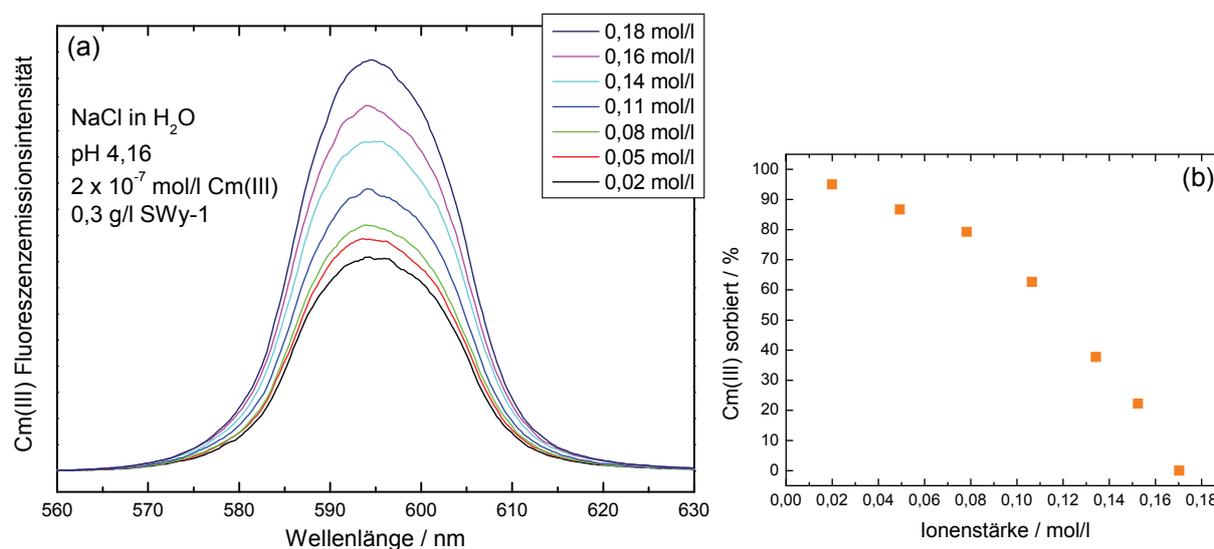
Element	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup>
Ionenradius [Å]	0,57	0,67	0,78	0,91	0,80	0,82	0,26	0,61

Bei der Inner-sphere-Komplexbildung werden die Fluoreszenzmissionsintensitäten unabhängig vom Eisengehalt oder dem Gehalt anderer Elemente nahezu auf unter 10 % gequenchet. Hier könnten Kristallfehlstellen das Quenchen der Fluoreszenzemission hervorrufen (Kap. 4.3.1).

## 5.2 Quantifizierung der An(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexbildung

Die Cm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexbildung wurde mit Hilfe des Fluoreszenzemissionszerfalls des Cm(III) in Abhängigkeit von der Ionenstärke in verschiedenen Tonsuspensionen in H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O quantifiziert. Für eine Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexbildung in H<sub>2</sub>O wurden die Montmorillonite mit den höchsten Fe-Konzentrationen (SWy-1 und Milos) ausgewählt. Aufgrund des hohen Fe-Gehalts und dessen quenchenden Einflusses ist der Unterschied zwischen der Cm(III)-Fluoreszenzemissionslebensdauer des Aquoions und des outer-sphere sorbierten Cm-Ions für den SWy-1 von allen Montmorillonitsystemen am größten. Außerdem wurde die Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexbildung auch an dem Na-reichen Illit IdP-2 mit einem fast doppelt so hohen Fe-Gehalt, jedoch wesentlich geringeren KAK als für den SWy-1 durchgeführt. In D<sub>2</sub>O sollte zum einen überprüft werden, ob die TRLFS-Messungen in D<sub>2</sub>O die Ergebnisse in H<sub>2</sub>O bestätigen. Zum anderen sollte der Anteil an outer-sphere sorbiertem Cm(III) an NaMont<sub>s</sub>, der nur einen geringen Anteil an strukturell gebundenem Fe (0,002 Gew.-%) besitzt, mit Hilfe der höheren Sensitivität der TRLFS in D<sub>2</sub>O ebenfalls quantifiziert werden. Dies war in H<sub>2</sub>O aufgrund des geringen Unterschieds zwischen der Lebensdauer des Aquoions (65 bzw. 68 μs) und der nur sehr wenig gequenchten des Outer-sphere-Komplexes (62 μs) nicht möglich.

In Abbildung 81(a) sind die verschiedenen Cm(III)-Fluoreszenzemissionsspektren für die SWy-1-Suspension in H<sub>2</sub>O bei variierender Ionenstärke dargestellt.



**Abbildung 81.** (a) Fluoreszenzemissionsintensitäten von  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Cm(III) in SWy-1-Suspension in H<sub>2</sub>O (0,3 g/l) bei pH 4,16 und unterschiedlichen Ionenstärken. Die Fluoreszenzmissionsspektren wurden den Lebensdauerermessungen entnommen (1 μs Delay, Gitter 300 Linien/mm). In (b) sind die aus den Differenzen der Fluoreszenzemissionsintensitäten der bei unterschiedlichen Ionenstärken aufgenommenen Emissionsspektren errechneten Mengen an SWy-1 sorbiertem Cm(III) dargestellt.

Die gezeigten Spektren stammen aus den Lebensdauermessungen nach jeweils 1  $\mu\text{s}$  Delayzeit mit einem 300 Linien/mm-Gitter. Aufgrund der Wahl des 300 Linien/mm-Gitters können höhere Intensitäten für die hierfür notwendigen längeren Messdauern erzielt werden. Die Spektren sind jedoch wesentlich breiter als üblich bei Fluoreszenzemissionsmessungen bei einem Gitter von 1200 Linien/mm, wodurch eine höhere Auflösung erreicht werden kann.

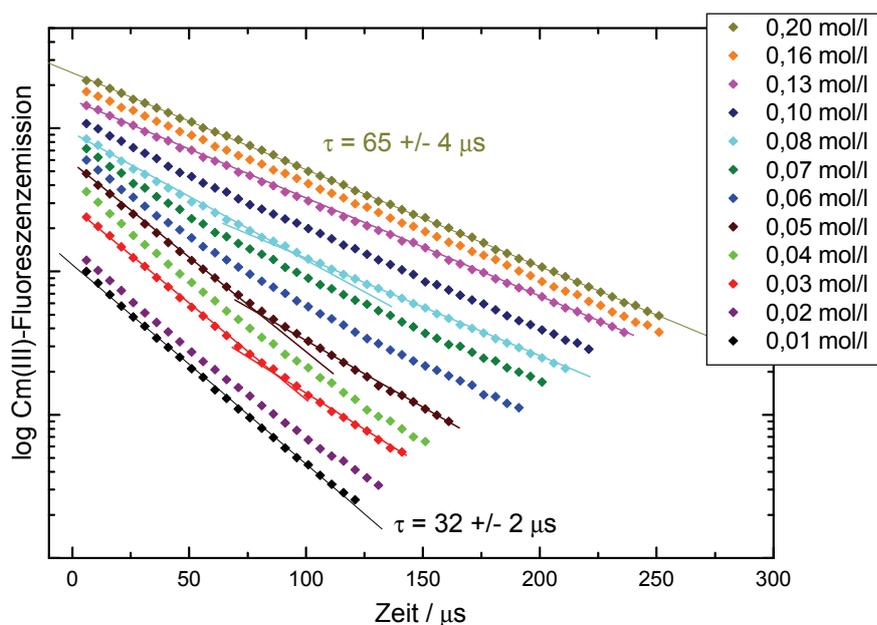
Mit steigender Ionenstärke und zunehmendem Anteil an Cm(III)-Aquoion in der Lösung und dadurch gleichzeitig größerem Abstand zwischen Cm und Fe werden die Fluoreszenzemissionsintensitäten größer, da der quenchende Einfluss des Eisens zunehmend geringer wird. Die ionenstärkeabhängige Outer-sphere-Komplexbildung ist demnach durch Messung der Cm(III)-Fluoreszenzemissionsintensitäten eindeutig quantifizierbar.

Die aus den Differenzen der Fluoreszenzemissionsintensitäten der bei unterschiedlichen Ionenstärken aufgenommenen Emissionsspektren (jeweils bei 1  $\mu\text{s}$  Delay) berechneten Mengen an sorbiertem Cm(III) an SWy-1 sind in Abbildung 81(b) dargestellt. Die Berechnung der Mengenteile basiert auf der Annahme, dass bei einer Ionenstärke von 0,02 mol/l ca. 95 % des Curiums sorbiert vorliegt. Dies entspricht dem Betrag der mit Hilfe der Lebensdauern in SWy-1-Suspension quantifiziert wurde (Abbildung 83). Die mit Hilfe der Fluoreszenzemissionsintensitäten quantifizierte Konzentration der Cm(III)-Outer-sphere-Spezies nimmt mit steigender Ionenstärke ab.

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität mit abnehmender Lebensdauer stimmt mit der klassischen Stern-Volmer-Theorie überein (Gleichung 48 in Kap. 2.4.2.3). Die Gültigkeit der Beziehung wird mit den in Abbildung 81(a) dargestellten Fluoreszenzemissionsintensitäten verdeutlicht. Die Intensität  $F_1$  des an SWy-1 outer-sphere sorbierten Cm(III) beträgt dabei die Hälfte von  $F_0$ , was auch dem Verhältnis der Lebensdauern ( $65 \mu\text{s}/32 \mu\text{s} = \tau_0/\tau_1$ ) entspricht. Es wird daraus gefolgert, dass die Annahme eines aktiven dynamischen Quenchprozesses richtig ist.  $F_0$  wurde bei einer  $\text{NaClO}_4$ -Konzentration von 0,2 mol/l bestimmt, bei der Cm(III) ausschließlich als gelöstes Aquoion vorliegt.

In Abbildung 82 sind die zu den Fluoreszenzemissionsspektren (Abbildung 81(a)) zugehörigen Cm(III)-Fluoreszenzemissionslebensdauern für die SWy-1-Suspension bei variierender Ionenstärke dargestellt. Der abnehmende Quencheinfluss des Fe(III) auf die Fluoreszenzemission aufgrund der Austauschreaktion  $\text{Cm}^{3+}$  gegen  $\text{Na}^+$  mit zunehmender Ionenstärke wird anhand zunehmender Fluoreszenzlebensdauern dokumentiert. Bei einer Ionenstärke von 0,01 mol/l wurde in der SWy-1-Suspension eine durch  $\text{H}_2\text{O}$  und Fe(III) gequenchte Lebensdauer von nur 32  $\mu\text{s}$  gemessen, während diese bei 0,20 mol/l  $\tau = 65 \mu\text{s}$  beträgt. Diese Zeitdauer entspricht der Fluoreszenzemissionslebensdauer des nicht-sorbierten Cm(III)-Aquoions.

Die Intensitätsabnahmen mit der Zeit bei niedriger Ionenstärke (0,01 mol/l) und bei höheren Ionenstärken (> 0,1 mol/l) zeigen einen mono-exponentiellen Verlauf, während bei mittleren Ionenstärken ein bi-exponentielles Abklingen erfolgt. Der bi-exponentielle Zerfall bei mittleren Ionenstärken (0,02 bis 0,1 mol/l) resultiert aus der Koexistenz des Aquoions und des Outer-sphere-Komplexes mit geringen Austauschraten im Vergleich zur Fluoreszenzzerfallsrate des angeregten Zustands des Cm(III).



**Abbildung 82.** Cm(III)-Fluoreszenzemissionslebensdauern in SWy-1-Suspension in H<sub>2</sub>O (2·10<sup>-7</sup> mol/l Cm(III), 0,3 g/l) bei pH 4,16 und verschiedenen Ionenstärken (arbiträr geplottet zur besseren Übersichtlichkeit). Die Zeitabhängigkeit vom Fluoreszenzemissionszerfall zeigt einen mono-exponentiellen Zerfall bei niedriger und hoher Ionenstärke und einen bi-exponentiellen Zerfall bei mittleren Ionenstärken.

Mit Hilfe der gemessenen Fluoreszenzemissionsintensitäten oder -lebensdauern konnte die Outer-sphere-Komplexbildung zwischen Cm(III) und SWy-1 quantifiziert werden, indem die verschiedenen Fluoreszenzausbeuten für die outer-sphere sorbierten Spezies und das Aquoion in der Bulklösung berücksichtigt wurden. Die Anteile ( $F_0$  und  $F_1$ ) für Aquoion und Outer-sphere-Komplex werden durch bi-exponentielles Anpassen der Fluoreszenzabklingkurven gemessen für unterschiedliche Ionenstärken erhalten. Die Lebensdauern wurden jeweils bei 65  $\mu$ s (Cm<sup>3+</sup>-Aquoion) und 32  $\mu$ s (outer-sphere sorbiertes Cm<sup>3+</sup>) fixiert. Für den Outer-sphere-Komplex wurde hierbei die gequenchte Lebensdauer, die bei einer Ionenstärke von 0,01 mol/l bestimmt wurde, verwendet. Die Fluoreszenzabnahme mit der Zeit folgt einem bi-exponentiellen Zeitgesetz:

**Gleichung 64** 
$$F(x) = F_0 \cdot e^{-\frac{x}{\tau_0}} + F_1 \cdot e^{-\frac{x}{\tau_1}}$$

$F(x)$ : Gesamtfluoreszenzemissionsintensität zum Zeitpunkt  $x$

- $\tau_0$  und  $\tau_I$ : Fluoreszenzemissionslebensdauern des Cm(III)-Aquoions bzw. Outer-sphere-Komplexes
- $F_0$  und  $F_I$ : Gesamtfluoreszenzemissionsintensität zum Zeitpunkt  $x = 0$  des Cm(III)-Aquoions bzw. Outer-sphere-Komplexes

Es gilt:

**Gleichung 65**  $F_0 + F_I = 100 \%$

Allerdings nimmt die Quantenausbeute grundsätzlich mit abnehmender Fluoreszenzemissionslebensdauer geringfügig ab, d. h. Gleichung 65 gilt nur bedingt. Die geringere Quantenausbeute für die gequenchte Lebensdauer des Outer-sphere-Komplexes wurde rechnerisch berücksichtigt, indem der so erhaltene prozentuale Anteil für den Outer-sphere-Komplex mit  $\tau_0/\tau_I$  multipliziert und anhand der Summe aus dem Ergebnis und dem prozentualen Anteil für das Aquoion (Summe = 100 %) der reale Outer-sphere-Anteil berechnet wurde.

Die  $R_d$ -Werte (Kap. 2.3.4.1) wurden gemäß Gleichung 66 in [% sorbiert] umgerechnet. Die Experimente wurden bei einer Lösung zu Feststoff-Verhältnis von 0,3 g/l durchgeführt.

**Gleichung 66** 
$$\%sorbiert = 100 \cdot \left( \frac{R_d}{R_d + \frac{V}{m}} \right)$$

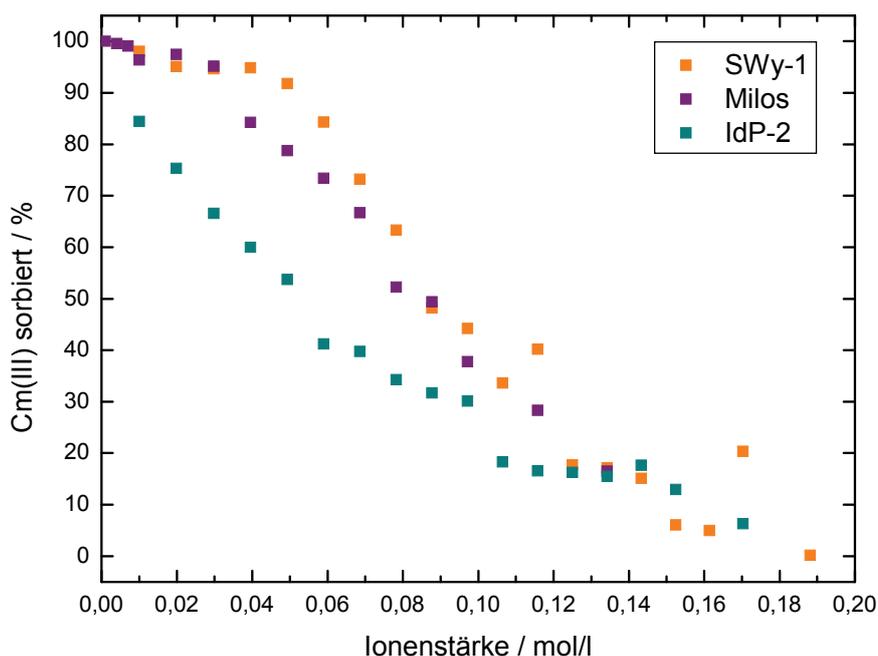
$V$ : Volumen der Bulklösung [l]       $m$ : Masse des Tons [kg]

In Abbildung 83 sind die mit Hilfe der Fluoreszenzemissionslebensdauern ermittelten Anteile des outer-sphere sorbierten Cm(III) an SWy-1 als Funktion der Ionenstärke dargestellt. Bei niedrigen Ionenstärken ( $< 0,01$  mol/l) sind mehr als 98 % des Cm(III) als Outer-sphere-Komplex an der SWy-1-Oberfläche sorbiert. Mit steigender Ionenstärke nimmt der Anteil des sorbierten  $\text{Cm}^{3+}$  ab. Bei einer Ionenstärke von ca. 0,19 mol/l befinden sich mehr als 99 % der Cm-Ionen in Lösung und die Cm(III)/Tonmineral-Outer-sphere-Komplexierung beträgt weniger als 1 %.

Ebenfalls wurde die Outer-sphere-Komplexbildung von  $\text{Cm}^{3+}$  an dem Na-reichen Montmorillonit Milos mittels TRLFS quantifiziert (Abbildung 83). Dafür wurde wiederum die Ionenstärke variiert. Die Lebensdauern wurden jeweils bei 65  $\mu\text{s}$  ( $\text{Cm}^{3+}$ -Aquoion) und 49  $\mu\text{s}$  (outer-sphere sorbiertes  $\text{Cm}^{3+}$ ) fixiert. Die gequenchte Lebensdauer des Cm(III)-Outer-sphere-Komplexes wurde bei einer Ionenstärke von 0,01 mol/l bestimmt (Abbildung 77). Bei Ionenstärken  $< 0,01$  mol/l ist Cm(III) zu über 97 % als Outer-sphere-Komplex sorbiert. Die Sorption nimmt auch hier zu höheren Ionenstärken hin ab.

Desweiteren sind in Abbildung 83 die mit Hilfe der TRLFS ermittelten Anteile des als Outer-sphere-Komplex sorbierten Cm(III) an Illit IdP-2 dargestellt. Zur Quantifizierung der Outer-

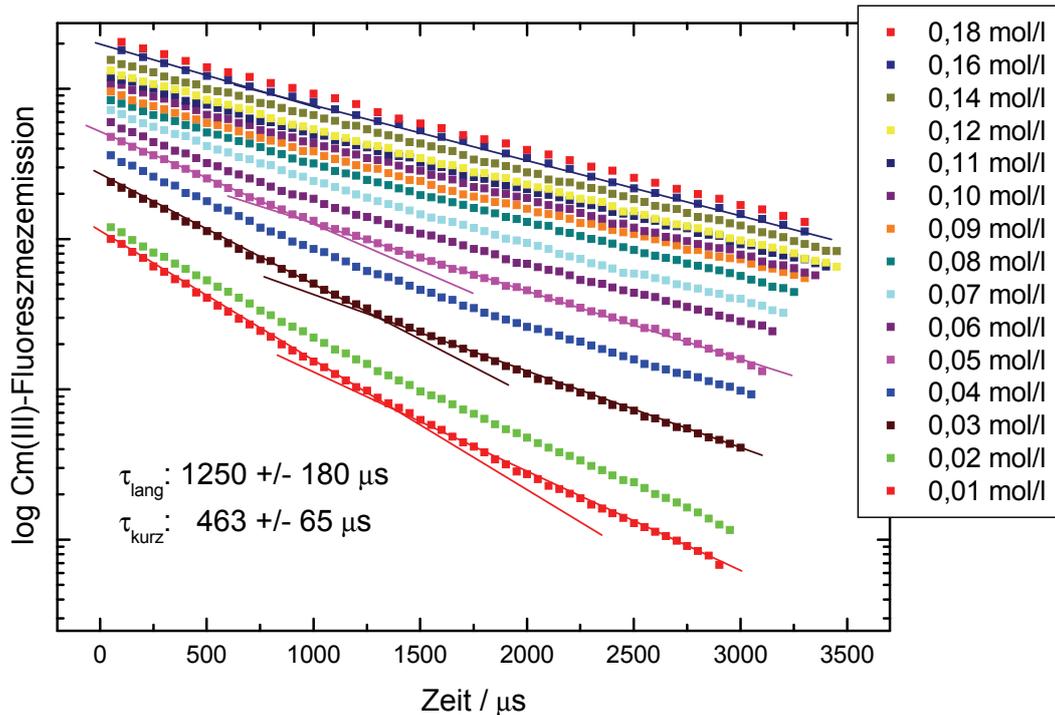
sphere-Komplexbildung wurden die Lebensdauern jeweils bei  $65 \mu\text{s}$  ( $\text{Cm}^{3+}$ -Aquoion) und  $27 \mu\text{s}$  (outer-sphere sorbiertes  $\text{Cm}^{3+}$ ) fixiert. Die gequenchete Lebensdauer des  $\text{Cm(III)}$ -Outer-sphere-Komplexes von  $27 \mu\text{s}$  wurde wiederum bei einer Ionenstärke von  $0,01 \text{ mol/l}$  bestimmt (Abbildung 79), bei der allerdings nur  $\sim 85 \%$  des  $\text{Cm(III)}$  an den Illit sorbiert sind. Mit steigender Ionenstärke geht das  $\text{Cm}^{3+}$  leichter in Lösung als bei den Montmorilloniten. Die Gründe für die verringerte Sorption an Illit bei niedrigen Ionenstärken im Vergleich zu der an Montmorilloniten werden in Kapitel 5.2.1 näher erläutert.



**Abbildung 83.**  $\text{Cm(III)}$ -Outer-sphere-Komplexbildung an SWy-1 in  $\text{H}_2\text{O}$  bei pH 4,16, an Milos bei pH 3,97 und IdP-2 bei pH 4,02 in Abhängigkeit von der Ionenstärke ( $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$   $\text{Cm(III)}$ ,  $0,3 \text{ g/l}$ ).

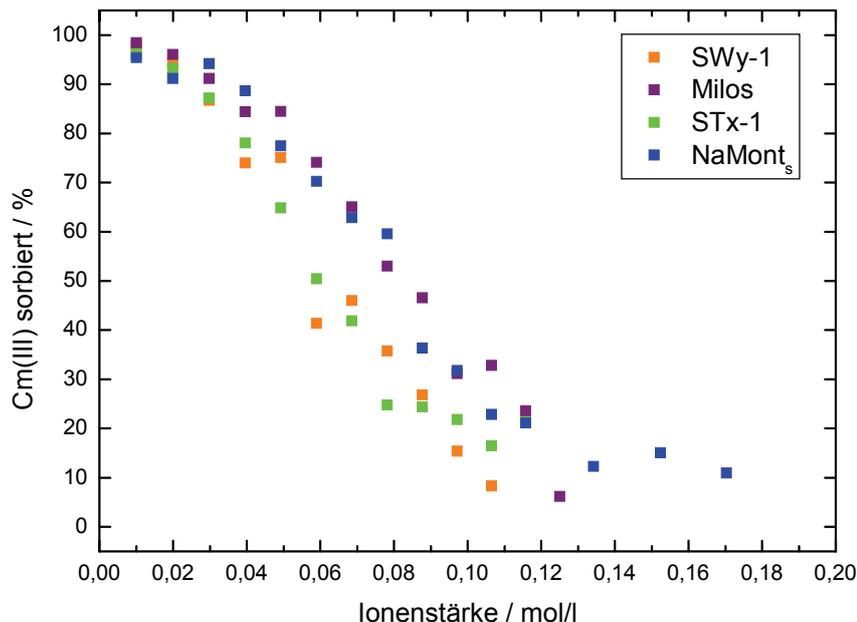
In Abbildung 84 sind die  $\text{Cm(III)}$ -Fluoreszenzemissionslebensdauern für Na-Mont<sub>s</sub> in  $\text{D}_2\text{O}$  bei variierender Ionenstärke abgebildet. Durch bi-exponentielles Anpassen der Fluoreszenzabklingkurven kann die Sorption des  $\text{Cm}^{3+}$  durch Outer-sphere-Komplexbildung wiederum analog zur Anteilsbestimmung in  $\text{H}_2\text{O}$  quantifiziert werden. Die lange Lebensdauer wurde jeweils bei  $1250 \mu\text{s}$  ( $\text{Cm}^{3+}$ -Aquoion) fixiert. Für den Outer-sphere-Komplex wurde die kurze Lebensdauer, die bei einer Ionenstärke von  $0,01 \text{ mol/l}$  bestimmt wurde, verwendet. Diese sind der Abbildung 78 zu entnehmen.

Auch geringe Verunreinigungen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , die bei den Probenvorbereitungen nicht auszuschließen sind, können ein Quenchen verursachen. Der Einfluss auf die Quenchraten ( $1/\tau$ ) ist allerdings vernachlässigbar. Die Werte für  $\tau_{\text{lang}}$  sind nicht für alle Experimente gleich und liegen meist etwas niedriger als die theoretischen für den Aquokomplex in  $\text{D}_2\text{O}$ . Es ist daher davon auszugehen, dass Spuren von  $\text{H}_2\text{O}$  als Kontaminationen vorhanden sind.



**Abbildung 84.** Cm(III)-Fluoreszenzmissionslebensdauern in Tonsuspension mit synthetischem Na-Montmorillonit NaMont<sub>s</sub> in D<sub>2</sub>O ( $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Cm(III), 0,3 g/l) bei pD 4,12 und verschiedenen Ionenstärken (arbiträr geplottet zur besseren Übersichtlichkeit). Die Zeitabhängigkeit vom Fluoreszenzmissionszerfall zeigt einen bi-exponentiellen Zerfall ( $\tau_{\text{lang}} = \text{Cm(III)-Aquoion}$ ,  $\tau_{\text{kurz}} = \text{Cm(III)-Outer-sphere-Komplex}$ ).

In Abbildung 85 ist das Ergebnis der Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexbildung von Cm(III) an den verschiedenen Tönen in D<sub>2</sub>O dargestellt. Die Sorptionsverläufe sind im Rahmen der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung und decken sich mit den ermittelten Werten der Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexbildung in H<sub>2</sub>O (Abbildung 83).



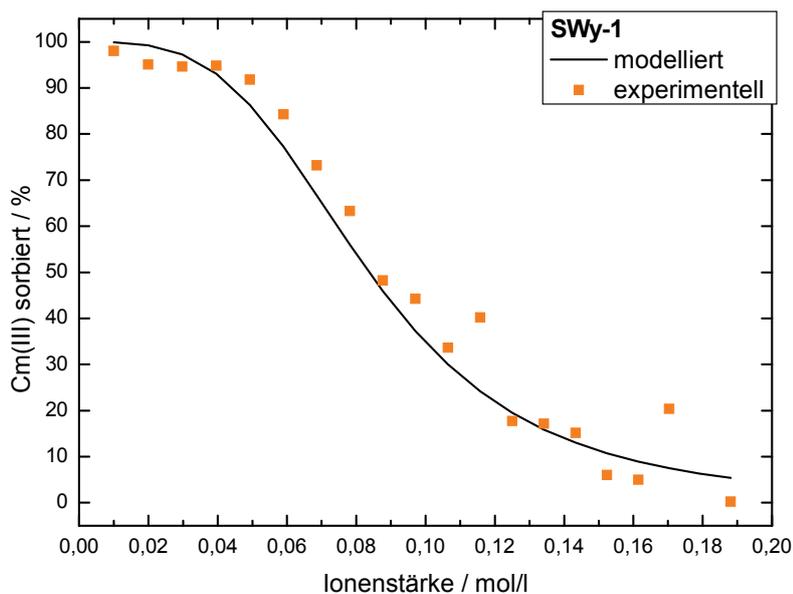
**Abbildung 85.** Cm(III)-Outer-sphere-Komplexbildung an SWy-1 (pD 3,99), an Milos (pD 3,76), STx-1 (pD 4,01) und NaMont<sub>s</sub> (pD 4,12) in D<sub>2</sub>O in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Cm(III)}] = 2 \cdot 10^{-7}$  mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 0,3 g/l).

### 5.2.1 Modellierung der Cm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexbildung

Zu der Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexbildung zwischen Cm(III) und Ton wurden Modellrechnungen durchgeführt. Kationenaustauschreaktionen, die zu Outer-sphere-Komplexen an der Tonmineraloberfläche führen, können mit Hilfe eines Selektivitätskoeffizienten ausgedrückt werden. Dieser wird durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erhalten (Kap. 2.3.2).

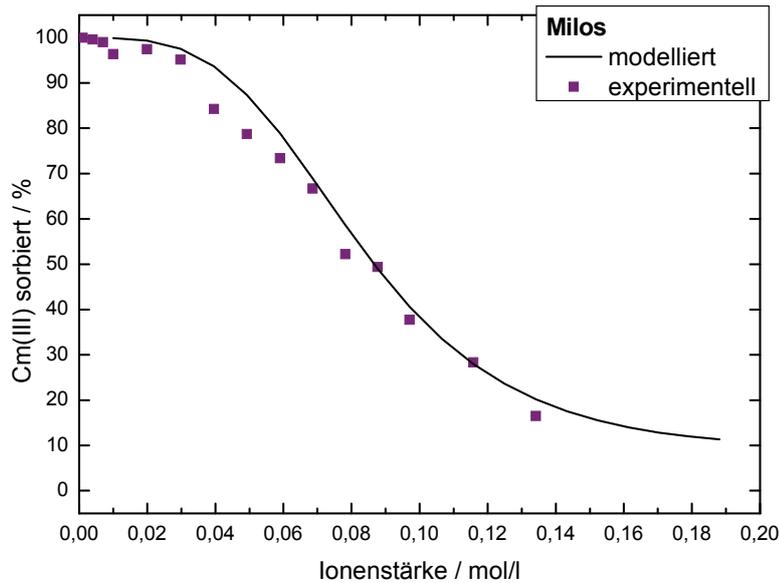
Die Modellrechnungen für den experimentell mittels TRLFS untersuchten Kationenaustausch wurden für  $\text{Na}^+$ -Hintergrundkonzentrationen zwischen 0,01 und 0,2 mol/l durchgeführt. Es wurde ein Selektivitätskoeffizient von 30 ( $I = 0$ ) für die Cm-Na-Austauschreaktionen verwendet. Dieser wurde aus Eu-Na-Austauschexperimenten an Montmorillonit (SWy-1) ermittelt [230]. Europium als dreiwertiges Lanthanid gilt als chemisches nicht-radioaktives Homolog für dreiwertige Actiniden (Kap. 2.1.1.1) [27]. Als KAK wurde für die Modellrechnungen zu SWy-1 881 meq/kg und zu Milos 937 meq/kg verwendet (Tabelle 25). Alle weiteren in den Rechnungen verwendeten Parameter, wie Protolysekonstanten, Arten und Kapazitäten der Sorptionsplätze, sind in Kapitel 3.3 (Tabelle 19) aufgeführt.

In Abbildung 86 sind die experimentellen und modellierten Daten der Sorption durch Outer-sphere-Komplexbildung des  $\text{Cm}^{3+}$  an dem Na-reichen Montmorillonit SWy-1 in  $\text{H}_2\text{O}$  in Abhängigkeit von der Ionenstärke dargestellt. Die modellierten Ergebnisse sind innerhalb der Unsicherheiten der analytischen Methoden und der Werte für den Selektivitätskoeffizienten sowie experimenteller Handhabungsfehler in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.



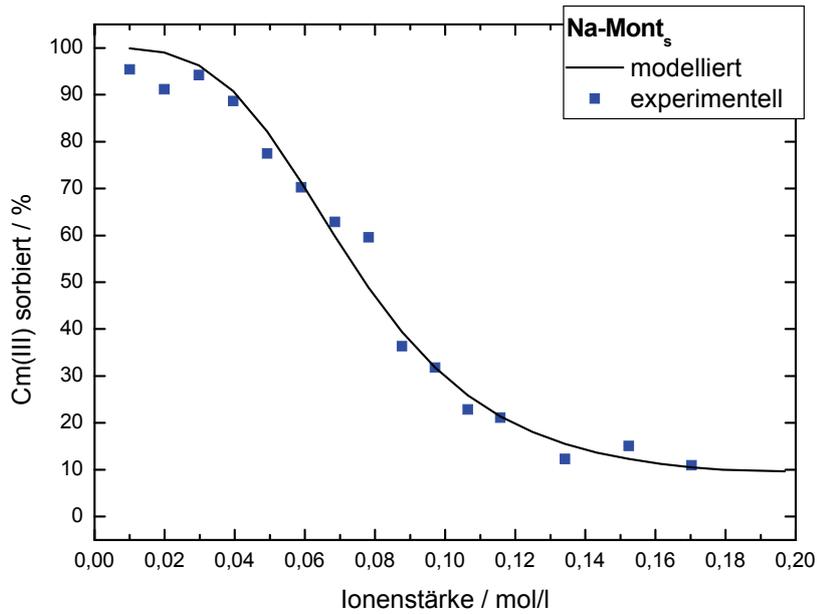
**Abbildung 86.** Vergleich der modellierten und experimentellen Ergebnisse zur Cm(III)-Outer-sphere-Komplexbildung an SWy-1 in  $\text{H}_2\text{O}$  mittels TRLFS bei pH 4,16 (Versuch A) bzw. pH 4,07 (Versuch B) in Abhängigkeit von der Ionenstärke ( $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Cm(III), 0,3 g/l).

Die Outer-sphere-Komplexbildung von  $\text{Cm}^{3+}$  an dem Na-reichen Montmorillonit Milos in  $\text{H}_2\text{O}$  wurde ebenfalls mittels TRLFS durch Erhöhung der Ionenstärke quantifiziert. Die Ergebnisse sind zusammen mit denen aus der Modellrechnung in Abbildung 87 dargestellt. Der Milos-Montmorillonit besitzt eine höhere Kationenaustauschkapazität (937 meq/kg) als SWy-1 (881 meq/kg). Deshalb nimmt die  $\text{Cm(III)}$ -Sorption an Milos verglichen mit der an SWy-1 von 0,01 mol/l zu höheren Ionenstärken etwas weniger rasch ab. Die experimentell ermittelten Werte sind mit denen aus der Modellrechnung in sehr guter Übereinstimmung.



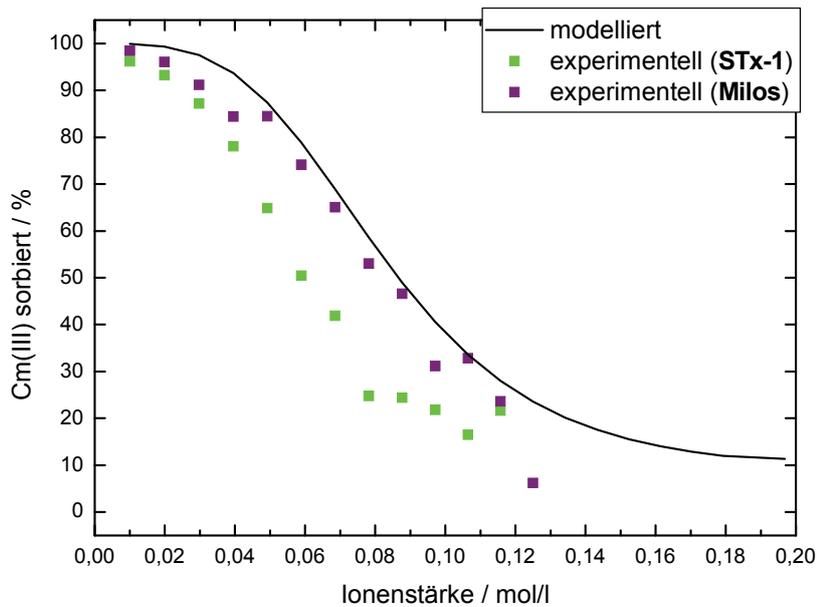
**Abbildung 87.** Vergleich der modellierten und experimentellen Ergebnisse zur  $\text{Cm(III)}$ -Outer-sphere-Komplexbildung an Milos-Montmorillonit in  $\text{H}_2\text{O}$  bei pH 3,97 in Abhängigkeit von der Ionenstärke ( $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l  $\text{Cm(III)}$ , 0,3 g/l).

In Abbildung 88 sind die modellierten und experimentellen Ergebnisse an synthetischem Na-Montmorillonit (KAK = 630 meq/kg) in  $\text{D}_2\text{O}$  dargestellt. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den berechneten zu sehen. Eine Quantifizierung der Outer-sphere-Komplexierung lässt sich wegen der höheren TRLFS-Empfindlichkeit nur in  $\text{D}_2\text{O}$  durchführen. Die wesentlich höhere Empfindlichkeit eröffnet zum einen die Möglichkeit zur Untersuchung von Sorptionsreaktionen an Tonen mit extrem geringem Fe-Gehalt. Zum anderen ergibt sich daraus eine breite Anwendung der spektroskopischen Methode auch auf andere Minerale, die Eisen im Spurenkonzentrationsbereich enthalten.



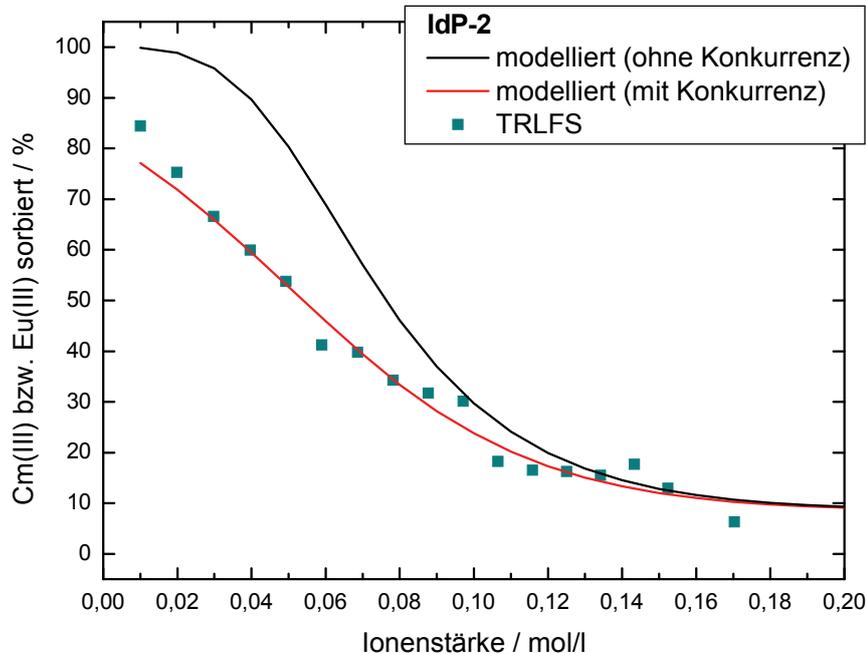
**Abbildung 88.** Vergleich der modellierten und experimentellen Ergebnisse zur Cm(III)-Outer-sphere-Komplexbildung an synthetischem Na-Montmorillonit NaMont<sub>s</sub> in D<sub>2</sub>O bei pD 4,12 in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Experimentelle Bedingungen: [Cm(III)] = 2·10<sup>-7</sup> mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis 0,3 g/l. Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

Die in Abbildung 89 dargestellten experimentellen Ergebnisse an STx-1 und Milos (KAK ± gleich hoch) zeigen eine Abweichung der berechneten Werte von den experimentellen Ergebnissen für den STx-1. Die Ursache der Abweichung liegt möglicherweise in der Verunreinigung der STx-Suspension mit H<sub>2</sub>O (siehe auch Abbildung 78), wodurch die lange Lebensdauer, die zur Quantifizierung der Cm(III)-Outer-sphere-Sorption verwendet wird, auf ~661 µs gequenchet ist.



**Abbildung 89.** Vergleich der modellierten und experimentellen Ergebnisse zur Cm(III)-Outer-sphere-Komplexbildung an Milos und STx-1 bei pD 3,76 bzw. pD 4,01 in D<sub>2</sub>O in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Experimentelle Bedingungen: [Cm(III)] = 2·10<sup>-7</sup> mol/l, Feststoff zu Lösungsverhältnis 0,3 g/l. Annahmen für Modellrechnungen siehe Kapitel 3.3.

In Abbildung 90 werden die TRLFS-Ergebnisse zur Cm(III)-Sorption an IdP-2 in H<sub>2</sub>O mit den modellierten Werten verglichen. Es wurde ein Selektivitätskoeffizient von  $\frac{C_m}{Na} K_c = 76$  verwendet, der von Eu(III)-Sorptionsuntersuchungen an Illit du Puy (IdP-1 und IdP-2) abgeleitet wurde [187]. Die experimentellen Ergebnisse werden hierbei von den modellierten Daten (schwarze Kurve in Abbildung 90) deutlich überschätzt.



**Abbildung 90.** Vergleich der modellierten (ohne und mit Berücksichtigung der Konkurrenz anderer Kationen) und experimentellen Ergebnisse zur Cm(III)-Outer-sphere-Komplexbildung an IdP-2 in H<sub>2</sub>O mit TRLFS bei pH 4,02 in Abhängigkeit von der Ionenstärke ( $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Cm(III), 0,3 g/l). Bei der Modellierung der Kurve mit Berücksichtigung der Konkurrenz anderer Kationen wurden  $6,09 \cdot 10^{-5}$  mol/l Al<sup>3+</sup> und  $2,49 \cdot 10^{-5}$  mol/l Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> einbezogen.

Bei pH ~4 ist eine partielle Auflösung des Tons zu vermuten. Es wurden insbesondere Aluminium und zweiwertige Kationen, wie Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup>, in relevanten Konzentrationen aus der Kristallstruktur der Tonminerale in die Lösung freigesetzt (Tabelle 28). Diese Kationen konkurrieren mit Cm<sup>3+</sup> hauptsächlich bei niedrigen Ionenstärken um die vorhandenen Sorptionsplätze. Bei steigender Ionenstärke werden sie durch Na<sup>+</sup> zunehmend ausgetauscht. Die Al<sup>3+</sup>-Konzentration in der Lösung ist aufgrund der höheren Wertigkeit besonders kritisch im Vergleich zu Ca<sup>2+</sup> oder Mg<sup>2+</sup>.

Bradbury & Baeyens (2005) haben bei Sorptionsuntersuchungen an Illit du Puy die Kationenkonzentrationen in Lösung in Abhängigkeit von der Ionenstärke gemessen und Werte für Al<sup>3+</sup> in der Größenordnung von  $10^{-5}$  mol/l und für Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> von  $10^{-4}$  mol/l gefunden [187]. Für die in Abbildung 90 gezeigte Modellrechnung mit Berücksichtigung der Konkurrenz durch andere Kationen wurden jeweils die höchsten Konzentrationen aus dem eigenen Batch-

Versuchen mit Eu(III) bei unterschiedlichen Ionenstärken verwendet ( $Al^{3+} = 6,09 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $Ca^{2+}/Mg^{2+} = 2,49 \cdot 10^{-5}$  mol/l). Die Konzentrationen anderer aus dem Ton ebenfalls herausgelösten Kationen (z. B.  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) sind wesentlich geringer und wurden deshalb als nicht relevant und berücksichtigungswürdig eingestuft. Als Selektivitätskoeffizienten wurden  ${}_{Na}^{Al}K_c = 10$  und  ${}_{Na}^{Me^{2+}}K_c = 11$  ( $Me^{2+} = Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) eingesetzt, die ebenfalls bei den Sorptionsuntersuchungen an Illit du Puy durch Bradbury & Baeyens (2005) ermittelt wurden [187].

**Tabelle 28.** Konzentrationen der Kationen  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  in den Tonsuspensionen in  $H_2O$  durch partielle Auflösung des jeweiligen Tons bei pH ~4. Schwarz eingefärbt sind die Konzentrationen der Elemente in den Probenlösungen der Batchversuche, blau eingefärbt die der TRLFS-Experimente.

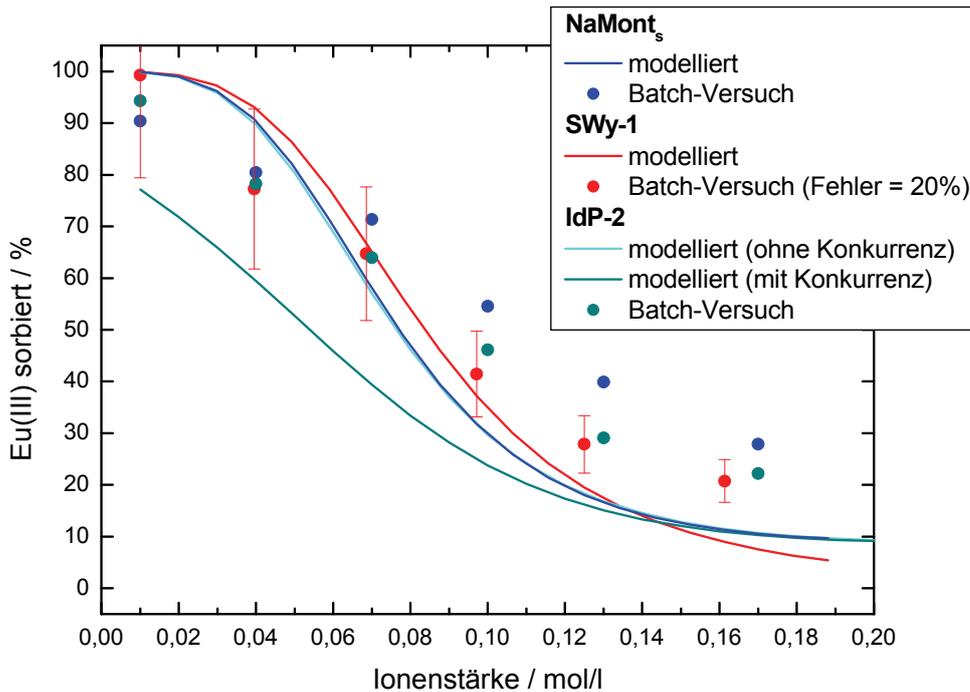
Tonsuspension Probe		$Al^{3+}$ [mol/l]			$Ca^{2+}$ [mol/l]			$Mg^{2+}$ [mol/l]		
		geringste	Ø	höchste	geringste	Ø	höchste	geringste	Ø	höchste
IdP-2	Batch	1,76E-05	3,57 E-05	6,09E-05	8,40E-06	8,81 E-06	1,27E-05	3,94E-06	7,48E-06	1,22E-05
	TRLFS		2,93E-06			1,73E-05			2,96E-06	
SWy-1	Batch	1,47E-05	3,81E-05	1,04E-04	1,14E-05	1,23E-05	1,39E-05	2,70E-06	9,56E-06	1,73E-05
	TRLFS		<5,56E-07			1,45E-05			3,00E-06	
STx-1	TRLFS		<5,56E-07			2,01E-05			2,57E-06	
Na-Mont,	TRLFS		2,94E-06			2,32E-05			1,78E-05	
	Batch	1,34E-05	3,44E-05	6,81E-05	1,44E-05	2,24E-05	3,50E-05	1,20E-05	1,74E-05	3,06E-05

Die mit Berücksichtigung der Konkurrenzreaktion durch aus der Kristallstruktur herausgelöste Kationen mit dem  $Ca^{3+}$  durchgeführte Modellrechnung stimmt mit den mittels TRLFS quantifizierten Werten sehr gut überein. Eigene Modellrechnungen ergaben, dass bei Ionenstärken  $> 0,1$  mol/l weniger als 10 % des gesamten in Lösung verfügbaren  $Al^{3+}$  sorbiert vorliegen, während dieser Prozentsatz zu niedrigeren Ionenstärken hin sehr steil ansteigt. Die Konkurrenz spielt demnach ab  $I > 0,1$  mol/l kaum bzw. keine Rolle mehr.

IdP-2 besitzt, wie schon vorher diskutiert, eine deutlich geringere KAK als die Montmorillonite. Konkurrenzeffekte durch Ionen in Spurenkonzentrationen in Lösung, die durch partielle Tonauflösung freigesetzt werden, spielen daher für die Montmorillonite eine untergeordnete Rolle.

### 5.2.2 Batch-Versuche zur Eu(III)/Ton Outer-sphere-Komplexbildung

In Abbildung 91 werden die Ergebnisse der Batch-Versuche mit Eu(III) und IdP-2, SWy-1 sowie dem synthetischen Na-Montmorillonit mit den jeweils modellierten Werten verglichen. Auch hier stimmen Experiment und Rechnung innerhalb der Fehlergrenzen recht gut überein. Abweichungen sind insbesondere bei höheren Ionenstärken zu erkennen. Eine Erklärung für diese kann derzeit nicht gegeben werden.



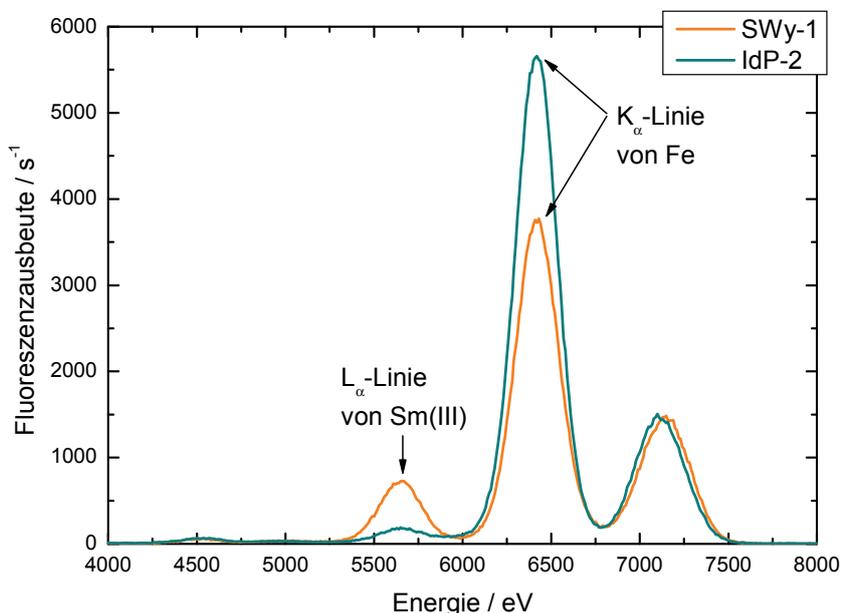
**Abbildung 91.** Vergleich der modellierten und experimentellen Ergebnisse des Batch-Versuches zur Eu(III)-Outer-sphere-Komplexbildung an NaMont<sub>s</sub>, SWy-1 und IdP-2 in H<sub>2</sub>O bei pH 3,88 bis 4,02 in Abhängigkeit von der Ionenstärke ( $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l Eu(III), 0,3 g/l). Der Fehler der Methode wird mit 20 % angegeben.

### 5.3 Sm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexbildung (EXAFS)

Zusätzlich zu den TRLFS-Untersuchungen wurde mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) als zweite spektroskopische Methode die Outer-sphere-Komplexbildung eines dreiwertigen Actinids/Lanthanids an Tonmineralen, wie Montmorillonit und Illit, untersucht. Insbesondere sollten mit EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) die Strukturparameter eines Ln(III)-Outer-sphere-Komplexes an den ausgewählten Tönen SWy-1 und IdP-2 ermittelt werden. Dabei war die Frage der Abstände zwischen dem outer-sphere sorbierten An(III) und den Kationen der Tetraeder- und Oktaederschicht von Interesse. Da das Eisen in Montmorilloniten sowie Illiten überwiegend in die Oktaederschicht eingebaut wird, war anzunehmen, dass der Abstand zu groß für die Bestimmung mittels EXAFS sein würde. Abstandsbestimmungen  $> 5 \text{ \AA}$  um das Aufatom sind nur in hochsymmetrischen Materialien erreichbar. Die verwendeten Tone stellen ein solch wohlgeordnetes Material nicht dar. Die Präparation der Proben sowie die experimentelle Vorgehensweise sind in Kapitel 3.2.3 detailliert beschrieben.

In Abbildung 92 sind die Röntgen-Fluoreszenzspektren für SWy-1 und IdP-2 bei einer Anregungsenergie von 7250 eV dargestellt. Der Peak mit Lage bei 6420 eV entspricht der  $K_{\alpha}$ -

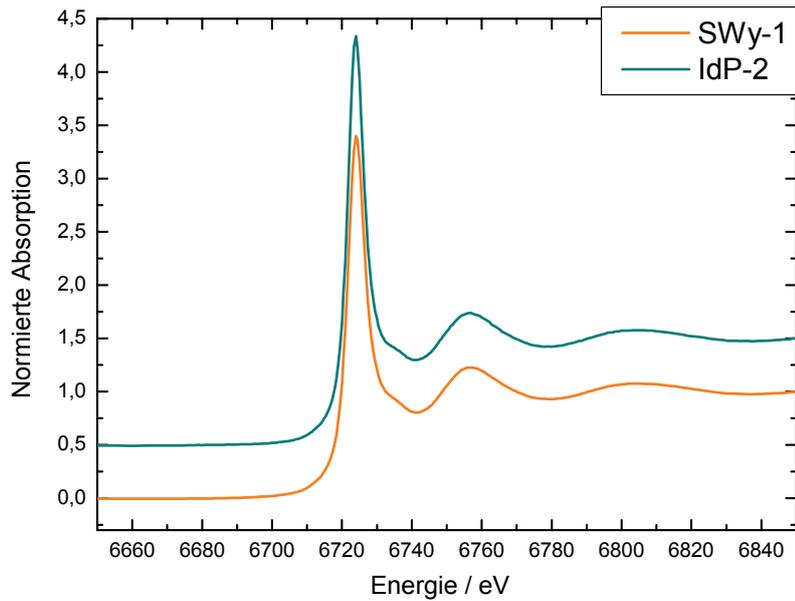
Linie von Eisen und der bei 5650 eV der  $L_{\alpha}$ -Linie von Samarium. Der 7100 eV-Peak kann Terbium ( $L_{\beta\text{III}}$ , 7097 eV) zugeordnet werden, das vermutlich als Verunreinigung in der Sm-Lösung vorliegt.



**Abbildung 92.** Röntgen-Fluoreszenzspektren von Sm(III) sorbiert an Montmorillonit SWy-1 bei pH 3,91 und Illit IdP-2 bei pH 3,84 ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l Sm(III), 0,001 mol/l NaCl, 2 g/l Ton) aufgenommen mit einem Ge-Halbleiterdetektor (Canberra LEGe 5-Pixel)

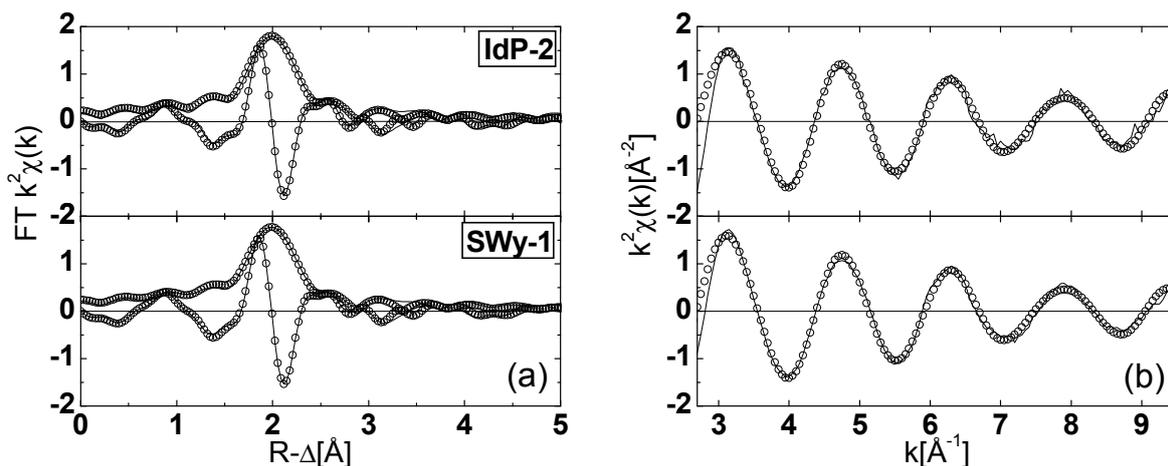
Die gemessene Fluoreszenzintensität [cps] der  $L_{\alpha}$ -Linie von Samarium für Illit ist geringer als die für die Montmorillonit-Probe. Es wird demnach weniger  $\text{Sm}^{3+}$  als Outer-sphere-Komplex an Illit sorbiert als an Montmorillonit. Dieses Ergebnis stimmt mit den TRLFS-Messungen überein. Diese ergaben bei einem Einsatz von Curium im Spurenkonzentrationsbereich und einem Fest/Flüssig-Verhältnis von 0,3 g/l eine Cm(III)-Sorption von ~85 % an IdP-2 und ~98 % an SWy-1 (jeweils bei  $I = 0,01$  mol/l).

In Abbildung 93 sind die  $L_{\text{III}}$ -XANES-Spektren von Sm(III) sorbiert an Montmorillonit und Illit im Vergleich dargestellt. Dazu wurde im Falle des Montmorillonits über neun und im Falle des Illits über 15 Spektren gemittelt. Die Lage der Nahkanten (Maximum der ersten Ableitung der XANES-Funktion bei 6722 eV) entspricht der des dreiwertigen Sm in den untersuchten Proben [470]. Die nachfolgenden Peaks entstehen durch Mehrfachstreuung der auslaufenden Elektronenwelle an den Nachbaratomen. Die ähnliche Form dieser Strukturen für die zwei Proben weist bereits darauf hin, dass die Nahordnung um das Sm(III)-Atom in beiden Tonen vergleichbar ist.



**Abbildung 93.**  $L_{III}$ -XANES-Spektren von Sm(III) sorbiert an Montmorillonit SWy-1 bei pH 3,91 bzw. an Illit IdP-2 bei pH 3,84. Experimentelle Bedingungen:  $[Sm(III)] = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  $I = 0,001$  mol/l NaCl, Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l).

Die  $k^2$ -gewichteten EXAFS- $\chi(k)$ -Funktionen und die entsprechenden Fourier-transformierten Spektren sind in Abbildung 94 abgebildet. Die EXAFS- $\chi(k)$ -Funktionen weisen ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis auf. In den Fourier-transformierten Spektren ist die Intensität gegen die Radialverteilung der das Zentralatom Sm(III) umgebenden Nachbaratome aufgetragen. Hierbei kann das erste Peakmaximum bei  $\sim 1,99$  Å (nicht phasen-korrigiert) der Wechselwirkung Sm-O zugeordnet werden. Da Sm(III) in hydratisierter Form an die Mineraloberfläche sorbiert, sollten zwei Sm-O Wechselwirkungen sichtbar sein, die aus der Hydrathülle (Sm-O<sub>I</sub>) und der Sorption durch Outer-sphere-Komplexbindung an die Basisflächen der Tonminerale (Sm-O<sub>II</sub>) resultieren. Die Basisflächen der Tonminerale gehören überwiegend zu den Tetraederschichten, die aus von vier Sauerstoffatomen (O<sub>II</sub>) koordinierten Siliziumatomen gebildet werden. In den Fourier-transformierten Spektren wird diese Sm-O<sub>II</sub>-Wechselwirkung anhand einer Struktur (rechte Peakschulter) bei 2,5 Å sichtbar. Im Bereich 3 bis 3,5 Å wird die Wechselwirkung Sm-Si/Al erwartet. Eine Unterscheidung zwischen Silizium und Aluminium ist aufgrund ihrer Nachbarschaft im Periodensystem und der daraus resultierenden vergleichbaren Rückstreuamplituden für beide Elemente mit EXAFS nicht möglich.



**Abbildung 94.** Fourier-transformierte Spektren **(a)** der  $k^2$ -gewichteten EXAFS- $\chi(k)$ -Funktionen **(b)** von Sm(III) sorbiert an Montmorillonit SWy-1 bei pH 3,91 bzw. an Illit IdP-2 bei pH 3,84; durchgezogene Linien: experimentelle Daten, Punkte: Anpassung. Experimentelle Bedingungen:  $[\text{Sm(III)}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $I = 0,001 \text{ mol/l NaCl}$ , Feststoff zu Lösungsverhältnis = 2 g/l.

Die bei der Anpassung gefundenen Bindungslängen und Koordinationszahlen sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Ein r-Faktor von 0,0034 (SWy-1) bzw. 0,0044 (IdP-2) bedeutet 0,34 % bzw. 0,44 % Abweichung des Fits von den Originaldaten, was eine sehr geringe Abweichung darstellt.

**Tabelle 29.** EXAFS-Parameter (phasen-korrigiert) für Sm(III) sorbiert an den Tonen SWy-1 und IdP-2.

Probe	Schale	R [Å]	N	$\sigma^2$ [Å <sup>2</sup> ]	$\Delta E_0$ [eV]	r-Faktor
Sm/SWy-1	Sm-O <sub>I</sub>	$2,48 \pm 0,02$	$10,5 \pm 2,0$	$0,006 \pm 0,004$	$6,8 \pm 3,4$	0,0034
	Sm-O <sub>II</sub>	$2,74 \pm 0,02$	$6,0 \pm 1,0$	$0,009 \pm 0,003$		
	Sm-Si/Al	$3,29 \pm 0,02$	$2,9 \pm 1,0$	$0,004 \pm 0,002$		
Sm/IdP-2	Sm-O <sub>I</sub>	$2,48 \pm 0,02$	$8,9 \pm 2,0$	$0,004 \pm 0,002$	$6,3 \pm 4,0$	0,0044
	Sm-O <sub>II</sub>	$2,74 \pm 0,02$	$6,0 \pm 1,0$	$0,006 \pm 0,003$		
	Sm-Si/Al	$3,29 \pm 0,02$	$2,4 \pm 1,0$	$0,002 \pm 0,002$		

R = Bindungslänge, N = Koordinationszahl,  $\sigma^2$  = Debye-Waller-Faktor,  $\Delta E_0$  = rel. Verschiebung des Ionisationspotenzials

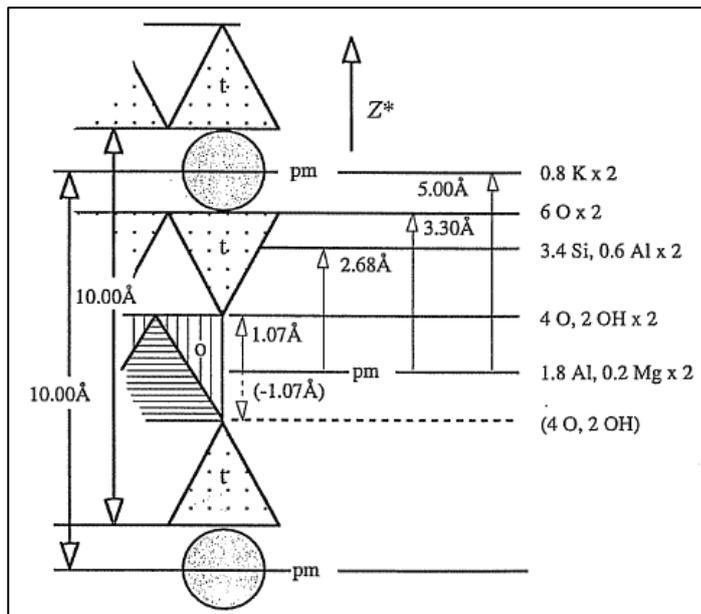
Als Koordinationszahl N für das  $\text{Sm}^{3+}$  an IdP-2 wurde  $8,9 \pm 2$  bestimmt. Dies stimmt mit den Angaben in der Literatur für die Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre des Aquoions von Samarium(III) bzw. der dreiwertigen Actiniden überein [41, 471-474]. Für  $\text{Sm}^{3+}$  an SWy-1 wurde eine erhöhte Koordinationszahl  $N = 10,5 \pm 2$  bestimmt. Dieser Unterschied liegt jedoch innerhalb des Fehlers der EXAFS-Methode und wird deshalb als nicht signifikant angesehen.

### 5.3.1 Vergleich der EXAFS-Abstände mit Literaturangaben

Für die erste Koordinationsschale (Sm-O<sub>I</sub>) liegt die ermittelte Bindungslänge bei  $2,48 \pm 0,02$  Å für beide Tone. Diese Abstände sind konsistent mit Literaturdaten zu Sm/Eu/Am/Cm-O Abständen in den entsprechenden Aquokomplexen. Die Modellkalkulationen von Yang & Bursten (2006) zu Cm(III)-Aquoionen ergaben für den Abstand Cm-O 2,47 bis 2,48 Å [474]. Auch Allen et al. (2000) fanden mit Hilfe von EXAFS-Untersuchungen an wässrigen Lösungen mit variierender Chlorid-Konzentration Bindungslängen für Eu-O von 2,43 Å, Am-O von 2,48 Å und Cm-O von 2,45 Å [473]. Rizkalla & Choppin (1994) geben für die Bindungslänge Sm-O der Spezies [Sm(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]BrO<sub>3</sub> 2,47 Å an [44]. Aber auch in Inner-sphere-Oberflächenkomplexen werden sowohl Abstände als auch Koordinationszahlen beibehalten. Stumpf et al. (2004 und 2006) stellten eine Bindungslänge für Am-O zwischen 2,47 und 2,49 Å mit Hilfe von Untersuchungen von inner-sphere sorbiertem Am<sup>3+</sup> an Smectit und Kaolinit sowie an Ferrihydrit fest [475, 476]. Inner-sphärische Komplexe, bei denen sich mehrere Oberflächen-Sauerstoffatome in der ersten Metallionenkoordinationssphäre befinden, unterscheiden sich jedoch von den entsprechenden Aquokomplexen durch deutlich asymmetrischere und breitere Peaks im Fourier-transformierten EXAFS-Spektrum.

Bei Sorptionsuntersuchungen von Ba(II) an Montmorillonit bei pH 4,3 mit EXAFS wurden von Zhang et al. (2001) Koordinationszahlen für Ba-Si/Al von  $2,0 \pm 0,5$  gefunden [477]. Dies stimmt innerhalb der experimentellen Fehler mit den eigenen ermittelten Werten für Sm-Si/Al, die bei  $2,9 \pm 1,0$  für Montmorillonit und  $2,4 \pm 1,0$  für Illit liegen, überein. Außerdem wurde ein Unterschied zwischen den Ba-O Abständen ( $2,80 \pm 0,02$  Å) und Ba-Si/Al ( $3,87 \pm 0,02$  Å) von 1,07 Å festgestellt. Die Differenz der eigenen Messwerte für Sm beträgt 0,81 Å. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionenradien von Ba<sup>2+</sup> (1,43 Å) und Sm<sup>3+</sup> (1,00 Å) sind auch die Beträge der Abstände vergleichbar. Es ist deshalb anzunehmen, dass der größte gefundene Abstand von 3,29 Å für beide Tone tatsächlich der Schale Sm-Si/Al zuzuordnen ist.

Eine Anpassung für weitere Schalen, insbesondere der Kationen der Oktaederschicht, war aufgrund der zu erwartenden Abstände  $> 5$  Å nicht möglich. Die Distanz zwischen dem als Outer-sphere-Komplex sorbierten Sm(III) und dem Fe(III) in der Oktaederschicht konnte somit erwartungsgemäß nicht bestimmt werden. Aus Abbildung 95 kann abgeleitet werden, dass der Abstand zwischen einem outer-sphere sorbierten Sm<sup>3+</sup> mit Hydrathülle und dem Zentral-kation in der Oktaederschicht  $\sim 5,78$  Å betragen müsste.



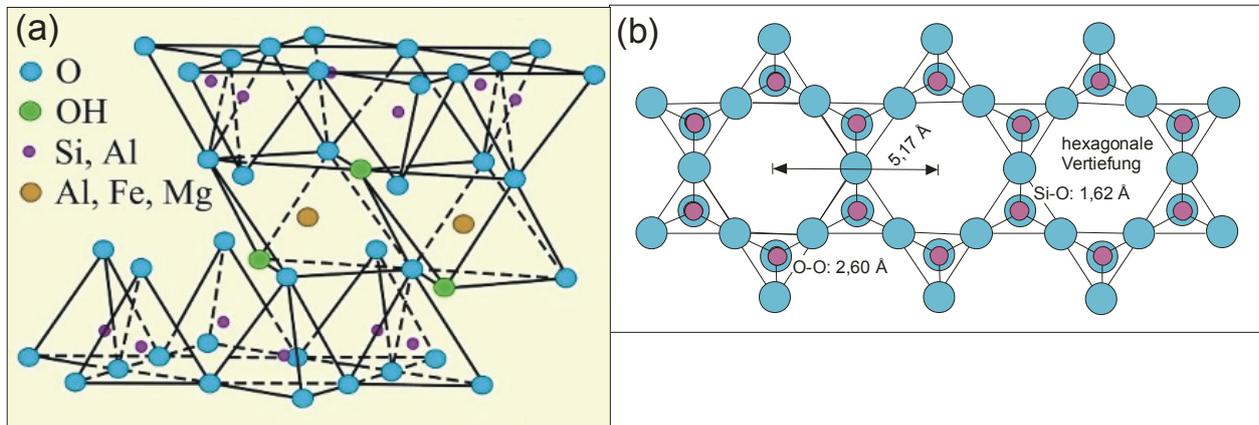
**Abbildung 95.** Schicht der Einheitszelle einer Illit-Struktur mit den Abständen bezogen auf die Mitte der Zwischenschicht (pm) mit  $K^+$  als Zwischenschichtkationen (t = Tetraeder-, o = Oktaederschicht; aus [403]).

Dieser Betrag setzt sich aus dem Abstand  $3,3 \text{ \AA}$  (Mitte Oktaederschicht + Tetraederschicht) und  $2,48 \text{ \AA}$  (Abstand Sm und O der Hydrathülle) zusammen und liegt damit über dem kritischen Wert von  $5 \text{ \AA}$  für Abstandsbestimmungen, aber im Bereich des von Stumpf (2004) ermittelten Förster-Radius von  $4,5$  bis  $9 \text{ \AA}$  [362], der für das Quenchen der Cm(III)-Emission durch Fe verantwortlich ist. Für den Abstand des Sm(III) von den Si/Al-Atomen der Tetraederschicht würde sich aus Abbildung 95 ein Abstand von  $3,1 \text{ \AA}$  ergeben ( $0,62 \text{ \AA}$  zwischen Si und O der Tetraederschicht +  $2,48 \text{ \AA}$  zwischen Sm und O der Hydrathülle). Der mittels EXAFS gemessene Abstand beträgt  $3,29 \text{ \AA}$  und ist somit etwas größer. Möglicherweise ist dies auf eine gestörte Kristallstruktur in den Tonmineralen zurückzuführen, wie sie für natürliche Minerale auch zu erwarten ist. Die Substitution von z.B.  $Si^{4+}$  mit einem Ionendurchmesser von  $0,52 \text{ \AA}$  durch  $Al^{3+}$  mit einem Durchmesser von  $1,14 \text{ \AA}$  führt sicherlich zu einer Verzerrung der Kristallstruktur (5.3.2).

### 5.3.2 Räumliche Anordnung des Sm(III)/Ton-Outer-sphere-Komplexes

An den Basisflächen der  $SiO_4$ -Tetraederschichten von 3-Schicht-Tonmineralen bilden Sauerstoffatome ein Netzwerk aus hexagonalen Vertiefungen (Abbildung 96(a)). In einem idealen 2-dimensionalen Gitter beträgt der durchschnittliche Abstand zwischen den Zentren der hexagonalen Vertiefungen  $5,17 \text{ \AA}$  [478]. Der Abstand zwischen den Sauerstoffen eines Tetraeders wird in der Literatur mit  $2,6 - 2,64 \text{ \AA}$ , der von Si-O mit  $1,6 - 1,62 \text{ \AA}$  angegeben (Abbildung 96(b)) [403, 478]. Wurde  $Si^{4+}$  durch  $Al^{3+}$  substituiert, so vergrößert sich aufgrund des größeren Ionenradius des Aluminiums der Abstand auf  $1,77 \text{ \AA}$ . Die realen Ionenradien der vor-

kommenden Elemente betragen für  $O^{2-} = 1,32 - 1,40 \text{ \AA}$ ,  $H^+ = 0,001 \text{ \AA}$ ,  $Si^{4+} 0,26 \text{ \AA}$ ,  $Al^{3+} 0,57 \text{ \AA}$  und für  $Sm^{3+} = 1,00 \text{ \AA}$ . Es ergibt sich ein Abstand O-H in einem Wassermolekül von  $0,95 - 0,98 \text{ \AA}$  (jeweils vom Mittelpunkt der Elemente aus). In der Abbildung 97 wurden für eine übersichtlichere Darstellung teilweise kleinere Ionenradien (für das  $H^+$  ein größerer) gewählt.



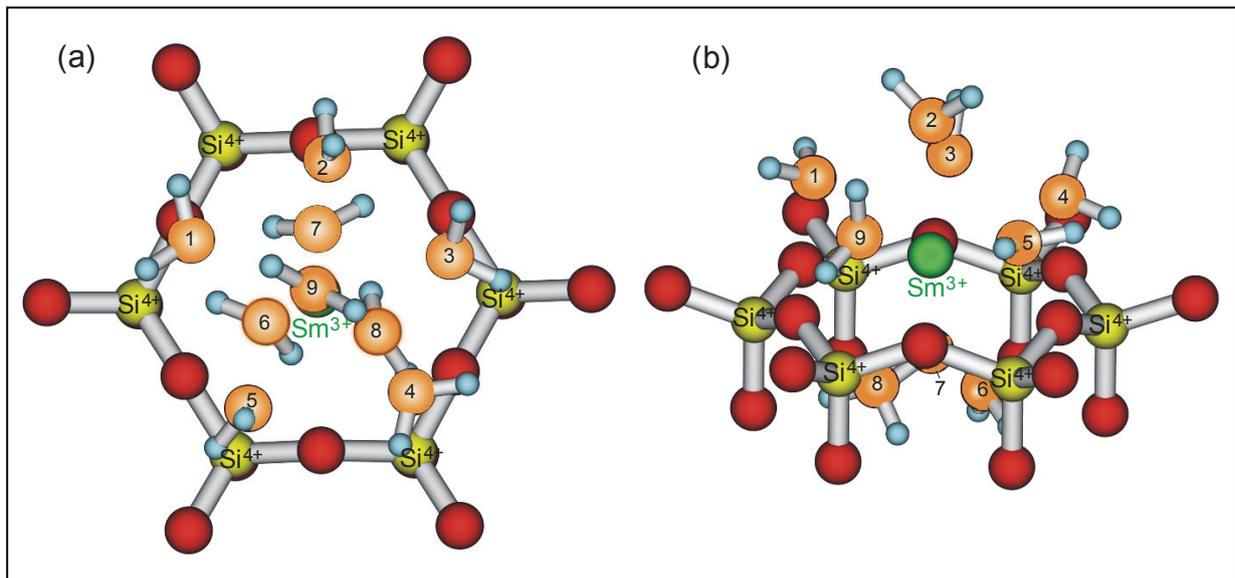
**Abbildung 96.** Modell des TOT-Schichtpakets eines Smectits (a) und schematische Darstellung (Blick von oben) der hexagonalen Anordnung der Tetraeder in der Tetraederschicht (b).

Zur Visualisierung der mittels EXAFS gefundenen Abstände wurde ein graphisches 3-dimensionales Strukturmodell der Tetraederschicht eines Smectits und des outer-sphere sorbierten  $Sm^{3+}$ -Ions samt seiner Hydrathülle angefertigt (Abbildung 97). Dabei muss angenommen werden, dass sich der Sm(III)-Outer-sphere-Komplex im Bereich der hexagonalen Vertiefung der Basalfläche anordnet (Abbildung 97(a)) und dass er - so weit es die 3-dimensionalen Ausmaße zulassen - darin eintaucht (Abbildung 97(b)). Rechnerisch wurde eine Eintauchtiefe von  $0,7 \text{ \AA}$  festgestellt. Nur so lässt sich der mit EXAFS ermittelte auf den Abstand zur Hydrathülle ( $Sm-O_I: 2,48 \text{ \AA}$ ) folgende relativ kurze Abstand zwischen  $Sm^{3+}$  und den nächsten Sauerstoffen ( $O_{II}$ ) der Tetraederschicht von  $2,74 \text{ \AA}$  und zu den Si/Al-Atomen von  $3,29 \text{ \AA}$  erklären.

Die graphische Darstellung zeigt, dass die mit EXAFS ermittelten Abstände mit einer Positionierung des Sm(III)-Outer-sphere-Komplexes im Bereich der hexagonalen Vertiefungen konsistent sind. In der allgemein zugänglichen Literatur wurde die räumliche Anordnung der Outer-sphere-Komplexe dreiwertiger Lanthaniden oder Actiniden an Tonmineralen oder anderen Mineralphasen bislang nicht beschrieben. Diese konnte in der vorliegenden Arbeit erstmals aufgeklärt werden.

Von Stumpf (2004) wurde mit TRLFS-Versuchen von Fe(III) und Cm(III) in Lösung und bei der Sorption des Actinids an eine Ferrihydritoberfläche ein eindeutiger Einfluss von Eisen auf das Quenchverhalten der Cm(III)-Fluoreszenzemission nachgewiesen [362]. Unter der An-

nahme, dass sich die Outer-sphere-Komplexe im Bereich der hexagonalen Vertiefungen anordnen, werden sie nicht immer den direkten und somit kürzesten Abstand zu den in der Oktaederschicht eingebauten Fe-Atomen einnehmen können. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sich die mit TRLFS gemessene gequenchete Cm(III)-Fluoreszenz aus vielen unterschiedlichen Abständen zusammensetzt und einen Durchschnitt bildet. Dabei scheint die unterschiedliche Verteilung der Fe-Atome in den Oktaederschichten der verschiedenen Tone (geordnet oder gehäuft; Kap. 3.1.2 und 5.1) keine Rolle zu spielen, da die prozentualen Gesamteisengehalte jeweils mit den gemessenen Cm(III)-Emissionslebensdauern korrelieren.



**Abbildung 97.** 3-dimensionales Strukturmodell der hexagonalen Anordnung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder (mögliche Substitution von Si<sup>4+</sup> durch Al<sup>3+</sup> ist nicht dargestellt) mit dem outer-sphere sorbierten Sm<sup>3+</sup>, das von neun Wassermolekülen (Nummerierung 1 bis 9) umgeben ist (Ionenradien sind nicht realitätsgetreu, Abstände in der Tetraederschicht wurden der Literatur entnommen, Abstände Sm-O<sub>I</sub>, Sm-O<sub>II</sub> und Sm-Si/Al entsprechen den EXAFS-Daten). Blick von oben (a) und von der Seite (b).

## 6 Literaturverzeichnis

1. *International nuclear power plants*. 19.02.2007 [zitiert am **26.02.2008**]; Erhältlich von: <http://www.radwaste.org/poweri2.htm>. Toronto/Canada: Herne Data Systems Ltd.
2. BfS: *Endlager - Abfallmengen / Prognosen*. [Internet] 17.12.2007 [zitiert am **20.02.2008**]; Erhältlich von: [http://www.bfs.de/de/transport/endlager/abfall\\_prognosen.html](http://www.bfs.de/de/transport/endlager/abfall_prognosen.html). Salzgitter: Bundesamt für Strahlenschutz.
3. AkEnd: *Auswahlverfahren für Endlagerstandorte - Empfehlungen des AkEnd*. Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte, **2002**; 260 S.
4. Herrmann, A.G.; Röthemeyer, H.: *Langfristig sichere Deponien. Situation, Grundlagen, Realisierung*. 1. Aufl. **1998**, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag; 466 S.
5. Hartmann, E.; Neles, J.; Schmidt, G.; Küppers, C.: *Endlagerung in tiefen geologischen Formationen im Vergleich zu anderen Entsorgungskonzepten*. Öko-Institut e. V., Freiburg, Darmstadt, Berlin, **2004**; 38 S.
6. Zuidema, P., *Sicherheitsanalysen für Geologische Tiefenlager (Vortrag)*. Januarveranstaltung Verein Risiko & Sicherheit, **2008** in ETH Zürich; 27 S.
7. Gompper, K.: *Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide*. In: *Radioaktivität und Kernenergie*. Hrsg. F.K. GmbH. **2001**: Karlsruhe; S. 152-167.
8. Kim, J.I., *The chemical behavior of transuranium elements and barrier functions in natural aquifer systems*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, **1992** in Boston, Massachusetts, USA: Materials Research Society; 3-21 S.
9. BMI (**1983**): *Sicherheitskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Bergwerk*. Bundesministerium des Inneren; Bundesanzeiger Jg. 35, Nr. 2. 45-46.
10. (**1959**): *Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz); Ausfertigungsdatum: 23.12.1959, in der Fassung der Bekanntmachung vom 15. Juli 1985 (BGBl. I S. 1565), zuletzt geändert durch Artikel 9 Abs. 11 des Gesetzes vom 23. November 2007 (BGBl. I S. 2631)* Bundesministerium der Justiz.
11. IAEA (**1997**): *Joint convention on the safety of spent fuel management and of the safety of radioactive waste management*. International Atomic Energy Agency (IAEA): Wien.
12. IAEA (**1995**): *The principles of radioactive waste management*. International Atomic Energy Agency (IAEA): Wien.
13. (**2001**): *Strahlenschutzverordnung vom 20. Juli 2001 (BGBl. I S. 1714, (2002, 1459)), die zuletzt durch Artikel 2 des Gesetzes vom 29. August 2008 (BGBl. I S. 1793) geändert worden ist*. Bundesministerium der Justiz.
14. Wydler, P., *Stoffflüsse im nuklearen Brennstoffkreislauf - Brennstoffkreislauf Quo vadis? (Vortrag)*. YG-Projekt Starttreffen, **2003**; 25 S.
15. Gompper, K. (**2005**): *Reduzierung der Radiotoxizität hochradioaktiver Abfälle - Partitioning und Transmutation -, Teil 1: Partitioning (Vortrag)*, in *VDI-Fachausschuss Kerntechnik*: Düsseldorf.
16. Closs, K.-D.: *Internationaler Stand der Entsorgung radioaktiver Abfälle*. In: *Radioaktivität und Kernenergie*. Hrsg. F.K. GmbH. **2001**: Karlsruhe; S. 130-151.
17. Tiggemann, A., *Der Weg nach Gorleben: Zur Geschichte der Endlagerung in der Bundesrepublik Deutschland und zur Standortauswahl von Gorleben für ein "Nukleares Entsorgungszentrum" (Vortrag)*. AkEnd-Treffen (06.09.2000), **2000** in Berlin; 11 S.

18. Tiggemann, A.: *Die "Achillesferse" der Kernenergie in der Bundesrepublik Deutschland: Zur Kernenergiekontroverse und Geschichte der nuklearen Entsorgung von den Anfängen bis Gorleben 1955 bis 1985*. 1. Aufl. Reihe A, Neuere und neueste Geschichte, Hrsg. D. Grille; H. Hömig; J. Kiefer; R.A. Müller; S.R. C. Vol. Band 5. **2004**, Lauf an der Pegnitz: Europaforum-Verlag; 873 S.
19. Kockel, F.; Roland, N.W.: *Langzeitlagerung radioaktiver Abfälle - Katalog geeigneter geologischer Formationen in der Bundesrepublik Deutschland*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe BGR, Hannover, **1977**; 42 S.
20. Appel, D.; Kreusch, J.; Neumann, W.: *Analyse der Entsorgungssituation in der Bundesrepublik Deutschland und Ableitung von Handlungsoptionen unter der Prämisse des Ausstiegs aus der Atomenergie*. Gruppe-Ökologie (GÖK), PanGeo, Hannover, **1998**; 273 S.
21. Hoth, P.; Wirth, H.; Reinhold, K.; Bräuer, V.; Krull, P.; Feldrappe, H.: *Untersuchung und Bewertung von Tongesteinsformationen*. BGR - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Berlin, Hannover, **2007**; 118 S.
22. BGR: *Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland - Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potenziell geeigneten Wirtsgesteinsformationen*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, Berlin, **2007**; 17 S.
23. Rübél, A.; Buhmann, D.; Noseck, U. (**2005**): *Anwendung sicherheitsanalytischer Instrumentarien für Endlager in Salz- und Tonformationen - Unterschiede und Gemeinsamkeiten (Vortrag)*, in *Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten in Salz- und Tongestein (GEIST)*. DBE: Peine.
24. Kim, J.I.; Buckau, G.; Büppelmann, K.; Klenze, R.; Lierse, C.; Stadler, S.: *Chemisches Verhalten von Np, Pu und Am unter natürlichen aquatischen Bedingungen*. Institut für Radiochemie der TU München, RCM 00988, München, **1988**; 134 S.
25. Baas Becking, L.G.; Kaplan, I.R.; Moore, D.: *Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials*. The Journal of Geology **1960**, 68(3): S. 243-284.
26. Hollemann-Wiberg (Hrsg.): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 33. Aufl. Begr. von A.F. Hollemann. Fortgef. von E. Wiberg. - 91.-100., verb. u. stark erw. Aufl. von N. Wiberg. **1985**, Walter de Gruyter: Berlin, New York; 1451 S.
27. Bradbury, M.H.; Baeyens, B.: *Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2002**, 66(13): S. 2325-2334.
28. Choppin, G.R.: *Comparative solution chemistry of the 4f and 5f elements*. Journal of Alloys and Compounds **1995**, 223: S. 174-179.
29. Choppin, G.R.: *Utility of oxidation state analogs in the study of plutonium behavior*. Radiochimica Acta **1999**, 85(3-4): S. 89-95.
30. Katz, J.J.; Seaborg, G.T.; Morss, L.R. (Hrsg.): *The chemistry of the actinide elements*. 2. Aufl. Vol. 2. **1986**, Chapman and Hall: London, New York; 1655 S.
31. *Americium - Curium - Europium - Samarium*. 2009 [zitiert am **08.10.2009**]. [www.periodensystem.info/elemente/americiu](http://www.periodensystem.info/elemente/americiu) etc., 1995-2009.
32. *Americium - Curium - Europium - Samarium - Uran*. 2009 [zitiert am **08.10.2009**]. [www.chemie-master.de](http://www.chemie-master.de) - Website für den Chemieunterricht.
33. *Americium - Curium - Europium - Uran*. 2006 [zitiert am **29.11.2006**]. [www.uniterra.de/rutherford/ele092](http://www.uniterra.de/rutherford/ele092) etc.; Rutherford Online.
34. Kanellakopulos, B.; Fischer, R.D.: *Allgemeine Eigenschaften der Atome und Ionen*. In: *Tranurane: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Hrsg. G. Koch. **1973**, Verlag Chemie GmbH: Weinheim; S. 1-34.

35. Edelstein, N.M.: *Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides*. Journal of Alloys and Compounds **1995**, 223: S. 197-203.
36. Kanellakopulos, B.: *On understanding the chemical behaviour of the lanthanides and actinides in nuclear reprocessing*. In: *Nukleare Entsorgung - Nuclear Fuel Cycle (Band 2)*. Hrsg. F. Baumgärtner; K. Ebert; E. Gelfort; K.H. Lieser. **1983**, Verlag Chemie GmbH: Weinheim, Deerfield Beach (Florida), Basel; S. 273-287.
37. Choppin, G.R.: *Solution chemistry of the actinides*. Radiochimica Acta **1983**, 32: S. 43-53.
38. Neck, V.; Kim, J.I.: *Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides*. Radiochimica Acta **2001**, 89: S. 1-16.
39. Cachoir, C.; Lemmens, K.; van den Berghe, S.; van Iseghem, P.: *UO<sub>2</sub> dissolution in Boom Clay conditions*. Journal of Nuclear Materials **2003**, 321(1): S. 49-59.
40. Allard, B.; Olofsson, U.; Torstenfelt, B.; Kipatsi, H.: *Sorption behaviour of well-defined oxidation states*. Svensk Kärnbränsleförsörjning AB, 1983-05-15, Stockholm, **1983**; 18 S.
41. Rizkalla, E.N.; Choppin, G.R.: *Hydration of lanthanides and actinides in solution*. Journal of Alloys and Compounds **1992**, 180: S. 325-336.
42. Choppin, G.R.: *Actinide speciation in aquatic systems*. Marine Chemistry **2006**, 99(1-4): S. 83-92.
43. Baes, C.F.; Mesmer, R.E.: *The Hydrolysis of Cations*. **1976**, New York, London, Sydney, Toronto: John Wiley & Sons; 489 S.
44. Rizkalla, E.N.; Choppin, G.R.: *Lanthanides and actinides hydration and hydrolysis*. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Lanthanides/Actinides: Chemistry*. Hrsg. K.A. Gschneidner, Jr.; L. Eyring; G.R. Choppin; G.H. Lander. **1994**, Elsevier Science B. V.; S. 529-558.
45. Guillaumont, R.; Fanghänel, T.; Fuger, J.; Grenthe, I.; Neck, V.; Palmer, D.A.; Rand, M.H.: *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. 1. Aufl. Chemical Thermodynamics, Hrsg. F.J. Mompean; M. Illemassene; C. Domenech-Orti; K. Ben-Said. Vol. 5. **2003**, Amsterdam, Boston, Heidelberg: ELSEVIER; 918 S.
46. Könnecke, T.; Fanghänel, T.; Kim, J.I.: *Thermodynamics of trivalent actinides in concentrated electrolyte solutions: Modelling the chloride complexation of Cm(III)*. Radiochimica Acta **1997**, 76(3): S. 131-135.
47. Breen, P.J.; Horrocks, W.D.: *Europium(III) luminescence excitation spectroscopy. Inner-sphere complexation of europium(III) by chloride, thiocyanate, and nitrate ions*. Inorganic Chemistry **1983**, 22: S. 536-540.
48. Nehlig, A.; Elhabiri, M.; Billard, I.; Albrecht-Gary, A.M.; Lützenkirchen, K.: *Photoexcitation of europium(III) in various electrolytes: Dependence of the luminescence lifetime on the type and the ionic strength*. Radiochimica Acta **2003**, 91(1): S. 37-43.
49. Fanghänel, T.; Kim, J.I.; Klenze, R.; Kato, Y.: *Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl<sub>2</sub> solutions*. Journal of Alloys and Compounds **1995**, 225(1-2): S. 308-311.
50. Lundqvist, R.: *Hydrophilic complexes of the actinides. I. Carbonates of trivalent americium and europium*. Acta Chemica Scandinavia **1982**, A36: S. 741-750.
51. Kim, J.I.: *Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems*. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*. Hrsg. A.J. Freeman; C. Keller. **1986**, Elsevier Science Publishers B.V.; S. 413-455.
52. Fanghänel, T.; Kim, J.I.: *Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines*. Journal of Alloys and Compounds **1998**, 271-273: S. 728-737.

53. Paviet, P.; Fanghänel, T.; Klenze, R.; Kim, J.I.: *Thermodynamics of curium(III) in concentrated electrolyte solutions: Formation of sulfate complexes in NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*. Radiochimica Acta **1996**, 74: S. 99-103.
54. Neck, V.; Fanghänel, T.; Kim, J.I.: *Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden*. Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, FZKA 6110, Karlsruhe, **1998**; 108 S.
55. Aas, W.; Steinle, E.; Fanghänel, T.; Kim, J.I.: *Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Fluoride complexation in 0-5 m NaCl at 25°C*. Radiochimica Acta **1999**, 84: S. 85-88.
56. Grenthe, I.; Drozdzyński, J.; Fujino, T.; Buck, E.C.; Albrecht-Schmitt, T.E.; Wolf, S.F.: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. In: *Uranium (Chapter 5)*. Hrsg. L.R. Moss; N.M. Edelstein; J. Fuger. **2006**, Springer; S.
57. Choppin, G.R.; Wong, P.J.: *The chemistry of actinide behavior in marine systems*. Aquatic Geochemistry **1998**, 4(1): S. 77-101.
58. Kim, J.I., *Chemical behaviour of transuranic elements in the natural environment*. 3rd International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research - Global Environment and Nuclear Energy, **1991** in Mito, Japan; 14 S.
59. Runde, W.: *The chemical interactions of actinides in the environment*. Los Alamos Science **2000**, 26: S. 392-411.
60. Wadt, W.R.: *Why UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> is linear and isoelectronic ThO<sub>2</sub> is bent*. Journal of the American Chemical Society **1981**, 103: S. 6053-6057.
61. Bernkopf, M.F.: *Hydrolysereaktionen und Karbonatkomplexierung von dreiwertigem Americium im natürlichen aquatischen System*. Dissertation, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität, München, **1984**; 200 S.
62. Stadler, S.; Kim, J.I.: *Hydrolysis reactions of Am(III) and Am(V)*. Radiochimica Acta **1988**, 44/45: S. 39-44.
63. Caceci, M.S.; Choppin, G.R.: *The determination of the first hydrolysis constant of Eu(III) and Am(III)*. Radiochimica Acta **1983**, 33: S. 101-104.
64. Runde, W.: *Zum chemischen Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen*. Dissertation, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität, München, **1993**; 227 S.
65. Rao, V.K.; Mahajan, G.R.; Natarajan, P.R.: *Hydrolysis and carboxylate complexation of trivalent americium*. Inorganica Chimica Acta **1987**, 128: S. 131-134.
66. Hubert, S.; Hussonnois, M.; Brillard, L.; Guillaumont, R., *Thermodynamic functions for complexing of M<sup>3+</sup>aq ions (M = Pu<sup>3+</sup>aq to Fm<sup>3+</sup>aq)*. 4th International Transplutonium Element Symposium, **1975** in Baden-Baden: North-Holland Publishing Company (Amsterdam); 109-118 S.
67. Wimmer, H.; Klenze, R.; Kim, J.I.: *A study of hydrolysis reaction of Curium(III) by time resolved laser fluorescence spectroscopy*. Radiochimica Acta **1992**, 56: S. 79-83.
68. Fanghänel, T.; Kim, J.I.; Paviet, P.; Klenze, R.; Hauser, W.: *Thermodynamics of radioactive trace-elements in concentrated electrolyte-solutions - Hydrolysis of Cm<sup>3+</sup> in NaCl-solutions*. Radiochimica Acta **1994**, 66/67: S. 81-87.
69. Wimmer, H.: *Laser-induzierte optische Spektroskopie zur Speziation von f-Elementen in natürlichen aquatischen Systemen. Untersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten auf natürliche Verhältnisse*. Dissertation, Institut für Radiochemie, Technische Universität München, **1992**; 234 S.

70. Shalinets, A.B.: *Investigation of the complex formation of trivalent actinide and lanthanide elements by the method of electromigration XV. Ethylenediaminetetramethylphosphonic acid*. Translated from Radiokhimiya **1972**, 14(2): S. 269-274.
71. Rai, D.; Strickert, R.G.; Moore, D.A.; Ryan, J.L.: *Am(III) hydrolysis constants and solubility of Am(II) hydroxide*. Radiochimica Acta **1983**, 33: S. 201-206.
72. Silva, R.J.; Nitsche, H.: *Actinide environmental chemistry*. Radiochimica Acta **1995**, 70/71(37): S. 377-396.
73. Bradbury, M.H.; Baeyens, B.; Geckeis, H.; Rabung, T.: *Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 2: Surface complexation modelling*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2005**, 69(23): S. 5403-5412.
74. Grenthe, I.; Fuger, J.; Konings, R.J.M.; Lemire, R.J.; Muller, A., B.; Nguyen-Trung, C.; Wanner, H.: *Chemical Thermodynamics of Uranium*. Nuclear Energy Agency, Issy-les-Moulineaux (Frankreich), **1992**; 715 S.
75. Langmuir, D.: *Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **1978**, 42: S. 547-569.
76. Caceci, M.S.; Choppin, G.R.: *The first hydrolysis constant of uranium(VI)*. Radiochimica Acta **1983**, 33: S. 207-212.
77. Fanghänel, T.; Weger, H.T.; Konnecke, T.; Neck, V.; Paviet-Hartmann, P.; Steinle, E.; Kim, J.I.: *Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl)*. Radiochimica Acta **1998**, 82: S. 47-53.
78. Byrne, R.H.; Sholkovitz, E.R.: *Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides*. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth (Chapter 158)*. Hrsg. K.A.J. Gschneidner; L. Eyring. **1996**, Elsevier Science B.V.; S. 497-518.
79. Fanghänel, T.; Konnecke, T.; Weger, H.; Paviet-Hartmann, P.; Neck, V.; Kim, J.I.: *Thermodynamics of Cm(III) in concentrated salt solutions: Carbonate complexation in NaCl solution at 25 degrees C*. Journal of Solution Chemistry **1999**, 28(4): S. 447-462.
80. Felmy, A.R.; Rai, D.; Fulton, R.W.: *The solubility of AmOHCO<sub>3</sub>(c) and the aqueous thermodynamics of the system Na<sup>+</sup>-Am<sup>3+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-OH-H<sub>2</sub>O* Radiochimica Acta **1990**, 50: S. 193-204.
81. Nitsche, H.; Standifer, E.M.; Silva, R.J.: *Americium(III) carbonate complexation in aqueous perchlorate solution*. Radiochimica Acta **1989**, 46: S. 185-189.
82. Meinrath, G.; Kim, J.I.: *The carbonate complexation of the Am(III) ion*. Radiochimica Acta **1991**, 52/53: S. 29-34.
83. Kim, J.I.; Klenze, R.; Wimmer, H.; Runde, W.; Hauser, W.: *A study of the carbonate complexation of Cm-III and Eu-III by time-resolved laser fluorescence spectroscopy*. Journal of Alloys and Compounds **1994**, 213: S. 333-340.
84. Lee, J.H.; Byrne, R.H.: *Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions*. Geochimica et Cosmochimica Acta **1993**, 57: S. 295-302.
85. Fuger, J.: *Thermodynamic properties of actinide aqueous species relevant to geochemical problems*. Radiochimica Acta **1992**, 58/59: S. 81-91.
86. Cantrell, K.J.; Byrne, R.H.: *Temperature dependence of europium carbonate complexation*. Journal Solution Chemistry **1987**, 16: S. 555-566.
87. Bidoglio, G.: *Characterization of Am(III) complexes with bicarbonate and carbonate ions at groundwater concentration levels*. Radiochem. Radioanal. Lett. **1982**, 53(45): S.

88. Giffaut, E.; Vitorge, P.: *Evidence of radiolytic oxidation of  $^{241}\text{Am}$  in  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  media*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **1993**, 294: S. 747-751.
89. Rao, V.K.; Mahajan, G.R.; Natarajan, P.R.: *The thermodynamics of complexation of trivalent americium by phosphate and carbonate in neutral aqueous solutions*. Lanthanide and Actinide Research **1988**, 2: S. 347-361.
90. Fanghänel, T.; Weger, H.T.; Schubert, G.; Kim, J.I.: *Bicarbonate complexes of trivalent actinides - Stable or unstable?* Radiochimica Acta **1998**, 82: S. 55-57.
91. Meinrath, G.; Klenze, R.; Kim, J.I.: *Direct spectroscopic speciation of uranium(VI) in carbonate solutions*. Radiochimica Acta **1996**, 74: S. 81-86.
92. Meinrath, G.; Kimura, T.: *Carbonate complexation of the uranyl(VI) ion*. Journal of Alloys and Compounds **1993**, 202: S. 89-93.
93. Grenthe, I.; Ferri, D.; Salvatore, F.; Riccio, G.: *Studies on metal carbonate equilibria. Part 10. A solubility study of the complex formation in the uranium(VI)-water-carbon dioxide(g) system at 25 °C*. Journal Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**: S. 2439-2443.
94. Fox, P.M.; Davis, J.A.; Zachara, J.M.: *The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2006**, 70(6): S. 1379-1387.
95. Geipel, G.; Reich, T.; Brendler, V.; Bernhard, G.; Nitsche, H.: *Laser and X-ray spectroscopic studies of uranium-calcite interface phenomena*. Journal of Nuclear Materials **1997**, 248: S. 408-411.
96. Bernhard, G.; Geipel, G.; Reich, T.; Brendler, V.; Amayri, S.; Nitsche, H.: *Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$  species*. Radiochimica Acta **2001**, 89(8): S. 511-518.
97. Schmeide, K.; Sachs, S.; Bubner, M.; Reich, T.; Heise, K.H.; Bernhard, G.: *Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy*. Inorganica Chimica Acta **2003**, 351: S. 133-140.
98. Meinrath, G.: *Carbonat-Komplexierung des dreiwertigen Americiums unter Grundwasserbedingungen*. Dissertation, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität, München, **1991**; 189 S.
99. Moulin, V.; Tits, J.; Moulin, C.; Decambox, P.; Mauchien, P.; de Ruty, O.: *Complexation behaviour of humic substances towards actinides and lanthanides studied by time-resolved laser-induced spectrofluorometry*. Radiochimica Acta **1992**, 58/59: S. 121-128.
100. Kim, J.I.; Rhee, D.S.; Buckau, G.: *Complexation of Am(III) with humic acids of different origin*. Radiochimica Acta **1991**, 52/53: S. 49-55.
101. Buckau, G.; Kim, J.I.; Klenze, R.; Rhee, D.S.; Wimmer, H.: *A comparative spectroscopic study of the fulvate complexation of trivalent transuranium ions*. Radiochimica Acta **1992**, 57: S. 105-111.
102. Buckau, G.: *Komplexierung von Americium(III) mit Huminstoffen in natürlichen Grundwässern*. Dissertation, Fachbereich Chemie, Freie Universität Berlin, **1991**; 167 S.
103. Kim, J.I.; Wimmer, H.; Klenze, R.: *A study of curium(III) humate complexation by time resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Radiochimica Acta **1991**, 54: S. 35-41.
104. Maes, A.; De Brabandere, J.; Cremers, A.: *Complexation of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Am}^{3+}$  with humic substances*. Radiochimica Acta **1991**, 52/53: S. 41-47.
105. Kolokassidou, C.; Pashalidis, I.: *Potentiometric investigations on the interaction of humic acid with Cu(II) and Eu(III) ions*. Radiochimica Acta **2006**, 94(9-11): S. 549-552.

106. Moulin, V.; Tits, J.; Ouzounian, G.: *Actinide speciation in the presence of humic substances in natural water conditions*. Radiochimica Acta **1992**, 58/59: S. 179-190.
107. Moulin, C.; Decambox, P.; Mauchien, P.: *On the use of laser-induced time-resolved spectrofluorometry for interaction studies between organic matter and actinides: Application to curium*. Radiochimica Acta **1991**, 52/53: S. 119-125.
108. Czerwinski, K.R.; Kim, J.I.; Rhee, D.S.; Buckau, G.: *Complexation of Trivalent Actinide Ions ( $Am^{3+}$ ,  $Cm^{3+}$ ) with Humic Acid: The Effect of Ionic Strength*. Radiochimica Acta **1996**, 72: S. 179-187.
109. Kim, J.I.; Czerwinski, K.R.: *Complexation of metal ions with humic acid: Metal ion charge neutralization model*. Radiochimica Acta **1996**, 73: S. 5-10.
110. Kim, J.I.; Rhee, D.S.; Wimmer, H.; Buckau, G.; Klenze, R.: *Complexation of trivalent actinide ions ( $Am^{3+}$ ,  $Cm^{3+}$ ) with humic acid: A comparison of different experimental methods*. Radiochimica Acta **1993**, 62: S. 35-43.
111. Freyer, M.; Walther, C.; Stumpf, T.; Buckau, G.; Fanghänel, T.: *Formation of Cm humate complexes in aqueous solution at  $pH_c$  3 to 5.5: The role of fast interchange*. Radiochimica Acta **2009**, 97: S. 547-558.
112. Shanbhag, P.M.; Choppin, G.R.: *Binding of uranyl by humic acid*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **1981**, 43(12): S. 3369-3372.
113. Panak, P.; Klenze, R.; Kim, J.I.: *A study of ternary complexes of Cm(III) with humic acid and hydroxide or carbonate in neutral pH range by time-resolved laser fluorescence spectroscopy*. Radiochimica Acta **1996**, 74: S. 141-146.
114. Morgenstern, M.; Klenze, R.; Kim, J.I.: *The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm(III) and Am(III) with humic acid in the neutral pH range*. Radiochimica Acta **2000**, 88(1): S. 7-16.
115. Milne, C.J.; Kinniburgh, D.G.; Tipping, E.: *Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances*. Environmental Science & Technology **2001**, 35(10): S. 2049-2059.
116. Milne, C.J.; Kinniburgh, D.G.; van Riemsdijk, W.H.; Tipping, E.: *Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances*. Environmental Science & Technology **2003**, 37: S. 958-971.
117. Czerwinski, K.R.; Buckau, G.; Scherbaum, F.; Kim, J.I.: *Complexation of the hexavalent uranyl ion with aquatic humic acid*. Radiochimica Acta **1994**, 65: S. 111-119.
118. Sachs, S.; Brendler, V.; Geipel, G.: *Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy*. Radiochimica Acta **2007**, 95(2): S. 103-110.
119. Montavon, G.; Mansel, A.; Seibert, A.; Keller, H.; Kratz, J.V.; Trautmann, N.: *Complexation studies of  $UO_2^{2+}$  with humic acid at low metal ion concentrations by indirect speciation methods*. Radiochimica Acta **2000**, 88(1): S. 17-24.
120. Pompe, S.; Brachmann, A.; Bubner, M.; Geipel, G.; Heise, K.H.; Bernhard, G.; Nitsche, H.: *Determination and comparison of uranyl complexation constants with natural and model humic acids*. Radiochimica Acta **1998**, 82: S. 89-95.
121. Glaus, M.A.; Hummel, W.; van Loon, L.R.: *Stability of mixed-ligand complexes of metal ions with humic substances and low molecular weight ligands*. Environmental Science & Technology **1995**, 29: S. 2150-2153.
122. Křepelová, A.: *Influence of humic acid on the sorption of uranium(VI) and americium(III) onto kaolinite*. Dissertation, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität, Dresden, **2007**; 136 S.

123. Morss, L.R.; Williams, C.W.: *Synthesis of crystalline americium hydroxide, Am(OH)<sub>3</sub>, and determination of its enthalpy of formation; Estimation of the solubility-product constants of actinide(III) hydroxides*. Radiochimica Acta **1994**, 66/67: S. 89-93.
124. Runde, W.; van Pelt, C.; Allen, P.G.: *Spectroscopic characterization of trivalent f-element (Eu, Am) solid carbonates*. Journal of Alloys and Compounds **2000**, 303-304: S. 182-190.
125. Vitorge, P.: *Am(OH)<sub>3(s)</sub>, AmOHCO<sub>3(s)</sub>, Am<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3(s)</sub> stabilities in environmental conditions*. Radiochimica Acta **1992**, 58/59: S. 105-107.
126. Amme, M.D.: *Geochemische Modellierung der Speziation und Sorption ausgewählter Radionuklide und Schwermetalle in natürlichen Sediment-Grundwasser-Systemen*. Dissertation, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau, Technische Universität, München, **1999**; 266 S.
127. Meinrath, G.; Schweinberger, M.: *Hydrolysis of the uranyl(VI) ion - A chemometric approach*. Radiochimica Acta **1996**, 75(4): S. 205-210.
128. Meinrath, G.; Kato, Y.; Kimura, T.; Yoshida, Z.: *Solid-aqueous phase equilibria of uranium(VI) under ambient conditions*. Radiochimica Acta **1996**, 75(3): S. 159-167.
129. Meinrath, G.; Kimura, T.: *Behavior of U(VI) solids under conditions of natural aquatic systems*. Inorganica Chimica Acta **1993**, 204(1): S. 79-85.
130. Füchtbauer, H.; Heling, D.; Müller, G.; Richter, D.K.; Schmincke, H.-U.; Schneider, H.-J.; Valetton, I.; Walther, H.W.; Wolf, M.: *Sedimente und Sedimentgesteine*. 4. Aufl. Sediment-Petrologie Teil II, Hrsg. H. Füchtbauer. **1988**, Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele und Obermiller); 1141 S.
131. Scheffer, F.; Blume, H.-P.; Brümmer, G.; Schwertmann, U.; Horn, R.; Kögel-Knabner, I.; Stahr, K.; Auerswald, K.; Beyer, L.; Hartmann, A.; Litz, N.; Scheinost, A.; Stanjek, H.; Welp, G.; Wilke, B.-M.: *Lehrbuch der Bodenkunde (Scheffer/Schachtschabel)*. 15. Aufl. **2002**, Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag; 491 S.
132. Sparks, D.L.: *Environmental soil chemistry*. 2. Aufl. **2003**, Amsterdam, Boston, London, New York: Academic Press; 352 S.
133. Vogt, S.; Vogt, R.: *Zusammenhang zwischen Mineralbestand und fertigungstechnischen Eigenschaften von natürlichen Tonvorkommen und daraus hergestellten Massen für die Grobkeramik. Teil 1: Grundlagen der Tonmineralogie und Primärdaten der Tonminerale*. In: *ZI-Jahrbuch*. **2003**, Bauverlag: Gütersloh; S. 114-126.
134. Breu, J.: *Tone und Tonminerale*. Kap. 1 in Anorganisches Fortgeschrittenenpraktikum (Script) **2007**: S. 1-16.
135. Grim, R.E.: *Clay Mineralogy*. 2. Aufl. International Series in the Earth and Planetary Sciences, Hrsg. K.O. Emery; A.E. Engel; K. Krauskopf; B. Murray; R. Siever. **1968**, New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney: McGraw-Hill Book Company; 596 S.
136. Jasmund, K.; Lagaly, G. (Hrsg.): *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. 1. Aufl. **1993**, Steinkopff Verlag: Darmstadt; 490 S.
137. Olson, C.G.; Thompson, M.L.; Wilson, M.A.: *Soil mineralogy. Phyllosilicates*. In: *Handbook of soil science*. Hrsg. M.E. Sumner. **2000**, CRC Press: Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.; S. F77-F123.
138. Schachtschabel, P.; Blume, H.-P.; Brümmer, G.; Hartge, K.-H.; Schwertmann, U.; Fischer, W.R.; Renger, M.; Strebel, O.: *Lehrbuch der Bodenkunde (Scheffer/Schachtschabel)*. 13. Aufl. **1992**, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag; 491 S.

139. Dohrmann, R.: *Kationenaustauschkapazität von Tonen: Bewertung bisheriger Analysenverfahren und Vorstellung einer neuen und exakten Silber-Thioharnstoff-Methode*. 1. Aufl. Aachener Geowissenschaftliche Beiträge, Hrsg. Fachgruppe Geowissenschaften der RWTH Aachen. Vol. Band 26. **1997**, Aachen: Verlag der Augustinus Buchhandlung; 237 S.
140. Tributh, H.; Lagaly, G.A.: *Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen*. GIT Fachz. Lab. **1986**, 30: S. 524-529.
141. Velde, B. (Hrsg.): *Origin and mineralogy of clays*. **1995**, Springer: Berlin, Heidelberg, New York; 334 S.
142. Decher, A.: *Bentonite der Insel Milos/Griechenland - Mineralogie, Geochemie und Entstehung sowie ihre geotechnische Verwendung*. Dissertation, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, **1996**; 194 S.
143. Wild, A.: *Umweltorientierte Bodenkunde. Eine Einführung*. **1993**, Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akademischer Verlag; 328 S.
144. Skrzypek, K.P.: *Austauschprozesse von organischen Umweltchemikalien mit biogenen Tensiden in quellfähigen Tonmineralen*. Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Frankfurt am Main, **2003**; 212 S.
145. Weiss, A.: *Der Kationenaustausch bei den Mineralen der Glimmer-, Vermikulit- und Montmorillonitgruppe*. Z. anorg. allg. Chemie **1958**, 297: S. 257-286.
146. Mason, B.; Moore, C.B.: *Grundzüge der Geochemie*. 1. Aufl. **1985**, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag; 340 S.
147. Clausen, L.; Fabricius, I.; Madsen, L.: *Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and  $\alpha$ -alumina*. Journal of Environ. Qual. **2001**, 30: S. 846-857.
148. Arnold, T.; Zorn, T.; Bernhard, G.; Nitsche, H.: *Sorption of uranium(VI) onto phyllite*. Chemical Geology **1998**, 151(1-4): S. 129-141.
149. Stipp, S.L.S.: *Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **1999**, 63(19-20): S. 3121-3131.
150. van Cappellen, P.; Charlet, L.; Stumm, W.; Wersin, P.: *A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **1993**, 57(15): S. 3505-3518.
151. Pokrovsky, O.S.; Mielczarski, J.A.; Barres, O.; Schott, J.: *Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation*. Langmuir **2000**, 16: S. 2677-2688.
152. Pokrovsky, O.S.; Schott, J.: *Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates*. Environmental Science & Technology **2002**, 36(3): S. 426-432.
153. Geffroy, C.; Foissy, A.; Persello, J.; Cabane, B.: *Surface complexation of calcite by carboxylates in water*. Journal of Colloid and Interface Science **1999**, 211(1): S. 45-53.
154. Fenter, P.; Geissbühler, P.; DiMasi, E.; Srajer, G.; Sorensen, L.B.; Sturchio, N.C.: *Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity*. Geochimica et Cosmochimica Acta **2000**, 64(7): S. 1221-1228.
155. McBride, M.: *Environmental chemistry of soils*. 1. Aufl. **1994**, Oxford, New York, Toronto: Oxford University Press, Inc.; 406 S.
156. Schulten, H.-R.; Schnitzer, M.: *A state of the art structural concept for humic substances*. Naturwissenschaften **1993**, 80: S. 29-30.

157. Pearson, F.J.; Arcos, D.; Bath, A.; Boisson, J.-Y.; Fernández, A.M.; Gäbler, H.-E.; Gaucher, E.; Gautschi, A.; Griffault, L.; Hernán, P.; Waber, H.N.: *Mont Terri Project - Geochemistry of water in the Opalinus clay formation at the Mont Terri Rock Laboratory*. Bern, **2003**; 319 S.
158. Rieser, A.B.; Glaus, M.A.; van Loon, L.R.: *Influence of aqueous extracts from the Callovo-Oxfordian formation at Bure on the sorption and speciation of Ni(II), Eu(III) and Th(IV)*. Paul Scherrer Institut PSI, TM-44-05-02, Villingen, **2005**; 25 S.
159. Courdouan, A.; Christl, I.; Meylan, S.; Wersin, P.; Kretzschmar, R.: *Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo-Oxfordian formation*. Applied Geochemistry **2007**, 22(7): S. 1537-1548.
160. Sigg, L.; Stumm, W.: *Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*. 4. Aufl. **1989**, Zürich: vdf, Hochschulverlag an der ETH Zürich; 490 S.
161. Bradbury, M.H.; Baeyens, B.: *A quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Namontmorillonite. Part III: Modelling*. NAGRA Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, NTB 95-06, Wettingen/Schweiz, **1995**; 75 S.
162. Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M.: *Surface Complexation Modeling - Hydrous Ferric Oxide*. **1990**, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc.; 393 S.
163. Catalano, J.G.; Brown, G.E.: *Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2005**, 69(12): S. 2995-3005.
164. Arda, D.; Hizal, J.; Apak, R.: *Surface complexation modelling of uranyl adsorption onto kaolinite based clay minerals using FITEQL 3.2*. Radiochimica Acta **2006**, 94(12): S. 835-844.
165. Chisholm-Brause, C.J.; Berg, J.M.; Matzner, R.A.; Morris, D.E.: *Uranium(VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry*. Journal of Colloid and Interface Science **2001**, 233(1): S. 38-49.
166. Pauling, L.: *The principles determining the structure of complex ionic crystals*. Journal of the American Chemical Society **1929**, 51(4): S. 1010-1026.
167. Heim, D.: *Tone und Tonminerale: Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie*. **1990**, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag; 157 S.
168. Heidmann, I.; Christl, I.; Leu, C.; Kretzschmar, R.: *Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling*. Journal of Colloid and Interface Science **2005**, 282(2): S. 270-282.
169. Korichi, S.; Bensmaili, A.: *Sorption of uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modeling*. Journal of Hazardous Materials **2009**, 169: S. 780-793.
170. Wanner, H.; Albinsson, Y.; Karnland, O.; Wieland, E.; Wersin, P.; Charlet, L.: *The acid-base chemistry of montmorillonite*. Radiochimica Acta **1994**, 66/67: S. 157-162.
171. Sposito, G.: *On points of zero charge*. Environmental Science & Technology **1998**, 32(19): S. 2815-2819.
172. Rabung, T.: *Einfluß von Huminstoffen auf die Europium(III)-Sorption an Hämatit*. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1997**; 208 S.
173. Arnold, T.; Zorn, T.; Zanker, H.; Bernhard, G.; Nitsche, H.: *Sorption behavior of U(VI) on phyllite: experiments and modeling*. Journal of Contaminant Hydrology **2001**, 47(2-4): S. 219-231.
174. Silva, R.J.; Nitsche, H.: *Actinide environmental chemistry*. Radiochimica Acta **1995**, 70/71: S. 377-396.

175. Banin, A.; Gal, M.; Zohar, Y.; Singer, A.: *The specific surface area of clays in lake sediments-measurement and analysis of contributors in Lake Kinneret, Israel*. *Limnology and Oceanography* **1975**, 20(2): S. 278-282.
176. Bond, K.A.; Cross, J.E.; Ewart, F.T.: *Thermodynamic modeling of the effect of organic complexants on sorption behavior*. *Radiochimica Acta* **1991**, 52-3: S. 433-437.
177. Sposito, G.: *Bodenchemie*. 1. Aufl. **1998**, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag; 230 S.
178. Davis, J.A.; Kent, D.B.: *Surface complexation modeling in aqueous geochemistry*. In: *Mineral-water interface geochemistry*. Hrsg. M.F.J. Hochella; A.F. White. **1990**, Mineralogical Society of America: Washington; S. 177-260.
179. Tonkin, J.W.; Balistrieri, L.S.; Murray, J.W.: *Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model*. *Applied Geochemistry* **2004**, 19(1): S. 29-53.
180. Sposito, G.: *The chemistry of soils*. 1. Aufl. **1989**, New York, Oxford: Oxford University Press, Inc.; 277 S.
181. Manceau, A.; Marcus, M.A.; Tamura, N.: *Chapter 7: Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques*. In: *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Hrsg. P.A. Fenter; M.L. Rivers; N.C. Sturchio; S.R. Sutton. **2003**, Mineralogical Society of America: Washington; S. 341-427.
182. Sposito, G.; Skipper, N.T.; Sutton, R.; Park, S.H.; Soper, A.K.; Greathouse, J.A.: *Surface geochemistry of the clay minerals*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1999**, 96(7): S. 3358-3364.
183. Choppin, G.R.: *Chemical properties of the rare earth elements*. In: *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Hrsg. J.-C.G. Bünzli; G.R. Choppin. **1989**, Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo; S. 1-41.
184. Grim, R.E.: *Clay mineralogy*. **1953**, New York: McGraw-Hill; 587 S.
185. Marimon, M.M.: *On the sorption and diffusion of radionuclides in bentonite clay*. Dissertation, Department of Chemistry/Nuclear Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, **2002**; 54 S.
186. Gaines, G.L.J.; Thomas, H.C.: *Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption*. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, 21(4): S. 714-718.
187. Bradbury, M.H.; Baeyens, B.: *Experimental and modelling investigations on Na-illite: Acid-base behaviour and the sorption of strontium, nickel, europium and uranyl*. Paul Scherrer Institut, PSI-Bericht 05-02, Villigen, **2005**; 73 S.
188. Davies, C.W.: *Ion association*. **1962**, London: Butterworths; 190 S.
189. Gilles, M.: *Sorptionsverhalten organo-mineralischer Bodenbestandteile gegenüber umweltrelevanten Radionukliden*. Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften und Geographie, Universität Hannover, **1998**; 150 S.
190. Sposito, G.: *Surface chemistry of soils*. **1984**, New York, Oxford: Oxford University Press; 234 S.
191. Cornell, R.M.; Schwertmann, U.: *The iron oxides - Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. **1996**, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft; 570 S.
192. Lauber, M.; Baeyens, B.; Bradbury, M.H.: *Physico-chemical characterisation and sorption measurements of Cs, Sr, Ni, Eu, Th, Sn and Se on Opalinus clay from Mont Terri*. PSI-Bericht 00-10, **2000**; 78 S.
193. Schindler, P.W.; Kamber, H.R.: *Die Acidität von Silanolgruppen*. *Helvetica Chimica Acta* **1968**, 51: S. 1781-1786.

194. Lützenkirchen, J.: *Surface complexation models of adsorption: A critical survey in the context of experimental data*. In: *Adsorption - Theory, Modeling, and Analysis*. Hrsg. J. Tóth. **2002**, Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel; S. 631-710.
195. Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W.H.: *A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model*. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 179: S. 488-508.
196. Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W.H.; Bolt, G.H.: *Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach; I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants*. *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, 133(1): S. 91-105.
197. Hiemstra, T.; de Wit, J.C.; van Riemsdijk, W.H.: *Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach; II. Application to various important (hydr)oxides*. *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, 133(1): S. 106-117.
198. Michov, B.: *Elektrophorese - Theorie und Praxis*. 1. Aufl. **1995**: de Gruyter; 405 S.
199. Helmholtz, H.v.: *Studium über elektrische Grenzschichten*. *Annalen der Physik und Chemie* **1879**, 243(7): S. 337-382.
200. Chapman, D.L.: *A contribution to the theory of electrocapillarity*. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, 6th series(25): S. 475-481.
201. Gouy, M.: *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1910**, 4e série(9): S. 457-468.
202. Stern-Hamburg, O.: *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*. *Z. Elektrochem.* **1924**, 30: S. 508-515.
203. Evanko, C.R.; Dzombak, D.A.: *Surface complexation modeling of organic acid sorption to goethite*. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 214(2): S. 189-206.
204. Goldberg, S.: *Use of surface complexation models in soil chemical systems*. *Adv. Agron.* **1992**, 47: S. 233-329.
205. Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R.: *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. 1. Aufl. **1997**, Darmstadt: Steinkopff Verlag; 560 S.
206. Stumm, W.: *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. 1. Aufl., Hrsg. W. Interscience. **1992**, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons; 428 S.
207. Stumm, W.; Morgan, J.J.: *Aquatic chemistry - chemical equilibria and rates in natural waters*. 3. Aufl. *Environmental Science and Technology*, Hrsg. J.L. Schnoor; A. Zehnder. **1996**, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc.; 1022 S.
208. Hohl, H.; Stumm, W.: *Interaction of  $Pb^{2+}$  with hydrous gamma- $Al_2O_3$* . *Journal of Colloid and Interface Science* **1976**, 55(2): S. 281-288.
209. Davis, J.A.; James, R.O.; Leckie, J.O.: *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*. *Journal of Colloid and Interface Science* **1978**, 63(3): S. 480-499.
210. Yates, D.E.; Levine, S.; Healy, T.W.: *Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface*. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I* **1974**, 70: S. 1807-1818.
211. Bradbury, M.H.; Baeyens, B.: *A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part 2: Modelling*. *Journal of Contaminant Hydrology* **1997**, 27(3-4): S. 223-248.
212. Bradbury, M.H.; Baeyens, B.: *Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1999**, 63(3-4): S. 325-336.

213. Nordén, M.; Ephraim, J.H.; Allard, B.: *The influence of a fulvic-acid on the adsorption of europium and strontium by alumina and quartz - Effects of pH and ionic-strength*. Radiochimica Acta **1994**, 65(4): S. 265-270.
214. Takahashi, Y.; Murata, M.; Kimura, T.: *Interaction of Eu(III) ion and non-porous silica: Irreversible sorption of Eu(III) on silica and hydrolysis of silica promoted by Eu(III)*. Journal of Alloys and Compounds **2006**, 408: S. 1246-1251.
215. Takahashi, Y.; Kimura, T.; Kato, Y.; Minai, Y.; Tominaga, T.: *Characterization of Eu(III) species sorbed on silica and montmorillonite by laser-induced fluorescence spectroscopy*. Radiochimica Acta **1998**, 82: S. 227-232.
216. Ledin, A.; Karlsson, S.; Duker, A.; Allard, B.: *The adsorption of europium to colloidal iron oxyhydroxides and quartz - the impact of pH and an aquatic fulvic acid*. Radiochimica Acta **1994**, 66-7: S. 213-220.
217. Pathak, P.N.; Choppin, G.R.: *Sorption studies of europium(III) on hydrous silica*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **2006**, 270(2): S. 277-283.
218. Fairhurst, A.J.; Warwick, P.; Richardson, S.: *The influence of humic-acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects **1995**, 99(2-3): S. 187-199.
219. Bergaya, F.; van Damme, H.: *Luminescence of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions adsorbed on hydrated layer-lattice silicate surfaces*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics **1983**, 79: S. 505-518.
220. Rabung, T.; Stumpf, T.; Geckeis, H.; Klenze, R.; Kim, J.I.: *Sorption of Am(III) and Eu(III) onto gamma-alumina: experiment and modelling*. Radiochimica Acta **2000**, 88(9-11): S. 711-716.
221. Catalette, H.; Dumonceau, J.; Ollar, P.: *Sorption of cesium, barium and europium on magnetite*. Journal of Contaminant Hydrology **1998**, 35(1-3): S. 151-159.
222. Fairhurst, A.J.; Warwick, P.: *The influence of humic acid on europium-mineral interactions*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects **1998**, 145(1-3): S. 229-234.
223. Rabung, T.; Geckeis, H.; Kim, J.I.; Beck, H.P.: *Sorption of Eu(III) on a natural hematite: Application of a surface complexation model*. Journal of Colloid and Interface Science **1998**, 208(1): S. 153-161.
224. Rabung, T.; Geckeis, H.; Kim, J.I.; Beck, H.P.: *The influence of anionic ligands on the sorption behaviour of Eu(III) on natural hematite*. Radiochimica Acta **1998**, 82: S. 243-248.
225. Sakuragi, T.; Sato, S.; Kozaki, T.; Mitsugashira, T.; Hara, P.; Suzuki, Y.: *Am(III) and Eu(III) uptake on hematite in the presence of humic acid*. Radiochimica Acta **2004**, 92(9-11): S. 697-702.
226. Zavarin, M.; Roberts, S.K.; Hakem, N.; Sawvel, A.M.; Kersting, A.B.: *Eu(III), Sm(III), Np(V), Pu(V), and Pu(IV) sorption to calcite*. Radiochimica Acta **2005**, 93(2): S. 93-102.
227. Piriou, B.; Fedoroff, M.; Jeanjean, J.; Bercis, L.: *Characterization of the sorption of europium(III) on calcite by site-selective and time-resolved luminescence spectroscopy*. Journal of Colloid and Interface Science **1997**, 194(2): S. 440-447.
228. Wang, L.; Maes, A.; De Canniere, P.; van der Lee, J.: *Sorption of europium on illite (Silver Hill Montana)*. Radiochimica Acta **1998**, 82: S. 233-237.
229. Stumpf, T.; Bauer, A.; Coppin, F.; Fanghänel, T.; Kim, J.I.: *Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite*. Radiochimica Acta **2002**, 90(6): S. 345-349.

230. Bradbury, M.H.; Baeyens, B.: *Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2005**, 69(4): S. 875-892.
231. Rabung, T.; Pierret, M.C.; Bauer, A.; Geckeis, H.; Bradbury, M.H.; Baeyens, B.: *Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part I: Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2005**, 69(23): S. 5393-5402.
232. Samadfam, M.; Sato, S.; Ohashi, H.: *Effects of humic acid on the sorption of Eu(III) onto kaolinite*. *Radiochimica Acta* **1998**, 82: S. 361-365.
233. Wang, X.K.; Du, J.Z.; Tao, Z.Y.; Li, Z.H.: *Evaluation of Eu(III) migration in compacted bentonite*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2004**, 260(1): S. 69-73.
234. Bauer, A.; Rabung, T.; Claret, F.; Schäfer, T.; Buckau, G.; Fanghänel, T.: *Influence of temperature on sorption of europium onto smectite: The role of organic contaminants*. *Applied Clay Science* **2005**, 30(1): S. 1-10.
235. Kowal-Fouchard, A.; Drot, R.; Simoni, E.; Marmier, N.; Fromage, F.; Ehrhardt, J.J.: *Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite*. *New Journal of Chemistry* **2004**, 28(7): S. 864-869.
236. Takahashi, Y.; Minai, Y.; Kimura, T.; Tominaga, T.: *Adsorption of europium(III) and americium(III) on kaolinite and montmorillonite in the presence of humic acid*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1998**, 234(1-2): S. 277-282.
237. Takahashi, Y.; Kimura, T.; Kato, Y.; Minai, Y.: *Speciation of europium(III) sorbed on a montmorillonite surface in the presence of polycarboxylic acid by laser-induced fluorescence spectroscopy*. *Environmental Science & Technology* **1999**, 33(22): S. 4016-4021.
238. Fairhurst, A.J.; Warwick, P.; Richardson, S.: *The effect of pH on europium-mineral interactions in the presence of humic-acid*. *Radiochimica Acta* **1995**, 69(2): S. 103-111.
239. Okada, T.; Ehara, Y.; Ogawa, M.: *Adsorption of Eu<sup>3+</sup> to smectites and fluoro-tetrasilicic mica*. *Clays and Clay Minerals* **2007**, 55(4): S. 348-353.
240. Stumpf, T.: *Wechselwirkung von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden mit der Wasser/Mineralphasen Grenzfläche*. Habilitation, Fakultät für Chemie und Geowissenschaften, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2007**; 155 S.
241. Curti, E.; Kulik, D.A.; Tits, J.: *Solid solutions of trace Eu(III) in calcite: Thermodynamic evaluation of experimental data over a wide range of pH and pCO<sub>2</sub>*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2005**, 69(7): S. 1721-1737.
242. Lakshatanov, L.Z.; Stipp, S.L.S.: *Experimental study of europium(III) coprecipitation with calcite*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2004**, 68(4): S. 819-827.
243. Stumpf, T.; Curtius, H.; Walther, C.; Dardenne, K.; Ufer, K.; Fanghänel, T.: *Incorporation of Eu(III) into hydrotalcite: A TR-LFS and EXAFS study*. *Environmental Science & Technology* **2007**, 41(9): S. 3186-3191.
244. Marques Fernandes, M.; Schmidt, M.; Stumpf, T.; Walther, C.; Bosbach, D.; Klenze, R.; Fanghänel, T.: *Site-selective time-resolved laser fluorescence spectroscopy of Eu<sup>3+</sup> doped calcite*. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 321: S. 323-331.
245. Glaus, M.A.; Baeyens, B.; Lauber, M.; Rabung, T.; van Loon, L.R.: *Influence of water-extractable organic matter from Opalinus Clay on the sorption and speciation of Ni(II), Eu(III) and Th(IV)*. *Applied Geochemistry* **2005**, 20(2): S. 443-451.

246. Glaus, M.A.; Baeyens, B.; Lauber, M.; Rabung, T.; van Loon, L.R.: *Water-extractable organic matter from Opalinus Clay: Effect on sorption and speciation of Ni(II), Eu(III) and Th(IV)*. Paul Scherrer Institut, PSI-Bericht 01-14, Villigen, **2001**; 44 S.
247. Prikryl, J.D.; Jain, A.; Turner, D.R.; Pabalan, R.T.: *Uranium(VI) sorption behavior on silicate mineral mixtures*. Journal of Contaminant Hydrology **2001**, 47(2-4): S. 241-253.
248. Sylwester, E.R.; Hudson, E.A.; Allen, P.G.: *The structure of uranium(VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2000**, 64(14): S. 2431-2438.
249. Gabriel, U.; Charlet, L.; Schlapfer, C.W.; Vial, J.C.; Brachmann, A.; Geipel, G.: *Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*. Journal of Colloid and Interface Science **2001**, 239(2): S. 358-368.
250. Elzinga, E.J.; Tait, C.D.; Reeder, R.J.; Rector, K.D.; Donohoe, R.J.; Morris, D.E.: *Spectroscopic investigation of U(VI) sorption at the calcite-water interface*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2004**, 68(11): S. 2437-2448.
251. Elzinga, E.J.; Tait, C.D.; Reeder, R.J.; Rector, K.D.; Donohoe, R.J.; Morris, D.E.: *Spectroscopic characterization of U(VI) sorption at the calcite-water interface*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society **2003**, 226: S. U600-U600.
252. Reeder, R.J.; Nugent, M.; Tait, C.D.; Morris, D.E.; Heald, S.M.; Beck, K.M.; Hess, W.P.; Lanzirotti, A.: *Coprecipitation of uranium(VI) with calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2001**, 65(20): S. 3491-3503.
253. Zheng, Z.P.; Tokunaga, T.K.; Wan, J.M.: *Influence of calcium carbonate on U(VI) sorption to soils*. Environmental Science & Technology **2003**, 37(24): S. 5603-5608.
254. Rihs, S.; Sturchio, N.C.; Orlandini, K.; Cheng, L.W.; Teng, H.; Fenter, P.; Bedzyk, M.J.: *Interaction of uranyl with calcite in the presence of EDTA*. Environmental Science & Technology **2004**, 38(19): S. 5078-5086.
255. Reeder, R.J.; Nugent, M.; Lambie, G.M.; Tait, C.D.; Morris, D.E.: *Uranyl incorporation into calcite and aragonite: XAFS and luminescence studies*. Environmental Science & Technology **2000**, 34(4): S. 638-644.
256. Reeder, R.J.; Elzinga, E.J.; Tait, C.D.; Rector, K.D.; Donohoe, R.J.; Morris, D.E.: *Site-specific incorporation of uranyl carbonate species at the calcite surface*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2004**, 68(23): S. 4799-4808.
257. Kelly, S.D.; Rasbury, E.T.; Chattopadhyay, S.; Kropf, A.J.; Kemner, K.M.: *Evidence of a stable uranyl site in ancient organic-rich calcite*. Environmental Science & Technology **2006**, 40(7): S. 2262-2268.
258. Kelly, S.D.; Newville, M.G.; Cheng, L.; Kemner, K.M.; Sutton, S.R.; Fenter, P.; Sturchio, N.C.; Spotl, C.: *Uranyl incorporation in natural calcite*. Environmental Science & Technology **2003**, 37(7): S. 1284-1287.
259. Chardon, E.S.; Bosbach, D.; Bryan, N.D.; Lyon, I.C.; Marquardt, C.; Romer, J.; Schild, D.; Vaughan, D.J.; Wincott, P.L.; Wogelius, R.A.; Livens, F.R.: *Reactions of the feldspar surface with metal ions: Sorption of Pb(II), U(VI) and Np(V), and surface analytical studies of reaction with Pb(II) and U(VI)*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2008**, 72: S. 288-297.
260. Walter, M.; Arnold, T.; Geipel, G.; Scheinost, A.; Bernhard, G.: *An EXAFS and TRLFs investigation on uranium(VI) sorption to pristine and leached albite surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science **2005**, 282(2): S. 293-305.
261. Bargar, J.R.; Reitmeier, R.; Lenhart, J.J.; Davis, J.A.: *Characterization of U(VI)-carbonate ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2000**, 64(16): S. 2737-2749.

262. Bargar, J.R.; Reitmeyer, R.; Davis, J.A.: *Spectroscopic confirmation of uranium(VI)-carbonato adsorption complexes on hematite*. Environmental Science & Technology **1999**, 33(14): S. 2481-2484.
263. Lenhart, J.J.; Honeyman, B.D.: *Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **1999**, 63(19-20): S. 2891-2901.
264. Murphy, R.J.; Lenhart, J.J.; Honeyman, B.D.: *The sorption of thorium(IV) and uranium(VI) to hematite in the presence of natural organic matter*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects **1999**, 157(1-3): S. 47-62.
265. Catalano, J.G.; Trainor, T.P.; Eng, P.J.; Waychunas, G.A.; Brown, G.E.: *CTR diffraction and grazing-incidence EXAFS study of U(VI) adsorption onto alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1102) surfaces*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2005**, 69(14): S. 3555-3572.
266. Sherman, D.M.; Peacock, C.L.; Hubbard, C.G.: *Surface complexation of U(VI) on goethite (alpha-FeOOH)*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2008**, 72: S. 298-310.
267. Giammar, D.: *Geochemistry of uranium at mineral-water interfaces: Rates of sorption-desorption and dissolution-precipitation reactions*. Dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, California, **2001**; (277) S.
268. Missana, T.; Garcia-Gutierrez, M.; Maffiotte, C.: *Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite (vol 260, pg 291, 2003)*. Journal of Colloid and Interface Science **2005**, 283(2): S. 620-620.
269. Missana, T.; Garcia-Gutierrez, M.; Maffiotte, C.: *Experimental and modeling study of the uranium(VI) sorption on goethite*. Journal of Colloid and Interface Science **2003**, 260(2): S. 291-301.
270. Walter, M.; Arnold, T.; Reich, T.; Bernhard, G.: *Sorption of uranium(VI) onto ferric oxides in sulfate-rich acid waters*. Environmental Science & Technology **2003**, 37(13): S. 2898-2904.
271. Gabriel, U.; Gaudet, J.P.; Spadini, L.; Charlet, L.: *Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study*. Chemical Geology **1998**, 151(1-4): S. 107-128.
272. Payne, T.E.: *Uranium(VI) interactions with mineral surfaces: Controlling factors and surface complexation modelling*. Dissertation, School of Civil and Environmental Engineering, University of New South Wales, **1999**; 332 S.
273. Payne, T.E.; Davis, J.A.; Waite, T.D.: *Uranium adsorption on ferrihydrite - Effects of phosphate and humic acid*. Radiochimica Acta **1996**, 74: S. 239-243.
274. Payne, T.E.; Davis, J.A.; Waite, T.D.: *Uranium retention by weathered schists - the role of iron minerals*. Radiochimica Acta **1994**, 66/67: S. 297-303.
275. Reich, T.; Moll, H.; Arnold, T.; Denecke, M.A.; Hennig, C.; Geipel, G.; Bernhard, G.; Nitsche, H.; Allen, P.G.; Bucher, J.J.; Edelstein, N.M.; Shuh, D.K.: *An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **1998**, 96(1-3): S. 237-243.
276. Waite, T.D.; Davis, J.A.; Payne, T.E.; Waychunas, G.A.; Xu, N.: *Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite - Application of a surface complexation model*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **1994**, 58(24): S. 5465-5478.
277. Chang, H.S.; Korshin, G.V.; Wang, Z.M.; Zachara, J.M.: *Adsorption of uranyl on gibbsite: A time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy study*. Environmental Science & Technology **2006**, 40(4): S. 1244-1249.
278. Baumann, N.; Brendler, V.; Arnold, T.; Geipel, G.; Bernhard, G.: *Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. Journal of Colloid and Interface Science **2005**, 290(2): S. 318-324.

279. Alliot, C.; Vitorge, P.; Bion, L.; Mercier, F.: *Effect of aqueous acetic, oxalic and carbonic acids on the adsorption of uranium(VI) onto alpha-alumina*. New Journal of Chemistry **2005**, 29(11): S. 1409-1415.
280. Prikryl, J.D.; Pabalan, R.T.; Turner, D.R.; Leslie, B.W.: *Uranium sorption on alpha-alumina - Effects of pH and surface-area solution-volume ratio*. Radiochimica Acta **1994**, 66-7: S. 291-296.
281. Choi, J.; Park, J.W.: *Competitive adsorption of heavy metals and uranium on soil constituents and microorganism*. Geosciences Journal **2005**, 9(1): S. 53-61.
282. McKinley, J.P.; Zachara, J.M.; Smith, S.C.; Turner, G.D.: *The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite*. Clays and Clay Minerals **1995**, 43(5): S. 586-598.
283. Křepelová, A.; Reich, T.; Sachs, S.; Drebert, J.; Bernhard, G.: *Structural characterization of U(VI) surface complexes on kaolinite in the presence of humic acid using EXAFS spectroscopy*. Journal of Colloid and Interface Science **2008**, 319: S. 40-47.
284. Křepelová, A.; Brendler, V.; Sachs, S.; Baumann, N.; Bernhard, G.: *U(VI)-kaolinite surface complexation in absence and presence of humic acid studied by TRLS*. Environmental Science & Technology **2007**, 41(17): S. 6142-6147.
285. Kowal-Fouchard, A.: *Etude des mecanismes de retention des ions U(VI) et Eu(III) sur les argiles: influence des silicates*. Dissertation, UFR scientifique d'Orsay, Université Paris XI, Paris, **2002**; 330 S.
286. Hyun, S.P.; Cho, Y.H.; Hahn, P.S.; Kim, S.J.: *Sorption mechanism of U(VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **2001**, 250(1): S. 55-62.
287. Akçay, H.: *Aqueous speciation and pH effect on the sorption behavior of uranium by montmorillonite*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **1998**, 237(1-2): S. 133-137.
288. Hennig, C.; Reich, T.; Dähn, R.; Scheidegger, A.M.: *Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites*. Radiochimica Acta **2002**, 90(9-11): S. 653-657.
289. Giaquinta, D.M.; Soderholm, L.; Yuchs, S.E.; Wasserman, S.R.: *The speciation of uranium in a smectite clay: Evidence for catalysed uranyl reduction*. Radiochimica Acta **1997**, 76(3): S. 113-121.
290. Křepelová, A.; Sachs, S.; Bernhard, G.: *Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid*. Radiochimica Acta **2006**, 94(12): S. 825-833.
291. Pabalan, R.T.; Turner, D.R.: *Uranium(6+) sorption on montmorillonite: Experimental and surface complexation modeling study*. Aquatic Geochemistry **1997**, 2: S. 203-226.
292. Ohnuki, T.; Yoshida, T.; Ozaki, T.; Samadfam, M.; Kozai, N.; Yubuta, K.; Mitsugashira, T.; Kasama, T.; Francis, A.J.: *Interactions of uranium with bacteria and kaolinite clay*. Chemical Geology **2005**, 220(3-4): S. 237-243.
293. Syed, H.S.: *Comparison studies adsorption of thorium and uranium on pure clay minerals and local Malaysian soil sediments*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **1999**, 241(1): S. 11-14.
294. Turner, G.D.; Zachara, J.M.; McKinley, J.P.; Smith, S.C.: *Surface-charge properties and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> adsorption of a subsurface smectite*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **1996**, 60(18): S. 3399-3414.
295. Zaidan, O.F.; Greathouse, J.A.; Pabalan, R.T.: *Monte Carlo and molecular dynamics simulation of uranyl adsorption on montmorillonite clay*. Clays and Clay Minerals **2003**, 51(4): S. 372-381.
296. Payne, T.E.; Davis, J.A.; Lumpkin, G.R.; Chisari, R.; Waite, T.D.: *Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite*. Applied Clay Science **2004**, 26(1-4): S. 151-162.

297. Greathouse, J.A.; Stellalevinsohn, H.R.; Denecke, M.A.; Bauer, A.; Pabalan, R.T.: *Uranyl surface complexes in a mixed-charge montmorillonite: Monte Carlo computer simulation and polarized XAFS results*. Clays and Clay Minerals **2005**, 53(3): S. 278-286.
298. Greathouse, J.A.; Cygan, R.T.: *Water structure and aqueous uranyl(VI) adsorption equilibria onto external surfaces of beidellite, montmorillonite, and pyrophyllite: Results from molecular simulations*. Environmental Science & Technology **2006**, 40(12): S. 3865-3871.
299. Greathouse, J.A.; Cygan, R.T.: *Molecular dynamics simulation of uranyl(VI) adsorption equilibria onto an external montmorillonite surface*. Physical Chemistry Chemical Physics **2005**, 7(20): S. 3580-3586.
300. Chisholm-Brause, C.J.; Berg, J.M.; Little, K.M.; Matzner, R.A.; Morris, D.E.: *Uranyl sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modeling*. Journal of Colloid and Interface Science **2004**, 277(2): S. 366-382.
301. Chisholm-Brause, C.; Conradson, S.D.; Buscher, C.T.; Eller, P.G.; Morris, D.E.: *Speciation of uranyl sorbed at multiple binding-sites on montmorillonite*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **1994**, 58(17): S. 3625-3631.
302. Wang, Z.M.; Zachara, J.M.; Gassman, P.L.; Liu, C.X.; Qafoku, O.; Yantasee, W.; Catalan, J.G.: *Fluorescence spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford sediment*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2005**, 69(6): S. 1391-1403.
303. Barnett, M.O.; Jardine, P.M.; Brooks, S.C.: *U(VI) adsorption to heterogeneous subsurface media: Application of a surface complexation model*. Environmental Science & Technology **2002**, 36(5): S. 937-942.
304. Wang, Z.M.; Zachara, J.M.; McKinley, J.P.; Smith, S.C.: *Cryogenic laser induced U(VI) fluorescence studies of a U(VI) substituted natural calcite: Implications to U(VI) speciation in contaminated Hanford sediments*. Environmental Science & Technology **2005**, 39(8): S. 2651-2659.
305. Davis, J.A.; Meece, D.E.; Kohler, M.; Curtis, G.P.: *Approaches to surface complexation modeling of uranium(VI) adsorption on aquifer sediments*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **2004**, 68(18): S. 3621-3641.
306. Crançon, P.; van der Lee, J.: *Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils*. Radiochimica Acta **2003**, 91(11): S. 673-679.
307. Echevarria, G.; Sheppard, M.I.; Morel, J.: *Effect of pH on the sorption of uranium in soils*. Journal of Environmental Radioactivity **2001**, 53(2): S. 257-264.
308. Dong, W.M.; Ball, W.P.; Liu, C.X.; Wang, Z.M.; Stone, A.T.; Bai, J.; Zachara, J.M.: *Influence of calcite and dissolved calcium on uranium(VI) sorption to a Hanford subsurface sediment*. Environmental Science & Technology **2005**, 39(20): S. 7949-7955.
309. Koroleva, M.: *Basic studies for the incorporation of uranium in sediments*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2005**; 73 S.
310. Kaplan, D.I.; Gervais, T.L.; Krupka, K.M.: *Uranium(VI) sorption to sediments under high pH and ionic strength conditions*. Radiochimica Acta **1998**, 80(4): S. 201-211.
311. Payne, T.E.; Davis, J.A.; Ochs, M.; Olin, M.; Tweed, C.J.: *Uranium adsorption on weathered schist - intercomparison of modelling approaches*. Radiochimica Acta **2004**, 92(9-11): S. 651-661.
312. Ticknor, K.V.: *Uranium sorption on geological materials*. Radiochimica Acta **1994**, 64(3-4): S. 229-236.
313. Waite, T.D.; Davis, J.A.; Fenton, B.R.; Payne, T.E.: *Approaches to modelling uranium(VI) adsorption on natural mineral assemblages*. Radiochimica Acta **2000**, 88(9-11): S. 687-693.

314. Beneš, P.; Kratzer, K.; Vlčková, Š.; Šebestová, E.: *Adsorption of uranium on clay and the effect of humic substances*. Radiochimica Acta **1998**, 82: S. 367-373.
315. Delécaut, G.: *The geochemical behaviour of uranium in the Boom Clay*. Dissertation, Faculté des Sciences, Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Université catholique de Louvain, **2004**, 169 S.
316. Schmeide, K.; Pompe, S.; Bubner, M.; Heise, K.H.; Bernhard, G.; Nitsche, H.: *Uranium(VI) sorption onto phyllite and selected minerals in the presence of humic acid*. Radiochimica Acta **2000**, 88(9-11): S. 723-728.
317. Baik, M.H.; Hyun, S.P.; Cho, W.J.; Hahn, P.S.: *Contribution of minerals to the sorption of U(VI) on granite*. Radiochimica Acta **2004**, 92(9-11): S. 663-669.
318. Jablonski, A.A.: *Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren*. Zeitschrift für Physik **1935**, 94: S. 38-46.
319. Carnall, W.T.; Rajnak, K.: *Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. II. Cm<sup>3+</sup>*. The Journal of Chemical Physics **1975**, 63(8): S. 3510-3514.
320. Beitz, J.V.; Jursich, G.; Sullivan, J.C.: *Fluorescence studies of Am<sup>3+</sup> in aqueous solution*. Rare Earth, Hrsg. H.B. Silber; L.R. Morss; L.E. Delony. **1989**, Lausanne: Elsevier Sequoia; 301 S.
321. Nugent, L.J.; Baybarz, R.D.; Burnett, J.L.: *Electron-transfer spectra and the II-III oxidation potentials of some lanthanide and actinide halides in solution*. Journal Phys. Chem. **1969**, 73: S. 1177-1178.
322. Carnall, W.T.; Beitz, J.V.; Crosswhite, H.: *Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. III. Bk<sup>3+</sup>*. Journal Chem. Phys. **1984**, 80: S. 2301-2308.
323. Beitz, J.V.; Wester, D.W.; Williams, C.W.: *5f state interaction with inner coordination sphere ligands: Es<sup>3+</sup> ion fluorescence in aqueous and organic phases*. 16<sup>th</sup> Rare Earth Research Conference, **1983** in Tallahassee, Florida: Chemistry Division Argonne National Laboratory; 14 S.
324. Beitz, J.V.; Hessler, J.P.: *Oxidation state specific detection of transuranic ions in solution*. Nuclear Technology **1981**, 51: S. 169-177.
325. Beitz, J.V.: *f-state luminescence of trivalent lanthanide and actinide ions in solution*. Journal of Alloys and Compounds **1994**, 207/208: S. 41-50.
326. Decambox, P.; Mauchien, P.; Moulin, C.: *Direct trace determination of curium by laser-induced time-resolved spectrofluorometry*. Radiochimica Acta **1989**, 48: S. 23-28.
327. Yamada, S.; Kano, K.; Ogawa, T.: *Time discrimination in the laser fluorimetry and ultratrace determination of europium(III) and samarium(III) with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione*. Anal. Chim. Acta **1982**, 134: S. 21-29.
328. Marcantonatos, M.D.; Deschaux, M.; Vuilleumier, J.J.: *Interactions of Eu<sup>3+</sup>(aq) <sup>7</sup>F, <sup>5</sup>D<sub>1</sub> and <sup>5</sup>D<sub>0</sub> levels with nitrate and inner-sphere (EuNO<sub>3</sub><sup>2+</sup>)<sup>\*</sup> exciplex formation*. Chemical Physics Letters **1981**, 82: S. 36-43.
329. Winston, H.; Marsh, O.J.; Suzuki, C.K.; Telk, C.L.: *Fluorescence of europium thenoyltrifluoroacetate. I. Evaluation of laser threshold parameters*. Journal Chem. Phys. **1963**, 39/2: S. 267-270.
330. Carnall, W.T.: *The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution*. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Hrsg. K.A. Gschneidner, Jr.; L. Eyring. **1979**, North-Holland Publishing Company: Amsterdam, London, New York, Tokyo; S. 171-207.
331. Yusov, A.B.: *Radioluminescence of curium(III) and the lanthanoids in aqueous solution*. Sov. Radiochem. **19**(/), 29: S. 114-.
332. Crosswhite, H.M.; Crosswhite, H.; Carnall, W.T.; Paszek, A.P.: *Spectrum analysis of U<sup>3+</sup>: LaCl<sub>3</sub>*. Journal Chem. Phys. **1980**, 72: S. 5103-5117.

333. Carnall, W.T.; Crosswhite, H.M.: *Optical spectra and electronic structure of actinide ions in compounds and in solution*. Argonne National Laboratory, USA, ANL-84/90, Argonne, Illinois, **1985**; 144 S.
334. Edelstein, N.M.; Klenze, R.; Fanghänel, T.; Hubert, S.: *Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation*. Coordination Chemistry Reviews **2006**, 250(7-8): S. 948-973.
335. Kim, J.I.; Klenze, R.; Wimmer, H.: *Fluorescence spectroscopy of curium(III) and application*. European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry **1991**, 28: S. 347-356.
336. Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*. 3. Aufl., Hrsg. A. Höpfer. **2001**, Weinheim, New York, Chichester: Wiley-VCH; 1106 S.
337. Carnall, W.T.: *A systematic analysis of the spectra of trivalent actinide chlorides in  $D_{3h}$  site symmetry*. Argonne National Laboratory, ANL-89/39, Argonne, Illinois, **1989**; 284 S.
338. Carnall, W.T.; Goodman, G.L.; Rajnak, K.; Rana, R.S.: *A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $LaF_3$* . Argonne National Laboratory, ANL-88/8, Argonne, Illinois, **1988**; 145 S.
339. Beitz, J.V.: *Laser-induced fluorescence studies of  $Cm^{3+}$  complexes in solution*. Radiochimica Acta **1991**, 52/53: S. 35-39.
340. Horrocks, W.D.; Sudnick, D.R.: *Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules*. Journal of the American Chemical Society **1979**, 101(2): S. 334-339.
341. Billard, I.: *Lanthanide and actinide solution chemistry as studied by time-resolved emission spectroscopy*. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Hrsg. K.A. Gschneidner, Jr.; J.-C.G. Bünzli; V.K. Pecharsky. **2003**, Elsevier Science B. V.; S. 465-514.
342. Wedler, G.: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 4. Aufl. **1997**, Weinheim: Wiley-VCH; 1070 S.
343. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3. Aufl., Hrsg. J.R. Lakowicz. **2006**, Singapore: Springer-Verlag GmbH; 954 S.
344. Förster, T.: *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. Annalen der Physik **1948**, 437(1-2): S. 55-57.
345. Stryer, L.: *Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler*. Ann. Rev. Biochem. **1978**, 47: S. 819-846.
346. Steinberg, I.Z.: *Long-range nonradiative transfer of electronic excitation energy in proteins and polypeptides*. Ann. Rev. Biochem. **1971**, 40: S. 83-114.
347. Saito, T.; Nagasaki, S.; Tanaka, S.: *Evaluation of the complexation behavior between humic acid and  $UO_2^{2+}$  with fluorescence spectroscopy and its mixture analysis*. Radiochimica Acta **2002**, 90(1): S. 27-33.
348. Beitz, J.V.; Bowers, D.L.; Doxtader, M.M.; Maroni, V.A.; Reed, D.T.: *Detection and speciation of trans-uranium elements in synthetic groundwater via pulsed-laser excitation*. Radiochimica Acta **1988**, 44-45: S. 87-93.
349. Kimura, T.; Choppin, G.R.: *Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III)*. Journal of Alloys and Compounds **1994**, 213: S. 313-317.
350. Lindqvist-Reis, P.; Klenze, R.; Schubert, G.; Fanghänel, T.: *Hydration of  $Cm^{3+}$  in aqueous solution from 20 to 200 degrees C. A time-resolved laser fluorescence spectroscopy study*. Journal of Physical Chemistry B **2005**, 109(7): S. 3077-3083.

351. Klenze, R.; Kim, J.I.; Wimmer, H.: *Speciation of aquatic actinide ions by pulsed laser spectroscopy*. Radiochimica Acta **1991**, 52/53: S. 97-103.
352. Judd, B.R.: *Optical absorption intensities of rare-earth ions*. Physical Review **1962**, 127(3): S. 750-761.
353. Ofelt, G.S.: *Intensities of crystal spectra of rare earth ions*. Journal Chem. Phys. **1962**, 37: S. 511-.
354. Haas, Y.; Stein, G.: *Pathways of radiative and radiationless transitions in europium(III) solutions: role of solvents and anions*. Journal Phys. Chem. **1971**, 75(24): S. 3668-3677.
355. Kimura, T.; Choppin, G.R.; Kato, Y.; Yoshida, Z.: *Determination of the hydration number of Cm(III) in various aqueous solutions*. Radiochimica Acta **1996**, 72(2): S. 61-64.
356. Kimura, T.; Nagaishi, R.; Kato, Y.; Yoshida, Z.: *Luminescence study on solvation of americium(III), curium(III) and several lanthanide(III) ions in nonaqueous and binary mixed solvents*. Radiochimica Acta **2001**, 89(3): S. 125-130.
357. Stumpf, T.; Bauer, A.; Coppin, F.; Kim, J.I.: *Time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the sorption of Cm(III) onto smectite and kaolinite*. Environmental Science & Technology **2001**, 35(18): S. 3691-3694.
358. Stumpf, T.; Rabung, T.; Klenze, R.; Geckeis, H.; Kim, J.I.: *Spectroscopic study of Cm(III) sorption onto gamma-alumina*. Journal of Colloid and Interface Science **2001**, 238(1): S. 219-224.
359. Geckeis, H.; Klenze, R.; Kim, J.I.: *Solid-water interface reactions of actinides and homologues: Sorption onto mineral surfaces*. Radiochimica Acta **1999**, 87: S. 13-21.
360. Chung, K.H.; Klenze, R.; Park, K.K.; Paviet-Hartmann, P.; Kim, J.I.: *A study of the surface sorption process of Cm(III) on silica by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (I)*. Radiochimica Acta **1998**, 82: S. 215-219.
361. Panak, P.J.; Kim, M.A.; Klenze, R.; Kim, J.I.; Fanghänel, T.: *Complexation of Cm(III) with aqueous silicic acid*. Radiochimica Acta **2005**, 93(3): S. 133-139.
362. Stumpf, S.: *Spektroskopische Untersuchungen zu Sorptionsmechanismen von dreiwertigen Actiniden an Feldspäten, Quarz und Ferrihydrit*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, **2004**; 161 S.
363. Pieper, H.: *Kristallchemischer Einbau trivalenter f-Elemente in trioktaedrische Smectite*. Dissertation, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, Universität Karlsruhe, **2005**; 85 S.
364. Rabung, T.; Schild, D.; Geckeis, H.; Klenze, R.; Fanghänel, T.: *Cm(III) sorption onto sapphire (alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystals*. Journal of Physical Chemistry B **2004**, 108(44): S. 17160-17165.
365. Arisaka, M.; Kimura, T.; Nagaishi, R.; Yoshida, Z.: *Curium(III) species and the coordination states in concentrated LiCl-aqueous solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*. Journal of Alloys and Compounds **2006**, 408: S. 1307-1311.
366. Kropp, J.L.; Windsor, M.W.: *Enhancement of fluorescence yield of rare-earth ions by heavy water*. The Journal of Chemical Physics **1963**, 39: S. 2769-2770.
367. Arakawa, T.; Akamine, M.: *Determination of transition metal ions based on quenching of the rare earth luminescence*. Sensors and Actuators B-Chemical **2003**, 91(1-3): S. 252-255.
368. Hill, C.O.; Lin, S.H.: *Quenching of phosphorescence by paramagnetic molecules in rigid media. II. Quenching of perdeuterated naphthalene by Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup>*. Journal Chem. Phys. **1970**, 53: S. 608-612.

369. Tertre, E.; Berger, G.; Simoni, E.; Castet, S.; Giffaut, E.; Loubet, M.; Catalette, H.: *Europium retention onto clay minerals from 25 to 150°C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2006**, 70(18): S. 4563-4578.
370. Claret, F.; Schäfer, T.; Rabung, T.; Wolf, M.; Bauer, A.; Buckau, G.: *Differences in properties and Cm(III) complexation behavior of isolated humic and fulvic acid derived from Opalinus clay and Callovo-Oxfordian argillite*. *Applied Geochemistry* **2005**, 20(6): S. 1158-1168.
371. Takahashi, Y.; Kimura, T.; Minai, Y.: *Direct observation of Cm(III)-fulvate species on fulvic acid-montmorillonite hybrid by laser-induced fluorescence spectroscopy*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2002**, 66(1): S. 1-12.
372. Stumpf, S.; Stumpf, T.; Walther, C.; Bosbach, D.; Fanghänel, T.: *Sorption of Cm(III) onto different feldspar surfaces: a TRLFS study*. *Radiochimica Acta* **2006**, 94(5): S. 243-248.
373. Wang, Z.; Felmy, A.R.; Xia, Y.X.; Mason, M.J.: *A fluorescence spectroscopic study on the speciation of Cm(III) and Eu(III) in the presence of organic chelates in highly basic solutions*. *Radiochimica Acta* **2003**, 91(6): S. 329-337.
374. Wang, Z.M.; Felmy, A.R.; Xia, Y.X.; Buck, E.C.: *Observation of aqueous Cm(III)/Eu(III) and  $UO_2^{2+}$  nanoparticles at concentrations approaching solubility limit by laser-induced fluorescence spectroscopy*. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 418(1-2): S. 166-170.
375. Stumpf, S.; Stumpf, T.; Fanghänel, T.; Klenze, R.; Bernhard, G.; Kim, J.I.: *The effect of Fe on the Cm(III) fluorescence emission: Investigations of quenching processes by TRLFS*. **unpubl.**: S. 15.
376. McMaster, W.H.; Kerr Del Grande, N.; Mallett, J.H.; Hubbell, J.H.: *Compilation of X-ray cross sections*. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-50174 Section II Revision I, **1969**; 181 S.
377. Newville, M.: *Fundamentals of XAFS*. University of Chicago, Revision 1.6, Chicago, **2004**; 41 S.
378. NAGRA: *Projekt Opalinuston - Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse, Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle*. Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, NTB 02-03, Wettingen/Schweiz, **2002**; 659 S.
379. Marschall, P.; Horseman, S.; Gimmi, T.: *Characterisation of gas transport properties of the Opalinus clay, a potential host rock formation for radioactive waste disposal*. *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole* **2005**, 60(1): S. 121-139.
380. HSK: *Gutachten zum Entsorgungsnachweis der NAGRA für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle (Projekt Opalinuston)*. Hauptabteilung für die Sicherheit der Kernanlagen, HSK 35/99, Würenlingen, **2005**; 268 S.
381. Schäfer, T.; Claret, F.; Bauer, A.; Griffault, L.; Ferrage, E.; Lanson, B.: *Natural organic matter (NOM)-clay association and impact on Callovo-Oxfordian clay stability in high alkaline Solution: Spectromicroscopic evidence*. *Journal De Physique IV* **2003**, 104: S. 413-416.
382. Claret, F.; Bauer, A.; Schäfer, T.; Griffault, L.; Lanson, B.: *Experimental investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: A case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France)*. *Clays and Clay Minerals* **2002**, 50(5): S. 633-646.
383. Griffault, L.: *Référentiel géologique du site de l'Est*. ANDRA Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, A RP ADS 99-005, Chatenay-Malabry, **1999**; S.
384. Gaucher, E.; Robelin, C.; Matray, J.M.; Negral, G.; Gros, Y.; Heitz, J.F.; Vinsot, A.; Rebours, H.; Casagnabere, A.; Bouchet, A.: *ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling*. *Physics and Chemistry of the Earth* **2004**, 29(1): S. 55-77.

385. Taubald, H.; Bauer, A.; Schäfer, T.; Geckeis, H.; Satir, M.; Kim, J.I.: *Experimental investigation of the effect of high-pH solutions on the Opalinus Shale and the Hammerschmiede Smectite*. Clay Minerals **2000**, 35(3): S. 515-524.
386. ANDRA: *Dossier 2005 Synthèse Argile - Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse*. ANDRA Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, Châtenay-Malabry, **2005**; 240. Available from: <ww.andra.fr> S.
387. Gaucher, E.C.; Blanc, P.; Bardot, F.; Braibant, G.; Buschaert, S.; Crouzet, C.; Gautier, A.; Girard, J.P.; Jacquot, E.; Lassin, A.; Negrel, G.; Tournassat, C.; Vinsot, A.; Altmann, S.: *Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale*. Comptes Rendus Geoscience **2006**, 338(12-13): S. 917-930.
388. Motellier, S.; Ly, J.; Gorgeon, L.; Charles, Y.; Hainos, D.; Meier, P.; Page, J.: *Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation*. Applied Geochemistry **2003**, 18(10): S. 1517-1530.
389. Bouchet, A.; Rassineux, F.: *Echantillons d'argiles du forage EST104: Etude mineralogique approfondie*. ANDRA Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, DR-P-0ERM-98-007A, Châtenay-Malabry, **1997**; 107 S.
390. Ramírez, S.; Vieillard, P.; Bouchet, A.; Cassagnabère, A.; Meunier, A.; Jacquot, E.: *Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study*. Applied Geochemistry **2005**, 20(1): S. 89-99.
391. Jacquot, E.: *Composition des eaux interstitielles des argilites du Callovo-Oxfordien non perturbées*. ANDRA Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, Rapport ANDRA No. D NT ASTR 02-041, Châtenay-Malabry, **2002**; 13 S.
392. Luckscheiter, B.; Kienzler, B.; Bosbach, D.: *Literaturstudie zum Korrosionsverhalten von HAW-Gläsern in Ton: Tongestein und Versatz-Material*. Institut für Nukleare Entsorgung, FZK 7068, Karlsruhe, **2004**; 57 S.
393. Claret, F.: *Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses: Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation*. These de Doctorat, Laboratoire de Géophysique interne et Tectonophysique, Université Joseph Fourier, Grenoble, **2001**; 160 S.
394. Claret, F.; Sakharov, B.A.; Drits, V.A.; Velde, B.; Meunier, A.; Griffault, L.; Lanson, B.: *Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution*. Clays and Clay Minerals **2004**, 52(5): S. 515-532.
395. PSI (2000): *Analyseprotokolle zur chemischen und mineralogischen Zusammensetzung, Kationenaustauschkapazität und BET-Oberfläche der Tone SW $\gamma$ -1, STx-1, Milos und IdP-2*. Paul Scherrer Institut
396. Baeyens, B.; Bradbury, M.H.: *A quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Namontmorillonite. Part I: Physico-chemical characterisation and titration measurements*. NTB-95-04, **1995**; 64 S.
397. Baeyens, B.; Bradbury, M.H.: *A quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Namontmorillonite. Part II: Sorption measurements*. NTB-95-05, **1995**; 49 S.
398. Moll, W.F.: *Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Geological origin*. Clays and Clay Minerals **2001**, 49(5): S. 374-380.
399. van Olphen, H.; Fripiat, J.J.: *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. 1. Aufl. **1979**, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press Inc.; 346 S.
400. Dontsova, K.M.; Bigham, J.M.: *Anionic polysaccharide sorption by clay minerals*. Soil Science Society of America Journal **2005**, 69: S. 1026-1035.

401. Vantelon, D.; Montarges-Pelletier, E.; Michot, L.J.; Briois, V.; Pelletier, M.; Thomas, F.: *Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe K-edge X-ray spectroscopy study*. Phys. Chem. Minerals **2003**, 30: S. 44-53.
402. Christidis, G.E.: *Geochemical correlation of bentonites from Milos Island, Aegean, Greece*. Clay Minerals **2001**, 36: S. 295-306.
403. Moore, D.M.; Reynolds, R.C.J.: *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2. Aufl. **1997**, Oxford, New York: Oxford University Press; 378 S.
404. Reinholdt, M.; Mieke-Brendle, J.; Delmotte, L.; Tuilier, M.H.; le Dred, R.; Cortes, R.; Flank, A.M.: *Fluorine route synthesis of montmorillonites containing Mg or Zn and characterization by XRD, thermal analysis, MAS NMR, and EXAFS spectroscopy*. European Journal of Inorganic Chemistry **2001**(11): S. 2831-2841.
405. Cadene, A.; Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Brendle, J.: *Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge*. Journal of Colloid and Interface Science **2005**, 285(2): S. 719-730.
406. Montavon, G.: *Characteristics of synthetic montmorillonite (E-Mail an Hartmann, E. vom 12.12.2006)*. Nantes; Persönliche Mitteilung, **2006**.
407. Baeyens, B.; Bradbury, M.H.: *Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: Effects of the index cation, electrolyte concentration and competition: Modeling*. Clays and Clay Minerals **2004**, 52(4): S. 421-431.
408. Gabis, V.: *Etude préliminaire des argiles oligocènes du Puy-en-Velay (Haute-Loire)*. Bull. Soc. Franç. Minéral. Cristallog. **1958**, 81: S. 183-185.
409. Poinssot, C.; Baeyens, B.; Bradbury, M.H.: *Experimental studies of Cs, Sr, Ni, and Eu sorption on Na-illite and the modelling of Cs sorption*. PSI-Bericht 99-06, **1999**; 61 S.
410. Huang, F.C.; Stumm, W.: *Specific adsorption of cations on hydrous gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Colloid and Interface Science **1972**, 43(2): S. 409-420.
411. Hohl, H.; Stumm, W.: *Interaction of Pb<sup>2+</sup> with hydrous Gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Colloid and Interface Science **1975**, 55(2): S. 281-288.
412. Horst, J.; Holl, W.H.: *Application of the surface complex formation model to ion exchange equilibria - Part IV: Amphoteric sorption onto gamma-aluminum oxide*. Journal of Colloid and Interface Science **1997**, 195(1): S. 250-260.
413. Kim, J.I.; Buckau, G.: *Characterization of reference and site specific humic acids (Chapter 3.3)*. TU München, RCM 0218, München, **1988**; S.
414. Samadfam, M.; Jintoku, T.; Sato, S.; Ohashi, H.; Mitsugashira, T.; Hara, M.; Suzuki, Y.: *Effects of humic acid on the sorption of Am(III) and Cm(III) on kaolinite*. Radiochimica Acta **2000**, 88(9-11): S. 717-721.
415. Marques Fernandes, M.d.S.: *Spektroskopische Untersuchungen (TRLFS und XAFS) zur Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit der Mineralphase Calcit*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2006**; 174 S.
416. Rothe, J.; Denecke, M.A.; Dardenne, K.; Fanghänel, T.: *The INE-Beamline for actinide research at ANKA*. Radiochimica Acta **2006**, 94: S. 691-696.
417. Ankudinov, A.L.; Ravel, B.; Rehr, J.J.; Conradson, S.D.: *Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure*. Physical Review B **1998**, 58(12): S. 7565-7576.

418. Newville, M.; Livins, P.; Yacoby, Y.; Stern, E.A.; Rehr, J.J.: *Near-edge x-ray-absorption fine-structure of Pb - A comparison of theory and experiment*. Physical Review B **1993**, 47(21): S. 14126-14131.
419. Keizer, M.G.; van Riemsdijk, W.H.: *ECOSAT Equilibrium Calculation Of Speciation And Transport 4.8* (Nutzer-Handbuch), Universität Wageningen **1999**; 76 S.
420. Westall, J.C.; Zachary, J.L.; Morel, F.M.: *MINEQL: A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems*. Massachusetts Institute of Technology, **1976**; 87 S.
421. Lindsay, W.L.: *Chemical equilibria in soils*. **1979**, New York: John Wiley & Sons, Inc.; 449 S.
422. Benedetti, M.F.; van Riemsdijk, W.H.; Koopal, L.K.: *Humic substances considered as a heterogenous Donnan gel phase*. Environmental Science & Technology **1996**, 30: S. 1805-1813.
423. Benedetti, M.F.; van Riemsdijk, W.H.; Koopal, L.K.; Kinniburgh, D.G.; Gooddy, D.C.; Milne, C.J.: *Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field*. Geochimica et Cosmochimica Acta **1996**, 60: S. 2503-2613.
424. Kinniburgh, D.G.; van Riemsdijk, W.H.; Koopal, L.K.; Borkovec, M.; Benedetti, M.F.; Avena, M.J.: *Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **1999**, 151: S. 147-166.
425. Kinniburgh, D.G.; Milne, C.J.; Benedetti, M.F.; Pinheiro, J.P.; Filius, J.; Koopal, L.K.; van Riemsdijk, W.H.: *Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model*. Environmental Science & Technology **1996**, 30: S. 1687-1698.
426. Kinniburgh, D.G.; van Riemsdijk, W.H.; Koopal, L.K.; Benedetti, M.F.: *Ion binding to humic substances*. In: *Adsorption of metals by geomedial. Variables, mechanisms, and model applications*. Hrsg. E.A. Jenne. **1998**, Academic Press: San Diego, London, Boston; S. 483-520.
427. Fan, Q.H.; Tan, X.L.; Li, J.X.; Wang, X.K.; Wu, W.S.; Montavon, G.: *Sorption of Eu(III) on attapulgite studied by batch, XPS, and EXAFS techniques*. Environmental Science & Technology **2009**, 43: S. 5776-5782.
428. Guo, Z.; Xu, J.; Shi, K.; Tang, Y.; Wu, W.; Tao, Z.: *Eu(III) adsorption/desorption on Na-bentonite: Experimental and modeling studies*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **2009**, 339: S. 126-133.
429. Gorgeon, L.: *Contribution à la modelisation physico-chimique de la retention de radioelements à vie longue par des materiaux argileux*. Dissertation, Chimie Analytique, Université Paris 6, Paris, **1994**; 201 S.
430. Nolin, D.: *Retention de radioelement a vie longue par des materiaux argileux-influence d'anions contenus dans les eaux naturelles*. Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, **1997**; 219 S.
431. Marques Fernandes, M.; Baeyens, B.; Bradbury, M.: *The influence of carbonate complexation on lanthanide/actinide sorption on montmorillonite*. Radiochimica Acta **2008**, 96: S. 691-697.
432. Bradbury, M.H.; Baeyens, B.: *Far field sorption data bases for performance assessment of a high-level radioactive waste repository in an undisturbed Opalinus Clay host rock*. Paul Scherrer Institut, PSI-Bericht 03-08, Villigen, **2003**; 128 S.
433. Coppin, F.; Berger, G.; Bauer, A.; Castet, S.; Loubet, M.: *Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite*. Chemical Geology **2002**, 182(1): S. 57-68.
434. Marques Fernandes, M.: *Ternäre Eu(III)/Carbonat-Oberflächenkomplexe an Illit*. LES Labor für Endlagersicherheit, PSI, Villigen; Persönliche Mitteilung, **2010**.

435. Stumpf, T.; Fanghänel, T.: *A time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) study of the interaction of trivalent actinides (Cm(III)) with calcite*. Journal of Colloid and Interface Science **2002**, 249(1): S. 119-122.
436. Stumpf, T.: *Cm(III)-Fluoreszenzmissionsintensitäten in Calcit-Suspension*. Institut für Nukleare Entsorgung, FZK, Karlsruhe; Persönliche Mitteilung, **2008**.
437. Marques Fernandes, M.; Stumpf, T.; Baeyens, B.; Walther, C.; Bradbury, M.: *Spectroscopic identification of ternary Cm-carbonate surface complexes*. Environmental Science & Technology **2010**, 44: S. 921-927.
438. Marques Fernandes, M.: *Cm(III)-Fluoreszenzmissionsspektren und -lebensdauern in Montmorillonit-Suspension in Gegenwart von Carbonat*. LES Labor für Endlagersicherheit, PSI, Villigen; Persönliche Mitteilung, **2010**.
439. Claret, F.; Schäfer, T.; Bauer, A.; Buckau, G.: *Generation of humic and fulvic acid from Callovo-Oxfordian clay under high alkaline conditions*. Science of the Total Environment **2003**, 317(1-3): S. 189-200.
440. Labonne-Wall, N.; Moulin, V.; Vilarem, J.P.: *Retention properties of humic substances onto amorphous silica: Consequences for the sorption of cations*. Radiochimica Acta **1997**, 79(1): S. 37-49.
441. Takahashi, Y.; Minai, Y.; Ambe, S.; Makide, Y.; Ambe, F.: *Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique*. Geochimica Et Cosmochimica Acta **1999**, 63(6): S. 815-836.
442. Geckeis, H.: *Modellrechnungen zur Speziation von Cm(III) bzw. Am(III) in Gorlebengrundwasser auf der Grundlage des NICA-Donnan-Modells*. Institut für Nukleare Entsorgung, KIT, Karlsruhe; Persönliche Mitteilung, **2010**.
443. Dent, A.J.; Ramsay, J.D.F.; Swanton, S.W.: *An EXAFS study of uranyl-ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids*. Journal of Colloid and Interface Science **1992**, 150(1): S. 45-60.
444. Reich, T.; Moll, H.; Arnold, T.; Denecke, M.A.; Hennig, C.; Geipel, G.; Bernhard, G.; Nitsche, H.; Allen, P.G.; Bucher, J.J.; Edelstein, N.M.; Shuh, D.K.: *An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **1998**, 96: S. 237-243.
445. Thakur, P.; Moore, R.C.; Choppin, G.R.: *Sorption of U(VI) species on hydroxyapatite*. Radiochimica Acta **2005**, 93(7): S. 385-391.
446. Bachmaf, S.; Planer-Friedrich, B.; Merkel, B.J.: *Effect of sulfate, carbonate, and phosphate on the uranium(VI) sorption behavior onto bentonite*. Radiochimica Acta **2008**, 96: S. 359-366.
447. Boulton, K.A.; Cowper, M.M.; Heath, T.G.; Sato, H.; Shibutani, T.; Yui, M.: *Towards an understanding of the sorption of U(V) and Se(IV) on sodium bentonite*. Journal of Contaminant Hydrology **1998**, 35(1-3): S. 141-150.
448. Kalmykov, S.N.; Choppin, G.R.: *Mixed  $Ca^{2+}/UO_2^{2+}/CO_3^{2-}$  complex formation at different ionic strengths*. Radiochimica Acta **2000**, 88(9-11): S. 603-606.
449. Payne, T.E.; Edis, R.; Fenton, B.R.; Waite, T.D.: *Comparison of laboratory uranium sorption data with 'in situ distribution coefficients' at the Koongarra uranium deposit, Northern Australia*. Journal of Environmental Radioactivity **2001**, 57(1): S. 35-55.
450. Hsi, C.-K.; Langmuir, D.: *Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model*. Geochimica et Cosmochimica Acta **1985**, 49: S. 1931-1941.
451. Zeh, P.; Czerwinski, K.R.; Kim, J.I.: *Speciation of uranium in Gorleben groundwaters*. Radiochimica Acta **1997**, 76(1-2): S. 37-44.

452. Dong, W.M.; Brooks, S.C.: *Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Ba^{2+}$ ) using anion exchange method.* Environmental Science & Technology **2006**, 40(15): S. 4689-4695.
453. Kelly, S.D.; Kemner, K.M.; Scott, C.B.: *X-ray absorption spectroscopy identifies calcium-uranyl-carbonate complexes at environmental concentrations.* Geochimica Et Cosmochimica Acta **2007**, 71: S. 821-834.
454. Meleshyn, A.; Azeroual, M.; Reeck, T.; Houben, G.; Riebe, B.; Bunnenberg, C.: *Influence of (calcium-)uranyl-carbonate complexation on U(VI) sorption on Ca- and Na-bentonites.* Environmental Science & Technology **2009**, 43: S. 4896-4901.
455. Fuller, C.C.; Bargar, J.R.; Davis, J.A.: *Molecular-scale characterization of uranium sorption by bone apatite materials for a permeable reactive barrier demonstration.* Environmental Science & Technology **2003**, 37(20): S. 4642-4649.
456. Ulrich, K.U.; Rossberg, A.; Foerstendorf, H.; Zanker, H.; Scheinost, A.C.: *Molecular characterization of uranium(VI) sorption complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids.* Geochimica Et Cosmochimica Acta **2006**, 70(22): S. 5469-5487.
457. Ames, L.L.; McGarrah, J.E.; Walker, B.A.: *Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. I. Uranium.* Clays and Clay Minerals **1983**, 31(5): S. 321-334.
458. Milton, G.M.; Brown, R.M.: *Adsorption of uranium from groundwater by common fracture secondary minerals.* Canadian Journal of Earth Science **1987**, 24: S. 1321-1328.
459. Krawczyk-Barsch, E.; Arnold, T.; Reuther, H.; Brandt, F.; Bosbach, D.; Bernhard, G.: *Formation of secondary Fe-oxyhydroxide phases during the dissolution of chlorite effects on uranium sorption.* Applied Geochemistry **2004**, 19(9): S. 1403-1412.
460. Lenhart, J.J.; Cabaniss, S.E.; MacCarthy, P.; Honeyman, B.D.: *Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids.* Radiochimica Acta **2000**, 88(6): S. 345-353.
461. Kantar, C.: *Heterogeneous processes affecting metal ion transport in the presence of organic ligands: Reactive transport modeling.* Earth-Science Reviews **2007**, 81(3-4): S. 175-198.
462. Lienert, C.; Short, S.A.; Vongunten, H.R.: *Uranium infiltration from a river to shallow groundwater.* Geochimica Et Cosmochimica Acta **1994**, 58(24): S. 5455-5463.
463. Singhal, R.K.; Kumar, A.; Karpe, P.J.R.; Datta, M.; Hegde, A.G.: *Association of uranium with colloids of natural organic matter in subsurface aquatic environment.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **2005**, 265(3): S. 405-408.
464. Bauer, A.; Velde, B.; Berger, G.: *Kaolinite transformation in high molar KOH solutions.* Applied Geochemistry **1998**, 13: S. 619-629.
465. Artinger, R.; Rabung, T.; Kim, J.I.; Sachs, S.; Schmeide, K.; Heise, K.H.; Bernhard, G.; Nitsche, H.: *Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns.* Journal of Contaminant Hydrology **2002**, 58(1-2): S. 1-12.
466. Wang, X.K.; Rabung, T.; Geckeis, H.; Panak, P.J.; Klenze, R.; Fanghänel, T.: *Effect of humic acid on the sorption of Cm(III) onto  $\gamma$ - $Al_2O_3$  studied by the time-resolved laser fluorescence spectroscopy.* Radiochimica Acta **2004**, 92(9-11): S. 691-695.
467. Huittinen, N.; Rabung, T.; Andrieux, P.; Lehto, J.; Geckeis, H.: *A comparative batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy study on the sorption of Eu(III) and Cm(III) on synthetic and natural kaolinite.* Radiochimica Acta (**accepted**): S.
468. Bolt, G.H.; Bruggenwert, M.G.; Kamphorst, A.: *Adsorption of cations by soils.* In: *Soil chemistry A. Basic element.* Hrsg. G.H. Bolt; M.G. Bruggenwert. **1976**, Elsevier: Amsterdam; S. 54-90.

469. van Olphen, H.: *An introduction to clay colloid chemistry*. **1963**, New York: Interscience Publishers; S.
470. Hu, Z.; Kaindl, G.; Meyer, G.: *X-ray absorption near-edge structure at the  $L_{1-III}$  threshold of Pr, Nd, Sm, and Dy compounds with unusual valences*. *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, 246: S. 186-192.
471. Lindqvist-Reis, P.; Apostolidis, C.; Rebizant, J.; Morgenstern, A.; Klenze, R.; Walter, O.; Fanghänel, T.; Haire, R.G.: *The structures and optical spectra of hydrated transplutonium ions in the solid state and in solution*. *Angewandte Chemie* **2007**, 119: S. 937-940.
472. Rabung, T.; Geckeis, H.; Wang, X.K.; Rothe, J.; Denecke, M.A.; Klenze, R.; Fanghanel, T.: *Cm(III) sorption onto  $\gamma$ - $Al_2O_3$ : New insight into sorption mechanisms by time-resolved laser fluorescence spectroscopy and extended X-ray absorption fine structure*. *Radiochimica Acta* **2006**, 94(9-11): S. 609-618.
473. Allen, P.G.; Bucher, J.J.; Shuh, D.K.; Edelstein, N.M.; Craig, I.: *Coordination chemistry of trivalent lanthanide and actinide ions in dilute and concentrated chloride solutions*. *Inorganic Chemistry* **2000**, 39(3): S. 595-601.
474. Yang, T.; Bursten, B.E.: *Speciation of the curium(III) ion in aqueous solution: A combined study by quantum chemistry and molecular dynamics simulation*. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45(14): S. 5291-5301.
475. Stumpf, T.; Hennig, C.; Bauer, A.; Denecke, M.A.; Fanghänel, T.: *An EXAFS and TRLFS study of the sorption of trivalent actinides onto smectite and kaolinite*. *Radiochimica Acta* **2004**, 92(3): S. 133-138.
476. Stumpf, S.; Stumpf, T.; Dardenne, K.; Hennig, C.; Foerstendorf, H.; Klenze, R.; Fanghänel, T.: *Sorption of Am(III) onto 6-line-ferrihydrite and its alteration products: Investigations by EXAFS*. *Environmental Science & Technology* **2006**, 40(11): S. 3522-3528.
477. Zhang, P.-C.; Brady, P.V.; Arthur, S.E.; Zhou, W.-Q.; Sawyer, D.; Hesterberg, D.A.: *Adsorption of barium(II) on montmorillonite: an EXAFS study*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 190: S. 239-249.
478. Keller-Besrest, F.; Bénazeth, S.; Souleau, C.: *EXAFS structural investigation of a silver-added montmorillonite clay*. *Materials Letters* **1995**, 24: S. 17-21.

**Eva Hartmann**  
Schulstraße 45  
65468 Trebur

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich ausschließlich die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe.

Trebur, den 05.05.2010