

Untersuchungen zur Radionuklidsorption an Tonmineraloberflächen bei hohen Ionenstärken

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Andreas Schnurr

aus

Achern, Deutschland

Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper

Referent: Prof. Dr. Horst Geckeis

Korreferent: Prof. Dr. Thorsten Schäfer

Tag der mündlichen Prüfung: 23.10.2015



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Darüber hinaus versichere ich, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde in der jeweils gültigen Fassung beachtet.

Datum, Ort

Unterschrift

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2012 bis Oktober 2015 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis am Institut für Nukleare Entsorgung am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis danke ich für die äußerst interessante Themenstellung, für wertvolle fachliche Diskussionen sowie für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung in dieser Zeit.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Thorsten Schäfer für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Herrn Dr. Thomas Rabung möchte ich für die ständige, fast tägliche, Diskussionsbereitschaft, konstruktive Kritik, sowie experimentellen Ideen danken, die ausschlaggebend zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Johannes Lützenkirchen danke ich sehr für die Unterstützung dieser Arbeit, speziell für die Hilfe mit der Modellierung salinärer Lösungen.

Praktische und theoretische Unterstützung habe ich von Frank Geyer (stellvertretend für die Analytik-Gruppe), Dr. Marie Marques Fernandes (LES-PSI), Dr. Rémi Marsac, Dr. Xavier Gaona, Dr. David Fellhauer, Dr. Frank Friedrich, Dr. Nicolas Finck, Dr. Andreas Bauer, Tanja Kisely, Melanie Böttle (alle INE-KIT), Nora Groschopf (Johannes Gutenberg Universität Mainz), Dr. Annett Steudel (IFG-KIT) erhalten, denen ich hiermit meinen Dank ausspreche.

Weiterhin danke ich Gerd Christill, Thorsten Hoffmann und Ilonca Bachmann für die stets sichere, zuverlässige und zügige Zusammenarbeit im Kontrollbereich.

Ich möchte Andreas Neumann, Volker Krepper und seinem gesamten Team der Werkstatt für die sehr schnelle und reibungslose Abwicklung jeglicher Problemstellungen danken.

Allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des INE danke ich für das stets sehr nette und angenehme Arbeitsklima.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie, meinen Freunden und Verwandten, sowie meiner Freundin Katja Hinz, die mich in jeder Lebenslage immer unterstützt haben.

Zusammenfassung

Im Kontext eines Endlagers für radioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen stellt die Sorption an Mineralphasen und insbesondere an Tonmineraloberflächen einen wichtigen Rückhaltemechanismus für Actiniden dar, welcher in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht wurde. Allerdings wurden diese Untersuchungen meist nur bei geringen Hintergrundelektrolytkonzentrationen ($I_{\max} = 0,1 \text{ M}$) durchgeführt. In den Jura- bzw. Unterkreidetonlagerstätten in Norddeutschland sowie in Sedimentlagerstätten in Kanada, die ebenfalls als Endlagerwirtsgesteine diskutiert werden, sind allerdings deutlich höhere Salzkonzentrationen zu erwarten. Die Anwendbarkeit eines in der Literatur beschriebenen und bisher nur auf niedrige Ionenstärke angewandten Sorptionsmodells für Tone (2SPNE SC/CE) soll im Rahmen dieser Arbeit auch für höhere Ionenstärken ($I > 1,0 \text{ M}$) getestet werden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Sorptionsuntersuchungen von drei-, fünf- und sechswertigen Actiniden (Cm(III) bzw. Eu(III) als dreiwertiges Analogon aus der Reihe der Lanthaniden, Np(V) und U(VI)). Die Arbeiten wurden an mehreren wichtigen, natürlichen Tonmineralien (Kaolinit, Illit, Montmorillonit) und Opalinuston sowie einem synthetischen eisenfreien Montmorillonit unter Variation der Hintergrundelektrolytkonzentration und -zusammensetzung ($[\text{NaCl}]_{\max} = 4,0 \text{ M}$, $[\text{MgCl}_2]_{\max} = 2,0 \text{ M}$ und $[\text{CaCl}_2]_{\max} = 4,0 \text{ M}$) unter CO_2 Ausschluss durchgeführt. Eu(III), Np(V), U(VI) Batchsorptionsexperimente und Laserfluoreszenzuntersuchungen mit Cm(III) (TRLFS) wurden für den pH_c -Bereich 3 - 12 (für MgCl_2 bis $\text{pH}_c = 9$) durchgeführt.

Die experimentell erhaltenen Sorptionsdaten zeigen für Eu(III) einen geringen Einfluss der Salinität auf die resultierenden $\log K_D$ -Werte (K_D in $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$), speziell im neutralen bis hoch alkalischen pH_c -Bereich. Im sauren Medium ist ein signifikanter Rückgang der Eu(III) Sorption mit steigender NaCl Konzentration zu beobachten, da die vorherrschende Kationenaustauschreaktion mit steigender Na^+ -Konzentration in Lösung unterdrückt wird. Dieser Effekt ist auch in allen untersuchten Systemen in CaCl_2 und MgCl_2 zu beobachten. Nichtsdestotrotz wird eine nahezu quasi quantitative Rückhaltung ($\log K_D \geq 4,5$) für alle Systeme bei $\text{pH}_c > 8$ erreicht. TRLFS-Untersuchungen mit Cm(III) in salinaren Systemen deuten auf keine signifikanten Veränderungen der ersten Koordinationssphäre des Metallions hin, sodass die Oberflächenspeziation des Cm(III) nicht durch erhöhte Ionenstärken beeinflusst wird. Identische Oberflächenspezies werden ebenfalls in dem Sorptionsmodell (2SPNE SC/CE) angenommen und dieses ist in der Lage, die Sorption von Eu(III) im gesamten pH_c - und Ionenstärkebereich gut zu beschreiben. Aktivitätsänderungen aufgrund der

erhöhten Ionenstärke wurden dabei mittels des Pitzer-Ansatzes berücksichtigt (Anpassung der Aktivitätskoeffizienten der Lösungsspezies und Aktivitäten des Wassers).

Die Actinyl-Kationen (Np(V) und U(VI)) hingegen zeigen experimentell keine signifikante Ionenstärkeabhängigkeit der Sorption über den gesamten pH_c -Bereich.

Wie zu erwarten, ist die Sorption des Np(V) verglichen mit den anderen Kationen relativ niedrig und beginnt bei $\text{pH}_c \sim 8$ ($> 20\%$), erreicht aber dennoch quasi quantitative Rückhaltung ($> 95\%$) für $\text{pH}_c > 10$. Die experimentellen Untersuchungen zeigen keinerlei Einfluss weder durch die Änderung der Ionenstärke ($[\text{NaCl}] = 0,1 - 4,0 \text{ M}$), die Variation der Np(V) Konzentration ($[\text{Np}] = 1,6 \cdot 10^{-8} - 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) noch durch verlängerte Kontaktzeiten (7 - 90 Tagen) des Np(V) mit dem Tonmineral. Simulierte Rechnungen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells können die Np(V) Sorptionskanten gut beschreiben, lediglich eine minimale Ionenstärkeabhängigkeit wird im alkalischen pH_c -Bereich (> 10) vorhergesagt, welche nicht in den experimentellen Daten beobachtet wurde.

Die Sorptionskanten der U(VI) Systeme sind vergleichbar mit denen des Eu(III) Systems. Sie sind allerdings durch die leicht stärkere Hydrolyse ein wenig zu niedrigeren pH_c -Werten verschoben. Unter den experimentellen Bedingungen ist kein signifikanter Ionenaustausch zu beobachten, die pH abhängige Sorption beginnt ($> 20\%$) bei $\text{pH}_c \sim 4$. Innerhalb des pH_c -Bereiches 6 - 11 ist der Rückhalt an den Tonmineralien quasi quantitativ ($> 99,5\%$). Bei noch höheren pH_c -Werten, bei der die wässrige Speziation durch die zweifach negativ geladene U(VI) Spezies ($\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$) dominiert wird, sinkt die Sorption wieder ab.

Modellvorhersagen für die U(VI) Sorption, die mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells durchgeführt wurden, stimmen mit den experimentellen Werten bis $\text{pH}_c \sim 7$ gut überein. Das Modell beschreibt für höhere pH_c -Werte eine etwas geringere Sorption, mit einer Ionenstärkeabhängigkeit, die allerdings nicht mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Schließlich lässt sich zusammenfassen, dass unter salinaren Bedingungen in Abwesenheit von Carbonat mit einer starken Rückhaltung von drei-, fünf- und sechswertigen Radionukliden an Tonmineralien zu rechnen ist. Das verwendete 2SPNE SC/CE Modell ist in der Lage, mit entsprechender Ionenstärkekorrektur für gelöste Spezies nach Pitzer, die experimentellen Daten zu beschreiben.

Abstract

Actinide retention at clay mineral surfaces is a well-established process, which has been intensely investigated in the context of nuclear waste disposal. Up to now, however, almost no experimental data for actinide sorption at elevated ionic strength is available in the literature. In addition, also no mechanistic sorption model exists that reliably describes actinide uptake at elevated ionic strength ($I > 1$ M). Such conditions are to be expected e. g. in the vicinity of a repository in rock salt formations, in the Jurassic and lower Cretaceous clay rock layers in Northern Germany and in sedimentary layers in Canada, which are identified as potential host rock for the disposal of high level nuclear waste.

Within the present study, the uptake of actinides (Cm(III) and the trivalent analogue lanthanide Eu(III), Np(V) and U(VI)) onto kaolinite, illite, montmorillonite, a synthetic iron free montmorillonite and an Opalinus clay sample was investigated in dilute to concentrated saline systems ($[\text{NaCl}]_{\text{max}} = 4.0$ M, $[\text{MgCl}_2]_{\text{max}} = 2.0$ M and $[\text{CaCl}_2]_{\text{max}} = 4.0$ M) in the absence of CO_2 (Ar glovebox). Eu(III), Np(V), U(VI) batch sorption experiments and Cm(III) time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) studies were carried out for the pH_c range 3 - 12 (for MgCl_2 solutions up to $\text{pH}_c = 9$).

Ionic strength has a small impact on $\log K_D$ values for Eu(III) in NaCl systems at near-neutral to alkaline pH_c . Only under acidic pH_c conditions where cation exchange is the dominating binding mechanism a significant decrease of Eu(III) sorption is observed with increasing NaCl concentration. Unlike to the NaCl system, a significant decrease in the uptake is observed in all solutions at elevated MgCl_2 and CaCl_2 concentrations. Nonetheless, $\log K_D$ values (K_D in $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$) remain high ($\log K_D \geq 4.5$) for all systems in the pH_c range 8 - 11. TRLFS studies do not indicate any significant change in the first coordination sphere of Cm(III) at a given pH_c if ionic strength is increased. As a consequence, we do not expect any change in the surface speciation of Cm(III) at elevated ionic strength compared to previous studies at low background electrolyte concentration. Identical surface species are assumed and Eu(III) uptake data are sufficiently well described using the 2SPNE SC/CE model calibrated at lower ionic strength. The impact of elevated ionic strength on the activities of solutes and of water is taken into account by applying the Pitzer approach.

The actinyl-cations (Np(V), U(VI)) exhibit no significant ionic strength dependency over the whole pH_c range. As expected Np(V) sorption is relatively weak compared to that of the other cations starting at $\text{pH}_c \sim 8$ ($> 20\%$) and approaching quasi quantitative retention ($> 95\%$) at $\text{pH}_c > 10$. Nevertheless, the sorption data does not change between 0.1 and 4.0 M NaCl background electrolyte concentration and/or due to the variation of the metal concentration of

about two orders of magnitude. The predictions of the 2SPNE SC/CE model are in good agreement with the experimental data with a small ionic strength dependency ($\text{pH}_c > 10$) for calculated data which is not observed in the experimental results.

The shape of the sorption edge for U(VI) uptake is very similar to the one for Eu(III), but it is shifted towards lower pH_c as a result of the stronger hydrolysis of U(VI). Notably, under given experimental conditions no significant outer-sphere complexation (ion-exchange) of U(VI) at low pH_c occurs. A pronounced uptake ($> 20\%$) can be observed at $\text{pH}_c > 4$. The retention of U(VI) onto the clay minerals is quasi quantitative ($> 99.5\%$) within the pH_c range 6 - 11, where the aqueous speciation of uranium is mostly dominated by $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$. At $\text{pH}_c > 11$, the sorption of U(VI) decreases steadily as a result of the increasing predominance of the negatively charged $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ species. Calculations applying the 2SPNE SC/CE model for U(VI) sorption are in accordance with experimental data upto $\text{pH}_c \sim 7$. However, model calculations suggest decreasing U(VI) sorption at higher pH_c and a pronounced ionic strength dependency, which is not compatible with the experimental results.

It can be concluded that even under high ionic strength conditions clay minerals exhibit a strong retardation for tri-, penta-, and hexavalent radionuclides in absence of carbonate. The predictive modeling results with the 2SPNE SC/CE model are in good agreement with experimental findings.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	VII
Abstract	IX
Inhaltsverzeichnis	XI
1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	7
2.1. Aquatische Chemie der Actiniden	7
2.1.1. Actiniden und Lanthaniden	7
2.1.2. Komplexierung	10
2.1.2.1. Hydrolyse	11
2.1.2.2. Chloridkomplexierung	13
2.1.2.3. Weitere Komplexierungsreaktionen	14
2.2. Spektroskopie	15
2.2.1. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie	16
2.2.2. Fluoreszenzeigenschaften von Cm(III)	18
2.3. Natürliche Tone und Tongesteine	21
2.3.1. Tonminerale	21
2.3.1.1. Zweischicht-Tonminerale	23
2.3.1.2. Dreischicht-Tonminerale	24
2.3.1.3. Vierschicht-Tonminerale	25
2.3.2. Weitere Mineralphase in natürlichen Tongesteinen	26
2.3.2.1. Quarz	26
2.3.2.2. Carbonate	26
2.3.2.3. Feldspäte	27
2.3.2.4. Oxide, Hydroxide und Oxohydroxide	27
2.3.2.5. Organik	28
2.4. Sorption	29
2.4.1. Sorptionsprozesse	30
2.4.2. Spezifische Oberfläche	33

2.4.3. Sorptionsisothermen	34
2.4.4. Sorptionsmodelle	35
3. Experimentalteil	39
3.1. Chemikalien	39
3.2. Tone und Tonminerale	40
3.2.1. Kaolinit	40
3.2.2. Synthetischer eisenfreier Montmorillonit (Na-IfM)	41
3.2.3. "Wyoming"-Montmorillonit (Na-SWy-2)	42
3.2.4. Illite du Puy (Na-IdP)	42
3.2.5. Opalinuston (OPA)	43
3.3. Methoden	45
3.3.1. pH-Wert-Messung	45
3.3.2. Batchsorptionsexperimente	45
3.3.3. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)	46
3.3.4. Elementanalytik	48
3.3.4.1. γ -Spektroskopie	48
3.3.4.2. Flüssigszintillationsmessung (LSC)	48
3.3.4.3. Massenspektrometrie (ICP-MS)	49
3.3.5. Toncharakteristik	49
3.3.5.1. Röntgendiffraktion (XRD)	49
3.3.5.2. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	50
3.3.5.3. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	50
3.3.5.4. Röntgenanalyse (EDX)	50
3.3.5.5. N ₂ -BET-Oberfläche	51
3.3.5.6. Kationenaustauschkapazität (KAK)	51
3.4. Modellierung	51
3.4.1. Aktivitätskoeffizienten	51
3.4.2. Oberflächenkomplexierungsmodell	53

4. Ergebnisse	59
4.1. Sorptionsuntersuchungen von Np(V)	59
4.1.1. Np(V) an synthetischem eisenfreien Montmorillonit	59
4.2. Sorptionsuntersuchungen von U(VI)	63
4.2.1. U(VI) an Kaolinit, NaCl System	63
4.2.2. U(VI) an Illit du Puy, NaCl System	65
4.2.3. U(VI) an Illit du Puy, MgCl₂ und CaCl₂ System	69
4.3. Sorptionsuntersuchungen von Cm(III) und Eu(III)	75
4.3.1. Sorption von Eu(III) an Montmorillonit, NaCl System	75
4.3.2. Sorption von Eu(III) an Montmorillonit, CaCl₂ System	78
4.3.3. Sorption von Cm(III) an Montmorillonit, NaCl System	84
4.3.4. Sorption von Cm(III) an Montmorillonit, CaCl₂ System	87
4.3.5. Sorption von Eu(III) an Illit du Puy, NaCl System	91
4.3.6. Sorption von Eu(III) an Illit du Puy, MgCl₂ und CaCl₂ System	95
4.3.7. Sorption von Cm(III) an Illit du Puy, NaCl System	101
4.3.8. Sorption von Eu(III) an Opalinuston	105
5. Zusammenfassung	109
6. Literaturverzeichnis	113
7. Anhang	131
8. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	137
Lebenslauf	144
Publikationsliste	146

1. Einleitung

Die herausragenden Eigenschaften radioaktiver Isotope finden vor allem in Bereichen der Forschung, Industrie und Medizin Anwendung. Als Folge dieser Nutzung entstehen Gebrauchtgegenstände bzw. Abfälle mit mehr oder weniger großen Anteilen dieser Isotope. Die Vielfalt des radioaktiven Abfalls reicht von kleinsten Laborutensilien, über Bauschutt (Rückbau kerntechnischer Anlagen), bis hin zum abgebrannten Kernbrennstoff selbst. Radioaktive Abfälle werden in Deutschland in zwei Kategorien unterteilt: schwach bis mittelaktive (*engl.* **l**ow and **i**ntermediate **l**evel **w**aste, LILW; Abfall mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung) und hochaktive (*engl.* **h**igh **l**evel **w**aste, HLW; Wärme entwickelnder Abfall) Abfälle. Die Neuauflage des Atomgesetzes [1] und der daraus resultierende Atomausstieg lässt die bis 2050 entstehende Abfallmenge relativ genau abschätzen. Die Gesamtabfallmenge, die bis zu diesem Zeitpunkt in Deutschland produziert werden wird, beläuft sich auf etwa 297500 m³ LILW und ca. 28100 m³ HLW [2]. Letztere weisen allerdings 99% der Gesamtaktivität auf, woraus die enorme Wärmeentwicklung dieser Abfallklasse entsteht. Je nach Zusammensetzung kann dieser Abfall eine Energiefreisetzung von einem Gigawatt pro Tonne betragen. Diese hohe Strahlung wird vor allem durch besonders aktive und somit kurzlebige Nuklide verursacht, sodass sich diese Leistung nach etwa zehn Jahren auf etwa 1‰ (1 kW/t) der Ausgangsleistung verringert hat [3]. Zur Entsorgung/Endlagerung dieser Abfälle wurden in der Vergangenheit verschiedenste Möglichkeiten in Betracht gezogen. Hierzu zählen, neben der langfristigen Endlagerung in dafür entwickelten Einrichtungen oberflächennah oder in tiefengeologischen Formationen (Abb. 1) [4], z. B. der Transfer in den Weltraum, die Versenkung im Meer bzw. die Verbringung im antarktischen Eis, im Meeresboden, in Subduktionszonen oder sogar in Vulkanen. All diese letztgenannten Möglichkeiten werfen erheblich Umweltrisiken auf, sind technisch in keinster Weise erprobt und stehen in heutiger Zeit in Widerspruch zu internationalen Bestimmungen und politischen Vereinbarungen [5, 6].

Somit ist es aktuell internationaler Konsens, dass der Verbleib in Entsorgungseinrichtungen (auf oder unterhalb der Oberfläche) die einzige sinnvolle Option ist. Zur Auswahl stehen neben regelmäßig gewarteten Lagerhallen/Betonkammern an der Erdoberfläche, bergwerksähnliche Endlager in bis zu einigen hundert Metern Tiefe oder bis zu mehrere tausend Meter tiefe Bohrlöcher. Ersteres spielt nur für schwach- bis mittelaktiven Abfall eine relevante Rolle, in denen nach einer Zeitperiode von einigen hundert Jahren die Aktivität weitgehend abgeklungen ist. Eine solche Lagerung an der Erdoberfläche findet international bereits Anwendung (z. B. Spanien, El Cabril; Frankreich, Centre de l'Aube; Großbritannien,

1. Einleitung

Grafschaft Cumbria; Tschechische Republik, Region Vysocina). Die gleiche Art Abfälle hingegen wird in Finnland und Schweden in Endlagern im Kristallingestein in 60 - 120 m Tiefe gelagert (Schweden: Forsmark, Provinz Uppsala; Finnland: Loviisa und Olkiluoto). Ähnliche Konzepte sind auch in Kanada vorgesehen bzw. werden in den USA bereits umgesetzt (Waste Isolation Pilot Plant WIPP, Carlsbad, New Mexico). In Deutschland liegt seit 2007 ein bestandskräftiger Planfeststellungsbeschluss für die Errichtung und den Betrieb eines Endlagers vor. Derzeit wird das stillgelegte Eisenerzbergwerk Konrad zu einem Endlager umgerüstet. Das zukünftige Endlager Konrad darf laut Genehmigung bis zu 303000 m³ radioaktive Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung aufnehmen [7]. Ein möglicher, diskutierter Störfall, der Wasserzutritt zu den Radionukliden, der eine Migration/Freisetzung von Radionukliden durch das Wirtsgestein zu Folge haben könnte, gilt es auszuschließen bzw. weitestgehend zu verhindern.

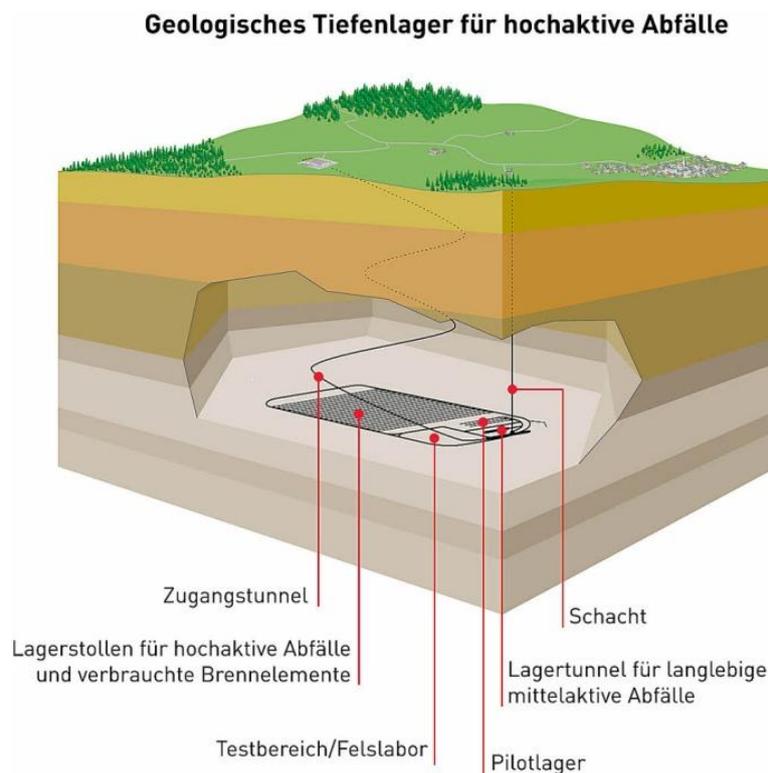


Abb. 1: Schematische Darstellung eines tiefengeologischen Endlagers [4].

Für die Entsorgung hochradioaktiver Abfälle wird generell die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen als sicherste Lösung favorisiert. Als tiefengeologische Formationen stehen verschiedene Typen zur Auswahl, die je nach Betrachtungsweise verschiedene Vor- und Nachteile aufweisen. Kristallingesteine (z. B. Granit) sind sehr fest, mechanisch stabil und wärmeresistent, in denen aber wegen ihrer Sprödigkeit mit der Bildung

von Klüften zu rechnen ist, welche für eventuell austretende Flüssigkeiten/Gase als Migrationspfade dienen könnten.

Salzformationen sind für den Bergbau ausgezeichnet, wärmeleitfähig und wasserundurchlässig, allerdings ist ihre Stabilität durch ihre hohe Wasserlöslichkeit gefährdet. Vorteile von Ton und Tonformationen sind ihre niedrige Permeabilität, ihr Quellvermögen und ihr herausragendes Rückhaltevermögen im Falle eines möglichen Radionuklidaustrittes aus dem Behälter. Bergbau in solchen Formationen stellt sich allerdings je nach Teufe bzw. Spannungsfeld bisher oft als schwierig bis nicht durchführbar heraus.

Aufgrund der oben beschriebenen herausragenden Eigenschaften der Tonformationen, wurden diese bereits international (Schweiz: Opalinuston [8], Frankreich: Callovo-Oxfordian und Toarcian Tone [9, 10] und Belgien: Boom und Ypresian Tone [11]) als Endlagerwirtsgestein ausgewählt. Hoth *et al.* von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) haben in einer umfassenden Studie in Deutschland die in Frage kommenden Tongesteinsformationen untersucht und bewertet [12]. Abbildung 2 zeigt, in grün eingefärbt, die relevanten Bereiche. Prinzipiell finden sich im südlichen Teil Deutschlands Wirtsgesteinsformationen, die vorwiegend aus Opalinuston bestehen und somit mit den in der Schweiz untersuchten Verhältnissen vergleichbar sind [8].

1. Einleitung

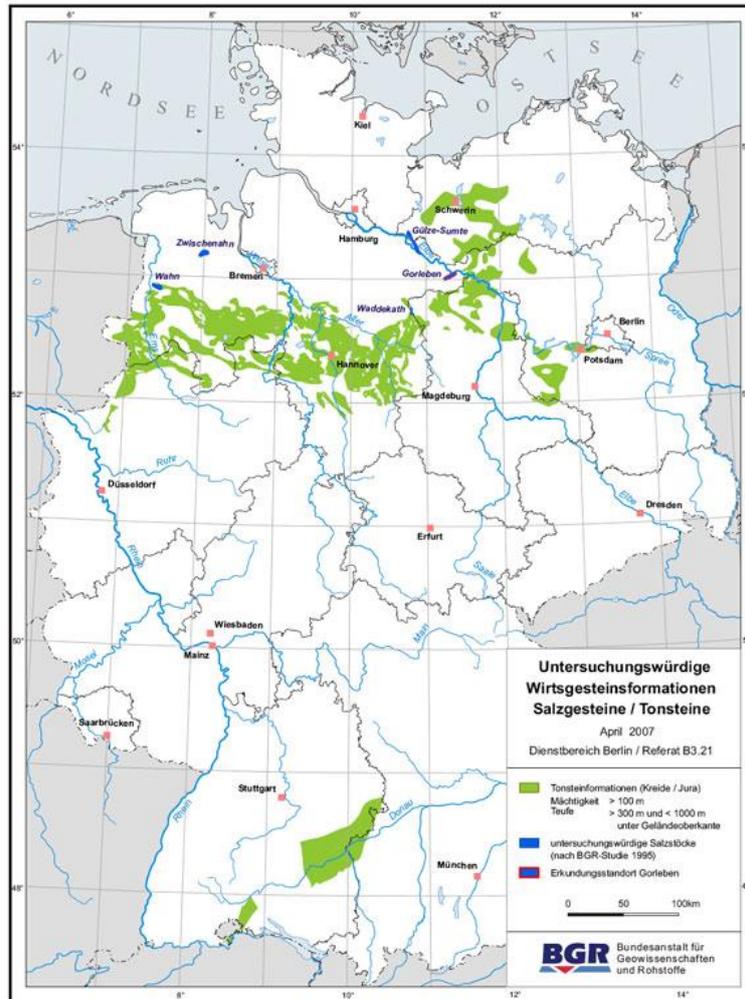


Abb. 2: Untersuchungswürdige Tonformationen in Deutschland [12].

Die Wirtgesteinsformationen im Norden hingegen, z. B. nahe Schacht Konrad [13], bestehen aus Jura- und Unterkreideton und sind vor allem durch ihre Nähe zu salinaren Grundwässern charakterisiert. Des Weiteren wird in Sedimentlagerstätten in Kanada eine erhöhte Ionenstärke erwartet, welche ebenfalls als Wirtgesteinsformationen für ein Endlager in Frage kommen [14, 15].

Tonformationen unter salinaren Bedingungen spielten international bisher eine untergeordnete Rolle, sodass Untersuchungen in diesem Bereich eher selten sind. Vilks fasste ein Großteil der vorhandenen Arbeit in einem Literaturreview zusammen [16]. Zwei grundlegende Erkenntnisse wurden hieraus gewonnen: die Sorption von Metallkationen wie z. B. Cs^+ , Sr^{2+} und Ra^{2+} wird durch größere Mengen von Na^+ und Ca^{2+} im Hintergrundelektrolyten signifikant verringert. Diese Aussagen sind hierbei allerdings nicht durch fundierte und systematische Studien belegt. Solche Untersuchungen sind aber essentiell, wenn es um eine Sicherheitsanalyse für ein Endlager geht. In den letzten drei Jahrzehnten wurde eine Vielzahl

von Sorptionsuntersuchungen zu verschiedensten Radionukliden und ihren inaktiven Analoga mit nahezu allen relevanten Oxidationszahlen an vielen in Frage kommenden Mineraloberflächen durchgeführt. Die wesentlichen sind in den Reviews von Tan *et al.* und Geckeis *et al.* zusammengefasst [17, 18], wobei es kaum experimentelle Untersuchungen zu salinaren Medien gibt.

Speziell für die Tone Illit und Montmorillonit existiert ein geochemisches Modell, welches die Sorption von Metallionen mechanistisch beschreiben und vorhersagen kann [19 - 21]. Dieses Modell besticht durch seine Einfachheit ohne Notwendigkeit eines elektrostatischen Ansatzes. Allerdings wurde das Modell für niedrige Ionenstärken parametrisiert ($I = 0,1 \text{ M}$), sodass a priori nicht davon ausgegangen werden kann, dass dieses Modell auch bei erhöhter Ionenstärke vernünftige Ergebnisse liefert.

Ziel dieser Arbeit ist es nun, mit Batchsorptionsexperimenten und TRLFS-Untersuchungen eine sorgfältig systematische und experimentelle Datengrundlage für saline Bedingungen zu schaffen und die Anwendbarkeit bestehender Sorptionsmodelle auf saline Bedingungen zu testen. Hierfür wurden Experimente zur Sorption von Eu(III)/Cm(III), Np(V) und U(VI) an Kaolinit, Illit, Montmorillonit, synthetischem eisenfreien Montmorillonit und an einer natürlichen Opalinustonfraktion in NaCl, MgCl₂ und CaCl₂ bis hin zu hohen Ionenstärken durchgeführt und die dazugehörigen Modellrechnungen angefertigt.

2. Kenntnisstand

2.1. Aquatische Chemie der Actiniden

Bei den heutzutage gängigen Endlagerkonzepten sind insbesondere ein möglicher Wassereintritt mit anschließender Mobilisierung vorhandener Actiniden und Spaltprodukte ein Szenario, welches im Störfall eintreten könnte. Die Migration der Radionuklide würde dann mit großer Wahrscheinlichkeit letztlich über den Grundwasserpfad erfolgen (die mögliche Freisetzung gasförmiger Spezies wie z. B. C-14 und I-129 wird im Rahmen der Betrachtung verschiedener Szenarien ebenfalls betrachtet). Die Eigenschaften des Grundwassers sind definiert durch Faktoren wie das Redoxpotential (Eh), die Protonenkonzentration (pH), den Partialdruck des CO₂, die Ionenstärke bzw. Salinität und die Temperatur. Des Weiteren wird die aquatische Chemie durch vorhandene Liganden, sowohl anorganisch (z. B. CO₃²⁻, OH⁻, Cl⁻, NO₃⁻ etc.) als auch organisch (z. B. Huminsäuren, Komplexbildner als Bestandteile des Abfalls etc.) beeinflusst. Liganden können durch Komplexierung zur Mobilität beitragen, aber auch die Ausfällung von Radionukliden oder ihre Sorption an Mineralphasen beeinflussen.

2.1.1. Actiniden und Lanthaniden

Die Reihe der Lanthaniden (Ln), beginnend mit Cer und dessen 13 nachfolgende Elemente bis Lutetium, sowie die Serie der Actiniden (An), von Thorium und 13 nachfolgenden Elemente bis Lawrencium, umfassen die Ordnungszahlen 58 - 71 sowie 90 - 103 (Tab. 1).

Tab. 1: Periodensystem der Elemente mit dazugehöriger Ordnungszahl.

1 H																2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 Ln	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 An	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

Lanthaniden Ln	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actiniden An	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

2. Kenntnisstand

Die Elektronenkonfigurationen dieser Elemente weisen im ungeladenen, metallischen Zustand je nach Besetzung der 4f- bzw. 5f-Schalen (bevorzugte Stabilität voller bzw. halbbesetzter Schalen) Unregelmäßigkeiten auf (Tab. 2). Im Gegensatz dazu ist bei den dreiwertigen Kationen der f-Elemente die Elektronenkonfiguration gegeben mit $f^n d^0 s^0$. Durch die kontinuierliche Auffüllung der f-Orbitale mit steigender Ordnungszahl erhöht sich die Elektronendichte (Aufenthaltswahrscheinlichkeit) am Kern, sodass der Ionenradius sinkt. Diese sogenannte Lanthaniden-Actinidenkontraktion ist in Abbildung 3 gezeigt.

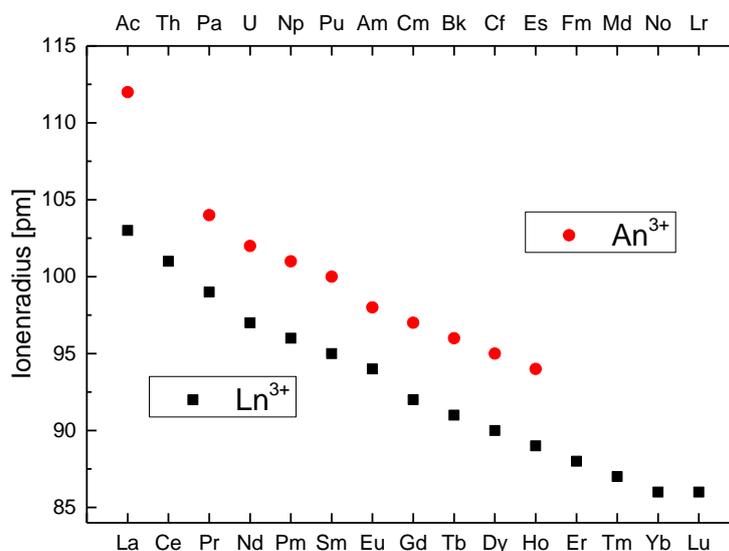


Abb. 3: Ionenradien dreiwertiger Kationen der Lanthaniden und Actiniden [22].

Die Abschirmung der f-Elektronen durch vollbesetzte s- und p-Schalen ist bei den Actiniden, im Vergleich zu den Lanthaniden, nicht so sehr ausgeprägt, sodass 5f-Elektronen der Konfiguration f^n mit $n \leq 6$ eine geringere Energie zur Anhebung eines Elektrons in das nächst höhere 6d Orbital benötigen. Dies ermöglicht den leichten Actiniden f-Elektronenbindungen einzugehen und verursacht eine Vielzahl stabiler zum Teil sehr hoher Oxidationszahlen mit großer elektrochemischer Stabilität. Für die späteren, schweren Actiniden, der Konfigurationen f^n mit $n \geq 7$ ist hier wiederum mehr Energie erforderlich, sodass diese im Wesentlichen mit der Chemie der Lanthanide, mit Oxidationszahlen (II) bzw. hauptsächlich (III), zu vergleichen sind. Eine Übersicht der möglichen Oxidationszustände zusammen mit der Grundzustandskonfiguration der Elektronen für Ln^0 und An^0 ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tab. 2: Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden mit jeweiliger Elektronenkonfiguration im Grundzustand. Die stabilste Oxidationsstufe ist dargestellt [23, 24].

Lanthaniden			Actiniden		
Element	Ln ⁰	Oxidationszahlen	Element	An ⁰	Oxidationszahlen
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3, 4	Th	[Rn]5f ⁰ 6d ² 7s ²	2, 3, 4
Pr	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	3, 4	Pa	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²	3, 4, 5
Nd	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	3	U	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	2, 3, 4, 5, 6
Pm	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	3	Np	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	3, 4, 5, 6, 7
Sm	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	2, 3	Pu	[Rn]5f ⁶ 6d ⁰ 7s ²	3, 4, 5, 6, 7
Eu	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	2, 3	Am	[Rn]5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²	3, 4, 5, 6
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3	Cm	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	3, 4
Tb	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ¹	3, 4	Bk	[Rn]5f ⁹ 6d ⁰ 7s ²	3, 4
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	3	Cf	[Rn]5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²	2, 3
Ho	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	3	Es	[Rn]5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²	2, 3
Er	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	3	Fm	[Rn]5f ¹² 6d ⁰ 7s ²	2, 3
Tm	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	3	Md	[Rn]5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²	2, 3
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	2, 3	No	[Rn]5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	2, 3
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3	Lr	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	3

Drei- und vierwertige Actiniden liegen in wässrig saurer Lösung, analog den Lanthaniden, als hydratisierte Kationen An³⁺_(aq) (Ln³⁺_(aq)) bzw. An⁴⁺_(aq) (Ln⁴⁺_(aq)) vor. Die gerade beschriebenen höheren Oxidationszahlen der leichten Actiniden (z. B. Np(V) und U(VI)) sind in diesem Medium instabil und bilden Oxokomplexe, die sogenannten "Actinyl-Ionen" (auch "Yl Ionen") [22]. Die Sauerstoffatome sind hierbei axial mit dem Zentralatom verbunden und es ergibt sich eine nahezu lineare, symmetrische Struktur (O=An=O)ⁿ⁺ mit n = 1, 2. Durch die räumliche Anordnung dieser Actinyl-Ionen sind weitere chemische Reaktionen sterisch eingeschränkt, sodass die Chemie (Komplexierung, Sorption etc.) bevorzugt in der äquatorialen Ebene erfolgt. Zu sehen ist in Abbildung 4 die Strukturformel für Np(V) und U(VI) in wässriger saurer Lösung mit fünf umgebenden Wassermolekülen [25].

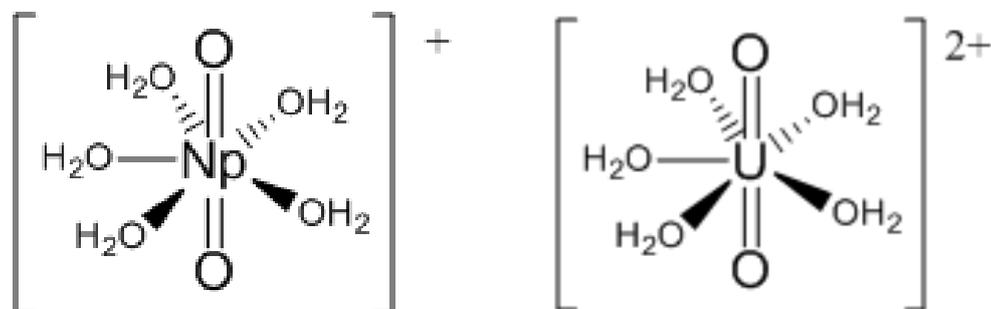
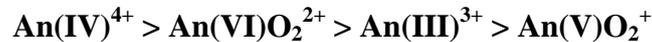


Abb. 4: Strukturformel von Np(V)O₂⁺ (links) und U(VI)O₂²⁺ (rechts) in wässrig saurem Medium [25].

2. Kenntnisstand

Die Formalladung dieser Actinyl-Ionen (An(V)O_2^+ und An(VI)O_2^{2+}) wird durch die Elektronegativität der Sauerstoffatome am Metall erhöht, sodass sich die effektive Ladung in der äquatorialen Bindungsebene von $2,3 \pm 0,2$ und $3,3 \pm 0,1$ ergibt [26, 27]. Die effektive Ladung der Actiniden nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Die Redoxgleichgewichte An(IV)/An(III) sowie An(VI)/An(V) werden durch das Redoxpotential in Lösung definiert (Gl. 1, 2).



Das Redoxpaar An(V)/An(IV) ist darüber hinaus noch direkt pH_c -abhängig (Gl. 3).



Insgesamt ergeben sich somit im sauren Medium bevorzugt niedrige Oxidationszahlen und höhere Oxidationszahlen im alkalischen Medium.

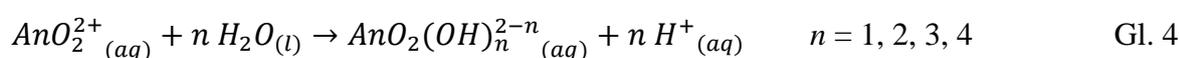
2.1.2. Komplexierung

Durch die geringe Polarisierbarkeit der f-Elemente werden sie den harten Lewissäuren zugeordnet. Dem so genannten qualitativen Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen von Pearson (*engl.* **h**ard and **s**oft **a**cids and **b**ases, HSAB-Prinzip) liegt zu Grunde, dass harte Säuren präferiert mit harten Basen eine Komplexbildung eingehen, wohingegen weiche Säuren bevorzugt mit weichen Basen wechselwirken. Die in natürlichen Wässern vorliegenden Anionen lassen sich somit als Liganden ihrer Komplexbildungsstärke ordnen. In folgender Reihe nimmt die Komplexbildungsstärke mit Ln^{z+} bzw. An^{z+} (z. B. Eu(III) , U(VI)) ab [28]:

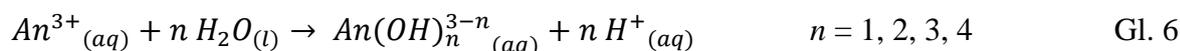


2.1.2.1. Hydrolyse

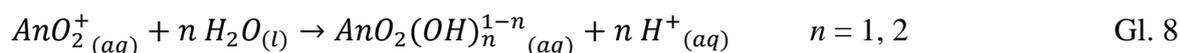
In Abwesenheit von Carbonaten oder ähnlich stark komplexierender Liganden ist in wässrigem Medium die Hydrolyse, also die Reaktion des Metallkations als Zentralatom mit Wasser unter Verlust eines oder mehrerer Protonen, die Löslichkeitsbestimmende Reaktion. Durch Korrelation der Größe der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ${}^{\text{el}}E_{\text{An-OH}}$ zwischen Metallion und Ligand beginnt die Hydrolyse - im Einklang mit der effektiven Ladung - im neutralen pH_c -Bereich für An(VI) vor An(III) und erst bei höheren pH_c -Werten bei An(V). Als Vertreter der drei-, fünf- und sechswertigen Actiniden wird die Verteilung der einzelnen Hydrolysespezies für Am(III), Np(V) und U(VI) in Abbildung 5 gezeigt. Diese ergibt sich aus den Gleichungen 5, 7, 9 und den dazugehörigen $\log_{10}K^\circ$ -Werten aus Tabelle 3:



$$K = \frac{[\text{AnO}_2(\text{OH})_n^{2-n}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{AnO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n} \quad \text{Gl. 5}$$



$$K = \frac{[\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{An}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n} \quad \text{Gl. 7}$$



$$K = \frac{[\text{AnO}_2(\text{OH})_n^{1-n}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{AnO}_2^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n} \quad \text{Gl. 9}$$

Tab. 3: Hydrolysekonstanten für U(VI), Am(III)/Eu(III) und Np(V) bei unendlicher Verdünnung ($I = 0$) [29].

	$\log_{10} K^\circ$			
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
U(VI)	-5,3	-12,2	-20,3	-31,9
Am(III)/Eu(III)	-7,2	-15,1	-26,2	-40,7
Np(V)	-11,3	-23,6	-	-

Hydrolysekonstanten lassen sich auf unterschiedliche Weise bestimmen. Für die verschiedenen Oxidationsstufen der Actiniden liegt eine Vielzahl von Untersuchungen in der Literatur vor [30 - 33]. Speziell für die Chemie des dreiwertigen Americiums wurden viele

2. Kenntnisstand

verschieden experimentelle Methoden publiziert, wie beispielsweise die Bestimmung über die Löslichkeit [34 - 36], durch Extraktion [37, 38], durch spektroskopische Methoden [35] oder mittels der Elektromigration [39]. Im Falle des Cm(III) bietet sich neben den geraden beschriebenen Methoden [39 - 42] speziell die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie an. Durch verschieden starke Rotverschiebung der Fluoreszenzemissionsbanden der einzelnen Cm(III) Hydrolysespezies lassen sich ebenfalls Hydrolysekonstanten ableiten [43, 44]. Fanghänel *et al.* untersuchten entsprechend in Abhängigkeit von der Ionenstärke die Hydrolysegleichgewichte von Cm(III) und Am(III) [45].

Die Analogie dreiwertiger Actiniden (Am(III), Cm(III)) und Lanthaniden (Eu(III), Nd(III)) zeigt sich insbesondere bei ihrer analogen Chemie in Salzlösungen, weshalb ihre aquatische Speziation in erster Näherung mit identischen Komplexbildungskonstanten und Aktivitätskoeffizienten beschrieben werden können [29, 46].

Die Hydrolyse von Np(V) ist relativ schwach ausgeprägt. Das freie NpO_2^+ -Ion ist über einen weiten pH_c -Bereich existent (Abb. 5). Die Hydrolysespezies bilden sich erst oberhalb $\text{pH}_c > 10$ merklich aus. Zunächst wird die Neutralspezies $\text{NpO}_2(\text{OH})$ im pH_c -Bereich 11 - 12 dominant. Mit steigendem pH_c -Wert bildet sich anschließend die zweite Hydrolysespezies $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$. Weitere Hydrolysespezies sind unter den hier betrachteten Bedingungen ($[\text{An}] < 1 \cdot 10^{-7}$ M, Spurenkonzentrationsbereich) für die Oxidationsstufe Np(V) nicht relevant. Generell ist die Hydrolyse des Am(III) und seiner dreiwertigen Analoga mit der Hydrolyse des U(VI) zu vergleichen. Sie bilden beide (im Spurenkonzentrationsbereich) die monomeren Hydrolysespezies $\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}$ bzw. $\text{AnO}_2(\text{OH})_n^{2-n}$ mit $n = 1, 2, 3, 4$, wobei auch hier gilt, dass mit steigendem pH_c -Wert die höheren Hydrolysespezies dominant werden (Abb. 5). Aufgrund der höheren effektiven Ladung des U(VI) im Vergleich zu Am(III) verschiebt sich dessen Hydrolyse zu niedrigeren pH_c -Werten, die Hydrolyse beginnt "früher". Bei höheren Konzentrationen wird die Hydrolyse des U(VI) komplexer. Während im neutralen pH_c -Bereich bei $[\text{U}] \leq 1 \cdot 10^{-7}$ M, die monomeren $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ und $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ Spezies dominieren, bilden sich bei höheren U(VI) Konzentrationen Polymere wie z. B. $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^+$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$ und $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ [47 - 50]. Noch größere Polymere wie $(\text{UO}_2)_{11}(\text{OH})_{25}^{3-}$ und $(\text{UO}_2)_{13}(\text{OH})_{30}^{4-}$ sind auch nicht auszuschließen [37]. Für $[\text{U}] \geq 1 \cdot 10^{-4}$ M, wird der Anteil der Monomeren vernachlässigbar klein.

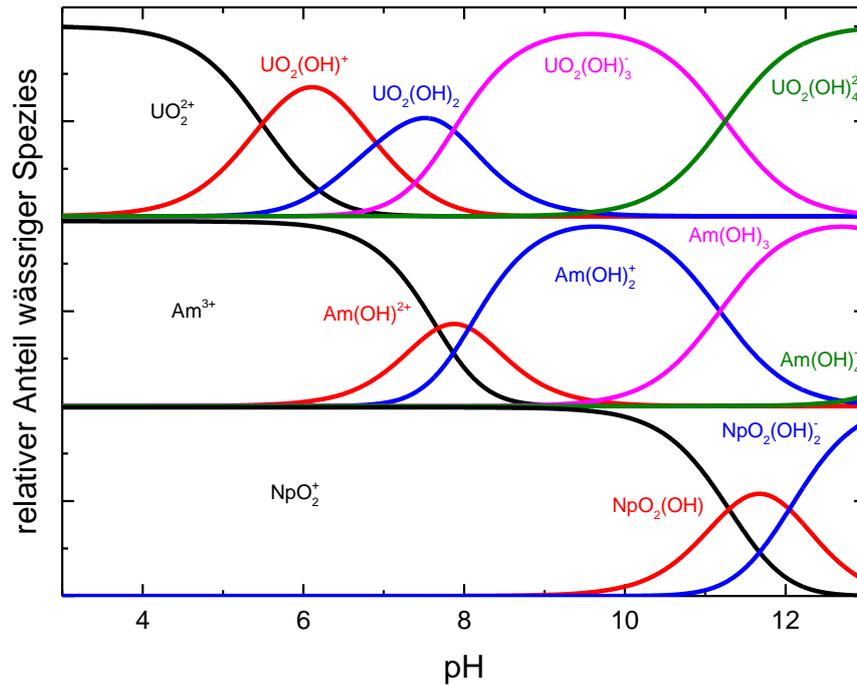


Abb. 5: Speziesverteilung der Hydrolyse für U(VI), Am(III) und Np(V) ($[An] = 1 \cdot 10^{-7} M$) in 0,1 M NaCl mit $\log_{10}K^\circ$ aus Tab. 3 [29].

2.1.2.2. Chloridkomplexierung

Im Gegensatz zur Hydrolyse ist die Komplexierung mit Cl^- als Ligand wesentlich weniger ausgeprägt und wird hier nur für Am(III) und U(VI) beschrieben. Die qualitative Aussage, dass Cl^- eine schwächere Pearson Base ist, spiegelt sich auch in den Komplexbildungskonstanten der folgenden Reaktionen wieder (Gl. 10 - 13) (Tab. 4):



$$K = \frac{[AnO_2Cl_n^{2-n}]}{[AnO_2^{2+}][Cl^-]^n} \quad \text{Gl. 11}$$



$$K = \frac{[AnCl_n^{3-n}]}{[An^{3+}][Cl^-]^n} \quad \text{Gl. 13}$$

2. Kenntnisstand

Tab. 4: Komplexbildungskonstanten für U(VI) und Am(III)/Eu(III) mit Cl⁻ als Ligand bei unendlicher Verdünnung ($I = 0$) [29].

	$\log_{10} K^\circ$	
	$n = 1$	$n = 2$
U(VI)	0,17	-1,10
Am(III)/Eu(III)	0,24	-0,74

In verdünnten bis schwach salinaren Lösungen ($I < 1$ M) sind Chlorokomplexe nicht relevant, werden aber bei höheren Ionenstärken ($I > 4$ M), wie in dieser Arbeit behandelt, existent und können nicht mehr vernachlässigt werden.

2.1.2.3. Weitere Komplexierungsreaktionen

Carbonate als gesteinsbildende Minerale, CO₂ gelöst in Grundwässern oder als Gas sind in natürlichen Systemen in relevanten Mengen vorhanden. Die Konzentrationen von Carbonat und Hydrogencarbonat in Lösung wird, wenn die Lösung im Gleichgewicht mit der Gasphase steht, über den CO₂-Partialdruck und pH Wert definiert. Die Gleichgewichtsreaktionen der Kohlensäure lassen sich wie folgt beschreiben (Gl. 14 - 16):



Somit stehen in diesen Gleichgewichten, die Ionen CO₃²⁻ und HCO₃⁻, sowie OH⁻ und H⁺ zur Komplexbindung bereit, was zu vielfältigen Komplexbildungsmöglichkeiten führen kann. In dieser Arbeit wurde durch ständigen Ausschluss von CO₂ sorgfältig darauf geachtet, dass es zu keiner Interaktion mit Carbonat und dessen vielfältiger Komplexchemie kommen kann und wird hier nicht weiter erläutert.

Neben den anorganischen Liganden befindet sich noch eine Auswahl natürlicher Organika in realen Systemen, die nicht zu vernachlässigen ist. Speziell Humin- bzw. Fulvinsäuren beeinflussen die Chemie der An/Ln durch die Bildung stabiler Komplexe [51]. Die Vielzahl funktioneller Gruppen, die unklare Struktur in Abhängigkeit von Herkunft, pH-Wert und

Komplexierung lassen Komplexbildungskonstanten mit Organika nur schwer beschreiben. Die in dieser Arbeit verwendeten aufgereinigten Tonminerale enthalten nur vernachlässigbar kleine Mengen natürlicher Organika, sodass hier nicht weiter darauf eingegangen wird.

2.2. Spektroskopie

Moleküle bzw. Atome können elektromagnetische Strahlung einer bestimmten Energie absorbieren. Prozesse, bei denen die gleiche oder eine niedrigere Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert wird, bezeichnet man als Photolumineszenz. Unterteilt werden entsprechend auftretende Übergänge in Fluoreszenz, bei gleicher Spinnultiplizität ($\Delta S = 0$) und Phosphoreszenz nach erfolgter Spinnumkehr ($\Delta S \neq 0$). Das vereinfachte Jablonski-Diagramm (Abb. 6) beschreibt die Grundlagen der Photolumineszenz. Zunächst wird ein Elektron aus dem elektronischen Grundzustand in einen höheren gelegenen Singulettzustand angeregt ($S_0 \rightarrow S_1, S_2$). Nach Strahlungsloser Relaxation, z. B. durch Stöße mit anderen Molekülen, befindet sich das Molekül bzw. Atom in einem elektronisch angeregten Schwingungsgrundzustand. Da thermisch keine weitere Deaktivierung möglich ist, kann die restliche Energie durch spontane Emission (Fluoreszenz) freigesetzt werden. Dieser vertikale Übergang folgt dem Franck-Condon-Prinzip und ist in der Regel für einen kurzen Zeitraum von 1 ns bis 1 μ s zu detektieren. Erfolgt zunächst eine Spinnumkehr, durch intersystem crossing (ISC), wird der Prozess als Phosphoreszenz bezeichnet. Die Lumineszenz der f-Elemente, speziell die des in dieser Arbeit verwendeten Cm(III) ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{7/2}$), wird in der Literatur meist als Fluoreszenz bezeichnet. Diese Konvention wird ebenfalls in dieser Arbeit fort geführt.

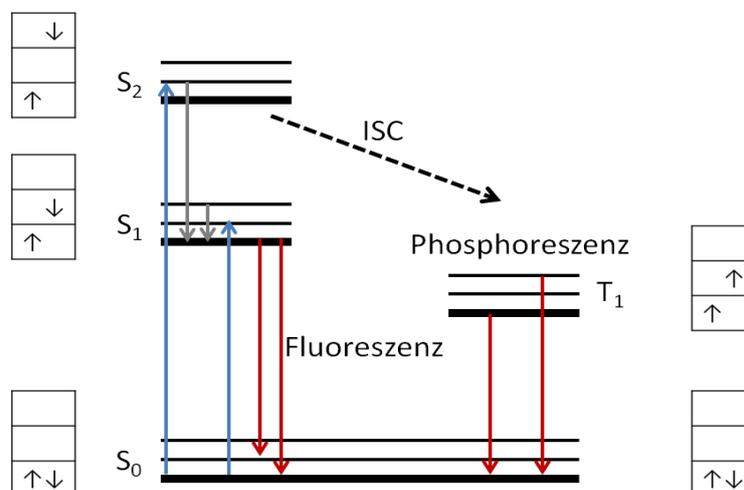


Abb. 6: Das vereinfachte Termschema nach Jablonski.

2. Kenntnisstand

Charakteristische Fluoreszenzemissionsprozesse erfolgen für den Großteil der Lanthaniden und Actiniden mit teilweise gefüllten 4f- bzw. 5f-Schalen. Bei den Lanthaniden weisen Ce(III), Sm(III), Yb(III) und Dy(III) (schwache), sowie Eu(III), Gd(III) und Tb(III) (starke) Fluoreszenzeigenschaften auf. Zu den fluoreszenzaktiven Actiniden in wässriger Lösung zählen Pa(IV), U(VI), Am(III), Cm(III), Bk(III) und Cf(III) [52 - 58]. Die Aufspaltung der f-Schale, welche im Wesentlichen von der Elektronenkonfiguration und somit auch von der Oxidationszahl der untersuchten Fluoreszenzprobe abhängt, bestimmt die Energie der charakteristischen f→f-Übergänge. Fluoreszenzemissionsspektren von f-Elementen weisen eine Reihe von scharfen Banden auf, die zur Charakterisierung des jeweiligen Elements bzw. der jeweiligen Oxidationsstufe verwendet werden kann.

Actiniden reagieren im Allgemeinen sensitiver als Lanthaniden auf Änderungen ihrer nächsten chemischen Umgebung. Die starke Abschirmung der *nf*-Schalen durch gefüllte (*n*+1)s- und (*n*+1)p-Schalen ist für die Lanthanide ausgeprägter, weshalb Radialverteilungen der 5f-Elektronen hinsichtlich 6s-, 6p-Elektronen ausgedehnter sind im Vergleich zu den Radialverteilungen von 4f-Elektronen zu 5s- und 5p-Elektronen [59]. Komplexbildungen in der inneren Koordinationssphäre stehen im direkten Zusammenhang mit der Aufspaltung und der Verschiebung der Energieniveaus, sodass die optische Spektroskopie die Speziation chemischer Zustände ermöglicht [60].

2.2.1. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die Anwendung der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (*engl. time-resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS*) besteht durch sehr hohe Empfindlichkeiten im Spurenkonzentrationsbereich. Mittels Anregungs- und Emissionsspektren sowie Lebensdauern des angeregten Zustands lassen sich Komplexbildungszustände untersuchen. Die Speziationsempfindlichkeit der TRLFS-Methode liegt für Cm(III) bei $\sim 10^{-9}$ M, sodass die Untersuchungen in dieser Arbeit bei $[Cm]_{\text{initial}} = 2 \cdot 10^{-7}$ M, trotz stattfindender Sorption ausreichend gute Spektren liefert.

Untersuchungen mittels Anregungs- bzw. Excitationsspektren wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt und diese experimentellen Ansätze werden daher nicht weiter erläutert.

Fluoreszenzemissionsspektren werden bei konstanter Anregungswellenlänge ($\lambda = 396,6$ nm) innerhalb eines konstanten Zeitfensters aufgenommen. Durch spektrale Zerlegung der Spektren lassen sich über Verschiebungen, Aufspaltungen und Intensitäten der Emissionsbanden Rückschlüsse auf die chemische Umgebung treffen.

Eine weitere verwertbare Größe ist die Fluoreszenzlebensdauer. In wässrigen Systemen wird ein Teil der Energie durch strahlungslose Relaxation umgewandelt, wodurch die Quantenausbeute reduziert wird. Die Fluoreszenzlebensdauer wird somit kürzer. Hauptursache für das sogenannte Quenching ist die strahlungslose Anregung der Schwingungszustände von Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre. Durch Austausch von H₂O gegen das schwerere Analogon D₂O ist die Relaxation messbar. Die elektronische Struktur wird in erster Näherung nicht beeinflusst, jedoch ist durch die Abnahme der Schwingungsfrequenz durch die geringere Streckschwingung von D₂O ($\nu_1(\text{OD}) = 2520 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zum H₂O ($\nu_1(\text{OH}) = 3405 \text{ cm}^{-1}$) die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Relaxation geringer. Dies spiegelt sich in Lebensdaueruntersuchungen von Cm(III) in H₂O bzw. D₂O wieder. Das freie Cm³⁺_{aq}-Ion in H₂O ist mit einer Lebensdauer von $\tau = 68 \pm 2 \text{ }\mu\text{s}$ [43, 61 - 63] relativ kurzlebig, wohingegen die Lebensdauer in reinem D₂O mit 1130 bzw. 1270 μs [43, 63] bestimmt wurde. Untersuchungen [64] zeigen eine lineare Korrelation zwischen der Zerfallskonstante k_{obs} (ms^{-1}) und der Anzahl der H₂O Moleküle in der ersten Koordinationssphäre. Falls keine weiteren Prozesse zum Quenching beitragen, ergibt sich für die Zerfallskonstante:

$$\Delta k_{\text{obs}} = k_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O}) - k_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O}) \propto n \text{ H}_2\text{O} \quad \text{Gl. 17}$$

Für das in dieser Arbeit untersuchte Cm(III) gilt nach Kimura *et al.* [63]:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,65 \cdot k_{\text{obs}} - 0,88 \quad \text{Gl. 18}$$

In der Literatur sind zahlreiche TRIFS-Untersuchungen zur Komplexbildung und den daraus resultierenden Gleichgewichtskonstanten von Cm(III) mit geochemisch relevanten anorganischen Liganden wie OH⁻, CO₃²⁻, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ [43, 44, 46, 62, 65 - 67] sowie mit Huminstoffen [43, 68 - 71] verfügbar. Des Weiteren eignet sich die Methode um Sorptionsmechanismen an Mineralphasen zu untersuchen und aufzuklären. Die Unterscheidung zwischen outer-sphere- und inner-sphere-Sorptionsspezies an Tonmineraloberflächen [72, 73], struktureller Einbau in Sekundärphasen wie Silikat oder Powellit (CaMoO₄) [74, 75] sind Beispiele für solche Untersuchungen.

2.2.2. Fluoreszenzeigenschaften von Cm(III)

In Abbildung 7 ist das Absorptionsspektrum von Cm(III) (in 1,0 M HClO₄) zu sehen. Dieses ist durch f-f-Übergänge gekennzeichnet mit einer Vielzahl mehr oder weniger scharfer Banden. Die Übergänge werden mit steigender Energie in alphabetischer Reihenfolge gekennzeichnet, wobei hier besonders die sehr intensiven Banden F, G und H mit großen Absorptionskoeffizienten (ϵ) bei 396,5 nm ($\epsilon = 55,3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 381,1 nm ($\epsilon = 32,6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 375,4 nm ($\epsilon = 29,3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) hervorzuheben sind [76, 77]. Das entsprechende optische Spektrum, das vereinfachte Termschema, sowie der Fluoreszenzprozess des freien Cm³⁺_{aq}-Ions sind in Abbildung 8 gezeigt.

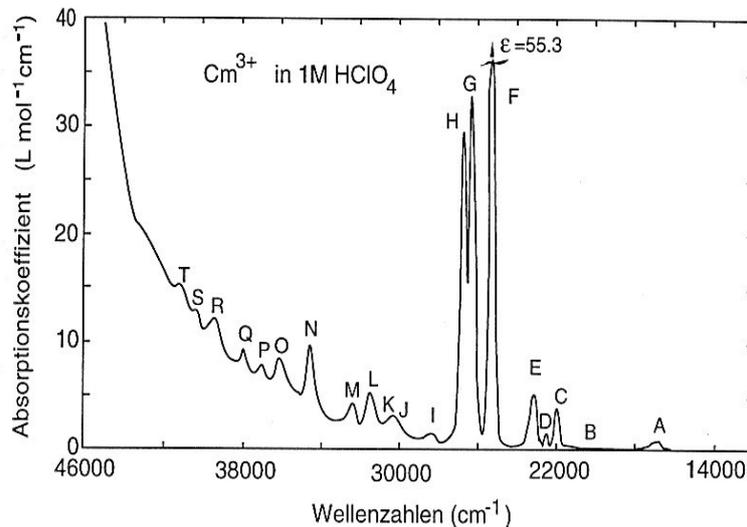


Abb. 7: Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1 M HClO₄ adaptiert von [76].

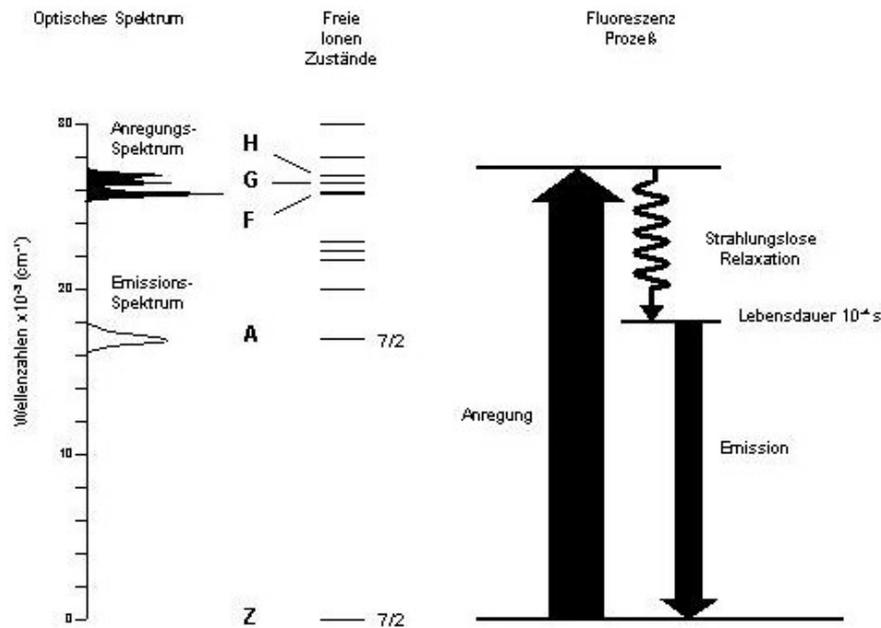


Abb. 8: Optisches Spektrum mit vereinfachtem Termschema von Cm(III) [78].

Die drei starken f-f-Übergänge vom Grundzustand Z ($^8\text{S}_{7/2}$) in die intensivsten Absorptionsbanden F, G und H sind für das Anregungsspektrum von Cm(III) charakteristisch. Strahlungslose Relaxationsprozesse führen zu einer Population des angeregten Zustandes A ($^6\text{D}_{7/2}$). Die große Energielücke von 16840 cm^{-1} ($\text{A} \rightarrow \text{Z}$) kann nun neben strahlungsloser Relaxation auch durch Fluoreszenzemission überwunden werden. Der Grundzustand Z, sowie der angeregte Zustand A sind in vier Kristallfeldniveaus aufgespalten. Da aber die vier Niveaus des Z-Zustandes praktisch entartet sind [79], ermöglichen die vier Niveaus A-Zustandes vier potentielle Emissionsübergänge. Die relativen Intensitäten dieser vier Emissionslinien werden aufgrund der langen Lebensdauer des A-Zustandes durch die thermische Gleichgewichtsverteilung der Elektronen in diesem Kristallfeldniveau bestimmt. Der A-Zustand besitzt eine Kristallfeldaufspaltung von $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ und ist somit in der Größenordnung der thermischen Energie von Elektronen bei Raumtemperatur ($kT = 207 \text{ cm}^{-1}$). Dies führt zu einer bevorzugten Besetzung der niedrigeren Kristallfeldniveaus des A-Zustandes (Hauptbeitrag von A_1 , Abb. 9), sodass das gemessene Emissionsspektrum des freien $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions eine einfache unsymmetrische Emissionsbande bei $593,8 \text{ nm}$ mit einer Halbwertsbreite von $7,7 \text{ nm}$ aufweist. Die leicht ausgeprägte Schulter auf der höher energetischen, blauen Seite resultiert aus Beiträgen vor allem des A_2 -Zustandes, eventuell auch mit sehr geringen des A_3 -Zustandes (Abb. 10) [80].

2. Kenntnisstand

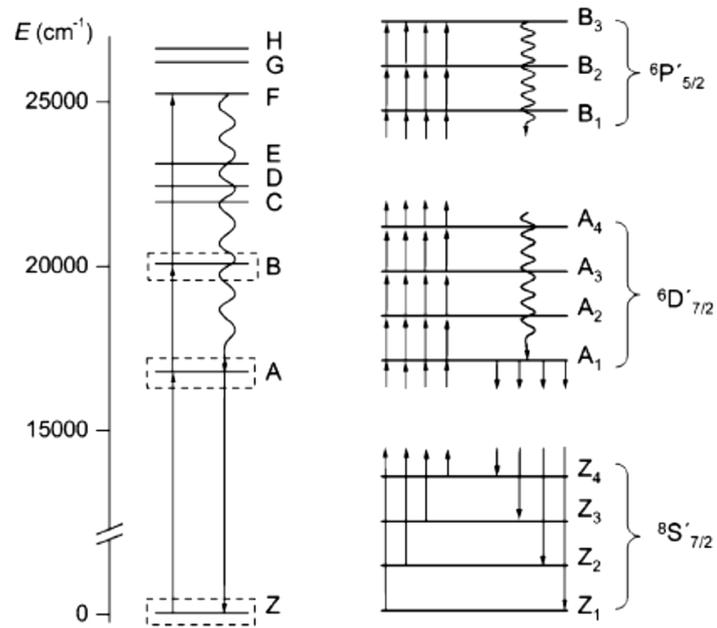


Abb. 9: Termschema des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions [81].

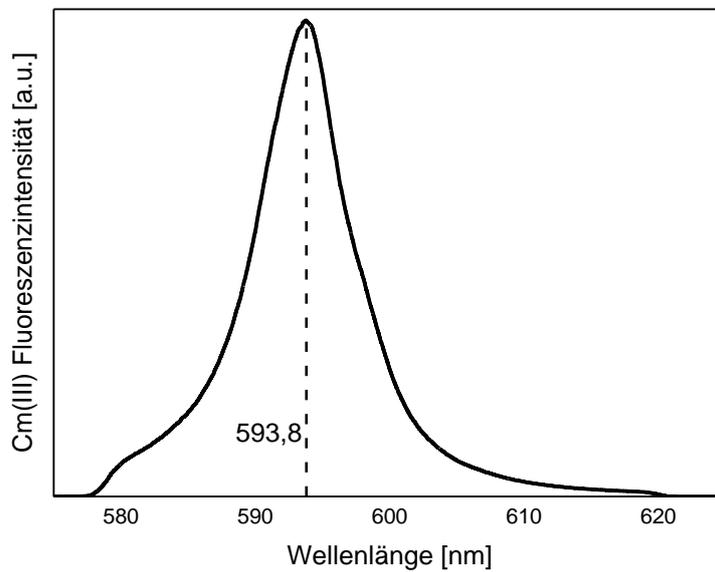


Abb. 10: Fluoreszenzemissionsspektrum von Cm(III) ($[\text{Cm}] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in $0,1 \text{ M HClO}_4$.

2.3. Natürliche Tone und Tongesteine

Tone bzw. Tonsteine sind definitionsgemäß Sedimentgesteine mit einer mittleren Korngröße von $< 2 \mu\text{m}$ [82]. Sie gehören mit 50 - 80% zu den dominierenden Sedimentgesteinen auf der Erde [83] und entstehen durch chemische Verwitterung primärer Gesteine und Minerale. Die Zerkleinerung erfolgt meist durch den (Wasser-) Transport, wobei gleichzeitig eine Selektion stabiler Komponenten stattfindet. Ebenfalls können durch Neu- bzw. Umbildung weitere Mineralphasen entstehen. Die diagenetische Verfestigung erfolgt in Sedimentationsbecken (Tiefseebecken) durch die Auflast überlagernder Sedimente.

2.3.1. Tonminerale

Tonminerale zählen zu den Sekundärmineralen, die hauptsächlich aus thermodynamisch instabilen Primärmineralen durch Verwitterung entstehen. Sie sind meist sehr feinkörnig mit einer Korngröße $< 2 \mu\text{m}$ und ihre Kristallstruktur besteht schichtartig aus Si, Al, O, H und meist Mg. Zum einen gibt es andere feinstkörnig vorkommende Minerale wie Goethit und Gibbsit die keine Silikate sind, zum anderen sind manche Schichtsilikate $> 2 \mu\text{m}$, sodass in der Regel für die Bezeichnung zum Tonmineral beide Kriterien erfüllt sein müssen.

Exemplarisch zeigt Reaktionsgleichung 19 die Verwitterung von Kalifeldspat (KAlSi_3O_8) zu Aluminiumhydroxid und Kieselsäure:



Sowohl das schwerlösliche $\text{Al}(\text{OH})_3$, wie auch die relativ schwerlösliche Kieselsäure reichern sich im Boden an und die anschließende Reaktion führt zur Bildung sekundärer Tonminerale [84].

Als Schichtsilikate sind Tonminerale prinzipiell aus zwei Arten von Schichten aufgebaut, den Tetraeder- (T) und den Oktaederschichten (O). Nach dem Prinzip der dichtesten Kugelpackungen ordnen sich Atome bzw. Ionen so an, dass möglichst kleine Zwischenräume entstehen. Je nach Ionenradiusverhältnis (0,2 - 0,4) koordiniert das Zentralatom bevorzugt mit vier Nachbaratomen (Tetraeder) bzw. bei größeren Verhältnissen von 0,4 - 0,7 mit sechs Nachbaratomen (Oktaeder). Das relativ kleine Si(IV) tritt daher nur in den Tetraederschichten umgeben von vier Sauerstoffatomen auf, mit Gitterplatzabständen von $\text{Si-O} = 1,62 \text{ \AA}$ bzw. $\text{O-O} = 2,64 \text{ \AA}$ [85]. Hierbei sind die einzelnen Tetraeder eckenverknüpft und bilden ein Netzwerk von sechs-Ringen (Abb. 11).

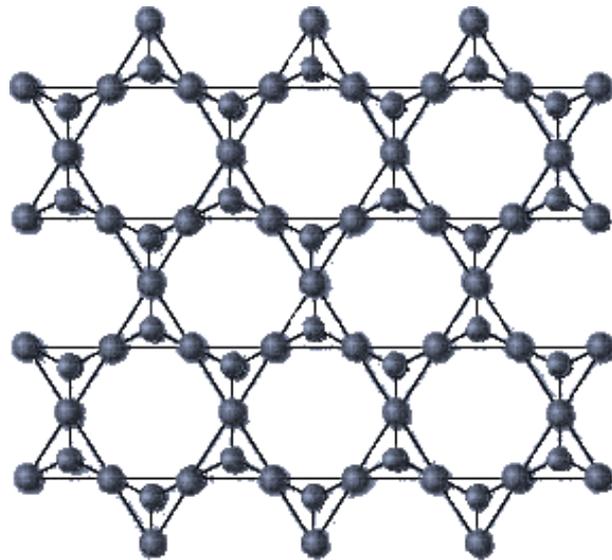


Abb. 11: Hexagonales Netz der Tetraederschichtsilikate $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ [86].

Die Oktaeder größtenteils mit Al(III) als Zentralatom sind mit sechs koordinierenden O bzw. OH-Gruppen umgeben. Aufgrund ähnlicher Ionenradien kommt es gelegentlich zum Austausch des Al(III) durch Mg(II), Fe(II) oder auch Fe(III).

Die verschiedenen Schichttypen sind periodisch aufgebaut und man unterscheidet je nach Anordnung zwischen:

- **Zweischicht-Tonmineralen (TO bzw. 1:1)**
- **Dreischicht-Tonmineralen (TOT bzw. 2:1)**
- **Vierschicht-Tonmineralen (TOT O bzw. 2:1:1)**

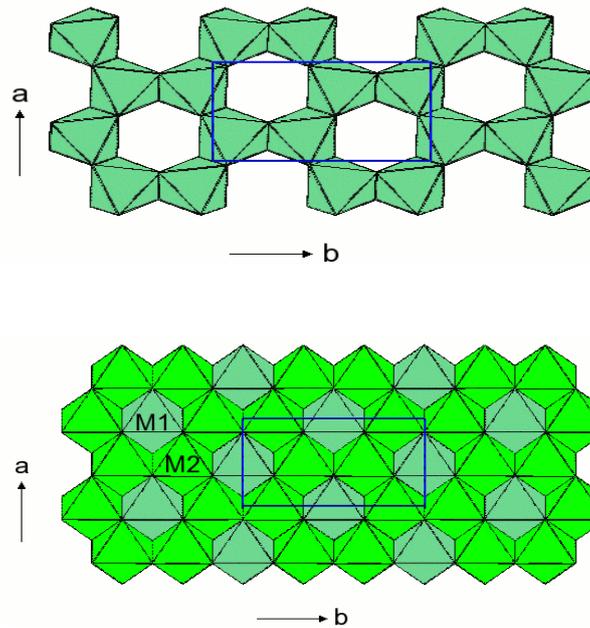


Abb. 12: Dioktaedrische (oben) und trioktaedrische (unten) Oktaederschicht [87].

Bei der Besetzung der Oktaederlücken unterscheidet man zwischen di- und trioktaedrischer Anordnung (Abb. 12). Bei der dioktaedrischen Anordnung sind $2/3$ der Oktaederlücken mit Al(III) oder einem gleichwertigen Kation (Ionenradius, Ladung) besetzt, wohingegen die trioktaedrischen Oktaederlücken vollständig mit Mg(II) oder einem gleichwertigen Kation (Ionenradius, Ladung) besetzt sind.

2.3.1.1. Zweischicht-Tonminerale

Die 1:1- bzw. TO-Tonminerale sind namensgebend aus abwechselnd Tetraeder- und Oktaederschichten aufgebaut [88, 89]. Die einzelnen Schichtpakete sind durch O^{2-} , bzw. OH^- -Ionen begrenzt, sodass der Verbund hauptsächlich durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird [84]. Der in natürlichen Sedimenten fast ausschließlich vorkommende Vertreter dieser Gruppe ist der dioktaedrische Kaolinit ($Al_2(OH)_4Si_2O_5$). Er hat einen mittleren Basisabstand von ca. 7 \AA ($d_{001} = 7,0 - 7,3 \text{ \AA}$) und ist wegen des schwach ausgeprägten isomorphen Ersatzes (Kap. 2.3.1.2.), schwach negativ geladen. Ein Ladungsausgleich ist somit kaum erforderlich, was die niedrige Kationenaustauschkapazität der 1:1-Tonminerale erklärt. Die Sorption von Kationen geschieht, abhängig vom pH_c -Wert, vorwiegend an den amphoterischen Hydroxylgruppen von Kanten-, Außen-, Spalt- bzw. Bruchflächen.

2.3.1.2. Dreischicht-Tonminerale

Die 2:1-Tonminerale stellen die größte und wichtigste Gruppe, der natürlichen Sedimente dar. Zu ihnen zählen Illite, Smektit, Vermiculite, Pyrophyllite sowie Talk und Glimmerminerale. Alle quellfähigen 2:1-Tonminerale werden in der Literatur unter dem Oberbegriff des Smektits zusammengefasst [90]. Dazu gehören alle Mitglieder der dioktaedrischen Montmorillonit-, sowie der trioktaedrischen Saponit-Reihe. Gemäß ihrer Definition sind bei den 2:1-Mineralen eine Oktaederschicht von zwei Tetraederschichten umgeben (Abb. 13), mit einem mittleren Basisabstand von $d_{001} = 9,6 \text{ \AA}$ (wasserfrei) und bis zu $d_{001} = 21,4 \text{ \AA}$ (vollständig aufgequell).

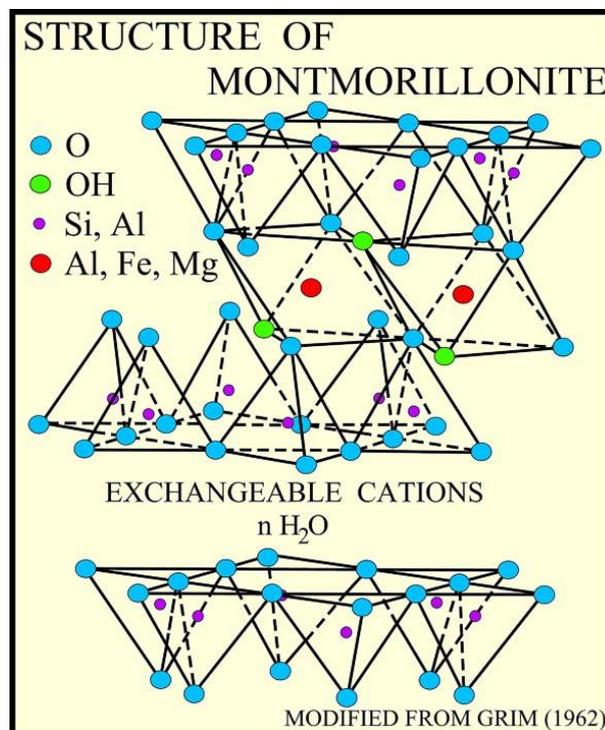


Abb. 13: Schematische Kristallstruktur eines Montmorillonits, abgeändert von Grim (1962) [88].

Abhängig vom jeweiligen Tonmineral kommt es durch isomorphen Ersatz (Substitution zweier chemisch sehr ähnlich verhaltener Elemente bzw. Kationen) sowohl in der Tetraeder- (Si^{4+} wird ersetzt durch Al^{3+} und Fe^{3+}) als auch in der Oktaederschicht (Al^{3+} wird ersetzt insbesondere durch Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} aber auch durch Cr^{3+} , Cu^{2+} , Li^{+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), zu einer permanent negativ geladenen Schichtladung der Basalflächen. Folglich führt mehr Substitution zu einer größeren Schichtladung, welche durch unhydratisierte Kationen (Glimmer) oder hydratisierte Kationen (Smektit, Vermiculit) kompensiert wird. Der

Kationeneinbau in den Zwischenschichten ermöglicht zudem das Stapeln einzelner Tonblättchen, welche sich sonst durch die negative Ladung abstoßen würden.

Die permanente Schichtladung der Smektite ist mit 0,2 - 0,6 (Ladungsäquivalente/halber Formeleinheit) relativ gering. Ladungsausgleich erfolgt durch hydratisierte Kationen (meist Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+}) in den Zwischenschichten, welche durch die geringe Schichtladung austauschbar sind [88]. Je nach Hintergrundelektrolytzusammensetzung lässt sich bei entsprechendem Wasserangebot der Smektit quellen bzw. bei Wasserentzug schrumpfen. Der Abstand zwischen zwei Silikatschichten, der mittlere Basisabstand (d_{001}), lässt sich röntgendiffraktometrisch bestimmen.

Im Gegensatz zu Smektiten besitzen Illite eine erhöhte Schichtladung von 0,6 - 0,9 (Ladungsäquivalente/halber Formeleinheit). Unter Verlust ihrer Hydrathülle werden K^+ -Ionen in den hexagonalen Löchern der Tetraederschichten gebunden. Die K^+ -Ionen besitzen eine Koordinationszahl von 12 (beidseitig sechs O^{2-} -Ionen). Illite sind nicht quellfähig. Lediglich an den Rändern der Schichtpakete kann es zu seitlich aufgeweiteten Strukturen, sogenannten "frayed edge sites" kommen und K^+ -Ionen kann gegen andere Kationen wie z. B. Cs^+ -Ionen ausgetauscht werden. Insgesamt sind durch die fixierten K^+ -Ionen ein großer Teil der "freien" Kationenaustauschplätze weitestgehend von Reaktionen ausgeschlossen, sodass die Kationenaustauschkapazität (Kap. 2.4.2.; Tab. 6) von Smektiten deutlich größer ist, als die von Illiten.

2.3.1.3. Vierschicht-Tonminerale

Anders als bei den TOT-Mineralen, enthalten TOT O-Mineralen eine zusätzliche isolierte Oktaederschicht. Die Al-, Fe-, Mg-Hydroxide ($\text{M}(\text{OH})_x$ mit $x \leq 3$) sind positiv geladen und sorgen so, anstelle der Zwischenkationen von TOT-Mineralen, für den Zusammenhalt der TOT-Pakete [88]. Die Kationenaustauschkapazität ist gleich null. Ebenfalls sind Vierschicht-Tonminerale nicht quellfähig und weisen einen mittleren Basisabstand von $d_{001} = 14 \text{ \AA}$ auf. Chlorite sind berühmte Vertreter dieser Gruppe. Sie entstanden überwiegend aus Montmorillonit in mariner Umgebung [91]. Da Vierschicht-Tonminerale eher selten und desweiteren eine Art Erweiterung der TOT-Mineralen sind, werden sie in der neueren Literatur letzteren zugeordnet [84].

2.3.2. Weitere Mineralphase in natürlichen Tongesteinen

Nebenbestandteile natürlich vorkommender Tongesteine sind insbesondere Quarz, Carbonate und Feldspäte [83]. Nur in geringeren Mengen enthalten sind Oxide oder organische Substanzen, die allerdings eine zum Teil ausgeprägte Affinität für die Sorption von Metallkationen aufweisen, weshalb sie hier nicht außer Acht gelassen werden.

2.3.2.1. Quarz

Im Raum (3-dimensional) verknüpfte SiO_4 -Tetraeder bilden eine Quarz-Gitterstruktur ohne jegliche Zwischenschichten oder sonstige, energetisch begünstigte Sorptionsplätze. Die zur Sorption fähigen Silanol-Gruppen ($\equiv\text{Si-OH}$) befinden sich nur an der Oberfläche [92], sind jedoch aufgrund erheblicher struktureller Unterschiede nicht mit denen der Tonmineralien zu vergleichen. Mit der geringen Oberfläche ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) [92, 93] geht auch die geringe Austauschkapazität für geladene Ionen einher. Der Ladungsnullpunkt von Quarz liegt im sauren pH_c -Bereich (2 - 4) wodurch SiO_2 in natürlich vorkommenden neutralen Böden als schwacher "Kationenaustauscher" wirkt.

2.3.2.2. Carbonate

Der berühmteste Vertreter der Carbonate ist das Calciumcarbonat (CaCO_3) in seiner stabilsten Modifikation dem Calcit bzw. auch als Aragonit (jedoch seltener, da thermodynamisch instabil). Weitere häufig vorkommende Carbonate sind der Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 13,1% Mg [84] und der Ankerit ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$). Während der Siderit (FeCO_3) vorwiegend unter anaeroben Bedingungen entsteht, hydrolisiert der Magnesit (MgCO_3) zum $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Im Gegensatz zu Silikat- bzw. Oxidoberflächen, zeigen Carbonatoberflächen eine andere Reaktivität. Van Cappellen *et al.* entwickelten ein Oberflächenkomplexierungsmodell mit primär ungeladenen funktionellen Gruppen $\equiv\text{Ca-OH}$ und $\equiv\text{CO}_3\text{-H}$ [92, 94, 95]. Abhängig vom pH_c -Wert, aber auch vom CO_2 -Partialdruck und der Ca^{2+} -Konzentration bilden sich $\equiv\text{Ca-OH}_2^+$, $\equiv\text{Ca-O}^-$, $\equiv\text{Ca-CO}_3^-$, $\equiv\text{CO}_3^-$ und $\equiv\text{CO}_3\text{-Ca}^+$ [96 - 98]. Nicht H^+ - und OH^- -Ionen bestimmen das Oberflächenpotential, sondern wie Stipp elektrophoretisch ermittelte Ca^{2+} - und CO_3^{2-} -Ionen (aber auch HCO_3^- und H_2CO_3) [99].

2.3.2.3. Feldspäte

Feldspäte sind im Allgemeinen weder chemisch noch mechanisch sehr resistent und kommen nur in geringen Mengen in Tonsedimenten vor. Die Minerale Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) sowie Orthoklas (KAlSi_3O_8) dienen der Tonmineralbildung überwiegend als Al- und Si-Quellen. Zum Ladungsausgleich werden Na^+ -, Ca^{2+} - oder K^+ -Kationen in die Zwischenräume eingebaut, in wässriger Lösung bilden sich amphotere Hydroxylgruppen, welche zur Sorption von gelösten Ionen beitragen können.

2.3.2.4. Oxide, Hydroxide und Oxohydroxide

Neben Quarz (Kap. 2.3.2.1.) dem häufigsten Oxid treten noch Fe-, Al-, Mn- und Ti-Oxide, Hydroxide und Oxohydroxide auf (Tab. 5). Diese drei Mineraltypen werden im Allgemeinen unter dem Begriff "Oxide" zusammengefasst. Von diskreten Kristallen bis hin zu amorphen Gelen können verschiedenste Modifikationen auftreten. Aufgrund des Bildungsmechanismus sind kristalline Modifikationen allerdings eher selten. Amorphe Oxide mit ihrer großen spezifischen Oberfläche und Reaktivität beeinflussen chemische Prozesse (Sorption, Redoxreaktionen) selbst in geringen Mengenanteilen. Wie beim Quarz gibt es keine isomorphe Substitution und daraus resultierende Permanentladung. Die Sorption erfolgt an den oberflächlichen Hydroxylgruppen ($\equiv\text{M-OH}$), die je nach Metall bzw. Ladungsnulldpunkt Kationen oder Anionen binden können [92].

Tab. 5: Fe-, Al-, Mn- und Ti-Oxide in Gesteinen und Böden [84, 85, 100].

Fe		Al		Mn		Ti	
α -FeOOH	Goethit	γ -Al(OH) ₃	Gibbsit	γ -MnO ₂ ·nH ₂ O	Vernadit	TiO ₂	Anatas
γ -FeOOH	Lepidokrokit	α -AlOOH	[Diaspor]	(Mn ³⁺ Mn ⁴⁺)O ₁₈ ·nH ₂ O	Birnessit	TiO ₂	[Rutil]
α -Fe ₂ O ₃	Hämatit	γ -AlOOH	[Boehmit]	β -MnO ₂	[Pyrolusit]	FeTiO ₃	[Ilmenit]
γ -Fe ₂ O ₃	Maghemit	α -Al ₂ O ₃	[Korund]				
Fe ₂ O ₂ ·nH ₂ O	Ferrihydrit						
Fe ₃ O ₄	[Magnetit]			[]: in Böden selten bzw. meist nur lithogen			

Da der Großteil des Aluminiums in Böden zur Tonbildung selbst verwendet wird, sind Al(III) Oxide eher selten. Gibbsit als eines der wenigen kristallinen Al(OH)₃-Minerale ist oktaedrisch koordiniert und über OH⁻ zu Schichten verknüpft, wobei 1/3 der Oktaederlücken unbesetzt bleiben [84].

Eisen hingegen wandelt sich bei der Verwitterung zu großen Teilen zu Oxiden um und wird entsprechend wenig in Tonmineralien gebunden [84]. In Gegenwart von Wasser oder Luftsauerstoff liegt Eisen in seinen Verbindungen nahezu ausschließlich dreiwertig vor. Fe(III)

2. Kenntnisstand

Oxide sind schwer löslich und zeigen gegenüber den Metallkationen ein großes Sorptionsvermögen. Zu den wichtigsten Vertretern der Fe(III) Oxide gehören Goethit und Hämatit. Als eine der thermodynamisch stabilsten Verbindungen, bildet sich Goethit oft bei Umwandlungen vieler natürlicher Eisenverbindungen. Fe(III) Oxide sind oktaedrisch koordiniert, mit Fe(III) als Zentralkation umgeben von O^{2-} bzw. OH. Je nach räumlicher Anordnung der Verknüpfung einzelner Oktaeder (meist bedingt durch Wasserstoffbrücken) unterscheiden sich die einzelnen Eisenminerale [84].

2.3.2.5. Organik

Das organische Material in natürlichen Böden besteht aus einer komplexen Mischung nicht zersetzter pflanzlicher und tierischer Rückstände sowie komplexer Huminstoffe. Letztere werden aus Degradationsprozessen (chemisch und mikrobiell) gebildet. Die zum Teil hochmolekularen Substanzen sind thermodynamisch nicht stabil, aber kinetisch gegenüber vollständiger Mineralisierung (Abbau zu CO_2 , H_2O etc.) stabilisiert [84]. Man unterteilt sie in drei Untergruppen: Humine (unlöslich), Fulvinsäuren (löslich) und Huminsäuren (unlöslich im Sauren, löslich im Alkalischen).

Neben Tonmineralien und Oxiden sind organische Substanzen sehr oberflächenaktiv und mit ca. 1,1 Gew.% Anteil in Tongesteinen nicht zu vernachlässigen [83]. Dazu hat man je nach Ursprung natürlicher Grundwässer DOC Konzentrationen (*engl.* **d**issolved **o**rganic **c**arbon) von $< 0,1 \text{ mg} - > 100 \text{ mg}$ Kohlenstoff pro Liter. Hierbei ragen Humin- und Fulvinsäuren mit etwa 20 bis max. 40% hervor und stellen die wichtigsten Stoffklassen der organischen Liganden dar [71]. Vergleichbar mit den 2:1-Tonmineralien sind Huminstoffe durch negativ geladene funktioneller Gruppen in einem sehr großen pH_c -Bereich negativ geladen. Zusätzlich wird mit steigendem pH_c -Wert, durch Dissoziation von zusätzlichen Protonen, die negative Ladung weiter verstärkt. Hierbei besonders hervorzuheben sind carboxylische ($-COOH \rightarrow -COO^- + H^+$) und phenolische Hydroxid-Gruppen ($-OH \rightarrow -O^- + H^+$), welche je nach Huminstoff stark variieren können (Abb. 14) [101].

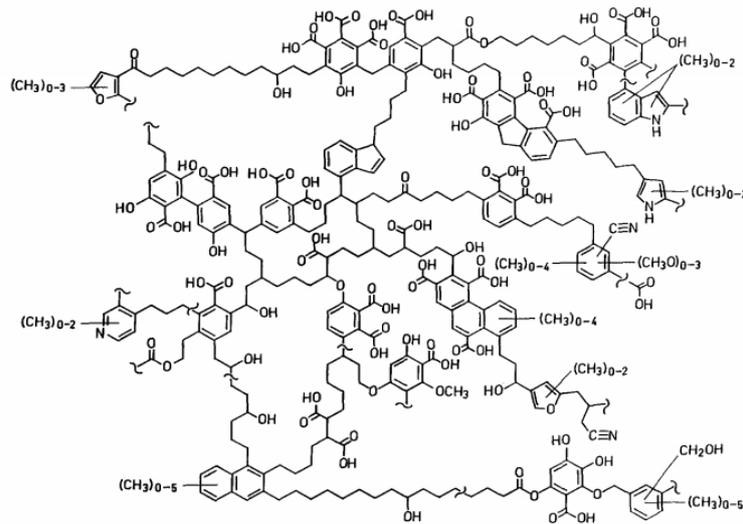


Abb. 14: Strukturvorschlag für Huminsäuren [101]. Polysaccharide, Proteine und Phenole sind an einem komplexen aromatischen Kern gebunden. Kombinationsmöglichkeiten sind nahezu endlos. Dieser Vorschlag entspricht einer Summenformel von $C_{306}H_{328}O_{90}N_5$.

2.4. Sorption

Die Migration mobilisierter/gelöster Radionuklide wird insbesondere durch Wechselwirkungen an den Festphasen-Flüssigkeits-Grenzflächen kontrolliert. Die Sorption von Radionukliden an den Mineraloberflächen kann deren mobile Gesamtmenge sehr stark reduzieren, sodass diese Prozesse detailliert untersucht und quantitativ beschrieben werden müssen, um die Migration von Radionukliden im Zusammenhang mit verschiedenen Endlagerkonzepten belastbar abzuschätzen.

Abbildung 15 zeigt schematisch verschiedene Sorptionsmechanismen. Mit den in Abbildung 15 gekennzeichneten Ionen (2) und (3) beginnt die Sorption, mit der sogenannten outer-sphere-Komplexierung. Mit steigender Nummerierung (4) - (6) nimmt die Stärke der Sorption zu. Diese Prozesse werden allgemein der inner-sphere-Komplexierung zugeordnet. Beide Sorptionsreaktionen sind prinzipiell reversibel, wobei insbesondere bei der inner-sphere-Komplexierung zum Teil sehr langsame Desorptionskinetiken beobachtet werden. Außerdem kann es auch zur weitgehenden Immobilisierung der Radionuklide durch Ausfällung (7) bzw. Einbau (8) in die Mineralphase kommen, zumindest solange die geochemischen Verhältnisse konstant bleiben.

2. Kenntnisstand

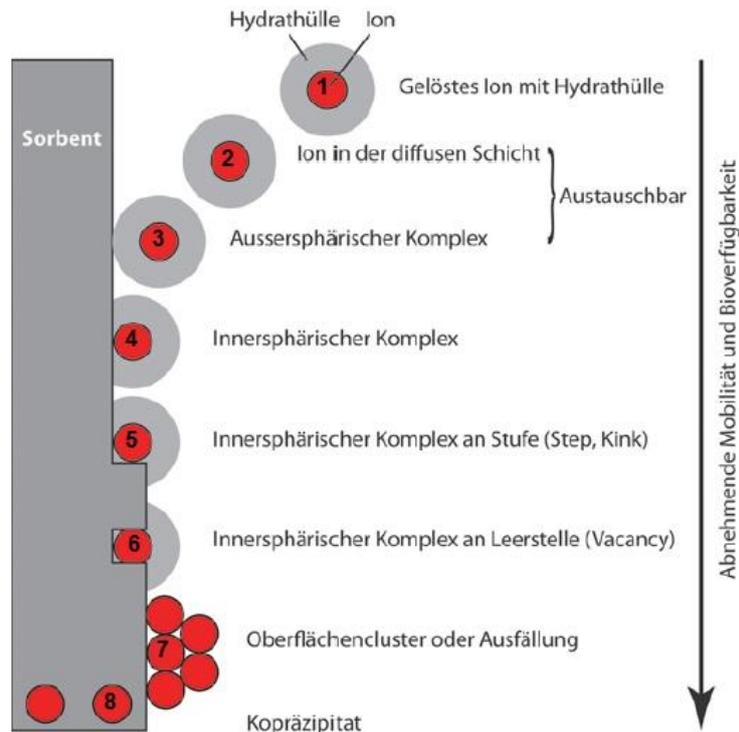


Abb. 15: Schematisch Darstellung verschiedener Sorptionsprozesse. Mit zunehmender Sorption (Zahl) wird das Ion fester gebunden, die Mobilität sinkt [84].

2.4.1. Sorptionsprozesse

Die Bindung der outer-sphere-Komplexierung beruht auf rein physikalischen Wechselwirkungen (van der Waals, Dipol-Dipol, Ion-Dipol, Ion-Ion etc.) und wird entsprechend auch als Kationen- bzw. Anionenaustausch bezeichnet [102, 103]. Hierbei behält das Ion seine vollständig intakte Hydrathülle bei (Abb. 16). Ionenaustausch erfolgt stöchiometrisch und reversibel (innerhalb 10^{-10} - 10^{-11} s) zwischen fester und flüssiger Phase, bevorzugt an permanent geladenen Schichtpaketen (z. B. an Basalflächen von Tonmineralien) [88, 104]. Daneben gibt es aufgrund Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen auch eine pH_c -abhängige Ladung (an den Kanten der Tonpartikel). Die Menge an austauschbaren Ionen wird durch die Kationen- bzw. Anionenaustauschkapazität (KAK bzw. AAK; engl. cation/anion exchange capacity, CEC bzw. AEC) beschrieben. Sie ist als die Summe aller physisorbierten Ionen pro Gewichtseinheit des Minerals definiert [meq/100g]. Der Anionenaustausch spielt an Tonmineralien aufgrund der permanenten Negativladung der Basalflächen der Tonmineralien eine untergeordnete Rolle.

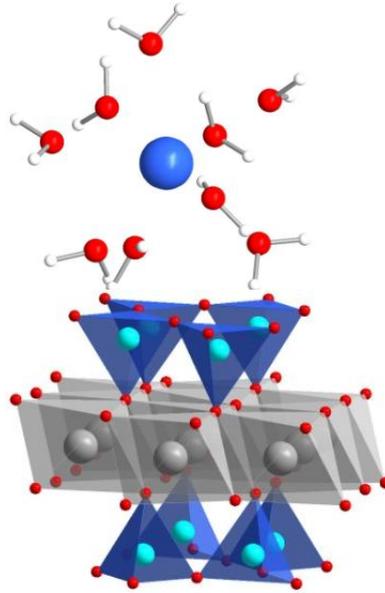


Abb. 16: Schematische Darstellung der outer-sphere-Komplexierung an einem 2:1-Tonmineral.

Der Kationenaustausch zweier Kationen lässt sich am Beispiel eines Na-gesättigten Tons (Na-X) mit Eu(III) wie folgt als Reaktionsgleichung ausdrücken:



Gaines und Thomas haben hieraus für zwei Kationen die thermodynamische Austauschkonstante $\frac{Eu}{Na}K$ bestimmt (Gl. 21) [105, 106]:

$$\frac{Eu}{Na}K = \frac{N_{Eu}}{N_{Na}^3} * \frac{[Na]^3}{[Eu]} * \frac{\gamma_{Na}^3}{\gamma_{Eu}} * \frac{f_{Eu}}{f_{Na}^3} = \frac{Eu}{Na}K_c * \frac{f_{Eu}}{f_{Na}^3} \quad \text{Gl. 21}$$

$\frac{Eu}{Na}K$: thermodynamische Austauschkonstante

$\frac{Eu}{Na}K_c$: Selektivitätskoeffizient

[Eu], [Na]: Konzentration in Lösung [mol/L]

γ_{Eu}, γ_{Na} : Aktivitätskoeffizient an der wässrigen Phase

f_{Eu}, f_{Na} : Oberflächenaktivitätskoeffizienten

N_{Eu}, N_{Na} : anteilige Belegung (*engl.* equivalent fractional occupancies) sorbierter Äquivalente von Eu (oder Na) pro Masse geteilt durch die KAK

2. Kenntnisstand

Im Gegensatz zur outer-sphere-Komplexierung ist bei der inner-sphere-Komplexierung die Hydrathülle um das Zentralkation nicht vollständig. Bei der (auch als) Chemisorption bezeichneten Reaktion wird ein Teil der Hydrathülle abgegeben (Abb. 17) und sie ist in der Regel auf eine Monolage beschränkt [102]. An Tonen erfolgt sie an den amphoteren OH-Gruppen ($\equiv\text{M-OH}$), bevorzugt an Rändern und Kanten [107, 108]. In der Literatur werden die amphoteren Gruppen für Tonminerale häufig als $\equiv\text{S-OH}$ (*engl. site, S*) bezeichnet. Die Protolyse einer solch funktionellen Gruppe lässt sich wie folgt formulieren (Gl. 22, 23):



Ein zusätzlicher Coulomb Term, abgeleitet aus der Double Layer Theory (*Kap. 2.4.4.*), wird verwendet um die pH_c -abhängigen Protolysekonstanten zu modellieren:

$$\exp\left(\Delta Z \frac{F\Psi}{RT}\right)$$

mit ΔZ , der Ladungsdifferenz der beteiligten inner-sphere-Sorptionsspezies, F der Faraday-Konstante [$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$], R der universellen Gaskonstante [$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] und T der absoluten Temperatur [K], sodass gilt:

$$K^+_{\text{protolysis}} = \frac{[\equiv\text{S-OH}_2^+]}{[\equiv\text{S-OH}][\text{H}^+]} \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad \text{Gl. 24}$$

$$K^-_{\text{protolysis}} = \frac{[\equiv\text{S-O}^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{S-OH}]} \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad \text{Gl. 25}$$

Analoge Oberflächenkomplexierungskonstanten (*engl. surface complexation constants, K_{SC}*) lassen sich auch für die Sorption von Kationen ableiten (Gl. 26, 27, am Beispiel der Eu(III) Sorption), z. B.



$$K_{SC} = \frac{[\equiv\text{S-OEu}^{2+}][\text{H}^+]}{[\equiv\text{S-OH}][\text{Eu}^{3+}]} \exp\left(\frac{2F\Psi}{RT}\right) \quad \text{Gl. 27}$$

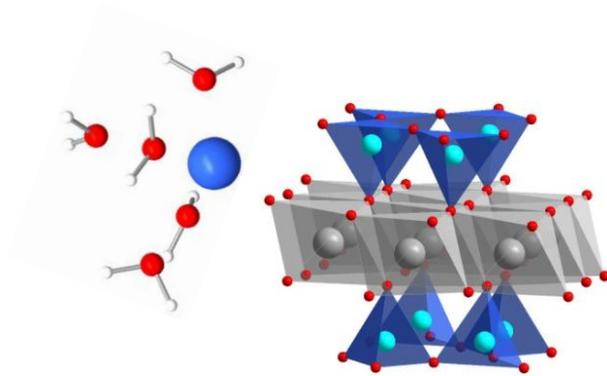


Abb. 17: Schematische Darstellung der inner-sphere-Komplexierung an einem 2:1-Tonmineral.

2.4.2. Spezifische Oberfläche

Die Summe aller möglichen Grenzflächen zwischen Mineral und wässriger Phase bezogen auf die Masse des Minerals wird als spezifische Oberfläche [m^2/g] bezeichnet. Hierbei unterscheidet man zwischen der äußeren und inneren Oberfläche (Oberfläche der Zwischenschichten). Die nicht quellfähigen 1:1-Tonminerale (Kaolinit) haben keine innere Oberfläche, Illite nehmen aufgrund des bevorzugten Kaliumaustauschs eine Sonderstellung mit einer für 2:1-Tonminerale relativ geringen Oberfläche ein, während bei den 2:1-Tonmineralen wie Smektiten die innere Oberfläche 80 bis 90% der Gesamtfläche ausmacht [109, 110]. Tabelle 6 zeigt einen Überblick spezifischer Oberflächen und verdeutlicht, dass mit wachsender Oberfläche auch die Kationenaustauschkapazität (die auf die Masse bezogen ist) ansteigt.

Tab. 6: Spezifische Oberfläche, Kationenaustauschkapazität und permanente Schichtladung verschiedener Tonminerale [84, 100, 111].

	Spezifische Oberfläche [m^2/g]	Kationenaustauschkapazität [$\text{meq}/100\text{g}$]	permanente Schichtladung pro Formeleinheit
Kaolinit	5 - 20	1 - 6	< 0,01
Illit	80 - 150	10 - 40	> 0,6
Smektit	700 - 800	70 - 120	0,2 - 0,6
Vermiculit	300 - 500	100 - 150	0,6 - 0,9
Chlorit	< 200	nur durch variable Ladung	0

2.4.3. Sorptionsisothermen

Die Beschreibung der Gasadsorption an Oberflächen als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur lässt sich im Wesentlichen auf die reversible Sorption von Ionen an Mineraloberflächen übertragen. Hierbei wird bei Sorptionsisothermen lediglich die Beziehung zwischen gelösten zu adsorbierten Ionen bei konstantem pH_c-Wert betrachtet, wobei die Metallionenkonzentration über Größenordnungen variiert wird. Die geläufigsten Sorptionsisothermen sind:

- **HENRY**-Adsorptionsisotherme (K_D)
- **FREUNDLICH**-Adsorptionsisotherme
- **LANGMUIR**-Adsorptionsisotherme

wobei bei den in dieser Arbeit vorliegenden Spurenkonzentrationen von Metallionen die Sorption im idealen Bereich der Langmuir-Adsorptionsisotherme liegt und damit identisch mit einer Henry-Adsorptionsisotherme ist.

Es besteht eine lineare Beziehung zwischen sorbierter und freier Metallionenkonzentration, welche sich durch den Sorptions- bzw. Verteilungskoeffizienten (K_D -Wert, [L/kg]) ausdrücken lässt:

$$K_D = \frac{c_{\text{sorb}}}{c_{\text{aq}}} * \frac{V}{m} \quad \text{Gl. 28}$$

mit c_{sorb} der sorbierten Metallionenkonzentration [mol/L], c_{aq} der gelösten Metallionenkonzentration im Gleichgewicht [mol/L], V dem Volumen der wässrigen Phase [L] und m der Masse der festen Phase [kg].

Der experimentelle Fehler des K_D -Wertes wird für die in dieser Arbeit durchgeführten Batchsorptionsexperimente im Allgemeinen mit $\pm 0,25$ log-Einheiten angegeben [106, 112], kann aber im Falle sehr hoher Sorption ($> 99,5\%$) auch $\pm 0,5$ log-Einheiten annehmen [113].

Diese Linearität und damit die Anwendbarkeit des K_D -Ansatzes gilt aufgrund begrenzter Sorptionsplätze nur im Spurenkonzentrationsbereich und bei hinreichend hohen Feststoffkonzentrationen. Für die Beschreibung von Sorptionsreaktionen bei größeren Konzentrationen (in Relation zur Feststoffkonzentration) verwendet man die erwähnten Freundlich- bzw. Langmuir-Isotermen.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten pH_c -Kanten wird die Metallkonzentration fest gehalten und nur der pH_c -Wert, schrittweise, über den zu untersuchenden pH_c -Bereich variiert.

2.4.4. Sorptionsmodelle

Oberflächenkomplexierungsmodelle (*engl.* surface complexation models, SCM) basieren letztlich auf den thermodynamischen Grundlagen von Helmholtz, Gouy, Chapman und Stern [114 - 117]. Die Ladungsverteilung erfolgt nach dem Konzept der elektrischen Doppelschicht [118]. Im Falle einer permanent negativ geladenen Oberfläche folgt die Ladungskompensation durch Anlagerung/Anreicherung von Kationen in der Doppelschicht bzw. durch Sorption an die Oberfläche.

Die elektrische Doppelschicht lässt sich gemäß der Ladungsbilanz wie folgt ausdrücken [108]:

$$\sigma_D = \sigma_0 + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_H \quad \text{Gl. 29}$$

mit σ_D der Ladung der diffusen Schicht, σ_0 der Ladung durch isomorphe Substitution, σ_{IS} und σ_{OS} der Ladung durch inner-sphere- und outer-sphere-Komplexierung und σ_H der Ladung der amphoteren OH^- -Gruppen.

Abbildung 18 zeigt vier schematische Beschreibungen der elektrischen Doppelschicht mit dem dazugehörenden Potentialverlauf, welche im nachfolgenden kurz von links nach rechts vorgestellt werden.

- **CC-(Helmholtz)-Modell** (*engl.* constant capacitance). Das Modell der konstanten Kapazität ist die einfachste Variante. Alle Ionen sind direkt an der Oberfläche (inner-sphere, $\sigma_{OS} = 0$) angeordnet, sodass sie sich auf einer idealen Ebene ohne anschließende diffuse Schicht befinden. Es herrscht ein homogenes elektrisches Feld, analog eines Plattenkondensators mit linearem Potentialverlauf [119].
- **DL-(Gouy & Chapman)-Modell** (*engl.* diffuse double layer). Dieses Modell beschreibt die Ionensorption über die sogenannte Diffuse Doppelschicht, mit einer spezifischen Sorption direkt an der Oberfläche (Helmholtz-Schicht) und anschließend eine diffuse Schicht von Gegenionen [108, 120, 121].

2. Kenntnisstand

- Stern-Modell** umfasst zwei Ladungsschichten nahe der Oberfläche (innere und äußere Helmholtz-Schicht) mit unterschiedlicher Ionenkonzentration [117]. Die Kationen sind fest und gut geordnet in der Stern-Schicht gebunden. Daran anschließend folgt eine diffuse Schicht in der die Kationenkonzentration exponentiell abnimmt. Das Potential nimmt in der Stern-Schicht linear, in der diffusen Schicht exponentiell ab.
- TL-Modell** (*engl. triple layer*). Dieses Modell umfasst drei Schichten. Die inner-sphärisch gebundenen Ionen nähern sich der ersten Schicht am nächsten an die Oberfläche an. Die rein elektrostatisch (outer-sphere) sorbierten Ionen bilden die zweite Schicht. Die dritte diffuse Schicht enthält die Gegenionen zum Ladungsausgleich. Zur korrekten Beschreibung der Kapazitäten sind zwei Kapazitäten C_1 und C_2 notwendig [122, 123].

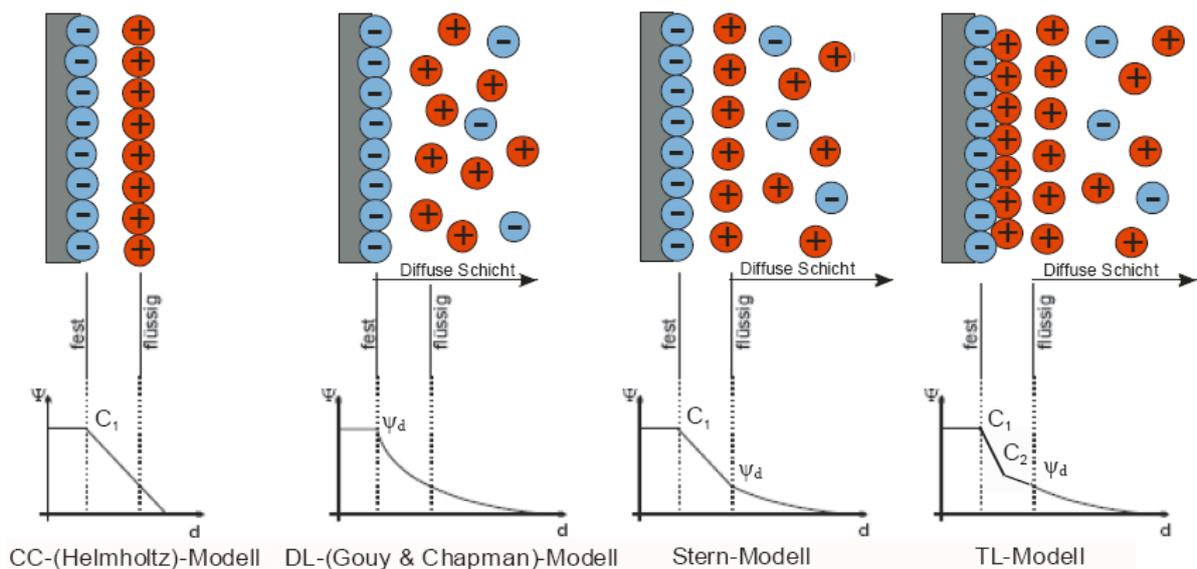


Abb. 18: Schematische Darstellung zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht mit zugehörigem Potentialverlauf [124].

Dzombak und Morel postulierten unterschiedliche Adsorptionsplätze an Eisenoxidoberflächen (*engl. strong and weak sites*, $\equiv\text{Fe}^{\text{S}}\text{OH}$ und $\equiv\text{Fe}^{\text{W}}\text{OH}$), deren Konzentration sich durch Adsorptionsisothermen ermitteln lässt [125]. Bradbury und Baeyens gelang dies ebenfalls für die zwei Tonminerale Montmorillonit und Illit. Des Weiteren entwickelten sie ein Oberflächenkomplexierungsmodell für die Kationensorption an Tonmineralien, das sogenannte 2SPNE SC/CE Modell (*engl. 2-site protolysis non-electrostatic surface complexation and cation exchange*). Dieses beinhaltet zwei zur Sorption fähige

Oberflächenplätze und berücksichtigt den Kationenaustausch. Unter der Annahme, dass permanent negativ geladene Basalflächen die Ladung dominieren und der Beitrag aus der pH-Abhängigkeit vernachlässigt werden kann, benötigt das Modell keinen elektrostatischen Korrekturterm [19, 20, 126, 127]. Mittels der definierten Protolyseplätze lassen sich Säure-Base-Titrationsdaten vorhersagen [106, 128] (siehe auch *Kap. 3.4.2.*).

3. Experimentalteil

Die für diese Arbeit notwendigen Chemikalien, Tone und Tongesteine, sowie einige verwendete Standardanalysemethoden werden im Folgenden kurz vorgestellt. Für weiterführende Informationen wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.

3.1. Chemikalien

Sämtliche Chemikalien, die Salze NaClO_4 , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 zum Anpassen der Hintergrundelektrolytkonzentrationen, HCl , HNO_3 , NaOH zur pH_c -Justierung, sowie pH -Puffer für die Kalibration der pH -Elektrode, wurden von Merck (purity: for analysis) bezogen und ohne weitere Aufarbeitung benutzt. Zum Ansetzen aller Lösungen wurde ultrareines, deionisiertes Wasser (Widerstand $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$) benutzt. Dieses wurde mit einem Milli-Q®-Wassersystem von Millipore (Molsheim, Frankreich) produziert. Durch alle Lösungen und Suspensionen wurde Argon Gas geleitet. Diese wurden anschließend in Handschuhboxen (Ar Atmosphäre) aufbewahrt, um gegebenenfalls noch vorhandenes CO_2 auszutreiben und jegliche neue Carbonatkontamination zu vermeiden.

Die eingesetzte Eu(III) Lösung bestand aus zwei Komponenten. Zum einen wurde die gewünschte Gesamtkonzentration mit einer Standard ICP Merck Stammlösung ($[\text{Eu}] = 6,579 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; in $5\% \text{ HNO}_3$) eingestellt. Des Weiteren wurde für die Radioanalytik das Isotop ^{152}Eu zugesetzt. Die dazu verwendete Lösung wurde von Amersham International bezogen und hatte ein Isotopenverhältnis von $^{151}\text{Eu}(83\%)$, $^{152}\text{Eu}(13\%)$; $t_{1/2} = 13,33 \text{ a}$, $^{153}\text{Eu}(4\%)$. ^{152}Eu ist ein β -, γ -Strahler und kann somit konventionell zur γ -Messung oder für Flüssigszintillationszählungen (*engl.* liquid scintillation counting, LSC) eingesetzt werden.

Die herausragenden Fluoreszenzeigenschaften des Cm(III) im Vergleich zu alternativen dreiwertigen Metallen wurden bereits erläutert (*Kap.* 2.2.2.). Die für die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie verwendete Cm(III) Probe hatte eine Isotopenzusammensetzung von $^{248}\text{Cm}(89,68\%)$; $t_{1/2} = 3,40 \cdot 10^5 \text{ a}$, $^{246}\text{Cm}(9,38\%)$; $t_{1/2} = 4730 \text{ a}$, $^{243}\text{Cm}(0,43\%)$; $t_{1/2} = 29,1 \text{ a}$, $^{244}\text{Cm}(0,30\%)$; $t_{1/2} = 18,1 \text{ a}$, $^{245}\text{Cm}(0,14\%)$; $t_{1/2} = 8500 \text{ a}$ und $^{247}\text{Cm}(0,07\%)$; $t_{1/2} = 1,56 \cdot 10^7 \text{ a}$. Diese wurden aus einer ^{252}Cf -Quelle abgetrennt. Die Aufarbeitung erfolgte intern.

Die Versuche mit Np(V) wurden mit dem Isotop $^{237}\text{Np}(t_{1/2} = 2,144 \cdot 10^6 \text{ a})$ angesetzt, das ebenfalls nach Aufarbeitung vom INE-KIT zur Verfügung gestellt wurde. ^{237}Np ist ein nahezu reiner α -Strahler, sodass die Radioanalytik mittels LSC durchgeführt werden konnte. Hierbei ist zu beachten, dass das entstehende Tochternuklid $^{233}\text{Pa}(t_{1/2} = 27 \text{ d})$ als β -Strahler ebenfalls

3. Experimentaltteil

zu den Zählraten beiträgt, was bei der Datenevaluation durch eine α - β -Diskriminierung berücksichtigt wird. Dieses stellt bei neueren Geräten meist keine Probleme dar, weil diese Geräte mit entsprechender Software ausgerüstet sind und die Korrektur automatisch durchgeführt wird (Kap. 3.3.4.2.). Bei Proben mit Zählraten nahe der Nachweisgrenze, wurden die Lösungskonzentration mittels HR-ICP-MS (engl. **h**igh **r**esolution-**i**nductively **c**oupled **p**lasma-**m**ass **s**pectrometry) ein weiteres Mal verifiziert. Diese Methode ist wesentlich empfindlicher und reicht für Np(V) bis in den ppq-Bereich (engl. **p**arts **p**er **q**uadrillion, 1 Teil pro Billiarde, 10^{-15}).

Für die U(VI) Experimente wurde eine Standard ICP Stammlösung ($[U] = 4,2 \cdot 10^{-3}$ M; in 5% HNO_3) von Merck verwendet. Die Elementanalytik erfolgte mittels FIAS-ICP-MS (engl. **f**low **i**njection **a**nalysis **s**ystem-ICP-MS, Kap. 3.3.4.3.).

3.2. Tone und Tonminerale

3.2.1. Kaolinit

Der in dieser Arbeit verwendete Kaolinit (Kaolin KGa-1), aus der Klasse der 1:1-Zweischichttonminerale, stammt aus der Tuscaloosa Formation (geologisches Alter: Untere Kreidezeit) in Washington, Georgia, USA. Er besitzt eine Kationenaustauschkapazität von 2,0 meq/100g und eine N_2 -BET-Oberfläche von $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Die chemische Zusammensetzung dieser und weitere Tonminerale sind in Tabelle 7 aufgeführt. Alle zusätzlichen Details sind in der Literatur nachzulesen [129]. Abbildung 19 zeigt in der SEM Aufnahme die für Kaolinit charakteristisch gestapelten Tonblättchen. EDX und RFA Analyse sind in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Hauptelementen Al, Si und O. Für die Batchsorptionsexperimente wurde eine Stammsuspension mit 20 g/L angesetzt.

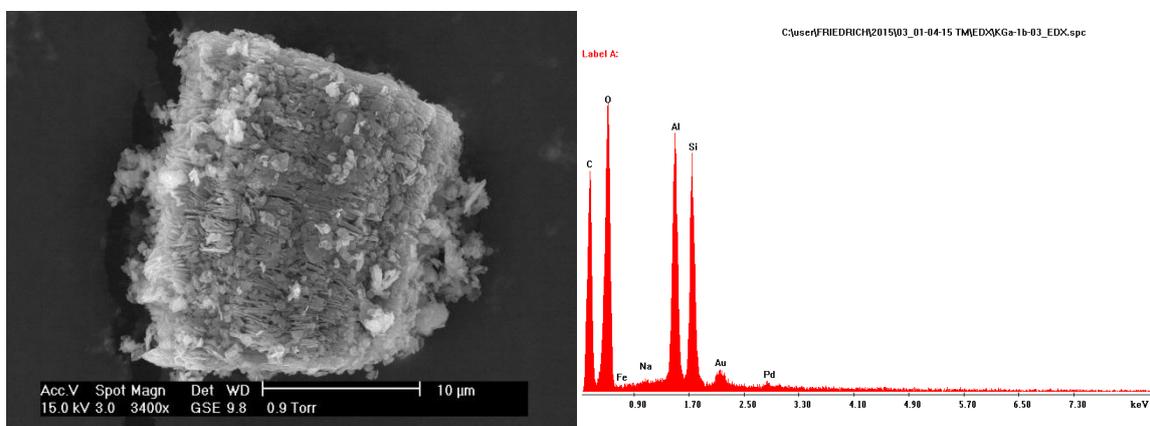


Abb. 19: SEM Aufnahme (links) und EDX Analyse (rechts) von KGa-1 (von F. Friedrich, INE-KIT).

3.2.2. Synthetischer eisenfreier Montmorillonit (Na-IfM)

Speziell bei redoxsensitiven Elementen, wie zum Beispiel Np(V), ist potentiell strukturell vorhandenes Eisen (Fe(II) und Fe(III)) zu vermeiden, um eine mögliche Reduktion von Np(V) durch Fe(II) auszuschließen.



Durch die wesentlich stärkere Sorption von Np(IV) im Vergleich zu Np(V) würde eine solche Reduktion ein quantitativ fehlerhaftes Bild vermitteln. Damit diese Reaktion ausgeschlossen werden kann, wurde in dieser Arbeit ein synthetisch hergestellter, eisenfreier Montmorillonit eingesetzt (*engl.* **i**ron **f**ree **m**ontmorillonite, Na-IFM). Dieser wurde vom *Laboratoire des Matériaux Minéraux* (Mulhouse, Frankreich) zur Verfügung gestellt. Der isomorphe Austausch in der Oktaederschicht erfolgte durch Mg(II). Die verwendete Syntheseroute in saurem Fluoridmedium erfolgte nach Reinholdt *et al.* [130]. Die Kationenaustauschkapazität beträgt 81,1 meq/100g und ist somit in guter Übereinstimmung mit dem natürlich vorkommenden Montmorillonit aus Wyoming [131, 132]. Abbildung 20 zeigt die SEM Aufnahme mit zugehöriger EDX Analyse. Die einzelnen Tonpartikel des synthetischen Montmorillonits sind im Vergleich zum natürlichen SWy-2 (Abb. 21) etwas kleiner und agglomerieren zu größeren Partikeln, mit charakteristischer Montmorillonitoberfläche. Es wurde weder mit EDX noch mittels RFA Analyse Eisen detektiert (Nachweisgrenze 0,08 Gew.%). Für die Sorptionsexperimente wurde eine Stammsuspension von 20 g/L angesetzt.

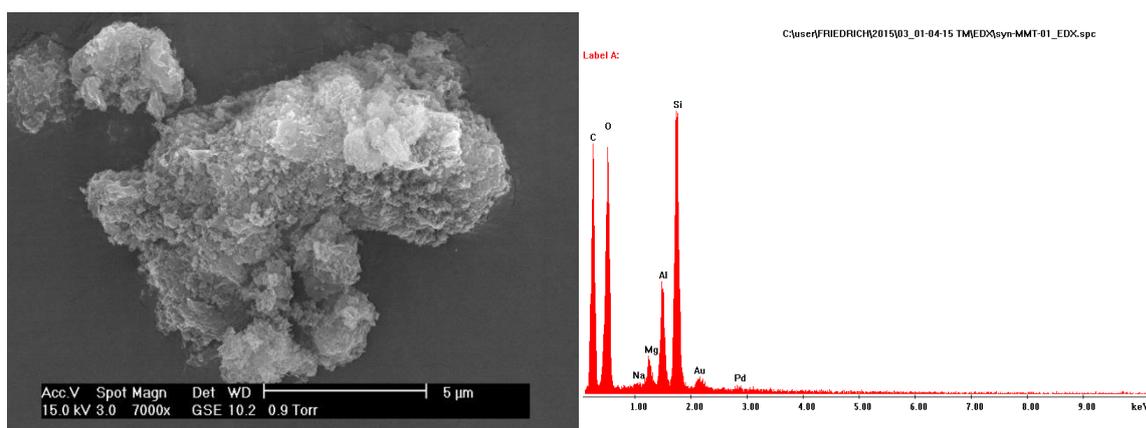


Abb. 20: SEM Aufnahme (links) und EDX Analyse (rechts) von synthetischem Na-IFM (von F. Friedrich, INE-KIT).

3.2.3. “Wyoming“-Montmorillonit (Na-SWy-2)

Die Montmorillonite SWy-1 und SWy-2 stammen aus zwei nach einander folgenden Chargen. Beide wurden von der Clay Minerals Society an der Universität Missouri erschlossen und stammen aus der Newcastle Formation in Crook Country, Wyoming (USA). Die in dieser Arbeit eingesetzte Na-SWy-2 Form, wurde vom Labor für Entsorgung LES-PSI bereits konditioniert als Stammsuspension [132, 133] mit einer Feststoffkonzentration von ~ 20 g/L erhalten. Die Messungen zur Kationenaustauschkapazität und N₂-BET-Oberfläche wurden vom LES durchgeführt und betragen 87,0 meq/100g und 35 m²/g. Abbildung 21 zeigt die SEM Aufnahme der blättchenförmigen Tonpartikel, die sich zu kleineren Agglomeraten verbunden haben, mit zugehöriger EDX Analyse.

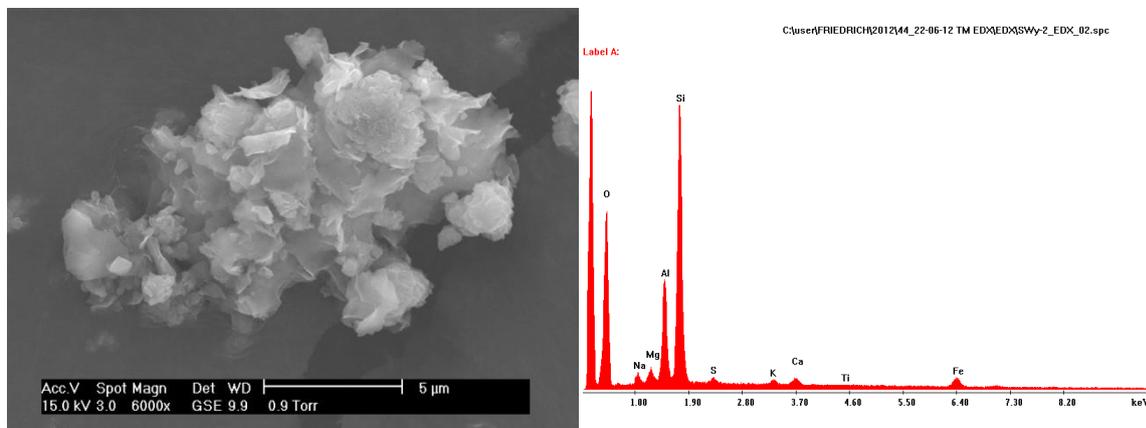


Abb. 21: SEM Aufnahme (links) und EDX Analyse (rechts) von Na-SWy (von F. Friedrich, INE-KIT).

3.2.4. Illite du Puy (Na-IdP)

Aus einer ca. 80 m dicken geologischen Formation des Oligozäns in der Region Le Puy en Velay (Massif Central, Frankreich) stammt der hier verwendete Illit. Das Material wurde ebenfalls vom LES-PSI konditioniert und als Stammsuspension erhalten. Die Suspensionen (S:L ~ 20 g/L) wurden dunkel, bei 4° C gelagert und innerhalb eines Jahres aufgebraucht. Poinsot *et al.* geben die Summenformel



Durch die Substitution, hauptsächlich Fe(II)/Fe(III) und Mg(II) in der Oktaederschicht, ergibt sich die negative Schichtladung zu -0,81 (pro Formeleinheit) [134]. Die chemische

Zusammensetzung ist in Tabelle 7 zu finden. Die KAK beträgt 22,5 meq/100g, N₂-BET 97 m²/g [21]. Die SEM Aufnahme des IdP zeigt blättchenförmige Tonpartikel, die Agglomerate bilden (Abb. 22). Der durch isomorphen Austausch erhöhte Fe und Mg Gehalt zeigt sich in der RFA (Tab. 7) und EDX (Abb. 22) Analyse.

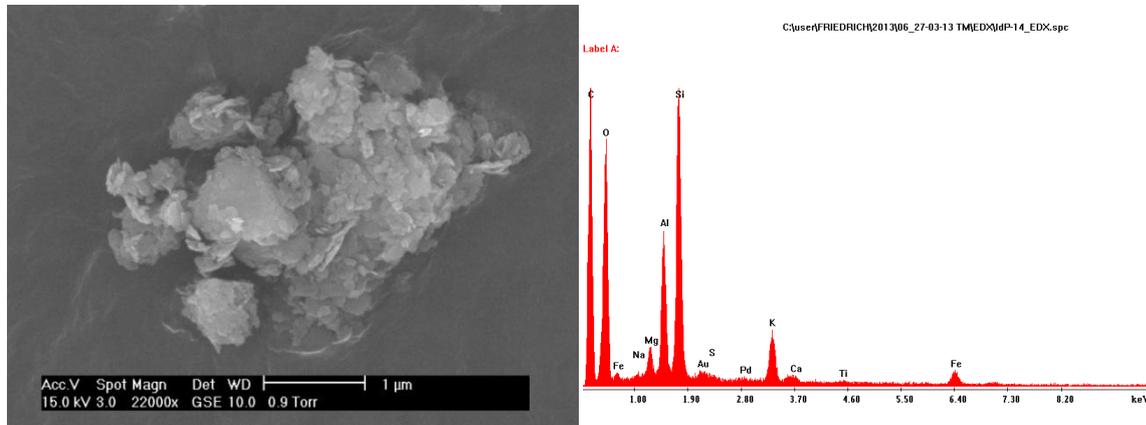


Abb. 22: SEM Aufnahme (links) und EDX Analyse (rechts) von Na-IdP (von F. Friedrich, INE-KIT).

3.2.5. Opalinuston (OPA)

Die Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA) in der Schweiz untersucht als mögliches Wirtsgestein die Formation des Opalinustons. Diese entstand vor ca. 180 Millionen Jahren zu Zeiten des Doggers als marines Sediment und erstreckt sich über weite Bereiche der Nord-Schweiz, sowie Süddeutschland (Abb. 2). Die in dieser Arbeit verwendete Opalinuston-Probe (BLT-14, 0,9 - 1,57) stammt aus Explorationsbohrungen im Felslabor Mont Terri (Schweiz) [135]. Die erhaltene Tonprobe wurde zunächst mit MilliQ-Wasser versetzt und aufgeschlämmt. Um die Tonfraktion (< 2 µm) von Nebenbestandteilen wie Quarz etc. zu trennen, wurde der Überstand der Suspension abgeschöpft. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt, bis kein Quarz mehr in der Suspension vorhanden war. Die Tonfraktion wurde mit MilliQ-Wasser gewaschen, zentrifugiert und danach der klare Überstand verworfen. Es wurde solange gewaschen bis in dem Überstand keine Cl⁻-Ionen mehr nachzuweisen waren (AgNO₃-Test, führt zur Ausfällung von weißen AgCl-Niederschlag). Die Probe wurde dann gefriergetrocknet. Die KAK mit 11,0 meq/100g und N₂-BET-Oberfläche mit 60 m²/g liegen etwas unter den Werten für den Illite du Puy. Dies stützt die mit der XRD erhaltene Aussage, dass die vorhandene Tonprobe eine Mischung aus hauptsächlich Illit Illit/Smektit Mischphasen und Kaolinit ist (Abb. 23

3. Experimentaltteil

rechts). In der SEM Aufnahme (Abb. 23 links) sind ebenfalls hauptsächlich die blättchenförmigen Tonminerale Kaolinit, Illit sowie Illit/Smekit Wechsellagerungen zu erkennen.

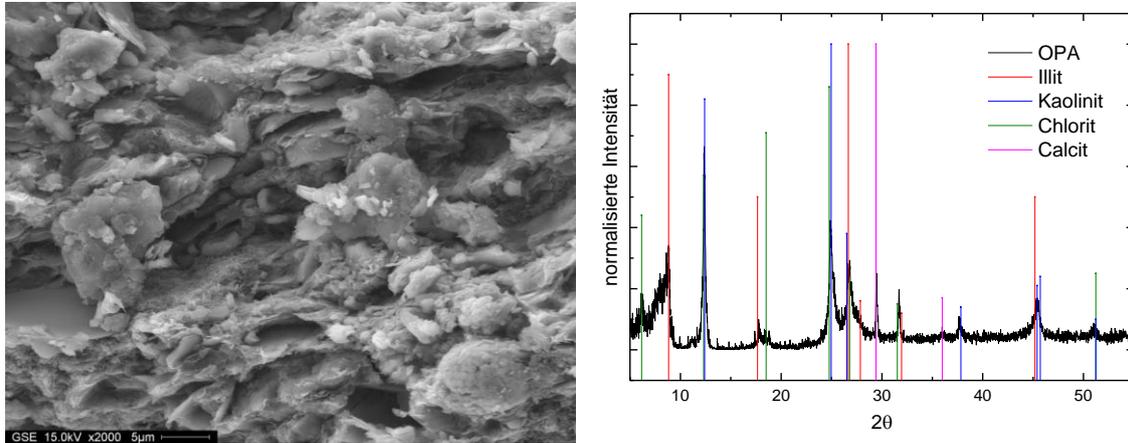


Abb. 23: SEM Aufnahme (links) und XRD Diffraktogramm (rechts) von der abgetrennten Tonfraktion des Opalinustons (von F. Friedrich und N. Finck, INE-KIT).

Tab. 7: Chemische Zusammensetzung (in Gewichtsprozent) in dieser Arbeit verwendeter Tonminerale (KGa-1, IfM, SWy-2, IdP, OPA), Kationenaustauschkapazität (KAK) und N₂-BET-Oberfläche.

	KGa-1 [129]	Na-IfM [131]	Na-SWy-2 [133]	Na-IdP [21]	OPA [d.A.]
SiO₂ [Gew. %]	44,2	64,87	56,6	48,4	45,12
Al₂O₃	39,7	22,48	18,9	20,4	24,82
Fe₂O₃	0,29	0	3,8	7,6	5
TiO₂	1,39	0	0,1	0,73	0,778
MnO	0,002	0	0,01	0,05	0,03
MgO	0,03	4,79	2,19	3,9	2,26
CaO	<	0	0,09	0,07	2,71
Na₂O	0,013	1,18	2,37	0,88	2,52
K₂O	0,05	0	0,07	6,7	3,57
P₂O₅	0,034	0	0,02	0,13	0,24
KAK [meq/100g]	2,0	81,1	87,0	22,5	11,0
N₂-BET [m ² /g]	10	123	35	97	60

d. A. = diese Arbeit

3.3. Methoden

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Methoden beschrieben, sowie die zur Elementanalytik und Toncharakteristik verwendeten Standardtechniken aufgeführt.

3.3.1. pH-Wert-Messung

Die exakte Bestimmung des pH-Wertes ist essentiell für die Auswertung experimenteller Ergebnisse. Die Messungen erfolgten mit einer Einstab-Kombinations-Elektrode (Orion 8103 Ross) und einem pH-Meter (Orion720 A+). Während in verdünnten Systemen bei niedriger Ionenstärke, der pH-Wert (H^+ -Aktivität) zuverlässig direkt gemessen werden kann, wird in hochsalinaren Systemen ein rein operativer "experimenteller pH-Wert" (pH_{exp}) erhalten. Dieser ist durch Diffusionspotentiale und Ion-Ion-Wechselwirkungen beeinflusst. Der der Ionenstärke entsprechend korrigierte pH-Wert in molarer Konzentration (pH_c) ergibt sich gemäß Gleichung 31 nach:

$$pH_c = pH_{exp} + A \quad \text{Gl. 31}$$

hierbei entspricht A einem empirischen Korrekturfaktor. Dieser ist sowohl von der Ionenstärke als auch vom Hintergrundelektrolyt selbst abhängig. Die A-Werte für die in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen wurden sorgfältig bestimmt [136, 137].

$$A_{NaCl} = 0,0072 \cdot [NaCl]^2 + 0,1737 \cdot [NaCl] - 0,0942 \quad \text{Gl. 32}$$

$$A_{CaCl_2} = 0,0385 \cdot [CaCl_2]^2 + 0,4013 \cdot [CaCl_2] - 0,1044 \quad \text{Gl. 33}$$

$$A_{MgCl_2} = 0,0442 \cdot [MgCl_2]^2 + 0,4327 \cdot [MgCl_2] - 0,0773 \quad \text{Gl. 34}$$

3.3.2. Batchsorptionsexperimente

Die Durchführung der Batchsorptionsexperimente erfolgte für alle Systeme identisch. Die Versuche wurden in 20 mL Zinsser Gefäßen (Zinsser Analytics) mit einem Gesamtvolumen von 10 mL (max. 10,1 mL nach pH_c -Anpassung) unter Schutzgasatmosphäre (Argon Handschuhboxen) angesetzt, um potentielle Wechselwirkungen mit CO_2 (Carbonatkomplexierung) ausschließen zu können. Jede Probe besitzt eine konstante Hintergrundelektrolytkonzentration, das zu untersuchende Element im

3. Experimentalteil

Spurenkonzentrationsbereich ($\sim 10^{-7}$ M) und eine konstante Feststoffkonzentration von 2 g/L. Die einzelnen Systemreihen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Für die pH_c -abhängigen Sorptionskanten (3 - 12) wurde der pH_c -Wert in Schritten von ca. 0,5 pH_c -Einheiten durch Zugabe von NaOH bzw. HCl eingestellt. Nach einer Äquilibrationszeit von 7 bis maximal 90 Tagen erfolgte die Probenahme. Hierfür wurden nach Bestimmung des pH_c -Wertes ~ 4 mL der Suspension in Ultrazentrifugationsbehälter (Beckman Centrifuge Tubes, 16x38 mm) überführt und eingeschweißt. Zur Phasentrennung wurden die Behälter bei 90000 Umdrehungen pro Minute ($g_{\text{max}} = 694000$) für eine Stunde zentrifugiert (Beckmann Coulter XL-90K), um eine vollständige Phasentrennung zu gewährleisten. Danach wurde ein Teil (ca. 3 mL) der überstehenden, klaren Lösung mit einer Spritze entnommen und in ein Zinsser Vial überführt, in dem bereits 50 μL konzentrierte HNO_3 vorlagen (ergibt ca. 2% HNO_3), um mögliche Sorption an Gefäßwänden, Spritzen und Pipettenspitzen ausschließen zu können. Hiervon wurde ein definiertes Probenvolumen (je nach Analyse zwischen 0,5 und 2,0 mL) entnommen (Eppendorf) und analysiert.

Tab. 8: Experimentelle Bedingungen der Batchsorptionsexperimente.

Metall	Konzentration	Tonmineral	Salz	Konzentration
Np(V)	$1,6 \cdot 10^{-8}$ M	IfM, SWy-2, IdP	NaCl	0,1 M
Np(V)	$3,2 \cdot 10^{-6}$ M	IfM	NaCl	0,1, 1,0, 4,0 M
U(VI)	1,0, 4,0, $10,0 \cdot 10^{-7}$ M	IdP	NaCl	0,1 M
U(VI)	$4,0 \cdot 10^{-7}$ M	IdP	NaCl	0,1, 1,0, 4,0 M
U(VI)	$4,0 \cdot 10^{-7}$ M	IdP	CaCl ₂ , MgCl ₂	0,06, 0,6, 2,0 M
U(VI)	$4,0 \cdot 10^{-7}$ M	KGa-1	NaCl	0,1, 1,0, 4,0 M
Eu(III)	$2,0 \cdot 10^{-7}$ M	IdP	NaCl	0,09, 0,9, 3,6 M
Eu(III)	$2,0 \cdot 10^{-7}$ M	IdP	CaCl ₂ , MgCl ₂	0,06, 0,6, 2,0 M
Eu(III)	$2,0 \cdot 10^{-7}$ M	IdP	NaCl / CaCl ₂	Mischungen mit $I = 1$ M
Eu(III)	$2,0 \cdot 10^{-7}$ M	SWy-2	NaCl	0,09, 0,9, 3,6 M
Eu(III)	$2,0 \cdot 10^{-7}$ M	SWy-2	CaCl ₂	0,06, 0,6, 2,0, 4,0 M
Eu(III)	$2,0 \cdot 10^{-7}$ M	OPA	NaCl	0,09, 0,9, 3,6 M
Eu(III)	$2,0 \cdot 10^{-7}$ M	OPA	CaCl ₂	0,06, 0,6, 2,0 M

3.3.3. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Für die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (*engl.* time-resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS) wurden Proben mit Cm(III) in Zinsser Vials ähnlich wie bei den Batchsorptionsexperimenten (*Kap.* 3.2.2.) angesetzt. Die Cm(III) Konzentration wurde analog zu den Eu(III) Versuchen auf $2,0 \cdot 10^{-7}$ M eingestellt, die NaCl Hintergrundelektrolytkonzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M) waren vergleichbar zu den Salzkonzentrationen in den Batchsorptionsexperimenten. Die Feststoffkonzentration wurde um knapp eine Größenordnung auf 0,25 g/L verringert, um Störungen durch Lichtabsorption

und Lichtstreuung zu reduzieren. Nach der Äquilibrierungszeit von mindestens 48 h wurde der pH_c -Wert gemessen. Zur Untersuchung der Fluoreszenzprobe wurden 3 mL aus dem Zinsser Vial in dafür vorgesehene Fluoreszenzküvetten (Quarzglas) entnommen. Diese wurden nach der Messung wieder in die Zinsserbehälter überführt und nach Einstellen des neuen, gewünschten pH_c -Wertes erneut für 48 h äquilibriert. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis der gesamte pH_c -Bereich (3 - 12) abgedeckt war. Gemessen wurden die Cm(III) Proben an einem Nd:YAG (Continuum Surelite II; 10 Hz) gepumpten Farbstofflasersystem (Narrow-Scan Radiant Dyes Laser), ähnlich der schematischen Abbildung 24. Die fundamentale Emission des Lasers ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) wird durch Verdoppler- und Verdreifacher-Kristalle auf 355 nm eingestellt. Mit dem Farbstoff Exalite 398 kann die Emissionswellenlänge zwischen 391 und 405 nm variiert werden, sodass gezielt 396,6 nm für die f-f-Anregung des Cm(III) eingestellt werden kann. Die Energie des Lasers wurde auf 2 - 3 mJ eingestellt und mit einem Ophir Energiemeter überprüft. Die Detektion erfolgte an einem optischen Vielkanalanalysator, bestehend aus einem abbildenden Spektrographen (Shamrock 303i, Andor) mit 300, 900 und 1200 Linien/mm Gitter und einer ICCD Kamera (iStar DH720-18F-63). Mit dem 1200 Linien/mm Gitter wurden die Emissionsspektren des Cm(III) zwischen 580 und 620 nm detektiert. Die Steuerung der Delayzeit erfolgte mit einem CCD-Detektor Controller (auf PCI-Karte). Für die Messung der Fluoreszenzlebensdauern wurde die Delayzeit zwischen Laserpuls und Öffnung der Kamera variiert, üblicherweise in festen Intervallen von $10 \mu\text{s}$. Die aufgenommenen Fluoreszenzspektren wurden gegen eine Standardlösung des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aqua}}$ -Ions ($[\text{Cm}] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; in $0,1 \text{ M HClO}_4$) kalibriert, die an jedem Messtag gemessen wurde. Die Aufnahme und Bearbeitung der Emissionsspektren erfolgte mit der systemzugehörigen Software Solis 4.15 von Andor.

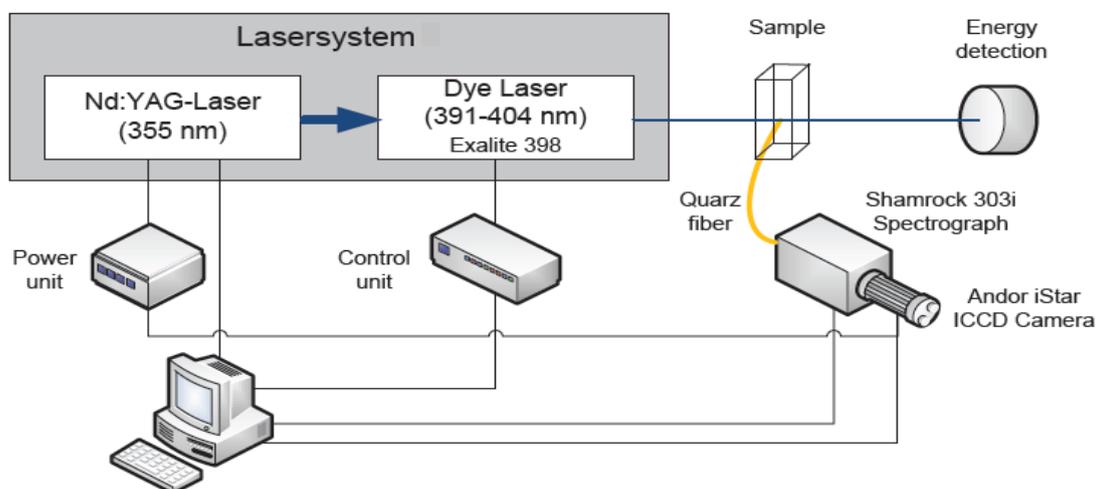


Abb. 24: Schematische Skizze des Lasersystems für TRLFS-Untersuchungen [138].

3.3.4. Elementanalytik

Im Spurenkonzentrationsbereich ($< 10^{-7}$ M) ist eine sorgfältige Analytik besonders wichtig. Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Analyseverfahren werden im Folgenden kurz beschrieben.

3.3.4.1. γ -Spektroskopie

Durch radioaktiven Zerfall entstehende ionisierende Strahlung lässt sich auf verschiedene Arten detektieren [24]. Das in dieser Arbeit verwendete Nuklid ^{152}Eu mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 13,33$ a eignet sich als relativ starker β^- , γ -Strahler (Zerfallsenergie ~ 700 keV) für die Gammazählmethode. Die Messung erfolgte an einem 1480 WIZARDTM-System von Perkin Elmer (früher Fa. Wallac). Dieses besitzt nahezu eine 4π Geometrie und ist mit seinem Thallium aktivierten Natriumiodid-Einkristall als Szintillationsdetektor empfindlich für einen Energiebereich von 15 - 2000 keV [139].

3.3.4.2. Flüssigszintillationsmessung (LSC)

Neben der gerade beschriebenen Szintillationsmethode, dem γ -counting, eignet sich speziell für schwach aktive α bzw. β^- -Strahler die Flüssigszintillation (*engl.* liquid szintillation counting, LSC). Bei der LSC wird die beim Zerfall freigesetzte Energie auf das im Lösungsmittel enthaltene, photoaktive Molekül übertragen. Der LSC-Cocktail besteht aus Naphthalinderivaten, die als Primär- und Sekundärszintillator fungieren (Ultima GoldTM XR). Entstehende Lichtquanten werden mittels Photokathode in einen elektrischen Impuls umgewandelt, welcher wiederum mit einem Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt wird (Faktor $10^5 - 10^7$). Aus der Proportionalität zwischen Impulshöhe und Energie ergibt sich die Konzentration. Das Nuklid ^{237}Np ($t_{1/2} = 2,144 \cdot 10^6$ a) mit dem entstehenden Tochternuklid ^{233}Pa ($t_{1/2} = 27$ d) wurden an einem 1220 Quantulus System von Perkin Elmer gemessen. Basierend auf amplitudenunabhängiger Klassifikation der Pulslänge, erlaubt der QUANTULUS Pulse Shape Analyzer eine automatische Alpha/Beta Diskriminierung [140].

3.3.4.3. Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Funktionsweise der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*engl. inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS*) wird im Folgenden kurz geschildert. Das Plasma wird erzeugt, indem man mittels eines hochfrequenten elektrischen Stroms Argon ionisiert. Die Probe wird in das Plasma (5000-10000 °C) induziert und die entstehenden Ionen werden in Richtung des Analysators im elektrischen Feld beschleunigt [141].

Durch sehr geringe Nachweisgrenzen ist diese Methode speziell zur Spurenanalytik geeignet. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Systeme eingesetzt. Die Bestimmung der U(VI) Konzentration erfolgte an einem Thermo X-Serie II (Quadrupol) System (Nachweisgrenze ~ 0,1 ppt, ~ 10^{-12} M für U(VI)). Da größere Salzmengen generell ein Problem darstellen wurde das System mit der Fließinjektionsanalyse gekoppelt [142], um die zu messenden Volumina stark zu reduzieren, sodass ein Probenvolumen von ca. 50 - 100 µL ausreicht. Das System erlaubt die Analyse einer Probenlösung mit einer maximalen Konzentration von 0,4 M für NaCl und 0,2 M für CaCl₂ (MgCl₂)

Als zweites wurde ein hochauflösendes System von Thermo Element XR mit Sektorfeldtechnik benutzt. Dieses wurde für die Np(V) Proben unterhalb der LSC-Nachweisgrenze eingesetzt. Bei diesem System liegt die Nachweisgrenze im ppq Bereich (~ 10^{-15} M für Np(V)).

Die Proben wurden für die Analyse auf einen moderaten Salzgehalt ($I_{\max} < 0,5$ M) verdünnt und mittels HNO₃ (suprapure) angesäuert.

3.3.5. Toncharakteristik

Speziell für unbekannte Tonminerale ist eine gründliche Charakterisierung essentiell. Im Folgenden werden die wichtigsten Charakterisierungsmethoden und die in dieser Arbeit verwendeten Geräte vorgestellt.

3.3.5.1. Röntgendiffraktion (XRD)

Anhand der Röntgendiffraktion (*engl. X-ray diffraction, XRD*) kristalliner Phasen können diese sowohl qualitativ (in Ausnahmen auch quantitativ) mittels ihres charakteristischen Beugungsbildes identifiziert werden [143]. Zu den ältesten Methoden zählen das Laue-Verfahren, die Bragg'sche Spektrometernmethode und das Debye-Scherrer-Verfahren [144 - 147]. Die Pulverdiffraktometrie wird speziell in der Geologie und der Mineralogie

3. Experimentalteil

verwendet, um unbekannte Mineralzusammensetzungen zu ermitteln. Das in dieser Arbeit gezeigte Röntgendiffraktogramm für die separierte Tonfraktion vom Opalinuston stammt von einem Bruker D8 System.

3.3.5.2. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

In einem Rasterelektronenmikroskop (*engl. scanning electron microscope, SEM) wird ein Elektronenstrahl in einem gewissen Muster über das zu untersuchende Objekt "gerastert", welches durch Wechselwirkung mit den Elektronen ein Bild mit hoher Schärfentiefe darstellt [148]. Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden an einem Philips XL 30 Mikroskop angefertigt. Diese verfügt über eine Feldemissionskathode und kann bei variablen Drücken bis ca. 1500 Pa betrieben werden. Zur Verbesserung der Abbildungsqualität wurden die Proben mit einer dünnen Au/Pd (80/20) besputtert (5 nm) und bei einer Anregungsspannung von 15 kV untersucht.*

3.3.5.3. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der RFA lässt man eine Strahlung mit relativ hoher Energie (0,1-100 keV) auf Atome treffen, sodass Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschlagen werden. Diese freiwerdenden Lücken werden durch Elektronen höherer Schalen wieder besetzt, wobei entsprechend dem Energieniveau charakteristische Röntgenstrahlen emittiert werden. Dieser Vorgang ist elementspezifisch, sodass sich mit Hilfe der proportionalen Intensitäten neben der qualitativen auch eine quantitative Aussage über die gemessene Probe machen lässt [149, 150]. Die in dieser Arbeit durchgeführte RFA Messung für den OPA wurde in Kooperation mit der Johannes-Gutenberg Universität in Mainz von Nora Groschopf an einem Philips MagiX Pro gemessen.

3.3.5.4. Röntgenanalyse (EDX)

Analog der RFA wird bei der energiedispersiven Röntgenanalyse (*engl. energy dispersive X-ray analysis, EDX) die charakteristische Energie der Röntgenquanten ausgewertet [151]. Für die EDX-Analytik wurde ein Stickstoff gekühlter Saphir Si(Li) Detektor von EDAX bei einer Anregungsspannung von 15 kV eingesetzt. Pro Spektrum wurde zwei bis sechs Minuten gemessen.*

3.3.5.5. N₂-BET-Oberfläche

Die BET-Oberflächenmessung nach Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller wurde 1938 erstmals publiziert [152]. Hierbei wird N₂ (Gas) über das zu untersuchende Material geleitet. Durch Kühlung mittels flüssigem N₂ (-196 °C) wird das ganze System unter Normaldruck gehalten. Mittels Druckänderungen können Adsorptions-Desorptions-Isothermen gemessen werden, aus denen die spezifische Oberfläche ermittelt wird (SI: m²/g). Die N₂-BET-Oberfläche Messungen für den Na-IfM und OPA dieser Arbeit wurden an einem Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System durchgeführt.

3.3.5.6. Kationenaustauschkapazität (KAK)

Die Kationenaustauschkapazität (KAK *engl.* cation exchange capacity, CEC) wird definiert als Maß für die Fähigkeit eines Tonminerals, Kationen so zu sorbieren, dass sie durch andere Kationen desorbiert werden können (meq/100g). Die KAK variiert je nach Tonmineral (Tab. 7) sehr. Beispielhaft sollen hier verschiedene Methoden zur Bestimmung der KAK erwähnt werden, Ni-en nach Pearson *et al.*, Na-Acetat nach Fernandez *et al.*, Co-Hexamin nach Blanc *et al.* [153 - 155]. In dieser Arbeit wurde die KAK für den OPA nach der Cu-Triethylentetramin Methode bestimmt [156].

3.4. Modellierung

3.4.1. Aktivitätskoeffizienten

Die Gleichgewichtskonstanten, zum Beispiel für die Bildung aquatischer Actinid-Komplexe, Oberflächensorptionsspezies etc., sind in der Regel für den Standardzustand ($T = 298,15$ K; $p = 1,013$ bar; $I = 0$ M bzw. $\gamma_i = 1$) in der Literatur zu finden und mit einem ° gekennzeichnet. Reale Systeme ($I > 0$, $\gamma_i \neq 1$) erfordern Modellparameter für die Korrektur der Aktivitätskoeffizienten. In dieser Arbeit wurden je nach experimentellen Bedingungen zwei verschiedene Ion-Ion-Wechselwirkungsmodelle für diese Korrektur angewandt. Für verdünnte Systeme ($I_{\text{NaCl}} = 0,09$ M; $I_{\text{CaCl}_2} = 0,06$ M) wurde die Korrektur nach Davies verwendet [157]. Diese Gleichung ist eine empirische Erweiterung der Debye-Hückel Theorie [158].

$$-\log \gamma_i = 0,5 z_1 z_2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,15 I \right) \quad \text{Gl. 35}$$

3. Experimentalteil

Der umfassendste Teil dieser Arbeit umfasst salinare Lösungen. Dafür wurde das Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell nach Pitzer verwendet, dessen Anwendungsbereich speziell bei diesen hohen Salzkonzentrationen liegt [159 - 161].

Im Wesentlichen beinhaltet der semi-empirische Ansatz nach Pitzer zwei Terme. Der Debye-Hückel Term beschreibt thermodynamische Zusammenhänge in wässriger Lösung. Eine Virialgleichung berücksichtigt kurzreichende binäre Wechselwirkungen, des Weiteren werden Wechselwirkungen zwischen gelösten Ionen und Neutralspezies untereinander, sowie ternäre Wechselwirkungen berücksichtigt. Dieser Ansatz resultiert in einer realistischeren Beschreibung salinärer und hochsalinärer Bedingungen, allerdings mit einer größeren Anzahl an Parametern. Virialkoeffizienten für kurzreichende Wechselwirkungen wie zum Beispiel Solvatationseffekte werden ebenfalls empirisch ermittelt. Somit ergibt sich als Ansatz für die Gibbs'sche Exzessenergie (G^{ex}) folgender Ausdruck:

$$\frac{G^{ex}}{W_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots \quad \text{Gl. 36}$$

In Gleichung 36 sind W_w die Menge Wasser (in kg), R die Gaskonstante (8,314 J/mol·K), T die Temperatur (K), m_i , m_j , ... die Konzentrationen (mol/kg) der gelösten Spezies, I die Ionenstärke, λ_{ij} und μ_{ijk} die zweiten und dritten Virialkoeffizienten. Hierbei berücksichtigt der erste Term (Debye-Hückel) lediglich die Ionenstärke und nicht die einzelnen Spezies. Die Virialkoeffizienten stehen für die Wechselwirkungen der Spezies untereinander.

Für reale Systeme mit Kationen M, c, c' und Anionen X, a, a' und Neutralspezies n ergeben sich für die Aktivitätskoeffizienten γ_M , γ_X und γ_N folgende Beziehungen:

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2 B_{Ma} + Z C_{Ma}) + \sum_c m_c (2 \Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca}) + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} \quad \text{Gl. 37}$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_c m_c (2 B_{cX} + Z C_{cX}) + \sum_a m_a (2 \Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cXa}) + \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nX} \quad \text{Gl. 38}$$

$$\ln \gamma_N = 2 (\sum_c m_c \lambda_{Nc} + \sum_a m_a \lambda_{Na} + \sum_n m_n \lambda_{nX}) \quad \text{Gl. 39}$$

mit $Z = \sum_i m_i |z_i|$ und F als Debye-Hückel Terme welche die Ionenstärkeabhängigkeit des jeweiligen Hintergrundelektrolyten betrachten. Des Weiteren berücksichtigen die binären Parameter $\beta^{(0)}_{ij}$, $\beta^{(1)}_{ij}$, $\beta^{(2)}_{ij}$ und $C^{(\varphi)}_{ij}$ die Wechselwirkungen der Ionen untereinander. $\beta^{(0)}_{ij}$ steht

hauptsächlich für die abstoßende Kraft gleicher Ionen, während die anziehende Kraft zweier, gegensätzlich geladener Spezies durch $\beta^{(1)}_{ij}$ berücksichtigt wird. $\beta^{(2)}_{ij}$ wird nur für 2-2 oder höhere Hintergrundelektrolyten betrachtet. $C^{(\varphi)}_{ij}$ wird nur bei sehr hohen Ionenstärken in Betracht gezogen. B_{Ma} (B_{cX}) und C_{Ma} (C_{cX} , C_{ca}) (Gl. 37, 38) werden aus diesen binären Parametern berechnet. $\theta_{i\cdot}$ ($\theta_{jj\cdot}$) und $\Psi_{i\cdot j}$ ($\Psi_{ijj\cdot}$) sind die Mischungsparameter für ternäre und höhere Hintergrundelektrolytsysteme, ihr Einfluss wird als eher klein eingestuft.

Weiterführende Informationen würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen und es wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [159].

Im Vergleich zum Pitzer Modell ist der vereinfachte Ansatz nach SIT (*engl. specific ion interaction theory*) [162] für viele Systeme auch ohne experimentelle Daten, durch Analogie zu verwandten Systemen, zugänglich. Dazu werden Aktivitätskoeffizienten wie folgt beschrieben:

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \left[\frac{A\sqrt{I}}{(1+B_{a_j}1,5\sqrt{I})} \right] + \sum \varepsilon_{ij} m_j \quad \text{Gl. 40}$$

mit z_i der Ladung des Ions i und m_j der Konzentration (mol/kg) des Ions j . I die molale Ionenstärke ($I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$) und ε_{ij} der Wechselwirkungsparameter für entgegengesetzt geladene Ionen ($\varepsilon_{ij} = 0$ für gleichsinnig geladene Ionen und Neutralspezies). Hierbei sind A und B_{a_j} temperatur- und druckabhängige Konstanten mit Werten von 0,509 und $1,50 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ bei 25 °C und 1 bar. Der Vorteil ist, dass bei niedriger Ionenstärke nur der Debye-Hückel Term ins Gewicht fällt, allerdings wird dieser Ansatz bei größeren NaCl, CaCl₂ oder MgCl₂ Konzentrationen ungenau und liefert in der Regel verlässliche Ergebnisse bis zu $I_{\max} \leq 3 \text{ M}$ [163].

3.4.2. Oberflächenkomplexierungsmodell

Bradbury und Baeyens [19 - 21] entwickelten, speziell für die Tone Illit und Montmorillonit, ein Sorptionsmodell, mit dem sich die Sorption von Actiniden, Lanthaniden und Übergangsmetallen, sowie die Säure-Base Eigenschaften der Tonminerale beschreiben lassen. Das sogenannte 2SPNE SC/CE (*engl. 2-site protolysis non-electrostatic surface complexation and cation exchange*) Modell verfügt über zwei unterschiedlichen Bindungsplätzen für die

3. Experimentalteil

Protolyse (weak site 1 und weak site 2), welches zusätzlich den Kationenaustausch berücksichtigt. Für die Metallionensorption über einen großen pH_c -Bereich werden mindestens zwei Bindungsplätze: strong sites (gleiche Protolyseverhalten wie weak site 1, geringe Belegungsdichte) und weak sites (weak sites 1) benötigt. Weak sites 2 tragen gemäß dem verwendeten Modell nicht zur Metallionensorption bei. Durch die Tatsache, dass die Protolysegleichgewichte, sowie die Metallionensorption ohne elektrostatischen Korrekturterm besser beschrieben werden können, wird in diesem Modellansatz darauf verzichtet, worin die einfache Handhabbarkeit dieses Modell zu Grunde liegt. Eine plausible Erklärung hierfür ist, dass die permanent negative Ladung der Basalflächen, die Gesamtladung der Oberfläche dominiert (pH-abhängige Ladung der amphoteren OH-Gruppen vernachlässigbar). Da die Kalibration dieses Modells (speziell die Bestimmung von Oberflächenkomplexierungskonstanten) aus den experimentellen Daten mit 0,1 M NaClO_4 durchgeführt wurde, ist seine Anwendbarkeit auf (hoch)salinare Systeme ungewiss.

In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Ansätze zur Modellierung aufgezeigt. Die mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells berechneten Vorhersagen sind in den entsprechenden Kapiteln in den Ergebnissen zu finden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Konstanten (für $I = 0$) sind in den Tabellen 3, 9 - 12 zusammengestellt. Die Konstanten für die Hydrolyse der Kationen, die Protolyse der OH-Gruppen, die Kationenaustauschreaktionen sowie die Kationenaustauschkapazitäten wurden unverändert aus der Literatur übernommen. Lediglich die Oberflächenkomplexierungskonstanten ($\log K_{\text{SC}}$) wurden gegebenenfalls aufgrund leicht unterschiedlicher experimenteller Daten unter analogen Bedingungen minimal den experimentellen Daten dieser Arbeit angepasst, um eine Aussage über die Anwendbarkeit für saline Bedingungen treffen zu können.

Für den Montmorillonit existiert in der Literatur ein Parametersatz für $\log K_{\text{SC}}$ -Werte für die Sorption von Eu(III) an Na-SWy und Ca-SWy bei den Hintergrundelektrolytkonzentrationen $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$ und $[\text{CaCl}_2] = 0,06 \text{ M}$. Für den Illit sind $\log K_{\text{SC}}$ -Werte nur für den Na-IdP in der Literatur vorhanden. Untersuchungen mit dem Ca-IdP, bzw. in Lösungen etwas höherer CaCl_2 Konzentration (z. B. 0,06 M) wurden bisher nicht durchgeführt.

Als erster plausibler Ansatz wurde analog den Beziehungen ($\Delta \log K_{\text{SC}}$) des Na-SWy zu Ca-SWy (vgl. Tab. 10 Spalte 2 zu 4) ein Parametersatz (Ca-IdP) für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme in CaCl_2 generiert (Tab. 11 Spalte 2 zu 4). Diese Erniedrigung der $\log K_{\text{SC}}$ -Werte (siehe Δ -Werte in Klammer, Tab. 10) ist in der Literatur nur für Eu(III) untersucht, nicht für U(VI), sodass für die U(VI) Sorption gegebenenfalls abweichende $\Delta \log K_{\text{SC}}$ -Werte

nötig sind. Die bei der Eu(III) Sorption beschriebenen Differenzen wurden für die U(VI) Sorption als erster Ansatz für die Modellierung verwendet. Modellvorhersagen mit diesen strikt eingehaltenen Parameterbeziehungen sind für U(VI) in Abbildung 37 gezeigt. Weitere Rechnungen zur U(VI) Sorption an Ca-IdP wurden mit dem leicht an die experimentellen Daten angepassten Parametersatz durchgeführt (Tab. 11, 5. Spalte). Hierbei handelt es sich um minimal veränderte Konstante, um den besten Fit für die experimentellen Daten zu generieren.

Die Tabellen 10 und 11 sind jeweils aus fünf Spalten aufgebaut. Auf die inner-sphere-Sorptionsspezies (1. Spalte) folgt in Spalte zwei der in der Literatur vorhandene Parametersatz mit NaCl als Hintergrundelektrolyt und letztlich der in dieser Arbeit (d. A.) verwendete Parametersatz für das NaCl System (3. Spalte). Spalte vier zeigt den vorhandenen Parametersatz im CaCl₂ System, gefolgt von dem in dieser Arbeit verwendeten Parametersatz im CaCl₂ System (5. Spalte). Falls keine Konstanten in der Literatur beschrieben sind, ist das mit einem “ - “ gekennzeichnet. Bei möglichen Anpassungen handelt es sich generell um minimale Abweichungen von Literaturwerten, die generell im Bereich experimenteller Fehler liegen. Da nur im Spurenkonzentrationsbereich gearbeitet wurde, mussten in erster Näherung nur die strong sites für die Metallionensorption ($\log K_{SC}$) berücksichtigt werden.

Die mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells durchgeführten Rechnungen dieser Arbeit wurden mit dem Computerprogramm/Rechencode PHREEQC durchgeführt [164]. Das Programm ist gleichzeitig in der Lage sowohl Speziations- und Batch-Reaktionsrechnungen, als auch Ionenstärkekorrekturen durchzuführen. Durch die Anwendung des 2SPNE SC/CE Modells ist es nicht notwendig ein spezifisches Oberflächenkomplexierungsmodell mit elektrostatischem Korrekturterm auszuwählen. Für den Kationenaustausch an den Basalflächen wurde der Gaines & Thomas Formalismus berücksichtigt [105].

Die Nukleare-Energie-Agentur (*engl.* Nuclear Energy Agency, NEA) ist eine Untergruppe der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (*engl.* Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD). Zu den Mitgliedsländern der NEA zählen aktuell 31 Länder aus Europa, Nordamerika und Asien. Ein Ziel der OECD-NEA ist es eine verifizierte, belastbare Datenbasis thermodynamischer Konstanten, speziell für die nicht ganz so zugängliche Actinidenchemie, zu erstellen. Die NEA-TDB (thermodynamische Datenbank) umfasst aktuell eine Vielzahl thermodynamischer Konstanten und wird laufend erweitert. Die in dieser Arbeit verwendeten Konstanten für die wässrige Chemie stammen aus den verschiedenen Bänden der NEA-TDB [29, 49].

3. Experimentalteil

Die **Thermodynamische Referenzdatenbasis**, kurz **THEREDA** ist ein nationales Projekt, welches sich zur Aufgabe gemacht hat, eine umfassende und intern konsistente thermodynamische Referenzdatenbasis für die geochemische Modellierung der Nah- und Fernfeldprozesse in verschiedenen Gesteinsformationen zu erstellen [165]. Das Projekt wird von den wichtigsten Forschungsinstituten, die auf dem Gebiet der Endlagerung von radioaktiven und (chemo-)toxischen Abfällen arbeiten, durchgeführt. Gefördert wird dieses Projekt durch BMBF, BMWi sowie BfS mit Mitteln des BMU [165].

Die Zusammenführung der NEA-TDB mit dem THEREDA-Projekt bildet für diese Arbeit eine vollständig konsistente und belastbare Datenbank. Ein exemplarisches PHREEQC Input-File mit der entsprechenden Datenbank ist im Anhang gezeigt (Abb. A1 und A2).

Tab. 9: Protolysekonstanten ($\log K_{\text{protolysis}}$), KAK und Kationaustauschreaktionen von IdP, SWy (IfM behandelt wie SWy) und KGa-1 [129, 166, 167].

$\log K_{\text{protolysis}}$	IdP	SWy-2	KGa-1
$S^S\text{OH}_2^+$	4,00	4,50	4,50
$S^S\text{O}^-$	-6,20	-7,90	-7,90
$S^{W1}\text{OH}_2^+$	4,00	4,50	4,50
$S^{W1}\text{O}^-$	-6,20	-7,90	-7,90
$S^{W2}\text{OH}_2^+$	8,50	6,00	6,00
$S^{W2}\text{O}^-$	-10,50	-10,50	-10,50
KAK [meq/100g]	22,5	87,7	2,0
Kationaustauschreaktionen	$\log K_c$	$\log K_c$	$\log K_c$
$\text{NaX} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HX} + \text{Na}^+$	0,00	0,00	0,00
$2 \text{NaX} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaX}_2 + 2 \text{Na}^+$	1,04	-	-
$3 \text{NaX} + \text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{EuX}_3 + 3 \text{Na}^+$	1,88	1,46	-
$3 \text{CaX}_2 + 2 \text{Eu}^{3+} \rightarrow 2 \text{EuX}_3 + 3 \text{Ca}^{2+}$	-	1,66	-
$\text{NaX} + \text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2\text{X} + \text{Na}^+$	-	0,04	-
$2 \text{NaX} + \text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{UO}_2\text{X}_2 + 2 \text{Na}^+$	0,65	-	0,00

Tab. 10: Oberflächenkomplexierungskonstanten ($\log K_{SC}$) für die Eu(III) und Np(V) Sorption an SWy und IfM (d. A.) [167].

$\log K_{SC}$	Na-SWy	Na-SWy [d. A.]	Ca-SWy	Ca-SWy [d. A.]
$S^S OEu^{2+}$	2,3	2,3	0,8 (Δ -1,5)	0,8
$S^S OEu(OH)^+$	-5,9	-5,9	-6,7 (Δ -0,8)	-6,7
$S^S OEu(OH)_2$	-14,2	-13,9	-14,5 (Δ -0,3)	-14,0
$S^S OEu(OH)_3^-$	-	-25,3	-	-25,3
$S^S OCa_3Eu(OH)_6^{2+}$	-	-	-	-57,0
$S^S ONpO_2$	-2,0	-3,7 (IfM)	-	-
$S^S ONpO_2OH^-$	-12,0	-11,0 (IfM)	-	-

Tab. 11: Oberflächenkomplexierungskonstanten ($\log K_{SC}$) für die Eu(III) und U(VI) Sorption an Illit [166].

$\log K_{SC}$	Na-IdP	Na-IdP [d. A.]	Ca-IdP*	Ca-IdP [d. A.]
$S^S OEu^{2+}$	1,9	1,9	0,4 (Δ -1,5)	0,4
$S^S OEu(OH)^+$	-4,6	-4,1	-5,4 (Δ -0,8)	-4,9
$S^S OEu(OH)_2$	-12,8	-12,0	-13,1 (Δ -0,3)	-12,3
$S^S OEu(OH)_3^-$	-24,0	-23,2	-24,3 (Δ -0,3)	-23,7
$S^S OCa_3Eu(OH)_6^{2+}$	-	-	-	-55,5
$S^S OUO_2^+$	2,0	2,0	0,5 (Δ -1,5)	0,7
$S^S OUO_2(OH)$	-3,5	-3,4	-4,3 (Δ -0,8)	-4,0
$S^S OUO_2(OH)_2^-$	-10,6	-10,2	-10,9 (Δ -0,3)	-10,3
$S^S OUO_2(OH)_3^{2-}$	-19,0	-18,5	-19,3 (Δ -0,3)	-18,2
$S^S OUO_2Cl(OH)_2^{2-}$	-	-17,5	-	-17,5

* entspricht den analogen $\Delta \log K_{SC}$ (Werte in Klammern) des Na-SWy zu Ca-SWy aus Tab. 10 (siehe auch Haupttext)

Tab. 12: Oberflächenkomplexierungskonstanten ($\log K_{SC}$) für die U(VI) Sorption an Kaolinit (d. A.).

$\log K_{SC}$	Na-KGa-1 [d. A.]
$S^S OUO_2^+$	1,0
$S^S OUO_2(OH)$	-3,8
$S^S OUO_2(OH)_2^-$	-9,4
$S^S OUO_2(OH)_3^{2-}$	-20,4

4. Ergebnisse

In den nachfolgenden Kapiteln wird die pH_c -abhängige Sorption der ausgewählten Actiniden Np(V), U(VI) und Cm(III) sowie des Lanthanids Eu(III) an den verschiedenen Tonmineraloberflächen (IfM, KGa-1, IdP, SWy-2 und OPA-Tonfraktion) gezeigt und beschrieben. Die Kapitel sind allgemein so strukturiert, dass zunächst der Datensatz mit der niedrigsten Ionenstärke als **prozentuale Sorption** gegen den **pH_c -Wert** gezeigt wird. Anschließend werden alle Sorptionsdaten in Abhängigkeit von der Konzentration des jeweiligen Hintergrundelektrolyten als Verteilungskoeffizient (**$\log K_D$ -Wert**) gegen den **pH_c -Wert** zusammen gefasst. Abschließend werden die mit Hilfe des **2SPNE SC/CE** Modells berechneten Vorhersagen mit den experimentellen Beobachtungen verglichen und die Ergebnisse diskutiert.

4.1. Sorptionsuntersuchungen von Np(V)

4.1.1. Np(V) an synthetischem eisenfreiem Montmorillonit

Die pH_c -abhängige Sorption von Np(V) an einem synthetischen, eisenfreien Montmorillonit (Na-IfM) ist in Abbildung 25 gezeigt. Die Sorptionskante startet in Korrelation mit der effektiven Ladung des Actinyl-Ions erwartungsgemäß bei einem relativ hohen pH_c (> 8) und erreicht für hinreichend große pH_c -Werte (> 10) nahezu quantitative Rückhaltung an der Mineraloberfläche. Neben einigen wenigen Sorptionsuntersuchungen von Np(V) an Mineraloberflächen [168 - 170], sind für diese Arbeit speziell die Ergebnisse an den analogen Systemen von Gorgeon sowie von Bradbury und Baeyens von Bedeutung [167, 171, 172]. Deren publizierten Daten für Sorptionsuntersuchungen von Np(V) an einem sehr ähnlichen Tonmineral, dem natürlichen Montmorillonit (Na-SWy), stimmen sehr gut mit den hier gezeigten überein.

4. Ergebnisse

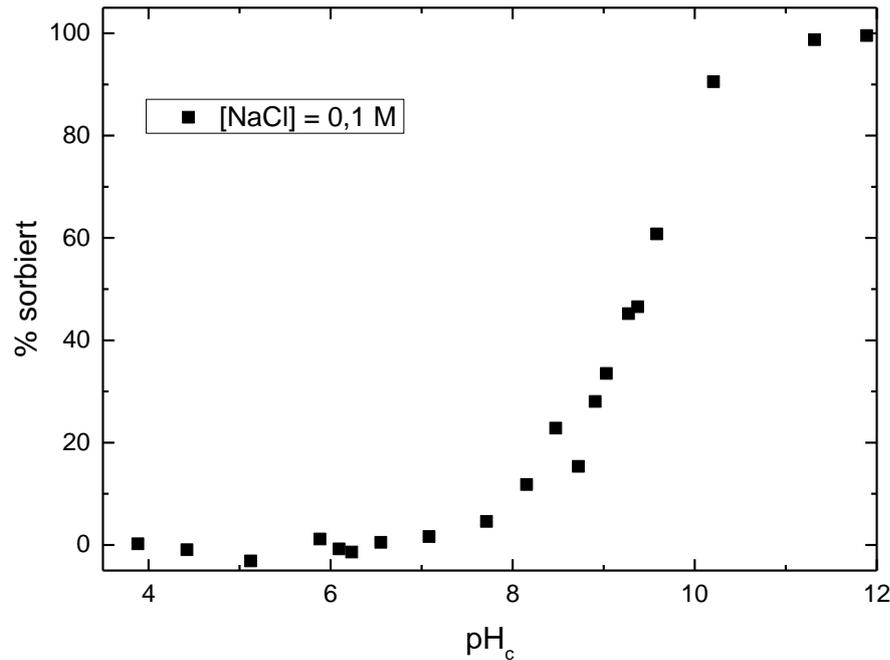


Abb. 25: Np(V) Sorption ($[Np]_{\text{Gesamt}} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) an Na-IfM (S:L = 2 g/L) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c-Wert mit NaCl (0,1 M) als Hintergrundelektrolyt.

Weder die Variation der eingesetzten Np(V) Konzentration ($[Np]_{\text{Gesamt}} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ und $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$), noch die Erhöhung der Hintergrundelektrolytkonzentration ($[NaCl] = 0,1$ bis $4,0 \text{ M}$) zeigen einen signifikanten Einfluss auf die Sorption (Abb. 26). Die vier, in Abbildung 26, gezeigten Sorptionskanten sind nahezu identisch. Kleinere Abweichungen liegen im Rahmen des experimentellen Fehlers. Durch den Vergleich mit Abbildung 25 und der mittels Fehlerfortpflanzung abgeschätzten Nachweisgrenze der Sorption (relativer Fehler der Methode in diesem Bereich von $\sim 4,5\%$ addiert sich zu $\sim 6,4\%$ entspricht $\log K_D = 1,53$ als untere Nachweisgrenze) wird deutlich, dass die experimentellen Daten mit $\log K_D$ -Werte um $\sim 1,5$ keiner messbaren Sorption entsprechen ($< 10\%$). Es ist aufgrund der über einen weiten pH_c-Bereich geringen Sorption nicht davon auszugehen, dass sich eingesetztes Np(V) gegebenenfalls zu Np(IV) reduziert haben könnte, weil durch die viel größere Affinität von Np(IV) zu Mineraloberflächen eine deutlich stärkere Np(IV/V) Sorption auftreten würde. Im Gegensatz zu der von Banik *et al.* an natürlichem eisenhaltigem Illit beobachteten partiellen Np(V) Reduktion (zu Np(IV)), werden bei dem eingesetzten synthetischen, eisenfreien Montmorillonit unter den experimentellen Bedingungen keine Redoxreaktionen, sei es durch strukturell vorhandenes Fe(III) oder anderer Verunreinigungen, beobachtet [173].

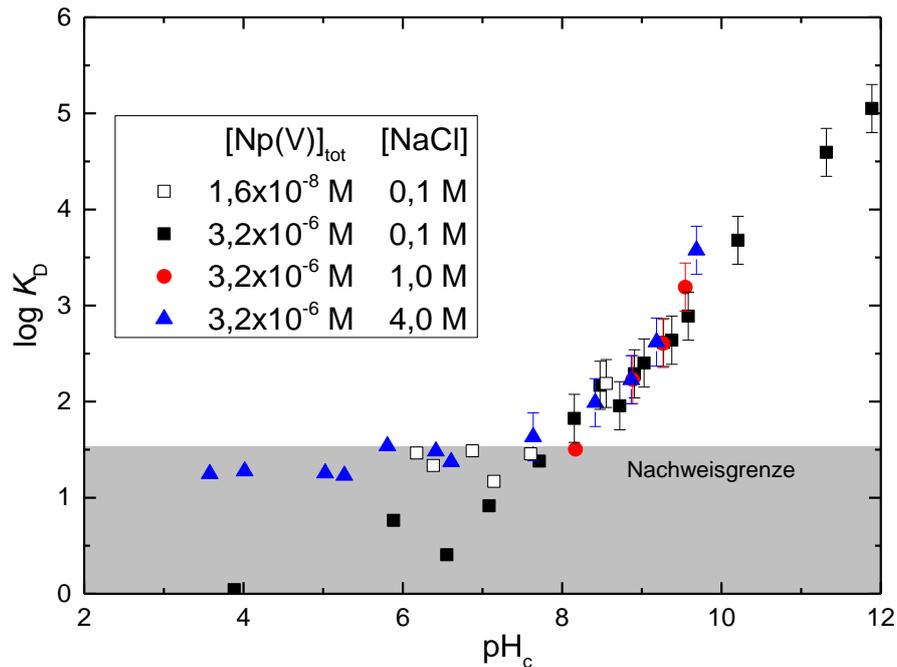


Abb. 26: *Np(V) Sorption ($[Np]_{Gesamt} = 1,6 \cdot 10^{-8}, 3,2 \cdot 10^{-6} M$) an Na-IfM ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Hintergrundelektrolytkonzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M).*

Um zu zeigen, dass die Äquilibrierungszeit von einer Woche ausreichend ist und um zu überprüfen, ob eventuell eine sehr langsame Np(V) Reduktion stattfindet, wurde eine weitere Probenahme nach mehr als 90 Tagen durchgeführt (Abb. 27, offene Symbole). Dabei konnten keine Unterschiede zu den Ergebnissen nach einer Woche Kontaktzeit beobachtet werden, sodass angenommen werden kann, dass sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Des Weiteren sind in Abbildung 27 die mit dem 2SPNE SC/CE Modell berechneten Sorptionskurven gezeigt. Die Farben entsprechen den unterschiedlichen Ionenstärken des NaCl-Hintergrundelektrolyten. Des Weiteren sind für die niedrigste Ionenstärke ($[NaCl] = 0,1 M$) exemplarisch die einzelnen Anteile der verschiedenen Sorptionsspezies mit aufgeführt (KAK, $\equiv SO-NpO_2$, $\equiv SO-NpO_2OH^-$). Der konstante Kationenaustausch ist im niedrigen pH_c -Bereich (Plateau) für 0,1 M NaCl der einzige zur Sorption beitragende Anteil. Die Sorption liegt allerdings unter 2% und damit innerhalb des experimentellen Fehlers, wenn alle Unsicherheiten wie Reproduzierbarkeit, Aktivitätsmessung, Phasenseparation, Verdünnungsfehler etc. berücksichtigt werden. Für die zwei höheren Ionenstärken wird dieser gemäß der Modellvorhersage durch die stärkere Konkurrenz (Na-IfM vs. Np-IfM) vollständig unterdrückt. Die experimentellen Daten zeigen für diese Bedingungen dagegen eine geringe Np(V) Sorption (< 5%). Allerdings sind auch hier die Unsicherheiten groß, sodass nicht von einem signifikanten Unterschied zur Modellvorhersage ausgegangen werden kann. Im neutralen pH_c -Bereich ist für alle Ionenstärken ein minimaler Anteil der ersten Sorptionsspezies zu beobachten ($\equiv SO-NpO_2$). Dieser wird jedoch recht bald durch die zweite Sorptionsspezies ($\equiv SO-NpO_2OH^-$) bei höheren pH_c -Werten verdrängt. Zur Modellierung wurden in einem ersten Schritt die Konstanten aus Bradbury und Baeyens als Referenz

4. Ergebnisse

verwendet, welche die Sorption von Np(V) an Montmorillonit (Na-SWy) in 0,1 M NaClO₄ beschreiben [167]. Diese Konstanten mussten für den Na-IfM aber geringfügig angepasst werden, um die experimentellen Daten adäquat beschreiben zu können (Tab. 10). Speziell die Erniedrigung der Komplexierungskonstanten für die ≡SO-NpO₂ Spezies war notwendig, da die Daten von Bradbury und Baeyens eine geringfügig höhere Np(V) Sorption am natürlichen Montmorillonit zeigen als die für die in dieser Arbeit erhaltenen Werten [162]. Dies könnte eventuell auf geringe Mengen an reduziertem Np(V) (zu Np(IV)) zurückzuführen sein. Eine Np(V) Reduktion ist beim natürlichen SWy mit ~ 4% strukturellem Fe (Tab. 7) prinzipiell nicht auszuschließen [173], sehr wohl aber beim IfM.

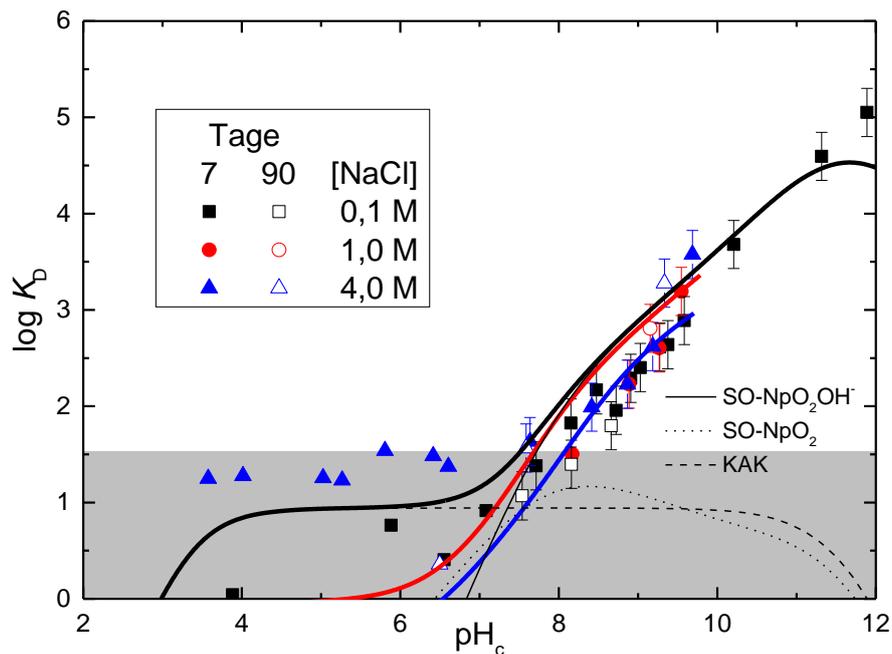


Abb. 27: Np(V) Sorption ($[Np]_{Gesamt} = 3,2 \cdot 10^{-6} M$) an Na-IFM ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M) nach 7 (geschlossen) und 90 (offen) Tagen. Die Linien entsprechen den Berechnungen des 2SPNE SC/CE Modells. Die Speziesverteilung des Np(V) ist exemplarisch für 0,1 M NaCl gezeigt.

Generell liefern die Modellbeschreibungen gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Np(V) Sorptionsdaten, speziell für pH_c -Werte < 10 und für das verdünnte System $[NaCl] = 0,1 M$ sogar darüber hinaus. Die Modellierungen der salinaren Systeme enden mit den experimentellen Daten bei $pH_c \sim 10$, sodass sich darüber hinaus keine Aussage machen lässt.

Diese Arbeiten stellen einen Beitrag zu den Arbeiten des *Joint Research Projects; TALISMAN* (engl. Transnational Access to Large Infrastuctres for a Safe Management of ActiNides) mit internationaler Beteiligung (LES-PSI, ROBL-HZDR, INE-KIT) zu Untersuchungen zu Np(V)-Fe(II)-Ton-Systemen dar. Hierbei wird der Einfluss von Eisen auf die Np(V)-Reduktion/Sorption durch Einsatz verschiedener Tonminerale mit unterschiedlichen Gehalten an strukturell vorhandenem Eisen (IdP ~ 7%, SWy ~ 4% und IfM 0%) sowie die Zugabe verschiedener Fe(II) Konzentrationen getestet.

4.2. Sorptionsuntersuchungen von U(VI)

4.2.1. U(VI) an Kaolinit, NaCl System

In der Literatur gibt es bereits eine Vielzahl von Untersuchungen zur U(VI) Sorption an verschiedenen Mineralphasen [174 - 176]. Untersuchungen mit dem Tonmineral Kaolinit sind dabei weniger häufig [177 - 179]. Speziell die Arbeit von Gao *et al.* ist experimentell vergleichbar mit den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten [178]. Analog zum Kapitel 4.1.1., ist in Abbildung 28, nur die Sorptionskante bei der niedrigsten Ionenstärke ($[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$) als prozentuale Sorption gegen den pH_c -Wert aufgetragen. Für den sauren pH_c -Bereich, bei dem der Kationenaustausch bei Tonen der allgemein vorherrschende Sorptionsmechanismus ist, tritt erwartungsgemäß keine U(VI) Sorption auf, da der Kaolinit, als 1:1-Tonmineral keine signifikant ausgeprägte Kationenaustauschkapazität besitzt (Tab. 7). Die Sorptionskante beginnt bei etwa $\text{pH}_c \sim 4,5$ steigt rasch an und erreicht ab einem $\text{pH}_c = 6$ quasi quantitative U(VI) Rückhaltung. Ab $\text{pH}_c > 10$ nimmt die Sorption wieder ab. Dieses Sorptionsverhalten des U(VI) wird auch von Gao *et al.* [178] beobachtet. Die in wässriger Lösung vorliegende U(VI) Speziation wird unter den experimentellen Bedingungen durch die pH_c -abhängige Hydrolyse des U(VI) bestimmt, welche mit steigendem pH_c -Wert weiter fortschreitet. Bei sehr hohem pH_c sind vor allem negativ geladene U(VI) Spezies dominant ($\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, Abb. 5). Damit kann die verringerte Sorption bei höheren pH_c -Werten erklärt werden.

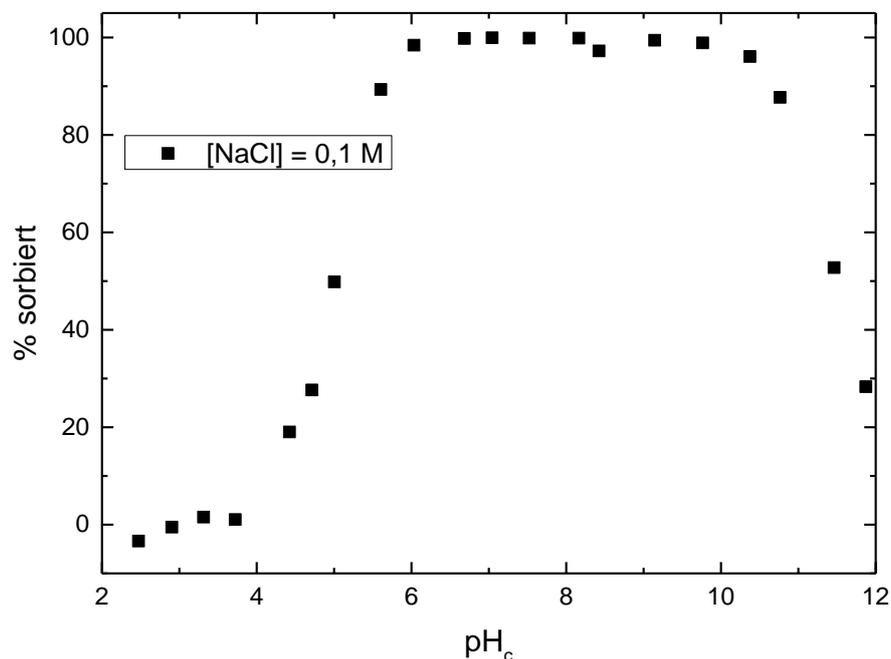


Abb. 28: U(VI) Sorption ($[\text{U}]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an KGa-1 ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert mit NaCl (0,1 M) als Hintergrundelektrolyt.

4. Ergebnisse

Die Erhöhung der Ionenstärke zeigt, wie auch beim Np(V) beobachtet, keinen signifikanten Einfluss auf die Sorption von U(VI) an Kaolinit (Abb. 29). Die drei Sorptionskurven verlaufen nahezu deckungsgleich über den ganzen pH_c -Bereich: geringe bis keine Sorption im sauren pH_c -Bereich (< 4), quasi quantitative Rückhaltung ($> 99,5\%$; $\log K_D > 5$) im neutralen pH_c -Bereich und ein Rückgang der Sorption im stark alkalischen pH_c -Bereich (> 10) aufgrund dominierender, negativ geladener wässriger U(VI) Hydrolysespezies.

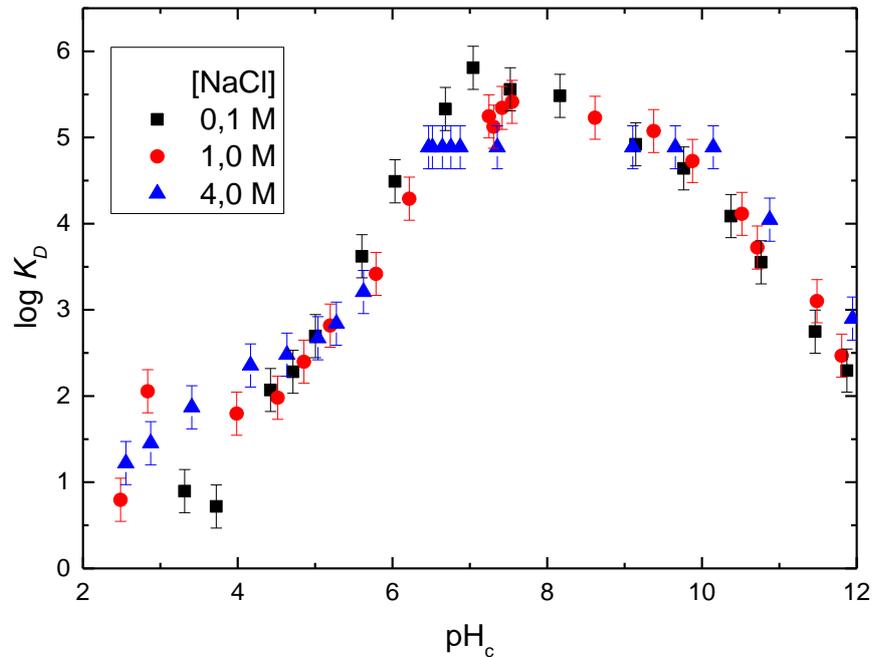


Abb. 29: U(VI) Sorption ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an KGa-1 ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M).

Aufgrund der Tatsache, dass von Bradbury und Baeyens für den Kaolinit kein Sorptionsmodell entwickelt wurde und in der Literatur ausschließlich Modelle mit elektrostatischem Korrekturterm vorgeschlagen werden [178], wurde in dieser Arbeit analog den 2:1-Tonmineralien Illit und Montmorillonit ein entsprechender Datensatz zur Modellierung entwickelt (Tab. 9, 12). Hierfür werden Komplexierungskonstanten für die vier monomeren inner-sphere-Sorptionspezies abgeleitet. Der Kationenaustausch wird ebenfalls berücksichtigt. Letzterer spielt allerdings aufgrund der geringen KAK nur eine sehr untergeordnete Rolle. Untersuchungen von Tertre *et al.* zeigen, dass sich Protolysekonstanten des Na-montmorillonite und Kaolinites sehr analog verhalten, weshalb in dieser Arbeit die $\log K_{\text{protolysis}}$ des SWy-2 auch für den KGa-1 verwendet wurden (Tab. 9) [180]. Abbildung 30 zeigt die drei berechneten Kurven mit detaillierter Darstellung der berechneten Speziesverteilung für $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$.

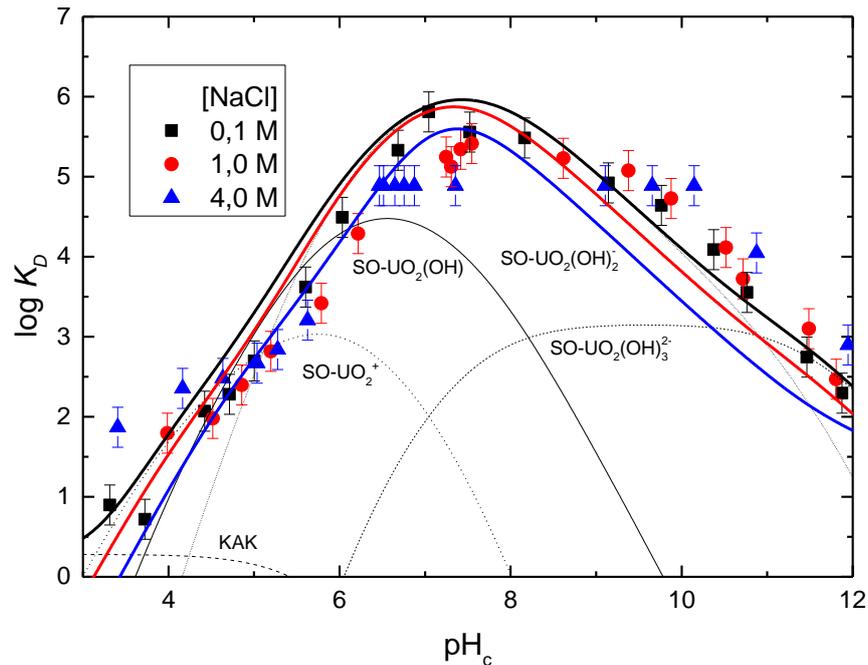


Abb. 30: U(VI) Sorption ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an KGa-1 ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit detaillierter Sorptionspeziesverteilung für $I = 0,1 \text{ M}$.

Grundsätzlich geben die gezeigten Modellrechnungen die experimentellen Daten sehr gut wieder. Die Konstanten, die bei der niedrigsten Ionenstärke durch Anpassung an die experimentellen Daten erhalten wurden, wurden dann analog zu allen anderen Rechnungen für die höheren Ionenstärken mit den Ion-Ion-Wechselwirkungsparametern nach Pitzer oder Davies angepasst. Die minimale Ionenstärkeabhängigkeit der Sorption in der Modellvorhersage liegt mit $< \pm 0,5 \log K_D$ -Einheiten innerhalb des experimentellen Fehlers der gemessenen Sorptionsdaten.

4.2.2. U(VI) an Illit du Puy, NaCl System

Neben den in der Literatur verfügbaren Untersuchungen zur Sorption von U(VI) an Mineralphasen [z. B. 174 - 176] sind für die U(VI) Sorption an Illit die Arbeiten von Bradbury und Baeyens, Fernandes *et al.* und Gao *et al.* zu nennen [166, 181 - 183], die neben den experimentellen Daten auch eine entsprechende Modellbeschreibung publiziert haben. Abbildung 31 zeigt die in dieser Arbeit erhaltenen pH_c -abhängigen Sorptionskanten für zwei verschiedene U(VI) Konzentrationen ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4 \cdot 10^{-7}, 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) in NaCl (0,1 M). Die Variation der Metallkonzentration um den Faktor 2,5 zeigt dabei keinen Einfluss auf die Sorptionsergebnisse. Generell lässt sich sagen, dass die U(VI) Sorptionskanten an Illit vergleichbar zu denen im Kaolinit-System sind. Signifikant unterschiedlich ist die erhöhte U(VI) Sorption an Illit im sauren pH_c -Bereich (< 4). Verantwortlich hierfür ist die mehr als eine Größenordnung höhere KAK des 2:1-Tonminerals Illit im Vergleich zum Kaolinit (Tab. 7). Die inner-sphere-Komplexierung dagegen scheint analog zu sein. Die Sorption über einen weiten pH_c -Bereich (6 - 10,5) ist quasi quantitativ, bei $\text{pH}_c > 11$ ist allerdings ein

4. Ergebnisse

deutlicher Abfall festzustellen. Die experimentellen Daten dieser Arbeit stimmen sehr gut mit Literaturdaten zur U(VI) Sorption an Illit überein (Abb. 32) [166]. Die geringen Unterschiede bei sehr hohen $\log K_D$ -Werten kann z. B. an der unterschiedlichen Phasenseparation liegen (siehe auch Kap. 4.3.5.). Sehr geringe verbleibende kolloidale Anteile an Tonmineralien in der Lösungsphase nach Zentrifugation/Filtration können bei diesen geringen U(VI) Konzentrationen in Lösung einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis haben.

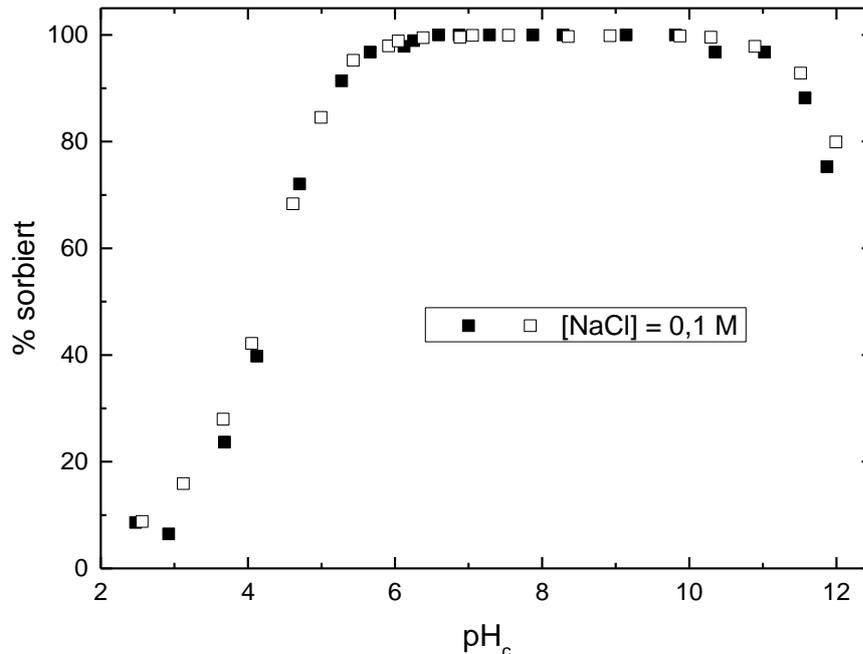


Abb. 31: U(VI) Sorption ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ (geschlossen), $1 \cdot 10^{-6}$ M (offen)) an IdP ($S:L = 2$ g/L) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert mit NaCl (0,1 M) als Hintergrundelektrolyt.

Generell zeigt sich in Abbildung 32 für NaCl Konzentrationen zwischen 0,1 und 4,0 M keine signifikante Ionenstärkeabhängigkeit auf die U(VI) Sorption an Illit. Speziell bis $\text{pH}_c = 7$ sind keine Unterschiede auszumachen, weder innerhalb dieser Untersuchungen, noch im Vergleich mit Literaturdaten (Abb. 32 offene Quadrate [166]). Im Vergleich zur Darstellung der Sorption als prozentuale Sorption gegen den pH_c -Wert, erlaubt die Auftragung als Logarithmus des Verteilungskoeffizienten ($\log K_D$ -Werte) eine detailliertere Analyse speziell im Bereich quasi quantitativer Rückhaltung (Sorption $> 99,5\%$; $\log K_D > 5$). Die Daten in Abbildung 32 deuten auf eine zunehmende U(VI) Sorption mit steigender Ionenstärke hin. Eine ähnliche allerdings nur leicht ausgeprägte Ionenstärkeabhängigkeit wurde auch bei der U(VI) Sorption an Kaolinit beobachten, nicht aber bei der Np(V) Sorption an IfM, sowie der Eu(III)/Cm(III) Sorption an verschiedene Tonmineralien. Dabei ist zu beachten, dass beispielsweise eine Erhöhung von $\log K_D$ von 5,5 auf 6 einer Erhöhung der prozentualen Sorption von 99,95 auf 99,98% gleich kommt, was der Analyse von U(VI) Konzentration mittels ICP-MS im Bereich $[U] \sim 10^{-10}$ bis 10^{-11} M entspricht (ohne Berücksichtigung von notwendigen Verdünnungen bei hohen Ionenstärken). Damit wird deutlich, dass die experimentellen Ergebnisse mit Fehlern von mindestens $\pm 0,5 \log K_D$ -Einheiten behaftet sind und die hier gezeigten Daten daher im Hinblick auf eine mögliche Ionenstärkeabhängigkeit

bei sehr hohen U(VI) Rückhaltungen nicht überinterpretiert werden dürfen. Dennoch zeigen die Daten innerhalb einer Ionenstärke keine große Streuung, was wiederum für einen gewissen Ionenstärkeeffekt spricht, wenn systematische Fehler ausgeschlossen werden können. Bei höheren pH_c -Werten (> 10) und damit verbundenen niedrigeren $\log K_D$ -Werten ist allerdings ebenso eine Ionenstärkeabhängigkeit der Sorption zu beachten.

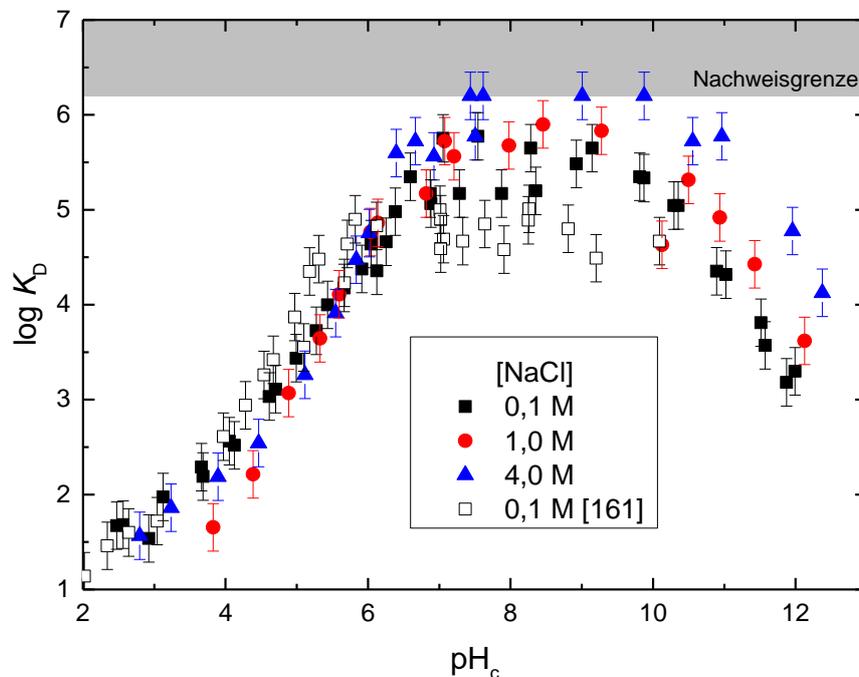


Abb. 32: *U(VI) Sorption ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M). Vergleich mit Literaturdaten eines analogen Systems [166].*

Für die Modellierung wurde zunächst der in der Literatur publizierte Datensatz verwendet, der für die Beschreibung der in Abbildung 32 gezeigten Literaturdaten [166] mit einem maximalen pH_c -Wert von ~ 10 abgeleitet wurde. Da die zu Grunde liegenden experimentellen Daten geringfügig von den Daten der vorliegenden Arbeit abweichen, wurden die inner-sphere-Komplexierungskonstanten ($\log K_{\text{SC}}$) etwas modifiziert und den neuen Daten angepasst (Tab. 11). Die Abweichung der modifizierten Konstanten von Literaturdaten ist mit $< 0,5$ log-Einheiten ($\Delta \log K_{\text{SC}}$ 0, 0,1, 0,4, 0,5 der vier Sorptionsspezies, Tab. 11) sehr gering und liegt innerhalb der Unsicherheit der publizierten Konstanten, die mit $\pm 0,5$ log K_{SC} -Einheiten angegeben wurde. In gleicher Größenordnung liegt die Unsicherheit der experimentellen Daten.

Die in Abbildung 33 gezeigten Modellvorhersagen stimmen mit den experimentellen Daten über den gesamten Ionenstärkebereich bis $\text{pH}_c = 7$ sehr gut überein. Allerdings resultiert bei den Modellvorhersagen bei höheren pH_c -Werten eine deutlich stärkere Ionenstärkeabhängigkeit, als bei den experimentellen Daten zu beobachten ist und weist zudem einen gegenläufigen Trend auf. Während die mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells

4. Ergebnisse

berechneten Vorhersagen für $[\text{NaCl}] = 0,1$ und $1,0$ M befriedigend sind, fällt die simulierte Sorption für $[\text{NaCl}] = 4,0$ M ab $\text{pH}_c = 8$, drastisch ab. Das Modell unterschätzt damit deutlich die experimentellen Befunde.

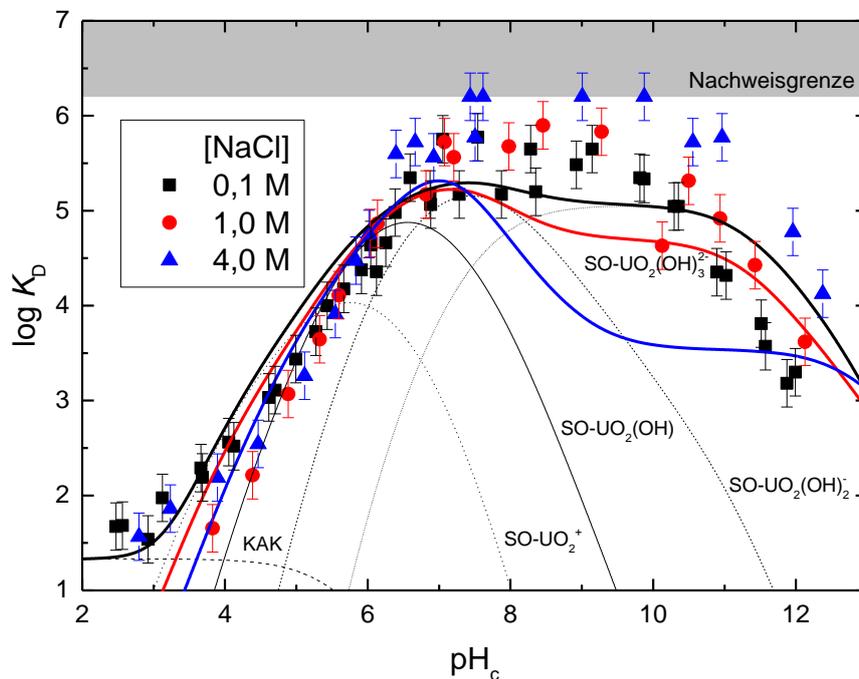


Abb. 33: $U(\text{VI})$ Sorption ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ M) an IdP ($S:L = 2$ g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M). Die Linien entsprechen Berechnungen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells. Die daraus resultierende Speziesverteilung von $U(\text{VI})$ ist exemplarisch für 0,1 M NaCl gezeigt.

Abbildung 34 zeigt das Ergebnis einer weiteren Anpassung des Modells, bei dem eine zusätzliche inner-sphere-Sorptionsspezies ($\text{SO-UO}_2\text{Cl}(\text{OH})_2^{2-}$) hinzugefügt wurde, deren Beitrag an der $U(\text{VI})$ Sorption mit steigender Cl^- -Konzentration zunimmt. Durch diese Einführung kann die $U(\text{VI})$ Sorption in 4,0 M NaCl ausreichend beschrieben werden, des Weiteren hilft diese Annahme die Ionenstärkeabhängigkeit bei $\text{pH}_c > 11$ zu beschreiben. Die Existenz dieser Sorptionsspezies ist weder in der Literatur beschrieben, noch kann sie hier endgültig bestätigt werden. Allerdings gibt es Gründe, die für die mögliche Existenz einer solchen Sorptionsspezies sprechen: Fuger *et al.* konnten mit $\text{UO}_2\text{ClOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erstmals eine gemischte $\text{UO}_2\text{-Cl/OH}$ Festphase identifizieren [184]. Zusätzlich zeigen spektroskopische Untersuchungen von Runde, dass die Bildung von gemischten $U(\text{VI})$ mit Cl-OH und Cl-CO_3 Komplexen in konzentrierter NaCl (4,5 M) möglich ist [185, 186]. Die Berücksichtigung weiterer gemischter Oberflächenkomplexe, wie z. B. $\text{SO-UO}_2\text{-Cl-OH}^-$ würde zu einer Überparametrisierung führen und am gezeigten Ansatz nichts ändern.

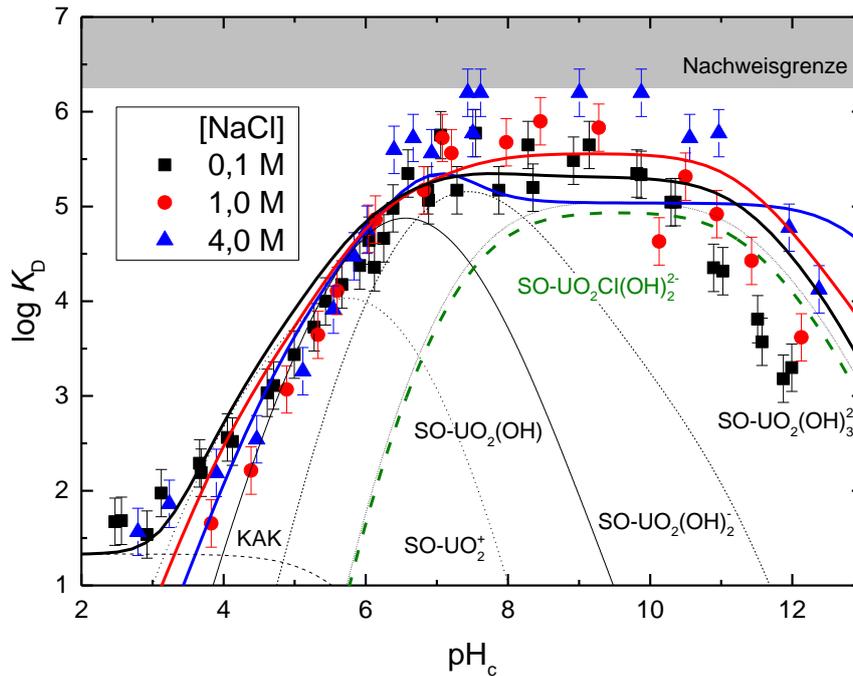


Abb. 34: U(VI) Sorption ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M). Die Linien entsprechen Berechnungen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells. In der Speziesverteilung ($[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$) ist der zusätzliche Anteil der $\text{SO-UO}_2\text{Cl(OH)}_2^{2-}$ Spezies gezeigt (gestrichelt oliv).

4.2.3. U(VI) an Illit du Puy, MgCl₂ und CaCl₂ System

Um einen mögliche Einfluss der Art des Hintergrundelektrolyten auf die U(VI) Sorption an Illit zu untersuchen, wurden zusätzlich Experimente mit MgCl₂ und CaCl₂ durchgeführt. Die beiden Sorptionskanten bei der niedrigsten Ionenstärke ($I = 0,18 \text{ M}$) unterscheiden sich nicht bzw. nur minimal voneinander (Abb. 35). Für MgCl₂ liegt der maximale pH_c -Wert bei ~ 9 , da eine weitere Erhöhung zur Ausfällung von Mg(OH)₂ führen würde [136]. Der Vergleich mit dem NaCl System einer vergleichbaren Ionenstärke (0,1 M) zeigt ein sehr kongruentes Sorptionsverhalten über fast den gesamten pH_c -Bereich (Abb. 31). Lediglich bei sehr hohen pH_c -Werten (> 11) nimmt die U(VI) Sorption im NaCl System deutlich stärker ab. Verallgemeinert lässt sich für U(VI) im relevanten pH_c -Bereich (6 - 11) eine quasi quantitative Rückhaltung an Tonmineraloberflächen beobachten.

4. Ergebnisse

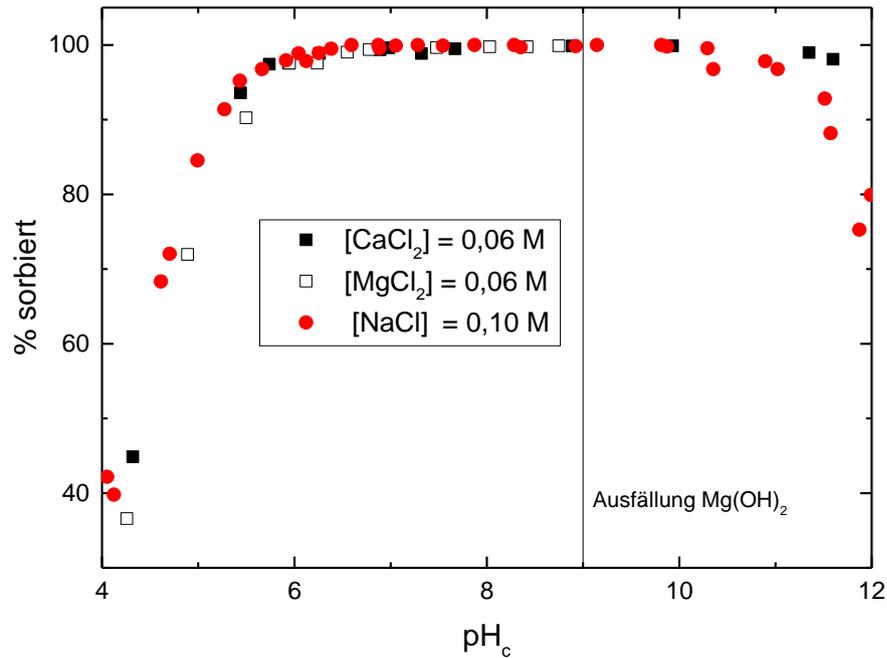


Abb. 35: U(VI) Sorption ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert mit MgCl_2 (schwarz, offen), CaCl_2 (schwarz, geschlossen, 0,06 M) und NaCl (rot, 0,10 M) als Hintergrundelektrolyt.

Das sehr ähnliche Sorptionsverhalten von U(VI) an Illit bei niedriger Ionenstärke im Ca- oder Mg-System zeigt sich auch bei Erhöhung der Ionenstärke (Abb. 36). Dabei ist im mittleren pH_c -Bereich (4,5 - 7,5) nur eine geringe Ionenstärkeabhängigkeit zu beobachten, die sich in einer leichten Verschiebung der pH_c -Kante zu höheren pH_c -Werten mit Zunahme der Hintergrundelektrolytkonzentration äußert ($< 0,5 \log K_D$ -Einheiten bei einer Erhöhung der Ionenstärke um eine Größenordnung von 0,18 auf 1,8 M). Ab $\text{pH}_c > 8$ liegt quasi quantitative Sorption vor ($\log K_D > 5$) und es ist kein signifikanter Unterschied durch eine Ionenstärkeerhöhung zu beobachten. Die Radionuklidkonzentrationen aller Systeme erreichen die experimentelle Nachweisgrenze und die Sorption erreicht ihr Maximum mit $\log K_D = 5,5$ (99,95%). Erst bei sehr hohen pH_c -Werten (> 12) sinkt der K_D auf $\log K_D > 4$ (95%).

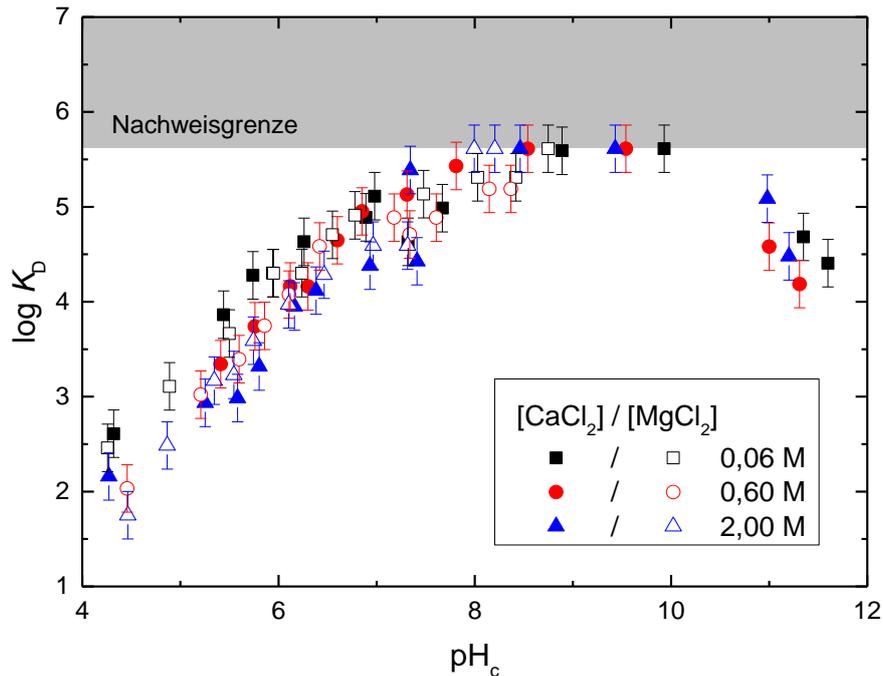


Abb. 36: U(VI) Sorption ($[U]_{Gesamt} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen MgCl_2 (offen) und CaCl_2 (geschlossen) Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M).

Wie in Kapitel 3.4.2. ausführlich beschrieben, gibt es in der Literatur unterschiedliche Datensätze zur Modellierung der Radionuklidsorption (speziell Eu(III) an Na- und Ca-Tone). Da es keinen existierenden Datensatz für die inner-sphere-Komplexierungskonstanten von U(VI) an Ca-IdP gibt, wurden die entsprechenden Parameter aus den Konstanten im Na-IdP-System abgeleitet. Dazu wurden die $\log K_{SC}$ -Werte für die U(VI) Sorption an Na-IdP für das Ca-IdP System um die gleichen Differenzbeträge ($\Delta \log K_{SC}$) korrigiert, wie sie bei der Sorption von Eu(III) an Na- und Ca-Montmorillonit-System beobachtet wurden (Tab. 10 Spalte 2 zu 4 und Tab. 11 Spalte 2 zu 4). Die Modellvorhersagen unter Verwendung dieser $\log K_{SC}$ Parametersätze für 0,06 M CaCl_2 sind in Abbildung 37 gezeigt. Weder die publizierten $\log K_{SC}$ für den Na-IdP noch die für den Ca-IdP sind in der Lage, die experimentellen Daten korrekt zu beschreiben. Die zwei Kurven umhüllen die experimentellen Daten bis zu einem $\text{pH}_c \sim 8$, wobei die Vorhersagen mit Na-IdP aufgrund der stärkeren Komplexierungskonstanten über, und mit Ca-IdP unter der experimentellen Sorptionskante liegen. Aus dem Vergleich der experimentellen Daten in Abbildung 35 wurde bereits ersichtlich, dass der Unterschied zwischen dem Na- und dem Ca-System nicht so ausgeprägt ist wie im Eu(III) System (Kap. 4.3.), sodass für die U(VI) Sorption eventuell andere Differenzbeträge der $\log K_{SC}$ zwischen Na-IdP und Ca-IdP nötig sind im Vergleich zur Eu(III) Sorption.

4. Ergebnisse

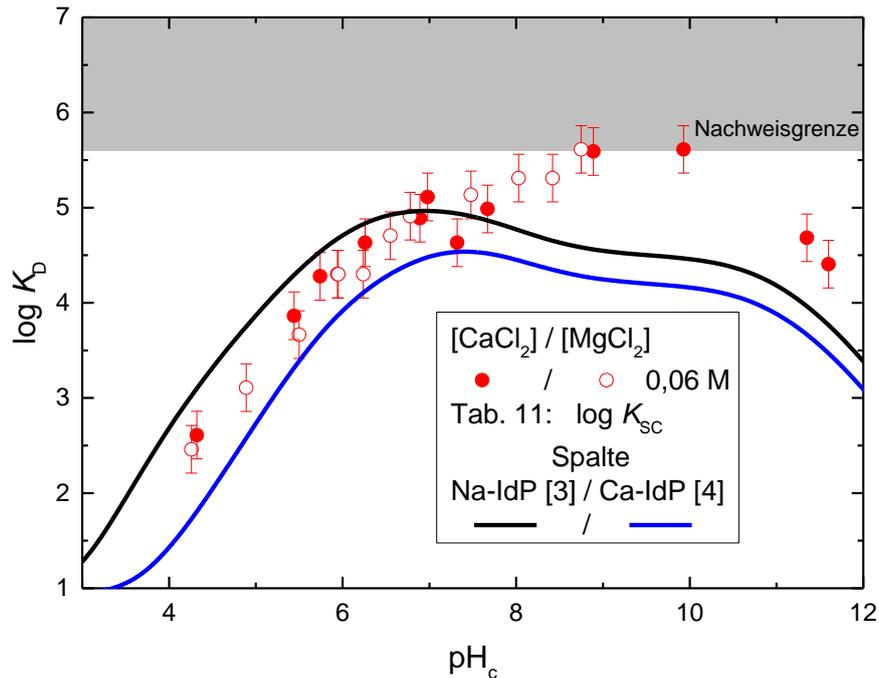


Abb. 37: *U(VI) Sorption ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert MgCl_2 (offen) und CaCl_2 (geschlossen) ($0,06 \text{ M}$) mit den Vorhersagen für $[\text{CaCl}_2] = 0,06 \text{ M}$ unter Verwendung der $\log K_{\text{SC}}$ für Na-IdP (schwarz) und Ca-IdP (blau) aus Tab. 11 (Spalte 2 und 4).*

Für die weitere Modellierung wurde der $\log K_{\text{SC}}$ -Parametersatz von Ca-IdP etwas erhöht (Tab. 11, Spalte 5), damit die experimentellen Daten ($[\text{CaCl}_2] = 0,06 \text{ M}$) korrekt beschrieben werden können. Auch bei höheren Ionenstärken wird der Kantenbereich mit dem modifizierten Datensatz sehr gut beschrieben (Abb. 38). Allerdings deckt sich der zunehmende Sorptionsabfall mit steigender Ionenstärke bei $\text{pH}_c > 8$ nicht mit den experimentellen Befunden, ähnlich wie auch schon im NaCl-System ab $\text{pH}_c = 8$ beobachtet, allerdings nicht so stark ausgeprägt.

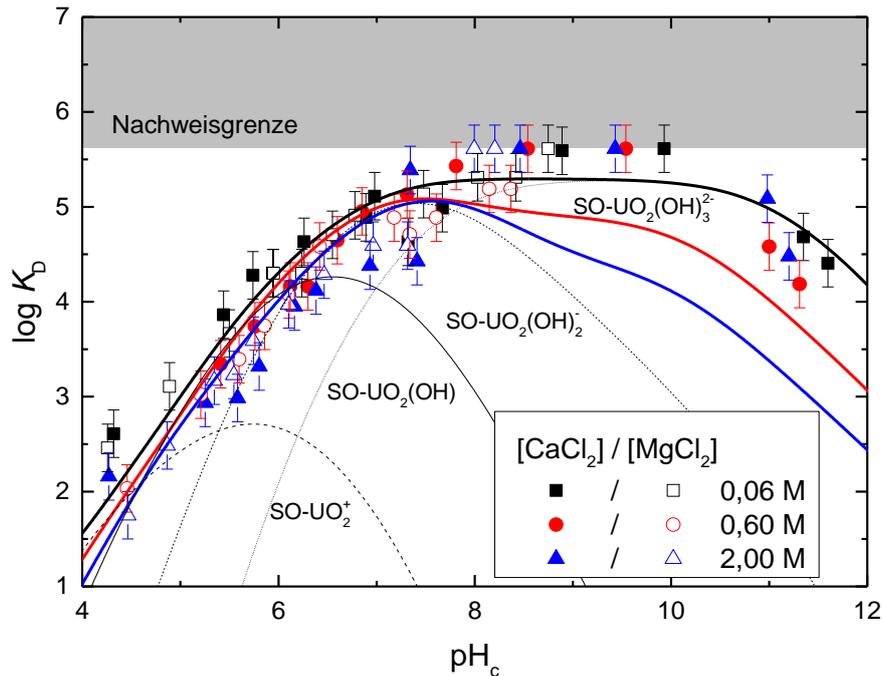


Abb. 38: U(VI) Sorption ($[U]_{Gesamt} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in verschiedenen MgCl_2 und CaCl_2 Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells (Tab. 11 Spalte 5) mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $I = 0,18 \text{ M}$.

Abbildung 39 zeigt, analog zum NaCl-System (Abb. 34), die Modellierung nach Einführung einer weiteren inner-sphere-Sorptionsspezies ($\text{SO-UO}_2\text{Cl}(\text{OH})_2^{2-}$). Die mögliche Existenz einer solchen Sorptionsspezies wurde im vorigen Kapitel 4.2.2. bereits diskutiert und wird hier nicht weiter ausgeführt.

Die in dieser Arbeit für die Modellierung hinzugefügte Spezies kann/soll nur als eine der potentiell möglichen Spezies angesehen werden. Speziell in Systemen mit hohen Ca^{2+} -Konzentrationen sind auch andere Spezies möglich wie beispielsweise $\text{SO-UO}_2\text{-Ca}_x\text{Cl}_y(\text{OH})_z$. $\text{Ca}-(\text{UO}_2)_2\text{-CO}_3$ Spezies sind z. B. in der Literatur als außerordentlich stabile Ca-stabilisierte aquatische Komplexe beschrieben [29, 187]. Zusätzliche nicht eindeutig charakterisierte Spezies würden das Modell jedoch letztlich überparametrisieren und werden hier nicht weiter ausgeführt. Mit der Einführung dieser einen U(VI)-Cl-Oberflächenspezies (Tab. 11 Spalte 5) lassen sich die experimentellen Ergebnisse über den gesamten pH_c - und Ionenstärkebereich gut beschreiben.

4. Ergebnisse

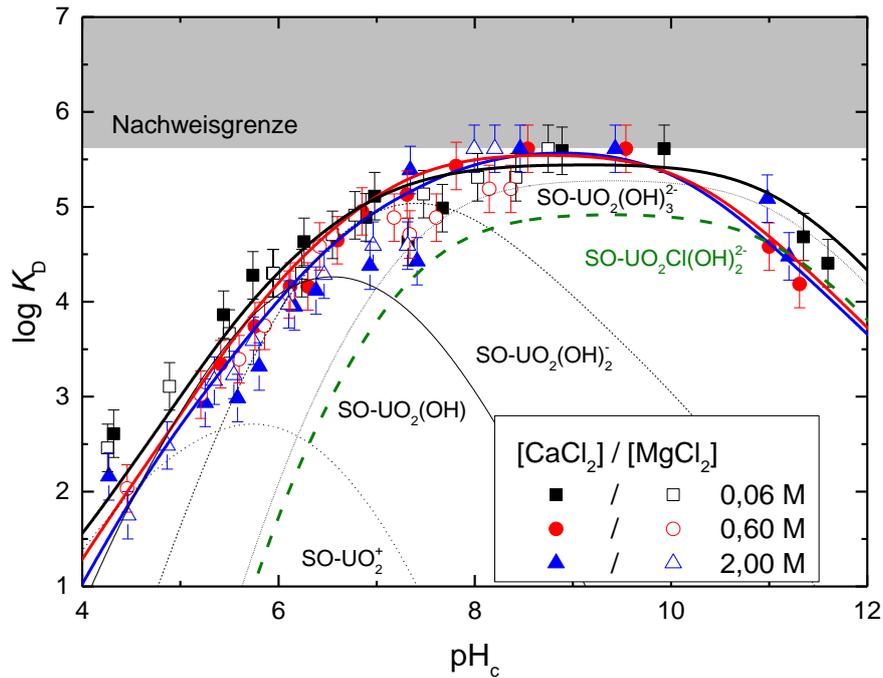


Abb. 39: U(VI) Sorption ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen MgCl_2 und CaCl_2 Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells (Tab. 11 Spalte 5). In der Speziesverteilung ($[\text{CaCl}_2] = 0,06 \text{ M}$) ist der zusätzliche Anteil der $\text{SO-UO}_2\text{Cl}(\text{OH})_2^{2-}$ Spezies gezeigt (gestrichelt oliv).

4.3. Sorptionsuntersuchungen von Cm(III) und Eu(III)

Das folgende Kapitel befasst sich mit Batchsorptionsexperimenten einschließlich Modellierung der Rückhaltung von Eu(III) an die Tone SWy-2, IdP sowie an eine OPA-Tonfraktion. Zur Absicherung/Bestätigung der Modellbeschreibung und der zu Grunde liegenden Annahmen, dass inner-sphere-Sorptionsspezies nicht Ionenstärke abhängig sind, werden TRLFS-Untersuchungen mit Cm(III) durchgeführt. An dieser Stelle wird darauf verwiesen, dass die Ergebnisse der nachfolgenden *Kapitel 4.3.1.*, *4.3.3.*, *4.3.5.* und *4.3.7.* bereits in der Literatur publiziert wurden [188], sowie die *Kapitel 4.3.2.*, *4.3.4.* und *4.3.6.* bei einem Journal (*Geochimica Cosmochimica Acta*) eingereicht wurden [189].

4.3.1. Sorption von Eu(III) an Montmorillonit, NaCl System

Abbildung 40 zeigt die pH_c -abhängige Sorption von Eu(III) an SWy-2 in verdünnter NaCl (0,09 M) aufgetragen als prozentuale Sorption. Auffällig hierbei ist die starke Sorption im sauren pH_c -Bereich mit mehr als 60% bei $\text{pH}_c = 3$. Für $\text{pH}_c > 6$ wird quasi quantitative Rückhaltung ($> 99,5\%$) beobachtet. Selbst für sehr hohe pH_c -Werte (= 12) ergibt sich diese starke Rückhaltung. Der Sorptionsanstieg im frühen pH_c -Bereich ist in Analogie mit der effektiven Ladung vergleichbar mit dem Verhalten des U(VI) (vgl. U(VI) = 3,3 zu Eu(III) = 3,0) Kationenaustauschreaktionen sind trotz vergleichbarer Ladung dagegen für das vollhydratisierte Eu^{3+} -Kation wesentlich ausgeprägter, als für das UO_2^{2+} -Actinylkation (mehr als eine Größenordnung; Tab. 9). Untersuchungen von Bradbury und Baeyens zeigen ein analoges Sorptionsverhalten in 0,1 M NaClO_4 (15, 162, 167).

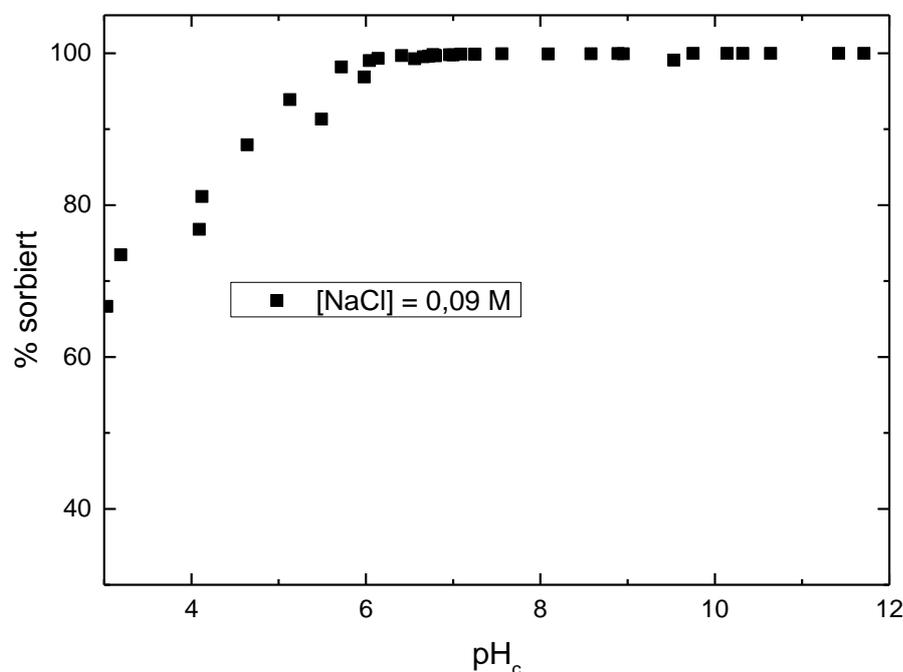


Abb. 40: Eu(III) Sorption ($[\text{Eu}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an SWy ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert in NaCl (0,09 M) als Hintergrundelektrolyt.

4. Ergebnisse

Die Erhöhung der Ionenstärke bewirkt in diesem System eine Verminderung der Sorption und damit eine Verschiebung der Sorptionskante hin zu höheren pH_c -Werten (Abb. 41). Die Erniedrigung der Sorption ist im sauren pH_c -Bereich am deutlichsten. Hier ist bei niedrigen Ionenstärken der Ionenaustausch der dominierende Sorptionsprozess für Eu(III) und resultiert aus der direkten Konkurrenz von Kationenaustauschreaktionen. Durch die höheren Na^+ -Konzentrationen in Lösung mit steigender Elektrolytkonzentration wird der Kationenaustausch ($3 \text{ Na-X} + \text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu-X}_3 + 3 \text{ Na}^+$) zugunsten des Na-X verschoben und Eu(III) bleibt in Lösung.

Der Sorptionsrückgang im neutralen pH_c -Bereich (5 - 8) lässt sich dagegen nicht ganz so trivial erklären. Eine mögliche Ursache könnte die Eigenschaft des Montmorillonits sein, bei niedrigen Ionenstärken komplett zu delaminieren (aufzublättern), bei erhöhter Ionenstärke aber zu koagulieren und Agglomerate zu bilden. Durch mögliches Kanten/Flächen-Stapeln kann sich dabei die Anzahl der zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze deutlich verringern, was eine Erniedrigung der Sorption zur Folge hätte [190].

Die Ionenstärkeabhängigkeit der Eu(III) Sorption lässt sich allerdings nur bis zu einem $\text{pH}_c \sim 8$ ausmachen. Für pH_c -Werte > 8 beobachtet man bei allen Systemen quasi quantitative Rückhaltung mit sehr geringen Eu(III) Restkonzentrationen nahe bzw. im Bereich der Nachweisgrenze, sodass ein möglicher Ionenstärkeeffekt nicht beobachtet werden kann.

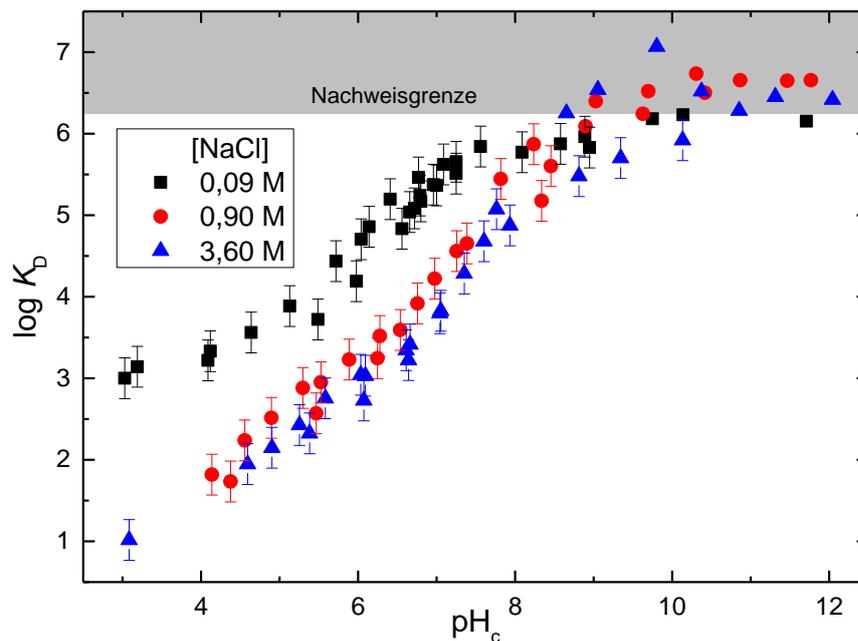


Abb. 41: Eu(III) Sorption ($[\text{Eu}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an SWy ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,09, 0,90, 3,60 M).

Die Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells und dem Parametersatz aus Tabelle 10 (Spalte 3) beschreiben die experimentellen Daten im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeiten insbesondere bei niedriger Ionenstärke sehr gut. Eine minimale Anpassung der Konstanten erlaubt eine noch bessere Beschreibung des verdünnten Systems (schwarze Quadrate, Abb. 42). Bei erhöhter Ionenstärke sind zwei Teilbereiche genauer zu diskutieren. Zum einen wird die experimentelle Ionenstärkeabhängigkeit für $\text{pH}_c < 8$ nicht adäquat von

dem Modell wiedergegeben. Zum anderen sagt das Modell eine Ionenstärkeabhängigkeit der Eu(III) Sorption für $\text{pH}_c > 8$ voraus, die nicht mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Letztere Diskrepanz wird im Prinzip für jedes System vorhergesagt, konnte aber nie experimentell beobachtet werden. Auch für dieses System ist festzuhalten, dass die in Lösung verbleibenden Konzentrationen an Eu(III) für $\text{pH}_c > 9$ im Bereich der Nachweisgrenze liegen. Ein potentieller Ionenstärkeeffekt ließe sich daher auch nur kaum feststellen.

Die Überschätzung der experimentellen Daten für $\text{pH}_c < 8$ lässt sich mit der oben diskutierten Koagulation des Montmorillonits bei höheren Ionenstärken erklären. Diese Hypothese wird durch eine weitere Beobachtung gestützt. Gorgeon untersuchte die Am(III) Sorption an Montmorillonit für $I = 0,1$ und $1,0$ M [171]. Basierend auf den experimentellen Daten wurde von Bradbury und Baeyens daraus unter anderem ein $\log K_{SC}$ -Wert für die erste Sorptionsspezies $\equiv\text{SO-Am}^{2+}$ bestimmt [167]. Die Konstante ist bei $I = 1,0$ M um $0,6$ log-Einheiten niedriger als bei $I = 0,1$ M, wohingegen die anderen $\log K_{SC}$ -Werte unabhängig von der Ionenstärke sind. Dieser Befund ist konsistent mit den experimentellen Daten dieser Arbeit. Eine Erniedrigung der $\log K_{SC}$ -Werte der ersten Sorptionsspezies (bei $\text{pH}_c < 7,5$) würde die Sorption erniedrigen und das Modell wäre in der Lage die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben.

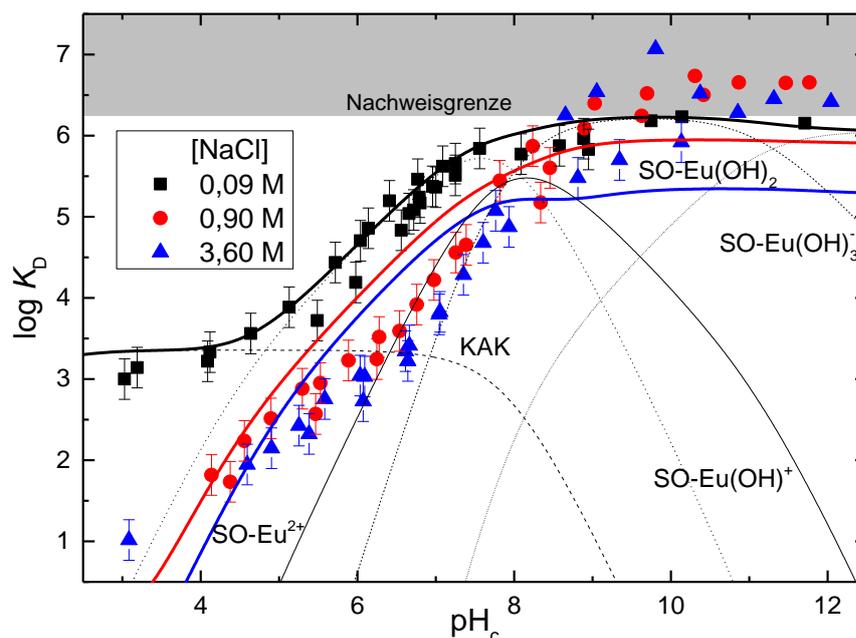


Abb. 42: Eu(III) Sorption ($[\text{Eu}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ M) an SWy ($S:L = 2$ g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,09, 0,90, 3,60 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells. Die daraus resultierende Speziesverteilung ist exemplarisch für 0,1 M NaCl gezeigt.

4.3.2. Sorption von Eu(III) an Montmorillonit, CaCl₂ System

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss von CaCl₂ als Hintergrundelektrolyt auf die Eu(III) Sorption an Montmorillonit untersucht werden. Betrachtet man z. B. Kationenaustauschreaktionen, so stellt das zweiwertige Ca²⁺-Kation, aufgrund der höheren Ladung im Vergleich zum Na⁺-Kation, eine größere Konkurrenz zum Eu(III) dar. Desweiteren besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass bei stark erhöhter Ca²⁺-Konzentration, neben der Sorption auf Kationenaustauschplätzen, zusätzlich eine - wenn auch geringe - Ca-inner-sphere-Komplexierung stattfindet, die als Konkurrenzreaktion zur Eu(III) Sorption auftreten kann. Solch eine Konkurrenz zweier (oder mehr) Metalle für gleiche inner-sphere-Sorptionsplätze wird in der Literatur dagegen nur für Kationen mit sehr ähnlichen Eigenschaften und gleicher Ladung beschrieben [191]. Schließlich sind in wässrigen Systemen auch Ca-haltige Lösungsspezies beschrieben (z. B. ternäre Ca-M(III)-OH-Komplexe), wie sie prinzipiell auch bei Oberflächenspezies auftreten können [192].

Abbildung 43 zeigt die Sorptionskante von Eu(III) an SWy-2 in 0,06 M CaCl₂. Zusätzlich sind Daten aus dem NaCl System (0,09 M) mit aufgeführt. Der Vergleich beider Sorptionskanten zeigt einen deutlichen Unterschied. Die relativ verdünnte CaCl₂ Lösung von 0,06 M unterdrückt die Kationenaustauschreaktionen von Eu(III) quasi quantitativ, sodass kein signifikanter Kationenaustausch zu beobachten ist. Für $\text{pH}_c < 4$ wird folglich keine Sorption detektiert, ähnlich dem salinaren NaCl Medium bei $I > 0,9$ M, in welchem die erhöhte Ionenstärke den Kationenaustausch unterdrückt. Die Sorptionskante selbst ist zu höheren pH_c -Werten hin verschoben, erreicht aber dennoch quasi quantitative Rückhaltung ab $\text{pH}_c = 8$. Analog dem NaCl System wird bei weiterer pH_c -Erhöhung kein Sorptionsrückgang beobachtet ($\text{pH}_{c, \text{max}} = 12$, $\text{pH}_c > 12$ führt zur Ausfällung von Ca(OH)₂).

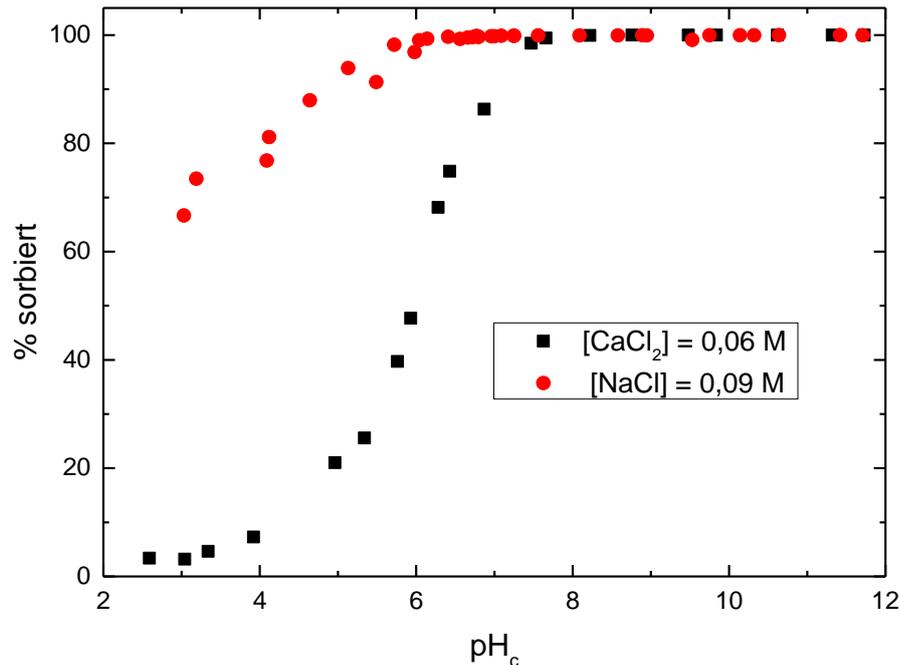


Abb. 43: *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an SWy ($S:L = 2 g/L$) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert in $CaCl_2$ (schwarz, 0,06 M) und $NaCl$ (rot, 0,10 M) als Hintergrundelektrolyt.

Die Ionenstärkeabhängigkeit in $CaCl_2$ auf die $Eu(III)$ Sorption an SWy wurde bis zu Hintergrundelektrolytkonzentrationen von 4 M ($I = 12 M$) untersucht. Abbildung 44 zeigt die vier Sorptionskanten ($[CaCl_2] = 0,06, 0,6, 2,0$ und $4,0 M$) aufgetragen als $\log K_D$ -Wert gegen den pH_c -Wert. Generell verhalten sich die vier untersuchten Systeme ähnlich. Erwartungsgemäß ist der Kationenaustausch für die drei höheren Ca^{2+} -Konzentrationen ebenfalls vollständig unterdrückt, wie auch für die bereits beschriebene Kante in 0,06 M $CaCl_2$, sodass für keines der vier Systeme eine signifikante $Eu(III)$ Sorption bei pH_c -Werten < 4 detektiert wird. Analog dem $NaCl$ System wird ab einem pH_c von ~ 8 in 0,06 M bzw. ~ 9 in 4,0 M $CaCl_2$ bis zu $pH_{c, max} = 12$ für alle Systeme unabhängig von der Ionenstärke eine quasi quantitative Rückhaltung ($\log K_D > 5,5$) beobachtet.

Die Ionenstärkeabhängigkeit in diesem System zeigt sich in der Verschiebung der Sorptionskanten im mittleren pH_c -Bereich (5 - 8). Hierbei unterscheiden sich die experimentellen Daten in verdünnter $CaCl_2$ (0,06 M) von den Ergebnissen bei höheren $CaCl_2$ Konzentrationen (0,6, 2,0 und 4,0).

Die Sorption in verdünnter $CaCl_2$ Lösung beginnt mit $\log K_D > 2$ für $pH_c = 5$, wohingegen im salinaren System eine Sorption von $Eu(III)$ erst ab einem $pH_c \sim 6$ beobachtet werden kann. Die Sorptionskante des verdünnten Systems liegt nahezu im gesamten neutralen pH_c -Bereich (6 - 8) konsistent knapp eine Größenordnung über den $\log K_D$ -Werten der Sorptionskanten bei höheren Ionenstärken. Die Erhöhung der Ionenstärke von 0,6 auf 4,0 M zeigt über den gesamten pH_c -Bereich keinen weiteren Einfluss.

Diese Beobachtungen lassen sich wieder ähnlich dem $NaCl$ -System ansatzweise mit dem Agglomerationsverhalten des Montmorillonits beschreiben. Das zweiwertige Ca^{2+} -Kation ist jedoch im Vergleich zum Na^+ -Kation deutlich "effektiver", was das

4. Ergebnisse

Agglomerationsvermögen betrifft, sodass die Sorptionsdaten im CaCl_2 -System verglichen zum NaCl -System bis $\text{pH}_c \sim 8$ signifikant niedriger sind (vergleiche Abb. 41 und 44).

Es ist zu vermuten, dass eine Agglomeration und eine damit verbundene Verringerung der verfügbaren Bindungsplätze in gewissem Maße bereits im verdünnten CaCl_2 -System stattgefunden haben. Dies passt zu den Beobachtungen von Bradbury und Baeyens, die eine Erniedrigung der Oberflächenkomplexierungskonstante der ersten Sorptionsspezies um 1,5 log-Einheiten und der zweiten Sorptionsspezies um 0,8 log-Einheiten im CaCl_2 -System im Vergleich zum NaCl -System verwenden, um die experimentellen Daten beschreiben zu können und diese Erniedrigung auf veränderte Eigenschaften des Tonminerals zurück führen [167].

Aus den experimentellen Daten dieser Arbeit lässt sich schließen, dass eine Erhöhung der Hintergrundelektrolytkonzentration auf 0,6 M CaCl_2 zu einer noch stärkeren Agglomeration führt, diese damit aber auch einen Maximalwert erreicht. Eine weitere Erhöhung der Ionenstärke zeigt keinen Effekt auf die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit, sodass davon auszugehen ist, dass der Montmorillonit bei einer Ionenstärke $> 1,8$ M bereits weitestgehend koaguliert ist.

Die eingangs aufgestellte Hypothese einer möglichen Ca-inner-sphere-Sorptionsspezies als Konkurrenzreaktion ist auf Grund der experimentellen Ergebnisse als sehr unwahrscheinlich einzustufen. Eine Ca(II) Sorption an dem Tonmineral - wenn auch nur in sehr geringen Mengen - hätte zur Folge, dass mit steigender Ca^{2+} -Konzentration (von 0,6 bis 4,0 M) die Eu(III) Sorption als Konkurrenzreaktion im Kantenbereich weiter abnehmen müsste. Dies wurde allerdings nicht beobachtet. Des Weiteren würde durch eine zusätzliche Ca-inner-sphere-Sorptionsspezies nicht nur der Kantenbereich, sondern auch die quasi quantitative Rückhaltung des Eu(III) durch "Ca-geblockte" Sorptionsplätze ($\text{pH}_c > 8$) beeinflusst. Die experimentellen Daten zeigen jedoch quasi quantitative Rückhaltung und innerhalb der experimentellen Unsicherheiten keinen signifikanten Ionenstärkeeffekt für alle Systeme bei $\text{pH}_c > 8$.

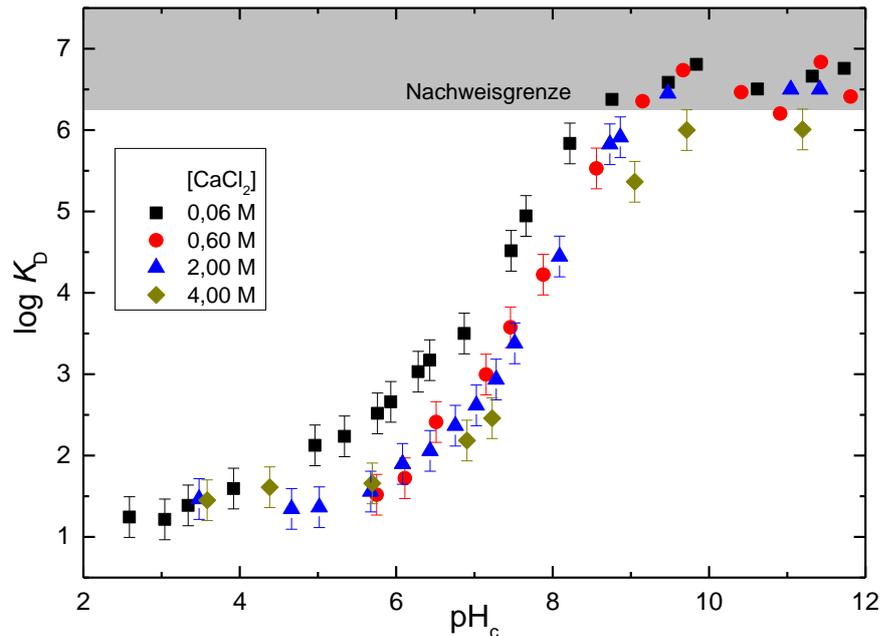


Abb. 44: *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an SWy ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in verschiedenen $CaCl_2$ Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00, 4,00 M).*

Wie bereits einleitend erwähnt, wird die Ca- bzw. Na-Form des Montmorillonits (Na-SWy und Ca-SWy) mit zwei unterschiedlichen Parametersätzen beschrieben [167]. Diese unterscheiden sich in ihren $\log K_{SC}$ -Werten teils deutlich. Die Konstanten für die Bildung der $\equiv SO-Eu^{2+}$ und der $\equiv SO-Eu(OH)^+$ Spezies wurden von Bradbury und Baeyens wesentlich verändert (-1,5 und -0,8 log-Einheiten im Vergleich zum Na-System; diese Spezies treten im Kantenbereich auf), während diejenige für die $\equiv SO-Eu(OH)_2$ Spezies nur leicht reduziert wurde (-0,3 log-Einheiten; innerhalb des experimentellen Fehlers). Für den Ca-SWy, wie auch für den Na-SWy wurde eine weitere Sorptionsspezies bisher nicht benötigt, vermutlich aufgrund fehlender experimenteller Daten, da Bradbury und Baeyens ihre Untersuchungen in diesem System bei $pH_c \sim 10$ enden lassen. In dieser Arbeit musste jedoch eine vierte Spezies eingeführt werden, um die experimentellen Daten auch bei höheren pH_c -Werten beschreiben zu können. Die Einführung dieser Sorptionsspezies für $pH_c > 10$ ist auch auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen plausibel (Kap. 4.3.3.) und geschieht stöchiometrisch analog zu dem sich sehr ähnlich verhaltenden Illit [166]. Die anderen Eigenschaften des Tons bleiben unverändert (Tab. 9). Die in Abbildung 45 gezeigte Modellierung beschreibt die experimentellen Daten mit Ausnahme der bei der höchsten Ionenstärke zufriedenstellend.

Bei der "niedrigsten" Ionenstärke beschreiben die Vorhersagen den geringen Kationenaustausch (quasi keinen), den Kantenbereich, sowie den quasi quantitativen Rückhalt bis hin zu $pH_c = 12$ sehr gut wieder. Die niedrigste Ionenstärke von 0,06 M $CaCl_2$ entspricht dem Ansatz von Bradbury und Baeyens zur Ableitung ihrer Oberflächenkomplexierungskonstanten (0,066 M $Ca(NO_3)_2$). Da die in dieser Arbeit erhaltenen Daten sehr gut mit den publizierten Daten übereinstimmen, passt als Folge dessen auch die Modellierung gut überein.

4. Ergebnisse

Bei den ‘‘mittleren‘‘ Ionenstärken ($I = 1,8$ und $6,0$ M) lässt sich ein ähnlicher Trend wie im NaCl-System beobachten. Der Kationenaustausch ist komplett unterdrückt, der Kantenbereich wird leicht überschätzt (vermutlich aufgrund der oben diskutierten Agglomeration des Montmorillonits) bis hin zur quasi quantitativen Rückhaltung für $\text{pH}_c > 9$. Im Gegensatz zum NaCl-System ist die Ionenstärkeabhängigkeit für den Bereich der quasi quantitativen Rückhaltung geringer, allerdings verbunden mit einem abrupten Abfall bei sehr hohem $\text{pH}_c (> 11)$.

Die Modellvorhersagen der höchsten Ionenstärke ($I = 12$ M) stimmen nicht über den gesamten pH_c -Bereich mit den experimentellen Daten/Trends überein. Der Kationenaustausch sowie die sehr hohe Rückhaltung ab $\text{pH}_c > 8$ werden vom Modell (mit analog abruptem Abbruch $\text{pH}_c > 11$) gut beschrieben. Der Anstieg der Sorptionskante im neutralen pH_c -Bereich (5 - 8) wird jedoch um bis zu 2 log K_D -Einheiten konsistent überschätzt.

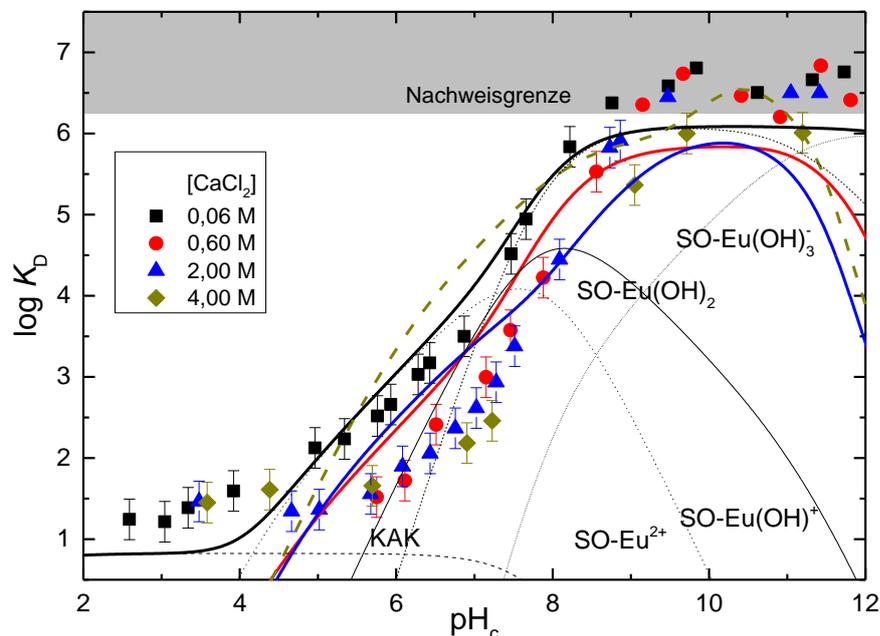


Abb. 45: *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ M) an SWy ($S:L = 2$ g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen CaCl_2 Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00, 4,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $I = 0,18$ M.*

Der abrupte Abfall der simulierten Kurven ab $\text{pH}_c > 11$ im CaCl_2 System ($I > 1,8$ M) lässt sich mit der veränderten wässrigen Speziation in diesem System erklären. In Abbildung 46 sind die jeweilig anteiligen, pH_c -abhängigen Speziesverteilungen der wässrigen Eu(III) Spezies in den vier untersuchten Hintergrundelektrolytkonzentrationen (0,06 - 4,0 M) gezeigt. Bereits ab CaCl_2 Konzentrationen von 0,6 M treten Ca-Eu-OH-Spezies auf, welche mit steigender CaCl_2 Konzentration dominanter werden [192]. Eine mögliche Sorption dieser gemischten Ca-Eu-OH-Spezies wird in dem Ansatz von Bradbury und Baeyens nicht berücksichtigt. Betrachtet man die höchste Ionenstärke im Detail wird deutlich, dass neben der wässrigen $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ Spezies nur gemischte Ca-Eu-OH-Spezies über einen weiten pH_c -Bereich sehr dominant vorliegen und sich somit deutlich von den anderen Ionenstärken

unterscheidet. Dies könnte eine Ursache für die Abweichungen zwischen Experiment und Modellierung sein.

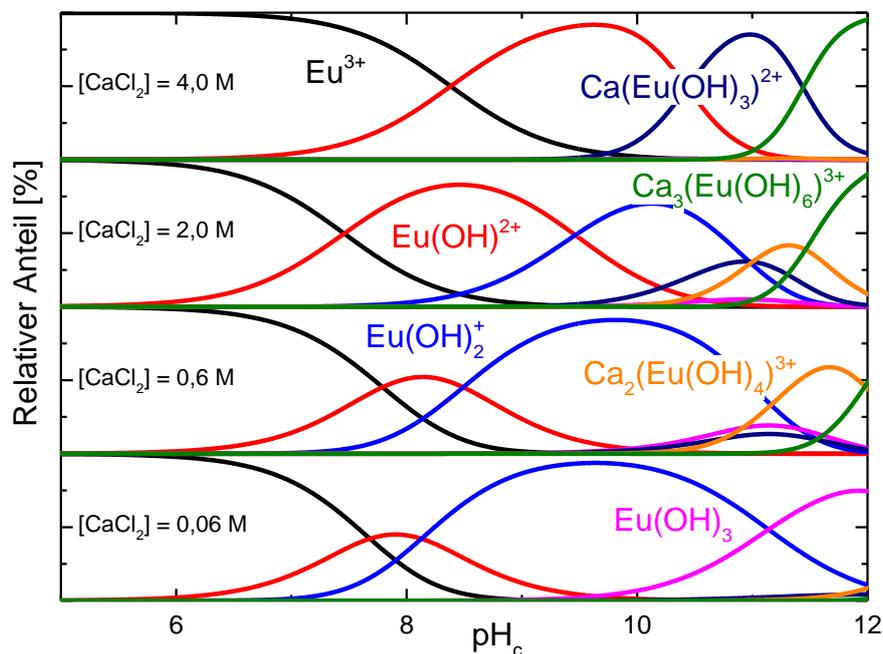


Abb. 46: *Eu(III) Speziation* ($[\text{Eu}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in CaCl_2 ($[\text{CaCl}_2] = 0,06, 0,6, 2,0$ und $4,0 \text{ M}$).

In Abbildung 47 sind Rechnungen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells unter Berücksichtigung einer zusätzlichen inner-sphere-Sorptionsspezies ($\equiv\text{SO}-\text{Ca}_3\text{Eu}(\text{OH})_6^{2+}$) gezeigt (Tab. 11). Durch diese Annahme lassen sich die experimentellen Daten für $\text{pH}_c > 10$ befriedigend beschreiben (vgl. Abb. 45 und 47). Es existieren darüber hinaus Hinweise aus spektroskopischen Untersuchungen, dass derartige Oberflächenspezies vorliegen können (Kap. 4.3.4.). Die Berücksichtigung weiterer möglicher Ca-Eu-OH-Oberflächenspezies ($\equiv\text{SO}-\text{CaEu}(\text{OH})_3^+$ und $\equiv\text{SO}-\text{Ca}_2\text{Eu}(\text{OH})_4^{2+}$) würden an dem gezeigten Ergebnis grundsätzlich nichts ändern und letztlich das Modell überparametrisieren.

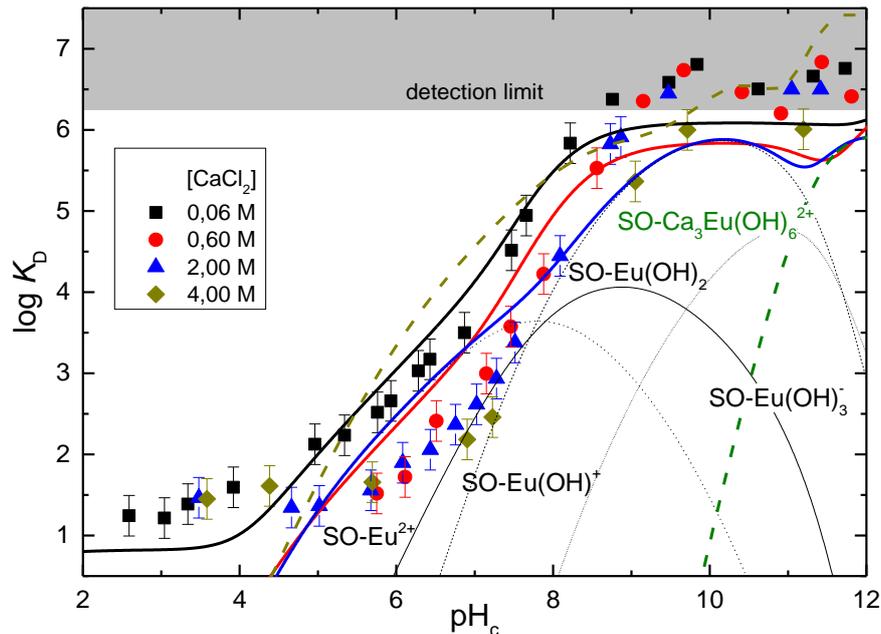


Abb. 47: *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an SWy ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen $CaCl_2$ Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00, 4,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit zusätzlicher $SO-Ca_3Eu(OH)_6^{2+}$ -Sorptionsspezies (oliv gestrichelt) mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $[CaCl_2] = 2,0 \text{ M}$.

4.3.3. Sorption von Cm(III) an Montmorillonit, NaCl System

Wie bereits erwähnt, wurde Eu(III) als Modellsubstanz für die trivalenten Actiniden in den Batchsorptionenuntersuchungen verwendet. Spektroskopische Methoden spielen beim mechanistischen Verständnis der Wechselwirkungen von Radionukliden mit Tonoberflächen eine große Rolle. Eine wichtige Methode stellt dabei die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) mit Cm(III) dar. Der Mechanismus der Sorption von Cm(III) an Tonmineraloberflächen bei niedrigen Ionenstärken ist spektroskopisch bereits ausführlich untersucht und weitgehend verstanden [17, 18, 72, 73, 193, 194]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun, die Untersuchungen auf salinaren Systeme auszuweiten und eventuelle Unterschiede aufzuzeigen. Es ist nicht unbedingt davon auszugehen, dass die in dem zur Beschreibung der Eu(III) Sorption verwendeten 2SPNE SC/CE Modell angenommenen inner-sphere-Sorptionsspezies auch in salinaren Lösungen in unveränderter Form vorliegen.

Abbildung 48 zeigt exemplarisch alle einzeln aufgenommenen Fluoreszenzspektren für $[NaCl] = 4,0 \text{ M}$ an IfM, bei dem auf Grund der Abwesenheit von strukturellem Eisen sehr hohe Fluoreszenzintensitäten und damit sehr rauschfreie Spektren erhalten werden. Alle übrigen natürlichen Tone enthalten mehr oder weniger hohe Eisengehalte (Tab. 7) und zeigen demzufolge deutlich "schlechtere" Spektren, die sich allerdings nur in ihrer Fluoreszenzintensität von denen des IfM unterscheiden. Die Emissionsspektren sind zum Vergleich auf die gleiche Fläche normiert (Integral = 1). Eine Spektrenreihe dieser Art wurde

für jede der drei NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0 und 4,0 M) und nicht nur für den IfM sondern auch für den SWy gemessen. Die Ergebnisse sind für die drei verschiedenen Ionenstärken sehr ähnlich. Mit steigendem pH_c -Wert steigt der Anteil der Oberflächenkomplexierung an, was sich in einer Verschiebung der Spektrenlage im Vergleich zum ungebundenen vollhydratisierten $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion bei $\text{pH}_c = 1$ äußert (vgl. Abb. 10). An dieser Stelle muss noch angemerkt werden, dass bei der TRLFS keine Unterscheidung zwischen ungebundenem $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion und über outer-sphere-Komplexierung an die Tonoberfläche gebundenes Cm(III) getroffen werden kann. Je mehr Wassermoleküle allerdings aus der ersten Koordinationssphäre verdrängt werden (z. B. durch inner-sphere-Komplexierung) desto stärker ist die Peakverschiebung.

Zur Auswertung der Fluoreszenzspektren wird die Peakentfaltung verwendet. Durch Subtraktion einzelner Spektren anteilmäßig voneinander (beispielsweise zieht man das Spektrum des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions von dem Emissionsspektrum für $\text{pH}_c = 4,4$ ab und erhält das Spektrum der ersten reinen Oberflächenspezies) werden die unterschiedlichen Spektren der verschiedenen Oberflächenkomplexe erhalten.

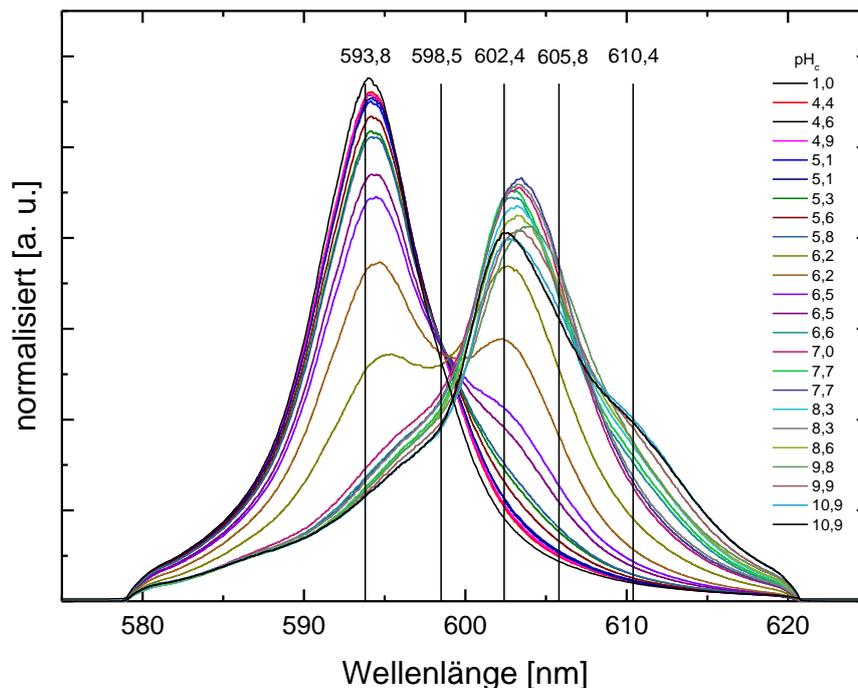


Abb. 48: pH_c -Abhängigkeit der TRLFS-Spektren (flächennormiert) $[\text{Cm}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 4,0 \text{ M}$, IfM, S:L = 0,25 g/L.

Die mittels Peakentfaltung erhaltenen Reinspektren einzelner Sorptionsspezies des Na-Cm-SWy-Systems sind in Abbildung 49 gezeigt. Es konnten vier verschiedene Cm(III) Sorptionsspezies nachgewiesen werden. Die Peakmaxima dieser Spezies liegen bei 598,5, 602,4, 605,8 und 610,4 nm. Zusätzlich wurden bei höheren Ionenstärken noch kleinere Anteile der wässrigen CmCl_x^{3-x} -Komplexe ($x = 1, 2$) detektiert (nicht gezeigt). Als Folge dessen sowie wegen der geringeren Sorption bei höheren Ionenstärken konnte die erste Sorptionsspezies in diesen Systemen nicht separiert werden, da die Sorption erst bei höheren pH_c -Werten einsetzt und die erste Sorptionsspezies nicht oder nur in zu geringen

4. Ergebnisse

Konzentrationen gebildet wird. Exakte Reinspezies zu erhalten ist nicht trivial, da über große pH_c -Bereiche häufig mehr als zwei Spezies simultan nebeneinander vorliegen. Mit steigendem pH_c bzw. zunehmender Komplexierung verringern sich zusätzlich die Intensität (und damit die Qualität) der Emissionsspektren, was zu verstärktem Rauschen führt. Kleinere Ungenauigkeiten/Verschiebungen sind somit nicht zu vermeiden und liegen im Rahmen des experimentellen Fehlers.

Die ersten drei Peakmaxima können mit denen des untersuchten SWy-Systems von Rabung *et al.* verglichen und zugeordnet werden: $\equiv\text{SO-Cm}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\equiv\text{SO-Cm}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4^+$ und $\equiv\text{SO-Cm}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ mit entsprechenden Bandenlagen bei 599,1, 603,2 und 607,1 nm [193]. Eine Erhöhung des pH_c -Wertes resultiert also in der Koordination eines oder zweier zusätzlicher Hydroxylgruppen im Cm(III) inner-sphere-Komplex und gleichzeitigen Verlust eines oder zwei Hydratwasser. Darüber hinaus wird bei der Auswertung der Spektren dieser Arbeit (nicht nur für das Montmorillonit-, sondern auch für das Illit-System, *Kap. 4.3.7.*) bei hohem pH_c eine weitere Spezies benötigt, mit einer Bandenlage bei 610,4 nm. Das Fehlen dieser "4. Spezies" in früheren Arbeiten lässt sich auf das mittlerweile verbesserte Detektionssystem und die damit verbesserte Qualität der Spektren zurückführen. Auch die Tatsache, dass die "3. Spezies" von Rabung *et al.* ein relativ breites Spektrum aufweist und möglicherweise aus zwei Einzelspezies besteht, stützt diese Annahme [193]. Dass es sich bei dieser "4. Spezies" um eine Sorption einer weiteren reinen Hydrolysespezies, analog der im 2SPNE SC/CE Modell angenommenen Stöchiometrie handelt ($\equiv\text{SO-Cm}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$) ist eher unwahrscheinlich. Huittinen *et al.* untersuchten basierend auf dem LFER-Konzept (*engl.* linear free energy relationship) die Korrelation zwischen den einzelnen Cm(III) Hydrolysespezies und den dazugehörigen Cm(III) inner-sphere-Sorptionsspezies [195, 196]. Kurz zusammengefasst lässt sich sagen, dass Modellrechnungen und Datenevaluation für die ersten drei Sorptionsspezies plausibel sind, aber basierend auf Modellrechnungen die zur Verfügung stehende Menge an $\text{Cm}(\text{OH})_4^-$ verschwindend gering ist und somit eine daraus resultierende Sorptionsspezies ausgeschlossen werden kann. Weitere klärende Untersuchungen zur Diskussion dieser Spezies werden in *Kapitel 4.3.7.* beschrieben.

Die Auswertung aller Spektren und Zusammenstellung der Reinkomponentenspektren für die verschiedenen Hintergrundelektrolytlösungen zeigt keine signifikanten Unterschiede (Abb. 49). Selbst die Peakentfaltung für $[\text{NaCl}] = 4,0 \text{ M}$ ergibt vier verschiedene inner-sphere-Sorptionsspezies mit gleichen Peakmaxima. Daher ist es plausibel, dass die im 2SPNE SC/CE Modell angenommenen Sorptionsspezies bei allen Ionenstärken auftreten (NaCl-System).

Lebensdauermessungen (τ) bis in den schwach alkalischen pH_c -Bereich zeigen neben dem $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion mit $\tau = 68 \pm 2 \mu\text{s}$ zwei weitere Komponenten. Eine mit $\tau = 120 \pm 15 \mu\text{s}$, welche den drei unterschiedlichen inner-sphere-Sorptionsspezies früherer Arbeiten zugeordnet werden kann [193]. Die daraus resultierende Anzahl $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden der ersten Koordinationssphäre beträgt $4,5 \pm 0,6$ und ist vergleichbar mit früheren Studien. Eine weitere Lebensdauer mit $\tau = 165 \pm 15 \mu\text{s}$, die erst bei höheren pH_c -Werten auftritt, stützt die Annahme, dass neben den drei inner-sphere-Sorptionsspezies eine weitere "4. Spezies" bei höheren pH_c -Werten vorhanden ist. Diese wird in *Kapitel 4.3.7.* ausführlich behandelt.

Die Lebensdauermessungen stützen die Ergebnisse und Interpretationen der Fluoreszenzmessungen und es konnten keine zusätzlichen Sorptionsspezies bei höheren NaCl

Konzentrationen nachgewiesen werden. In der ersten Koordinationssphäre zusätzlich gebundenes Cl⁻ und damit die Verdrängung von Wassermolekülen bei sehr hohen Cl⁻-Konzentrationen würden zu einer Erhöhung der Lebensdauer führen. Im Hinblick auf die verringerte H₂O Aktivität ist es bemerkenswert, dass die Anzahl an Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre unverändert bleibt und somit auf eine starke Bindung zum Zentralkation zurück zu führen ist. Bourg und Sposito berechneten mittels Molekulardynamik bereits dass sich Wasserdichteverteilungen an Tonmineraloberflächen bis zu NaCl/CaCl₂ Konzentration von 1,8 M kaum verändern [197].

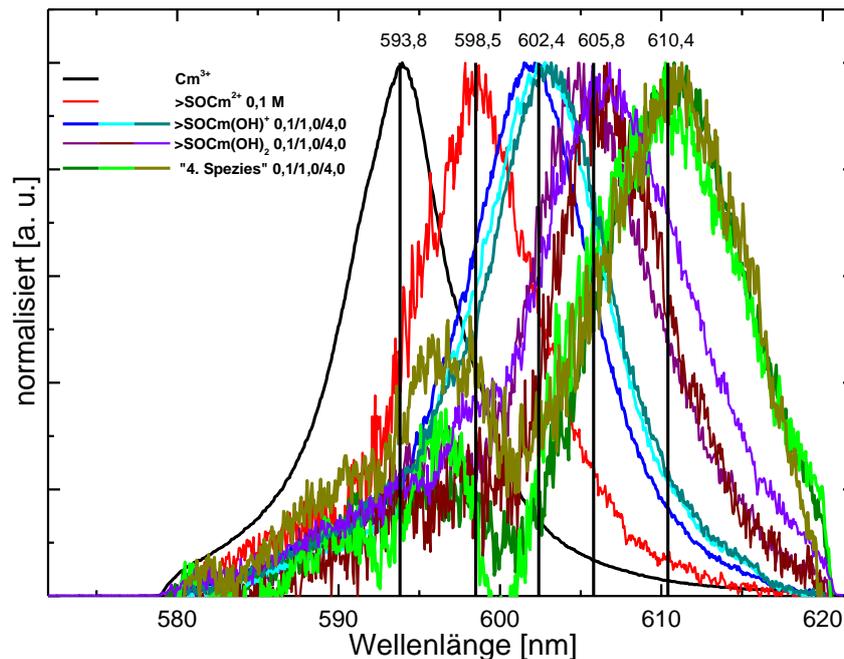


Abb. 49: Peakentfaltung Na-SWy von 0,1, 1,0 und 4,0 M NaCl.

4.3.4. Sorption von Cm(III) an Montmorillonit, CaCl₂ System

TRLFS-Untersuchungen im NaCl-System zeigten keinen Ionenstärkeinfluss auf die Stöchiometrie der inner-sphere-Sorptionsspezies. Es darf allerdings nicht ohne weiteres davon ausgegangen werden, dass sich das CaCl₂-System analog verhält. Die von Fanghänel *et al.* beobachteten wässrigen Cm-Cl-Komplexe sind im sauren pH_c-Bereich für CaCl₂ Konzentrationen ≤ 1,5 M in der Cm(III) Speziation nur in geringen Anteilen (< 5%) zu finden [62]. Mit steigender Ionenstärke werden allerdings signifikante Mengen von CmCl₂²⁺ und CmCl₂⁺ Spezies in wässriger Phase gebildet, außerdem zeigen Untersuchungen von Rabung *et al.* dass bei erhöhtem pH_c (> 10,5) bereits ab CaCl₂-Konzentrationen > 1,0 M gemischte Ca-Cm-OH-Spezies dominant in wässriger Lösung vorliegen [192].

Eine anteilige Sorption von Cl⁻- und/oder Ca²⁺-Ionen in Form von gemischten ≡SO-Cm-Cl_x-OH_y-Ca_z inner-sphere-Sorptionsspezies ist mit steigender CaCl₂ Konzentration nicht völlig auszuschließen und wird im Folgenden näher untersucht. Cm(III) TRLFS-Untersuchungen bis zu einer maximalen CaCl₂ Konzentration von 4,0 M wurden

4. Ergebnisse

durchgeführt. Ließe sich solch eine gemischte $\equiv\text{SO-Ca}_x\text{Eu(OH)}_y^{z+}$ Sorptionsspezies spektroskopisch nachweisen, würde dies die in *Kap. 4.3.2.* getroffenen Annahme stützen.

Abbildung 50 zeigt die pH_c -abhängigen Fluoreszenzemissionsspektren dieser höchsten untersuchten Ionenstärke ($I = 12,0 \text{ M}$) für die Cm(III) Sorption an synthetischem eisenfreien Montmorillonit. Die Wahl des IfM gegenüber dem natürlichen SWy wurde bereits in *Kap. 4.3.3.* erläutert. Fluoreszenzintensitäten sind aufgrund fehlender Quenchprozesse (verursacht durch strukturelles Eisen) deutlich höher. Die Spektren bis $\text{pH}_c = 6$ sind nahezu identisch und können als eine Mischung aus $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion und den zwei CmCl_x^{3-x} -Spezies ($x = 1, 2$) beschrieben werden. Es gibt keinen spektroskopischen Hinweis auf eine Cm(III) inner-sphere-Sorptionsspezies in diesem pH_c -Bereich in Übereinstimmung mit den Eu(III) Batchsorptionsexperimenten (Abb. 44). Für $\text{pH}_c > 6$ nimmt der Anteil der wässrigen Cm(III) Spezies sukzessive ab und die Verschiebung der Bandenlage hin zu höheren Wellenlängen weist eindeutig auf den beginnenden Sorptionsprozess hin. Aus den Spektren ist deutlich ersichtlich, dass mehr als eine inner-sphere-Sorptionsspezies gebildet wird.

Der Spektrenverlauf in konzentrierter CaCl_2 Lösung lässt sich generell mit dem in verdünnter CaCl_2 Lösung ($0,06 \text{ M}$) bzw. dem NaCl-System (z. B. Abb. 48) vergleichen. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Systemen ($4,0 \text{ M CaCl}_2$ gegenüber $0,06 \text{ M CaCl}_2$ und NaCl-System) ist die unterschiedliche wässrige Cm(III) Speziation. Während nur das $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion in verdünnter CaCl_2 bzw. im NaCl-System zu erkennen ist, zeigt das Spektrum in $4,0 \text{ M CaCl}_2$ eine deutliche Mischung aus $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion und CmCl_x^{3-x} -Spezies ($x = 1, 2$) aufgrund der sehr hohen CaCl_2 Konzentration.

Vergleicht man nun im Detail speziell die zwei Spektren erhalten bei den höchsten pH_c -Werte ($10,9$ und $11,0$, Abb. 50) mit den Emissionsspektren der höheren pH_c -Werten des NaCl-Systems (Abb. 48), wird deutlich dass diese Sorptionsspezies (bei $610,4 \text{ nm}$) im CaCl_2 -System wesentlich dominanter vorliegt. Diese Dominanz lässt sich vermutlich auf eine andere Natur dieser Sorptionsspezies zurückführen (Hinweis auf gemischte $\equiv\text{SO-Ca}_x\text{Eu(OH)}_y^{z+}$ Sorptionsspezies).

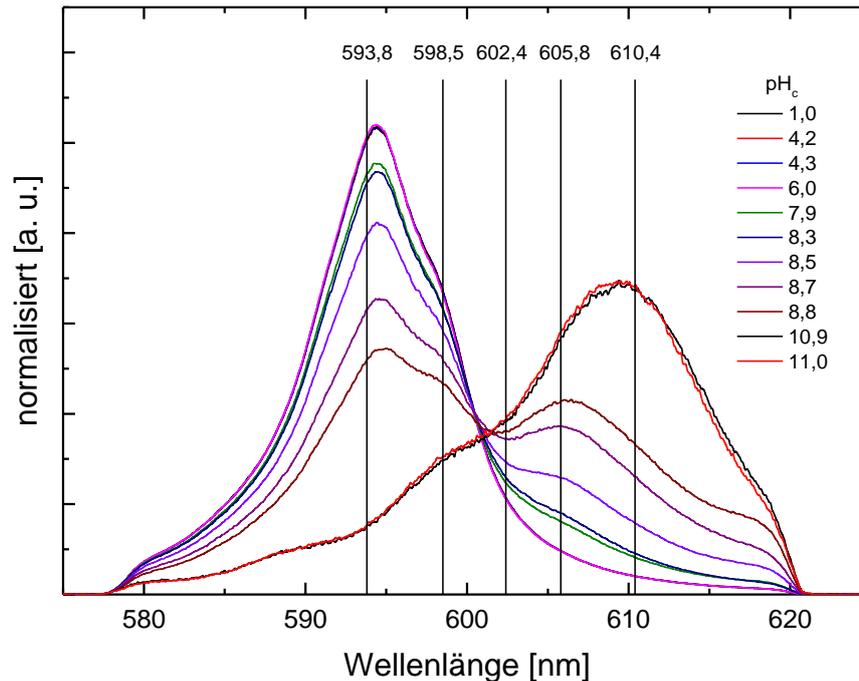


Abb. 50: Spektrenreihe (flächennormiert) $[Cm]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$, $[CaCl_2] = 4,0 M$, $l = 1 cm$, $S:L = 0,25 g/L$.

Analog dem NaCl-System wurde zur Datenauswertung eine detaillierte Peakentfaltung für die bei beiden Ionenstärken erhaltenen Spektren durchgeführt. Neben der wässrigen Speziation (überwiegend Cm^{3+}_{aq} -Ion für $0,06 M CaCl_2$ und Cm^{3+}_{aq} -Ion und $CmCl_x^{3-x}$ -Spezies ($x = 1, 2$) für $4,0 M CaCl_2$) wurden drei verschiedene Cm(III) inner-sphere-Sorptionsspezies in $0,06 M$ und zwei in $4,0 M$ selektiert. Die Peakmaxima der Bandenlagen liegen bei $602,4 nm$ (nur bei $0,06 M$) und $605,8$ und $610,4 nm$ für beide Ionenstärken (Abb. 51). Die identischen Peakmaxima beider Systeme zeigen erneut, dass die vorhandenen inner-sphere-Sorptionsspezies offensichtlich nicht von der Ionenstärke beeinflusst werden, was ihre erste Koordinationssphäre/Stöchiometrie betrifft. Das Fehlen der Sorptionsspezies bei $602,4 nm$ in konzentrierter $CaCl_2$ kann dadurch erklärt werden, dass unter diesen Bedingungen die Sorption im Vergleich zum verdünnten System stark reduziert ist und erst bei höheren pH_c -Werten beginnt. Batchsorptionsexperimente mit einer achtfach größeren Feststoffeinwaage zeigen, dass eine signifikante Eu(III) Sorption in $4,0 M CaCl_2$ erst ab $pH_c \sim 8$ zu beobachten ist. Die im $CaCl_2$ -System selektierten Peakmaxima stimmen darüber hinaus mit den beobachteten Peakmaxima im NaCl-System überein (vgl. Abb. 49 und 51). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit zunehmender Ionenstärke zwar nicht mehr alle inner-sphere-Sorptionsspezies, die im verdünnten System beobachtet wurden, nachgewiesen werden können (geringere Sorption), aber die gefundenen Cm(III) Oberflächenkomplexe allesamt von der Ionenstärke unabhängig sind. Die Stöchiometrie der verschiedenen Oberflächenkomplexe im $CaCl_2$ -System ist identisch zu denen im NaCl-System (Kap. 4.3.3.).

4. Ergebnisse

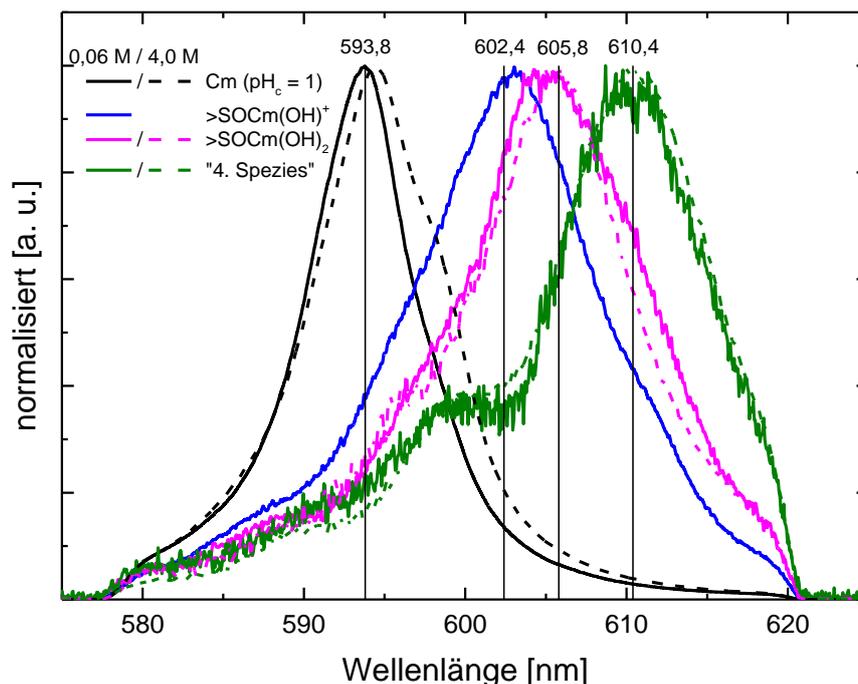


Abb. 51: Peakentfaltung der einzelnen Cm(III) inner-sphere-Sorptionsspezies des IfM von 0,06 und 4,0 M CaCl_2 .

Lebensdaueremessungen sollen erneut Auskunft über die erste Koordinationssphäre des Cm(III) geben. Abbildung 52 zeigt neben der Lebensdaueremessung des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions weitere Lebensdaueremessungen von jeweils zwei Proben beider Ionenstärken unter pH_c -Bedingungen bei denen hauptsächlich die 605,8 und 610,4 nm Sorptionsspezies dominant sind. Die Zerfallskurven beider Ionenstärken sind identisch und bestätigen die Schlussfolgerung der Fluoreszenzemissionsuntersuchungen, dass die Stöchiometrie der Cm(III) inner-sphere-Sorptionsspezies identisch ist und nicht von der Ionenstärke und Art des Hintergrundelektrolyten abhängt. Analog dem NaCl-System konnte eine Lebensdauer von $\tau = 118 \pm 15 \mu\text{s}$ detektiert werden, welche den drei inner-sphere-Sorptionsspezies mit $4,5 \pm 0,6$ umgebenen $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ -Einheiten zugeordnet werden kann (z. B. bei $\text{pH}_c = 8,8$, $\text{SO-Cm}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$). Bei erhöhtem pH_c (~ 11 für 0,06 und ~ 10 für 4 M) wurde eine deutlich längere Lebensdauer von $\tau = 163 \pm 15 \mu\text{s}$ beobachtet, die einer "4. Spezies" mit geringerem $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ -Gehalt in der ersten Koordinationssphäre zugeordnet werden kann. Die Zusammensetzung/Stöchiometrie dieser "4. Spezies" wurde im Illit System weiter untersucht und die dazugehörige Diskussion ist in Kapitel 4.3.7. zu finden.

Die Existenz einer möglichen $\equiv\text{SO-Ca}_x\text{Eu}(\text{OH})_y^{z+}$ Sorptionsspezies konnte somit nicht eindeutig geklärt werden. Peakmaxima sowie Lebensdaueremessungen für Cm(III) Spezies im CaCl_2 -System sind prinzipiell mit denen im NaCl-System vergleichbar, allerdings zeigen relative Fluoreszenzintensitäten in 4,0 M CaCl_2 bei hohen pH_c -Werten einen wesentlich dominanteren Beitrag der "4. Spezies" zum gesamten Emissionsspektrum im Vergleich zu den Spektren in 0,06 M CaCl_2 bzw. dem gesamten NaCl-System. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein einer zusätzlichen Oberflächenspezies, die in NaCl Lösung nicht beobachtet wird. Ein Vergleich der TRLFS-Emissionsspektren sowie der Fluoreszenzlebensdauern der $\text{Ca}_3\text{Cm}(\text{OH})_6^{3+}$ -Spezies in Lösung mit denen der

“4. Spezies“ ergibt große Ähnlichkeiten. Grundsätzlich sollte auch die erste Koordinationssphäre des Cm(III) Ions in der $\text{Ca}_3\text{Cm}(\text{OH})_6^{3+}$ -Lösungsspezies und einer $\equiv\text{SO}-\text{Ca}_3\text{Cm}(\text{OH})_6^{2+}$ -Oberflächenspezies nicht wesentlich anders sein. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass bei den hohen pH_c -Werten Silicat als weiterer Ligand an das Cm(III) Zentralkation koordiniert vorliegt (Diskussion in Kap. 4.3.7.). Auch wenn die TRLFS hier keine eindeutige Zuordnung zu einer wohl definierten Oberflächenspezies erlaubt, legen die Daten nahe, dass in hoch konzentrierten CaCl_2 Lösungen bei hohen pH_c -Werten sich zusätzlich sorbierte Spezies bilden die Ca^{2+} -Ionen enthalten.

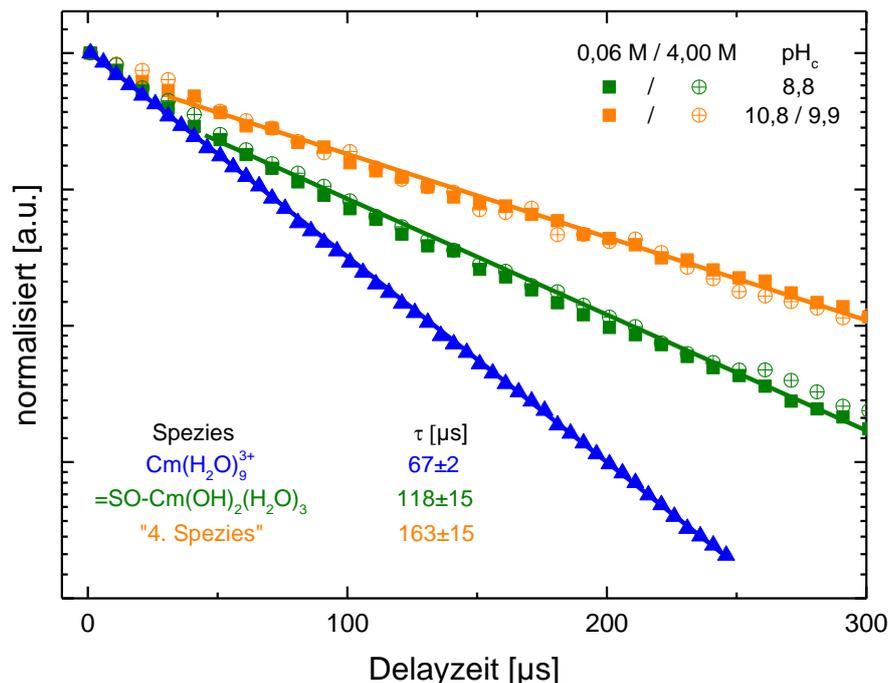


Abb. 52: Fluoreszenzlebensdauermessungen von Cm(III) an IfM (0,06 und 4,0 M CaCl_2).

4.3.5. Sorption von Eu(III) an Illit du Puy, NaCl System

Sorptionsuntersuchungen von Eu(III) an Illit du Puy zeigen analog zu den Beobachtungen zur Eu(III) Sorption an Montmorillonit ein im Großen und Ganzen konsistentes Ergebnis. Kleinere Unterschiede/Details werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben und diskutiert.

Die in Abbildung 53 gezeigte Sorptionskante für die Eu(III) Sorption in 0,09 M NaCl an Illit stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur zu diesem Tonmineral überein [21, 106, 126, 135, 165, 193]. Die Eu(III) Sorption unter diesen Bedingungen beginnt wie auch für den Montmorillonit mit mehr als 50% bei $\text{pH}_c = 3$, steigt bis $\text{pH}_c = 6$ bis auf quasi quantitative Rückhaltung an und behält dieses Niveau über den weiteren untersuchten pH_c -Bereich bis $\text{pH}_{c, \text{max}} = 12$ bei. Verglichen zum Montmorillonit ist aufgrund der etwas geringeren Kationenaustauschkapazität (Tab. 7) die Sorption im sauren pH_c -Bereich minimal schwächer.

4. Ergebnisse

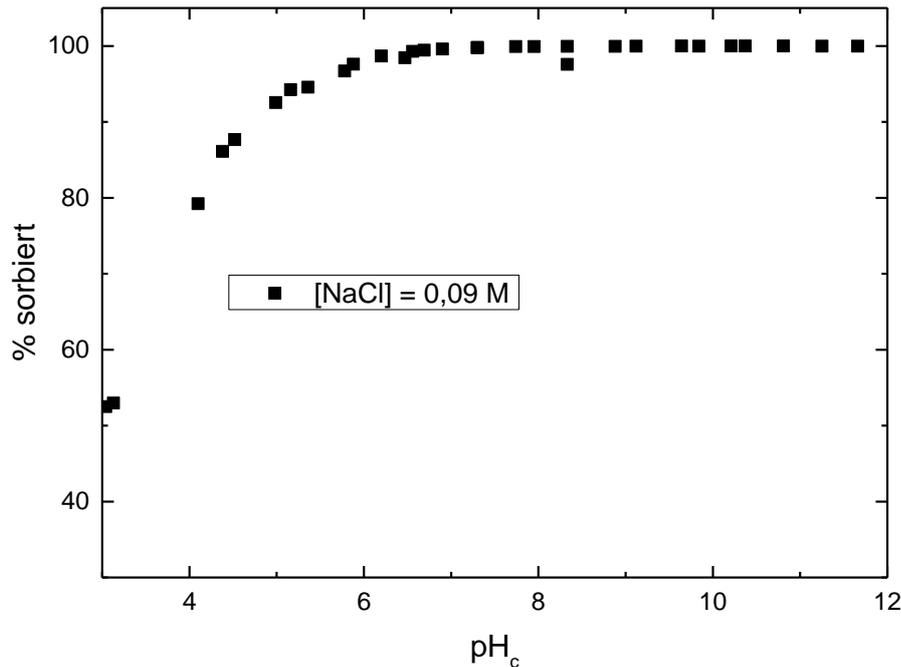


Abb. 53: *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP ($S:L = 2 g/L$) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert in NaCl (0,09 M) als Hintergrundelektrolyt.

In Abbildung 54 sind die experimentellen Daten als $\log K_D$ -Werte gegen den pH_c für alle untersuchten NaCl Konzentrationen aufgetragen. Zusätzlich sind aus den in Kapitel 4.3.7. näher diskutierten Fluoreszenzemissionsspektren abgeleitete $\log K_D$ -Werte für die Sorption von Cm(III) an IdP aufgetragen. Die gesamten Ergebnisse dieser Arbeit werden zusätzlich mit den experimentellen verfügbaren Daten von Bradbury und Baeyens verglichen [21, 198].

Eine Ionenstärkeabhängigkeit der Eu(III) Sorption zeigt sich deutlich bis zu $pH_c \sim 6,5$. Mit steigender NaCl Konzentration nimmt die Sorption ab. Der in diesem pH_c -Bereich dominierende Sorptionsmechanismus, der Kationenaustausch, wird mit steigender Na^+ -Konzentration in Lösung stärker unterdrückt. Im Bereich der inner-sphere-Komplexierung bei $pH_c > 6,5$ ist dagegen keine signifikante Ionenstärkeabhängigkeit zu beobachten. Kleinere Abweichungen liegen im Rahmen des experimentellen Fehlers. Quasi quantitative Rückhaltung ($> 99,5\%$) wird für alle Systeme ab $pH_c \sim 8$ erhalten. Die experimentellen Daten dieser Arbeit liegen bei $pH_c > 8,5$ innerhalb der berechneten Nachweisgrenze von $\log K_D \geq 6,25$ ($\geq 99,97\%$) welche durch das Hintergrundkriterium (3σ Standardabweichung) ermittelt wurde und sind daher mit größeren Unsicherheiten verbunden.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturdaten zeigt sich in verdünnter NaCl bis zu $pH_c \sim 8$ ein nahezu identischer Verlauf der Sorptionskanten [21]. Bei $pH_c > 8$ liegen die experimentellen Daten dieser Arbeit systematisch $\sim 0,5 - 0,8 \log K_D$ -Werten über den Daten früherer Arbeiten. Der Unterschied von ca. einer halben Größenordnung (entspricht einem Unterschied von 99,90 gegenüber 99,97% Sorption) tritt in einem pH_c -Bereich auf, bei dem nur sehr geringe Eu(III) Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze in Lösung gemessen werden. Unter diesen Voraussetzungen stellt eine quantitativ sorgfältige Datenevaluation eine große Herausforderung an die analytischen Methoden dar. Daher

können die Unterschiede zwischen den einzelnen Datensätzen als nicht sehr relevant bewertet werden und liegen im Bereich der experimentellen Unsicherheiten [113]. Ein Versuch diese offensichtlich systematische Diskrepanz zu erklären, liefert letztlich zwei mögliche Ursachen. Die Batchsorptionsexperimente unterscheiden sich nur in ihrer Phasenseparation. Bei den Arbeiten von Bradbury und Baeyens wird das Probengefäß (Beckmann Zentrifugenbehälter) nach der Äquilibrierungszeit direkt zentrifugiert ($g_{\max} = 105000$) und anschließend der Überstand zur weiteren Analyse entnommen [113]. In dieser Arbeit wurde die Suspension nach der Äquilibrierungszeit in spezielle Zentrifugenbehälter überführt ($g_{\max} = 694000$) und danach der Überstand mittels einer Spritze in ein neues Probengefäß gebracht.

Entweder sind die Sorptionsergebnisse von Bradbury und Baeyens durch die Wahl einer niedrigeren Zentrifugationsgeschwindigkeit und damit einer nicht vollständigen Phasentrennung geringfügig erniedrigt, oder aber eine potentielle zusätzliche Eu(III) Sorption an Spritzen/Gefäßwänden erhöht die Eu(III) Sorption in dieser Arbeit. Die experimentellen Ansätze ließen sich aufgrund ungleicher Geräteausrüstung (unterschiedliche Rotoren und Probengefäße) nicht näher aneinander anpassen, sodass die Ursache dieser geringen Diskrepanz nicht geklärt werden konnte. Es soll an dieser Stelle nochmals erwähnt werden, dass es sich um prozentuale Unterschiede der Rückhaltung im Bereich der zweiten Nachkommastelle handelt.

Um die Analogie der Elemente Eu(III) und Cm(III) in Bezug auf deren wässrige Chemie und die daraus folgenden Sorptionseigenschaften zu demonstrieren, wurden in dieser Arbeit Sorptionsdaten aus den gemessenen Fluoreszenzemissionsspektren abgeleitet. In Abbildung 54 sind die Cm(III) Sorptionsdaten für 1,0 M NaCl gezeigt, da die TRLFS-Methode nicht in der Lage ist, zwischen wässrigen Cm(III) Spezies und outer-sphere gebundenem Cm(III) zu unterscheiden. Bei dieser Ionenstärke ist der Kationenaustausch jedoch als Rückhaltmechanismus komplett unterdrückt und aus freier und inner-sphärisch gebundener Cm(III) Konzentration lässt sich der $\log K_D$ berechnen. Es zeigt sich, dass die Cm(III) Sorptionsdaten deckungsgleich auf den Eu(III) Sorptionsdaten dieser Arbeit und zusätzlich auch auf den Eu(III) Sorptionsdaten von Bradbury und Baeyens liegen (Abb. 54) [198].

4. Ergebnisse

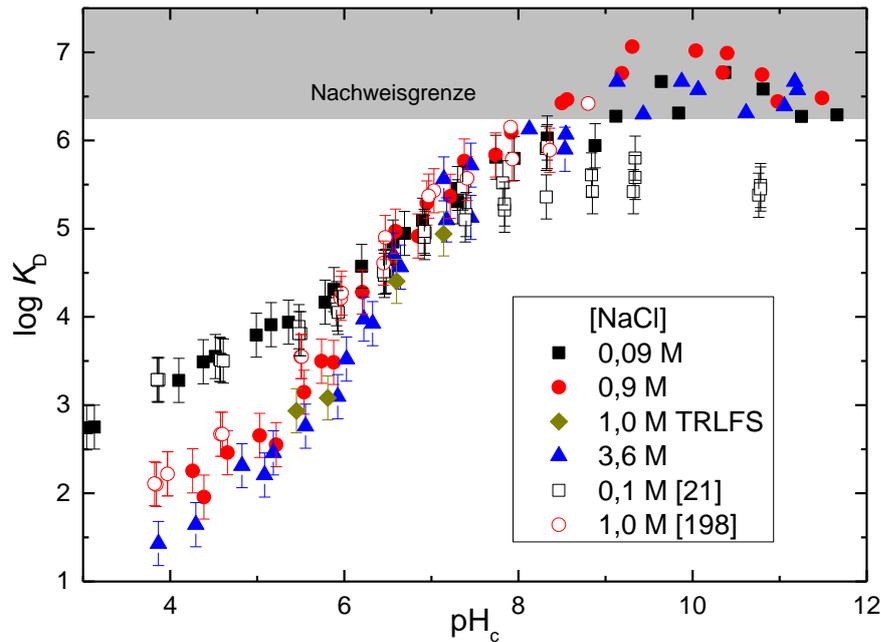


Abb. 54: *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an *IdP* ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen *NaCl* Konzentrationen (0,09, 0,90, 3,60 M). Zusätzlich sind aus *TRLFS*-Messungen ermittelte *Cm(III)* Sorptionsdaten und Daten aus der *Literatur* gezeigt [21, 198].

In Abbildung 55 sind die Ergebnisse der mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells durchgeführten Rechnungen gezeigt. Die dafür verwendeten Konstanten sind aus den Tabellen 3, 9 und 11 (Spalte 3) entnommen. Sie unterscheiden sich gegenüber Literaturdaten (Tab. 11 Spalte 2) geringfügig ($\Delta \log K_{SC} +0, +0,5, +0,8, +0,8$ für die Oberflächenkomplexe $\equiv SO-Eu^{2+}$ bis $\equiv SO-Eu(OH)_3^-$) und wurden für den optisch optimalen Fit an die neuen *Eu(III)* Sorptionsdaten in der verdünnten *NaCl* angepasst. Diese Anpassung war notwendig, um die Abweichung der experimentellen Daten dieser Arbeit von den Literaturdaten im Bereich der quasi quantitativen Rückhaltung korrekt beschreiben zu können. Ein funktionierender Datensatz zur Modellierung der *Eu(III)* Sorption in verdünnter Lösung ($I \leq 0,1 M$) ist Voraussetzung dafür, auch die Daten unter salinaren Bedingungen unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten (nach Pitzer) zuverlässig beschreiben zu können.

Die Beschreibung der Sorptionsdaten bei höheren Ionenstärken ist zufriedenstellend. Der unterdrückte Kationenaustausch im sauren pH_c -Bereich, sowie der Anstieg der Sorptionskante werden von den Modellrechnungen entsprechend den experimentellen Daten korrekt wiedergegeben. Des Weiteren beschreibt das Modell für die untersuchten Systeme die quasi quantitative Rückhaltung ($> 99,5\%$; $\log K_D > 5,5$) für $pH_c > 8$, wie sie in den experimentellen Ergebnissen gefunden wurde. Das Modell sagt jedoch, wie auch schon für *Np(V)* und *U(VI)*, eine generelle Ionenstärkeabhängigkeit der Sorption im mittleren und hohen pH_c -Bereich voraus, die in den experimentellen Untersuchungen so nicht gefunden wurde. Entweder wird eine mögliche Ionenstärkeabhängigkeit durch die analytischen Beschränkungen für Konzentrationsbestimmungen im Bereich der Nachweisgrenze verdeckt (und ist somit unter diesen experimentellen Bedingungen nicht detektierbar) oder das Modell ist unzureichend parametrisiert. Auch die Annahme eines nicht-elektrostatischen Oberflächen-

komplexierungsmodells ist angesichts der zum Teil sehr hohen Ionenstärken ein weiterer möglicher Grund für die Abweichungen. Die Einführung einer gemischten $\equiv\text{SO-Eu-Cl-OH}$ -Sorptionsspezies analog dem erweiterten Ansatz der Modellierung zur U(VI) Sorption (Abb. 34 und 39) könnte diese Abweichung im Modell korrigieren. Eine solche Spezies wäre aufgrund sehr niedriger prozentualer Anteile nicht spektroskopisch beobachtbar und wird hier nicht weiter diskutiert. Die mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells durchgeführten Rechnungen zu dieser Annahme sind im Anhang (Abb. A3) gezeigt.

Nichtsdestotrotz zeigt das 2SPNE SC/CE Modell befriedigende Ergebnisse und ist in der Lage, die Eu(III) Sorption an Illit über einen weiten pH_c -Bereich für hochsalinare NaCl dominierte Lösungen vorherzusagen.

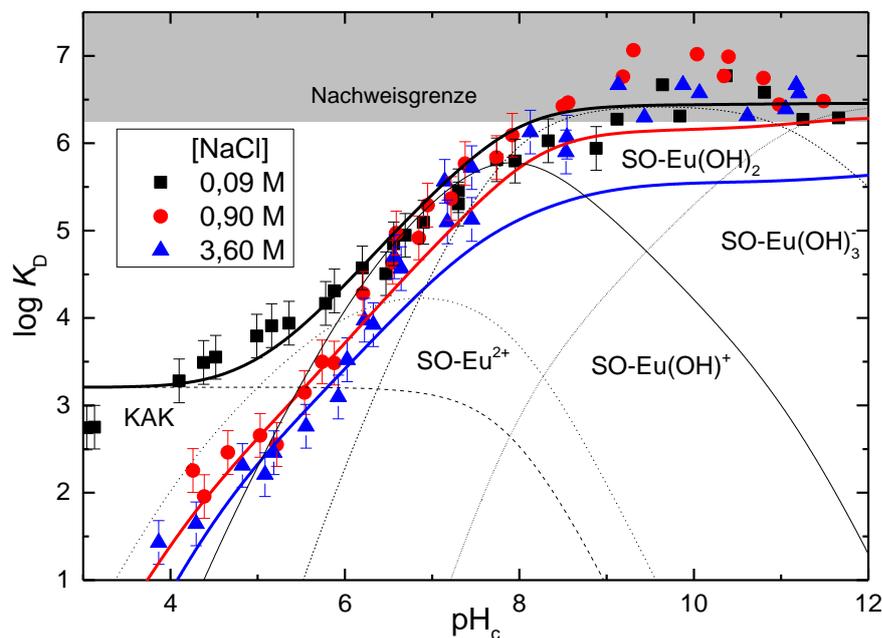


Abb. 55: Eu(III) Sorption ($[\text{Eu}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,09, 0,90, 3,60 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $I = 0,09 \text{ M}$.

4.3.6. Sorption von Eu(III) an Illit du Puy, MgCl_2 und CaCl_2 System

Abbildung 56 enthält neben Eu(III) Sorptionsdaten in verdünnter NaCl (0,09 M, Kap. 4.3.5.) auch die Ergebnisse in verdünnter CaCl_2 und MgCl_2 (0,06 M). Zusätzlich zu den Untersuchungen zum Einfluss des zweiwertigen Kations (Ca^{2+} , vgl. Kap. 4.3.2.) im Vergleich zum Na^+ , wurde der Einfluss der zweiwertigen Kationen selbst untersucht. Hierbei werden Ergebnisse in CaCl_2 mit dem MgCl_2 System verglichen. Aufgrund der Ausfällung von Mg(OH)_2 ($\text{pH}_c > 9$) enden die Untersuchungen im Mg^{2+} -System bei $\text{pH}_c = 9$ [136].

Es ist in Abbildung 56 deutlich zu sehen, dass (analog zum SWy) selbst in verdünnten CaCl_2 - und MgCl_2 -haltigen Elektrolytlösungen im Vergleich zum NaCl-System, die

4. Ergebnisse

Kationenaustauschreaktionen quasi quantitativ unterdrückt werden. Für den niedrigen pH_c -Bereich ist demnach keine signifikante Sorption zu detektieren. Der Anstieg der Sorptionskante befindet sich im neutralen pH_c -Bereich (5 - 7) und quasi quantitative Rückhaltung wird ab $\text{pH}_c \sim 7$ beobachtet. Die Variation der 2:1 Hintergrundelektrolyte selbst hat bei der Auftragung der Daten als prozentuale Sorption keinen deutlichen Einfluss auf die Eu(III) Sorptionsergebnisse.

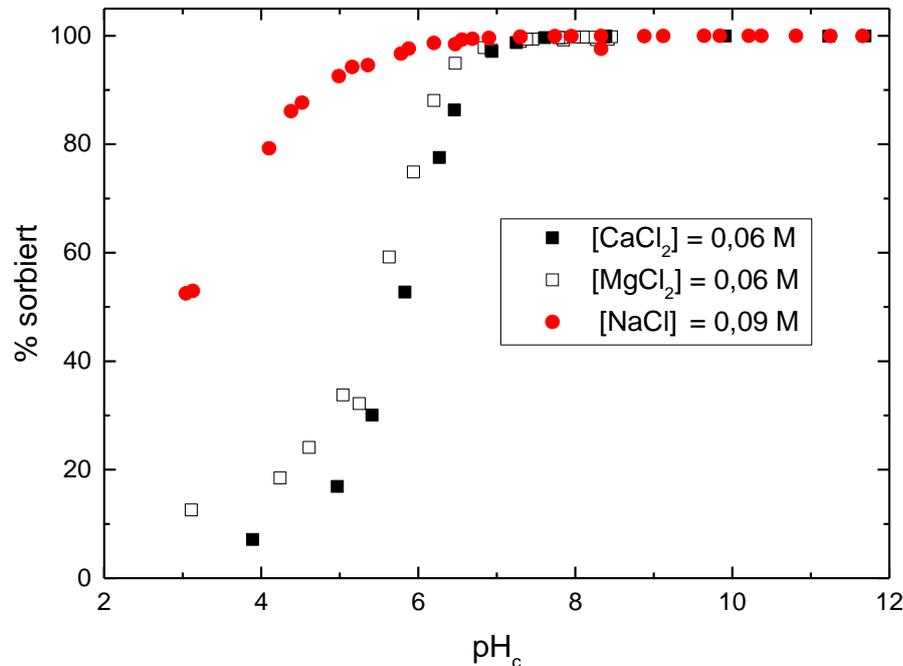


Abb. 56: Eu(III) Sorption ($[\text{Eu}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert mit MgCl_2 (schwarz, offen), CaCl_2 (schwarz, geschlossen, 0,06 M) und NaCl (rot, 0,09 M) als Hintergrundelektrolyt.

Vergleicht man die Eu(III) Sorption in MgCl_2 Lösung mit der in CaCl_2 Lösung für die drei untersuchten Hintergrundelektrolytkonzentrationen (0,06, 0,6 und 2,0 M) wird über den gesamten pH_c -Bereich deutlich, dass die Wahl des zweiwertigen Kations (Mg^{2+} bzw. Ca^{2+}) keinen merklichen Effekt auf die Eu(III) Sorption hat. Die in Abbildung 57 gezeigten Sorptionskanten sind nahezu deckungsgleich. Die in der linearen Auftragung (Abb. 56) erkennbare etwas stärkere Eu(III) Sorption bei $\text{pH}_c < 6$ in MgCl_2 Lösung verglichen mit der in CaCl_2 Lösung, lässt sich in der logarithmischen Auftragung nicht mehr so deutlich erkennen. Die experimentellen Sorptionsdaten liegen für beide Elektrolytlösungen innerhalb der experimentellen Fehlerbreite.

Der beobachtete Ionenstärkeeffekt selbst ist vergleichbar mit dem im SWy-System gefundenen. Der Anstieg der Kante verschiebt sich mit steigender Ionenstärke hin zu höheren pH_c -Werten. Ab $\text{pH}_c \sim 9$ sind keine Unterschiede mehr zu beobachten. Die quasi quantitative Rückhaltung der experimentellen Daten ist ionenstärkeunabhängig und wird bis zu $\text{pH}_{c, \text{max}} = 12$ beobachtet.

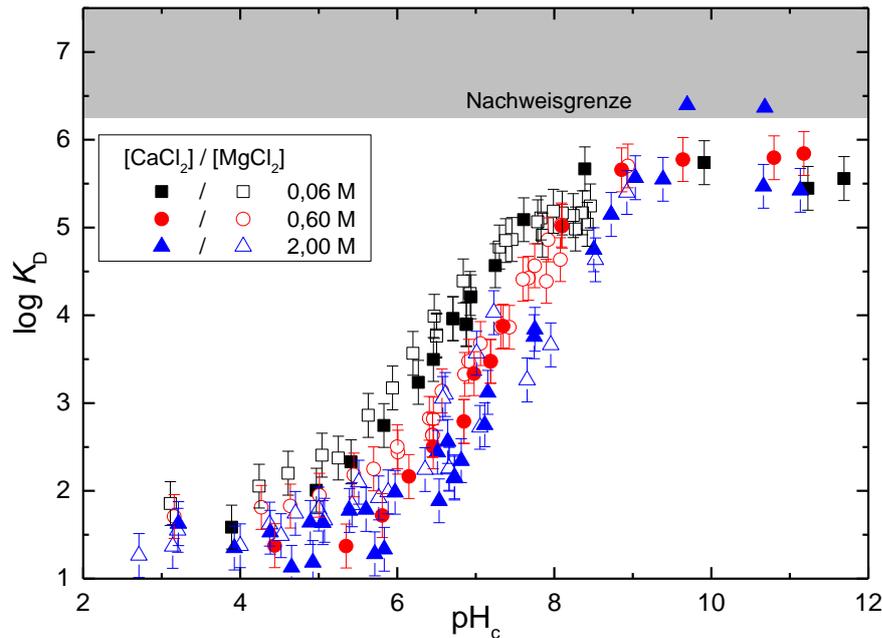


Abb. 57: *Eu(III)* Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen $MgCl_2$ und $CaCl_2$ Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M).

Wie einleitend in *Kapitel 3.4.2.* geschildert, sind bislang für den hier untersuchten Ca-IdP (bzw. den Mg-IdP) keine $\log K_{SC}$ für Eu(III) (oder andere Metallionen) veröffentlicht. Analog zu den in der Literatur gefundenen Differenzen für die Oberflächenkomplexierungskonstanten für die Eu(III) Sorption an Na-SWy und Ca-SWy wurde in dieser Arbeit ein Parametersatz für die Eu(III) Sorption an Ca-IdP erstellt, indem die $\log K_{SC}$ -Werte aus dem NaCl-System um den gleichen Betrag erniedrigt wurden ($\Delta \log K_{SC}$ -1,5, -0,8, -0,3, -0,3 für die Oberflächenkomplexe $\equiv SO-Eu^{2+}$ bis $\equiv SO-Eu(OH)_3^-$). Die Anpassung erfolgte auf die in dieser Arbeit leicht angepassten Konstanten (Tab. 11 Spalte 3 und Spalte 5). Die berechneten Ergebnisse mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells und mit diesem "neuen" Parametersatz sind in *Abbildung 58* gezeigt.

Die Modellergebnisse für die verdünnte Elektrolytlösung beschreiben die experimentell ermittelten Daten gut. Der Kationenaustausch im sauren pH_c -Bereich (< 5) wird etwas unterschätzt, macht aber im Bereich von ca. 10% Sorption nur einen relativ geringen Anteil aus. Der Anstieg der Sorptionskante im neutralen pH_c -Bereich (5 - 8), sowie die quasi quantitative Rückhaltung im alkalischen pH_c -Bereich (> 8) beschreiben das beobachtete Verhalten. Die Sorptionskanten in salinaren Lösungen lassen sich ebenfalls gut simulieren, zeigen aber bei genauerer Betrachtung (weniger ausgeprägt als beim SWy) eine geringe Überschätzung der Eu(III) Sorption im mittleren pH_c -Bereich (welche allerdings nur knapp über dem experimentellen Fehlers liegt). Bei $pH_c > 11$ fallen die simulierten $\log K_D$ -Werte abrupt ab. Dieser Abfall lässt sich analog der Eu(III) Sorption an SWy in $CaCl_2$ Lösung auf dominierende Ca-Am-OH-Spezies der wässrigen Speziation zurückführen (*Abb. 46*). Die Ergebnisse der modellierten $\log K_D$ -Werte mit Berücksichtigung einer gemischten Ca-Eu-OH-Sorptionspezies sind im Anhang gezeigt (*Abb. A4*) und mit dem SWy-System vergleichbar (*Abb. 47*).

4. Ergebnisse

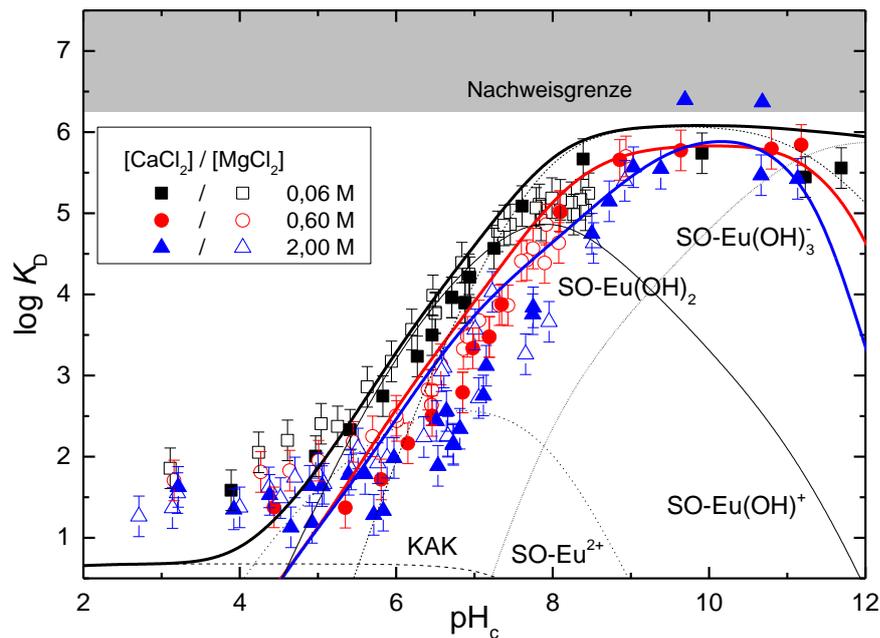


Abb. 58: *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen $MgCl_2$ und $CaCl_2$ Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $I = 0,18 M$.*

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sowohl das System in reiner NaCl, als auch in reiner $CaCl_2$ ($MgCl_2$) mit entsprechenden Parametersätzen bis hin zu hochsalinaren Konzentrationen geochemisch recht gut beschreibbar sind. Konsequenterweise stellt sich als nächstes die Frage nach gemischten Na-Ca-Cl-Systemen als Hintergrundelektrolyt, wie sie in natürlichen Wässern vorzufinden sind.

Ergebnisse erster Untersuchungen für gemischte Elektrolytsysteme sind in Abbildung 59 gezeigt. Hierbei wurden $Eu(III)$ Batchsorptionsexperimente bei zwei ausgewählten pH_c -Werten (6,1 und 7,3, Bereich der inner-sphere-Komplexierung) für verschiedene NaCl zu $CaCl_2$ Verhältnisse durchgeführt (Tab. 13). Die Ionenstärke ($I = 1,0 M$) wurde hierbei konstant gehalten, um die Variation der experimentellen Einflussparameter zu minimieren. Es zeigt sich, dass die $Eu(III)$ Sorption für beide pH_c -Werte mit steigender $CaCl_2$ Konzentration systematisch abnimmt. Allerdings ist der Effekt eher gering. Die Datenpunkte für $pH_c = 6,1$ liegen innerhalb des experimentellen Fehlers mit einem maximalen $\Delta \log K_D = 0,5$. Bei $pH_c = 7,3$ ist der Effekt geringfügig ausgeprägter mit einem $\Delta \log K_D = 0,8$. Allerdings ist der experimentelle Fehler durch die stärkere Rückhaltung ebenfalls etwas erhöht, sodass die absoluten Werte eine größere Unsicherheit aufweisen. Dennoch lässt sich auf Grund der klaren Tendenz der Abnahme der $Eu(III)$ Sorption ein signifikanter Einfluss des $CaCl_2$ Anteils in den Elektrolytmischungen auf die Sorption nachweisen, der nicht durch einen Ionenstärkeeffekt hervorgerufen wird.

Letztlich ist festzuhalten, dass sich bei diesen Untersuchungen eine Systematik gezeigt hat, welche im Einklang mit den bisher getroffenen Schlussfolgerungen steht.

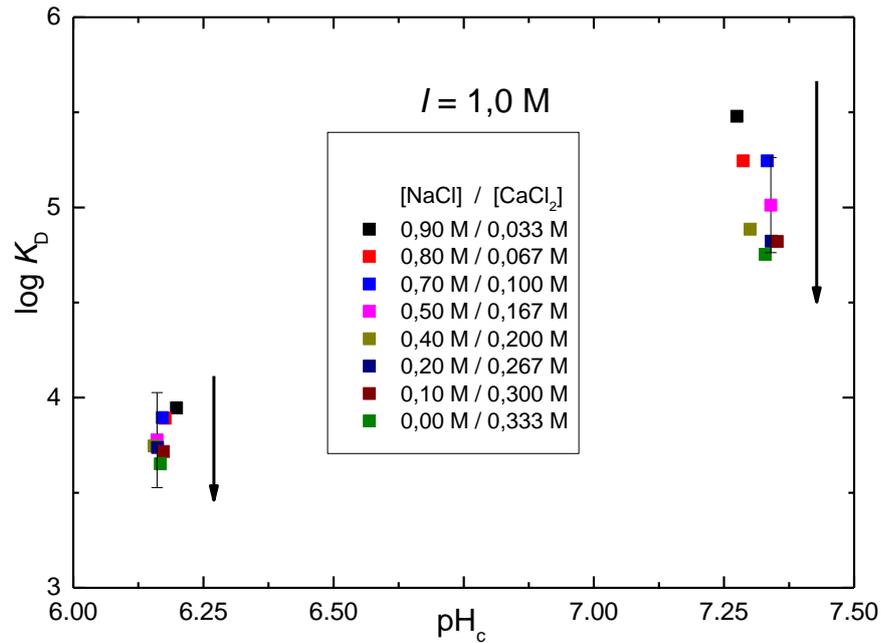


Abb. 59: *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in verschiedenen NaCl - CaCl₂ Mischungen ($I = 1 M$).

Mit Hilfe der Selektivitätskoeffizienten lassen sich die relativen Anteile der Ionenaustauschplätze die mit Na⁺- und Ca²⁺-Ionen belegt sind berechnen (gemäß der Reaktion: $2 Na-X + Ca^{2+} \rightarrow CaX_2 + 2 Na^+$) (Tab. 13).

Tab. 13: *Rechnungen zu den relativen Belegungen der Kationenaustauschplätze* ($[X_{Gesamt}] = 4,5 \cdot 10^{-4} M$) in Experimenten mit verschiedenen NaCl /CaCl₂ Verhältnissen in Lösung [21].

[NaCl]	[CaCl ₂]	[NaX]	[CaX ₂]	NaX [%]	CaX ₂ [%]
0,9	0,033	3,80 E-04	3,50 E-05	84,38	15,62
0,8	0,067	3,21 E-04	6,41 E-05	71,44	28,56
0,7	0,100	2,72 E-04	8,89 E-05	60,42	39,58
0,5	0,167	1,85 E-04	1,33 E-04	41,03	58,97
0,4	0,200	1,45 E-04	1,52 E-04	32,26	67,74
0,2	0,267	7,06 E-05	1,90 E-04	15,70	84,30
0,1	0,300	3,50 E-05	2,07 E-04	7,79	92,21
0,00001	0,333	1,53 E-07	2,25 E-04	0,03	99,97

Diese Rechnungen liefern die Grundlage für die Modellierung gemischter Na-Ca-Cl-Systeme. Die in der Modellierung verwendete Konzentration an verfügbaren Ionenaustauscherplätze (X_{gesamt}) wird eingeteilt in die jeweiligen Fraktionen, die als NaX bzw. CaX₂ vorliegen. Zur Beschreibung der Eu(III) Sorption wird der entsprechende Oberflächenkomplexierungs-konstantenparametersatz ($\log K_{SC}$) für die Eu(III) Sorption an den Na- bzw. Ca-IdP verwendet. In diesem vereinfachten Ansatz werden beide Tonanteile als separate Tonminerale behandelt. Die Kapazität der verfügbaren Ionenaustauscherplätze ergibt sich aus der KAK (Bsp. Tab. 13). Ein Beispiel zu den Rechnungen aus Tabelle 13 Zeile zwei

4. Ergebnisse

soll dies verdeutlichen: Von den zur Verfügung stehenden Ionenaustauscherplätze ($[X_{\text{gesamt}}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) liegen $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ als $[\text{NaX}]$ und $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ als $[\text{CaX}_2]$ vor. Zur Berechnung der Eu(III) Sorption wird angenommen, dass es sich um zwei Illit-Tonfraktionen handelt: eine, die in der Natriumform $[\text{NaX}]$ und eine die in der Calciumform $[\text{CaX}_2]$ vorliegt. Zur Berechnung der Eu(III) Sorption an IdP in einer gemischten NaCl/CaCl₂ Lösung werden die jeweiligen Oberflächenkomplexierungskonstanten für beide IdP-Formen verwendet. Das Ergebnis der Modellierung ist für die experimentellen Bedingungen aus Tabelle 13 in Abbildung 60 gezeigt. Die simulierten Kurven zeigen einen deutlichen Ca-Einfluss, speziell im niedrigen pH_c-Bereich, welcher bei höheren pH_c-Werten (> 8,5) abnimmt und wo sich die zwei nahezu reinen NaCl- bzw. CaCl₂-Systeme (schwarz und oliv, Abb. 60) nur noch um ~0,3 log-Einheiten voneinander unterscheiden. Diese Differenz geht direkt mit den Unterschieden der log K_{SC}-Werte für die beiden Tonformen einher (Tab. 11). Diese unterscheiden sich im sauren und im neutralen pH_c-Bereich um 1,5 bzw. 0,8 log-Einheiten ($\equiv\text{SO-Eu}^{2+}$ und $\equiv\text{SO-Eu}(\text{OH})^+$), wohingegen sie im alkalischen pH_c-Bereich um nur 0,3 log-Einheiten variieren ($\equiv\text{SO-Eu}(\text{OH})_2$ und $\equiv\text{SO-Eu}(\text{OH})_3^-$).

Aufgrund der geringen Datenmenge und der experimentellen Unsicherheiten (Abb. 59) konnte dieser Modellansatz nicht komplett verifiziert werden, da die experimentellen Daten nicht exakt mit den Modellvorhersagen übereinstimmen. Der generelle Trend wird aber gut wiedergegeben. Zur Absicherung dieses vereinfachten Modellansatzes sind daher zusätzliche Untersuchungen notwendig.

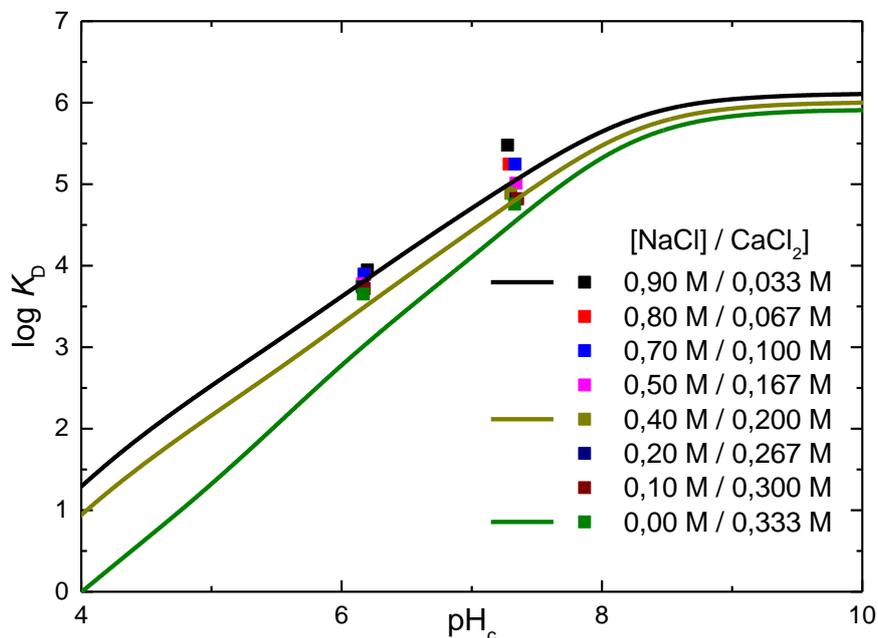


Abb. 60: Eu(III) Sorption ($[\text{Eu}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c-Wert in verschiedenen NaCl - CaCl₂ Mischungen ($I = 1 \text{ M}$). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells.

4.3.7. Sorption von Cm(III) an Illit du Puy, NaCl System

TRLFS-Untersuchungen von Cm(III) an SWy wurden sowohl für das NaCl- (Kap. 4.3.3.) als auch für das CaCl₂-System (Kap. 4.3.4.) durchgeführt. Dabei zeigte sich keine Abhängigkeit der gebildeten Cm(III) inner-sphere-Sorptionsspezies von der Ionenstärke noch von der Art des Hintergrundelektrolyten (NaCl, CaCl₂). Um zu untersuchen, wie weit sich die beiden Tonminerale Montmorillonit und Illit voneinander unterscheiden, wurden TRLFS-Studien mit Cm(III) auch an Illit durchgeführt. Aus den Batchsorptionsexperimenten mit Eu(III) an SWy bzw. IdP (vgl. Kap. 4.3.1. mit 4.3.5.) ergibt sich, dass sich die Tonminerale im Ganzen gesehen sehr ähnlich verhalten.

Abbildung 61 zeigt alle aufgenommenen Fluoreszenzemissionsspektren im Cm-IdP-System beispielhaft bei $I = 0,1$ M NaCl. Im Vergleich zum vollhydratisierten Cm³⁺_{aq}-Ion ($\text{pH}_c = 1$) nimmt der Anteil an wässriger Cm(III) Spezies mit steigendem pH_c und parallel einhergehender Sorption ab. Gleichzeitig verschiebt sich die Bandenlage hin zu höheren Wellenlängen. Aus den Emissionsspektren wird direkt deutlich, dass es sich auch hierbei um mehr als eine diskrete inner-sphere-Sorptionsspezies handeln muss. Generell lassen sich die gezeigten Cm(III) Fluoreszenzspektren (Abb. 61) sehr gut mit denen im Cm-SWy-System in NaCl vergleichen (Abb. 48).

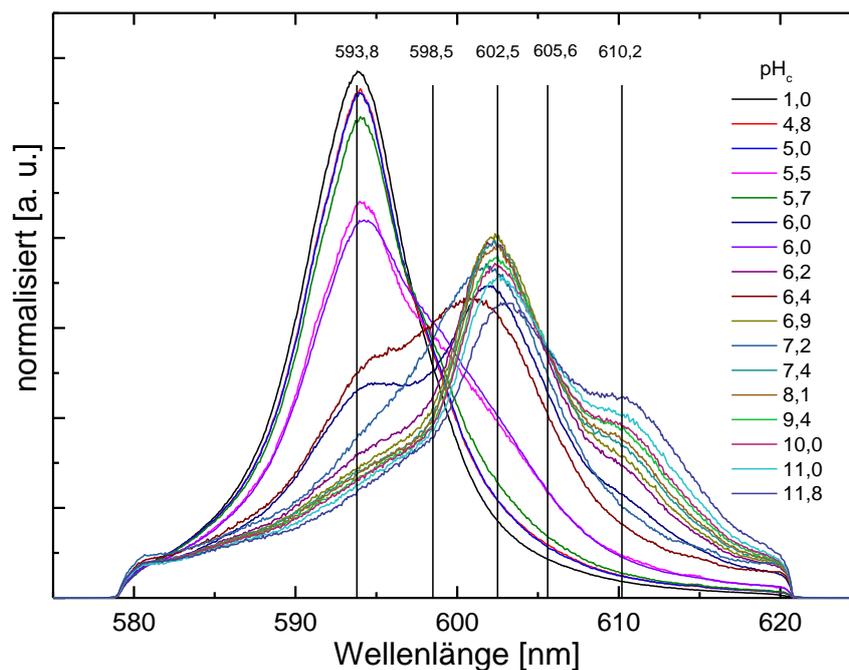


Abb. 61: pH_c -Abhängigkeit der TRLFS Spektren (flächennormiert) $[\text{Cm}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ M, $[\text{NaCl}] = 0,1$ M, IdP, S:L = 0,25 g/L.

Zur Datenauswertung der Fluoreszenzspektren wird auch hier die Peakentfaltung angewandt. Die erhaltenen Reinspektren der einzelnen Sorptionsspezies des gesamten Na-Cm-IdP-Systems (0,1, 1,0 und 4,0 M) sind in Abbildung 62 dargestellt. Es konnten wie auch im Cm-SWy-System vier verschiedene Cm(III) inner-sphere-Sorptionsspezies bestimmt werden. Die Peakmaxima dieser Spezies (in Klammer zum Vergleich das Cm-SWy-System) liegen bei 598,5 (598,5), 602,5 (602,4), 605,6 (605,8) und 610,2 (610,4) nm. Die Spektren

4. Ergebnisse

dieser vier Sorptionsspezies zeigten für das IdP-System ebenfalls keine Abhängigkeit von der Ionenstärke. Der Vergleich zum SWy-System ($\Delta_{\max} = 0,2 \text{ nm}$) zeigt nahezu identische Oberflächenspezies und bestätigt die Analogie dieser beiden TOT-Tonminerale.

Fluoreszenzlebensdauermessungen in diesem System führten analog dem Cm-SWy-System neben $\tau = 68 \pm 2 \mu\text{s}$ für das $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion zu zwei weiteren Zerfällen mit $\tau_1 = 113 \pm 10 \mu\text{s}$, entsprechend $4,8 \pm 0,3 \text{ H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Einheiten in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) und zu einer deutlich erhöhten Lebensdauer von $\tau_2 = 165 \pm 15 \mu\text{s}$ für die "4. Spezies", die bei hohen pH_c -Werten (> 10) die Speziesverteilung dominiert.

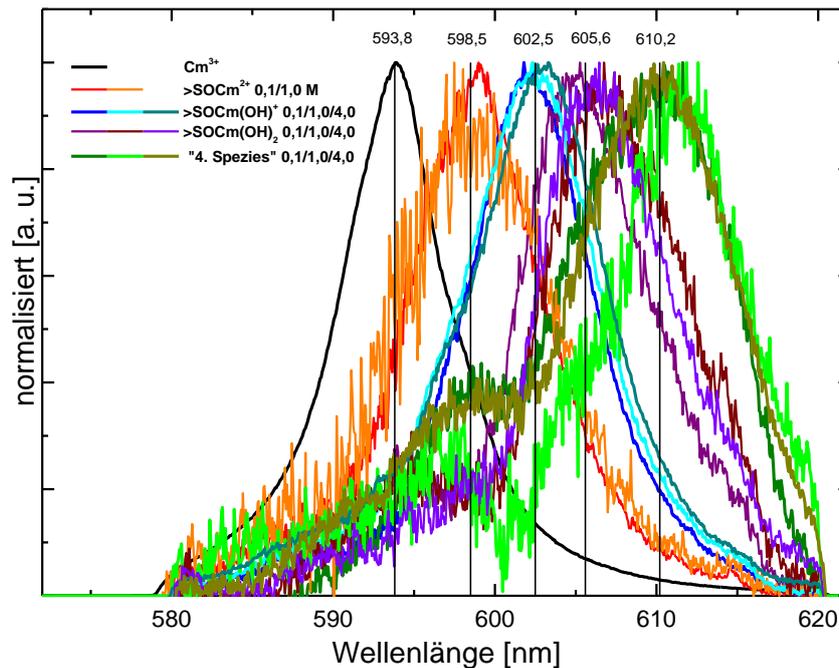


Abb. 62: Peakentfaltung der TRLFS-Spektren im Na-IdP-System. Vergleich der Reinkomponentenspektren in 0,1, 1,0 und 4,0 M NaCl.

Zu Aufklärung der "4. Spezies" bei 610,2 (bzw. 610,4 für SWy) wurden bereits Untersuchungen von Huittinen *et al.* durchgeführt. Sie beobachteten in ihren Studien zu Wechselwirkungen von Cm(III) mit Kaolinit eine zu ähnlich hohen Wellenlängen ($\sim 610 \text{ nm}$) verschobene Cm(III) inner-sphere-Sorptionsspezies [195, 196], die sie als gemischte ternäre Kaolinit/Curium/Silikat-Oberflächenspezies beschreiben. Aufgrund stark erhöhter Si(IV) (und Al(III)) Löslichkeit der Tonminerale bei erhöhtem pH_c (> 10) [21] ist die Bildung solcher Oberflächenspezies denkbar und konnte durch weitere TRLFS-Untersuchungen, bei denen sequentiell Si(IV) und/oder Al(III) zugegeben wurde, bestätigt werden. Dabei ist anzumerken, dass in der Literatur auch wässrige Curium/Silikat- bzw. Europium/Silikat-Spezies beschrieben werden, die sich zum Teil schon bei deutlich niedrigeren pH_c -Werten bilden und in Abwesenheit von Sorptionsreaktionen die wässrige Speziation dreiwertiger Actiniden und Lanthaniden maßgeblich beeinflussen sollten [199 - 201]. Im 2SPNE SC/CE Modell werden die wässrige Silikatkomplexierung sowie mögliche Si-haltigen Oberflächenkomplexe nicht berücksichtigt. Dennoch können - wie auch in dieser Arbeit gezeigt - über einen großen

pH_c- und Ionenstärkebereich die experimentellen Sorptionsdaten an Tonmineralien gut beschrieben werden.

Gemäß der Vorgehensweise von Huittinen *et al.* wurden auch in dieser Arbeit entsprechende Untersuchungen unternommen, um diese "4. Spezies" besser charakterisieren zu können. Zu den Cm-Illit Proben in 0,1 M NaCl bei pH_c = 9 (fixiert durch den pH-Puffer TRIS (Tris(hydroxymethyl)-aminomethan) von Merck p. a.) wurden verschiedene Mengen an gelöstem Si(IV) (in 2% NaOH) zugegeben. Diese experimentellen Bedingungen wurden so gewählt, da zum Einen bei diesem pH_c-Wert noch keine Spezies bei 610 nm beobachtet wird und zum Anderen keine erhöhte Si(IV) Konzentration durch aufgelösten Ton zu erwarten ist [21]. Eine durch Si(IV) Zugabe induzierte Verschiebung der Bandenlage hin zu höheren Wellenlängen würde direkt auf eine Si(IV) inner-sphere-Komplexierung zurückzuführen sein. Die vier Fluoreszenzproben mit verschiedener Si(IV) Zugabe (kein, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ M) sind in Abbildung 63 gezeigt. Die Zugabe kleinerer Mengen ($1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ M) zeigt keinen Einfluss im Vergleich zu dem Spektrum ohne Si(IV) Zugabe. Das beobachtete Peakmaximum bei ca. 602,5 nm kann der Cm(III) inner-sphere-Sorptionspezies $\equiv\text{SO-Cm}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4^+$ zugeordnet werden.

Bei einer Zugabe von $[\text{Si}] = 1 \cdot 10^{-3}$ M ist eine Veränderung im Spektrum zu beobachten. Die Bandenlage verschiebt sich hin zu höheren Wellenlängen (~ 604 nm). Dieses Ergebnis stützt die Annahme, dass bei deutlich erhöhter Si(IV) Konzentration in Lösung verbunden mit einer weiteren pH_c-Erhöhung eine zusätzliche Komplexierung stattfindet. Eine mögliche Stöchiometrie für die Cm(III) Oberflächenspezies bei pH_c = 9 wäre $\equiv\text{SO-Cm}(\text{OH})_x(\text{SiO}_4)_y(\text{H}_2\text{O})_{4-x}$ (mit x, y = 1, 2).

Basierend auf diesen Untersuchungen zur Si(IV) Komplexierung ist es sehr wahrscheinlich, dass die "4. Spezies" bei ungefähr 610 nm einer gemischten Illit(SW_y)/Curium/Silikat/Hydroxid-Oberflächenspezies zugeordnet werden kann, da die zu erwartenden erhöhten Si(IV) Konzentrationen von $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ M für pH_c > 11 durch Auflösung beteiligter Tonminerale mit den hier gezeigten Untersuchungen vergleichbar sind [21].

Eine plausible Stöchiometrie zu den gemessenen Lebensdauern von $\tau \sim 165 \pm 15$ μs (Na-SW_y, Ca-SW_y und Na-IdP) wäre ebenfalls mit einer $\equiv\text{SO-Cm}(\text{OH})_x(\text{SiO}_4)_y(\text{H}_2\text{O})_{3-x}$ (mit x, y = 1, 2) inner-sphere-Sorptionspezies in Einklang zu bringen. Die Anzahl der H₂O/OH-Einheiten in der ersten Koordinationssphäre wird durch die Silikatkomplexierung auf ~ 3 reduziert. Allerdings kann durch diese Art Transferbeziehungen (Ergebnisse aus Experimenten bei pH_c = 9 auf Systeme bei pH_c = 11 angewandt) die exakte Stöchiometrie nicht geklärt werden, sodass weitere Studien notwendig sind.

4. Ergebnisse

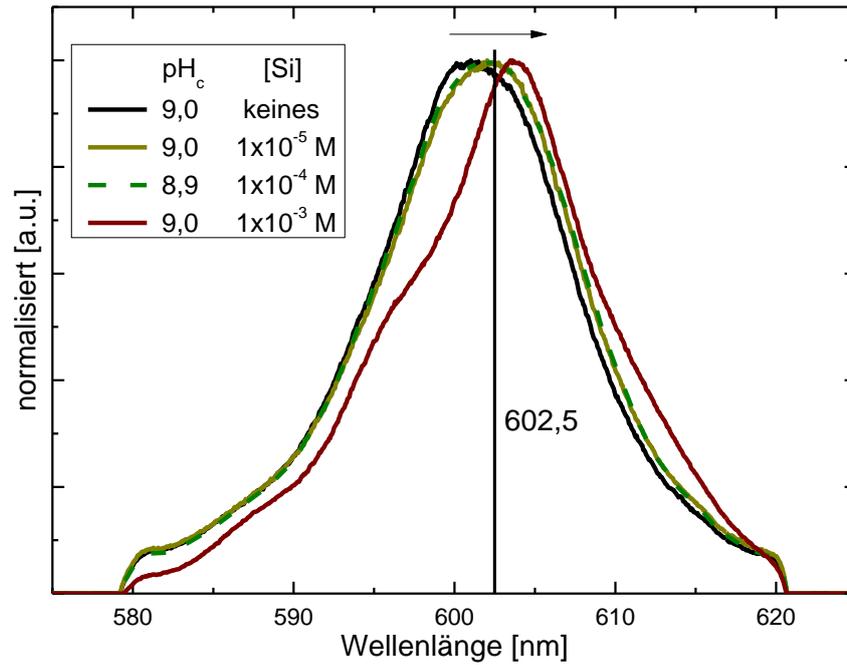


Abb. 63: Cm(III) Fluoreszenzspektren mit verschiedener Si(IV) Zugabe (kein, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ M) in Gegenwart von IdP (0,25 g/L) in 0,1 M NaCl bei $\text{pH}_c = 9$.

4.3.8. Sorption von Eu(III) an Opalinuston

Abschließend werden Sorptionsuntersuchungen an der abgetrennten Tonfraktion des natürlichen Opalinustons aus Mont Terri [135, 202] beschrieben und mit den Ergebnissen aus den Batchsorptionsexperimenten mit Eu(III) an Na-IdP und Ca-IdP Systemen verglichen. Der Opalinuston (OPA) ist in Süddeutschland (Abb. 2) und in weiten Teilen der Schweiz zu finden, weshalb (vor allem im Rahmen des Mont Terri Projektes) bereits viele Untersuchungen zu diesem Tonmineral und dessen Verhalten in der Literatur zu finden sind, z. B. die Arbeiten mit Np(V) und U(VI) [203 - 205]. Neben Sorptionsuntersuchungen an der Mineralphase wurden auch Untersuchungen zum Einfluss von natürlich vorkommenden Humin- und Fulvinsäuren durchgeführt [206 - 208].

Hartmann untersuchte im Rahmen ihrer Doktorarbeit unter anderem die Sorption von Eu(III) und U(VI) an dem hier verwendeten Opalinuston in verdünnter NaClO₄ (0,1 M) [209]. In dieser Arbeit wurde die Tonfraktion allerdings nicht von den restlichen Bestandteilen (vor allem Quarz, aber auch Calcit) abgetrennt und macht nur ca. 50% der eingewogenen Masse aus. Nach Berücksichtigung der in der unbehandelten Probe enthaltenen verschiedenen Mineralphasen gelang es mit dem 2SPNE SC/CE Modell, die erhaltenen Sorptionsergebnisse zu beschreiben.

Durch die Aufarbeitung der Probe und die Abtrennung von Nebenbestandteilen (hauptsächlich Quarz) im Rahmen dieser Arbeit besteht die untersuchte Tonprobe vorwiegend aus Illit, Illit/Smektit Mischphasen, Kaolinit und zu geringen Anteilen aus Calcit [181]. Dem “bottom up“ Ansatz von Bradbury und Baeyens folgend, wird das Sorptionsverhalten von Illit/Smektit Mischphasen wie der des reinen Illits behandelt. Des Weiteren werden Nebenbestandteile wie Kaolinit und Chlorit Tonfraktionen nicht berücksichtigt, sodass das Sorptionsverhalten durch den Illit dominiert wird. Mit diesem Ansatz konnten Sorptionsisothermen mit Eu(III) Konzentrationen über vier Größenordnungen zufriedenstellend modelliert werden [181].

Die Ergebnisse der Eu(III) Sorptionsuntersuchungen an der OPA-Tonfraktion werden im Folgenden ohne weitere Korrekturen oder Annahmen direkt mit den Ergebnissen des Eu-Illit-Systems verglichen. Abbildung 64 ((a), (b) und (c)) zeigt den Vergleich beider Systeme in NaCl Lösung (0,09, 0,9 und 3,6 M).

Die Eu(III) Sorptionskurven an Illit und an die OPA-Tonfraktion sind in allen NaCl Elektrolytlösungen (Abb. 64 a - c) gut miteinander vergleichbar und der Anstieg der Sorption ist nahezu gleich. Der Bereich der quasi quantitativen Rückhaltung (> 99,5%) ab $\text{pH}_c > 8$ liegt beim OPA etwas unter den sehr hohen Daten für das IdP, aber mit $\log K_D$ -Werten > 5 für beide Systeme sehr hoch. Im pH_c -Bereich 9 - 10 ist beim OPA-System bei allen Ionenstärken eine geringfügige Erniedrigung der Eu(III) Sorption festzustellen. Dies ist auf eine sehr geringe Menge Carbonat im System zurückzuführen, da die unbehandelte OPA-Tonfraktion ca. 10% Calcit enthält, welcher durch die Vorbehandlung nicht quantitativ entfernt werden konnte (Calcit im XRD; Abb. 23 und 2,8% CaO mittels RFA Analyse; Tab. 7) [209].

Schließlich lässt sich aus dem Vergleich der Eu(III) Sorption an IdP verglichen mit der Eu(III) Sorption an der untersuchten Opalinustonfraktion zusammenfassen, dass die in der Opalinustonfraktion dominierende Mineraloberfläche (bezogen auf die Metallionensorption) dem Illit zu zuordnen ist.

4. Ergebnisse

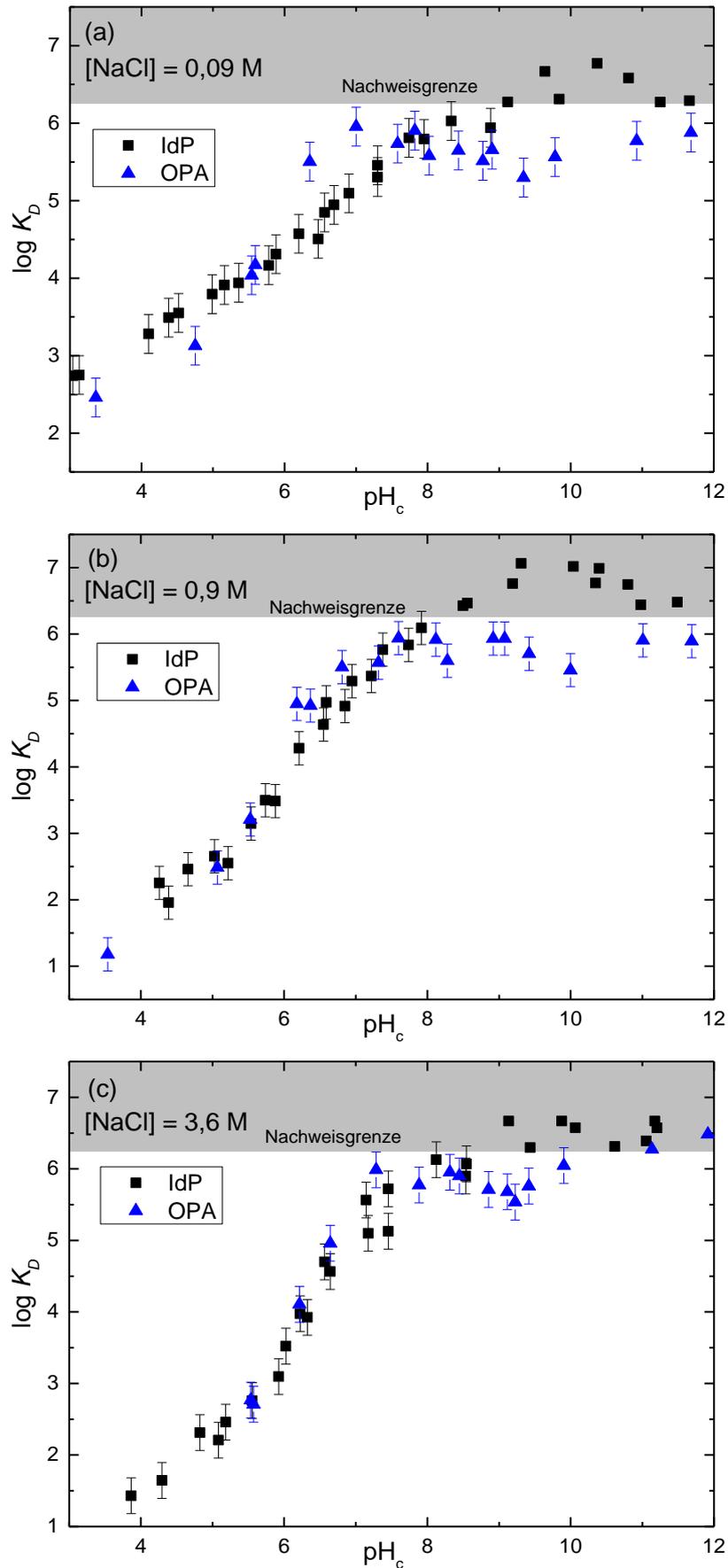


Abb. 64: *Eu(III)* Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7}\text{ M}$) an IdP und OPA-Tonfraktion ($S:L = 2\text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in NaCl (0,09, 0,90 und 3,60 M).

Abbildung 65 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen zur Eu(III) Sorption an der OPA-Tonfraktion mit CaCl_2 als Hintergrundelektrolyt. Auch diese werden mit den entsprechenden Daten des Eu-Ca-IdP Systems verglichen. Sorptionsergebnisse in 0,06 und teilweise auch in 0,6 M CaCl_2 (Abb. 65 (a), (b)) zeigen eine minimale stärkere Eu(III) Sorption am OPA im Kantenbereich, die aber mit $< 0,5 \log K_D$ -Einheiten nahezu im Bereich des experimentellen Fehlers liegt. Ab $\text{pH}_c > 8$ sind keine Unterschiede zu beobachten.

Die experimentellen Datensätze in 2,0 M CaCl_2 -Elektrolytlösung (Abb. 65 (c)) sind, wie auch bei den Eu-Na-OPA-Systemen, über den gesamten pH_c -Bereich deckungsgleich. Die geringe Erniedrigung der Eu(III) Sorption bei $\text{pH}_c \sim 9 - 10$ in Na-OPA-System, die durch geringe Carbonatkonzentration erklärbar ist, wird im CaCl_2 -System nicht beobachtet. Grund dafür könnte in der geringeren Carbonatlöslichkeit und Ausfällung von Calcit in den Ca-haltigen Systemen sein.

Analog den Untersuchungen in NaCl Lösung kann für das CaCl_2 System der Illit als primär dominierende Tonfraktion im OPA bestätigt werden.

4. Ergebnisse

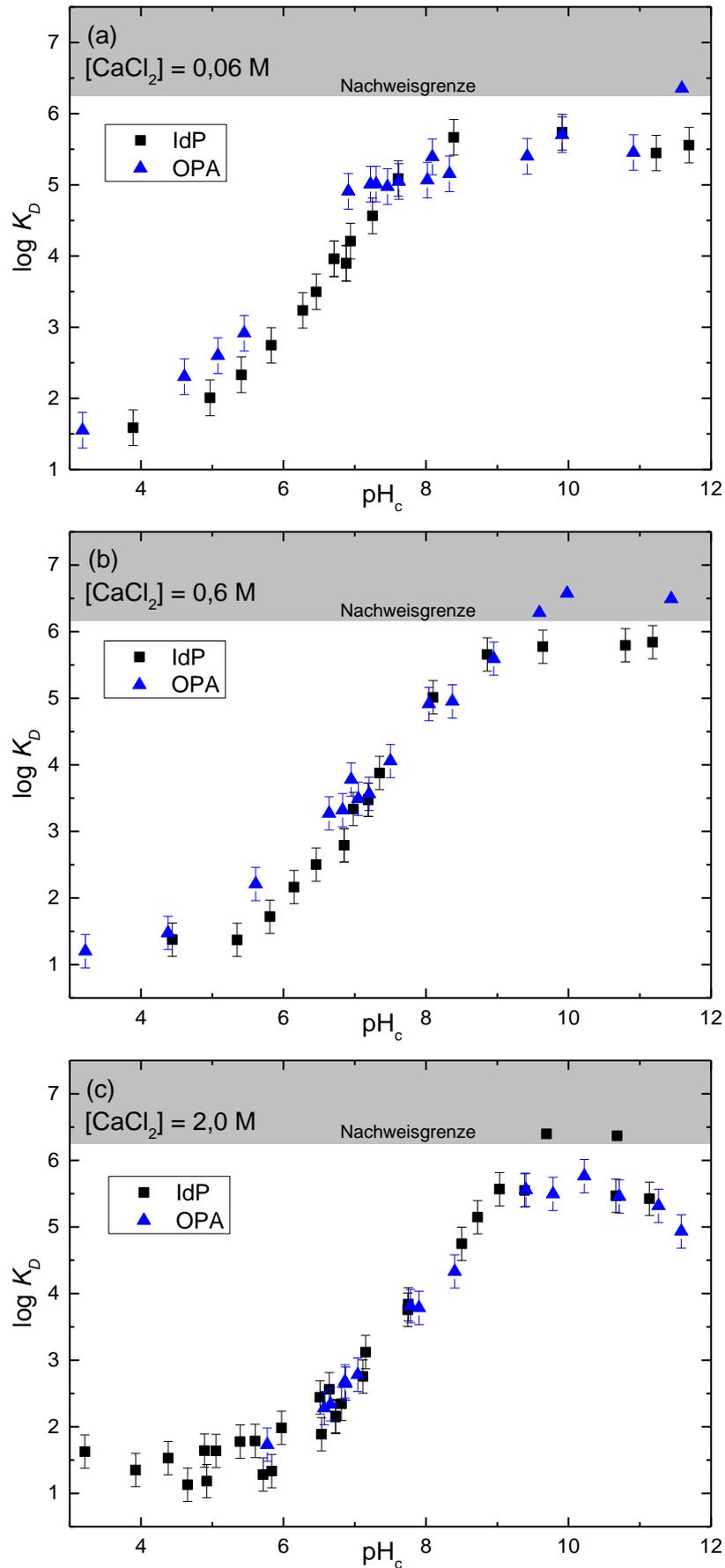


Abb. 65: *Eu(III)* Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7}\text{ M}$) an IdP und OPA-Tonfraktion ($S:L = 2\text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in $CaCl_2$ (0,06, 0,60 und 2,00 M).

5. Zusammenfassung

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse für die verschiedenen untersuchten Einzelsysteme kurz und prägnant zusammengefasst. Danach erfolgt eine kurze übergreifende Diskussion zu den Erkenntnissen bezüglich des Sorptionsverhaltens in allen behandelten Actinid/Lanthanid-Tonsystemen.

- Na-Np(V)-IfM: Es wird keine bzw. eine nicht signifikante Sorption durch Kationenaustausch beobachtet. Die Sorptionskante beginnt bei $\text{pH}_c > 8$, quasi quantitative Rückhaltung wird bei $\text{pH}_c > 10$ erreicht. Die Salinität zeigt keinen Einfluss auf die experimentellen Sorptionsdaten und es findet sich kein Hinweis auf eine oberflächeninduzierte Np(V) Reduktion unter den experimentellen Randbedingungen. Das 2SPNE SC/CE Modell ist in der Lage, die experimentellen Daten zu beschreiben.
- Na-U(VI)-KGa: Auch hier wird keine bzw. keine signifikante Sorption durch Kationenaustausch beobachtet. Die Sorptionskante beginnt bei $\text{pH}_c = 4$, quasi quantitative Rückhaltung wird ab $\text{pH}_c = 7$ erreicht. Die Salinität zeigt keinen Einfluss auf die experimentellen Sorptionsdaten. Das 2SPNE SC/CE Modell ist in der Lage, die experimentellen Daten zu beschreiben.
- Na-U(VI)-IdP: Ein minimaler Kationenaustausch wird beobachtet. Die Sorptionskante beginnt bei $\text{pH}_c = 4$, quasi quantitative Rückhaltung wird ab $\text{pH}_c = 7$ erreicht. Bei höheren Ionenstärken wird der Kationenaustausch komplett unterdrückt, die inner-sphere-Sorption bleibt unbeeinflusst. Das 2SPNE SC/CE Modell ist in der Lage, die experimentellen Daten bis $\text{pH}_c = 7$ zu beschreiben. Für hohe $\text{pH}_c (> 8)$ wird vom Modell eine Ionenstärkeabhängigkeit vorhergesagt, die nicht in den Experimenten beobachtet wird. Durch Einführung einer zusätzlichen inner-sphere-Sorptionsspezies ($\text{SO-UO}_2\text{Cl}(\text{OH})_2^{2-}$) lassen sich die experimentellen Daten für alle Ionenstärken recht gut beschreiben.
- Mg- und Ca-U(VI)-IdP: Die Sorptionskante beginnt bei $\text{pH}_c = 4$, quasi quantitative Rückhaltung wird ab $\text{pH}_c = 7$ erreicht. Kein Unterschied der experimentellen Daten in MgCl_2 und CaCl_2 . Die Salinität zeigt keinen Einfluss auf die inner-sphere-Sorption. Das 2SPNE SC/CE Modell ist in der Lage, die experimentellen Daten bis $\text{pH}_c = 8$ zu beschreiben. Für hohe $\text{pH}_c (> 8)$ wird eine Ionenstärkeabhängigkeit vom Modell vorhergesagt, die nicht mit den Experimenten vereinbar ist. Durch Einführung einer zusätzlichen inner-sphere-Sorptionsspezies ($\text{SO-UO}_2\text{Cl}(\text{OH})_2^{2-}$) lassen sich die experimentellen Daten für alle Ionenstärken recht gut beschreiben.
- Na-Eu(III)-Ton (Illit und Montmorillonit): Bei niedrigen Ionenstärken wird ein deutlicher Kationenaustausch beobachtet. Die Sorptionskante beginnt bei $\text{pH}_c \sim 5$, quasi quantitative Rückhaltung wird ab $\text{pH}_c \sim 7$ erreicht. Eine höhere Salinität unterdrückt den Kationenaustausch und durch verstärktes Agglomerationsverhalten wird die Sorption gegenüber den verdünnten Lösungen reduziert. Ab $\text{pH}_c > 8$ wird

5. Zusammenfassung

kein Effekt der Ionenstärke auf die Eu(III) Sorption beobachtet. Das 2SPNE SC/CE Modell ist in der Lage, die experimentellen Daten zu beschreiben.

- Ca-Eu(III)-Ton (Illit und Montmorillonit) und Mg-Eu(III)-Illit: Es wird kein bzw. kein signifikanter Kationenaustausch auch bei der niedrigsten Konzentration von 0,06 M CaCl_2 beobachtet. Die Sorptionskante beginnt bei $\text{pH}_c \sim 5$, quasi quantitative Rückhaltung wird ab $\text{pH}_c \sim 7$ erreicht. Kein Unterschied der experimentellen Daten in MgCl_2 und CaCl_2 . Eine Erhöhung der Ionenstärke erniedrigt die Sorptionskante durch (weitere) Agglomeration minimal. Die experimentellen Daten ab $\text{pH}_c > 8$ werden durch die Ionenstärke nicht beeinflusst. Das 2SPNE SC/CE Modell ist in der Lage, die experimentellen Daten zu beschreiben.
- Na-Cm(III)-Ton (Illit und Montmorillonit) und Ca-Cm(III)-Montmorillonit: Insgesamt vier Cm(III) inner-sphere-Sorptionspezies werden bei den TRLFS-Untersuchungen beobachtet. Drei sind in früheren Arbeiten bereits beschrieben [191], die "4. Spezies" ist mit großer Wahrscheinlichkeit eine gemischte Ton/Curium/Silikat/Hydroxid-Oberflächenspezies [195]. Die Ionenstärke und die Wahl des Hintergrundelektrolyten haben keinen Einfluss auf die Stöchiometrie der sich bildenden Cm(III) Oberflächenkomplexe.

Zusammenfassend zeigt sich für alle untersuchten Systeme im endlagerrelevanten pH_c -Bereich auch bei hohen Ionenstärken und unabhängig von der Wahl des Hintergrundelektrolyten für drei- und sechswertige Actiniden und deren analogen Lanthaniden eine hohe Rückhaltung (Sorption) an den verwendeten Tonmineralien. Für fünfwertiges Neptunium tritt quasi-quantitative Rückhaltung erst bei hohem $\text{pH}_c (> 11)$ auf. Exemplarisch zeigt Abbildung 66 die Systematik der in dieser Arbeit untersuchten Actiniden- bzw. Lanthanidensorption an Tonmineralien. In verdünnter NaCl (0,09 M) ist bereits bei niedrigen pH_c -Werten eine deutliche Sorption der drei- und sechswertigen An/Ln zu beobachten, wohingegen die Bildung von Oberflächenspezies für das Np(V) Actinyl-Ion erst ab einem $\text{pH}_c > 8$ beginnt (Abb. 66 (a)). Dass die effektive Ladung in Korrelation zur Hydrolyse/Sorption steht, wird in Abbildung 66 (b) deutlich. Durch die erhöhte Ionenstärke wird die inner-sphere-Komplexierung über den gesamten pH_c -Bereich zum dominierenden Sorptionsmechanismus (Kationenaustausch vollständig unterdrückt), sodass für das Kation mit der höchsten effektiven Ladung ($\text{U(VI)} +3,3 > \text{Eu(III)} +3,0 > \text{Np(V)} +2,3$) die Sorption bereits bei niedrigen pH_c -Werten beginnt.

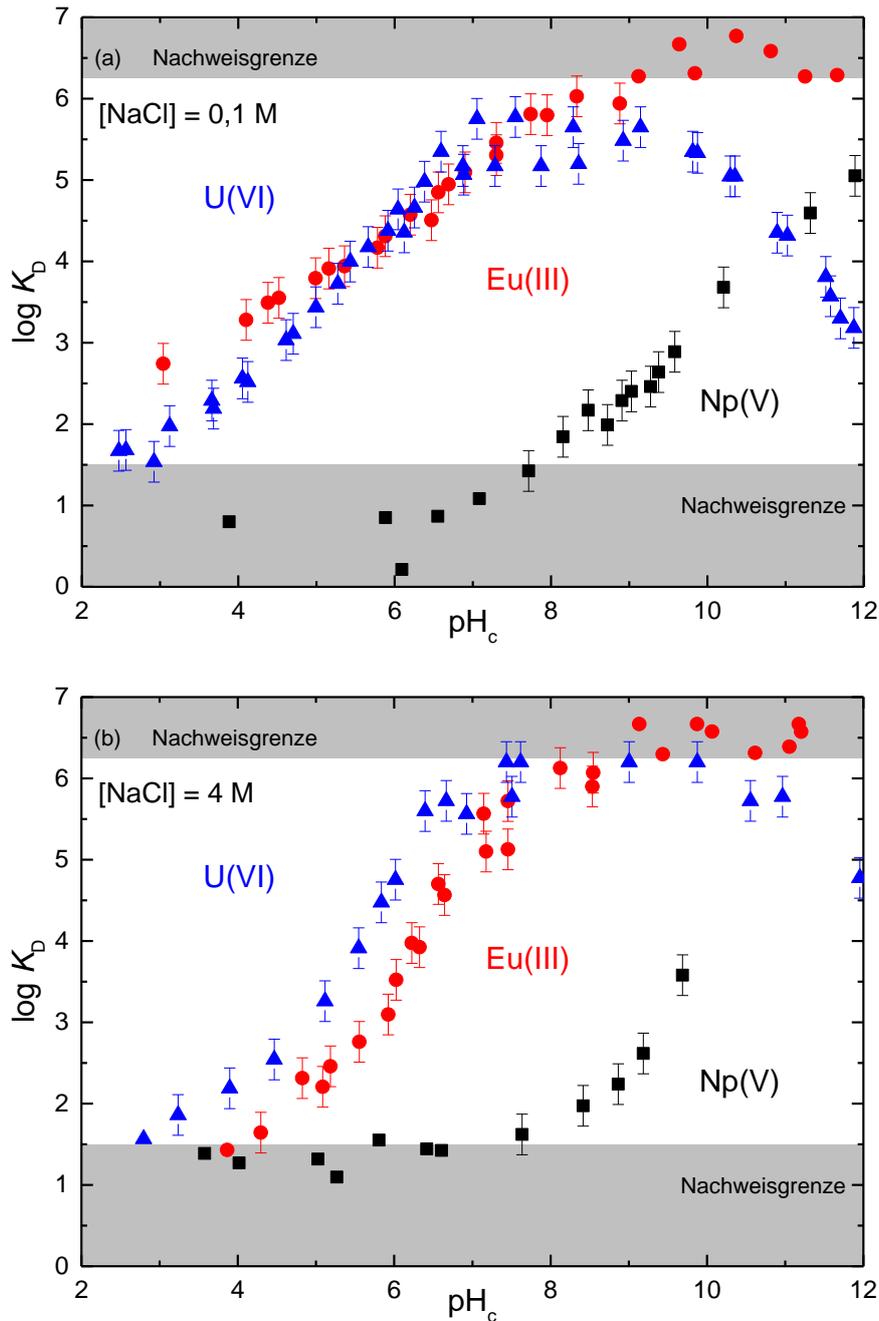


Abb. 66: $U(\text{VI})$ ($4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$), $\text{Eu}(\text{III})$ ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) Sorption an IdP und $\text{Np}(\text{V})$ ($3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) an IfM ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in NaCl ((a) 0,1 M und (b) 4 M).

Abweichungen zwischen den Rechnungen des 2SPNE SC/CE Modells und den experimentellen Daten wurden zum einen bei erhöhter Ionenstärke für den mittleren pH_c -Bereich beobachtet, des Weiteren beschreibt das Modell für hohe pH_c ($> \sim 9$) eine Ionenstärkeabhängigkeit, die nicht mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Mögliche Erklärungen und Lösungsvorschläge wurden hierfür in dieser Arbeit in den jeweiligen Kapiteln diskutiert. Die durch erhöhte Ionenstärke induzierte Agglomeration der Tonpartikel führt zu einer verminderten Anzahl zur Verfügung stehender Sorptionsplätze, weshalb Rechnungen des Modells die experimentellen Daten in diesem pH_c -Bereich (5 - 8)

5. Zusammenfassung

überschätzen. Die vom 2SPNE SC/CE Modell beschriebene Ionenstärkeabhängigkeit der quasi quantitativen Rückhaltung ließe sich mit Hilfe einer weiteren gemischten $\equiv\text{SO}-\text{AnCl}_x(\text{OH})_y^z$ -Sorptionsspezies beschreiben.

Trotz kleinerer Abweichungen lässt sich zusammenfassen, dass sich die experimentell beobachtete Rückhaltung der untersuchten Actiniden und Lanthaniden an den untersuchten Tonmineralien mit dem vereinfachten nicht-elektrostatischen Ansatz des 2SPNE SC/CE Modells bis hin zu hoher Salinität gut beschreiben lässt.

6. Literaturverzeichnis

1. Bundesrepublik Deutschland: Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz). AtG. Ausfertigungsdatum: 23.12.1959. Vollzitat: „Atomgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 15. Juli 1985 (BGBl. I S. 1565), das durch Artikel 1 des Gesetzes vom 31. Juli 2011 (BGBl. I S. 1704) geändert worden ist.“ <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/atg/gesamt.pdf>
Stand 19.8.15
2. http://www.bfs.de/DE/themen/ne/abfaelle/prognosen/prognosen_node.html
Stand 19.8.15
3. Röhlig K.-J., Geckeis H. & Mengel K. (2012) Endlagerung radioaktiver Abfälle. Teil 1 von 3. *Chem. unserer Zeit* **46**, 140-149.
4. <http://ais.badische-zeitung.de/piece/02/ff/90/7d/50303101.jpg>
Stand 19.8.15
5. Committee on Radioactive Waste Management: Managing Our Radioactive Waste Safely - CoRWM's recommendations to Government (2006) CoRWM Doc 700,
https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/294118/700_-_CoRWM_July_2006_Recommendations_to_Government_pdf.pdf
Stand 19.8.15
6. Auswahlverfahren für Endlagerstandorte: Empfehlungen des AkEnd – Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte. Dezember 2002
7. <http://www.bfs.de/DE/themen/ne/endlager/konrad/konrad.html>
Stand 19.8.15
8. Nagra (2002) Project opalinus clay: safety report. Demonstration of disposal feasibility (Entsorgungsnachweis) for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste. Nagra Technical Report NTB 02-05, Nagra, Wetingen, Switzerland.
9. Bonin B. (1998) Deep geological disposal in argillaceous formations: studies at the Tournemire site. *J. Contam. Hydrol.* **35**, 315-330.
10. Andra (2001) Référentiel géologique du site de Meusel Haute Marne. Rapp. A RP ADS 99-005 de l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs. Châtenay-Malabry, France.

6. Literaturverzeichnis

11. Ondraf (2001) SAFIR 2: safety assessment and feasibility interim report 2. NIROND-2001-06 E. Ondraf, Brussels.
12. Hoth P., Wirth H., Reinhold K., Bräuer V., Krull P. & Feldrappe H. (2007) Untersuchung und Bewertung von Tongesteinsformationen. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, 124 S.
13. Brewitz W. (1980) Zusammenfassender Zwischenbericht, GSF T 114.
14. Frapé S. K. & Fritz P. (1984) Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1617-1627.
15. Fritz P. & Frapé S. K. (1982) Saline Groundwaters in the Canadian shield - A first overview. *Chem. Geol.* **36**, 179-190.
16. Vilks P. (2011) Sorption of Selected Radionuclides on Sedimentary Rocks in Saline Conditions – Literature Review. NWMO TR-2011-12, Atomic Energy of Canada Limited, Toronto, Ontario, Canada.
17. Tan X., Fang M. & Wang X. (2010) Sorption speciation of lanthanides/actinides on minerals by TRLFS, EXAFS and DFT studies: A review. *Molecules* **15**, 8431-8468.
18. Geckeis H., Lützenkirchen J., Polly R., Rabung T. & Schmidt M. (2013) Mineral-Water Interface Reactions of Actinides. *Chem. Rev.* **113**, 1016-1062.
19. Bradbury M. H. & Baeyens B. (1999) Modelling the sorption of Zn and Ni on Camontmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 325-336.
20. Bradbury M. H. & Baeyens B. (2002) Sorption of Eu on Na- and Camontmorillonites: Experimental investigations and modeling with cation exchange and surface complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2325-2334.
21. Bradbury M. H. & Baeyens B. (2009) Sorption modeling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 990-1003.
22. Katz J.J., Seaborg G.T. & Morss L.R. (1986) The Chemistry of the Actinide Elements. 2. Aufl. Amsterdam: Springer Verlag, 990 S.
23. Bünzli J. C. G. & Choppin G. R. (1989) Lanthanides Probe in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, Chapter 7.
24. Lieser K. H. (1980) Einführung in die Kernchemie. 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie, 771 S.

25. Persson I. (2010) Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure Appl. Chem.* **82**, 1901-1917.
26. Choppin G. R. (1983) Solution chemistry of the actinides. *Radiochim. Acta* **32**, 43-54.
27. Choppin G. R. & Rizkalla E. N. (1994) Solution chemistry of actinides and lanthanides, in Handbook on the physics and chemistry rare earths, K. A. a. E. Gschneider, L., Editor. Elsevier Science B. V. p. 559-590.
28. Silva R. J. & Nitsche H. (1995) Actinide environmental chemistry. *Radiochim. Acta* **70/71**, 377-396.
29. Guillaumont R., Fanghänel T., Neck V., Fuger J., Palmer D. A., Grenthe I. & Rand M. H. (2003) Chemical Thermodynamics Vol. 5. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Amsterdam: Elsevier, 960 S.
30. Kim J. I. (1986) Chemical Behaviour of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems: Handbook on the physics and chemistry of the actinides. Ed. Freeman, A.I, Keller, C., Elsevier Science Publisher.
31. Pashalidis I., Kim J. I., Ashida T. & Grenthe I. (1995) Spectroscopic Study of Hydrolysis of PuO_2^{2+} in Aqueous-Solution. *Radiochim. Acta* **68**, 99-104.
32. Fanghänel T., Neck V. & Kim J. I. (1995) Thermodynamics of Neptunium (V) in concentrated salt solutions: II. Ion interaction (Pitzer) parameters for Np(V) hydrolysis species and carbonate complexes. *Radiochim. Acta* **69**, 169-176.
33. Pashalidis I., Kim J. I., Lierse C. & Sullivan J. C. (1993) The hydrolysis of Pu(VI) and time-dependent polynucleation reactions. *Radiochim. Acta* **61**, 29-34.
34. Rai D., Strickert R. E., Moore D. A. & Ryan J. L. (1983) Hydrolysis constants and solubility of Am(III) Hydroxide. *Radiochim. Acta* **33**, 201-206.
35. Stadler S. & Kim J. I. (1988) Hydrolysis Reactions of Am(III) and Am(V). *Radiochim. Acta* **44/45**, 39-44.
36. Edelstein N., Bucher J. J., Silva R. J. & Nitsche H. (1983) Thermodynamical properties of chemical species in nuclear waste: Report ONWI-399 and LBL-14325, L. B. Laboratory, Editor Berkley.
37. Caceci M. S. & Choppin G. R. (1983) The first hydrolysis constant of uranium(VI). *Radiochim. Acta* **33**, 207-212.
38. Rao V. K., Mahajan G. R. & Natarajan P. R. (1987) Hydrolysis and Carboxylate Complexation of Trivalent Americium. *Inorg. Chim. Acta* **128**, 131-134.

6. Literaturverzeichnis

39. Shalinets A. B. & Stephanov A. V. (1972) Investigation of complex formation of the trivalent Actinide and Lanthanide elements by the method of electromigration. XVII. Hydrolysis, *Sov. Radiochem.* **14**, 290-293.
40. Désiré B., Hussonnois M. & Guillaumont R. (1969) Détermination de la première constante d'hydrolyse de l'americium, du curium, du berkelium et du californium. *Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C* **269**, 448-451.
41. Hubert S., Hussonnois M., Brillard M. & Guillaumont R. (1976) Transplutonium Elements, ed. W. Ed. Müller, Lindner R., Amsterdam.
42. Guillaumont R., Ferreira de Miranda C. & Galin M. C. R. (1969) Détermination de la première constante d'hydrolyse du curium. *Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C* **268**, 140-143.
43. Wimmer H. (1992) Laser-induzierte optische Spektroskopie zur Speziation von f-Elementen in natürlichen aquatischen Systemen, Institut für Radiochemie, Technische Universität München.
44. Wimmer H., Klenze R. & Kim J. I. (1992) A Study of Hydrolysis Reaction of Curium(III) by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy. *Radiochim. Acta* **56**, 79-83.
45. Fanghänel T., Kim J. I., Paviet P., Klenze R. & Hauser W. (1994) Thermodynamics of Radioactive Trace-Elements in Concentrated Electrolyte-Solutions - Hydrolysis of Cm³⁺ in NaCl-Solutions. *Radiochim. Acta* **66/67**, 81-87.
46. Neck V., Fanghänel T. & Kim J. I. (1998) Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, Forschungszentrum Karlsruhe; Technik und Umwelt, W. B. F. 6110, Editor.
47. Choppin G. R. (2006) Actinide speciation in aquatic systems. *Mar. Chem.* **99**, 83-92.
48. Choppin G. R. & Wong P. J. (1998) The chemistry of actinide behavior in marine systems. *Aquat. Geochem.* **4**, 77-101.
49. Grenthe I., Fuger J., Konings R. J. M., Lemire R. J. Muller A. B., Nguyen-Trung C. & Wanner H. (1992) Chemical Thermodynamics Vol. 1. Chemical Thermodynamics of Uranium. Amsterdam: Elsevier, 735 S.
50. Langmuir D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 547-569.

51. Schmeide K., Sachs S., Bubner M., Reich T., Heise K. H. & Bernhard G. (2003) Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorg. Chim. Acta* **351**, 133-140.
52. Carnall W. T. & Rajnak (1975) Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. II. Cm³⁺. *J. Chem. Phys.* **63**, 3510-3514.
53. Beitz J. V., Jursich G. & Sullivan J. C. (1989) Fluorescence Studies of Am³⁺ in aqueous solution. Hrsg. Silber H. B., Morss L. R. & Delony L. E. Lausanne: Elsevier Sequoia, 301 S.
54. Nugent L. J., Baybarz R. D. & Burnett J. L. (1969) Electron-transfer spectra and the II-III oxidation potentials of some lanthanide and actinide halides in solution. *J. Phys. Chem.* **73**, 1177-1178.
55. Carnall W. T., Beitz J. V. & Crosswhite H. (1984) Electron energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. III. Bk³⁺. *J. Chem. Phys.* **80**, 2301-2308.
56. Beitz J. V., Wester D. W. & Williams (1983) 5f state interaction with inner coordination sphere ligands: Es³⁺ ion fluorescence in aqueous and organic phases. 16th Rare Earth Research Conference. Chemistry Division Argonne National Laboratory: Tallahassee, Florida, 14 S.
57. Beitz J. V. & Hessler J. P. (1981) Oxidation state specific detection of transuranic ions in solution. *Nucl. Technol.* **51**, 169-177.
58. Beitz J. V. (1994) f-state luminescence of trivalent lanthanide and actinide ions in solution. *J. Alloy. Compd.* **207**, 41-50.
59. Crosswhite H. M., Crosswhite H., Carnall W. T. & Paszek A. P. (1980) Spectrum analysis of U³⁺:LaCl₃. *J. Chem. Phys.* **72**, 5103-5117.
60. Runde W. (1993) Zum chemischen Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in saline NaCl-Lösungen. Dissertation, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, Technische Universität, München, 227 S.
61. Beitz J. V., Bowers D. L., Doxtader M. M., Maroni V. A. & Reed D. T. (1988) Detection and Speciation of Trans-Uranium Elements in Synthetic Groundwater Via Pulsed-Laser Excitation. *Radiochim. Acta* **44/45**, 87-93.
62. Fanghänel T., Kim J. I., Klenze R. & Kato Y. (1995) Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl₂ solutions. *J. Alloy Compd.* **225**, 308-311.

6. Literaturverzeichnis

63. Kimura T. & Choppin G. R. (1994) Luminescence Study on Determination of the Hydration Number of Cm(III). *J. Alloy Compd.* **213**, 313-317.
64. Kimura T., Choppin G. R., Kato Y. & Yoshida Z. (1996) Determination of the hydration number of Cm(III) in various aqueous solutions. *Radiochim. Acta* **72**, 61-64.
65. Fanghänel T., Weger H. T., Konnecke T., Neck V., Paviet-Hartmann P., Steinle E. & Kim J. I. (1998) Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl). *Radiochim. Acta* **82**, 47-53.
66. Wimmer H., Kim J. I. & Klenze R. (1992) A Direct Speciation of Cm(III) in Natural Aquatic Systems by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). *Radiochim. Acta* **58/59**, 165-171.
67. Paviet P., Fanghänel T., Klenze R. & Kim J. I. (1996) Thermodynamics of curium(III) in concentrated electrolyte solutions: Formation of sulfate complexes in NaCl/Na₂SO₄ solutions. *Radiochim. Acta* **74**, 99-103.
68. Wang X. K., Rabung T., Geckeis H., Panak P. J., Klenze R. & Fanghänel T. (2004) Effect of humic acid on the sorption of Cm(III) onto gamma-Al₂O₃ studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* **92**, 691-695.
69. Buckau G., Kim J. I., Klenze R., Rhee D. S. & Wimmer H. (1992) Comparative Spectroscopic Study of the Fulvate Complexation of trivalent Transuranium Ions. *Radiochim. Acta* **57**, 105-111.
70. Kim J. I., Wimmer H. & Klenze R. (1991) A Study of Curium(III) Humate Complexation by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). *Radiochim. Acta* **54**, 35-41.
71. Kim J. I., Rhee D. S., Wimmer H., Buckau G. & Klenze R. (1993) Complexation of trivalent actinide ions (Am³⁺, Cm³⁺) with humic acid: A comparison of different experimental methods. *Radiochim. Acta* **62**, 35-43.
72. Stumpf T., Bauer A., Coppin F., Fanghänel T. & Kim J. I. (2002) Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite. *Radiochim. Acta* **90**, 345-349.
73. Stumpf T., Bauer A., Coppin F. & Kim J. I. (2001) Time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the sorption of Cm(III) onto smectite and kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3691-3694.

74. Takahashi Y., Kimura T., Kato Y., Minai Y. & Tominaga (1998) Characterization of Eu(III) Species Sorbed on Silica and Montmorillonite by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. *Radiochim. Acta* **82**, 227-232.
75. Chung K. H., Klenze R., Park K. K., Paviet-Hartmann P. & Kim J. I. (1998) A Study of Surface Sorption Process of Cm(III) on Silica by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (I). *Radiochim. Acta* **82**, 215-219.
76. Carnall W. T. & Crosswhite H. M. (1985) Optical spectra and electronic Structure of actinide ions in compounds and in solution. R. A. 84-90, Editor, Argonne National Laboratory.
77. Carnall W. T., Goodman G. L., Rajnak K. & Rana R. S. (1988) A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. R. A. 88-8, Editor, Argonne National Laboratory.
78. Beitz J. V. (1991) Laser induced fluorescence studies of Cm³⁺ Complexes in solution. *Radiochim. Acta* **52/53**, 35-39.
79. Beitz J. V. (1994) Similarities and differences in trivalent lanthanide- and actinide-ion solution. Absorption spectra and luminescence studies, Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth, K. A. Gschneider, *et al.*, Editors, Elsevier Science 159-195.
80. Kim J. I., Klenze R. & Wimmer H. (1991) Fluorescence Spectroscopy of Curium(III) and Application. *Eur. J. Sol. State Inor.* **28**, 347-356.
81. Lindquist-Reis P., Walther C., Klenze R., Eichhöfer A. & Fanghänel T. (2006) Large Ground-State and Excited-State Crystal Field Splitting of 8-fold-Coordinate Cm³⁺ in [Y(H₂O)₈]Cl₃·15-crown-5. *J. Phys. Chem. B* **110**, 5279-5285.
82. Bergaya F., Theng B. K. G. & Lagaly G. (2006) Handbook of Clay Science. 1. Aufl. Amsterdam: Elsevier Ltd., 1246 S.
83. Füchtbauer H., Heling D., Müller G., Richter D. K. Schmincke H.-U., Schneider H.-J., Valetton I., Walther H. W. & Wolf M. (1988) Sedimente und Sedimentgesteine. 4. Aufl. Sediment-Petrologie Teil II, Hrsg. Füchtbauer H. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1141 S.
84. Scheffer F., n. b. von, Blume H.-P., Brümmer G., Schwertmann U., Horn R., Kögel-Knaber I., Stahr K., Auerswald K., Beyer L., Hartmann A., Litz N., Scheinost A., Stanjek H., Welp G. & Wilke B.-M. (2002) Lehrbuch der Bodenkunde. 15. Aufl. Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag, 491 S.

6. Literaturverzeichnis

85. Sparks D. L. (2003) Environmental soil chemistry. 2. Aufl. Amsterdam, Boston, London, New York, Academic Press, 352 S.
86. <https://www.mineralienatlas.de/viewF.php?param=1081415968.gif>
Stand 19.8.15
87. <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b3/Mica-MO-sheet-a-b-plane.gif>
Stand 19.8.15
88. Grim R. E. (1968) Clay Mineralogy. 2. Aufl. International Series in the Earth and planetary Sciences, Hrsg. Emery K. O., Engel A. E., Krauskopf K., Murray B. and Siever R. New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney, McGra-Hill Book Company, 596 S.
89. Jasmund K. & Lagaly G. Hrsg. (1993) Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. 1. Aufl. Steinkopff Verlag: Darmstadt, 490 S.
90. Olson C. G., Thompson M. L. & Wilson M. A. (2000) Soil Mineralogy. Phyllosilicates. Handbook of soil science. Hrsg. Sumner M. E. CRC Press: Boca Raton, London, New York, Washington D. C., 77-123.
91. Mason B. & Moore C. B. (1985) Grundzüge der Geochemie. 1. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 340 S.
92. Clausen L., Fabriciu I. & Madsen L. (2001) Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite and α -alumina. *J. Environ. Qual.* **30**, 846-857.
93. Arnold T., Zorn T., Bernhard G. & Nitsche H. (1998) Sorption of uranium (VI) onto phyllite. *Chem. Geol.* **151**, 129-141.
94. Cappellen v. P., Charlet L., Stumm W. & Wersin P. (1993) A surface Complexation Model of the Carbonate Mineral-Aqueous Solution Interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3505-3518.
95. Porkrovsky O. S., Mielczarski J. A., Barres O. & Schott J. (2000) Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. *Langmuir* **16**, 2677-2688.
96. Porkrovsky O. S. & Schott J. (2002) Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 426-432.
97. Geffroy C., Foissy A., Persello J. & Cabane B. (1999) Surface complexation of calcite by carboxylates in water. *J. Colloid Interf. Sci.* **211**, 45-53.

98. Fenter P., Geissbühler P., DiMasi E., Srajer G., Sorensen L. B. & Sturchio N. C. (2000) Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1221-1228.
99. Stipp S. L. S. (1999) Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3121-3131.
100. McBride M. (1994) Environmental chemistry of soils. 1. Aufl. Oxford, New York, Toronto: Oxford University Press, Inc., 406 S.
101. Schulten H.-R. & Schnitzer M. (1993) A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* **80**, 29-30.
102. Sposito G. (1989) The chemistry of soils. 1. Aufl. New York, Oxford: Oxford University Press, Inc, 277 S.
103. Manceau A., Marcus M. A. & Tamura N. (2003) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Hrsg. Fenter P. A., Rivers M. L., Sturchio N. C. & Sutton S. R. Mineralogical Society of America: Washington, 341-427.
104. Sposito G., Skipper N. T., Sutton R., Park S. H., Soper A. K. & Greathouse J. A. (1999) Surface geochemistry of the clay minerals. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **96**, 3358-3364.
105. Gaines G. L. J. & Thomas H. C. (1953) Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* **21**, 714-718.
106. Bradbury M. H. & Baeyens B. (2005) Experimental and Modelling Investigations on Na-illite: Acid-Base Behaviour and the Sorption of Strontium, Nickel, Europium and Uranyl. Paul Scherrer Institut, 05-02, Villigen, 73 S.
107. Davis J. A. & Kent D. B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. Mineral-water interface geochemistry. Hrsg. Hochella M. F. J. & White A. F. Mineralogical Society of America: Washington, 177-260.
108. Sposito G. (1984) Surface chemistry of soils. New York, Oxford: Oxford University Press, 234 S.
109. Heidmann I., Christl I., Leu C. & Kretzschmar R. (2005) Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling. *J. Colloid Interf. Sci.* **282**, 270-282.

6. Literaturverzeichnis

110. Korichi S. & Bensmaili A. (2009) Sorption of uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modeling. *J. Hazard. Mater.* **169**, 780-793.
111. Sposito G. (1998) Bodenchemie. 1. Aufl. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 230 S.
112. Lauber M., Baeyens B. & Bradbury M. H. (2000) 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, 78 S.
113. Bradbury M. H. & Fernandes M. M. (2013) Personal Communication.
114. Helmholtz H. v. (1879) Studium über elektrische Grenzschichten. *Ann. Phys.* **243**, 337-382.
115. Chapman D. L. (1913) A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.* **25**, 475-481.
116. Gouy M. (1910) Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* **9**, 457-468.
117. Stern-Hamburg O. (1924) Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht. *Z. Elektrochem.* **30**, 508-515.
118. Michov B. (1995) Elektrophorese - Theorie und Praxis. 1. Aufl. Berlin: de Gruyter, 405 S.
119. Hohl H. & Stumm W. (1976) Interaction of Pb^{2+} with hydrous gamma- Al_2O_3 . *J. Colloid Interf. Sci.* **55**, 281-288.
120. Stumm W. (1992) Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. 1. Aufl. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 428 S.
121. Stumm W. & Morgan J. J. (1996) Aquatic chemistry - chemical equilibria and rates in natural waters. 3. Aufl. Hrsg. Schnoor J. L. & Zehnder A. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1022 S.
122. Davis J. A., James R. O. & Leckie J. O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interf. Sci.* **63**, 480-499.
123. Yates D. E., Levine S. & Healy T. W. (1974) Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *J. Chem. Soc. Farad. T. 1* **70**, 1807-1818.
124. Gilles M. (1998) Sorptionsverhalten organo-mineralischer Bodenbestandteile gegenüber umweltrelevanten Radionukliden. Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften und Geographie, Universität Hannover, 150 S.

125. Dzombak D. A. & Morel F. M. M. (1990) Surface Complexation Modeling - Hydrous Ferric Oxide. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc. 393 S.
126. Bradbury M. H., Baeyens B., Geckeis H. & Rabung T. (2005) Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 2: Surface complexation modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5403-5412.
127. Bradbury M. H. & Baeyens B. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part 2: Modelling. *J. Contam. Hydrol.* **27**, 223-248.
128. Bradbury M. H. & Baeyens B. (1995) A Quantitative Mechanistic Description of Ni, Zn and Ca Sorption on Na-Montmorillonite. Part III: Modelling. NTB 95-06, Wettingen, Schweiz, 75 S.
129. <http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>
Stand 19.8.15
130. Reinholdt M., Miehé-Brendlé J., Delmotte L., Tuilier M.-H., le Dred R., Cortès R. & Flank A.-M. (2001) Fluorine Route Synthesis of Montmorillonites Containing Mg or Zn and Characterization by XRD, Thermal Analysis, MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy. *Eur. J. Inorg. Chem.* **11**, 2831-2841.
131. Soltermann D., Fernandes M. M., Baeyens B., Dähn R., Miehé-Brendlé J., Wehrli B. & Bradbury M. H. (2013) Fe(II) Sorption on a Synthetic Montmorillonite. A Combined Macroscopic and Spectroscopic Study. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 6978-6986.
132. Day P. R. (1965) Particle fractionation and particle-size analysis. Methods of soil analysis, Part 1, 545-567.
133. Baeyens B. & Bradbury M. H. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *J. Contam. Hydrol.* **27**, 199-222.
134. Poinssot C., Baeyens B. & Bradbury M. H. (1999) Experimental studies of Cs, Sr, Ni, and Eu sorption on Na-illite and the modeling of Cs sorption. PSI-Bericht 99-06, 61 S.
135. Klinkenberg M., Dohrmann R. & Siegesmund S. (2008) Laboratory Testing of Opalinus Clay (LT) Experiment: Comparison of Opalinus Clay and Callovo-Oxfordian clay-stone with respect to mechanical strength and carbonate microfabric. Technical Report 2008-03, 61 S.

6. Literaturverzeichnis

136. Altmaier M., Metz V., Neck V., Müller R. & Fanghänel T. (2003) Solid-liquid equilibria of $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ and $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H₂O at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3595-3601.
137. Altmaier M., Neck V. & Fanghänel T. (2008) Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl₂ solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes. *Radiochim. Acta* **96**, 541-550.
138. Ruff C. (2013) Spektroskopische und thermodynamische Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit hydrophilen Bis-Triazinylpyridin. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 174 S.
139. http://www.perkinelmer.cl/download/life_science/007204_02_BRO.pdf
Stand 19.8.15
140. http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-73235BRO_Quantulus.pdf
Stand 19.8.15
141. Skoog D. & Leary J. (1996) Instrumentelle Analytik. Grundlagen, Geräte, Anwendung. 1. Aufl. Berlin: Springer Verlag, 900 S.
142. Trojanowicz M. (2000) *Flow Injection Analysis: Instrumentation and Applications*. 1. Aufl. Singapore: World Scientific, 481 S.
143. Allmann R. (2003) *Röntgenpulverdiffraktometrie*. 2. Aufl. Berlin: Springer Verlag, 278 S.
144. Laue M. v. (1912) Sitzungsber. D. Bayr. Ak. D. Wiss., Math.-phys. Klasse, 363-373.
145. Bragg W. H. & Bragg W. L. (1913) The Reflection of X-rays by Crystals. *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.* **605**, 428-438.
146. Debye P. & Scherrer P. (1916) Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. *Ges. Wiss. Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. 1-15.
147. Debye P. & Scherrer P. (1916) Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. II. *Ges. Wiss. Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. 16-26.
148. Flegler S. L., Heckman J. W. & Klomparens K. L. (1995) Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen. 1. Aufl. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 279 S.
149. Schwedt G. (2008) Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 542 S.

150. Tertian R. & Claisse F. (1982) Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis. 1. Aufl. London: Heyden & Son, 385 S.
151. Mulisch M. & Welsch U. (2010) Romeis Mikroskopische Technik. 18. Aufl. Heidelberg: Springer Verlag, 32 S.
152. Brunauer S., Emmett P. H. & Teller E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319.
153. Pearson F. J., Arcos D., Bath A., Boisson J.-Y., Fernández A. M., Gaebler H. E., Gaucher E., Gautschi A., Griffault L., Hernan P. & Waber H. N. (2003) Geochemistry of water in the Opalinus Clay formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Synthesis Report. Bern, Switzerland, Berichte des Bundesamtes für Geologie und Wasser – Serie Geologie, Nr. 5.
154. Fernández A. M., Turrero M. J. & Rivas P. (2001) Analysis of squeezed pore waters as a function of the applied pressure in Opalinus Clay (Switzerland). Cidu R. (Ed.): Water-Rock Interaction: Proc. 10th Internat. Symp. Water-Rock Interaction – WRI-10, Villasimius, Italy, Balkema, Lisse, The Netherlands, 1323-1326.
155. Blanc P., Gaucher E., Sanjuan B., Crouzet C. & Griffault L. (2001) Testing a clay/porewater interaction model through a laboratory experiment. Cidu, R. (Ed.): Water-Rock Interaction: Proc. 10th Internat. Symp. on Water-Rock Interaction - WRI-10, Villasimius, Italy, Balkema, Lisse, The Netherlands, p. 243-246.
156. Steudel A., Weidler P., Schuhmann R. & Emmerich K. (2009) Cation exchange reactions of vermiculite with Cu-triethylenetetramine as affected by mechanical and chemical pretreatment. *Clay. Clay Miner.* **57**, 486-493.
157. Davies C.W. (1962). Ion Association. Butterworths, London, 190 S.
158. Debye P. & Hückel E. (1923) The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Phys. Z.* **24**, 185–206.
159. Pitzer K. S. (1991) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. Chap. 3, CRC Press, Boca Raton, Florida, 75-153.
160. Harvie C. E. & Weare J. H. (1980) The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentrations at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 981-997.

6. Literaturverzeichnis

161. Harvie C. E., Møller N. & Weare J. H. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high concentrations at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 723-751.
162. Ciavatta L. (1980) The Specific Interaction Theory in Evaluation Ionic Equilibria. *Ann. Chim.* **70**, 551-567.
163. Grenthe I., Mompean F., Spahiu K. & Wanner H. (2013) Guidelines for the extrapolation to zero ionic strength. Nuclear Energy Agency, OECD, 78 S.
164. Parkhurst D. L. & Appelo C. A. J. (1999) User's Guide to PHREEQC (version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep.*, 99-4259.
165. <https://www.thereda.de/de>
Stand 19.8.15
166. Bradbury M. H. & Baeyens B. (2009) Sorption modeling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 1004-1013.
167. Bradbury M. H. & Baeyens B. (2006) Modelling sorption data for the actinides Am(III), Np(V) and Pa(V) on montmorillonite. *Radiochim. Acta* **94**, 619-625.
168. Dierking S., Amayri S. & Reich T. (2008) Actinide Sorption Studies Using the Isotopes ²³⁷Np and ²³⁹Np. *J. Nucl. Sci. Technol.* **6**, 133-137.
169. Schmeide K. & Bernhard G. (2010) Sorption of Np(V) and Np(IV) onto kaolinite: Effects of pH, ionic strength, carbonate and humic acid. *Appl. Geochem.* **25**, 1238-1247.
170. Li P., Liu Z., Lin J., Ma F., Shi Q., Guo Z. & Wu W. (2014) A method for ²³⁷Np determination with LSC in the experiment of neptunium sorption onto bentonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **299**, 1973-1978.
171. Gorgeon L. (1994) Contribution à la Modélisation Physico-Chimique de la Retention de Radioéléments à Vie Longue par des Matériaux Argileux. Dissertation, Université Paris 6.

172. Bradbury M. H. & Baeyens B. (2005) 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 875-892.
173. Marsac R., Banik N., Lützenkirche J., Marquardt C., Dardenne K., Schild D., Rothe J., Diascorn A., Kupcik T., Schäfer T. & Geckeis H. (2015) Neptunium redox speciation at the illite surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **152**, 39-51.
174. Ames L. L., McGarrah J. E. & Walker B. A. (1983) Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite, and phlogopite. *Clay. Clay Miner.* **31**, 343-351.
175. Kohler M., Curtis G. P., Kent D. B. & Davis J. A. (1996) Experimental investigations and modeling of uranium(VI) transport under variable chemical conditions. *Water Resour. Res.* **32**, 3539-3551.
176. Pabalan R. T., Turner D., Bertetti F. P. & Prikryl J. D. (1998) Uranium(VI) sorption int selected mineral surfaces. Hrsg. Jenne E. A., Adsorption of Metals by Geomedia, Academic Press, San Diego, 99-130.
177. Sachs S. & Bernhard G. (2008) Sorption of U(VI) onto an artificial humic substance-kaolinite-associate. *Chemosphere* **72**, 1441-1447.
178. Gao L., Yang Z., Shi K., Wang X., Guo Z. & Wu W. (2010) U(VI) sorption on kaolinite: effects of pH, U(VI) concentration and oxyanions. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **284**, 519-526.
179. Barger M. & Koretsky C. M. (2011) The influence of citric acid, EDTA, and fulvic acid on U(VI) sorption onto kaolinite. *Appl. Geochem.* **26**, S158-S161.
180. Tertre E., Castet S., Berger G., Loubet M. & Giffaut E. (2006) Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: Experimental and modeling study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4579-4599.
181. Bradbury M. H. & Baeyens B. (2011) Predictive sorption modeling of Ni(II), Co(II), Eu(III), Th(IV) and U(VI) on MX-8 β bentonite and Opalinus Clay: A bottom-up approach. *Appl. Clay Sci.* **52**, 27-33.
182. Fernandes M. M., Ver N. & Baeyens B. (2015) Predicting the uptake of Cs, Co, Ni, Eu, Th and U on argillaceous rocks using sorption models for illite. *App. Geochem.* **59**, 189-199.

6. Literaturverzeichnis

183. Gao Y., Shao Z. & Xiao Z. (2015) U(VI) sorption on illite: effect of pH, ionic strength, humic acid and temperature. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **303**, 867-876.
184. Fuger J., Parker V. B., Hubbard W. N. & Oetting F. L. (1983) The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds: Part 8. The actinide halides. International Atomic Energy Agency, Vienna, 267 S.
185. Runde W. (2011) Effect of chloride on actinyl(V) and (VI) speciation and solubility: the formation of ternary complexes. 13th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Beijing, China, September, 18-23, 2011, book of abstracts, p. 198.
186. <http://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-UR-14-20667>
Stand 19.8.15
187. Dong W. & Brooks S. (2006) 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. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 4689-4695.
188. Schnurr A., Marsac R., Rabung T., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2015) Sorption of Cm(III) and Eu(III) onto clay minerals under saline conditions: Batch adsorption, laser-fluorescence spectroscopy and modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **151**,192-202.
189. Schnurr A., Marsac R., Rabung T., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2015) Experiment and modeling of Cm(III)/Eu(III) sorption onto clay minerals in saline solutions: Impact of different background electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta (submitted)*.
190. Tombácz E., Nylias T., Libor Z. & Csanaki C. (2004) Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **125**, 206-215.
191. Bradbury M. H. & Baeyens B. (2005) Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4187-4197.
192. Rabung T., Altmaier M., Neck V. & Fanghänel T. (2008) A TRLFS study of Cm(III) hydroxide complexes in alkaline $CaCl_2$ solutions. *Radiochim Acta* **96**, 551-559.

193. Rabung T., Pierret M. C., Bauer A., Geckeis H., Bradbury M. H. & Baeyens B. (2005) Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 1 : Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5393-5402.
194. Geckeis H. & Rabung T. (2008) Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system. *J. Contam. Hydrol.* **102**, 187-195.
195. Huittinen N., Rabung T., Andrieux P., Lehto J. & Geckeis H. (2010) A comparative batch sorption of Eu(III) and Cm(III) on synthetic and natural kaolinite. *Radiochim. Acta* **98**, 613-620.
196. Huittinen N., Rabung T., Schnurr A., Hakanen M., Lehto J. & Geckeis H. (2012) New insight into Cm(III) interaction with kaolinite - Influence of mineral dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **99**, 100-109.
197. Bourg I. C. & Sposito G. (2011) Molecular dynamics simulations of the electrical double layer on smectite surfaces contacting concentrated mixed electrolyte (NaCl-CaCl₂) solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* **360**, 701-715.
198. Bradbury M. H. & Baeyens B. *unpublished data*.
199. Panak P. J., Kim M. A., Klenze R., Kim J. I. & Fanghänel T. (2005) Complexation of Cm(III) with aqueous silic acid. *Radiochim. Acta* **93**, 133-139.
200. Takahashi Y., Murata M. & Kimura T. (2006) Interaction of Eu(III) ion and non-porous silica: irreversible sorption of Eu(III) on silica and hydrolysis of silica promoted by Eu(III). *J. Alloys Compd.* **408-412**, 1246-1251.
201. Stumpf S., Stumpf T., Lützenkirchen J., Walther C. & Fanghänel T. (2008) Immobilization of trivalent actinides by sorption onto quartz and incorporation into siliceous bulk: investigations by TRLFS. *J. Colloid Interf. Sci.* **318**, 5-14.
202. Thury M. (2002) The characteristics of the Opalinus Clay investigated in the Mont Terri underground rock laboratory in Switzerland. *C. R. Physique* **3**, 923-933.
203. Wu T., Amayri S., Drebert J., Van Loon L. R. & Reich T. (2009) Neptunium(V) Sorption and Diffusion in Opalinus Clay. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 6567-6571.
204. Fröhlich D. R., Amayri S., Drebert J. & Reich T. (2012) Influence of temperature and background electrolyte on the sorption of neptunium(V) on Opalinus Clay. *Appl. Clay Sci.* **69**, 43-49.

6. Literaturverzeichnis

205. Joseph C., Stockmann M., Schmeide K., Sachs S., Brendler V. & Bernhard G. (2013) Sorption of U(VI) onto Opalinus Clay: Effects of pH and humic acid. *Appl. Geochem.* **36**, 104-117.
206. Glaus M. A., Baeyens B., Lauber M., Rabung T. & Van Loon L. R. (2005) Influence of water-extractable organic matter from Opalinus Clay on the sorption and speciation of Ni(II), Eu(III) and Th(IV). *Appl. Geochem.* **20**, 443-451.
207. Claret F., Schäfer T., Rabung T., Wolf M., Bauer A. & Buckau G. (2005) Differences in properties and Cm(III) complexation behavior of isolated humic and fulvic acid derived from Opalinus clay and Callovo-Oxfordian argillite. *Appl. Geochem.* **20**, 1158-1168.
208. Schott J., Acker M., Barkleit A., Brendler V., Taut S. & Bernhard G. (2012) The influence of temperature and small organic ligands on the sorption of Eu(III) on Opalinus Clay. *Radiochim. Acta* **100**, 315-324.
209. Hartmann E. (2010) Ln(III)/An(III)- und U(VI)-Sorption an Tonen und natürlichen Tongesteinen. Dissertation, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie, 223 S.

7. Anhang

Abbildung A1 zeigt ein exemplarisches PHREEQC-Inputfile mit dazugehöriger Datenbank aus dem THEREDA Projekt (Abb. A2). Je nach experimentellen Bedingungen werden “surface species“ und “exchange species“ an das zu untersuchende Nuklid angepasst. Mit Hilfe der “solutions“ wird der Hintergrundelektrolyt und pH-Wert definiert.

```

1 phases
2 Fix H+ ; H+ = H+ ; log_k 0
3 SURFACE_MASTER_SPECIES
4 Illite_s Illite_sOH ; Illite_w Illite_wOH ; Illite_wv Illite_wvOH
5 SURFACE_SPECIES
6 Illite_sOH = Illite_sOH ; log_k 0.0
7 Illite_wOH = Illite_wOH ; log_k 0.0
8 Illite_wvOH = Illite_wvOH ; log_k 0.0
9 Illite_sOH +H+ = Illite_sOH2+ ; log_k 4.0 ; Illite_sOH = Illite_sO- + H+ ; log_k -6.2
10 Illite_wOH +H+ = Illite_wOH2+ ; log_k 4.0 ; Illite_wOH = Illite_wO- + H+ ; log_k -6.2
11 Illite_wvOH +H+ = Illite_wvOH2+ ; log_k 8.5 ; Illite_wvOH = Illite_wvO- + H+ ; log_k -10.5
12 #strong sites
13 Illite_sOH + Am+3 = Illite_sOAm+2 + H+ ; log_k +1.9
14 Illite_sOH + Am+3 + H2O = Illite_sOAm(OH)+ + 2H+ ; log_k -4.1
15 Illite_sOH + Am+3 + 2H2O = Illite_sOAm(OH)2 + 3H+ ; log_k -12.0
16 Illite_sOH + Am+3 + 3H2O = Illite_sOAm(OH)3- + 4H+ ; log_k -23.2
17 EXCHANGE_MASTER_SPECIES
18 X X-
19 EXCHANGE_SPECIES
20 X- = X- ; log_k 0.0
21 X- + Na+ = NaX ; log_k 0.0
22 X- + H+ = HX ; log_k 0.0
23 3X- + Am+3 = AmX3 ; log_k 1.90
24 end
25 Solution 0 ; units mol/L ; pH 7.0; Cl 9.00e-02 Charge ; Na 9.00e-02 ; end
26 EXCHANGE 1-61
27 -equilibrate 0
28 NaX 4.5e-4 # 0.225 auf 2 g/L
29 -pitzer_exchange_gammas false
30 Surface 1-61
31 -equilibrate 0
32 Illite_sOH 4e-6 100 2 # 2e-3 auf 2 g/L
33 Illite_wOH 8e-5 # 4e-2 auf 2 g/L
34 Illite_wvOH 8e-5 # 4e-2 auf 2 g/L
35 -no_edl # no electrostatic
36 end
37
38 USER_GRAPH
39 -headings pH logKd
40 -chart_title Am-Illite
41 -axis_titles pH logKd(L/kg)
42 -axis_scale x_axis 2 14 1
43 -axis_scale y_axis 0 8 1
44 -connect_simulations true
45 -initial_solutions false
46 -start
47 05 graph_y -log10(mol("H+"))
48 10 graph_y log10((surf("Am", "Illite")+mol("AmX3"))/(tot("Am")*0.002))
49 -end

```

7. Anhang

```
50 Solution 1 ; units mol/L ; pH 2.0; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
51 use SURFACE 1; use EXCHANGE 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1;Fix_H+ -2.0 HCl 1;END
52 Solution 2 ; units mol/L ; pH 2.2; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
53 use SURFACE 2; use EXCHANGE 2; EQUILIBRIUM_PHASES 2;Fix_H+ -2.2 HCl 1;END
54 Solution 3 ; units mol/L ; pH 2.4; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
55 use SURFACE 3; use EXCHANGE 3; EQUILIBRIUM_PHASES 3;Fix_H+ -2.4 HCl 1;END
56 Solution 4 ; units mol/L ; pH 2.6; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
57 use SURFACE 4; use EXCHANGE 4; EQUILIBRIUM_PHASES 4;Fix_H+ -2.6 HCl 1;END
58 Solution 5 ; units mol/L ; pH 2.8; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
59 use SURFACE 5; use EXCHANGE 5; EQUILIBRIUM_PHASES 5;Fix_H+ -2.8 HCl 1;END
60 Solution 6 ; units mol/L ; pH 3.0; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
61 use SURFACE 6; use EXCHANGE 6; EQUILIBRIUM_PHASES 6;Fix_H+ -3.0 HCl 1;END
62 Solution 7 ; units mol/L ; pH 3.2; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
63 use SURFACE 7; use EXCHANGE 7; EQUILIBRIUM_PHASES 7;Fix_H+ -3.2 HCl 1;END
64 Solution 8 ; units mol/L ; pH 3.4; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
65 use SURFACE 8; use EXCHANGE 8; EQUILIBRIUM_PHASES 8;Fix_H+ -3.4 HCl 1;END
66 Solution 9 ; units mol/L ; pH 3.6; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
67 use SURFACE 9; use EXCHANGE 9; EQUILIBRIUM_PHASES 9;Fix_H+ -3.6 HCl 1;END
68 Solution 10 ; units mol/L ; pH 3.8; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
69 use SURFACE 10; use EXCHANGE 10;EQUILIBRIUM_PHASES 10;Fix_H+ -3.8 HCl 1;END
70 Solution 11 ; units mol/L ; pH 4.0; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge ;
71 use SURFACE 11; use EXCHANGE 11;EQUILIBRIUM_PHASES 11;Fix_H+ -4.0 HCl 1;END
72 .
73 .
74 .
75 Solution 54 ; units mol/L ; pH 12.6; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge;
76 use SURFACE 54; use EXCHANGE 54 ;EQUILIBRIUM_PHASES 54;Fix_H+ -12.6 HCl 1;END
77 Solution 55 ; units mol/L ; pH 12.8; Am 2.0e-7 ; Na 1.0 ; Cl 1.0 Charge;
78 use SURFACE 55; use EXCHANGE 55 ;EQUILIBRIUM_PHASES 55;Fix_H+ -12.8 HCl 1;END
```

Abb. A1: Input-File für PHREEQC exemplarisch für 1,0 M NaCl $[Am]_{gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ M.

```

#####
# Date: 2015-06-10
# Time: 13:58:02
# Exporter-version: V1.4[2014-02-21]
# Polythermal data: no
#####
SOLUTION_MASTER_SPECIES
#element species          alk   gfw          gfw_element
E      e-                 0.00  0.000000    0.000549
O      H2O                 0.00  18.015300   15.999400
H      H+                  0.00  1.007390    1.007940
Am     Am+3                0.00  243.059800  243.061400
Ca     Ca+2                0.00  40.077000   40.078000
Cl     Cl-                 0.00  35.454000   35.453000
Na     Na+                 0.00  22.989221   22.989769
O(-2) H2O                 0.00  18.015300   15.999400
H(1)  H+                  0.00  1.007390    1.007940
Am(3) Am+3                0.00  243.059800  243.061400
Ca(2) Ca+2                0.00  40.077000   40.078000
Cl(-1) Cl-                 0.00  35.454000   35.453000
Na(1) Na+                 0.00  22.989221   22.989769
O(0)  O2                   0.00  31.998800   15.999400

SOLUTION_SPECIES
##### PrimaryMaster Species #####
e- = e- ; log_k 0.000
H2O = H2O ; log_k 0.000
H+ = H+ ; log_k 0.000
Am+3 = Am+3 ; log_k 0.000
Ca+2 = Ca+2 ; log_k 0.000
Cl- = Cl- ; log_k 0.000
Na+ = Na+ ; log_k 0.000
##### SecondaryMaster Species #####
+2.000 H+ +2.000 e- = H2 ; log_k -3.1055
+2.00 H2O -4.00 H+ -4.00 e- = 1 O2 ; log_k -83.090
+1.00 H2O -1.00 H+ = 1 OH- ; log_k -14.001
+1.00 Am+3 +2.00 H2O -2.00 H+ = 1 Am(OH)2+ ; log_k -15.100
+1.00 Am+3 +3.00 H2O -3.00 H+ = 1 Am(OH)3 ; log_k -26.200
+1.00 Am+3 +4.00 H2O -4.00 H+ = 1 Am(OH)4- ; log_k -40.700
+1.00 Am+3 +1.00 H2O -1.00 H+ = 1 Am(OH)+2 ; log_k -7.200
+1.00 Am+3 +2.00 Cl- = 1 AmCl2+ ; log_k -0.740
+1.00 Am+3 +1.00 Cl- = 1 AmCl+2 ; log_k 0.240
+1.00 Am+3 +2.00 Ca+2 +4.00 H2O -4.00 H+ = 1 Ca2(Am(OH)4)+3 ; log_k -37.200
+1.00 Am+3 +3.00 Ca+2 +6.00 H2O -6.00 H+ = 1 Ca3(Am(OH)6)+3 ; log_k -60.700
+1.00 Am+3 +1.00 Ca+2 +3.00 H2O -3.00 H+ = 1 Ca(Am(OH)3)+2 ; log_k -26.300

PHASES
Am(OH)3(am) ; 1 Am(OH)3 = +1.00 Am+3 +3.00 H2O -3.00 H+ ; log_k 16.900
Antarcticite ; 1 CaCl2:6H2O = +1.00 Ca+2 +2.00 Cl- +6.00 H2O ; log_k 4.234
Ca2Cl2(OH)2:H2O(cr) ; 1 Ca2Cl2(OH)2:H2O = +2.00 Ca+2 +2.00 Cl- +3.00 H2O -2.00 H+ ; log_k 26.659
Ca4Cl2(OH)6:13H2O(cr) ; 1 Ca4Cl2(OH)6:13H2O = +4.00 Ca+2 +2.00 Cl- +19.00 H2O -6.00 H+ ; log_k 68.928
Halite ; 1 NaCl = +1.00 Cl- +1.00 Na+ ; log_k 1.586
Portlandite ; 1 Ca(OH)2 = +1.00 Ca+2 +2.00 H2O -2.00 H+ ; log_k 22.870
H2O(g) ; 1 H2O = +1.00 H2O ; log_k 1.499
H2(g) ; 1 H2 = +1.00 H2 ; log_k -3.076
##### PITZER BLOCK #####
PITZER
-redox FALSE
##### all beta0 values #####
-B0
Am+3 Cl- 0.5856
AmCl+2 Cl- 0.593
AmCl2+ Cl- 0.516
Am(OH)+2 Cl- 0.055
Am(OH)2+ Cl- -0.13
Ca+2 Cl- 0.30654497147495
Ca+2 OH- -0.10982596597323
Ca2(Am(OH)4)+3 Cl- 0.7
Ca3(Am(OH)6)+3 Cl- 0.37
Ca(Am(OH)3)+2 Cl- 0.21
H+ Cl- 0.17621966566773
Na+ Cl- 0.075279635570769
Na+ OH- 0.10436084822611
##### all beta1 values #####
-B1
Am+3 Cl- 5.6
AmCl+2 Cl- 3.15
AmCl2+ Cl- 1.75
Am(OH)+2 Cl- 1.81
Ca+2 Cl- 1.7081116892327
Ca+2 OH- -0.2303
Ca2(Am(OH)4)+3 Cl- 4.3
Ca3(Am(OH)6)+3 Cl- 4.3
Ca(Am(OH)3)+2 Cl- 1.6
H+ Cl- 0.2995216975081
Na+ Cl- 0.27692209143531
Na+ OH- 0.1245819743129
##### all beta2 values #####
-B2
Ca+2 OH- -5.72
##### all cphi values #####
-C0
Am+3 Cl- -0.016
AmCl+2 Cl- -0.006
AmCl2+ Cl- 0.01
Ca+2 Cl- 0.0022244525915675
Na+ Cl- 0.001407887027652
Na+ OH- 0.0021542996464022

```

7. Anhang

```
##### all alpha1 and alpha2 values #####
-ALPHAS
#Ion1          Ion2          Alpha1  Alpha2
Am+3           Cl-             2
AmCl+2         Cl-             2
AmCl2+         Cl-             2
Am(OH)+2       Cl-             2
Ca+2           Cl-             2
Ca+2           OH-             2          50
Ca2(Am(OH)4)+3 Cl-             2
Ca3(Am(OH)6)+3 Cl-             2
Ca(Am(OH)3)+2  Cl-             2
H+             Cl-             2
Na+            Cl-             2
Na+            OH-             2
##### all theta values #####
-THETA
Am+3           Ca+2            0.2
Am+3           Na+             0.1
AmCl+2         Ca+2            -0.014
AmCl2+         Ca+2            -0.196
Am(OH)2+       Ca+2            0.29
Ca+2           H+              0.096861568224187
Na+            Ca+2            0.058133189525463
Na+            H+              0.034537720691614
OH-            Cl-             -0.05507306101229
##### all lamda values #####
-LAMDA
Am(OH)3        Na+             -0.2
##### all psi values #####
-PSI
Am(OH)+2       Ca+2            Cl-             0.04
Am(OH)2+       Ca+2            Cl-             0.07
Ca+2           Cl-             OH-             -0.037840579052168
Ca+2           H+              Cl-             -0.011909725759463
Na+            Ca+2            Cl-             -0.0010946055908632
Na+            Ca+2            OH-             0.25517013134613
Na+            Cl-             OH-             -0.0042736390951093
Na+            H+              Cl-             -0.0025110229452219
END
```

Abb. A2: THEREDA Database Release08 [165].

Abbildung A3 zeigt die Erweiterung des 2SPNE SC/CE Modells mit Berücksichtigung einer gemischten Eu-Cl-OH-Sorptionsspezies. Mit Hilfe dieser Spezies wird die Ionenstärkeabhängigkeit im Modell ausgeglichen. Die Vorhersagen geben die experimentellen Daten für alle Ionenstärken befriedigend wieder.

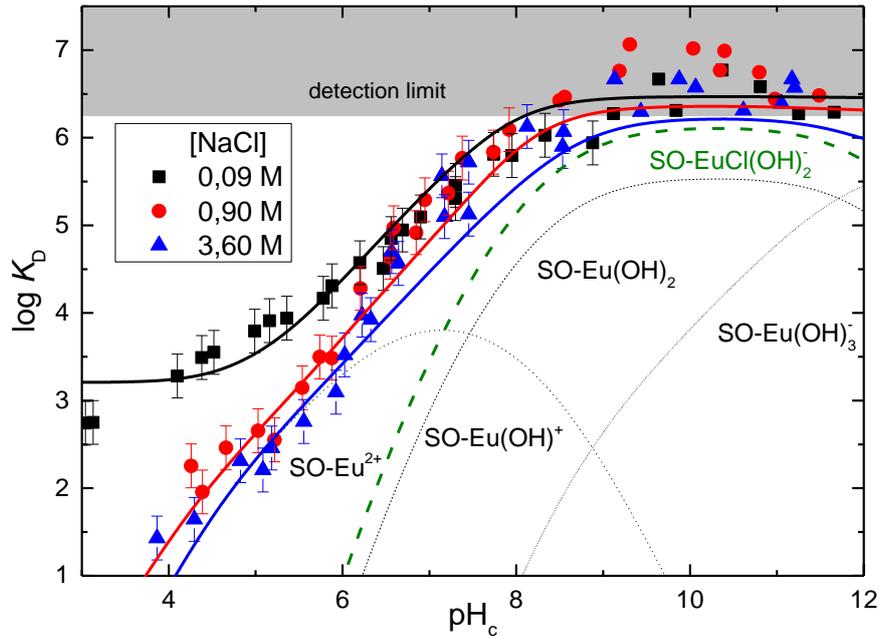


Abb. A3: *Eu(III) Sorption* ($[\text{Eu}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an *IdP* ($\text{S:L} = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,09, 0,90, 3,60 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit detaillierter Sorptionspeziesverteilung für $I = 3,60 \text{ M}$ mit zusätzlichem Beitrag einer gemischten *Eu-Cl-OH-Sorptionspezies* (oliv gestrichelt).

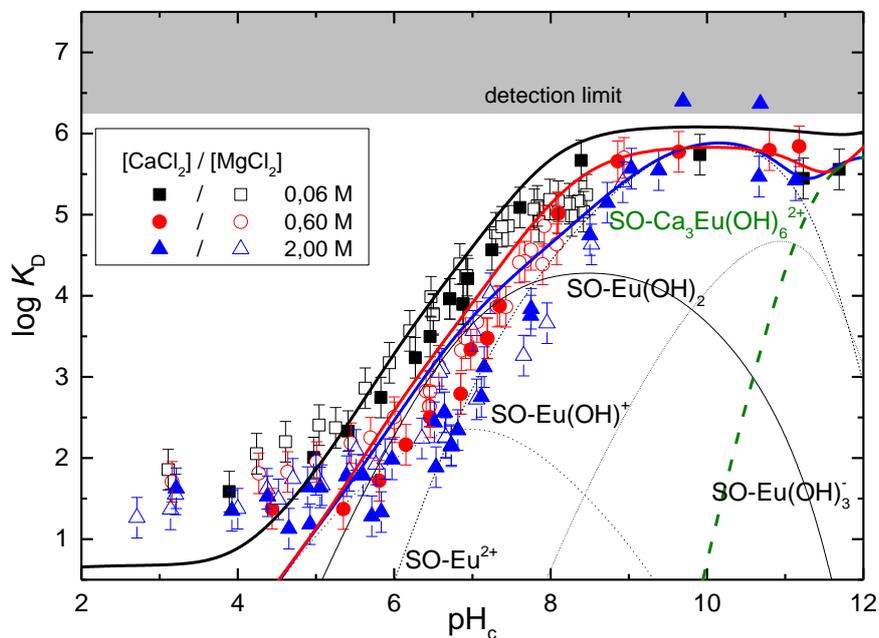


Abb. A4: *Eu(III) Sorption* ($[\text{Eu}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an *IdP* ($\text{S:L} = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen MgCl_2 und CaCl_2 Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit zusätzlicher $\text{SO-Ca}_3\text{Eu(OH)}_6^{2+}$ -Sorptionspezies (oliv gestrichelt) mit detaillierter Sorptionspeziesverteilung für $[\text{CaCl}_2] = 2,0 \text{ M}$.

8. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

- Abb. 1:** Schematische Darstellung eines tiefeologischen Endlagers [4].
- Abb. 2:** Untersuchungswürdige Tonformationen in Deutschland [12].
- Abb. 3:** Ionenradien dreiwertiger Kationen der Lanthaniden und Actiniden [22].
- Abb. 4:** Strukturformel von Np(V)O_2^+ (links) und U(VI)O_2^{2+} (rechts) in wässrig saurem Medium [25].
- Abb. 5:** Speziesverteilung der Hydrolyse für U(VI), Am(III) und Np(V) ($[\text{An}] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in 0,1 M NaCl mit $\log_{10}K^\circ$ aus Tab. 3 [29].
- Abb. 6:** Das vereinfachte Termschema nach Jablonski.
- Abb. 7:** Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1 M HClO_4 adaptiert von [76].
- Abb. 8:** Optisches Spektrum mit vereinfachtem Termschema von Cm(III) [78].
- Abb. 9:** Termschema des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions [81].
- Abb. 10:** Fluoreszenzemissionsspektrum von Cm(III) ($[\text{Cm}] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in 0,1 M HClO_4 .
- Abb. 11:** Hexagonales Netz der Tetraederschichtsilikate $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ [86].
- Abb. 12:** Dioktaedrische (links) und trioktaedrische (rechts) Oktaederschicht [87].
- Abb. 13:** Schematische Kristallstruktur eines Montmorillonits, abgeändert von Grim (1962) [88].
- Abb. 14:** Strukturvorschlag für Huminsäuren [101]. Polysaccharide, Proteine und Phenole sind an einem komplexen aromatischen Kern gebunden. Kombinationsmöglichkeiten sind nahezu endlos. Dieser Vorschlag entspricht einer Summenformel von $\text{C}_{306}\text{H}_{328}\text{O}_{90}\text{N}_5$.
- Abb. 15:** Schematische Darstellung verschiedener Sorptionsprozesse. Mit zunehmender Sorption (Zahl) wird das Ion fester gebunden, die Mobilität sinkt [84].
- Abb. 16:** Schematische Darstellung der outer-sphere-Komplexierung an einem 2:1-Tonmineral.
- Abb. 17:** Schematische Darstellung der inner-sphere-Komplexierung an einem 2:1-Tonmineral.
- Abb. 18:** Schematische Darstellung zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht mit zugehörigem Potentialverlauf [124].
- Abb. 19:** SEM Aufnahme (links) und EDX Analyse (rechts) von KGa-1 (von F. Friedrich, INE-KIT).
- Abb. 20:** SEM Aufnahme (links) und EDX Analyse (rechts) von synthetischem Na-IFM (von F. Friedrich, INE-KIT).

- Abb. 21:** SEM Aufnahme (links) und EDX Analyse (rechts) von Na-SWy (von F. Friedrich, INE-KIT).
- Abb. 22:** SEM Aufnahme (links) und EDX Analyse (rechts) von Na-IdP (von F. Friedrich, INE-KIT).
- Abb. 23:** SEM Aufnahme (links) und XRD Diffraktogramm (rechts) von der abgetrennten Tonfraktion des Opalinustons (von F. Friedrich und N. Finck, INE-KIT).
- Abb. 24:** Schematische Skizze des Lasersystems für TRLFS-Untersuchungen [138].
- Abb. 25:** Np(V) Sorption ($[Np]_{Gesamt} = 3,2 \cdot 10^{-6} M$) an Na-IfM (S:L = 2 g/L) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert mit NaCl (0,1 M) als Hintergrundelektrolyt.
- Abb. 26:** Np(V) Sorption ($[Np]_{Gesamt} = 1,6 \cdot 10^{-8}, 3,2 \cdot 10^{-6} M$) an Na-IfM (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Hintergrundelektrolytkonzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M).
- Abb. 27:** Np(V) Sorption ($[Np]_{Gesamt} = 3,2 \cdot 10^{-6} M$) an Na-IFM (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M) nach 7 (geschlossen) und 90 (offen) Tagen. Die Linien entsprechen den Berechnungen des 2SPNE SC/CE Modells. Die Speziesverteilung des Np(V) ist exemplarisch für 0,1 M NaCl gezeigt.
- Abb. 28:** U(VI) Sorption ($[U]_{Gesamt} = 4,0 \cdot 10^{-7} M$) an KGa-1 (S:L = 2 g/L) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert mit NaCl (0,1 M) als Hintergrundelektrolyt.
- Abb. 29:** U(VI) Sorption ($[U]_{Gesamt} = 4,0 \cdot 10^{-7} M$) an KGa-1 (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M).
- Abb. 30:** U(VI) Sorption ($[U]_{Gesamt} = 4,0 \cdot 10^{-7} M$) an KGa-1 (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $I = 0,1 M$.
- Abb. 31:** U(VI) Sorption ($[U]_{Gesamt} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ (geschlossen), $1 \cdot 10^{-6} M$ (offen)) an IdP (S:L = 2 g/L) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert mit NaCl (0,1 M) als Hintergrundelektrolyt.
- Abb. 32:** U(VI) Sorption ($[U]_{Gesamt} = 4,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M). Vergleich mit Literaturdaten eines analogen Systems [166].

- Abb. 33:** *U(VI) Sorption* ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M). Die Linien entsprechen Berechnungen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells. Die daraus resultierende Speziesverteilung von U(VI) ist exemplarisch für 0,1 M NaCl gezeigt.
- Abb. 34:** *U(VI) Sorption* ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,1, 1,0, 4,0 M). Die Linien entsprechen Berechnungen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells. In der Speziesverteilung ($[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$) ist der zusätzliche Anteil der $\text{SO-UO}_2\text{Cl}(\text{OH})_2^{2-}$ Spezies gezeigt (gestrichelt oliv).
- Abb. 35:** *U(VI) Sorption* ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert mit MgCl_2 (schwarz, offen), CaCl_2 (schwarz, geschlossen, 0,06 M) und NaCl (rot, 0,10 M) als Hintergrundelektrolyt.
- Abb. 36:** *U(VI) Sorption* ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen MgCl_2 (offen) und CaCl_2 (geschlossen) Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M).
- Abb. 37:** *U(VI) Sorption* ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert MgCl_2 (offen) und CaCl_2 (geschlossen) (0,06 M) mit den Vorhersagen für $[\text{CaCl}_2] = 0,06 \text{ M}$ unter Verwendung der $\log K_{\text{SC}}$ für Na-IdP (schwarz) und Ca-IdP (blau) aus Tab. 11 (Spalte 2 und 4).
- Abb. 38:** *U(VI) Sorption* ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in verschiedenen MgCl_2 und CaCl_2 Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells (Tab. 11 Spalte 5) mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $I = 0,18 \text{ M}$.
- Abb. 39:** *U(VI) Sorption* ($[U]_{\text{Gesamt}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an IdP ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen MgCl_2 und CaCl_2 Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells (Tab. 11 Spalte 5). In der Speziesverteilung ($[\text{CaCl}_2] = 0,06 \text{ M}$) ist der zusätzliche Anteil der $\text{SO-UO}_2\text{Cl}(\text{OH})_2^{2-}$ Spezies gezeigt (gestrichelt oliv).
- Abb. 40:** *Eu(III) Sorption* ($[\text{Eu}]_{\text{Gesamt}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an SWy ($S:L = 2 \text{ g/L}$) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert in NaCl (0,09 M) als Hintergrundelektrolyt.

8. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

- Abb. 41:** *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an SWy ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,09, 0,90, 3,60 M).
- Abb. 42:** *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an SWy ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,09, 0,90, 3,60 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells. Die daraus resultierende Speziesverteilung ist exemplarisch für 0,1 M NaCl gezeigt.
- Abb. 43:** *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an SWy ($S:L = 2 g/L$) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert in $CaCl_2$ (schwarz, 0,06 M) und NaCl (rot, 0,10 M) als Hintergrundelektrolyt.
- Abb. 44:** *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an SWy ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in verschiedenen $CaCl_2$ Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00, 4,00 M).
- Abb. 45:** *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an SWy ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen $CaCl_2$ Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00, 4,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $I = 0,18 M$.
- Abb. 46:** *Eu(III) Speziation* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) in $CaCl_2$ ($[CaCl_2] = 0,06, 0,6, 2,0$ und $4,0 M$).
- Abb. 47:** *Eu(III) Sorption* ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an SWy ($S:L = 2 g/L$) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen $CaCl_2$ Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00, 4,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit zusätzlicher $SO-Ca_3Eu(OH)_6^{2+}$ -Sorptionsspezies (oliv gestrichelt) mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $[CaCl_2] = 2,0 M$.
- Abb. 48:** pH_c -Abhängigkeit der TRLFS-Spektren (flächennormiert) $[Cm]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$, $[NaCl] = 4,0 M$, IfM, $S:L = 0,25 g/L$.
- Abb. 49:** Peakentfaltung Na-SWy von 0,1, 1,0 und 4,0 M NaCl.
- Abb. 50:** Spektrenreihe (flächennormiert) $[Cm]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$, $[CaCl_2] = 4,0 M$, IfM, $S:L = 0,25 g/L$.
- Abb. 51:** Peakentfaltung der einzelnen Cm(III) inner-sphere-Sorptionsspezies des IfM von 0,06 und 4,0 M $CaCl_2$.
- Abb. 52:** Fluoreszenzlebensdauermessungen von Cm(III) an IfM (0,06 und 4,0 M $CaCl_2$).

- Abb. 53:** *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert in NaCl (0,09 M) als Hintergrundelektrolyt.*
- Abb. 54:** *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,09, 0,90, 3,60 M). Zusätzlich sind aus TRLFS-Messungen ermittelte Cm(III) Sorptionsdaten und Daten aus der Literatur gezeigt [21, 198].*
- Abb. 55:** *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,09, 0,90, 3,60 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $I = 0,09 M$.*
- Abb. 56:** *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als % sorbiert aufgetragen gegen den pH_c -Wert mit $MgCl_2$ (schwarz, offen), $CaCl_2$ (schwarz, geschlossen, 0,06 M) und NaCl (rot, 0,09 M) als Hintergrundelektrolyt.*
- Abb. 57:** *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen $MgCl_2$ und $CaCl_2$ Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M).*
- Abb. 58:** *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen $MgCl_2$ und $CaCl_2$ Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $I = 0,18 M$.*
- Abb. 59:** *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in verschiedenen NaCl - $CaCl_2$ Mischungen ($I = 1 M$).*
- Abb. 60:** *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in verschiedenen NaCl - $CaCl_2$ Mischungen ($I = 1 M$). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells.*
- Abb. 61:** *pH_c -Abhängigkeit der TRLFS Spektren (flächennormiert) $[Cm]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$, $[NaCl] = 0,1 M$, IdP, S:L = 0,25 g/L.*
- Abb. 62:** *Peakentfaltung der TRLFS-Spektren im Na-IdP-System. Vergleich der Reinkomponentenspektren in 0,1, 1,0 und 4,0 M NaCl.*
- Abb. 63:** *Cm(III) Fluoreszenzspektren mit verschiedener Si(IV) Zugabe (kein, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3} M$) in Gegenwart von IdP (0,25 g/L) in 0,1 M NaCl bei $pH_c = 9$.*

8. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 64: *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP und OPA-Tonfraktion (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in NaCl (0,09, 0,90 und 3,60 M).*

Abb. 65: *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP und OPA-Tonfraktion (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in $CaCl_2$ (0,06, 0,60 und 2,00 M).*

Abb. 66: *U(VI) ($4 \cdot 10^{-7} M$), Eu(III) ($2 \cdot 10^{-7} M$) Sorption an IdP und Np(V) ($3 \cdot 10^{-6} M$) an IfM (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert in NaCl ((a) 0,1 M und (b) 4 M).*

Abb. A1: *Input-File für PHREEQC exemplarisch für 1,0 M NaCl $[Am]_{gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$.*

Abb. A2: *THEREDA Database Release08 [165].*

Abb. A3: *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen NaCl Konzentrationen (0,09, 0,90, 3,60 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $I = 3,60 M$ mit zusätzlichem Beitrag einer gemischten Eu-Cl-OH-Sorptionsspezies (oliv gestrichelt).*

Abb. A4: *Eu(III) Sorption ($[Eu]_{Gesamt} = 2,0 \cdot 10^{-7} M$) an IdP (S:L = 2 g/L) als $\log K_D$ aufgetragen gegen den pH_c -Wert bei verschiedenen $MgCl_2$ und $CaCl_2$ Konzentrationen (0,06, 0,60, 2,00 M). Die Linien entstammen Vorhersagen mit Hilfe des 2SPNE SC/CE Modells mit zusätzlicher $SO-Ca_3Eu(OH)_6^{2+}$ -Sorptionsspezies (oliv gestrichelt) mit detaillierter Sorptionsspeziesverteilung für $[CaCl_2] = 2,0 M$.*

- Tab. 1:** Periodensystem der Elemente mit dazugehöriger Ordnungszahl.
- Tab. 2:** Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden mit jeweiliger Elektronenkonfiguration im Grundzustand. Die stabilste Oxidationsstufe ist dargestellt [23, 24].
- Tab. 3:** Hydrolysekonstanten für U(VI), Am(III)/Eu(III) und Np(V) bei unendlicher Verdünnung ($I = 0$) [29].
- Tab. 4:** Komplexbildungskonstanten für U(VI) und Am(III)/Eu(III) mit Cl⁻ als Ligand bei unendlicher Verdünnung ($I = 0$) [29].
- Tab. 5:** Fe-, Al-, Mn- und Ti-Oxide in Gesteinen und Böden [84, 85, 100].
- Tab. 6:** Spezifische Oberfläche, Kationenaustauschkapazität und permanente Schichtladung verschiedener Tonminerale [84, 100, 111].
- Tab. 7:** Chemische Zusammensetzung (in Gewichtsprozent) in dieser Arbeit verwendeter Tonminerale (KGa-1, IfM, SWy-2, IdP, OPA), Kationenaustauschkapazität (KAK) und N₂-BET-Oberfläche.
- Tab. 8:** Experimentelle Bedingungen der Batchsorptionsexperimente.
- Tab. 9:** Protolysekonstanten ($\log K_{\text{protolysis}}$), KAK und Kationenaustauschreaktionen von IdP, SWy und KGa-1 [129, 166, 167].
- Tab. 10:** Oberflächenkomplexierungskonstanten ($\log K_{\text{SC}}$) für die Eu(III) und Np(V) Sorption an SWy und IfM (d. A.) [167].
- Tab. 11:** Oberflächenkomplexierungskonstanten ($\log K_{\text{SC}}$) für die Eu(III) und U(VI) Sorption an Illit [166].
- Tab. 12:** Oberflächenkomplexierungskonstanten ($\log K_{\text{SC}}$) für die U(VI) Sorption an Kaolinit (d. A.).
- Tab. 13:** Rechnungen zu den relativen Belegungen der Kationenaustauschplätze ($[X_{\text{Gesamt}}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) in Experimenten mit verschiedenen NaCl /CaCl₂ Verhältnissen in Lösung [21].

Andreas Schnurr

Adresse: Mathystr. 34
76133 Karlsruhe

Telefon: [REDACTED]

E-Mail: easschnurr@gmx.de

Geburtsdatum: 11.07.1986

Geburtsort: Achern

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: Deutsch



Ausbildung

07/2012 - heute

Dissertation in Radiochemie

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung, Prof. Dr. H. Geckeis

Titel: „Untersuchungen zur Radionuklidsorption an Tonmineraloberflächen bei hohen Ionenstärken“

Tätigkeiten: Batch-Sorptionsuntersuchungen von Lanthaniden und Actiniden in salinaren Lösungen an Tonmineralien
Radioanalytische Methoden:
Flüssigszintillationsspektrometrie (LSC),
Massenspektrometrie (ICP-MS), Gamma-Spektroskopie
Umgang mit offenen radioaktiven Stoffen in einem Kontrollbereich, sowie Arbeiten an einer Handschuhbox unter Schutzgasatmosphäre
Spektroskopische Methoden:
Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS),
Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS),
Pulverdiffraktometrie (XRD)
Geochemische Modellierungen

10/2006 - 05/2012	<p>Studium der Chemie Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Studienschwerpunkt: Radiochemie Thesis-Thema: „Sorption von Actiniden an Tonmineraloberflächen bei hohen Ionenstärken“</p>
04.05.2012	<p>Abschluss: Diplom Abschlussnote: „sehr gut“ (1,4)</p>
09/1997 - 07/2006	<p>Heimschule Lender Sasbach, 77880 Sasbach Schwerpunkte: Mathematik, Chemie, Physik</p>
20.06.2006	<p>Abschluss: allgemeine Hochschulreife Abschlussnote: „gut“ (2,3)</p>

Praktische Erfahrungen

Betreuung von Studenten und internationalen
 Gastwissenschaftlern
 Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen
 Mitarbeit in nationalen und internationalen
 Forschungsprojekten

Besondere Kenntnisse

EDV-Kenntnisse	<p>Microsoft Office 2010 (fortgeschritten) Origin Pro (fortgeschritten) PHREEQC, ECOSAT (ausreichend)</p>
Sprachkenntnisse	<p>Englisch (fließend in Wort und Schrift) Französisch (Grundkenntnisse)</p>

Publikationsliste

Peer Reviewed Publikationen:

- Huittinen N., Rabung Th., Schnurr A., Hakanen M., Lehto J. & Geckeis H. (2012) New insight into Cm(III) interaction with kaolinite – Influence of mineral dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **99**, 100-109.
- Schnurr A., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2015) Sorption of Cm(III) and Eu(III) onto clay minerals under saline conditions: Batch adsorption, Laser-fluorescence spectroscopy and modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **151**, 192-202.
- Schnurr A., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2015) Experiment and modeling of Cm(III)/Eu(III) sorption onto clay minerals in saline solutions: Impact of different background electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* (submitted).

Vorträge:

- Schnurr A., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2013) Investigations of Actinide and Lanthanide Sorption on Clay Minerals under Saline Conditions. ABC-Salt III workshop, Santa Fe, NM, USA, April, 15-17.
- Schnurr A., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2014) Sorption studies of actinides/lanthanides onto clay minerals under saline conditions. 248th ACS National Meeting, San Francisco, CA, USA, August, 10-14.
- Schnurr A., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J., Gaona X. & Geckeis H. (2015) Sorption of Eu(III)/Cm(III), Np(V) and U(VI) onto clay minerals under saline conditions. Experiment and modeling. ABC-Salt IV workshop, Heidelberg, April, 14-15.
- Schnurr A., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J., Gaona X. & Geckeis H. (2015) Sorption of Eu(III)/Cm(III), Np(V) and U(VI) onto clay minerals under saline conditions. Experiment and modeling. GDCh Wissenschaftsforum, Dresden, August, 30 - September, 2.
- Schnurr A., Marsac R., Marques M., Rabung Th., Lützenkirchen J., Gaona X., Baeyens B. & Geckeis H. (2015) Sorption of Eu(III)/Cm(III), Np(V) and U(VI) onto clay minerals under saline conditions. Experiment and modeling in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ media. 15th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Santa Fe, NM, USA, September, 13-18.

Poster:

- Schnurr A., Petrov V., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2011) Trivalent metal ion sorption under saline conditions. 13th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Beijing, China, September, 18-23.
- Schnurr A., Petrov V., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2011) Trivalent metal ion sorption under saline conditions. ABC-Salt II workshop “Actinide Brine Chemistry in a Salt-Based Repository”, Karlsruhe, November, 7-8.
- Schnurr A., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2013) Trivalent Actinide/Lanthanide Sorption onto Clay Minerals under Saline Conditions. ABC-Salt III workshop, Santa Fe, NM, USA, April, 15-17.
- Schnurr A., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2013) Actinide and Lanthanide Sorption onto Clay Minerals under Saline Conditions. GDCh-Wissenschaftsforum Chemie, Darmstadt, September, 1-4.
- Schnurr A., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2013) Actinide and Lanthanide Sorption onto Clay Minerals under Saline Conditions. 14th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Brighton, UK, September, 8-13.
- Schnurr A., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2014) Sorption studies of actinides/lanthanides onto clay minerals under saline conditions. TrePro III – Workshop on Modelling of Coupled Reactive Transport Processes, Karlsruhe, März, 5-7.
- Schnurr A., Schäfer Th., Marsac R., Rabung Th., Lützenkirchen J. & Geckeis H. (2015) Sorption studies of actinides/lanthanides onto clay minerals under saline conditions. 6th International conference on “Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement”, Brussels, Belgium, March, 23-26.