

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

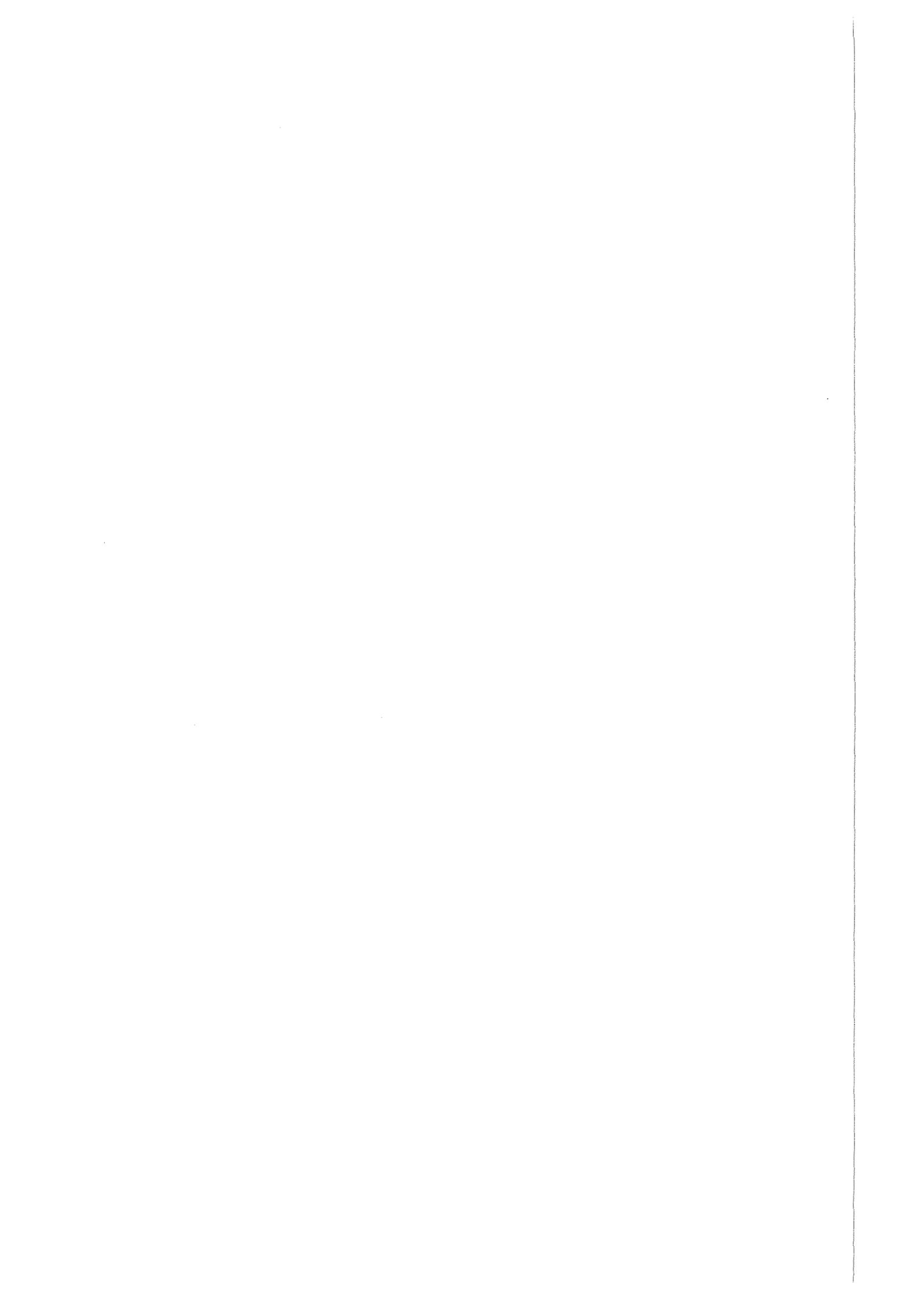
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6288

**Untersuchung der Übertragbarkeit
von Labordaten (Löslichkeiten
und Sorptionskoeffizienten) auf
natürliche Verhältnisse am
Beispiel von Gorleben
Aquifer-Systemen**

**J. I. Kim, R. Klenze, P. Zeh, W. Runde,
K. Czerwinski, I. Pashalidis, P. Panak,
R. Knopp, F. J. Scherbaum, A. Morgenstern**

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

April 1999



**Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6288**

**Untersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten
(Löslichkeiten und Sorptionskoeffizienten)
auf natürliche Verhältnisse
am Beispiel von Gorleben Aquifer-Systemen**

J.I. Kim, R. Klenze, P. Zeh, W. Runde, K. Czerwinski, I. Pashalidis,
P. Panak, R. Knopp, F.J. Scherbaum, A. Morgenstern

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1999**

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des
Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie
(BMBF) unter dem
Förderkennzeichen 02 E 8583 3 gefördert (01.06.1993 - 31.01.1997).

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Untersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten (Löslichkeiten und Sorptionskoeffizienten) auf natürliche Verhältnisse am Beispiel von Gorleben Aquifer-Systemen

J.I. Kim, R. Klenze, P. Zeh, W. Runde, K. Czerwinski, I. Pashalidis,
P. Panak, R. Knopp, F.J. Scherbaum, A. Morgenstern

Das Hauptthema dieses Forschungsprojektes stellt die Klärung des Migrationsverhaltens langlebiger Radionuklide, insbesondere der Actiniden und von Technetium, in natürlichen Aquifersystemen dar. Mit besonderer Betonung ist hierbei die Frage zu beantworten, ob die im Labor erhaltenen experimentellen Daten uneingeschränkt auf die Bedingungen in natürlichen Aquifersystemen übertragen werden können. Zu diesem Zweck werden Aquifersysteme aus dem Raum Gorleben als natürliche Beispiele in die Untersuchungen einbezogen. Aufgrund der Bandbreite der möglichen geochemischen Reaktionen der bei den verschiedenen Elementen auftretenden langlebigen Radionuklide sind die durchgeführten Experimente auf die bedeutenden chemischen Reaktionen beschränkt worden, wobei aber die chemischen Eigenschaften jedes einzelnen Elementes berücksichtigt worden sind. Primär wurden in diesen Untersuchungen allgemeine, geochemisch bedeutende Reaktionen bearbeitet, die in den Literaturangaben mit großer Unsicherheit behaftet sind. Dabei sind die Laborexperimente im Hinblick auf die Hydrolyse, Carbonat- sowie Humatkomplexierung, Redoxreaktionen und Kolloidbildung durchgeführt worden. Zur Klärung des Migrationsverhaltens kolloidgebundener Actiniden sind Säulenexperimente durchgeführt worden. Durch Vergleich der auf thermodynamischen Daten basierenden Speziation mit direkter spektroskopischer Speziation bestimmter Actiniden in natürlichen, aquatischen Lösungen ist die Übertragbarkeit der Labordaten überprüft worden. Hierbei zeigt sich, daß die Übertragbarkeit der thermodynamisch basierten Speziation immer dann fehlerhaft ist, wenn sich Kolloide bilden. Hieraus resultiert die Notwendigkeit eines neuen Ansatzes zur Vorhersage des Migrationsverhaltens von Actiniden unter kolloidbildenden Bedingungen. Aus diesem Grund haben wir eine neuartige Methode entwickelt, um Kolloide im nano-Größenbereich (10 - 100 nm Durchmesser) in aquatischen Systemen auch bei geringen Gehalten (ppt-Bereich) zu quantifizieren.

Applicability of Laboratory Experimental Data (Solubilities and Sorption Coefficients) to Natural Aquifer Systems, for example, the Gorleben Aquifer System

J.I. Kim, R. Klenze, P. Zeh, W. Runde, K. Czerwinski, I. Pashalidis,
P. Panak, R. Knopp, F.J. Scherbaum, A. Morgenstern

The main objective of the research project is to elucidate the migration behaviour of long-lived radionuclides, especially actinides and technetium, in natural aquifer systems. Particular emphasis is directed to answer the question whether or not the experimental data obtained in laboratory can be applied without restriction to natural aquifer systems. For this purpose, the Gorleben aquifer system is taken as an example. As the subject encompasses a wide variety of geochemical reactions of long-lived radionuclides of diverse elements, experiments have been confined to notable examples selected with regard to chemical nature of each element. Common reactions of geochemical importance, which are not well or poorly understood in the literature, are given priority in the present investigation. Laboratory experiments have been conducted on hydrolysis, carbonate complexation, humate complexation, redox reaction and colloid generation. Column experiments were performed for the elucidation of the migration behaviour of colloid-borne actinides. The applicability of laboratory data has been examined by comparison of thermodynamic speciation with direct spectroscopic speciation for given actinides in natural aquatic solution. Whenever the colloid generation is involved, either formation of "real" or "pseudo" colloids, the application of thermodynamic speciation becomes failed. In this case a new approach to appraisal of the actinide migration behaviour appears indispensable. This fact has inspired us to develop a novel method for the quantification of aquatic colloids of nanosize (10 - 100 nm) in very dilute concentrations (ppt range).

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1	Ausführliche Zusammenfassung der Ergebnisse	1
1.1	Dreiwertige Actiniden	1
1.2	Vierwertige Actiniden	5
1.3	Fünfwertige Actiniden	7
1.4	Sechswertige Actiniden	11
1.5	Entwicklung der laserinduzierten Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide	14
1.6	Veröffentlichungsliste	16
1.6.1	Zwischenberichte	16
1.6.2	Publikationen	16
2	Einleitung	19
3	Kenntnisstand in der Literatur	23
3.1	Technetium	23
3.2	Actinide: Th, U, Np, Pu, Am und Cm	24
3.2.1	Thorium	24
3.2.2	Uran / Americium / Curium	26
3.2.3	Fünfwertige Actiniden Np(V), Pu(V) und Am(V)	27
3.2.4	Plutonium	29
3.3	Modellierung	29
4	Untersuchung von Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)	31
5	Humat- und Phosphatkomplexierung von Actinidionen im grundwasserrelevanten pH-Bereich	35

	Seite	
6	Einfluß der Ionenstärke auf die Komplexierung dreiwertiger Actiniden (Am^{3+}, Cm^{3+}) mit Huminsäuren	38
6.1	Einleitung	38
6.2	Zusammengefaßte Ergebnisse	39
7	Vierwertige Actiniden in natürlichen Grundwässern	42
7.1	Wechselwirkung vierwertiger Homologen mit Huminkolloiden	42
7.2	Wechselwirkung der vierwertigen Actiniden mit Grundwasser- kolloiden	46
7.2.1	Sorptionsverhalten der vierwertigen Actinide Th(IV) und Pu(IV) an Huminkolloide	46
7.2.2	Chemische Speziation von Np(V) in Grundwässern	52
8	Plutonium in natürlichen aquatischen Lösungen: Wechselwirkung mit Huminsäure und Kolloidbildung	63
8.1	Einleitung	63
8.2	Experimentelles	64
8.3	Ergebnisse und Diskussion	65
8.3.1	Wechselwirkung von Pu(VI) mit Huminsäuren	65
8.3.2	Kolloidale Pu(IV) Spezies	68
9	Laserinduzierte Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide	76
9.1	Einleitung	76
9.2	Experimenteller Aufbau zur laserinduzierten Breakdownspektro- skopie (LIBS) und zur laserinduzierten, photoakustischen Breakdown- detektion (LIPBD)	78

	Seite	
9.3	Laserinduzierte photoakustische Breakdowndetektion (LIPBD)	79
9.3.1	Energieabhängigkeit der LIPBD	79
9.3.2	Kalibrierung der LIPBD mit Latex- und anorganischen Standardkolloiden	81
9.3.3	Untersuchungen an Actinidkolloiden mit der LIPBD	85
9.3.3.1	Kolloidbildung durch Hydrolyse von Thorium(IV)	86
9.3.3.2	Kolloidbildung durch Hydrolyse von Plutonium(IV)	88
9.3.3.3	Kolloidbildung bei der Reduktion von Plutonium(VI)	91
9.4	Laserinduzierte Breakdownspektroskopie (LIBS) an Kolloiden / Partikeln	100
9.4.1	Detektion von Er, Ba und Cu in Dispersionen von $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Partikeln	100
9.4.2	LIBS an Actiniden	103
10	Chemisches Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen	104
11	Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ in 0.1 M NaClO_4-Lösungen	107
11.1	Einleitung	107
11.2	Experimentelles	108
11.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	109
12	Fest-flüssig Phasengleichgewichte von Pu(VI) und U(VI) in wäßrigen Carbonatsystemen	110
12.1	Einleitung	110
12.2	Experimentelles	111
12.3	Ergebnisse und Diskussion	111
12.3.1	Charakterisierung der Festkörperphasen und der Lösungen	111
12.3.2	Komplexbildungskonstanten der Carbonatkomplexe	111
12.3.3	Berechnungen nach dem Pitzer-Modell	117

	Seite	
13	Löslichkeit von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ in 0.1 M NaClO_4-Lösungen unter Normalatmosphäre (Luft)	118
13.1	Einleitung	118
13.2	Experimentelles	118
13.3	Ergebnisse und Diskussion	119
13.3.1	Charakterisierung des $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ -Festkörpers	119
13.3.2	Untersuchungen zur Löslichkeit von U(VI) in 0.1 M NaClO_4 unter Normalatmosphäre	123
14	Spektroskopische Untersuchung der Hydrolyse von PuO_2^{2+} in wäßriger Lösung	128
14.1	Einleitung	128
14.2	Experimentelles	130
14.3	Ergebnisse und Diskussion	130
14.3.1	Umwandlung des PuO_2CO_3 -Festkörpers und Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von $(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s$	130
14.3.2	Untersuchung der Lösungsspezies	132
15	Komplexierung von Uranylionen mit Huminsäure	142
15.1	Einleitung	142
15.2	Ergebnisse und Diskussion	143
15.3	Vergleich der Ergebnisse bei $\text{pH} = 4$	145
15.4	Bildung von $\text{UO}_2(\text{OH})\text{HA}(\text{I})$ bei $\text{pH} > 4$	147
16	Literaturverzeichnis	148

1 Ausführliche Zusammenfassung der Ergebnisse

Die im Rahmen dieses Untersuchungsprogrammes durchgeführten Arbeiten sind nachstehend zusammengefaßt. Dabei ist die Zusammenfassung der in den Kapiteln 4 - 15 beschriebenen Untersuchungspakete hinsichtlich der Oxidationsstufen der Actiniden gegliedert. In Ergänzung zu den im Rahmen dieses Projektes durchgeführten eigenen Arbeiten sind in Kapitel 3 die seit 1992 in der Literatur aufgeführten und thematisch in Relation zu diesem Untersuchungsprogramm stehenden Publikationen in zusammengefaßter Form aufgeführt.

1.1 Dreiwertige Actiniden

Im Hinblick auf die dreiwertigen Actiniden wird das chemische Verhalten von Cm(III) und Am(III) in aquatischen Systemen untersucht. Schwerpunktmäßig wird in diesen Arbeiten die für natürliche Grundwässer bedeutende Humatkomplexierung in Verbindung mit der Hydrolyse und Carbonatkomplexierung der dreiwertigen Actiniden (Kapitel 4 u. 5), sowie der Abhängigkeit von der Ionenstärke (Kapitel 6) behandelt. Weiterhin wird die Sorption der dreiwertigen Actiniden an Grundwasserkolloide (Huminstoffe) und an ausgewählte Sedimente untersucht (RCM00994: Kapitel 4.3.1). Das Ziel dieser Arbeiten bestand darin, das bestehende Datenmaterial aus früheren Arbeiten zu verifizieren und zu ergänzen, um die Speziation der dreiwertigen Actiniden in natürlichen Wässern beschreiben zu können. Basierend auf der Fluoreszenzspektroskopie und dem Einsatz organischer Modellliganden werden zudem Arbeiten durchgeführt, deren Ergebnisse die nach wie vor wenig bekannten Bindungsverhältnisse in Metall-Humatkomplexen am Beispiel von Cm(III) beleuchten sollen (Kapitel 4). Weitere experimentelle Arbeiten befassen sich mit der Hydrolyse, Carbonat- und Chloridkomplexierung von Am(III) in salinen Systemen sowie der für einige Gorleben-Grundwässer relevanten Komplexierung der dreiwertigen Actiniden durch Phosphat.

Untersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten auf natürliche Grundwässer

Im Hinblick auf die Übertragbarkeit der für Cm(III) im Labor bestimmten Komplexbildungskonstanten werden direkte Speziationsuntersuchungen hinsichtlich des chemischen Zustands von Cm(III) in natürlichen Grundwässern im pH-Bereich von 6 - 9,5

durchgeführt (Kapitel 4, RCM00496). Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß sich für huminstoffarme Systeme ($< 3 \text{ mg / L}$ gelöster organischer Kohlenstoff) ein Speziationsmodell auf der Basis binärer Komplexe ($\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cm}(\text{CO}_3)^+$, $\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{Cm}(\text{HA})$) auf natürliche Grundwassersysteme und pH-Werten < 7.5 übertragen läßt. Bei höheren Huminstoffkonzentrationen findet sich im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich experimentell eine stärkere Wechselwirkung des Cm(III) mit Huminstoffen als das Modell voraussagt (siehe RCM00994: Kap. 4.4.1). Durch Speziationsuntersuchungen von Cm(III) in dem Gorleben-Grundwasser Gohy 573 (Verdünnung: 1:20) unter 100 % Argon- sowie 1 % CO_2 -Atmosphäre kann die Bildung der ternären Komplexe $\text{Cm}(\text{OH})\text{HA}$, $\text{Cm}(\text{OH})_2\text{HA}$ und $\text{Cm}(\text{CO}_3)\text{HA}$ nachgewiesen und quantifiziert werden. Dabei werden für die natürlich belassene Huminsäure folgende thermodynamische Konstanten erhalten:

$\log\beta = 6.24 \pm 0.18$	für AmHA
$\log\beta = 13.3 \pm 0.2$	für $\text{Cm}(\text{OH})\text{HA}$
$\log\beta = 17.5 \pm 0.3$	für $\text{Cm}(\text{OH})_2\text{HA}$
$\log\beta = 13.0 \pm 0.3$	für $\text{Cm}(\text{CO}_3)\text{HA}$

Diese ternären Komplexe stellen im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich und bei hohen Huminstoffkonzentrationen die dominierenden Spezies dar, wobei die Bildung nachweisbarer Anteile der reinen Hydrolysespezies ($\text{Cm}(\text{OH})^{2+}$ und $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$) sowie des $\text{Cm}(\text{CO}_3)^+$ -Komplexes unterdrückt wird. Lediglich der Cm-Dicarbonatkomplex tritt unter 1 % CO_2 und bei pH-Werten > 8.5 auf.

Gleichwertige Ergebnisse werden auch bei Experimenten erhalten, die mit aus natürlichem Grundwasser isolierter und gereinigter Huminsäure durchgeführt worden sind (Kapitel 5, RCM00797). Die Untersuchungen zeigen, daß die positiv geladenen Hydroxo- und Carbonatokomplexe der dreiwertigen Actiniden unter Ladungsneutralisation durch Huminsäure komplexiert werden. Die Stabilitätskonstanten für AmHA und die gemischten ternären Komplexe $\text{An}(\text{III})(\text{OH})\text{HA}$, $\text{An}(\text{III})(\text{OH})_2\text{HA}$ ($\text{An}(\text{III}) = \text{Am}(\text{III}), \text{Cm}(\text{III})$) und $\text{Cm}(\text{CO}_3)\text{HA}$ betragen:

$\log\beta = 6.26 \pm 0.10$	für AmHA
$\log\beta = 12.71 \pm 0.17$	für $\text{Am}(\text{OH})\text{HA}$
$\log\beta = 17.40 \pm 0.21$	für $\text{Am}(\text{OH})_2\text{HA}$
$\log\beta = 12.82 \pm 0.11$	für $\text{Cm}(\text{OH})\text{HA}$
$\log\beta = 17.53 \pm 0.13$	für $\text{Cm}(\text{OH})_2\text{HA}$
$\log\beta = 11.47 \pm 0.11$	für $\text{Cm}(\text{CO}_3)\text{HA}$

Die Übereinstimmungen der mittels gereinigter Huminsäure durchgeführten Untersuchungen mit den Ergebnissen im natürlichen Grundwassersystem validieren die Übertragbarkeit der Daten auf natürliche Systeme. Das durch Einbeziehung der ternären Cm(III)-Hydroxo- bzw. Cm(III)-Carbonato-Huminstoffkomplexe erweiterte thermodynamische Modell für die Komplexierung der trivalenten Actiniden stellt eine sehr gute Beschreibung der experimentell erhaltenen Daten dar und bestätigt auch für den Neutralbereich die Übertragbarkeit der bisher in Laborstudien ermittelten Konstanten auf reale Grundwassersysteme.

Ionenstärkeabhängigkeit der Komplexierung von Am(III) u. Cm(III) durch Huminsäure

Der Einfluß der Ionenstärke auf die Komplexierung von Am^{3+} und Cm^{3+} durch Huminsäure wird mittels der Ultrafiltration, Absorptionsspektroskopie und der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) bei $\text{pH} = 6$ untersucht. Die Ionenstärke wird mit NaClO_4 eingestellt und zwischen 0.001 M bis 5.0 M variiert. Bei Huminsäurekonzentrationen von $5.5 \cdot 10^{-8}$ M - $1.87 \cdot 10^{-5}$ M erstreckt sich der untersuchte Konzentrationsbereich der dreiwertigen Metallionen von $9.95 \cdot 10^{-9}$ M (Cm^{3+}) bis $1.04 \cdot 10^{-5}$ M (Am^{3+}). Bei diesen Untersuchungen zeigt sich, daß die Beladungskapazität (LC) der eingesetzten Huminsäure Gohy-573 für dreiwertige Actinidionen bei $\text{pH} = 6$ von der Ionenstärke, I , in den Lösungen abhängt und durch die nachstehende mathematische Gleichung beschrieben werden kann.

$$\text{LC} = -(0.126 \pm 0.012) \cdot \sqrt{I} + (0.683 \pm 0.014)$$

Der Einfluß der Ionenstärke auf die Komplexbildungskonstante β ist relativ gering. Mittels des S.I.T.-Modells wird die Komplexbildungskonstante für $I = 0$ zu

$$\log\beta(I=0) = 6.52 \pm 0.05$$

berechnet. Über den gesamten, untersuchten Ionenstärkebereich ergibt sich eine mittlere Komplexbildungskonstante, I_m , von

$$\log\beta(I_m) = 6.24 \pm 0.14 .$$

Komplexierung von Cm(III) mit Modellliganden für Huminstoffe

Mittels der zeitaufgelösten, laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) werden die fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften von Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden, die als Modellliganden für Huminstoffe dienen, untersucht und mit den Eigenschaften von Cm(III)-Huminstoffkomplexen verglichen. Im Unterschied zu dem Cm³⁺-Aquoion und anorganischen Cm(III)-Komplexen zeigt die Fluoreszenzspektroskopie der Cm-Huminstoffkomplexe einige Besonderheiten auf, die aus einer zusätzlich zur direkten Anregung des Cm(III)-Ions stattfindenden Energieübertragung vom organischen Liganden auf das Metallion resultieren. Um Informationen über die Bindungsverhältnisse in Huminstoffkomplexen zu erhalten, werden verschiedene Cm-Komplexe mit aromatischen ortho-Hydroxycarbon- und ortho-Dicarbon-säuren, die Bauelemente der Huminstoffe darstellen, sowie mit polymerisierten Phenol-derivaten ("synthetische Huminstoffe") im Hinblick auf einen intramolekularen Ener-gietransfer untersucht. Die Studien dieser Prozesse setzen eine spektroskopische Charakterisierung der Liganden selbst durch UV/VIS, Fluoreszenz- und Phosphores-zenzspektroskopie sowie eine Untersuchung der Cm(III)-Modellkomplexe einschließ-lich der Bestimmung der Stabilitätskonstanten für die auftretenden Komplexe voraus. Die spektroskopische Charakterisierung erfolgt anhand von Excitations- und Emissions-spektren sowie durch Lebensdauermessungen der Fluoreszenzemission. Mit Hilfe der TRLFS werden erstmals für die Bildung der Cm(III)-Komplexe mit Phthal- und 5-Sulfosalicylsäure folgende thermodynamische Konstanten bestimmt:

$\log \beta = 3.62 \pm 0.02$	für Cm-Phthalat
$\log \beta = 6.44 \pm 0.03$	für Cm-5-Sulfosalicylat
$\log \beta = 11.99 \pm 0.04$	für Cm(5-Sulfosalicylat) ₂ .

Zum Vergleich wird weiterhin Tb(III) als nicht radioaktives chemisches Homologes zu den dreiwertigen Actiniden in die Untersuchungen zum Energietransfer einbezogen. Für die Komplexierung von Tb(III) mit 5-Sulfosalicylsäure werden folgende Konstanten bestimmt:

$\log \beta = 7.32 \pm 0.04$	für Tb-5-Sulfosalicylat
$\log \beta = 12.85 \pm 0.05$	für Tb(5-Sulfosalicylat) ₂

Der Vergleich der Werte für die Effektivität der Energieübertragung mit der energeti-schen Lage der Triplettzustände T₁ der organischen Liganden zeigt, daß mit zunehmen-

der Energie die Energietransfereffizienz steigt. Gleichzeitig ergibt sich bei gleicher Energie der Triplettniveaus eine Korrelation des Energietransfers mit der Phosphoreszenzlebensdauer der Liganden. Anhand der Energietransferstudien sowie des komplexchemischen Verhaltens der Modellliganden können zudem weitere Informationen über die Komplexierungseigenschaften von Huminstoffen erhalten sowie eine Verifizierung des zugrunde gelegten Komplexierungsmodells erreicht werden.

Thermodynamische Daten für die Speziation von Am(III) in salinen, wäßrigen Lösungen

Die Untersuchungsergebnisse zu dieser Thematik sollen hier nicht explizit wiedergegeben werden, sondern sind in der Zusammenfassung der Untersuchung des Verhaltens von Am(V) in salinen Lösungen aufgeführt, da aufgrund der Radiolyseeffekte in NaCl-Lösungen Am(III) zu Am(V) oxidiert werden kann, wodurch beide Oxidationsstufen in salinen Systemen nebeneinander vorliegen können (siehe auch Kapitel 10, RCM01094).

Komplexierung der dreiwertigen Actiniden Am(III) u. Cm(III) durch Phosphat

Die Untersuchung der Phosphatkomplexierung der dreiwertigen Actiniden Am(III) und Cm(III) ist erschwert durch ihre geringe Löslichkeit in phosphationenhaltigen Systemen. In den durchgeführten Arbeiten (Kapitel 5, RCM00797) konnte die Stabilität des $\text{CmH}_2\text{PO}_4^{2+}$ -Komplexes quantifiziert werden mit einer Stabilitätskonstante von:

$$\log \beta = 1.70 \pm 0.03 \quad \text{für } \text{CmH}_2\text{PO}_4^{2+}$$

Die im Rahmen dieses Vorhabens beschriebenen Untersuchungen zum chemischen Verhalten von Am(III) in phosphathaltigen Grundwassersystemen weisen auf einen signifikanten Einfluß der Phosphatkomplexierung bei Konzentrationsverhältnissen von Phosphationen- zu Huminstoff größer ca. 1 hin. Für positiv geladene Am(III)-Komplexe mit H_2PO_4^- bzw. HPO_4^{2-} -Liganden ist aufgrund der möglichen Ladungsneutralisation mit Huminsäure die Bildung von ternären Komplexen möglich.

1.2 Vierwertige Actiniden

Aufgrund der selbst bei niedrigen pH-Werten gegebenen starken Hydrolysetendenz der vierwertigen Actiniden und der damit verbundenen Bildung von Eigenkolloiden, ist die Bestimmung fundierter, thermodynamischer Daten für die vierwertigen Actiniden

(An(IV)) stark erschwert. Dies spiegelt sich auch in den in der Literatur zu den vierwertigen Actiniden angegebenen thermodynamischen Daten wieder, die aufgrund der großen Streubreite der Werte nicht belastbar sind (s. Kapitel 3.2.1 u. 3.2.4). Der Grund für die große Streuung dieser Werte ist darin zu sehen, daß in den einzelnen Experimenten der Anteil der kolloidalen An(IV)-Spezies nicht berücksichtigt wurde bzw. werden konnte, da auch die, die Kolloidbildung bestimmenden Parameter nicht ausreichend bekannt sind. Letzteres ist auch darauf zurückzuführen, daß keine analytischen Methoden verfügbar sind, die es erlauben polymorphe, kolloidale Systeme in denen Kolloide im nano-Größenbereich vorliegen, mit der notwendigen Genauigkeit zu charakterisieren. Aufgrund dieser Gegebenheiten konnte im zeitlichen Rahmen dieser Untersuchungen nur die Bildung von An(IV)-Kolloiden unter weitgehend natürlichen Bedingungen untersucht werden. Daneben ist die Entwicklung einer neuartigen analytischen Methode in Angriff genommen worden, die auf der Nutzung des laserinduzierten Breakdown-Effektes beruht und es erlaubt, selbst Kolloide im nano-Größenbereich (< 30 nm Durchmesser) mit hoher Empfindlichkeit (ppt-Bereich) zu erfassen.

Wechselwirkung vierwertiger Actiniden mit Grundwasser-Kolloiden

Die Wechselwirkung der vierwertigen Actiniden mit den Grundwasser-Kolloiden wurde für $^{232}\text{Th(IV)}/^{234}\text{Th(IV)}$ und $^{238}\text{Pu(IV)}$ untersucht. Unabhängig vom Oxidationszustand des zugegebenen Pu stabilisiert sich unter Grundwasserbedingungen das vierwertige Pu. Ebenso wie bei den dreiwertigen Actiniden wird eine reversible pH-abhängige Sorption/Desorption an den Huminkolloiden beobachtet. Im Gegensatz zu den dreiwertigen Actiniden ist die Desorption zu niedrigerem pH verschoben und erfolgt bei pH = 1 nur zu 50%.

Diese in Kapitel 7 ausführlicher beschriebenen Arbeiten wurden im Rahmen der Untersuchung der Wechselwirkung der Actiniden Th, Np, Pu, Am und Cm in den Oxidationsstufen +3 bis +6 mit Grundwasser-Kolloiden durchgeführt (Zwischenbericht RCM00994).

Untersuchung der Bildung von Pu(IV)-Kolloiden in natürlichen, wäßrigen Systemen

Sechswertiges Plutonium, das in stark salinen Lösungen unter radiolysierenden Bedingungen die dominierende Oxidationsstufe von Plutonium darstellt, wird in weniger stark salinen Lösungen ($[\text{Cl}^-] < 2 \text{ M}$) oder in schwach radiolysierenden salinen Lösun-

gen zu den niederen Oxidationsstufen von Plutonium (V, IV und III) reduziert. Dabei stellen die Pu(IV)-Eigenkolloide für den in natürlichen Systemen relevanten pH-Bereich und in Abwesenheit hoher Huminstoffkonzentrationen die stabilste Plutonium-Spezies dar. In Anwesenheit höherer Huminstoffkonzentrationen wird die Reduktion von Pu(VI) über Pu(V) zu Pu(IV) beschleunigt und die starke Wechselwirkung zwischen vierwertigem Plutonium und Huminsäuren führt zur Bildung von Pu(IV)/HA-Komplexen bzw. Heterokolloiden, die besonders stabil sind und zu erhöhten Plutoniumkonzentrationen in den entsprechenden Lösungen führen. Starke Wechselwirkung wird auch zwischen den Pu(IV)-Eigenkolloiden und den Huminstoffkolloiden beobachtet. Dies führt zu extrem hohen Plutoniumlöslichkeiten und kann lediglich durch die Bildung von "coating colloids" erklärt werden (s. Kapitel 8).

Kolloidbildung bei der Hydrolyse von Th(IV) und Pu(IV)

Mittels der laserinduzierten, photoakustischen Breakdowndetektion (LIPBD, siehe Kapitel 9 u. RCM00696) wird die Bildung von Th(IV)- und Pu(IV)-Kolloiden bei der Hydrolyse untersucht (Kapitel 9.3.3). Erwartungsgemäß korreliert die Kolloidbildung mit der An(IV)-Konzentration und dem pH-Wert. Anhand der Untersuchungen ergibt sich, daß die Kolloidbildung mit zunehmender An(IV)-Konzentration bei immer kleineren pH-Werten einsetzt und die mittlere Größe der gebildeten Kolloide stark ansteigt. Unter der Annahme, daß die Kolloidbildung bei der Hydrolyse von Th(IV) mit der Bildung von Th(OH)₄ korreliert, wurde das Löslichkeitsprodukt von Th(OH)₄ zu $\log(K_{sp}) \approx -50$ abgeschätzt.

1.3 Fünfwertige Actiniden

Im Rahmen der Untersuchungen zu den fünfwertigen Actiniden ist das Verhalten von Am(V) und Np(V) in für ein Salzstock-Endlager relevanten hoch-salinen Lösungen untersucht worden (Kapitel 10, Zwischenbericht RCM01094). Hierbei sind die thermodynamischen Konstanten bezüglich der Hydrolyse und Carbonatkomplexierung, sowie die löslichkeitsbestimmenden, festen Phasen bestimmt worden. Wie bereits bei den dreiwertigen Actiniden angesprochen ist, ist hierbei im Falle des Americiums das radiolytisch bedingte Vorliegen von Am(V) neben Am(III) in die Untersuchungen einbezogen. Weitere Experimente zu den fünfwertigen Actiniden beziehen sich auf die für den Fernbereich eines Endlagers für radioaktive Abfälle bedeutenden Wechselwirkungen

mit Huminstoffen (Zwischenbereich RCM00994) und Phosphat (Kapitel 5, Zwischenbericht RCM00797).

Verhalten von fünfwertigen Actiniden in endlagerrelevanten, salinen aquatischen Systemen

Zur Klärung des chemischen Verhaltens von Americium in endlagerrelevanten, salinen aquatischen Systemen befaßt sich die vorliegende Arbeit mit den chemischen Reaktionen (Hydrolyse sowie Carbonat- und Chloridkomplexierung) des drei- und fünfwertigen Americiums in NaCl-Lösungen unter dem Einfluß der Radiolyse durch die eigene α -Strahlung. Die Identifizierung und Charakterisierung der Am(III)- und Am(V)-Festphasen wird ergänzt durch strukturelle Untersuchungen mit den chemisch analogen Eu(III)- und Np(V)-Verbindungen.

In dieser Arbeit wurden erstmals Löslichkeitsprodukte für die festen Phasen $(\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2)_s$ und $(\text{NaAmO}_2\text{CO}_3)_s$ bestimmt. Die in 5 M NaCl-Lösung ermittelten Löslichkeitsprodukte von Am(III)-, Am(V)- und Np(V)-Verbindungen sowie die Hydrolyse- und Carbonatkomplexbildungskonstanten bei 22°C weisen die nachstehend aufgeführten Werte auf:

Am(III) :

$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{Am}(\text{OH})_3))$	=	-25.8 ± 0.4	$\log(^*\beta_{11}(\text{Am}(\text{OH})_2^+))$	=	6.9 ± 0.6
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{Am}(\text{OH})_3))$	=	-26.7 ± 0.4	$\log(^*\beta_{12}(\text{Am}(\text{OH})_2^+))$	=	12.8 ± 0.7
			$\log(^*\beta_{13}(\text{Am}(\text{OH})_3))$	=	16.5 ± 0.5
$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2))$	=	-16.5 ± 0.3	$\log(^*\beta_{101}(\text{Am}(\text{CO}_3)^+))$	=	5.7 ± 0.4
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2))$	=	-17.4 ± 0.3	$\log(^*\beta_{102}(\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-))$	=	9.7 ± 0.5
			$\log(^*\beta_{103}(\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}))$	=	12.9 ± 0.2

Am(V) :

$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{AmO}_2(\text{OH})))$	=	-8.94 ± 0.42	$\log(^*\beta_{11}(\text{AmO}_2(\text{OH})))$	=	3.62 ± 0.04
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{AmO}_2(\text{OH})))$	=	-10.0 ± 0.4	$\log(^*\beta_{12}(\text{AmO}_2(\text{OH})_2^-))$	=	5.89 ± 0.22
$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{NaAmO}_2(\text{CO}_3)))$	=	-9.56 ± 0.13	$\log(^*\beta_{101}(\text{AmO}_2(\text{CO}_3)^-))$	=	4.69 ± 0.04
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{NaAmO}_2(\text{CO}_3)))$	=	-10.58 ± 0.13	$\log(^*\beta_{102}(\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}))$	=	7.54 ± 0.07
			$\log(^*\beta_{103}(\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}))$	=	9.65 ± 0.05

Np(V) :

$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{NpO}_2(\text{OH})))$	=	-9.56 ± 0.18	$\log(^*\beta_{11}(\text{NpO}_2(\text{OH})))$	=	3.66 ± 0.22
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{NpO}_2(\text{OH})))$	=	-10.6 ± 0.2	$\log(^*\beta_{12}(\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-))$	=	5.98 ± 0.19
$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{NaNpO}_2(\text{CO}_3)))$	=	-9.61 ± 0.11	$\log(^*\beta_{101}(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)^-))$	=	4.71 ± 0.03
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{NaNpO}_2(\text{CO}_3)))$	=	-10.63 ± 0.12	$\log(^*\beta_{102}(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}))$	=	7.54 ± 0.06
			$\log(^*\beta_{103}(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}))$	=	9.63 ± 0.05
$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2))$	=	-11.46 ± 0.23			
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2))$	=	-12.5 ± 0.2			

Die K_{Sp} -Werte ohne Index beziehen sich auf die Konzentrationen der freien Am^{3+} - bzw. AmO_2^+ - und NpO_2^+ -Ionen. Die mit dem Index "*" gekennzeichneten Konstanten beschreiben das jeweilige Löslichkeits- und Komplexierungsverhalten inklusive der Chloridkomplexierung, d.h. ohne die Chlorokomplexe als eigenständige Spezies zu behandeln.

Wechselwirkung von Np(V) mit Huminkolloiden

Die Oxidationsstufe +5 wurde mit $^{237}\text{Np(V)}$ in verschiedenen Grundwässern mittels Ultrafiltration und NIR-Spektroskopie untersucht. Die Bindung des einwertigen NpO_2^+ -Ions an Huminkolloide ist im Vergleich zu drei- und vierwertigen Actinidionen sehr viel schwächer. Im neutralen pH-Bereich von Grundwässern sind das NpO_2^+ -Ion, dessen Monocarbonatkomplex sowie der Humatkomplex die dominierende Spezies. Der an Huminkolloide gebundene Anteil von Np(V) liegt, abhängig von der Huminstoffkonzentration, zwischen 0 und 33%. In huminstoffreichen Grundwässern wird außerdem eine langsame Reduktion des Neptuniums zur vierwertigen Oxidationsstufe beobachtet. Reduzierende Eigenschaften der Huminstoffe, sowie eine starke Komplexierung des vierwertigen Neptuniums führen zur Wertigkeitsänderung des Neptuniums in huminstoffreichen Grundwässern.

Diese Arbeiten wurden im Rahmen der Untersuchung der Wechselwirkung der Actiniden Th, Np, Pu, Am und Cm in den Oxidationsstufen +3 bis +6 mit Grundwasserkolloiden durchgeführt (Zwischenbericht RCM00994).

Wechselwirkung von Np(V) mit Phosphat in wäßrigen Lösungen

Hierbei wird die Wechselwirkung von Np(V) mit den Anionen der Phosphorsäure untersucht, da diese in der Literatur bisher wenig beschrieben ist und daher der Einfluß der Phosphatkomplexierung auf das Migrationsverhalten der fünfwertigen Actiniden nicht ausreichend abgeschätzt werden kann. Aus den Experimenten ergibt sich, daß das fünfwertige Np im grundwasserrelevanten pH-Bereich Komplexe der Form $\text{NpO}_2\text{HPO}_4^-$ und $\text{NpO}_2\text{PO}_4^{2-}$ bildet, deren Stabilitätskonstanten bestimmt werden und nachstehend wiedergegeben sind.

$$\begin{array}{ll} \log \beta = 2.54 \pm 0.02 & \text{für } \text{NpO}_2\text{HPO}_4^- \\ \log \beta = 6.33 \pm 0.08 & \text{für } \text{NpO}_2\text{PO}_4^{2-} \end{array}$$

Damit kann die Phosphatkomplexierung von Np(V) in Grundwässern mit Phosphationenkonzentrationen größer 10^{-4} mol/L mit der Carbonatkomplexierung konkurrieren und das Migrationsverhalten von Np(V) beeinflussen.

1.4 Sechswertige Actiniden

Im Hinblick auf die sechswertige Oxidationsstufe von Actiniden sind U(VI) und Pu(VI) hinsichtlich der Bildung von Carbonat- und Hydrolysespezies, sowie der Wechselwirkung mit Huminstoffen untersucht und die entsprechenden thermodynamischen Daten bestimmt worden (Kapitel 11 - 15).

Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ sowie der Bildungskonstanten der U(VI)- und Pu(VI)-Carbonatkomplexe

Im Rahmen von Löslichkeitsexperimenten mit $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ unter 100% CO_2 und 1% $\text{CO}_2/99\% \text{Ar}$ -Atmosphäre werden die Komplexbildungskonstanten der mononuklearen Carbonatkomplexe der Plutonyl- und Uranylionen bestimmt. Hierfür werden zunächst die Löslichkeitsprodukte von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ bestimmt. Die bei einer Ionenstärke $I = 0.1$ ermittelten Löslichkeitsprodukte ($\log(K_{\text{sp}})$) und das auf Ionenstärke $I = 0$ umgerechnete Löslichkeitsprodukt ($\log(K^\circ_{\text{sp}})$) sind nachstehend aufgeführt.

Festkörper	$\log(K_{\text{sp}})$	$\log(K^\circ_{\text{sp}})$
$(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$	-13.35 ± 0.14	-14.22 ± 0.14
$(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$	-13.98 ± 0.12	-14.84 ± 0.10

Die Löslichkeitsexperimente werden in wässrigen, 0.1 M NaClO_4 -Lösungen bei $22 \pm 2^\circ\text{C}$ und innerhalb eines pH-Bereiches von $\text{pH} = 3.5 - 8$ durchgeführt. Basierend auf den Löslichkeitsprodukten von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ (Kap. 11, [Pash93]) werden die nachstehend wiedergegebenen Stabilitätskonstanten, β , abgeleitet.

$$\begin{array}{ll}
 \log\beta(\text{UO}_2\text{CO}_3) & = 8.93 \pm 0.05 & \log\beta(\text{PuO}_2\text{CO}_3) & = 8.7 \pm 0.3 \\
 \log\beta(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}) & = 15.3 \pm 0.2 & \log\beta(\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}) & = 14.1 \pm 0.5 \\
 \log\beta(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}) & = 21.0 \pm 0.3 & \log\beta(\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}) & = 17.8 \pm 0.2
 \end{array}$$

Für das U(VI)-System wird die numerische Parametrisierung der Pitzergleichungen (Näherung der Ion-Ion Wechselwirkungsbeziehung) auf der Basis der verfügbaren

Literaturdaten durchgeführt. Die anhand dieser Parameter berechneten Löslichkeiten stimmen gut mit den experimentell bestimmten Löslichkeitsdaten für das U(VI)/Carbonat-System überein. Wie ein Vergleich zeigt, sind die für das U(VI)-System berechneten Parameter auch geeignet das Pu(VI)/Carbonat-System in guter Annäherung an die experimentellen Daten zu beschreiben.

Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ unter Normalatmosphäre

Die Löslichkeit von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ wird in 0.1 M NaClO_4 -Lösungen unter Normalatmosphäre und in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 22 °C untersucht. Die Experimente werden mit untersättigten Lösungen durchgeführt. Hierbei ergeben sich die nachstehend aufgeführte Werte für das Löslichkeitsprodukt des unter den gegebenen Bedingungen stabilen Festkörpers $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ und die Stabilitätskonstanten der gebildeten U(VI)-Komplexe :

Spezies	$\log K_{sp}$	$\log \beta$
$(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$	-21.7 ± 0.3	
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$		8.3 ± 0.2
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$		14.9 ± 0.3
UO_2CO_3		8.5 ± 0.3
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$		15.1 ± 0.3
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$		19.5 ± 0.1

Untersuchung der Hydrolyse von Pu(VI)

Unter Argonatmosphäre wird die Hydrolyse von Pu(VI) im pH-Bereich von 4.5 - 9 bei 22°C in 0.1 M NaClO_4 -Lösungen, die in Kontakt mit $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ als Pu(VI)-Ausgangsverbindung stehen, untersucht. Unter den experimentellen Bedingungen wandelt sich der PuO_2CO_3 -Bodenkörper in $(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s$ um. Dabei kann der für die nach-

stehend aufgeführte chemische Reaktion abgeschätzte CO_2 -Partialdruck einen Wert von $p_{\text{CO}_2} \sim 10^{-3.6}$ atm. erreichen.



Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen mit hinsichtlich Pu(VI) übersättigten Lösungen wird hierbei die Bildung polynuklearer Pu(VI)-Spezies nicht beobachtet. Nach den experimentellen Ergebnissen wird die Hydrolyse von Pu(VI) unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit durch die beiden mononuklearen Hydrolysespezies PuO_2OH^+ und $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ bestimmt. Mittels absorptionsspektroskopischer Messungen werden deren Bildungskonstanten und das Löslichkeitsprodukt von $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ bestimmt.

Spezies	$\log K_{\text{sp}}$	$\log \beta$
$(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s$	-21.1 ± 0.1	
$\text{PuO}_2(\text{OH})^+$		8.10 ± 0.15
$\text{PuO}_2(\text{OH})_2$		14.25 ± 0.18

Komplexierung von Uranylionen mit Huminsäure

Die Komplexierung der sechswertigen Uranylionen mit einer Huminsäure aus dem Raum Gorleben (Gohy-573) wird in wässriger, 0.1 M NaClO_4 -Lösung bei $\text{pH} = 4$ unter Argonatmosphäre untersucht. Der hierbei untersuchte Konzentrationsbereich für das Uranylion liegt zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L sowie für die eingesetzte Huminsäure zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $1.12 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Drei unterschiedliche Analysemethoden werden eingesetzt, um nicht komplexierte Uranylionen getrennt von dem Uranylhumatkomplex zu erfassen. Mittels Ultrafiltration über Filter mit 1 nm Porenweite wird die unterschiedliche Größe, mittels Trennung über Anionenaustauscher wird die unterschiedliche Ladung und mittels der zeitaufgelösten, laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie werden die unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften der beiden Spezies zu deren getrennten Erfassung genutzt. Anders als bei Pu(VI) und Np(V) wird bei der Humatkomplexierung von U(VI) keine Reduktion zu U(IV) beobachtet. Die experimentellen

Ergebnisse bestätigen die Gültigkeit des Ladungsneutralitäts-Modells für das UO_2^{2+} -Ion, wonach ein Uranylion mit zwei protonenaustauschenden Gruppen der Huminsäure wechselwirkt. In 0.1 M NaClO_4 und $\text{pH} = 4$, Bedingungen unter denen die Hydrolyse der Uranylionen vernachlässigt werden kann, wird der relative Anteil an protonenaustauschenden Gruppen, die durch das Uranylion besetzt werden können (sogenannte Beladungskapazität LC) zu 0.185 ± 0.003 bestimmt. Unter Berücksichtigung der Beladungskapazität und Mittelung über die Resultate aus den drei eingesetzten Analysemethoden wird die Uranyl/Humat-Komplexierungskonstante zu $\log(\beta) = 6.16 \pm 0.13$ bestimmt. Dieser Wert gilt für die Humatkomplexierung von Uranyl unter nicht hydrolysierenden Bedingungen und ist dann unabhängig vom pH-Wert sowie der Ionenstärke.

Bei $\text{pH} > 4$ wird neben dem Uranyl/Humat-Komplex die Bildung eines gemischten Uranylhydroxohumatkomplexes ($\text{UO}_2(\text{OH})\text{HA}(\text{I})$) beobachtet, dessen Komplexbildungskonstante $\log(\beta(\text{UO}_2(\text{OH})\text{HA}(\text{I})))$ zu 14.7 ± 0.5 bestimmt wird [Zeh97].

1.5 Entwicklung der laserinduzierten Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide (Kapitel 9)

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten wird die Breakdownhäufigkeit in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie sowie der Konzentration, Teilchengröße und chemischen Zusammensetzung der Kolloide für verschiedene monodisperse Referenzkolloide wie Polystyrol (45-790 nm Durchmesser), Al_2O_3 , SiO_2 und ThO_2 systematisch untersucht. Für die Interpretation der Ergebnisse wird ein statistisches Modell der Breakdownerzeugung aufgestellt und anhand der experimentellen Daten parametrisiert. Die berechneten Breakdownhäufigkeiten für Polystyrol- und anorganische Referenzkolloide stimmen sehr gut mit den experimentell erhaltenen Breakdownhäufigkeiten überein. Die mit dem verwendeten Aufbau erzielte Nachweisgrenze liegt für 45 nm - Polystyrolkolloide bei 30 ppt entsprechend $6 \cdot 10^8$ Partikel/L. Als kleinster noch erfaßbarer Partikeldurchmesser wird 10 nm für die Polystyrolpartikel abgeleitet. Die bestimmten Breakdown-Schwellenenergien zeigen für die untersuchten Materialien nur eine geringe Varianz. Zum Vergleich der erzielten Nachweisgrenze der LIPBD werden für Polystyrol entsprechende Streulichtmessungen zum einen durch die photoakustische Detektion von Streulicht (PALS), zum anderen durch Detektion des Streulichts über Photodioden durchgeführt. Im Vergleich zu den Streulichtmethoden ist die LIPBD für Polystyrolkolloide mit 45 nm Durchmesser um den Faktor 5000, für Durchmesser > 200 nm immerhin noch um fast eine Größenordnung empfindlicher.

Die LIPBD wird angewendet, um geringste Mengen an Kolloiden in verschiedenen Trink-, Quell- oder Mineralwässern zu detektieren, die mit anderen Verfahren ohne Kolloidanreicherung nicht erfaßt werden können. Zur Bestimmung der Kolloidgrößenverteilung wird der LIPBD eine Fraktionierung durch Ultrafiltration bei verschiedener Porenweite vorgeschaltet. Für Wässer mit hohem Kolloidgehalt, wie z.B. Deponiesickerwässer, kommt die Streulichtdetektion zum Einsatz. Ferner wird mit Hilfe der LIPBD die Bildung von aquatischen Actinid-Eigenkolloiden unter hydrolysierenden Bedingungen sowie von Actinid-Fremdkolloiden untersucht. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit, der kurzen Meßdauer und der vernachlässigbaren Störung des Systems durch die Laserbestrahlung läßt sich die Erzeugung von Plutoniumkolloiden durch verschiedene Prozesse verfolgen.

Die spektroskopische Untersuchung des beim Breakdown entstehenden Plasmas (LIBS) ermöglicht die Elementaranalyse der Probe im Fokusbereich anhand der Atomemission. Da die Plasmaausdehnung bei der durch Kolloide ausgelösten Breakdownerzeugung im wesentlichen auf das Partikel begrenzt bleibt, läßt sich die Kolloidzusammensetzung selektiv, d.h. unter weitgehender Diskriminierung der gelösten Spezies, bestimmen. Um die Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode zu erkunden, werden mit der LIBS zunächst feste und gelöste Metallsalze untersucht. Während die Alkali- und Erdalkalimetallionen hohe Emissionsintensitäten aufweisen, zeigen die Metallionen der d- und f-Elemente in Lösung nur geringe oder nicht meßbare Emissionsintensitäten. Hingegen lassen sich kolloidgebundene Metallionen aufgrund der relativ höheren Metallkonzentration im Fokusbereich mit bis zu 1000fach höherer Empfindlichkeit nachweisen. Eine selektive Bestimmung der partikelgebundenen Metallionen gegenüber gelösten Metallionen läßt sich für eine wäßrige Suspension von BaCO_3 in CaCl_2 durchführen. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß eine Bestimmung kolloidgebundener Metalle mit Hilfe der LIBS möglich ist. Allerdings ist die Intensität der Atomemission insbesondere zum Nachweis von Actiniden nicht ausreichend.

1.6 Veröffentlichungsliste

1.6.1 Zwischenberichte

- P. Zeh, J.I. Kim, "Chemische Reaktionen von Aktiniden mit Grundwasser-Kolloiden", Zwischenbericht zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3, Inst. f. Radiochemie der TU-München, RCM 00994 (1994).
- W. Runde, J.I. Kim, "Chemisches Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen, Zwischenbericht zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3, Inst. f. Radiochemie der TU-München, RCM 01094 (1994).
- P. Panak, J.I. Kim, "Untersuchung von intramolekularen Energietransferprozessen in Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie", Zwischenbericht zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3, Inst. f. Radiochemie der TU-München, RCM 00496 (1996).
- R. Knopp, F. Scherbaum, J.I. Kim, "Laserinduzierte Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide", Zwischenbericht zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3, Inst. f. Radiochemie der TU-München, RCM 00696 (1996).
- A. Morgenstern, J.I. Kim, "Humat- und Phosphatkomplexierung von Actinidionen im grundwasserrelevanten pH-Bereich", Zwischenbericht zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3, Inst. f. Radiochemie der TU-München, RCM 00797 (1997).

1.6.2 Publikationen

- I. Pashalidis, W. Runde, J.I. Kim, "A Study of Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems", *Radiochim. Acta* **61**, 141 (1993).
- I. Pashalidis, J.I. Kim, C. Lierse, J.C. Sullivan, "The chemistry of plutonium in concentrated aqueous sodium chloride solution: effects of alpha self-radiolysis and the interaction between hypochlorite and dioxoplutonium(VI)", *Radiochim. Acta*, **60**, 99 (1993).

-
- T. Sekine, A. Watanabe, K. Yoshihara, J.I. Kim, "Complexation of technetium with humic acid", *Radiochim. Acta* 63, 87 (1993).
 - J.I. Kim, D.S. Rhee, H. Wimmer, G. Buckau, R. Klenze, "Complexation of trivalent actinide ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with humic acid: a comparison of different experimental methods", *Radiochim. Acta* 62, 35 (1993).
 - I. Pashalidis, J.I. Kim, C. Liese, J.C. Sullivan, "The hydrolysis of plutonium(VI) and time-dependent polynucleation reactions", *Radiochim. Acta* 61, 29 (1993).
 - J.I. Kim, "The chemical behavior of transuranium elements and barrier functions in natural aquifer systems", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 294 (Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI), 3 (1993).
 - K.R. Czerwinski, G. Buckau, F. Scherbaum, J.I. Kim, "Complexation of the Hexavalent Uranyl Ion with Aquatic Humic Acid", *Radiochim. Acta* 65, 111 (1994).
 - J.I. Kim, "Actinide colloids in natural aquifer systems", *MRS Bull.* 19, 47 (1994).
 - J.I. Kim, B. Delakowitz, P. Zeh, D. Klotz, D. Lazik, "A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems", *Radiochim. Acta* 66/67, 165 (1994).
 - J.I. Kim, R. Klenze, H. Wimmer, W. Runde, W. Hauser, "A study of the carbonate complexation of Cm(III) and Eu(III) by time-resolved laser fluorescence spectroscopy", *J. Alloys Compd.* 213, 333 (1994).
 - I. Pashalidis, J.I. Kim, T. Ashida, I. Grenthe, "Spectroscopic Study of the Hydrolysis of PuO_2^{2+} in Aqueous Solution", *Radiochim. Acta* 68, 99 (1995).
 - J.I. Kim, "The radionuclide migration facilitated by complexation and colloid formation in subsoil aquifer systems", in "Soil and Groundwater Pollution", A.J.B. Zehnder (Ed.) Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1995.
 - P. Panak, R. Klenze, J.I. Kim, H. Wimmer, "A study of intramolecular energy transfer in Cm(III) complexes with aromatic ligands by time-resolved laser fluorescence spectroscopy", *J. Alloys Compd.* 225, 261 (1995).

- J.I. Kim, K.R. Czerwinski, "Complexation of Metal Ions with Humic Acid: Metal Ion Charge Neutralization Model", *Radiochim. Acta* 73, 5 (1996).
- K.R. Czerwinski, J.I. Kim, D.S. Rhee, G. Buckau, "Complexation of Trivalent Actinide Ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with Humic Acids: The Effect of Ionic Strength", *Radiochim. Acta* 72, 179 (1996).
- R. Knopp, F.J. Scherbaum, J.I. Kim, "Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions", *Fresenius J. Anal. Chem.* 355, 16 (1996).
- F.J. Scherbaum, R. Knopp, J.I. Kim, "Counting of particles in aqueous solution by laser-induced photoacoustic breakdown detection", *Appl. Physics B* 63, 299 (1996).
- P. Panak, R. Klenze, J.I. Kim, "A Study of Ternary Complexes of Cm(III) with Humic Acid and Hydroxide or Carbonate in Neutral pH Range by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy", *Radiochim. Acta* 74, 141 (1996).
- J.I. Kim, R. Klenze, F.J. Scherbaum, "Hochempfindliche Quantifizierung von aquatischen Kolloiden mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion", *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* 28, 321(1996).
- A. Morgenstern, J.I. Kim, "The phosphate complexation of neptunium(V)", *Radiochim. Acta* 72, 73 (1996).
- I. Pashalidis, K.R. Czerwinski, Th. Fanghänel, J.I. Kim, "Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems. Determination of Stability Constants", *Radiochim. Acta* 76, 55 (1997).
- P. Zeh, K.R. Czerwinski, J.I. Kim, "Speciation of Uranium in Gorleben Groundwaters", *Radiochim. Acta* 76, 37 (1997).

2 Einleitung

Bei der friedlichen Nutzung der Kernenergie fallen in Deutschland bis zum Jahre 2005 insgesamt etwa 10000 t abgebrannter Brennstoff, darunter ca. 300 t Spaltprodukte, 100 t Pu und maximal 20 t Np, Am und andere Actiniden (außer U und Pu) an [Kim96a]. Unabhängig von der Entsorgungsstrategie (Wiederaufarbeitung, direkte Endlagerung bzw. Transmutation langlebiger Radionuklide) gehen die international verfolgten Konzepte von einer Endlagerung der hochradioaktiven, wärmeproduzierenden Abfälle in einer tiefen geologischen Formation aus. Als möglicher Hauptausbreitungspfad für die Radionuklide aus dem Endlager in die Biosphäre ist der Transport über das wäßrige Medium anzusehen. Dabei erfolgt die Isolation bzw. Immobilisierung der Radionuklide durch ein System unabhängiger Barrieren, denen die Funktion zukommt, den Zutritt von Wasser zu den Abfällen zu unterbinden (hydrogeologische Barriere) und falls dies nicht gelingt, die Mobilisierung der Radionuklide zu verhindern bzw. zu verzögern (geochemische Barriere). Das Multibarrierensystem besteht im einzelnen aus der technischen (Abfallform und Behälter), geotechnischen (Versatz und Verschlüsse) und geologischen Barriere (Wirts- und Nebengestein und Deckgebirge).

Weltweit werden verschiedene geologische Formationen, wie Granit, Tuff und Salz auf ihre Eignung zur Endlagerung hochradioaktiver Abfälle untersucht. In der Bundesrepublik Deutschland wird zur Zeit die Endlagerung in einer Salzformation favorisiert und dazu seit 1979 der Salzstock bei Gorleben in der Norddeutschen Tiefebene auf seine Eignung hin untersucht [Bundm83]. Daneben werden aber auch Untersuchungen zur Endlagerung in Hartgestein durchgeführt [GEISHA97].

Für die Errichtung eines Endlagers ist gemäß den gesetzlichen Bestimmungen der Nachweis zu erbringen, daß über die Betriebsphase hinaus keine Gefährdung zukünftiger Generationen zu erwarten ist. Der Nachweis der Langzeitsicherheit beginnt mit einer systematischen Untersuchung der verschiedenen hypothetischen Entwicklungsmöglichkeiten eines Endlagers über einen Zeitraum von zehntausenden von Jahren unter den jeweiligen geologischen, hydrologischen und geochemischen Randbedingungen. Aus dieser Szenarienanalyse und den daraus resultierenden Unsicherheiten über die zukünftige Entwicklung des Endlagers leiten sich die für die Langzeitsicherheitsanalyse relevanten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ab.

Der geochemische Sicherheitsnachweis unterstellt ein Szenarium, bei dem Grundwasser zu den Abfällen gelangt und dadurch Radionuklide freigesetzt und über den Grundwasserpfad in die Biosphäre gelangen können. Entscheidend für die Radionuklidmigration sind die in den einzelnen Barrieren ablaufenden chemischen Reaktionen, die zu einer Mobilisierung (Auflösung und Stabilisierung in der wäßrigen Phase) bzw. Immobilisierung (Ausfällung, Einbau in Sekundärphasen und Sorption an festen Phasen) führen. Die wesentlichen Radionuklide und die Zeithorizonte, über die ein Endlager die Isolation der Radionuklide gewährleisten muß, können aus den Toxizitätspotentialen der Radionuklide abgeleitet werden. Während die Spaltprodukte nach etwa 300 Jahren weitgehend zerfallen sind, dominieren langlebige Nuklide der Transuranelemente, insbesondere von Am und Pu, das radiotoxische Potential des abgebrannten Brennstoffs bis zu mehr als 100000 Jahren. Für eine Langzeitsicherheitsanalyse sind daher in erster Linie die Transuranelemente sowie einige langlebige Spaltprodukte zu berücksichtigen. Eine besondere Bedeutung erfahren diese in der Natur nicht vorkommenden Elemente dadurch, daß über ihr geochemisches Verhalten, insbesondere über geologische Zeiträume hinweg, im Gegensatz zu den stabilen Elementen nur wenig bekannt ist.

Als Hauptaufgabe des geochemisch geführten Langzeitsicherheitsnachweis sind daher zunächst die unter den vorgegebenen Bedingungen ablaufenden geochemischen Reaktionen zu identifizieren und zu quantifizieren. Dies sind etwa Redoxreaktionen, Hydrolyse und Komplexbildung mit den im Wasser anwesenden Liganden, sowie löslichkeitsbestimmende fest/flüssig-Phasengleichgewichtsreaktionen [Kim86, Kim93a]. Die Quantifizierung der Reaktionen erfolgt dabei mit Hilfe der Thermodynamik, deren theoretisch fundierte, zeitunabhängige Ergebnisse als zuverlässigste Basis für einen Langzeitsicherheitsnachweis gelten können. Allerdings sind nicht alle im natürlichen Grundwassersystem ablaufenden komplexen Reaktionen zur Zeit noch bzw. prinzipiell überhaupt nicht thermodynamisch beschreibbar. Dies gilt etwa für die Bildung von Kolloiden, die gegenüber der thermodynamisch erwarteten zu einer stark erhöhten Löslichkeit der Radionuklide führen können [Kim94]. Die Wechselwirkung mit fest/flüssig-Grenzphasen wird weitgehend phänomenologisch durch einen Kd-Ansatz beschrieben. Einen Hauptschwerpunkt bilden daher neben der Aufstellung bzw. Vervollständigung einer thermodynamischen Datenbasis die Untersuchungen des Kolloideinflusses und der Sorptionsreaktionen mit dem Ziel einer thermodynamisch fundierten und belastbaren Quantifizierung.

Eine Voraussage über die Auflösung der Abfälle, die Ausbreitung der Radionuklide in der Geosphäre und eine Strahlenexposition zukünftiger Generationen für ein unterstelltes Szenarium kann nur durch ein numerisches Modell der ablaufenden geochemischen Prozesse und Transportvorgänge erfolgen. Als Eingangsdaten dienen dabei neben den Daten zur Grundwasserausbreitung die experimentell im Labor bestimmten Reaktionskonstanten geochemisch relevanter Prozesse, d.h. am "geschlossenen" System abgeleitete Daten.

Es stellt sich nun die für die Bewertung der Langzeitsicherheitsanalyse entscheidende Frage, inwieweit die Voraussagen der Modellierung tatsächlich die zukünftige Entwicklung des Endlagersystems und die Radionuklidfreisetzung beschreiben, d.h. die Frage nach der Validierbarkeit. Voraussetzung für die Gültigkeit der Voraussagen ist die Verifizierung des verwendeten Computer-Codes, der Nachweis der Übertragbarkeit der Modelle auf natürliche "offene" Systeme und die Vollständigkeit der verwendeten Modelle. Dabei stellt die Verifizierung der Codes ein kleineres Problem dar, hingegen wird die Möglichkeit der Validierung geowissenschaftlicher Modelle für offene Systeme generell in Frage gestellt [Ores94, OECD91]. Hingegen ist eine Validierung von Subsystemen möglich, die unter bestimmten Bedingungen als geschlossen betrachtet werden können. Wenn auch eine Validierung des Gesamtsystems im strengen Wortsinn nicht möglich ist, so ist es immerhin möglich und erforderlich, Vertrauen in die Aussagefähigkeit der Modelle zu schaffen, indem man für einzelne Subsysteme den Übergang vom Laborsystem zum natürlichen System schrittweise vollzieht. D.h. die Untersuchungen gehen von idealen Laborsystemen zu Grundwasser/Sediment-Systemen unter naturnahen Bedingungen, sowie zu in-situ-Feldversuchen bis hin zu natürlichen Analoga. Gleichzeitig kann mit diesem Übergang die Skalierung der Modelle in Raum (1d-Säulenversuche im m-Bereich => 3d-Deckgebirge mit km-Ausdehnung) und Zeit (Laborexperimente in Jahren => Langzeitsicherheit über 10^6 Jahre; entsprechendes gilt für die Fließgeschwindigkeiten) überprüft werden.

Natürliche analoge Systeme werden seit langem zur Absicherung geochemischer Modelle herangezogen. Die Übertragbarkeit auf die realen Gegebenheiten eines Endlagers sind aber oft nicht gewährleistet. In den letzten Jahren werden verstärkt in-situ-Feldversuche (z.B. Grimsel, Äspö in Granit, Mol in Boom-Clay) durchgeführt. Das in diesem Vorhaben verfolgte Konzept der Validierung beruht auf dem Vergleich der experimentell bestimmten Radionuklidspeziation in einem natürlichen aquatischen System mit einer thermodynamischen Speziationsrechnung.

3 Kenntnisstand in der Literatur

3.1 Technetium

Unter oxidierenden Bedingungen liegt Technetium in wäßrigen Lösungen als Per-technetat (TcO_4^-) vor. Aufgrund seiner geringen Sorptionstendenz weist das TcO_4^- -Ion eine hohe Mobilität im wäßrigen System auf, wodurch es in Verbindung mit dem relativ hohen Technetiumanteil in abgebranntem Kernbrennstoffmaterial und der langen Halbwertszeit von ^{99}Tc ($2.13 \cdot 10^5 a$) ein bedeutsames chemisches Element für die sicherheitsrelevante Beurteilung eines Endlagers für radioaktive Abfälle darstellt.

In Analogie zum homologen Mangan stellt das Per-technetat ein Oxidationsmittel - jedoch schwächer ausgeprägt als beim MnO_4^- - dar. In den als Endlager für radioaktive Abfälle betrachteten, tiefen geologischen Formationen liegen i. d. R. reduzierende Bedingungen vor, so daß hierbei das TcO_4^- zum schwerlöslichen $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Tc}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bei $[\text{OH}^-] > 0.4 \text{ M}$ [Shil96, Pere96] reduziert und somit immobilisiert werden kann. Unter diesem Aspekt sind in den letzten vier Jahren einige Arbeiten publiziert worden, die sich mit dem Einfluß von Mikroorganismen, Huminstoffen im Aquifer, Sedimenten, Mineralien bzw. Gesteinsformationen, sowie der Anwesenheit von Luftsauerstoff auf das Redoxsystem Tc(IV)/Tc(VII) und die Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unter CO_2 Einfluß befassen [Kum93, Vand94, Schroed93, Tick96, Seki93, Taga96, Taga95, Lloy96, Wink95, Maus95, Lian96, Zhua95, Bast95, Lies93, Sato93, Byeg92, Sätm92, Cui96, Ande92, Vand93, Osca94, Conc93, Schul9293, Smith93, Bayl92, Erik92]. Zusammengefaßt ergibt sich hieraus, daß die Reduktion von TcO_4^- zu $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in reinen Lösungen, auch bei Anwesenheit von Mikroorganismen sowie überschüssigem, gelöstem Reduktionsmittel kinetisch gehemmt ist. Bei Anwesenheit reduzierender, fester Oberflächen (z.B. Fe(II)/Fe(III) -Hydroxidniederschläge, Fe(II) -haltiges Granitgestein) wird jedoch eine rasche Reduktion zu Tc(IV) und eine starke Sorption des $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ an den Festkörper festgestellt. Neben diesem Befund wird in Säulenexperimenten mit natürlichem Grundwasser als Fließmedium aber auch beobachtet, daß einige Prozent des aufgegebenen Tc nicht zurückgehalten werden. Dabei ist nicht geklärt, ob dies auf die Bildung löslicher Tc(IV) -Komplexe (Huminstoff-, Hydroxo- bzw. Carbonatospezies) oder die Oxidation von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu TcO_4^- infolge geringer Mengen anwesenden Sauerstoffes zurückzuführen ist.

3.2 Actinide: Th, U, Np, Pu, Am und Cm

3.2.1 Thorium

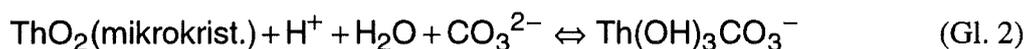
Unter natürlichen, aquatischen Bedingungen ist Thorium ausschließlich in der vierwertigen Oxidationsstufe relevant. Wie auch die Actiniden Uran, Neptunium und Plutonium in der Oxidationsstufe +4 zeigt Th(IV) in wäßrigen Systemen und insbesondere bei pH-Werten oberhalb pH=2 eine starke Hydrolysetendenz, wobei das hierbei gebildete $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Th}(\text{OH})_4$ als schwerlösliche Verbindung die Löslichkeitsbestimmende feste Phase darstellt. Hinsichtlich der Angabe verlässlicher Werte bezüglich der unter Hydrolysebedingungen zu erwartenden Thoriumkonzentration in der wäßrigen Phase ist man aber nach wie vor mit dem Problem konfrontiert, daß das experimentell bestimmte Löslichkeitsprodukt von $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Th}(\text{OH})_4$, $K_{\text{sp}}(\text{Th}(\text{OH})_4)$, eine extrem große Streubreite von $-54.2 < \log(K_{\text{sp}}(\text{Th}(\text{OH})_4)) < -33.1$ aufweist [Östh951a,b, Östh94, Engk92, Lies92, Felm91, Naka84, Kim84, Baes76]. Unter Berücksichtigung der in [Östh951a,b, Gren91] postulierten Th-Hydrolysespezies und einem Wert von $\log(K_{\text{sp}}(\text{Th}(\text{OH})_4)) = -45.3$, läßt sich $[\text{Th}(\text{IV})]_{\text{total}}$ zu ca. $10^{-6.5 \pm 0.3}$ M im pH-Bereich von 5 - 10 berechnen.

$$K_{\text{sp}}(\text{Th}(\text{OH})_4) = [\text{Th}^{4+}] \cdot [\text{OH}^-]^4$$

Der Grund für den großen Wertebereich von $K_{\text{sp}}(\text{Th}(\text{OH})_4)$ ist zum einen darin zu sehen, daß das Löslichkeitsprodukt stark vom Kristallisationsgrad der Th(IV)-Festkörper abhängt, so daß bei der Bestimmung der Th(IV)-Löslichkeit anhand von wäßrigen Systemen im Gleichgewichtszustand und der damit verbundenen langen Laufzeiten der Experimente, Alterungsprozesse der gebildeten Thoriumhydroxidniederschläge die Ergebnisse beeinflussen können. Weiterhin werden die Resultate von Löslichkeitsexperimenten durch die mit der Hydrolyse von Th(IV) verbundenen Bildung von Thoriumhydroxidkolloiden verfälscht, insbesondere wenn mit den eingesetzten chemischen Verbindungen kolloidale oder partikuläre Verunreinigungen in die Experimente eingebracht werden. So ist z.B. bekannt, daß Th(IV), bzw. dessen Hydrolyseprodukte neben der Sorption an den Reaktionsgefäßoberflächen stark an in der Lösung anwesende Kolloide und Partikel (z.B. Kieselsol, Strontium- u. Bariumsulfat) sorbieren und unter geeigneten Bedingungen mit diesen ausgefällt werden [Lies92, Lies95, Östh952]. Daneben spielt auch die Zusammensetzung der Lösungsmatrix eine entscheidende Rolle, wie sich aus den deutlich unterschiedlichen Löslichkeiten von

ThO₂·xH₂O in NaCl- sowie NaClO₄-Lösungen ergibt [Felm91]. Aus der zuletzt angesprochenen Sorption von Th(IV)-Spezies ergibt sich unter natürlichen geologischen Bedingungen einerseits die Möglichkeit einer gegenüber reinem ThO₂·xH₂O erhöhten Migrationsfähigkeit und andererseits aber auch die Möglichkeit der Fixierung bzw. Abtrennung von Th(IV)/Th(IV)-Kolloiden infolge Ausfällung mit Fremdkolloiden oder der Sorption an stationären, mineralischen Phasen [Smit93, Land95, Niv95, Niv93, VilK93, Yama95, Quig96, Land95, Mei95, Akca96, ElNa93, Lies92, Marx95, Alte94, Meie94].

Unter Berücksichtigung der Inhaltsstoffe, die in natürlichen Grundwassersystemen und Endlagern radioaktiver Abfälle anzutreffen sind, ergeben sich neben der Hydrolyse von Th(IV) zusätzliche chemische Reaktionspfade, die das Migrationsverhalten von Th(IV) beeinflussen können. Der Einfluß der Bildung leicht löslicher Carbonatkomplexe auf die Löslichkeit von Actinidverbindungen ist ein wesentlicher Aspekt bei allen für Sicherheitsanalysen relevanten Actiniden. Für den Auflöseprozeß von mikrokristallinem ThO₂ in CO₃²⁻ haltigen, wäßrigen Lösungen werden in [Östh94, Östh953] die nachstehend aufgeführten Reaktionen mit der Bildung einer gemischten Th(IV)hydroxocarbonat-Spezies ($\log\beta_{131} = 6.11 \pm 0.19$ in 0.5 M NaClO₄) in Gl. 2 postuliert. Dabei wird Gleichung 3 ($\log\beta_{105} = 42.12 \pm 0.32$ in 0.5 M NaClO₄) als die dominierende Gesamtreaktion aufgeführt und die empirisch bestimmte Rate für die Auflösereaktion in Gleichung 4 angegeben.



$$r_{\text{diss}} = k_{\text{Carb.}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^b \quad (\text{Gl. 4})$$

mit:

$$\begin{aligned} r_{\text{diss}} & : \text{Rate des Auflöseprozesses} \\ k_{\text{Carb.}} & = 10^{-5.4 \pm 1.2} \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \\ b & = 0.88 \pm 0.51 \end{aligned}$$

Die natürliche Phosphatkonzentration in Gorleben-Grundwässern und Oberflächenwässern kann bis zu 10⁻⁴ mol/L betragen. Trotz dieser relativ hohen Konzentrationen, der z.B. beim Uranylion bekannten Bildung von Phosphatkomplexen und der Existenz von Th/U-haltigen Phosphatlagerstätten ist das Datenmaterial hinsichtlich der Actinid/Phosphato-Spezies in wäßrigen Systemen sehr spärlich bzw. nicht belastbar. Unter

Berücksichtigung der in der Literatur angegebenen Löslichkeitsdaten zum $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ ($\log(K_{\text{sp}}) = -112$, [Bagl94]) ist es verwunderlich, daß für die Thoriumlöslichkeit in ThO_2 (mikrokrist.)/Wasser-Systemen bei $\text{pH}=8-10$ selbst bei Anwesenheit von 0.1 mol/L Phosphat keine veränderten Werte gefunden werden [Östh951ab].

Neben der Wechselwirkung mit den genannten anorganischen Reaktanden wird das Migrationsverhalten von Th(IV) durch organische Verbindungen und mikrobielle Prozesse [Andr95, Mura94] beeinflusst. So können die Löslichkeit und das Sorptionsverhalten von Th(IV) an mineralischen Phasen durch Komplexierung mit Celluloseabbauprodukten [Bast94, Gree92], Huminstoffen [RCM00994] oder einfacheren organischen Komplexligenanden, wie z.B. Citrat [Chop96], beeinflusst werden.

3.2.2 Uran / Americium / Curium

Hinsichtlich der für die Sicherheitsbetrachtungen von Endlagerstätten für kerntechnische Abfälle relevanten thermodynamischen Daten für Uran und Americium sei hier auf das von der OECD Nuclear Energy Agency (NEA) gestartete Projekt zur Erstellung einer thermodynamischen Datenbasis (NEA Thermochemical Data Base - TDB) verwiesen. Basierend auf einer kritischen Beurteilung des umfangreichen, bezüglich Uran und Americium publizierten Datenmaterials sind die relevanten Daten in gedruckter Form verfügbar gemacht [Grenthe, Sil95]. Zu erwähnen hierbei ist allerdings, daß zur Berechnung der für eine Ionenstärke $I = 0$ geltenden thermodynamischen Größen aus den bei $I > 0$ erhaltenen experimentellen Daten die S.I.T.-Methode verwendet wurde. Diese Methode wird aber gerade in den letzten Jahren in immer stärkerem Maße durch das wesentlich leistungsfähigere Pitzer-Modell [Pitz91, Fan96] verdrängt.

Aufgrund der Analogie zwischen den dreiwertigen Actiniden Am(III) und Cm(III) sowie der für natürliche aquatische Systeme ausschließlichen Relevanz von Cm(III) sei bezüglich dieses Elementes auch auf das in [Sil95] angegebene Datenmaterial verwiesen. Daneben finden sich in der Literatur explizite Arbeiten bezüglich des Verhaltens von Cm(III) in aquatischen Systemen, in denen neben den klassischen, radiometrischen Methoden hauptsächlich die Fluoreszenzspektroskopie genutzt wird, da diese Methode aufgrund der guten Fluoreszenzeigenschaft von Cm(III) [Yus93, Bei94] geeignet ist, Speziationsuntersuchungen selbst bei Cm(III)-Konzentrationen von weniger als 10^{-8} mol/L durchzuführen. Die Untersuchungen zum Verhalten von Cm(III) in aquatischen Systemen konzentrieren sich dabei auf die Hydrolyse [Wim92, Fan94], Carbonat-

[Bei91, RCM00992], Huminstoff- [RCM00992, RCM00994, RCM00496, Pan96, RCM00797, Cze96, Kim96, Shi95, Mou91, s.a. Fra97], Chlorid- [Kön97], Sulfat- [Pav96], Nitrat- [Bei91] und Phosphatkomplexierung [Mos71, RCM00797].

3.2.3 Fünfwertige Actiniden Np(V), Pu(V) und Am(V).

Die aquatische Chemie des Neptuniums beschränkt sich im wesentlichen auf die fünfwertige Oxidationsstufe [Nas88, Nit85, Lie85, Lie88]. Daneben kann Neptunium in aquatischen Systemen aber auch in der vierwertigen Oxidationsstufe vorkommen, insbesondere, wenn reduzierende und/oder stark komplexierende Wasserinhaltsstoffe (z.B. Huminstoffe) vorliegen [Lie88, Sak90, Hak91, RCM00994].

Die Gesamtlöslichkeit von Np(V) in natürlichen Grundwässern wird durch die Löslichkeitsbestimmende feste Phase, die Hydrolyse und die Komplexbildung mit Carbonat sowie Huminstoffen bestimmt. Neben Redoxreaktionen und Kolloidbildung sind diese Np-Spezies im wesentlichen für das Migrationsverhalten von Neptunium in aquatischen Systemen verantwortlich. Als stabile feste Phase liegen die pentavalenten Actiniden Np, Am und Pu in aquatischen Systemen im allgemeinen in Form von Oxiden, Hydroxiden und Carbonaten vor, die in einigen publizierten Arbeiten dargestellt und charakterisiert wurden [Vis74, Vol77, Vol79, Vol81, Vis84, Tan92]. Dabei bilden sich unter CO₂-Ausschluß im pH-Bereich von 7 bis 12 amorphe Hydroxidniederschläge der allgemeinen Form AnO₂(OH)·xH₂O, im pH-Bereich von 13 -14 Alkali-Actinidhydroxide der Form M(I)AnO₂(OH)₂·xH₂O und bei noch höheren Alkalihydroxidkonzentrationen feste Phasen der Form M(I)₂AnO₂(OH)₃·xH₂O [Vis84, Tan92, Nec92, Ita92, RCM01094, Nec95, Rob96, Mer94, Pan95, Per96]. Angaben zu den Löslichkeitsprodukten dieser Spezies finden sich z.B. in [Nec95, Rob96]. Weiterhin wird in einigen Fällen auch die Bildung von kristallinem Np₂O₅ als löslichkeitsbestimmende Festphase diskutiert [Nit91, Mer94, Pan95 - log(K_{sp}) = -10.0±0.2 (best. für Ionenstärke I = 0.02 u. 0.1)]. Als Lösungsspezies werden in den entsprechenden Systemen neben dem NpO₂⁺-Aquoion die Bildung der Hydrolysespezies NpO₂(OH), NpO₂(OH)₂⁻ [Nec92, Ita92, RCM01094, Tan94, Fan95, Per95, Per96] und in einigen Fällen die Bildung von NpO₂(OH)₃²⁻ und NpO₂(OH)₄³⁻ [Tan94, Per95, Per96] beschrieben, wobei die letzteren beiden Spezies aber umstritten sind. Für die Bildungskonstanten der ersten beiden Hydrolysespezies NpO₂(OH) und NpO₂(OH)₂⁻ werden in [Fan95] die für Ionenstärke I = 0 berechneten und nachstehend aufgeführten Bildungskonstanten angegeben.

$$\log(\beta^{\circ}(\text{NpO}_2(\text{OH}))) = 2.69 \pm 0.13$$

$$\log(\beta^\circ(\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-)) = 4.46 \pm 0.06.$$

In CO_3^{2-} -haltigen Alkalisalzlösungen bilden die AnO_2^+ -Ionen in Abhängigkeit von der Alkalimetallion- und Carbonatkonzentration gemischte Carbonatfestphasen des Typs $\text{M}_{2n-1}\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$, wobei die Phasen mit $n = 0.8, 1, 2$ sowie 2.5 beschrieben sind [Vis74, Vol77, Vol79, Vol81]. Unter CO_2 -Partialdrücken von $10^{-3.5}$ bis 1 atm spielen jedoch nur die Mono- und Dicarbonat ($n = 1$ u. 2) eine Rolle [May83, Gren86/2, Nec94, Nec95, Mei94, Run96, Lem93, Nov96]. Die auf $I = 0$ extrapolierten Löslichkeitsprodukte der Natrium-Spezies werden in [Nec95] wie folgt angegeben.

$$\begin{aligned} \log(K^\circ_{\text{sp}}(\text{NaNpO}_2\text{CO}_3)_s) &= -10.93 \pm 0.17 \\ \log(K^\circ_{\text{sp}}(\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2)_s) &= -14.18 \pm 0.13 \end{aligned}$$

Die entsprechenden Kaliumverbindungen sind um 1 - 2 Größenordnungen schwerer löslich als die Natriumverbindungen [Nov96].

Bei nicht zu hohen pH-Werten ($\text{pH} < 12$) können die Lösungsgleichgewichte in carbonathaltigen Lösungen ($[\text{CO}_3^{2-}] > 10^{-5}$ M) auf der Basis der mononuklearen Komplexe $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$, $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ und $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ beschrieben werden [RCM01094, May83, Nec94, Mei94, Run96, Nit90, Fan95 - ($\log(\beta^\circ(\text{NpO}_2\text{CO}_3^-)) = 5.03 \pm 0.06$; $\log(\beta^\circ(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-})) = 6.47 \pm 0.14$; $\log(\beta^\circ(\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-})) = 5.37 \pm 0.36$], wohingegen bei höheren pH-Werten ($\text{pH} > 12$) auch gemischte Hydroxo-Carbonato-Spezies in Lösung vorliegen [Var84, Nec97]. In [Nec97] sind die in 3 M NaClO_4 -Lösung bestimmten Bildungskonstanten der gemischten, mononuklearen Np(V)-Spezies $\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{4-}$ und $\text{NpO}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3^{3-}$ und die für die 1:1:1-Spezies $\text{NpO}_2(\text{OH})\text{CO}_3^{2-}$ abgeschätzte Bildungskonstante wie folgt angegeben.

$$\begin{aligned} \log(\beta(\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{CO}_3)_2^{4-})) &= 10.06 \pm 0.11 \\ \log(\beta(\text{NpO}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3^{3-})) &= 9.56 \pm 0.15 \\ \log(\beta(\text{NpO}_2(\text{OH})\text{CO}_3^{2-})) &\approx 7.6 \end{aligned}$$

Anhand der zu Am(V) [RCM01094, Mag85, Sta88] und Pu(V) [Ben92, Rig90] publizierten Daten zur Hydrolyse und Carbonatkomplexierung zeichnet sich die Analogie von Am(V), Pu(V) und Np(V) ab. Hieraus läßt sich ableiten, daß sich die wäßrige Chemie und die thermodynamischen Daten von Am(V) und Pu(V) mit den für Np(V) bekannten Daten und Modellparametern sowohl qualitativ als auch quantitativ beschreiben lassen.

Im Vergleich zur Hydrolyse und Carbonatkomplexierung spielt die Komplexierung des NpO_2^+ -Ions mit Chlorid (Spezies: NpO_2Cl , $\text{NpO}_2\text{Cl}_2^-$; [Nec95]) und Sulfat (Spezies: $\text{NpO}_2\text{SO}_4^-$; [Rao79, Hal83]) unter den Bedingungen, die für natürliche Grundwässer gelten, praktisch keine Rolle. Demgegenüber kann die Bildung von Phosphatokomplexen nicht grundsätzlich vernachlässigt werden. So wurden die Bildungskonstanten für die $\text{NpO}_2(\text{HPO}_4)^-$ - und $\text{NpO}_2\text{PO}_4^{2-}$ -Spezies in 0.1 M NaClO_4 bei Raumtemperatur zu $\log(\beta(\text{NpO}_2(\text{HPO}_4)^-)) = 2.54 \pm 0.02$ und $\log(\beta(\text{NpO}_2\text{PO}_4^{2-})) = 6.33 \pm 0.08$ bestimmt [RCM00797]. Damit kann die Phosphatkomplexierung von Np(V) in Grundwässern mit Phosphatkonzentrationen größer 10^{-4} mol/L mit der Carbonatkomplexierung konkurrieren und somit das Migrationsverhalten von Np(V) beeinflussen.

3.2.4 Plutonium

In Abhängigkeit vom pH- und Eh-Wert kann Plutonium in aquatischen Systemen in den Oxidationsstufen von +3 bis +7 auftreten [Fel89, Cho97, Cap92, Sil97, Per96, Shi196, Cha91, Kro77]. Aufgrund des hohen Oxidationspotentials von Pu(VII) sind aber in natürlichen, aquatischen Systemen im Grund nur die Oxidationsstufen +3 bis +6 (z.B. unter Radiolysebedingungen [Pash92, Pas93/3]) von relevanter Bedeutung, wobei Pu(III) nur unter reduzierenden Bedingungen (pH > 6) bzw. niedrigen pH-Werten zu beobachten ist [Cho97]. Abgesehen von den möglichen Redoxreaktionen weist Plutonium in den zuletzt aufgeführten Oxidationsstufen chemische Eigenschaften auf, die in Analogie zu Th(IV), Np(V) und U(VI) stehen. Aufgrund der möglichen Redoxreaktion, der Hydrolyse, der Kolloidbildung [Pash93/2, Kap. 8] und des komplexchemischen Verhaltens der verschiedenen Pu-Oxidationsstufen, sowie der nach wie vor unsicheren thermodynamischen Daten zur Hydrolyse und Löslichkeit von Pu(IV)-Spezies ($\log(K_{\text{sp}}(\text{Pu}(\text{OH})_4) \approx -55 \pm 2)$) gestaltet sich die Vorhersage der Migrationsverhaltens von Plutonium ungleich schwieriger als bei den übrigen hier aufgeführten Elementen. Ein guter Überblick zu dieser Problematik sowie ein Einstieg in mögliche Speziationsverfahren hinsichtlich der verschiedenen Pu-Oxidationsstufen, die in natürlichen aquatischen Systemen nebeneinander vorliegen können wird in [Cho97] gegeben.

3.3 Modellierung

Hinsichtlich der geochemischen Modellierung von für die Endlagerung radioaktiver Abfälle relevanten Radionukliden werden zur Zeit verschiedene Computerprogramme

bzw. -codes, wie z.B. EQ3/6, PHREEQE - PHREEQC, PHREEQM, SALT, FITEQL und MINEQL eingesetzt [App96, EQ392, EQ692, MIN94], die fortlaufend hinsichtlich der jeweils verwendeten thermodynamischen Datenbasis und des Programmcodes weiter entwickelt bzw. verbessert werden. Hinsichtlich der detaillierten Eigenschaften bzw. Charakteristikas und der Leistungsfähigkeit dieser Computerprogramme sei auf die angegebene Dokumentation verwiesen.

4 Untersuchung von Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Die durchgeführten Arbeiten und erhaltenen Resultate zu diesem Thema sind in ausführlicher Form in einem Zwischenbericht [RCM00496] zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3 dargestellt und sollen hier nur kurz zusammengefaßt wiedergegeben werden.

Der erste Teil dieser Arbeiten befaßt sich mit spektroskopischen Untersuchungen der Komplexbildungsreaktionen des Cm³⁺ und Tb³⁺ mit organischen Liganden, die als Modellsysteme für die Komplexe der trivalenten Actinidionen mit Huminstoffen dienen. Ziel der Arbeit ist es, aus diesen Untersuchungen Erkenntnisse über Bindungsverhältnisse von höherwertigen Metallionen in Komplexen mit Huminstoffen zu gewinnen. Zur Charakterisierung der chemischen Bindung in Cm(III)-Huminstoffkomplexen werden für die Cm- und Tb-Modellligandkomplexe Studien bezüglich intramolekularer Energietransferprozesse von den organischen Liganden auf das Metallion durchgeführt und mit entsprechenden Prozessen in den Huminstoffkomplexen verglichen. Im zweiten Teil der Arbeit wird die Übertragbarkeit der im Laborsystem abgeleiteten thermodynamischen Daten auf das natürliche aquatische System durch direkte laserspektroskopische Speziation von Cm(III) in einem Grundwasser untersucht. Zur spektroskopischen Quantifizierung wird die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) verwendet, die für Cm(III) als Vertreter der dreiwertigen Actinidionen eine hochempfindliche und selektive Speziation ermöglicht.

Im Unterschied zu dem Cm³⁺-Aquoion und anorganischen Cm(III)-Komplexen zeigt die Fluoreszenzspektroskopie der Cm-Huminstoffkomplexe einige Besonderheiten auf, die aus einer zusätzlich zur direkten Anregung des Cm(III)-Ions stattfindenden Energieübertragung vom organischen Liganden auf das Metallion resultieren (sensitivierte Fluoreszenz). Um Informationen über die Bindungsverhältnisse in Huminstoffkomplexen zu erhalten, werden verschiedene Cm-Komplexe mit aromatischen ortho-Hydroxycarbon- und ortho-Dicarbonsäuren, die Bauelemente der Huminstoffe darstellen, sowie mit polymerisierten Phenolderivaten ("synthetische Huminstoffe") im Hinblick auf einen intramolekularen Energietransfer untersucht. Die Studien dieser Reaktionsvorgänge setzen eine spektroskopische Charakterisierung der Liganden selbst durch UV/VIS, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektroskopie sowie eine Untersuchung der Cm(III)-Modellkomplexe einschließlich der Bestimmung der Stabilitätskonstanten für die auf-

tretenen Komplexe voraus. Die spektroskopische Charakterisierung erfolgt anhand von Excitations- und Emissionsspektren sowie Lebensdauermessungen der Fluoreszenz-emission. Mit Hilfe der TRLFS werden erstmals für die Bildung der Cm(III)-Komplexe mit Phthal- und 5-Sulfosalicylsäure folgende thermodynamische Konstanten bestimmt:

$\log \beta = 3.62 \pm 0.02$	für Cm-Phthalat
$\log \beta = 6.44 \pm 0.03$	für Cm-5-Sulfosalicylat
$\log \beta = 11.99 \pm 0.04$	für Cm(5-Sulfosalicylat) ₂ .

Zum Vergleich wird weiterhin Tb(III) als nicht radioaktives chemisches Homologes zu den dreiwertigen Actiniden in die Untersuchungen zum Energietransfer einbezogen. Für die Komplexierung von Tb(III) mit 5-Sulfosalicylsäure werden folgende Konstanten bestimmt:

$\log \beta = 7.32 \pm 0.04$	für Tb-5-Sulfosalicylat
$\log \beta = 12.85 \pm 0.05$	für Tb(5-Sulfosalicylat) ₂

Für die Quantifizierung der Energietransferprozesse in den verschiedenen Systemen erfolgt die Anregung der Modellkomplexe im UV-Bereich (308 nm für Cm(III)- und 250 nm für Tb(III)-Komplexe), wo unter Diskriminierung der direkten Anregung der Metallionen der Anregungsprozeß ausschließlich durch Energieübertragung vom Liganden bedingt ist. Die quantitative Auswertung liefert folgende Werte für die Energietransfereffizienz Φ der (1:1)-Komplexe (in %):

Cm-Phthalat	77.4
Cm-5-Sulfosalicylat	30.7
Cm-Mandelat	12.8
Cm-Pyridin-2,3-dicarboxylat	19.5
Cm-Humat (Gohy-573-HA)	1.6
Cm-Fulvat (Gohy-573-FA)	22.8
Cm-HYKOP ("synthetischer Huminstoff")	17.9
Tb-Sulfosalicylat	23.2

Der Vergleich der Werte für die Effektivität der Energieübertragung mit der energetischen Lage der Triplettzustände T₁ der organischen Liganden zeigt, daß mit zunehmender Energie die Energietransfereffizienz steigt. Gleichzeitig ergibt sich bei gleicher Energie der Triplett-niveaus eine Korrelation des Energietransfers mit der Phosphores-

zenzlebensdauer der Liganden. Anhand der Energietransferstudien sowie des Komplezierungsverhaltens der Modellliganden können zudem weitere Informationen über die Komplexierungseigenschaften von Huminstoffen erhalten sowie eine Verifizierung des zugrunde gelegten Komplezierungsmodells erreicht werden.

Ein Hauptproblem im Zusammenhang mit der Sicherheitsanalyse für die Endlagerung radioaktiver Abfälle ergibt sich aus der Fragestellung, inwieweit sich im Labor gewonnene Ergebnisse auf natürliche Systeme übertragen lassen. Zu diesem Zweck werden im zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit eine Reihe von Speziationsuntersuchungen in dem für Grundwässer relevanten neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich ($\text{pH} = 6 - 9.5$), in dem die Hydrolyse und Carbonatkomplexierung unter Grundwasserbedingungen bereits einen starken Einfluß auf das Komplezierungsverhalten des Cm(III) haben, durchgeführt. Diese Studien beinhalten eine spektroskopische Charakterisierung von Cm(III) in natürlichen Grundwässern unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen und zeigen die Anwendbarkeit der "sensitivierten Fluoreszenz" für eine selektive Bestimmung von Cm-Huminstoffkomplexen in Anwesenheit von anorganischen Cm-Spezies. Dabei soll überprüft werden, ob die für den Neutralbereich erhaltenen thermodynamischen Daten mit der bei $\text{pH} \leq 6$ ermittelten Datenbasis konsistent sind. So haben frühere Untersuchungen gezeigt, daß sich für huminstoffarme Systeme ($< 3 \text{ mg / L}$ gelöster organischer Kohlenstoff) ein Speziationsmodell auf der Basis binärer Komplexe ($\text{Cm}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cm}(\text{CO}_3)^+$, $\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{Cm}(\text{HA})$) auf natürliche Grundwassersysteme übertragen läßt. Bei höheren Huminstoffkonzentrationen hingegen findet sich im neutralen pH-Bereich experimentell eine stärkere Wechselwirkung des Cm(III) mit Huminstoffen, als das Modell voraussagt. Diese Diskrepanz konnte im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt werden. Durch Speziationsuntersuchungen von Cm(III) in dem Gorlebensgrundwasser Gohy 573 (Verdünnung: 1:20) unter 100 % Argon- bzw. 1 % CO_2 -Atmosphäre kann die schrittweise Bildung der ternären Komplexe $\text{Cm}(\text{OH})\text{HA}$, $\text{Cm}(\text{OH})_2\text{HA}$ und $\text{Cm}(\text{CO}_3)\text{HA}$ nachgewiesen und quantifiziert werden. Dabei werden folgende thermodynamische Konstanten erhalten:

$\log \beta = 13.3 \pm 0.2$	für $\text{Cm}(\text{OH})\text{HA}$,
$\log \beta = 17.5 \pm 0.3$	für $\text{Cm}(\text{OH})_2\text{HA}$
$\log \beta = 13.0 \pm 0.3$	für $\text{Cm}(\text{CO}_3)\text{HA}$

Diese ternären Komplexe stellen im neutralen pH-Bereich die dominierenden Spezies dar, wobei die Bildung nachweisbarer Anteile der reinen Hydrolysespezies ($\text{Cm}(\text{OH})_2^{2+}$ und $\text{Cm}(\text{OH})_2^+$) sowie des $\text{Cm}(\text{CO}_3)^+$ -Komplexes unterdrückt wird. Lediglich der Cm-

Dicarbonatkomplex tritt unter 1 % CO₂ für pH-Werte > 8.5 auf. Verifiziert wird die Bindung des Cm(III) an Huminsäure im neutralen Bereich durch zusätzliche spektroskopische Befunde (Fluoreszenzlebensdauer, Excitationsspektren, Energieübertragung) sowie durch Ultrafiltration.

In der Literatur wird bislang nur in einer einzigen Arbeit die Bildung gemischter Huminstoffkomplexe mit Eu(III) vom Typ Eu(OH)₂HA und Eu(CO₃)₂HA diskutiert [Die94]. Allerdings stehen diese Ergebnisse nur teilweise in Einklang mit unseren experimentellen Befunden. Das durch Einbeziehung der Cm-Hydroxo- bzw. Cm-Carbonato-Huminstoffkomplexe erweiterte thermodynamische Modell für die Komplexierung der trivalenten Actiniden stellt eine sehr gute Beschreibung der experimentell erhaltenen Daten dar und bestätigt auch für den Neutralbereich die Übertragbarkeit der bisher in Laborstudien ermittelten Konstanten auf reale Grundwassersysteme.

5 Humat- und Phosphatkomplexierung von Actinidionen im grundwasserrelevanten pH-Bereich

Die durchgeführten Arbeiten und erhaltenen Resultate zu diesem Thema sind in ausführlicher Form im Rahmen eines Zwischenberichtes [RCM00797] zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3 dargestellt und sollen hier nur kurz zusammengefaßt wiedergegeben werden.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Komplexierungsreaktionen der Actinidionen Am(III), Cm(III) und Np(V) mit Huminstoffen und Phosphationen. Die Untersuchungen werden in dem für natürliche aquatische Systeme relevanten pH-Bereich ($\text{pH} \geq 6$) mittels UV/VIS/NIR-Absorptionsspektroskopie und TRLFS (zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie) durchgeführt. Als dritte unabhängige experimentelle Methode wird zudem die Ultrafiltration eingesetzt. Ziel der Arbeit ist die thermodynamische Beschreibung der geochemischen Reaktionen der Actinidionen im Spurenkonzentrationsbereich, um die Modellierung ihres chemischen Verhaltens unter natürlichen Grundwasserbedingungen zu ermöglichen.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung von Actinidionen mit Huminstoffen wird in dieser Arbeit das "Konzept der Ladungsneutralisation von Metallionen" eingesetzt. Dieses Modell ermöglicht die Ableitung von Stabilitätskonstanten für Metallion-Humatkomplexe, die von den bei den Untersuchungen eingesetzten experimentellen Bedingungen und der Herkunft der Huminsäure unabhängig sind. Dadurch wird eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Autoren untereinander und die Anwendbarkeit der Daten auf geochemische Modellierungen gewährleistet. Das Konzept der Ladungsneutralisation von Metallionen wird anhand von Literaturdaten diskutiert und zur Interpretation der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Huminstoffkomplexierung von Actinidionen herangezogen.

Die Übertragbarkeit der anhand gereinigter Huminstoffe gewonnenen Labordaten auf natürliche Systeme wird in dieser Arbeit zunächst überprüft. Dazu wird die Komplexierung von Am(III) sowohl mit Huminkolloiden in ihrer natürlichen Form als auch mit gereinigter Huminsäure untersucht. Die daraus gewonnenen Ergebnisse werden bezüglich der spektroskopischen Eigenschaften, der Beladungskapazität und der Komplexierungseigenschaften der Huminstoffe verglichen. Die Untersuchungen zeigen, daß kein signifikanter Einfluß der Isolierung und Reinigung der Huminstoffe auf ihre

Komplexierungseigenschaften vorliegt. Die aus Untersuchungen mit gereinigter Huminsäure gewonnenen Ergebnisse können demnach zur geochemischen Modellierung der Komplexierung von Metallionen mit Huminstoffen in natürlichen aquatischen Systemen eingesetzt werden.

Im Gegensatz zur Huminstoffkomplexierung freier Metallkationen ist die Wechselwirkung hydrolysierter oder komplexierter Metallionen mit Huminstoffen bisher in der Literatur wenig beschrieben. In dieser Arbeit wird die für natürliche aquatische Systeme besonders relevante Komplexierung von hydrolysierten bzw. carbonatkomplexierten dreiwertigen Actinidionen mit Huminsäure untersucht. Die Experimente werden mit gereinigter Huminsäure (Gohy-573-HA) durchgeführt. Die Untersuchungen zeigen, daß die positiv geladenen Hydroxo- und Carbonatkomplexe der dreiwertigen Actiniden unter Ladungsneutralisation durch Huminsäure komplexiert werden. Die Stabilitätskonstanten der gemischten ternären Komplexe $An(III)(OH)HA(II)$, $An(III)(OH)_2HA(I)$ ($An(III) = Am(III), Cm(III)$) und $Cm(CO_3)HA(I)$ betragen:

$\log \beta = 12.71 \pm 0.17$	für $Am(OH)HA(II)$
$\log \beta = 17.40 \pm 0.21$	für $Am(OH)_2HA(I)$
$\log \beta = 12.82 \pm 0.11$	für $Cm(OH)HA(II)$
$\log \beta = 17.53 \pm 0.13$	für $Cm(OH)_2HA(I)$
$\log \beta = 11.47 \pm 0.11$	für $Cm(CO_3)HA(I)$

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Übereinstimmung mit direkten Untersuchungen im huminstoffhaltigen Gorleben-Grundwasser Gohy-573 [RCM00496]. Die Übereinstimmungen der in dieser Arbeit mittels gereinigter Huminsäure durchgeführten Untersuchungen mit den Ergebnissen von Panak [RCM00496] im natürlichen Grundwassersystem validieren die Übertragbarkeit der Daten auf natürliche Systeme. Anhand dieser Ergebnisse wird die Speziation der dreiwertigen Actinidionen unter verschiedenen Grundwasserbedingungen modelliert und diskutiert.

Neben der Humatkomplexierung von dreiwertigen Actiniden wird in vorliegender Arbeit die Wechselwirkung von $Am(III)$, $Cm(III)$ und $Np(V)$ mit den Anionen der Phosphorsäure untersucht, da diese in der Literatur bisher wenig beschrieben ist und daher der Einfluß der Phosphatkomplexierung auf das Migrationsverhalten der Actiniden nicht ausreichend abgeschätzt werden kann.

Das fünfwertige Np bildet im grundwasserrelevanten pH-Bereich Komplexe der Form $\text{NpO}_2\text{HPO}_4^-$ und $\text{NpO}_2\text{PO}_4^{2-}$ mit den Stabilitätskonstanten:

$$\begin{array}{ll} \log \beta = 2.54 \pm 0.02 & \text{für } \text{NpO}_2\text{HPO}_4^- \\ \log \beta = 6.33 \pm 0.08 & \text{für } \text{NpO}_2\text{PO}_4^{2-} \end{array}$$

Damit kann die Phosphatkomplexierung von Np(V) in Grundwässern mit Phosphationenkonzentrationen größer 10^{-4} mol/L mit der Carbonatkomplexierung konkurrieren und das Migrationsverhalten von Np(V) beeinflussen.

Die Untersuchung der Phosphatkomplexierung der dreiwertigen Actiniden Am(III) und Cm(III) ist erschwert durch ihre geringe Löslichkeit in phosphationenhaltigen Systemen. In vorliegender Arbeit konnte die Stabilität des $\text{CmH}_2\text{PO}_4^{2+}$ -Komplexes quantifiziert werden mit einer Stabilitätskonstante von:

$$\log \beta = 1.70 \pm 0.03 \quad \text{für } \text{CmH}_2\text{PO}_4^{2+}$$

In dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen zum chemischen Verhalten von Am(III) in phosphathaltigen Grundwassersystemen weisen auf einen signifikanten Einfluß der Phosphatkomplexierung bei Konzentrationsverhältnissen von Phosphationen- zu Huminstoff größer ca. 1 hin. Für positiv geladene Am(III)-Komplexe mit H_2PO_4^- bzw. HPO_4^{2-} -Liganden ist aufgrund der möglichen Ladungsneutralisation mit Huminsäure die Bildung von ternären Komplexen möglich.

Die vorliegende Arbeit validiert die Übertragbarkeit anhand gereinigter Huminsäuren gewonnener Labordaten auf natürliche aquatische Systeme. Sie beschreibt die Komplezierungsreaktionen der Actinidionen Am(III), Cm(III) und Np(V) mit Huminstoffen und Phosphationen im Spurenkonzentrationsbereich und ermöglicht dadurch die Modellierung der Speziesverteilung der Actinidionen unter verschiedenen Grundwasserbedingungen.

6 Einfluß der Ionenstärke auf die Komplexierung dreiwertiger Actiniden (Am^{3+} , Cm^{3+}) mit Huminsäure

6.1 Einleitung

Die Komplexierung von Actinidionen mit Huminsäure ist in zahlreichen Laboratorien untersucht worden. Dabei sind die dreiwertigen Metallionen am intensivsten [Tor84, Ber78, Yam82, Kim93, Kim89a, Mou87, Kim91a, Buc92, Mou92] und die fünf- [Kim91b, Sha81, Kri80, Gie86, Hig93, Cze94] sowie vierwertigen [Nas80, Zuy94] Metallionen weniger intensiv bearbeitet worden. Dabei ist die Humatkomplexierung im Hinblick auf die pH-Abhängigkeit [Kim89a], die Herkunft der eingesetzten Huminsäure [Kim91a] und die verschiedenen experimentellen Methoden [Kim93] untersucht worden. Es wurden jedoch keine systematischen Untersuchungen hinsichtlich der Ionenstärkeabhängigkeit der Humatkomplexierung von Actinidionen durchgeführt. Im Hinblick auf die Errichtung eines Endlagers für radioaktive Abfälle in einem Salzstock und der geochemischen Modellierung des Radionuklidverhaltens in salinen Systemen sind die Charakterisierung und das Verständnis von Ionenstärkeeffekten von vorrangiger Bedeutung.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden zum Zweck der Bestimmung des Einflusses der Ionenstärke auf die Humatkomplexierung der dreiwertigen Actinidionen Am^{3+} und Cm^{3+} bei $\text{pH} = 6$ durchgeführt und lehnt sich an die in [Kim93] publizierten Arbeiten an. Dabei wurde die Ionenstärke im Bereich von 0.001 M bis 5.0 M NaClO_4 variiert. Die eingesetzte Huminsäure wurde aus einem Gorleben-Grundwasser (Gohy-573) isoliert, gereinigt und wie in [Kim90] beschrieben charakterisiert. Zu Vergleichswecken wurden verschiedene experimentelle Methoden (Ultrafiltration, Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie) zur Bestimmung der Ionenstärkeabhängigkeit eingesetzt.

Hinsichtlich der experimentellen Bedingungen und der einzelnen Resultate sei hier auf die detaillierten Ausführungen der aus diesen Arbeiten hervorgegangenen Publikation [Cze96] verwiesen, so daß im Rahmen des vorliegenden Berichtes nur eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeiten aufgeführt ist.

6.2 Zusammengefaßte Ergebnisse

Basierend auf dem in [Kim96] erläuterten Komplexbildungsmodell wird die Komplexbildungsreaktion eines gegebenen Metallions (M^{z+}) mit einem Satz funktioneller Gruppen der Huminsäure ($\text{HA}(z)$) entsprechend Gl. 6.1 beschrieben. Hieraus ergibt sich die in Gl. 6.2 angegebene Komplexbildungskonstante β .



$$\beta = \frac{[\text{MHA}(z)]}{[\text{M}^{z+}]_f \cdot [\text{HA}(z)]_f} \quad (\text{Gl. 6.2})$$

mit :

- $[\text{MHA}(z)]$: Konzentration des Metall-Humatkomplexes
- $[\text{M}^{z+}]_f$: Konzentration des nicht komplexgebundenen (freien) Metallions
- $[\text{HA}(z)]_f$: Konzentration der freien Huminsäure

Dabei besteht zwischen $[\text{HA}(z)]_f$, $[\text{MHA}(z)]$ und der totalen, operationalen Huminsäurekonzentration $[\text{HA}(z)]_t$ die in Gl. 6.3 angegebene Beziehung.

$$[\text{HA}(z)]_f = [\text{HA}(z)]_t \cdot \text{LC} - [\text{MHA}(z)] \quad (\text{Gl. 6.3})$$

Hierbei sind $[\text{HA}(z)]_t$ und Beladungskapazität LC durch Gl. 6.4 und Gl. 6.5 definiert.

$$[\text{HA}(z)]_t = \frac{G(\text{HA}) \cdot \text{PEC}}{z} \quad (\text{Gl. 6.4})$$

$$\text{LC} = \frac{[\text{MHA}(z)]_{\max}}{[\text{HA}(z)]_t} \quad (\text{Gl. 6.5})$$

mit :

- PEC : Protonenaustauschkapazität der Huminsäure
($\text{PEC}(\text{Gohy-573}) = 5.38 \pm 0.20 \text{ meq/g}$)
- $[\text{MHA}(z)]_{\max}$: Die unter den gegebenen experimentellen Bedingungen maximal mögliche Metall-Humatkonzentration
- G(HA) : Gehalt der Huminsäure in der Lösung, in g/L.

Anhand von Gl. 6.2 und Gl. 6.3 kann die Komplexbildungskonstante β entsprechend Gl. 6.6 berechnet werden.

$$\beta = \frac{[\text{MHA}(z)]}{[\text{M}^{z+}]_f \cdot \{[\text{HA}(z)]_t \cdot \text{LC} - [\text{MHA}(z)]\}} \quad (\text{Gl. 6.6})$$

Die hierfür benötigte Beladungskapazität LC der Gohy-573 Huminsäure wird am Beispiel von Am^{3+} bei pH = 6 und verschiedenen Ionenstärken experimentell bestimmt. Aus den in Tab. 6.1 aufgeführten experimentellen Resultaten läßt sich die in Gl. 6.7 gegebene Abhängigkeit der Beladungskapazität von der Ionenstärke (I) ableiten.

$$\text{LC} = -(0.126 \pm 0.012) \cdot \sqrt{I} + (0.683 \pm 0.014) \quad (\text{Gl. 6.7})$$

Tab. 6.1: Experimentell bestimmte Abhängigkeit der Beladungskapazität LC_{exp} der Gohy-573-Huminsäure von der Ionenstärke, am Beispiel von Am^{3+} bei pH = 6.

Ionenstärke / (mol/L)	LC_{exp}	Experimentelle Methode
0.01	0.711±0.011	UV-Vis
0.01	0.646±0.009	UF
0.10	0.634±0.005	UF
0.10	0.635±0.003	UV-Vis
1.00	0.574±0.016	UF
1.00	0.529±0.016	UV-Vis
3.00	0.485±0.007	UV-Vis
5.00	0.393±0.008	UF

UV-Vis : Absorptionsspektroskopie

UF : Ultrafiltration

Aus den experimentellen Ergebnissen der Komplexbildungsuntersuchungen von Gohy-573 Huminsäure mit Am^{3+} und Cm^{3+} wird die Komplexbildungskonstante für die dreiwertigen Actiniden entsprechend Gl. 6.6 unter Nutzung der in Gl. 6.7 angegebenen Beladungskapazität LC berechnet. Hierbei zeigt sich, daß sich die Humatkomplexbildungskonstante von Am(III) und Cm(III) nicht signifikant unterscheidet, so daß in Tab. 6.2 die hinsichtlich der beiden Metallionen gemittelten Komplexbildungskonstan-

ten ($\log(\beta(I))$) sowie die mittels des S.I.T.-Modells auf die Ionenstärke $I = 0$ extrapolierten Komplexbildungskonstanten ($\log(\beta(0))$) aufgeführt sind. Durch Mittelung über den gesamten untersuchten Ionenstärkebereich werden für die dreiwertigen Actiniden die nachstehend aufgeführten mittleren Bildungskonstanten $\log(\beta(I)_m)$ und $\log(\beta(0)_m)$ erhalten:

$$\log(\beta(I)_m) = 6.24 \pm 0.14$$

$$\log(\beta(0)_m) = 6.52 \pm 0.06 .$$

Im Gegensatz zur Literatur [Mou92] zeigt sich hierbei, daß keine Abhängigkeit der Komplexbildungskonstante von der M^{3+} -Konzentration beobachtet wird.

Tab. 6.2: Experimentelle Bildungskonstanten ($\log(\beta_m(I))$) der Komplexbildung dreiwertiger Actiniden mit Huminsäure in Abhängigkeit von der Ionenstärke, sowie die mittels SIT auf die Ionenstärke $I = 0$ extrapolierten Bildungskonstanten ($\log(\beta(0))$).

Ionenstärke / (mol/L)	$\log(\beta_m(I))$ / (L/mol)	$\log(\beta(0))$ / (L/mol)
0.001	6.50±0.10	6.54±0.01
0.01	6.44±0.12	6.54±0.02
0.10	6.23±0.11	6.46±0.05
0.15	6.21±0.07	6.48±0.05
0.50	6.22±0.06	6.58±0.08
1.00	6.13±0.18	6.53±0.10
2.00	6.03±0.07	6.43±0.14
2.50	6.10±0.07	6.49±0.15
3.00	6.27±0.08	6.64±0.17
5.00	6.23±0.08	6.49±0.23
Mittelwert	$\log(\beta(I)_m) = 6.24 \pm 0.14$	$\log(\beta(0)_m) = 6.52 \pm 0.06$

7 Vierwertige Actiniden in natürlichen Grundwässern

7.1 Wechselwirkung vierwertiger Homologen mit Huminkolloiden

Um das Verhalten vierwertiger Actiniden in natürlichen Aquifersystemen besser zu verstehen, ist der Vergleich mit dem Verhalten von in der Natur vorkommenden Homologen Zirkonium und Hafnium sowie dem natürlichen Actinid Thorium wichtig. Da diese natürlichen Elemente in den betreffenden Aquifersystemen über geologische Zeiträume im Gleichgewicht mit Sediment, Grundwasser und Kolloiden stehen, ist deren Verhalten für Langzeitbetrachtungen der Radionuklidmigration im Fernbereich eines radioaktiven Endlagers wichtig.

Aus Untersuchungen der natürlich vorkommenden Elemente Zirkonium, Hafnium und Thorium kann das Verhalten vierwertiger Actinide in natürlichen Aquifersystemen abgeschätzt werden. Bei Zr und Hf handelt es sich um Übergangselemente der vierten Nebengruppe des Periodensystems, während Thorium ein natürlich vorkommendes Actinid ist. Die Ionenradien (Tabelle 7.1) dieser Elemente nehmen von Hf zu Th hin zu. Der Ionenradius von Pu^{4+} , dem in Bezug auf radioaktive Abfälle wichtigsten vierwertigen Actinid, liegt zwischen Zr und Th.

Tab. 7.1: Ionenradien der vierwertigen Elemente Zr, Hf, Th und Pu [Wea74].

Element	Ladung	Ionenradius / Å
Zr	+4	0.79
Hf	+4	0.78
Th	+4	1.02
Pu	+4	0.93

Im Rahmen dieser Arbeit wurde speziell der Einfluß von Huminkolloiden auf diese im Wasser vorkommenden Homologen am Beispiel von Grundwässern aus Gorleben untersucht. Die untersuchten Grundwässer tragen die Bezeichnungen Gohy 532, Gohy 573, Gohy 1271, Gohy 2211, Gohy 2226 und Gohy 2227. Die Konzentration der natür-

lich enthaltenen vierwertigen Elemente Zr, Hf und Th wurde in diesen Grundwässern bestimmt. Weiterhin wurde die Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff als ein Maß für die in Gorleben-Grundwässern enthaltene Konzentration an Huminkolloiden bestimmt. Die in den Gorleben-Grundwässern enthaltenen Huminkolloide bestehen aus mit mehrwertigen Metallionen beladenen Humin- und Fulvinsäuren. Durch Ultrafilter unterschiedlicher Porenweite wurde eine Anzahl von Grundwässern filtriert und die Elementzusammensetzung in den Filtraten und Filtrerrückständen untersucht. Diese Methode erlaubt es den kolloidgebundenen Anteil der vierwertigen Homologe in den einzelnen Grundwässern zu bestimmen.

Zr und Hf kommen in der Natur, infolge ihres nahezu gleichen chemischen Verhaltens, stets zusammen vor. Der Gehalt an Hafnium beträgt zwischen 0.5 und 2% des Zirkons [Bra73]. Für die untersuchten Gorleben-Grundwässer wurden mittels NAA Hf/Zr-Verhältnisse von 0.44 ± 0.04 % gefunden (Tabelle 7.2). Diese Werte stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Verhältnissen überein [Bra73], wobei zwischen den verschiedenen Grundwässern keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden. Die Schwankungen sind im analytischen Fehler der Neutronenaktivierungsanalyse begründet. Die Th/Zr-Verhältnisse schwanken in den verschiedenen Gorleben-Grundwässern zwischen 0.006 und 0.018. Da die Grundwässer aus verschiedenen geologischen Schichten kommen, sind keine konstanten Th/Zr-Verhältnisse zu erwarten. Die chemischen Eigenschaften von Thorium unterscheiden sich, im Gegensatz zu Hafnium, deutlich von Zirkonium. Dies wird auch aus den unterschiedlichen Ionenradien von Th und Zr deutlich (vgl. Tabelle 7.2). Bei verschiedenen Probenahmen innerhalb eines Aquifers bleiben die Th/Zr-Verhältnisse erwartungsgemäß konstant.

Zirkonium ist infolge seiner geringen Löslichkeit im Boden nur wenig mobil. Organische Säuren scheinen jedoch einen Einfluß auf die Migration von Zirkonium in Böden zu besitzen [Kab85]. Dieser Einfluß konnte in eigenen Arbeiten bestätigt werden. Trägt man den Zr-Gehalt der verschiedenen Grundwässer gegen den DOC-Gehalt auf (der ein Maß für die Konzentration an Humin- und Fulvinsäuren in diesen Wässern ist), so erkennt man eine Zunahme der Konzentration mit steigendem DOC-Gehalt dieser Wässer.

Tab. 7.2: Konzentrationen von DOC, Zr, Hf, Th, sowie Hf/Zr- und Th/Zr-Verhältnisse in den untersuchten Gorleben-Grundwässern.

Gohy-Nr.	DOC / (mg·L ⁻¹)	Zr / (nmol·L ⁻¹)	Hf / (nmol·L ⁻¹)	Th / (nmol·L ⁻¹)	Hf/Zr	Th/Zr
532	26	414	1.63	5.36	0.0039	0.011
573	99	1318	5.49	15.90	0.0042	0.012
1271	44	845	3.32	13.92	0.0039	0.018
2211	94	1477	7.06	14.14	0.0048	0.010
2226	43	511	2.05	4.07	0.0040	0.006
2227/1	88	1040	4.76	7.80	0.0046	0.008
2227/2	72	1141	5.10	8.75	0.0045	0.008
2227/3	82	1098	5.27	7.80	0.0048	0.008

In der Literatur wird für Zr ein mittlerer Gehalt von 0.002 - 0.02 ppm für Süßwasser [Sch84] und 0.03 ppm für Meerwasser [Wed84] angegeben. Der Huminstoffgehalt von Meerwasser beträgt etwa zwischen 0.06 - 0.6 mg L⁻¹, bei Fluß- und Seewässern findet man zwischen 0.5 und 4 mg L⁻¹ [Thu85]. Diese Konzentrationsbereiche sind in der Abb. 7.1 schraffiert dargestellt. Die in den verschiedenen Gorleben-Grundwässern gemessenen Zr -Konzentrationen bei Vorfiltration mit Filtern der Porenweite 1 µm ist wesentlich höher als die in der Literatur veröffentlichten Werte. Die Ursache hierfür ist der hohe Gehalt an Huminkolloiden in diesen Grundwässern. Durch Ultrafiltration dieser Wässer bei 1 nm Porenweite zeigt sich, daß mehr als 90 % der vierwertigen Ionen Zr, Hf und Th abgetrennt werden. Der überwiegende Anteil dieser vierwertigen Ionen ist in diesen Grundwässern somit kolloidal gelöst (Tabelle 7.3).

Diese Beobachtungen verdeutlichen den Einfluß von kolloidal gelöstem organischen Kohlenstoff und somit den Einfluß von Huminkolloiden auf die Löslichkeit dieser höherwertigen Elemente für die untersuchten Gorleben-Grundwässer.

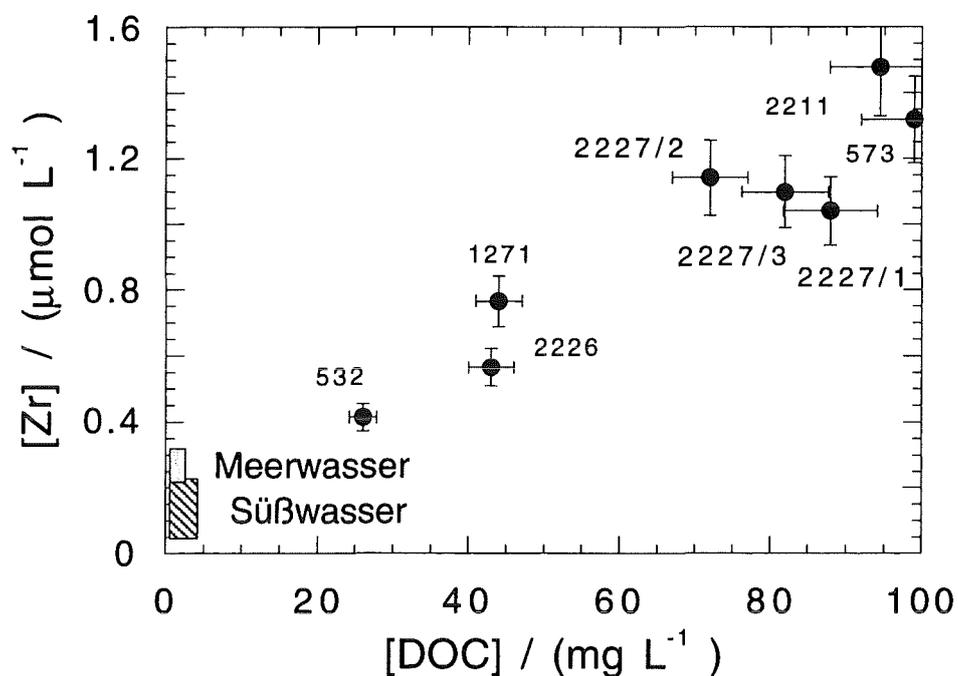


Abb. 7.1: DOC- und Zr-Konzentrationen in den verschiedenen Gorleben-Grundwässern.

Tab. 7.3: Filtrierbarer Anteil der vierwertigen Metalle in den untersuchten Grundwässern zwischen 1 nm und 1 μm Porenweite (in %).

Grundwasser	kolloidgebundener Anteil (%)		
	Zr	Hf	Th
Gohy			
532	91.3	92.3	98.2
573	95.5	95.4	94.9
1271	-	98.5	96.6
2211	99.1	97.6	95.7
2226	97.8	97.8	96.1
2227/1	>86.4	93.8	96.9
2227/2	93.6	97.7	94.5
2227/3	>85.5	94.9	98.8
Mittelwert	95.5±3.1	96.0±2.2	96.5±1.5

- nicht gemessen

7.2 Wechselwirkung der vierwertigen Actiniden mit Grundwasserkolloiden

Die vierwertige Oxidationsstufe ist in wäßriger Lösung von den Actiniden Thorium bis einschließlich Plutonium bekannt. Sie ist bei den Elementen Thorium und Plutonium die in wäßriger Lösung stabilste Oxidationsstufe. Bei den Elementen Uran, Protactinium und Neptunium wird die vierwertige Oxidationsstufe in reduzierenden Wässern beobachtet [Kel71]. Aufgrund der hohen Ladung der vierwertigen Metallionen sind diese Ionen nur im stark sauren pH-Bereich stabil. Bereits ab pH 1 wird für Pu(IV) die Hydrolyse dieser Ionen beobachtet [Joh78]. Durch die Hydrolyse werden Oligo- und Polymere gebildet, die selbst im sauren pH-Bereich stabil sind [Joh78, Lie92a], wobei die Tendenz, Polymere zu bilden von U(IV) zu Pu(IV) sehr stark ansteigt [Joh78, Cho91]. Die starke Hydrolyse und die Bildung polynuklearer Spezies erschweren thermodynamische Untersuchungen stark. Literaturdaten des Löslichkeitsprodukts von $\text{Th}(\text{OH})_4$ variieren zwischen $\log K_{\text{sp}} = -39$ [Sil71] und -46.6 [Bae76], bei $\text{Np}(\text{OH})_4$ zwischen $\log K_{\text{sp}} = -51.4$ [Mor89] und -55.2 [Mos71] und bei $\text{Pu}(\text{OH})_4$ zwischen $\log K_{\text{sp}} = -47.3$ [Per65] und -57.9 [Kim89], wobei die Löslichkeit stark vom Alterungszustand der Feststoffe abhängig ist. Aufgrund der Löslichkeitsprodukte stellen die vierwertigen Actiniden sehr schwerlösliche Verbindungen dar. Aus dem Löslichkeitsprodukt errechnet sich für Th bei pH 7 eine Wasserlöslichkeit von $< 10^{-11}$ mol/L, wohingegen man in der Natur sehr viel höhere Konzentrationen in Wässern beobachtet [Gme55]. So sind in Gorleben-Grundwässern in etwa zwischen 10^{-10} - 10^{-8} mol/L Th gelöst [Del90]. Diese hohen Konzentrationen weisen auf die Bildung von Komplexen oder auf die Anwesenheit von Kolloiden als löslichkeitsbestimmende Spezies [Lie92a].

7.2.1 Sorptionsverhalten der vierwertigen Actinide Th(IV) und Pu(IV) an Huminkolloide

Th(IV)

Neben der Bildung von Eigenkolloiden, die besonders bei vierwertigem Pu ausgeprägt ist [Cle79], ist die Bindung an Grundwasserkolloide für die Löslichkeit dieser Ionen im Grundwasser wichtig. Da vierwertige Ionen in Wässern stark hydrolysieren, ist eine hohe Sorption dieser Ionen an Oberflächen zu erwarten [Cho89], wobei Grundwasserkolloide durch ihre großen Oberflächen die Actiniden in Lösung stabilisieren können. Vierwertige Ionen werden sehr stark durch Huminstoffe komplexiert. Die Komplexbildung nimmt mit steigendem pH zu [Nas80, Cho88a]. Bei Huminkolloiden sind beide Effekte, die Sorption von Hydrolyseprodukten der Actiniden und die

Komplexierung durch funktionelle Gruppen der Huminstoffe, möglich. Eine Unterscheidung zwischen beiden Effekten ist schlecht möglich, da die vierwertigen Actiniden bereits im sauren pH-Bereich hydrolysieren [Joh78].

Das Sorptions/Desorptions-Verhalten der vierwertigen Actiniden an Huminkolloiden im Grundwasser wird an ^{234}Th ($T_{1/2} = 24.1$ d), einem aus ^{238}U isolierten Tochternuklid [Aka77, Pau86], mit Hilfe der radiometrischen pH Titration untersucht. Thorium wird für die Untersuchungen eingesetzt, da es nur in der vierwertigen Oxidationsstufe in Lösung stabil ist. Die Hydrolyse und die Bildung polynuklearer Spezies sind bei Thorium geringer als bei den anderen vierwertigen Actiniden. Außerdem besitzt das verwendete Nuklid aufgrund der geringen Halbwertszeit eine sehr hohe spezifische Aktivität, wodurch die Untersuchung des Nuklidverhaltens im Nanomol-Bereich möglich ist. Die in Abb. 7.2 dargestellte Vorwärts- und Rückwärtstitration im pH Bereich zwischen 1 - 10 zeigt für das Grundwasser Gohy 162 eine drastische Änderung der Th(IV)-Konzentration im Filtrat bei 1 nm Porenweite im sauren pH Bereich zwischen 1 und 4. Dieses Verhalten unterscheidet sich von den dreiwertigen Ionen, bei denen die Konzentrationsänderung langsam zwischen pH 1 und pH 8 stattfindet. Bei pH Werten > 4 ist Th(IV) quantitativ an Huminkolloide des Grundwassers sorbiert ($>99.9\%$). Die Sorption/Desorption bei $\text{pH} < 4$ verläuft reversibel. Bei pH 1 sind nur etwa 50 % der ursprünglichen Th-Konzentration desorbiert. Im Gegensatz hierzu ist das dreiwertige Cm-Ion beim gleichen pH Wert quantitativ ($> 99\%$) von den Huminkolloiden desorbiert (vgl. ZB-RCM00994, Kapitel 4.3.1.2, Abb. 4.20, S.73).

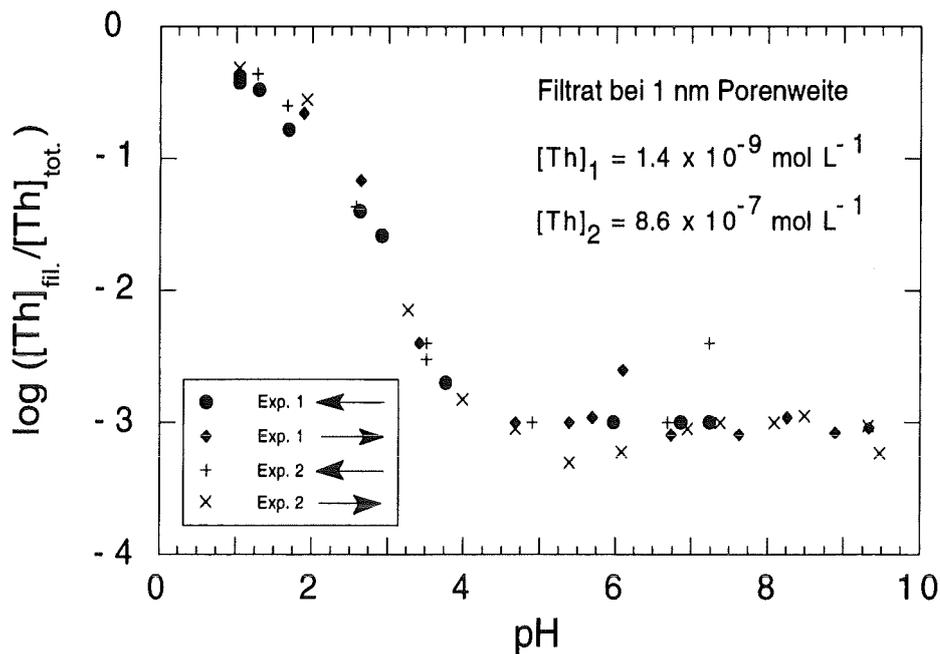


Abb. 7.2: Th(IV)-Konzentration in Filtraten (bei 1 nm Porenweite) des Grundwasser Gohy 162 in Abhängigkeit des pH. Die Abbildung zeigt die normierten Daten zweier Experimente mit unterschiedlichen Th(IV)-Konzentrationen. Die Pfeile weisen auf die Titrationsrichtung.

Die nicht quantitative Desorption von Th(IV) bei pH 1 kann sowohl auf dessen starke Komplexierung mit Humat als auch auf dessen Neigung, im sauren pH Bereich des Wassers polynukleare Hydrolysespezies zu bilden, zurückgeführt werden [Joh78]. Polynukleare Hydrolysespezies von Metallionen bilden sehr leicht stabile Humatkomplexe durch Dehydrationsprozesse [Kim91d], welche teilweise gegenüber pH-Änderungen weniger empfindlich sind. Erst bei Ansäuern der Proben auf pH 0 desorbieren $74 \pm 7 \%$ des gesamten Thoriums und können bei 1 nm nicht mehr abfiltriert werden (Abb. 7.3).

Das Sorptionsverhalten ist unabhängig von der Gesamtkonzentration an Thorium. So wurde durch Zugabe von ^{232}Th die Konzentration im Bereich von $1.4 \cdot 10^{-9}$ und $8.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ d.h. über nahezu vier Größenordnungen variiert. Wird die Th-Konzentration in den Filtraten auf die jeweilige Gesamtkonzentration normiert, so erhält man bei vier verschiedenen Thoriumkonzentrationen den selben Kurvenverlauf (Abb. 7.3). Da die unspezifische Sorption von Hydrolyseprodukten an Oberflächen stark konzentrationsabhängig ist, deutet das konzentrationsunabhängige, jedoch pH-abhängige Sorptionsverhalten von Th auf die Komplexierung dieses Metallions mit funktionellen Gruppen der Huminkolloide hin.

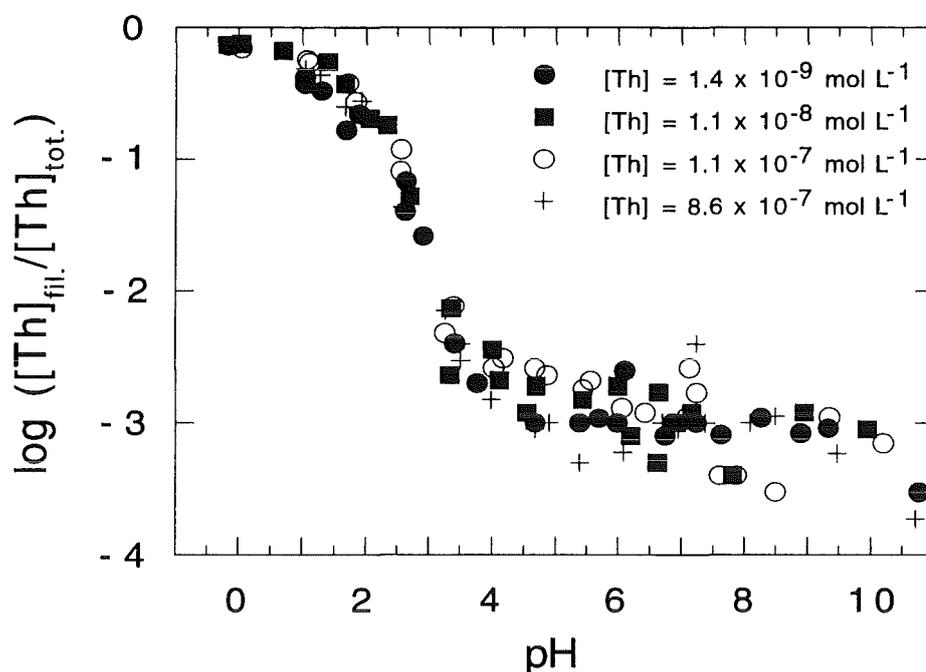


Abb. 7.3: Th(IV)-Konzentration in Filtraten (bei 1 nm Porenweite) des Grundwasser Gohy 162 in Abhängigkeit des pH. Die Abbildung zeigt die normierten Daten von vier Experimenten mit unterschiedlichen Th(IV)-Konzentrationen.

Th⁴⁺ und seine Komplexe sind nicht spektroskopierbar. Eine direkte Speziation ist daher nicht möglich. Dennoch zeigt dieses reversibel und reproduzierbare Verhalten von Th(IV) in Abb. 7.2, sowie der konzentrationsunabhängige Verlauf der pH-Titration (Abb. 7.3), daß in einem huminstoffhaltigen Gorleben-Grundwasser die Bildung von Pseudokolloiden mit vierwertigen Ionen stattfindet.

Pu(IV)

Die Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Pu(IV) an Grundwasserkolloide erweist sich im Vergleich zu Thorium als sehr viel schwieriger, da Pu zur stärkeren Bildung von polynuklearen Spezies neigt und neben der vierwertigen Oxidationsstufe auch die Oxidationsstufen III, V und VI im Grundwasser nebeneinander vorkommen können [Bag72, Tau74, Cho88b]. Bei Zugabe konzentrierter vierwertiger Pu-Stammlösungen fällt Pu infolge lokaler Übersättigungen sofort aus (Teilchen > 1µm) und wird nicht gleichmäßig an die Grundwasserkolloide gebunden. In weiteren Versuchen wurde daher Pu in den Oxidationsstufen III bzw. VI, die sehr viel besser löslich sind als die vierwertige Oxidationsstufe [Lie86, Kim88a] und weniger leicht hydrolysieren [Gel62], zu Proben des Grundwassers Gohy 162 gegeben. Die betreffenden Oxidationsstufen der

hierfür verwendeten ^{238}Pu -Stammlösungen wurden durch Reduktion bzw. Oxidation einer Pu(IV)-Lösung hergestellt. Sechswertiges Plutonium wurde durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter HClO_4 in einem Pt-Tiegel und anschließender Oxidation mit Ozon hergestellt. Ein Teil dieser Lösung wurde anschließend mit Hydrazinhydrochlorid zu Pu(III) reduziert. Die entstandenen Oxidationsstufen des Pu wurden spektroskopisch überprüft [Coh61].

Von sechswertigem Pu ist bekannt, daß es in huminsäurehaltigen Wässern zur vierwertigen Oxidationsstufe reduziert wird [Cho85]. Dreiwertiges Pu ist in Wässern unter aeroben Bedingungen ebenfalls nicht stabil und wird leicht zu Pu(IV) oxidiert [Cle79]. Da die drei und sechswertige Oxidationsstufen von Pu besser löslich sind als Pu(IV) und keine polynuklearen Hydrolysespezies bilden, kann durch Zugabe von Pu(III) oder Pu(VI) in huminstoffhaltigen Grundwässern langsam Pu(IV) gebildet werden. Auf diese Weise ist es möglich, Pu(IV) an Grundwasserkolloide zu sorbieren, ohne durch lokale Übersättigungen schwerlösliche Pu(IV)-Niederschläge oder Pu(IV)-Eigenkolloide zu erhalten.

Bei Bestimmung der Größenverteilung der Pu-Kolloide nach Zugabe von drei- bzw. sechswertigem Pu findet man nach einer Woche Kontaktzeit nahezu identische Ergebnisse. Der überwiegende Teil des Pu ist an Kolloide kleiner 30 nm gebunden (Abb. 7.4). Auffällig ist, daß im Falle des Pu bei Filtration mit 1 nm Porenweite zwischen 96 - 98 % des Pu filtriert werden, wohingegen bei Th, Am, und Cm mehr als 99,9 % abgetrennt werden. Da bei Plutonium mehrere Oxidationsstufen nebeneinander existieren können ist dieser Unterschied ein Hinweis auf die mögliche Existenz geringer Mengen von fünfwertigem Plutonium. Von Pu(V) ist analog zu Np(V) eine schwache Wechselwirkung mit Huminstoffen zu erwarten [Kim91b].

Zur Bestimmung der Anteile der verschiedenen Oxidationsstufen des Pu wird eine Kombination unterschiedlich selektiver Extraktions- und Mitfällungstechniken eingesetzt. Als Extraktionsmittel wurden Theonyltrifluoraceton (TTA) und Di(2-ethylhexyl)-Phosphorsäure (HDEHP) in 0,5 molaren Toluollösungen verwendet. Die Extraktionseigenschaften dieser Reagenzien sind pH-abhängig und für die verschiedenen Wertigkeitsstufen des Plutoniums spezifisch [Fot64, Sai83, Nit88]. Daneben wurde eine LaF_3 -Mitfällung durchgeführt [Ber82]. Hierbei konnte bestätigt werden, daß Plutonium in dem untersuchten Grundwasser Gohy 162, unabhängig von der Oxidationsstufe des zugegebenen Pu, zu mehr als 90 % vierwertig vorlag (Tabelle 7.4). Geringe Mengen an

fünf- und sechswertigen Plutonium wurden ebenfalls gefunden. Die dreiwertige Oxidationsstufe konnte nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

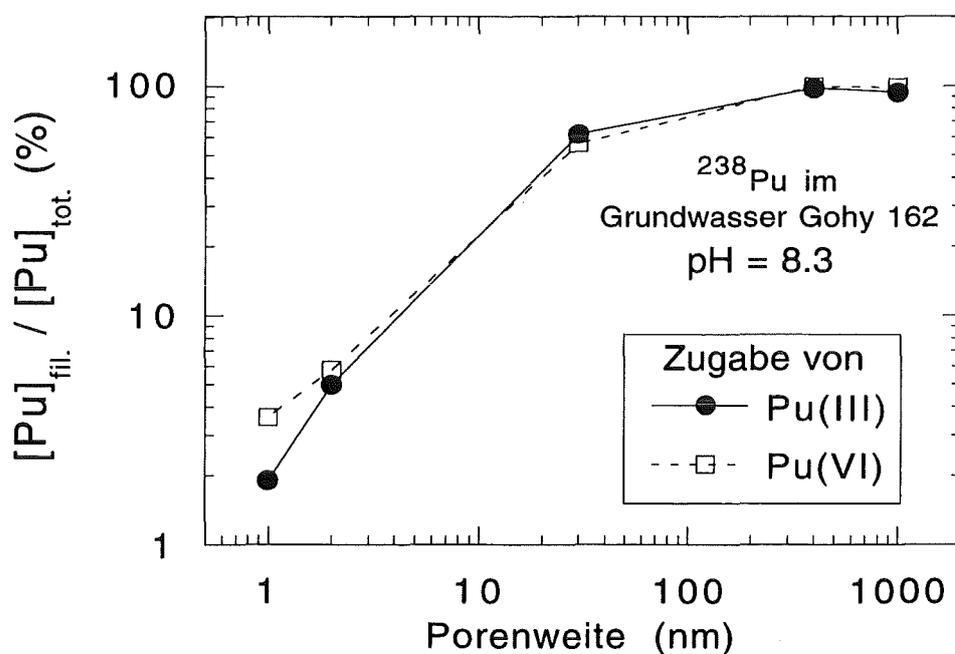


Abb. 7.4: Pu-Konzentration in Filtraten verschiedener Porenweite des Grundwasser Gohy 162. Pu wurde dem Grundwasser in der drei- bzw. sechswertigen Oxidationsstufe zugefügt.

Tab. 7.4: Wertigkeitsverteilung des Plutoniums (in %) im Grundwasser Gohy 162 nach Zugabe des Pu in der Oxidationsstufe III (162/III) bzw. VI (162/VI).

Oxidationsstufe	Gohy 162/III	Gohy 162/VI
Pu(III)	>5.4	>0.4
Pu(IV)	85.5±5.9	86.1±3.8
Pu(V)	0.2±0.1	1.1±0.7
Pu(VI)	0.5±0.1	0.3±0.1
Polymere	8.4±4.1	12.4±6.5

Die radiometrische Titration und Filtration bei 1 nm zeigen sowohl bei der Zugabe von dreiwertigem, als auch von sechswertigem Pu zum Grundwasser das gleiche Resultat

(Abb. 7.5). Bis zu einem pH-Wert > 3 werden zwischen 96 und 98 % des Pu bei 1 nm Porenweite abfiltriert und liegen kolloidal vor. Mit abnehmendem pH steigt die Konzentration der ionischen Pu-Spezies an, doch selbst bei pH 1 sind erst zwischen 50 und 60 % des Pu nicht mehr an Kolloide gebunden. Dieses Verhalten des Pu stimmt mit den Sorptionsuntersuchungen mit Th überein und kann auf die Eigenschaft, im sauren pH Bereich des Wassers polynukleare Hydrolysespezies zu bilden, zurückgeführt werden [Joh78].

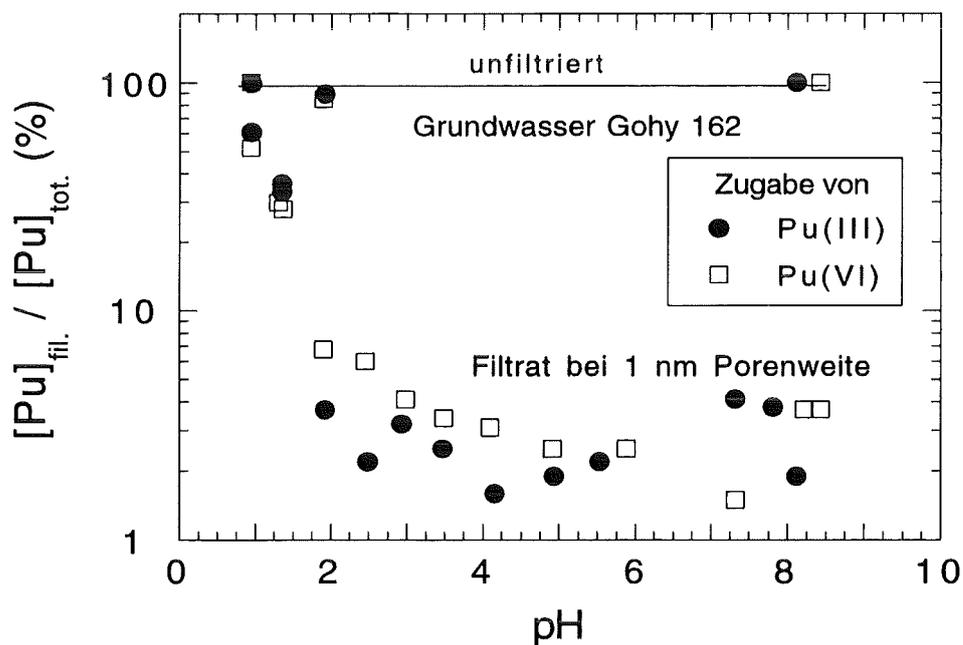


Abb. 7.5: Pu-Konzentration in Filtraten (bei 1 nm Porenweite) des Grundwasser Gohy 162 in Abhängigkeit des pH, nach Konditionierung des Grundwassers mit Pu in den Wertigkeiten III bzw. VI.

7.2.2 Chemische Speziation von Np(IV) in Grundwässern

Neptunium kann im Grundwasser in den Oxidationsstufen IV und V vorkommen [Kel71]. Das Sorptionsverhalten von Neptunium wurde in beiden Oxidationsstufen untersucht. Zur Untersuchung der vierwertigen Oxidationsstufe wurde Np(V) mit Hydrazin reduziert [Kol76] und anschließend zu dem angesäuerten Grundwasser Gohy 2227 gegeben. Dadurch wurde sichergestellt, daß die Löslichkeitsgrenze von vier-

wertigem Np nicht überschritten wird. Die Versuche wurden in CO₂-freien Inertgasboxen (Argon) unter anaeroben Bedingungen durchgeführt.

Durch Zugabe von CO₂-freier Natronlauge wurde das Grundwasser anschließend schrittweise neutralisiert, jeweils bei verschiedenen Porenweiten filtriert sowie die Grundwasserprobe spektroskopiert. Es wird eine deutlich ansteigende Sorption des Neptuniums mit steigendem pH-Wert des Grundwassers beobachtet (Abb. 7.6).

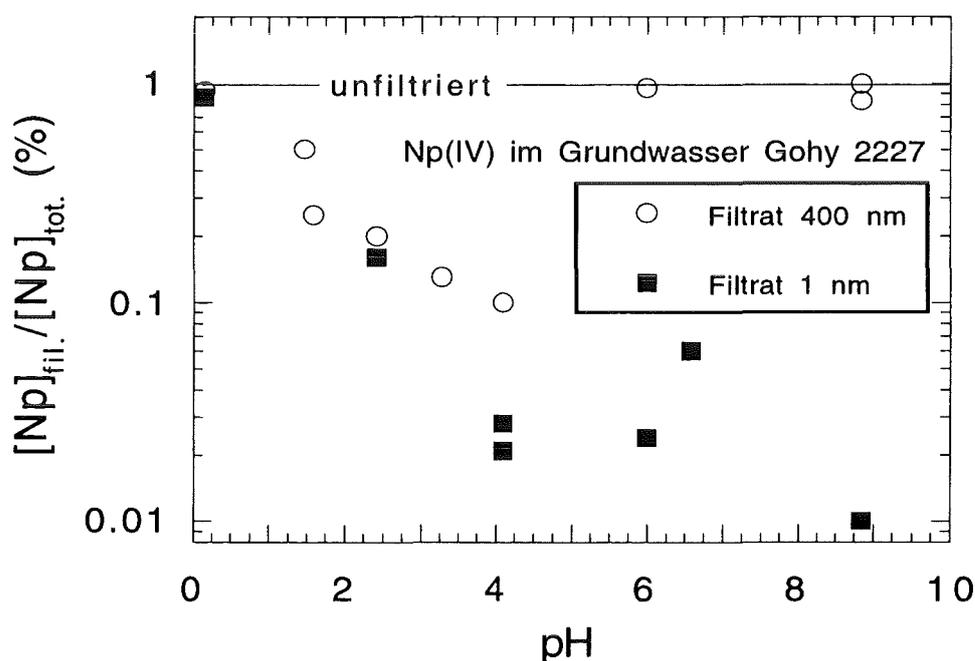


Abb. 7.6: Np-Konzentration in Filtraten (bei 1 und 400 nm Porenweite) des Grundwasser Gohy 2227 als Funktion des pH. Die Abbildung zeigt die normierten Daten zweier Experimente nach Zugabe von $3.9 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1.3 \cdot 10^{-4}$ mol/L Np(IV).

Im Gegensatz zu fünfwertigem Neptunium, das nur schwach mit Huminkolloiden in Wechselwirkung steht, wird vierwertiges Np bereits bei pH 2.4 zu 84 % an Huminstoffe gebunden. Bis zu einem pH-Wert < 4 bleiben die Huminsäuren unlöslich und liegen als Bodenkörper im Probengefäß vor. Bei diesen pH-Werten wird sowohl bei Filtration mit 400 nm als auch mit 1 nm Porenweite Np überwiegend abgetrennt. Nach Auflösen des Huminsäureniederschlags (pH 6) wird bei 400 nm Porenweite nahezu kein Np filtriert, wohingegen bei 1 nm Porenweite Neptunium fast vollständig abgetrennt wird. Dieser Sprung im Filtrationsverhalten bei 400 nm Porenweite ist darauf zurückzuführen, daß

Neptunium an Huminkolloide gebunden ist und sich deren Filtrationsverhalten zwischen pH 4 und pH 6 drastisch ändert. Die jeweils abtrennbaren Mengen sind im Vergleich zu Th und Pu geringer, da sich in dem untersuchten Grundwasser Gohy 2227 geringe Mengen Np(V) rückbildeten. Dieser Vorgang wurde auch spektroskopisch belegt. Die Sorption von vierwertigen Np ist in Wirklichkeit stärker, als die Filtrationsdaten der radiometrischen Titrationskurve (Abb. 7.6) zeigen. Das Np im Filtrat bei 1 nm Porenweite in diesem Versuch besteht überwiegend aus nicht kolloidgebundenem Np(V).

Die spektroskopische Untersuchung der Grundwasserproben zeigt, daß Neptunium bei pH 0.15 überwiegend als $\text{Np}^{4+}_{\text{aq}}$ in Lösung vorliegt. Dies wird durch die charakteristischen Banden bei 724 nm und 960 nm belegt. Daneben beobachtet man geringe Mengen an fünfwertigem NpO_2^+ (981 nm) von etwa 2 - 3 % der Np-Gesamtkonzentration (Abb. 7.7). Bei diesem kleinen pH-Wert liegen die Huminsäuren als unlöslicher Niederschlag vor. Eine schrittweise Erhöhung des pH-Werts der Grundwasserprobe bewirkt ab pH 1.6 eine starke Abnahme der Banden bei 724 nm und 960 nm in der überstehenden Lösung. Gleichzeitig nimmt die radiometrisch bestimmte Np-Konzentration dieser Lösung auf 30 % der ursprünglichen Gesamtkonzentration ab. Nach aufschütteln des Huminsäureniederschlages wird mittels Flüssigszintillationsspektroskopie wieder die ursprüngliche Konzentration gemessen. Das bedeutet, daß das der Lösung entzogene Np nicht an der Glaswand, sondern an den bei diesem pH-Wert unlöslichen Huminsäureniederschlag sorbiert ist. Diese starke Sorption von vierwertigem Neptunium an Huminsäuren im stark sauren pH-Bereich ist im Einklang mit den Sorptionsuntersuchungen von Th(IV) und Pu(IV). Bei Erhöhung des pH-Werts der Grundwasserprobe löst sich bei pH > 4 der Huminsäureniederschlag auf, wodurch die Basislinie der UV/VIS-Spektren ansteigt, analog der UV/VIS-Absorption isolierter Huminsäuren. Abb. 7.8 zeigt hierzu die Np-Spektren im Grundwasser Gohy 2227 in Abhängigkeit vom pH-Wert.

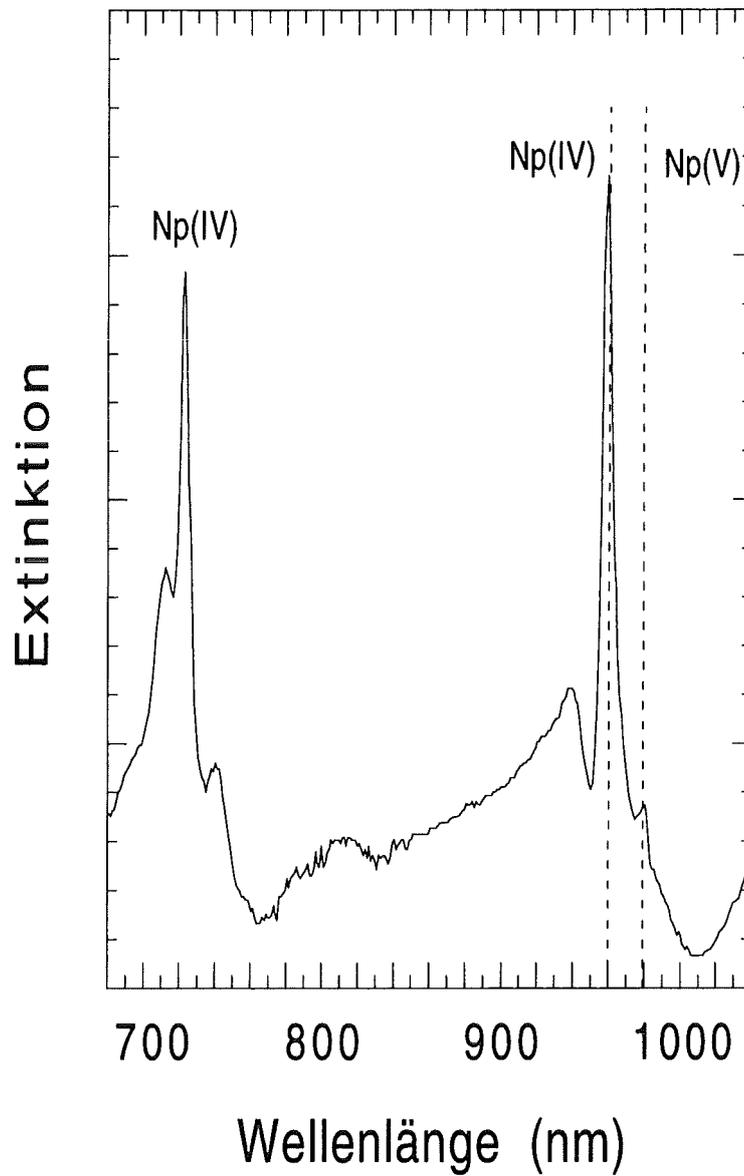


Abb. 7.7: Np-Spektrum im Grundwasser Gohy 2227 bei pH 0.15, $[\text{Np}] = 1.3 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

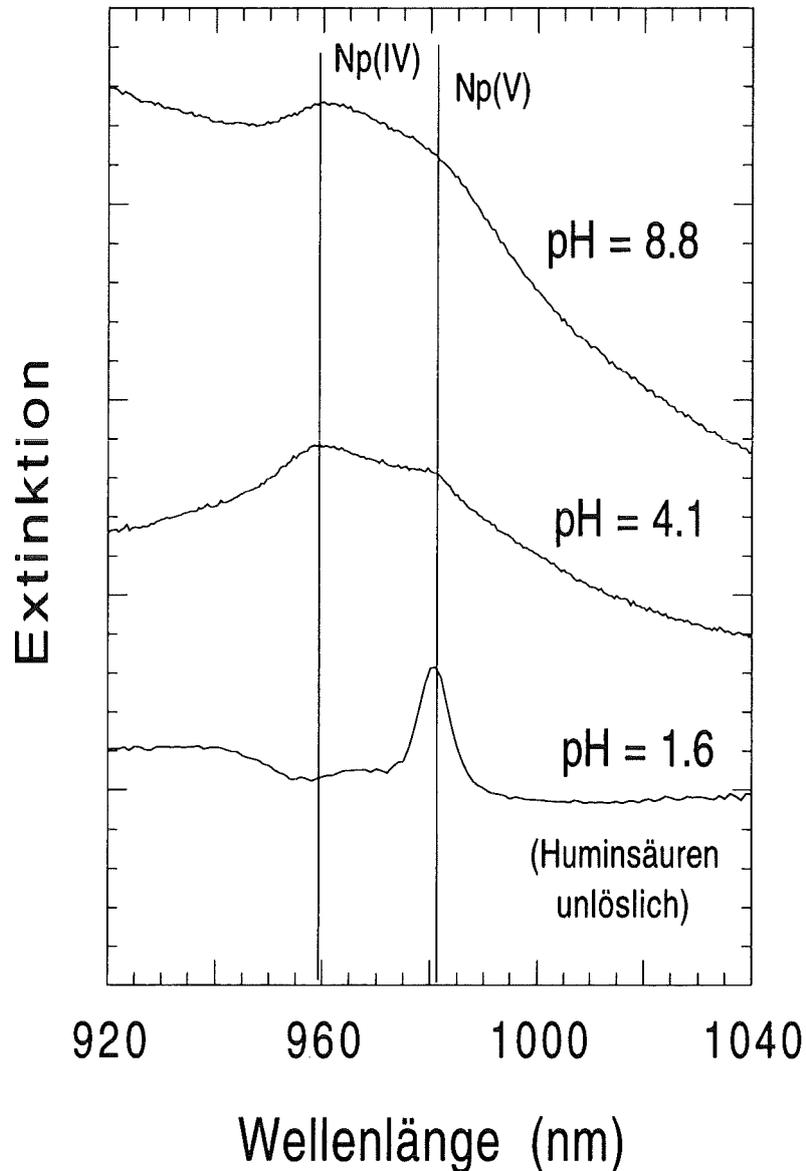


Abb. 7.8: Np-Spektren im Grundwasser Gohy 2227 in Abhängigkeit vom pH-Wert; $[\text{Np}] = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Die Banden um 724 nm sind nicht mehr zu beobachten und die Extinktion der Bande bei 960 nm nimmt im Vergleich zum $\text{Np}^{4+}_{\text{aq}}$ -Ion deutlich ab und ist stark verbreitert. Die Abnahme des Extinktionskoeffizienten sowie die deutliche Verbreiterung der Np(IV)-Bande weist auf eine Komplexbildung des vierwertigen Neptuniums mit den im Grundwasser vorhandenen Huminkolloiden hin. Bei pH 1.6 erkennt man nur das fünfwertige NpO_2^+ -Ion, da die Huminsäuren und das daran sorbierte vierwertige Np als Bodensatz vorliegen. Bei pH 4.1 und 8.8 erkennt man einen Mischpeak aus vier- und

fünfwertigem Neptunium, wobei im Vergleich zum Spektrum bei pH 0.15 keine scharfe Np(IV)-Bande zu erkennen ist und die Extinktion deutlich geringer ist. Aufgrund der geringen Extinktionen und des hohen Untergrunds durch Huminsäuren ist eine Peakentfaltung nicht möglich. Die breite Bande bei 960 nm wird als Np(IV)-Humatkomplexes gedeutet.

Redoxverhalten von Np(V) in huminstoffreichen Grundwässern

Fünfwertiges Neptunium ist in wäßriger Lösung stabil [Nas88, Nit85, Lie88], doch kann unter reduzierenden Bedingungen eine Reduktion zu vierwertigem Neptunium stattfinden. Durch diese Reduktion verändern sich die chemischen Eigenschaften dieses Elements grundlegend. So sorbiert fünfwertiges Neptunium nur schwach an Sedimente und ist somit leicht migrierbar, während unter anaeroben Bedingungen die Sorption stark erhöht wird, wobei Neptunium in der vierwertigen Oxidationsstufe sorbiert wird [Lie88, Sak90, Hak91].

Welche Oxidationsstufe eines Elements in einem Grundwasser vorherrscht, kann nicht direkt aus den Normalpotentialen der einzelnen Oxidationsstufen abgeleitet werden. Die in natürlichen Systemen vorherrschende Oxidationsstufe eines Metallions ist sowohl vom Eh- und pH-Wert des Grundwassers als auch von chemischen Einflüssen abhängig. Durch komplexierende Liganden und die Bildung schwerlöslicher Niederschläge wird das Redoxverhalten von Metallionen maßgeblich beeinflusst. Unter den physikalisch-chemischen Randbedingungen natürlicher Grundwässer (pH 6 - 9, Eh -200 bis +600 mV) sind für Neptunium beide Oxidationsstufen sowie Wertigkeitsänderungen möglich.

Im huminstoffreichen Grundwasser Gohy 2227 wird unter anaeroben Bedingungen über einen Zeitraum von mehreren Wochen eine chemische Veränderung des zugegebenen Neptunium(V) beobachtet. Die spektroskopisch erfaßbare Np(V)-Konzentration nimmt zeitlich stark ab. Abb. 7.9 zeigt die zeitliche Abhängigkeit anhand der nach verschiedenen Tagen gemessenen Np-Spektren. Nach 93 Tagen ist nahezu kein Np(V) mehr spektroskopisch nachzuweisen. Die durch Flüssigszintillation bestimmte Np-Gesamtkonzentration in Lösung bleibt währenddessen im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Neben der spektroskopischen Abnahme der Np(V)-Konzentration beobachtet man eine gleichzeitige Zunahme des mit den Huminsäuren bei pH 1 fällbaren und des bei 1 nm Porenweite filtrierbaren Neptuniums (Abb. 7.10). Der mit den Huminsäuren durch

Ansäuern fällbare Anteil nimmt mit der Kontaktzeit von 14 % auf 81 % und der durch Ultrafiltration bei 1 nm Porenweite abtrennbare Np-Anteil von 35 % auf 96 % zu.

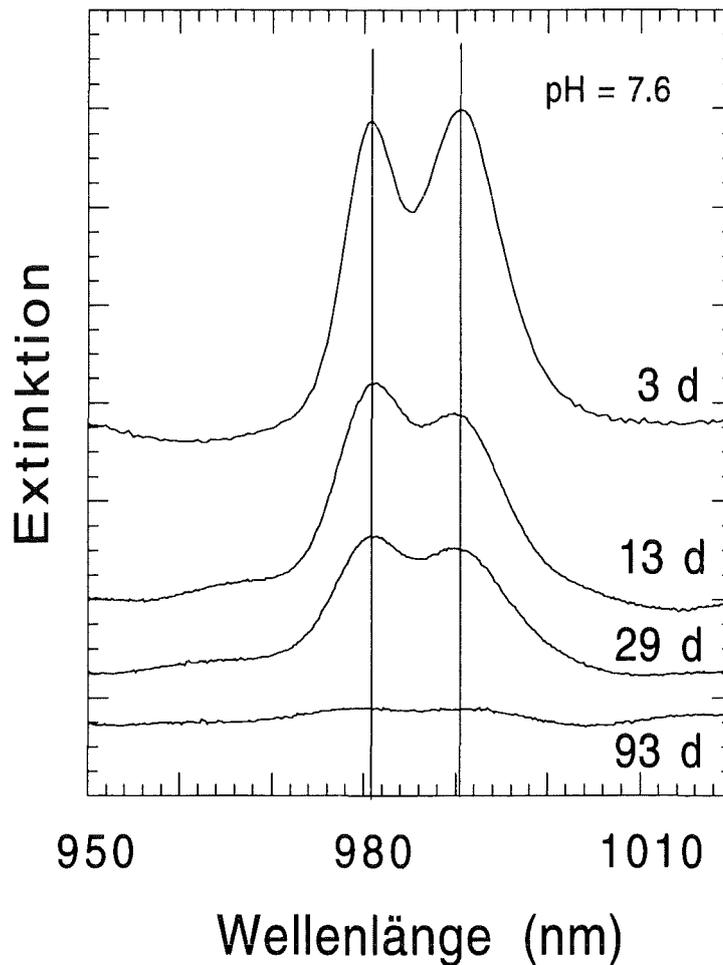


Abb. 7.9: Zeitliche Veränderungen der Neptunium Spektren im Grundwasser Gohy 2227 bei pH 7.6, Np-Gesamtkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

In Abb. 7.10 ist diese Zeitabhängigkeit dargestellt, wobei sowohl die Np-Konzentration in der überstehenden Lösung nach Ausfällen der Huminsäuren, als auch in den Filtraten bei 1 nm Porenweite die gleiche Zeitabhängigkeit zeigen und deutlich abnehmen. Da vierwertige Ionen im Vergleich zu fünfwertigen Ionen sehr stark an Huminstoffe sorbieren und auch im Sauren pH-Bereich nur unvollständig desorbieren [Kim92],

weisen diese Befunde darauf hin, daß in diesem huminstoffreichen Grundwasser Np(V) unter anaeroben Bedingungen zu Np(IV) reduziert wird. Die langsame Reduktionskinetik ist dadurch zu erklären, daß bei dieser Reaktion sowohl eine Elektronenübertragung, als auch das Aufbrechen von Metall-Sauerstoffbindungen des NpO_2^+ -Ions notwendig sind. Redoxreaktionen, bei denen Metall-Sauerstoffbindungen gebrochen oder geknüpft werden, sind kinetisch gehemmt. Diese Reaktionen verlaufen sehr viel langsamer als bei reinen Elektronenübertragungsreaktionen [Coh61, Cle79]. Analoge Beobachtungen wurden mit PuO_2^+ gemacht. Dieses Ion wird bei Anwesenheit von Huminsäuren innerhalb von Wochen langsam zu Pu^{4+} reduziert [Cho86].

Wie oben bereits ausgeführt ist, sorbieren vierwertige Ionen selbst im sauren pH-Bereich um pH 1 stark an Huminstoffe. Da bei diesem pH-Wert die Huminsäuren unlöslich sind und ausfallen, nimmt die Metallkonzentration in Lösung ab. Die Differenz zwischen der Np-Konzentration im Überstand bei pH 1 und im Filtrat bei 1 nm Porenweite (Abb. 7.10) entspricht dem an lösliche, filtrierbare Fulvinsäuren gebundenen Np und dem bei pH 1 desorbierten Anteil des Neptuniums. Eine Unterscheidung der sich überlagernden Effekte ist in diesem System nicht möglich.

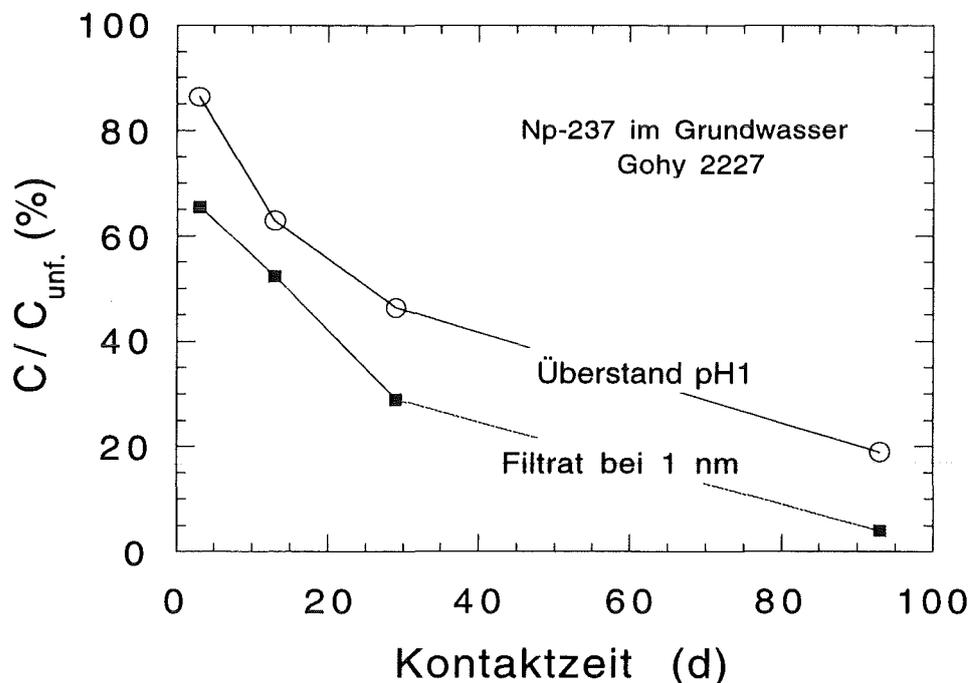


Abb. 7.10: Zeitliche Veränderungen der Neptuniumkonzentration im Filtrat bei 1 nm Porenweite (pH 7,6) und im Überstand der Huminsäurefällung bei pH 1 im Grundwasser Gohy 2227, Np-Gesamtkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Vierwertige Metallionen können erst bei sehr hohen Säurekonzentrationen von Huminstoffen desorbiert werden. Zu diesem Zweck wurden die Grundwasserproben mit gasförmigem HCl gesättigt und anschließend spektroskopiert. Hierdurch erreicht man im Grundwasser eine HCl-Konzentration von etwa 12 M, ohne das Volumen wesentlich zu verändern. In der Literatur wird von Disproportionierungsreaktionen des NpO_2^+ zu Np(IV)/Np(VI) im stark Sauren berichtet [Kat57]. Die Reaktionskinetik hierbei ist jedoch so langsam, daß sie für die Zeit der Versuchsdurchführung vernachlässigt werden kann. In der Grundwasserprobe Gohy 2227 konnte Np durch starkes Ansäuern von den Huminstoffen desorbiert und spektroskopisch charakterisiert werden. Abb. 7.11 zeigt die Np-Spektren der Grundwasserprobe Gohy 2227 bei pH 7.6 und nach einleiten von HCl-Gas. Im Spektrum des unbehandelten Grundwassers wird ein ansteigendes Untergrundsignal der Huminsäuren mit kürzeren Wellenlängen beobachtet. Außerdem erkennt man im Bereich von 960-1000 nm einen breiten Peak, der wegen der geringen Extinktion nicht genauer ausgewertet werden kann. Vermutlich handelt es sich hierbei um einen Mischpeak von NpO_2^+ , $(\text{NpO}_2\text{CO}_3)^-$, NpO_2HA und Np(IV) . Nach Ansäuern der Probe fallen die Huminsäuren aus und das Untergrundsignal wird nicht mehr von der Huminsäureabsorption beeinflusst. Deutlich erkennbar sind nunmehr zwei, für Np^{4+} charakteristische Banden mit ihren Maxima bei 724 nm und 961 nm. Ein Vergleich mit den Referenzspektren von NpO_2^+ und durch Reduktion von NpO_2^+ mit Hydrazin [Kol76] hergestelltem Np^{4+} (Abb. 7.12) zeigt deutlich, daß sich in diesem Grundwasser unter anaeroben Bedingungen Np(IV) gebildet hat. Das gebildete Np(IV) mit einer Gesamtkonzentration von hier $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bleibt bei dem pH-Wert des Grundwassers von 7.5 in Lösung. Aus dem Löslichkeitsprodukt von Np(OH)_4 ($K_{\text{sp}} = -51.4$ [Mor89]) wird die Löslichkeit von Np(IV) auf 10^{-26} mol/L berechnet. Demzufolge ist bei diesem pH-Wert die Bildung eines Np(IV) -Niederschlages zu erwarten. Die Tatsache, daß vierwertiges Neptunium im Grundwasser Gohy 2227 nicht ausgefallen ist, sondern weiterhin in Lösung bleibt, ist nur aufgrund der Stabilisierung dieser vierwertigen Metallionen durch die im Wasser enthaltenen Huminkolloide erklärbar. Diese Bindung an die Huminkolloide konnte auch durch das Filtrations- und Fällungsverhalten deutlich gezeigt werden (vgl. Abb. 7.10). Bei Destabilisierung der Huminkolloide im sauren pH-Bereich fällt Np(IV) ebenfalls mit aus.

Die Reduktion des Neptunium(V) im Grundwasser unter anaeroben Bedingungen wurde innerhalb des Versuchszeitraums von 100 Tagen nur im huminstoffreichen Grundwasser Gohy 2227 an verschiedenen Parallelproben festgestellt. Im huminstoffärmeren Grundwasser Gohy 162 und in 0.1 M NaCl-Lösung wird unter gleichen Versuchsbedingungen keine Np-Reduktion beobachtet. Ebenso wurde in einer mit 160

mg/L (= 80 mg DOC L⁻¹) isolierten Huminsäure (aus dem Grundwasser Gohy 2227) versetzten 0.1 M NaCl-Lösung unter gleichen Bedingungen keine Reduktion von Np(V) zu Np(IV) beobachtet. Die reduzierenden Eigenschaften der Huminsäure werden vermutlich bei deren Isolierung aus Grundwässern zerstört, da hierbei alkalisierte Huminsäurelösungen an Luft weiterbehandelt werden. Durch den Sauerstoff der Luft können unter alkalischen Bedingungen die in Huminsäuren enthaltenen reduzierenden Gruppen wie Hydrochinone und Aldehyde [Ste82] oxidiert werden [Str86]. Diese Gruppen sind vermutlich für die reduzierenden Eigenschaften der Huminstoffe verantwortlich [Cho85]. Im Falle des Grundwassers Gohy 162 ist die Huminstoffkonzentration vermutlich zu gering, um Np(V) merklich zu reduzieren oder die in diesem Wasser enthaltenen Huminstoffe besitzen geringere reduzierende Eigenschaften.

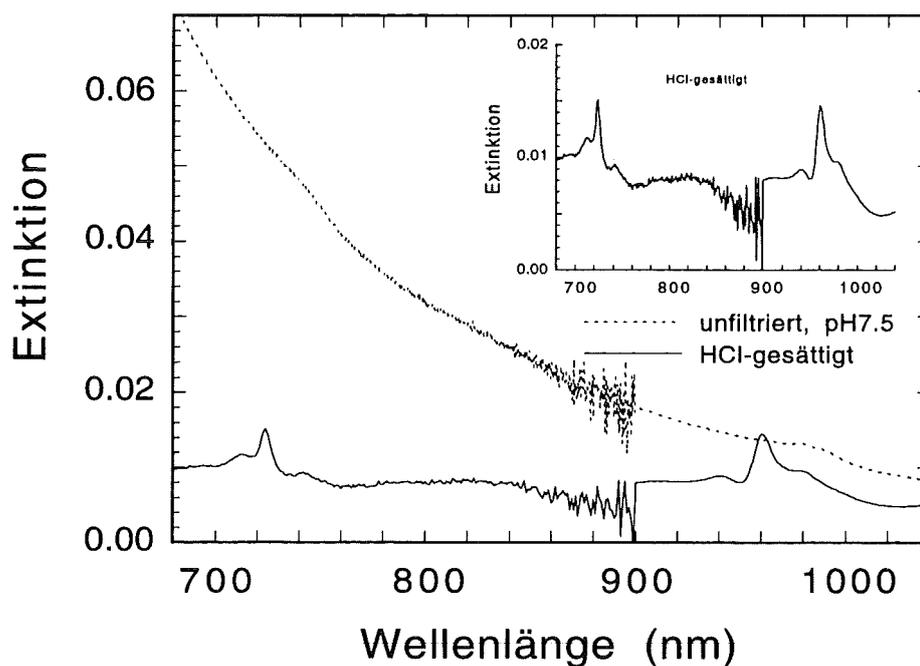


Abb. 7.11: Spektren der Grundwasserprobe Gohy 2227 bei pH 7.6 und nach Sättigen mit HCl-Gas, Np-Gesamtkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

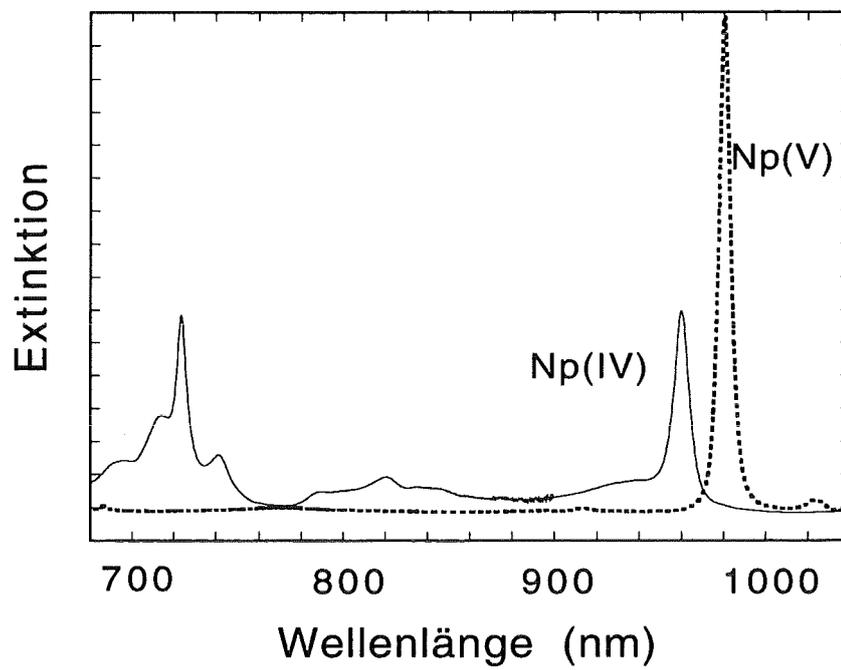


Abb. 7.12: Referenzspektren von NpO_2^+ und Np^{4+} in 6 M HCl.

8 Plutonium in natürlichen aquatischen Lösungen: Wechselwirkung mit Huminsäure und Kolloidbildung

8.1 Einleitung

Im Hinblick auf die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Salzstock sind bei der Untersuchung des chemischen Verhaltens von Plutonium in natürlichen aquatischen Systemen im allgemeinen zwei Grenzsituationen zu unterscheiden. Zum einen das Verhalten von Plutonium im Nahbereich des Salzstock-Endlagers (Nahfeld) und zum anderen das Verhalten von Plutonium in den Aquifersystemen entfernt vom Endlager (Fernfeld).

Das chemische Verhalten von Plutonium in radiolysierenden stark salinen Lösungen (wie sie z.B. im Nahfeld eines Salzstock-Endlagers existieren können) wurde bereits weitgehend untersucht [Büp88, Pas92, Pas93]. Dabei konnte gezeigt werden, daß in chloridhaltigen Lösungen ($[Cl^-] \geq 2 \text{ M}$) die α -Radiolyse zur Oxidation der Chloridionen führt. Stark oxidierende Chlor-Spezies wie Chlor (Cl_2) im sauren bzw. Hypochlorit (ClO^-) im alkalischen pH-Bereich werden gebildet und führen zur Erhöhung des Redoxpotentials ($E_H > 1000 \text{ mV}$) in diesen Systemen. Unter diesen stark oxidierenden Bedingungen werden niedere Oxidationsstufen des Plutoniums zu Pu(VI) oxidiert bzw. in Lösung vorhandenes Pu(VI) stabilisiert. Die Oxidation niederer Oxidationsstufen des Plutoniums zu Pu(VI) bzw. die Stabilisierung der sechswertigen Oxidationsstufe in radiolysierenden, stark salinen Lösungen führt dazu, daß in diesen Lösungen das chemische Verhalten von Plutonium, das in aquatischen Lösungen unter weniger stark oxidierenden Bedingungen von bis zu vier thermodynamisch stabilen Oxidationsstufen (III, IV, V und VI) bestimmt sein kann, sich auf den Chemismus von Pu(VI) beschränkt [Büp88, Pas92, Pas93].

Im Gegensatz zu aquatischen Systemen im Nahbereich des Endlagers, die sowohl hohe Salzkonzentrationen enthalten als auch einem extrem starken Strahlungs- bzw. Radiolyseeinfluß unterliegen, enthalten aquatische Systeme im Fernbereich des Endlagers deutlich geringere Salzkonzentrationen und sind nicht so stark der Strahlung bzw. Radiolyse ausgesetzt. Dies führt dazu, daß in den Grundwässern im Fernbereich des Endlagers wesentlich niedrigere Redoxpotentiale ($E_H < 500 \text{ mV}$) aufgebaut werden, was zur Reduktion von Pu(VI) führen kann. Dabei wird z.B. die Reduktion durch Anwesenheit von Huminstoffen beschleunigt [Cho88, Nas81, Jia93].

Es ist davon auszugehen, daß vierwertiges Plutonium als stabiles Endprodukt der Reduktion in schwach oxidierenden aquatischen Lösungen ($E_H < 500$ mV) bzw. in Grundwässern die dominierende Oxidationsstufe sein wird. Diese Annahme läßt sich nicht nur durch die E_H/pH -Verhältnisse in solchen Lösungen, sondern auch durch die starke Tendenz von Pu(IV) zur Komplexbildung (z.B. mit organischen Liganden im wäßrigen System) und insbesondere zur irreversiblen Kolloidbildung, die eine enorme Stabilisierung der vierwertigen Oxidationsstufe bewirken, untermauern. Es ist zu erwarten, daß in aquatischen Lösungen mit geringen Ligandkonzentrationen die Bildung kolloidaler Spezies das chemische Verhalten von Plutonium bestimmt. In aquatischen Lösungen mit geringem Komplexierungspotential, wie sie z.B. im Labor hergestellt werden, werden lediglich Pu(IV)-Kolloide gebildet. Dagegen hat man in Grundwässern, die ein Multikomponentensystem darstellen, mit weit komplexeren Mechanismen und einer größeren Anzahl sowie Vielfalt von Kolloiden zu rechnen. Man muß davon ausgehen, daß sowohl mononukleare Pu(IV)-Spezies an Fremdkolloiden adsorbiert werden (Bildung von Heterokolloiden) als auch Pu(IV)-"Eigenkolloide" mit "Fremdkolloiden" zu Mischkolloiden agglomerieren.

Im folgenden wird über Ergebnisse aus Untersuchungen zum chemischen Verhalten von Plutonium in aquatischen Laborsystemen berichtet.

8.2 Experimentelles

Alle hier vorgestellten Untersuchungen wurden mit dem Pu-Isotop Pu-242 (spez. α -Aktivität 0.15 GBq/g) durchgeführt. Die Pu(VI)-Stammlösung wurde stets frisch hergestellt indem sie nach mehrmaligem Abrauchen mit konzentrierter $HClO_4$ vor jedem Experiment über 1/2 Stunde mit Ozon und anschließend für 1/4 Stunde mit Argon begast wurde. Der Anteil von Pu(VI) in Lösung betrug 100 % und wurde vor und nach jedem Experiment spektroskopisch überprüft.

Die eingesetzte Huminsäure wurde aus Gorleben-Grundwässern extrahiert, gereinigt und charakterisiert. Ihre Protonenaustauschkapazität (PEC) wurde zu 5.4 meq/L bestimmt [Kim90]. Eine Huminsäurestammlösung wurde durch Auflösen einer eingewogenen Menge Huminsäure in 0.1 M NaOH und anschließender Verdünnung mit 0.1 M $NaClO_4$ hergestellt.

Die Wechselwirkung von Pu(VI) mit Huminsäuren in 0.1 M $NaClO_4$ wurde mittels der Absorptionsspektroskopie untersucht. Hierbei wurden Huminsäurelösungen zu Pu(VI)-

Lösungen gegeben und nach Ultrafiltration der Proben mittels Membranfiltern (Fa. Amikon, Porenweite 1 nm) die Absorptionsspektren der Filtrate aufgenommen.

Die kinetischen Messungen zur Reduktion von Pu(VI) durch Huminsäure wurden ebenfalls mittels Absorptionsspektroskopie durchgeführt. Dabei wurde die Änderung der Absorptionsintensität der charakteristischen Absorptionsbanden von PuO_2^{2+} (830.4 nm) in sauren Lösungen bzw. der von Pu(VI)-Hydroxo-Spezies (840 nm bzw. 850 nm) sowie von $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (808 nm) in alkalischen Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Alle Messungen wurden unter Normalatmosphäre (an Luft) bei 22 ± 1 °C durchgeführt. Der pH wurde mittels einer kombinierten Glaselektrode (Typ Ross der Fa. Orion) gemessen und die Pu-Gesamtkonzentration in den Lösungen mittels Flüssigszintillationsspektrometrie (LS 6800, Fa. Beckman) und Absorptionsspektroskopie (Cary 5, Fa. Varian) bestimmt.

Die Untersuchung und Charakterisierung der kolloidalen Teilchen wurde mittels radiometrischer Messungen, Ultrafiltration (Membranfilter 450, 220, 100, 30 und ca 1 nm; Fa. Nuclepore und Amigon), REM/EDX-Analyse und LIBS (Laser-Induzierte-Breakdown-Spektroskopie) durchgeführt.

8.3 Ergebnisse und Diskussion

8.3.1 Wechselwirkung von Pu(VI) mit Huminsäuren

In 0.1 M NaClO_4 Lösung ist $^{242}\text{Pu(VI)}$ sowohl im sauren als auch im alkalischen pH-Bereich unter Normalatmosphäre über mehrere Tage stabil. Mittels Absorptionsspektroskopie ist innerhalb von fünf Tagen keine signifikante Intensitätsänderung der PuO_2^{2+} -Absorptionsbande festzustellen. Wird jedoch zu dieser Lösung Huminsäure gegeben, nimmt die Konzentration von Pu(VI) sehr schnell ab. Abb. 8.1 zeigt die Abnahme der Pu(VI)-Konzentration nachdem zu 2 mL einer 0.1 M NaClO_4 Lösung mit einer Pu(VI)-Konzentration von $5.5 \cdot 10^{-4}$ M bei pH = 3, 0.5 mL einer Huminsäurelösung mit 0.7g Huminsäure pro Liter gegeben worden sind.

Die Abnahme der Pu(VI)-Konzentration in der Lösung ist auf die Reduktion von Pu(VI) durch die Huminsäure zurückzuführen. In der Literatur wird auf die Reduktion von Pu(VI) zu Pu(V) bzw. Pu(IV) durch Huminstoffen hingewiesen [Cho88, Nas81, Jia93]. Wie aus Abb. 8.1 zu entnehmen ist, läßt sich aber im Gegensatz zu [Jia93] die Reduktion nicht als Reaktion erster Ordnung beschreiben.

In Abb. 8.2 ist das Absorptionsspektrum des Filtrates der bereits beschriebenen Reaktionslösung abgebildet, das durch Abtrennung der Huminsäure mittels Ultrafiltration erhalten wurde. Dabei wurde die Filtration unmittelbar nachdem die Pu(VI)-Reduktion durch Zugabe von Huminsäurelösung gestartet worden ist durchgeführt.

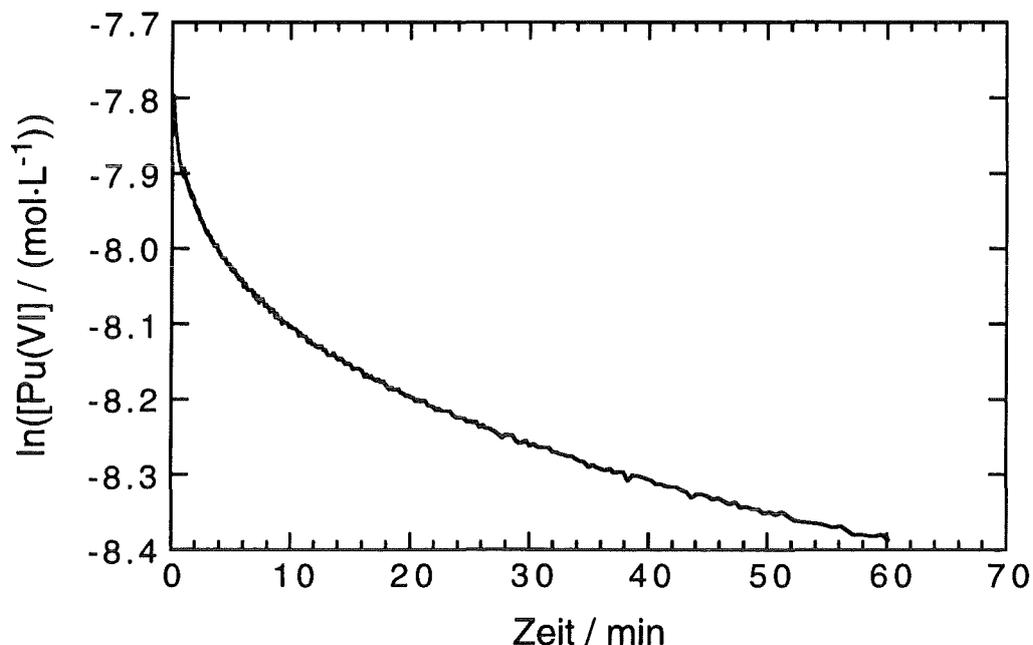


Abb. 8.1: Abnahme der Pu(VI)-Konzentration in wässriger, Huminstoff haltiger Lösung; $[Pu(VI)](t=0 \text{ min.}) = 4.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, Huminstoffgehalt($t = 0 \text{ min.}$) : 0.14 g/L.

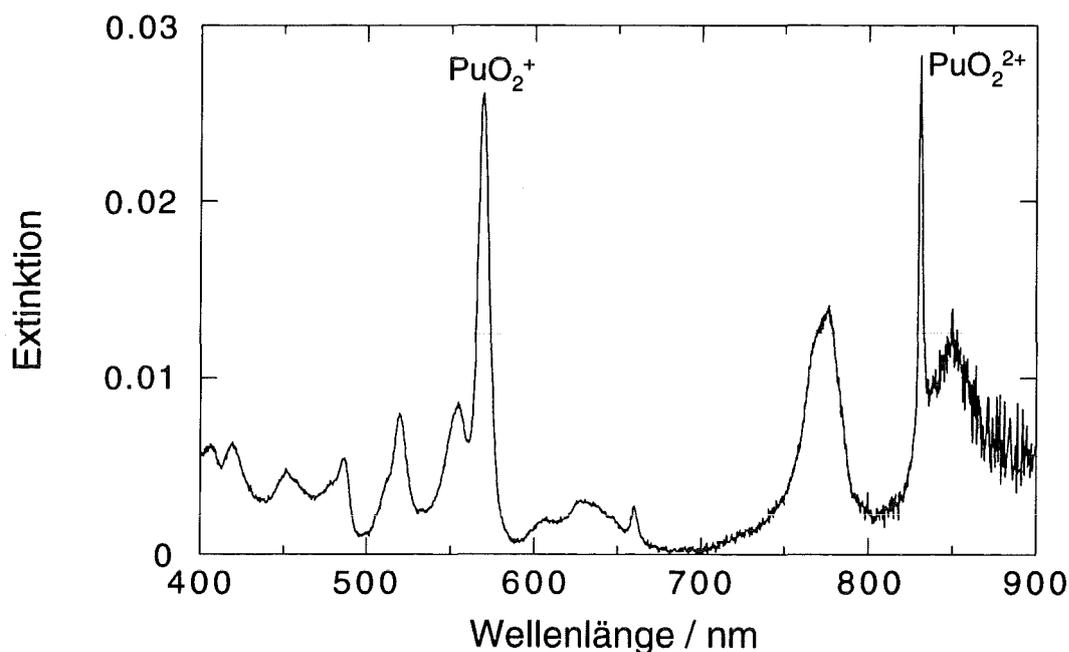


Abb. 8.2: Absorptionsspektrum des Filtrates einer Pu-Lösung, das unmittelbar nach Beginn der Reduktion von Pu(VI) mit Huminsäure isoliert wurde.

Aus Abb. 8.2 erkennt man, daß in der Lösung über 90% des Plutoniums als Pu(V) vorliegt. Restliches Pu(VI) wird entweder beim längeren Stehen der Lösung oder durch weitere Zugabe von Huminsäure quantitativ reduziert. Abb. 8.3 zeigt das Absorptionsspektrum des Filtrats, das nach der Umsetzung von 0.2 mL einer $3.2 \cdot 10^{-4}$ molaren Pu(VI)-Lösung mit 2.5 mL einer 1 g/L Huminsäurelösung und anschließender Ultrafiltration (ca. 1 nm Porenweite) erhalten wurde. Im Spektrum (Abb. 8.3) sind lediglich die Absorptionsbanden von Pu(V) zu erkennen. Das Fehlen der charakteristischen Absorptionsbande von Pu(VI) bei 830.4 nm deutet daraufhin, daß das eingesetzte Pu(VI) durch die Huminsäure quantitativ zu Pu(V) reduziert wurde.

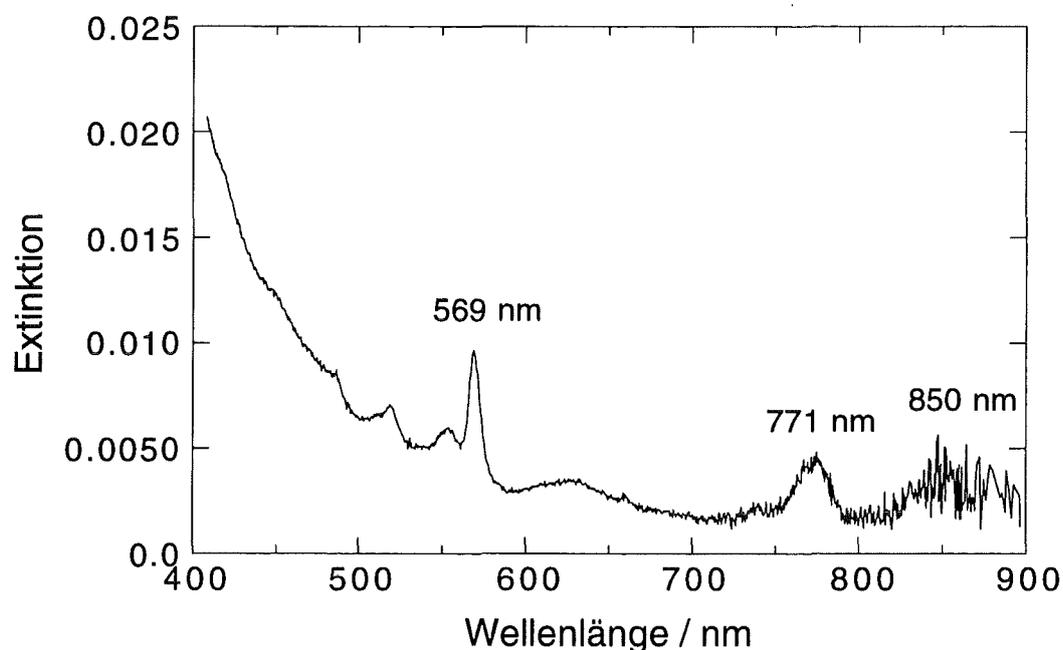


Abb. 8.3: Absorptionsspektrum einer Pu(V)-Lösung, die durch Reduktion von Pu(VI) mit Huminsäure erhalten wurde.

Allerdings ist auch Pu(V) in huminsäurehaltigen Lösungen instabil und wird im sauren und neutralen pH-Bereich relativ langsam und im stark alkalischen pH-Bereich ($\text{pH} > 10$) wesentlich schneller zu Pu(IV) reduziert. Die dabei entstehenden hoch geladenen Pu(IV)-Ionen werden von der Huminsäure komplexiert und sind als Pu(IV)/Huminsäure-Heterokolloide in Lösung sehr stabil. In Abb. 8.4 sind die Absorptionsspektren der gebildeten Pu(IV)/Huminsäure-Heterokolloide und zum Vergleich die Absorptionsspektren der Pu(IV)-Eigenkolloide sowie der $\text{Pu}^{4+}_{\text{aq}}$ -Ionen aus [Goh61] gezeigt.

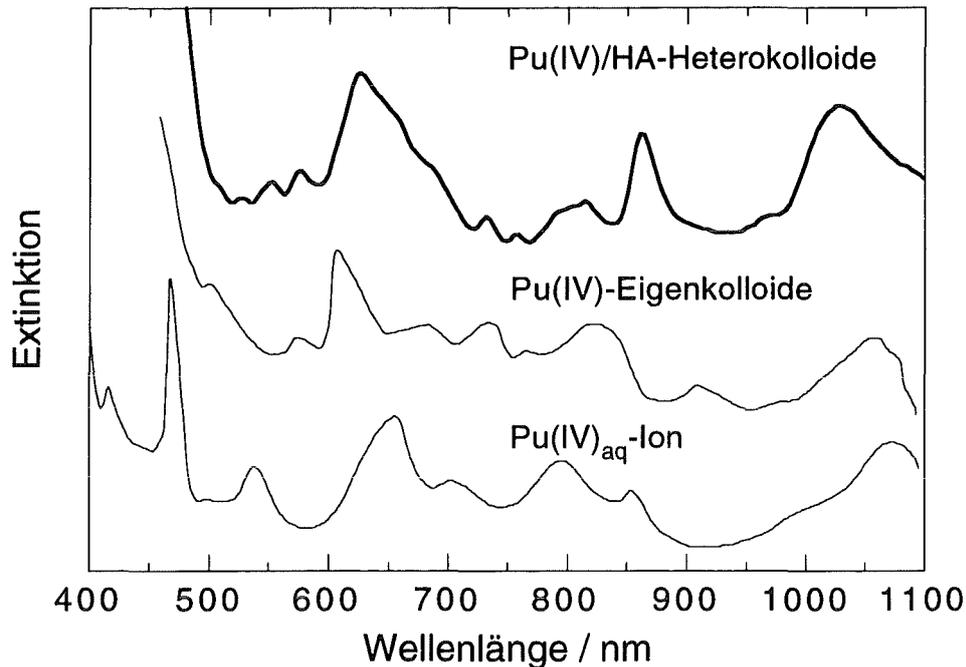


Abb. 8.4: Absorptionsspektren der bei der Reduktion von Pu(VI) mit Huminstoff in 0.1 M NaClO₄-Lösung gebildeten Pu(IV)/Huminsäure-Heterokolloide (0.1 g/L Huminsäure, pH = 9) sowie der Literaturspektren von kolloidalem Pu(IV) und von Pu(IV)-Aquoionen in 0.1 M HClO₄ [Goh61].

8.3.2 Kolloidale Pu(IV) Spezies

Pu(IV)-Eigenkolloide

Im Allgemeinen stellt die Bildung der Eigenkolloide von Pu(IV) in Abwesenheit stark oxidierender Spezies bzw. komplexbildender Liganden die stabilen Plutoniumspezies in wässriger Lösung dar. Dies hängt mit irreversiblen Bildungsreaktionen der Pu(IV)-Eigenkolloide und der extrem hohen kinetischen Stabilität dieser Spezies zusammen [Ock56, Thi90, New86, Ich84, Llo78, Con73, Lin65]. Die Pu(IV)-Eigenkolloide stellen polynukleare Hydrolyseprodukte des Pu(IV)-Aquoions dar, die zur Alterung neigen. So können derart gealterte kolloidale Lösungen lediglich durch konzentrierte Säuren bei erhöhten Temperaturen oder durch starke Oxidationsmittel, wie z.B. Ozon oder Chlor, angegriffen werden.

Es ist anzunehmen, daß auch in natürlichen Systemen und insbesondere in Grundwässern mit relativ geringer Salz- bzw. Ligandenkonzentration die Pu(IV)-Eigenkolloide durch ihre Wechselwirkung sowohl in Lösung als auch mit der umgebenden

Geomatrix für die Endlagerung und das Migrationsverhalten von Plutonium in der Geosphäre von grundlegender Bedeutung sein werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pu(IV)-Kolloide werden durch Reduktion von Pu(VI) in 0.1 M NaClO₄ unter Normalatmosphäre hergestellt. Das aus der Reduktion von Pu(VI) entstehende Pu(IV) hydrolysiert und fällt als grünlicher kolloidaler Niederschlag aus der Lösung aus. Dies wird durch das Absorptionsspektrum in Abb. 8.5, das nach Auflösung in 0.1 M HClO₄ und Ultrafiltration (450 nm) des grünen Niederschlags aufgenommen wird, bestätigt. Abb. 8.5 stellt ein für kolloidales Pu(IV) charakteristisches Absorptionsspektrum dar.

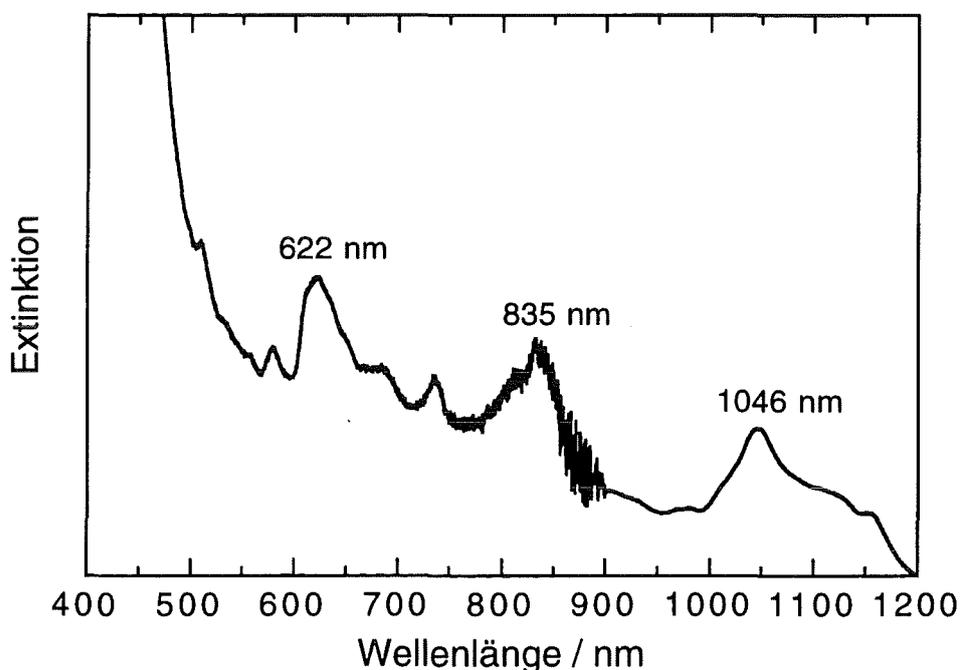


Abb. 8.5: Absorptionsspektrum von kolloidalem Pu(IV) in 0.1 M HClO₄.

Tab. 8.1: Pu-Konzentrationen im Filtrat, nach der stufenweisen Ultrafiltration einer kolloidalen Pu(IV)-Lösung.

Porengröße	[Pu(IV)] / mol/L
nicht filtriert	$7.6 \cdot 10^{-4}$
100 nm	$6.8 \cdot 10^{-4}$
30 nm	$5.2 \cdot 10^{-4}$
1 nm	$2.2 \cdot 10^{-4}$

Ultrafiltrationsuntersuchungen mit Membranfiltern unterschiedlicher Porengröße bzw. REM-Aufnahmen der vom Membranfilter zurückgehaltenen Teilchen weisen auf ein polydisperses kolloidales System hin. In Tabelle 8.1 sind die Pu-Konzentrationen im Filtrat, die nach der stufenweise Ultrafiltration einer kolloidalen Pu(IV)-Lösung gemessen wurden. Die in Tabelle 8.1 zusammengestellten Ergebnisse sind nicht allgemein gültig, da die Größenverteilung eines kolloidalen Systems sowohl von den experimentellen Bedingungen unter denen die Kolloide hergestellt wurden, als auch vom Alter des Systems abhängt [Ock56, Thi90, New86, Ich84, Llo78, Con73, Lin65]. Die Angaben in Tab. 8.1 weisen aber eindeutig auf die Polydispersität der Pu(IV)-Kolloide hin. Der polydisperse Charakter der Pu(IV)-Kolloide wird auch durch die REM-Aufnahmen (Abb. 8.6a u. b) bestätigt.

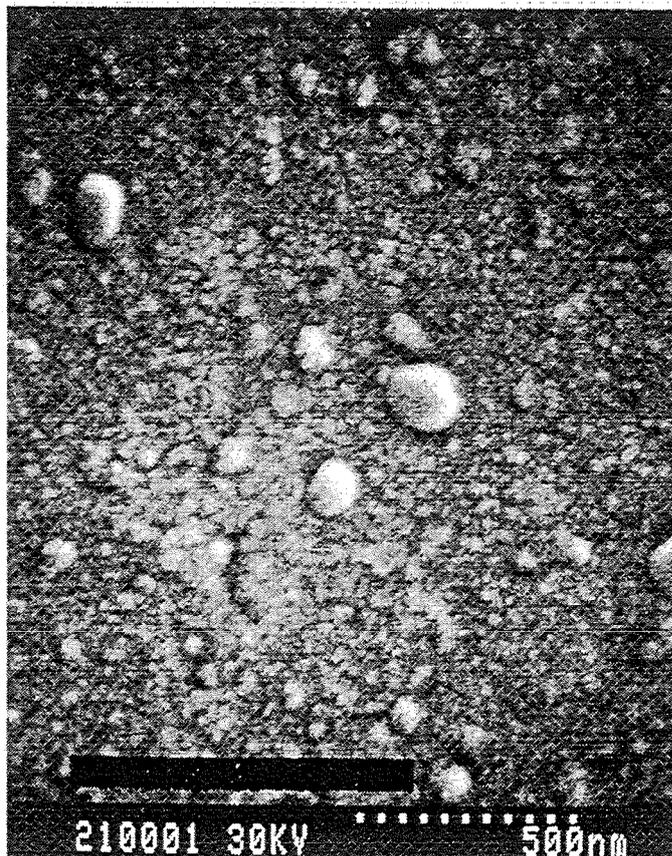


Abb. 8.6a: REM-Aufnahme von Pu(IV)-Kolloiden aus 0.1 M HClO₄ Lösungen, die nach Ultrafiltration (mittl. Porenweite des Membranfilters: 30 nm) der Probe auf dem Membranfilter zurückblieben.

Aus Abb. 8.6a erkennt man, daß auf dem Membranfilter Pu(IV)-Kolloide unterschiedlicher Größen zu finden sind. Interessant ist dabei der Befund, daß man nach der Ultrafiltration über Membranfiltern mit 100nm-Porenweite auf dem Membranfilter mit 30nm-Porenweite noch Teilchen findet, deren Durchmesser noch wesentlich größer als 100 nm ist. Dies ist auf der in der Literatur beschriebenen sekundären Aggregation der Pu(IV)-Kolloide zurückzuführen [Lin65]. Ein extremes, aber besonders anschauliches Beispiel für eine sekundäre Aggregation ist in Abb. 8.6b gezeigt.

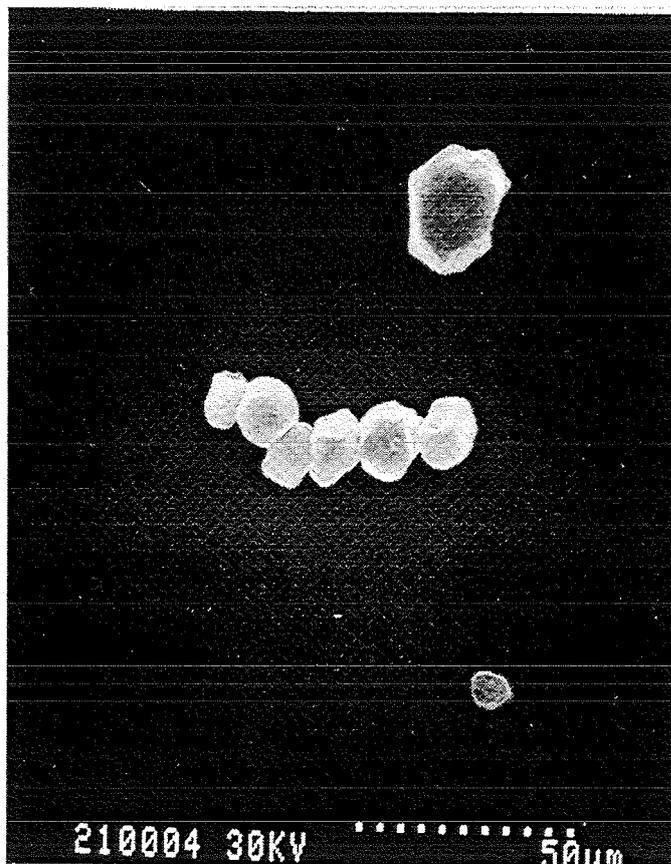


Abb. 8.6b: REM-Aufnahme von agglomerierten Pu(IV)-Partikeln.

Die Tendenz der Pu(IV)-Kolloide zur sekundären Aggregation nimmt mit steigendem pH-Wert stark zu. Dies führt zur Bildung größerer Teilchen, die als Niederschlag aus der Lösung ausfallen und somit zur Erniedrigung der Plutoniumkonzentration in der Lösung führen. Im alkalischen pH-Bereich werden nach Ultrafiltration der Probenlösungen über Membranfilter mit einer mittleren Porenweite von 450 nm Pu-Konzentrationen von weniger als 0.1 µmol/L gemessen. Nach Ultrafiltration dieser Filtrate über Mem-

branfilter mit ca. 30nm-Porenweite erkennt man mittels REM, daß auf den Filteroberflächen Pu-Agglomerate haften, die sich aus kolloidalen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 50 nm zusammensetzen (s. Abb. 8.7). Die Größe der Agglomerate deutet daraufhin, daß diese Teilchen infolge sekundärer Agglomeration während der Ultrafiltration gebildet werden. Neben den Agglomeraten sind auch einzelne kolloidale Pu(IV)-Teilchen mit Durchmessern kleiner als 30 nm zu sehen.

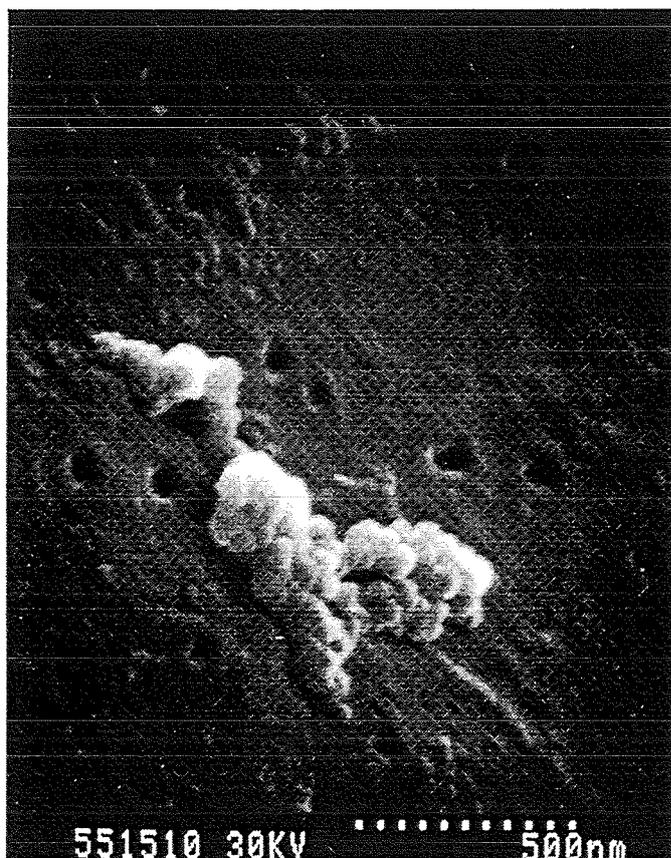


Abb. 8.7: REM-Aufnahme von aus 0.1 M NaClO₄ Lösungen mit pH = 7 abgeschiedenen Pu(IV)-Kolloiden.

Abschließend hierzu ist aber zu sagen, daß noch weitere, ergänzende REM-Untersuchungen von Kolloiden aus stark verdünnten Pu(IV)-Lösungen sowie direkte Untersuchungen der kolloidalen Lösungen mittels LIPBD (Laser Induzierte Photoakustische Breakdown-Detektion) notwendig sind, um die Größenverteilung der Pu(IV)-Kolloide in dem für natürliche wäßrige Systeme relevanten pH-Bereich zu bestimmen.

Pu(IV)/Huminsäure-Heterokolloide

In Anwesenheit von Huminstoffen wird nicht nur die Geschwindigkeit der Pu(VI)-Reduktion erhöht, sondern auch das Endprodukt der Reduktionskette festgelegt. Während in Abwesenheit bzw. bei niedrigen Huminstoffgehalten die Pu(IV)-Eigenkolloide das dominierende Endprodukt der Reduktionskette in Lösung darstellen, werden in Anwesenheit von Huminstoffen bevorzugt Pu(IV)/Huminstoff-Heterokolloide gebildet.

Abb. 8.8 zeigt das Absorptionsspektrum von Pu(IV)/HA-Heterokolloiden, die durch Reduktion einer 9.7×10^{-4} M Pu(VI/V)-Lösung in Anwesenheit von Huminsäure (Gohy237, Gehalt : 210 mg/L) bei pH 12 gebildet werden.

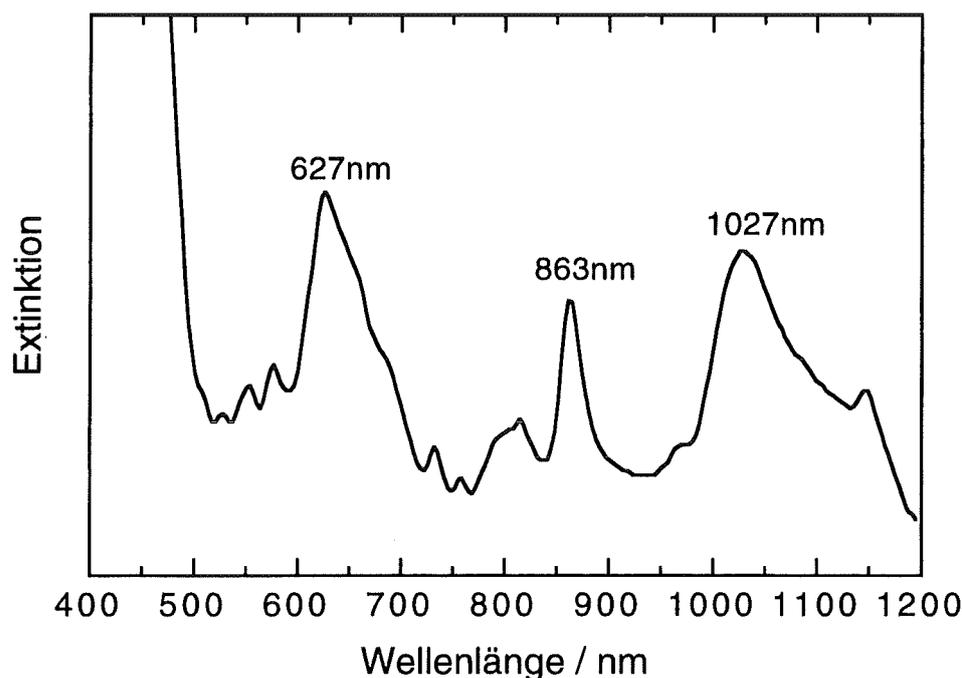


Abb. 8.8: Absorptionsspektrum von Pu(IV)/Huminsäure-Heterokolloiden in 0.1 M NaClO₄-Lösung im pH-Bereich zwischen 7 - 12, unter Normalatmosphäre.

Das Absorptionsspektrum in Abb. 8.8 ist ein für Pu(IV)/Huminsäure-Heterokolloide charakteristisches Spektrum mit den intensivsten Banden bei 627, 863 und 1027 nm. Die Pu(IV)/HA-Heterokolloide sind für das Migrationsverhalten von Plutonium in natürlichen Systemen besonders wichtig, da sie im Gegensatz zu den Pu(IV)-Eigenkol-

loiden nicht zu größeren Teilchen agglomerieren und aus der Lösung ausfallen, sondern im für natürliche Systeme relevanten pH-Bereich in Lösung stabil sind. Während in huminsäurefreien aquatischen Lösungen lediglich Pu-Konzentrationen unter 0.1 µmol/L bekannt sind, werden in huminsäurehaltigen Lösungen Pu-Konzentrationen bis zu 1 mmol/L gemessen.

Wechselwirkung zwischen Pu(IV)-Kolloiden und Huminstoffkolloiden.

Bildung von "coating colloids"

Die Wechselwirkung zwischen Pu(IV)-Kolloiden und Huminstoffkolloiden wurde anhand des Einflusses von Huminsäuren auf die Löslichkeit der Pu(IV)-Kolloide in 0.1 M NaClO₄-Lösungen untersucht. Hierzu wurde im neutralen pH-Bereich gefälltes Pu(IV)-Kolloid im Überschuß mit 0.1 M NaClO₄-Lösungen unterschiedlicher Huminsäurekonzentration umgesetzt (vgl. Tabelle 8.2). Nach einer Standzeit von einer Woche wurde die Pu-Konzentration in Lösung direkt bzw. nach Ultrafiltration der Proben mittels Membranfiltern (Ø : 450, 220 und 2 nm) durch Flüssigszintillationsspektrometrie bestimmt.

Tab. 8.2: Meßdaten aus der Untersuchung zum Einfluß des Huminstoffgehalts einer Lösung auf die Löslichkeit der Pu(IV)-Kolloide in 0.1 M NaClO₄ bei pH 7 und 22 °C.

[HA] / (g/L)	log([Pu] / (mol/L)) nicht filtriert	log([Pu] / (mol/L)) filtriert (450 nm)	log([Pu] / (mol/L)) filtriert (220 nm)	log([Pu] / (mol/L)) filtriert (20 nm)
0.0	-6.50	-6.76	-7.01	-6.91
0.1	-5.48	-5.78	-5.85	-6.35
0.5	-5.27	-5.46	-5.61	-6.43
1.0	-4.47	-4.46	-4.60	-6.20

Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind in Tabelle 8.2 zusammengestellt und in Abb. 8.9 graphisch dargestellt. Aus Abb. 8.9 erkennt man, daß mit zunehmendem Huminstoffgehalt die Löslichkeit der Pu(IV)-Kolloide nahezu exponentiell zunimmt. Diese extrem hohe Zunahme der Pu(IV)-Konzentration in Abhängigkeit vom Humin-

stoffgehalt der Lösung läßt sich lediglich auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Pu(IV)-Eigenkolloiden und den Huminstoffkolloiden zurückführen. Es ist denkbar, daß insbesondere kleine kolloidale Pu(IV)-Teilchen ($\varnothing < 30$ nm) durch Sorption von Huminsäuren an der Oberfläche dieser Pu(IV)-Teilchen in Lösung stabilisiert werden. Die Beladung der Pu(IV)-Eigenkolloide mit Huminsäuren verhindert die Agglomeration und somit die damit zusammenhängende Fällung der Teilchen aus der Lösung. Aus dem Filtrationsverhalten dieser Pu(IV)/HA-Heterokolloide (Abb. 8.9) erkennt man, daß diese Teilchen im allgemeinen einen mittleren Durchmesser von mehr als 2 nm besitzen und sich wie reine Huminsäurekolloide verhalten.

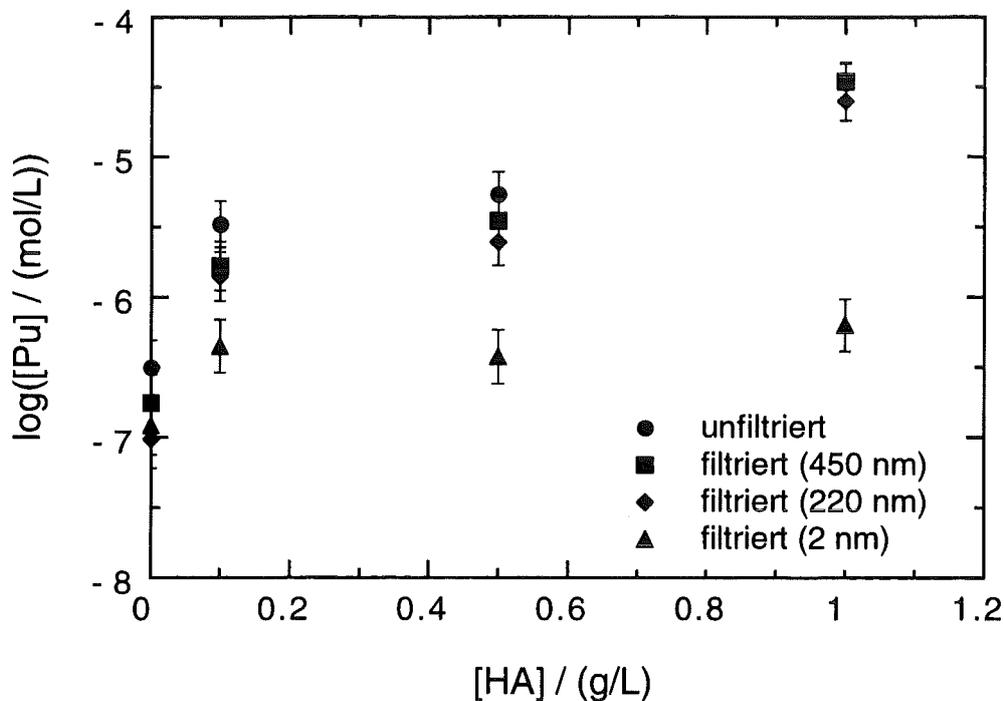


Abb. 8.9: Einfluß des Huminstoffgehalts auf die Löslichkeit der Pu(IV)-Kolloide in 0.1 M NaClO₄ bei pH = 7 und 22°C.

9 Laserinduzierte Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide

9.1 Einleitung

Die Migrierbarkeit von schwerlöslichen Umweltschadstoffen wie z.B. von polyvalenten Schwermetallionen in einem wäßrigen Ausbreitungspfad wird zum einen durch die reine thermodynamische Löslichkeit des Schadstoffes bestimmt, zum anderen kann darüber hinaus durch den Einfluß von Kolloiden die Migrierbarkeit dieser Schadstoffe stark erhöht werden [Kim87, Nut93, McC86]. Dabei können die Schadstoffe selbst in kolloidaler Form als sogenannte Eigenkolloide vorliegen, d.h. als Metallhydroxyde [McC89, Dea91] oder zusammen mit organischen Verbindungen Kolloide bilden [Kim92]. Ferner kann die Kolloidbildung durch Bindung an bereits im aquatischen Milieu vorhandene Kolloide unter Bildung von Fremdkolloiden erfolgen [Kim86]. Insbesondere der letztere Prozeß spielt für die Schadstoffausbreitung im natürlichen System eine wichtige Rolle, da in jedem Oberflächen- und Grundwasser mehr oder weniger große Mengen an anorganischen Kolloiden (tonige Verwitterungsprodukte etc.) bzw. organischen Kolloiden (z.B. Huminstoffe) vorkommen, die eine starke Wechselwirkung mit polyvalenten Schwermetallionen aufweisen. Somit sind zur Abschätzung der Migrierbarkeit von Schadstoffen, wie sie z.B. aus konventionellen Abfalldeponien oder Endlagerstätten für radioaktive Abfälle freigesetzt werden können, genaue Kenntnisse über Art und Menge der aquatischen Kolloide, ihre Wechselwirkungen mit den Schadstoffen und ihre Transporteigenschaften erforderlich.

Für die Bewertung des Kolloideinflusses auf die Schadstoffausbreitung ist zunächst die Ermittlung der Teilchenzahl und der Größenverteilung von besonderer Bedeutung. Hierzu stehen eine Vielzahl von Analysemethoden, wie z.B. Ultrafiltration, Ultrazentrifugation, Größenausschlußchromatographie [Bar84, Bar95], Feldflußfraktionierung [Gid95], Elektronenmikroskopie [Wil84] und Messung der Lichtstreuung [Bar95] zur Verfügung. Da die aquatischen Kolloide häufig in geringen Konzentrationen vorliegen und zudem oft eine Größenverteilung aufweisen, bei der mengenmäßig kleine Partikel (Durchmesser < 100 nm) dominieren, ist eine Quantifizierung der Teilchenzahlen mit den genannten Kolloidbestimmungsmethoden meist nicht empfindlich genug. Ferner beeinflussen alle diese Methoden mit Ausnahme der Messung der Lichtstreuung das kolloidale System. Die Anreicherung der Kolloide, etwa durch Dialyse, oder die Abscheidung durch Membranfiltration mit anschließender rasterelektronen-

mikroskopischer Auszählung der Partikel führen leicht zu Veränderungen der Kolloidpopulation durch Koagulation, Sorption und Ausfällung.

Um Aussagen über die Zahl und Größenverteilung von Kolloiden machen zu können ohne in das kolloidale System einzugreifen, wird in dieser Arbeit die laserinduzierte photoakustische Breakdowndetektion (LIPBD) als neue Methode eingesetzt. Die LIPBD erlaubt die hochempfindliche Bestimmung auch von Kolloiden mit kleinen Durchmessern (< 100 nm), die mit Streulichtmessungen nicht erfaßbar sind [Kit88, Fuj92]. Entwickelt wurde diese Methode zur Bestimmung von Kolloiden in Reinstwässern wie sie in der Mikrochipproduktion eingesetzt werden [Kit89]. Bisher findet sich in der Literatur noch keine umfassende Kalibrierung der Meßmethode mit Referenzkolloiden im Größenbereich von 1-1000 nm. Diese Kalibrierung und die mathematisch-theoretische Verifizierung der erhaltenen Daten sind Ziel dieser Arbeit. Zum Vergleich der Empfindlichkeit und der Nachweisgrenzen der LIPBD werden Streulichtmessungen herangezogen, so daß Vor- und Nachteile beider Methoden direkt gegenübergestellt werden können. Ferner wird die Anwendbarkeit der LIPBD auf natürliche aquatische Systeme mit polydisperser Kolloidverteilung untersucht. Ein weiterer Anwendungsbereich liegt in der Untersuchung des chemischen und physikalischen Verhaltens von Kolloiden im allgemeinen und von Actinidkolloiden im besonderen, die mit den bisher verfügbaren Analysemethoden nicht zugänglich sind.

Neben der Kolloidquantifizierung ist die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Kolloide von entscheidender Bedeutung für die Beurteilung ihrer Wechselwirkung mit Schadstoffen. Eine Analytik der Kolloide ist mit herkömmlichen Methoden nur nach Abtrennung vom Dispersionsmittel möglich und damit mit den oben genannten möglichen Störungen verbunden. Die laserinduzierte Breakdownspektroskopie (LIBS) ermöglicht es, anhand von Atomemissionsspektren eine Elementaranalyse der Probe im Fokusbereich durchzuführen. Angewendet wurde die LIBS zur Analyse von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen [Maj92, Majo92].

In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwiefern die Methode in der Lage ist Kolloide zu analysieren, ohne wie bei den obigen Methoden in das kolloidale System einzugreifen. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist, daß eine Differenzierung von kolloidgebundenen und gelösten Spezies möglich ist. Da zur LIBS an kolloidalen Systemen keine experimentellen Daten vorliegen, soll die Anwendbarkeit der LIBS auf Kolloide anhand der Atomemissionsspektroskopie von Metallionen in Standardkolloiden untersucht werden.

9.2 Experimenteller Aufbau zur laserinduzierten Breakdownspektroskopie (LIBS) und zur laserinduzierten, photoakustischen Breakdowndetektion (LIPBD)

Zur LIPBD wird ein Excimer- gepumpter Farbstofflaser verwendet. Der experimentelle Aufbau der LIPBD ist in Abb. 9.1 illustriert. Durch einen Graukeil kann eine Pulsenergie des Farbstofflasers im Bereich von 0-20 mJ stufenlos moduliert werden. Die Messung der Laserpulsenergie erfolgt analog zur Streulichtdetektion mit dem pyroelektrischen Detektor (Newport 818-09B) und der Energiemeßeinheit (Newport 1835 C). Der Laserstrahl mit definierter Pulsenergie wird durch ein Linsensystem in die Probenküvette fokussiert. Das Linsensystem besteht aus zwei plankonvexen Linsen mit Brennweiten von je 4 cm, die so angeordnet sind, daß sich eine Gesamtbrennweite von 2 cm ergibt. Die Messung des photoakustisch induzierten PZT-Signals erfolgt mit einem Detektor, bestehend aus einer in einen Stahlmantel gekapselten piezo-elektrischen Keramik (PZT). Der PZT-Detektor wird unter Verwendung von Glycerin als Kopplungsmittel an die Küvettenwand gepreßt. Das PZT-Signal wird in einem Speicheroszilloskop (Tektronix: DSA 602) eingelesen und die maximale PZT-Amplitude bestimmt. Der Amplitudenwert und die Laserpulsenergie werden in einen PC eingelesen, mit dem die weitere Auswertung durchgeführt wird.

Der experimentelle Aufbau zur LIBS ist in [Kno96] ausführlich beschrieben. Zur Detektion der Plasmaemission wird das emittierte Licht rechtwinklig zum in die Probe fokussierten Laserstrahl auf den Eingangsspalt eines Polychromators (Spectra Pro 275, Acton Research Corporation) abgebildet. Das einfallende Licht wird im Polychromator unter Wellenlängendispersion auf die Photodiodenzeile eines optischen Vielkanalanalysators abgebildet. Damit wird die spektrale Information in eine Ortsabhängigkeit transformiert und kann über einen bestimmten Wellenlängenbereich simultan erfaßt werden. Der Detektor (OSMA IRY-700 GR, Princeton Instruments / Spectroscopy Instruments) besteht aus einem intensivierten (Microchannelplate) Photodiodenarray mit 1024 Photodioden, das eine zeitliche Steuerung der Belichtung von minimal 5 ns ermöglicht. Der Dunkelstrom der Photodioden wird durch eine temperaturstabilisierte Peltierkühlung des Arrays bei -24 °C auf einem konstant niedrigen Niveau gehalten. Die Daten vom Photodiodenarray werden mit einer Kontrolleinheit (ST 180, Spectroscopy Instruments) ausgelesen und die spektrale Information mit einem PC-Rechner unter dem Programm Posma (Spectroscopy Instruments) weiter verarbeitet. Die einzelnen Systemkomponenten werden mittels einer Triggereinheit (DG 535, Stanford Research Systems) synchronisiert.

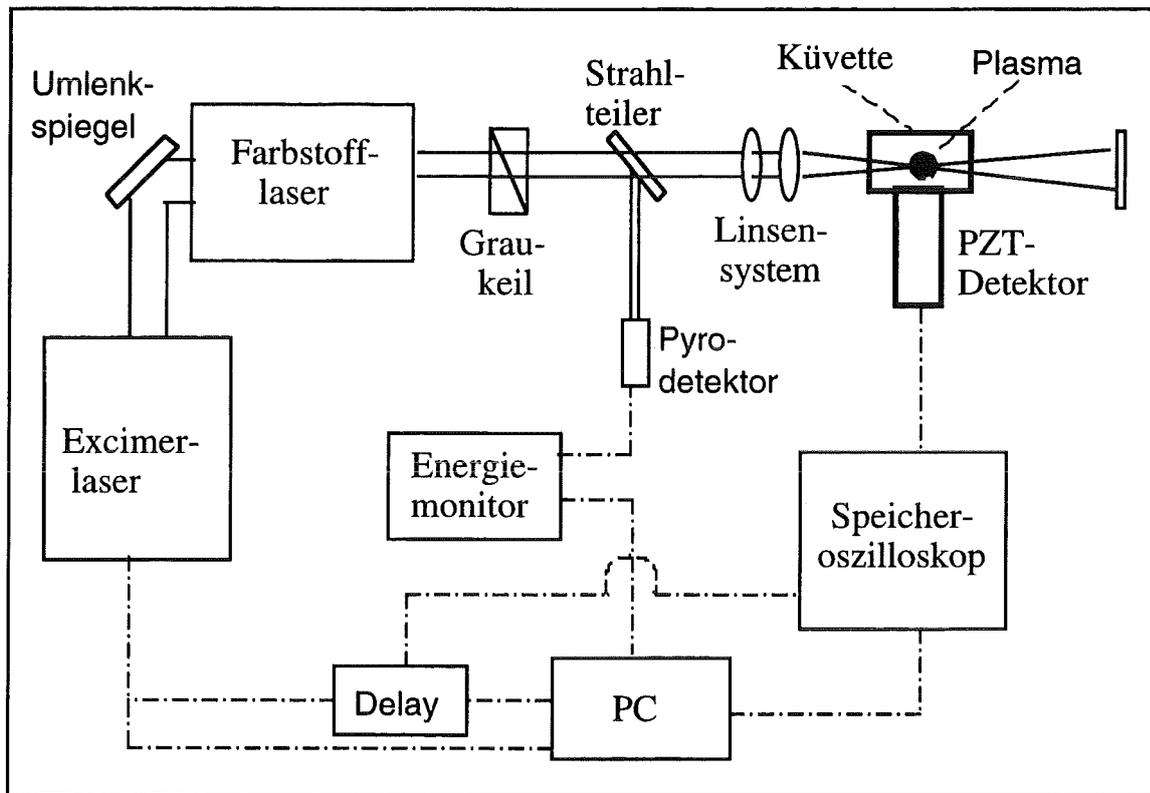


Abb. 9.1: Schematischer experimenteller Aufbau der LIPBD.

9.3 Laserinduzierte photoakustische Breakdowndetektion (LIPBD)

9.3.1 Energieabhängigkeit der LIPBD

Bei hoher Laserpulsleistung wird auch in wäßrigen Lösungen bei jedem Laserschuß ein Plasma gezündet, so daß die Breakdownhäufigkeit unabhängig von der Kolloidkonzentration gleich 1 ist. Um eine selektive Plasmazündung an Kolloiden zu erreichen, macht man sich die Tatsache zunutze, daß die zur Plasmazündung erforderliche Leistungsdichte für Feststoffe kleiner ist als für Flüssigkeiten. Somit muß zur LIPBD die Leistungsdichte des Laserpulses soweit reduziert werden, daß in dem reinen Dispersionsmittel (Wasser) kein Plasma gezündet wird. Die Laserpulsleistungsdichte muß aber noch ausreichend hoch sein, um eine Plasmazündung an Kolloiden im Fokusbereich zu ermöglichen. Bei konstanten optischen und experimentellen Bedingungen (Linsenfokallänge, Wellenlänge, Laserpulsdauer) kann statt der Laserpulsleistungsdichte die Laserpulsenergie betrachtet werden.

Durch die Messung der Breakdownhäufigkeit bei verschiedenen Laserpulsenergien ergibt sich experimentell die in Abb. 9.2 dargestellte Breakdownschwelle für Reinstwasser aus einer Milli-Q-UVplus Anlage. Die Meßpunkte lassen sich durch einen sigmoiden Kurvenverlauf beschreiben und die Breakdownschwelle wird nicht, wie nach der Theorie im Idealfall erwartet wird, sprunghaft überschritten. Diese Abweichungen von der idealen Breakdownschwelle ergeben sich, da zum einen der Laserpuls über die Zeit und über das Energieprofil näherungsweise gaußförmig verteilt ist, so daß sich eine Verteilung der Energiedichte in unterschiedlichen Plasmaregionen und zu unterschiedlichen Zeiten ergibt. Zum anderen ist selbst Reinstwasser nicht vollständig partikelfrei und schon geringste Konzentrationen an partikulären Verunreinigungen beeinflussen die Breakdownschwelle [Dow67]. Da sich im Experiment keine ideale Breakdownschwelle ergibt wird hier der Wert für die Laserenergie von > 1.13 mJ, ab dem die Breakdownhäufigkeit von 1 erreicht wird, als Breakdownschwelle definiert.

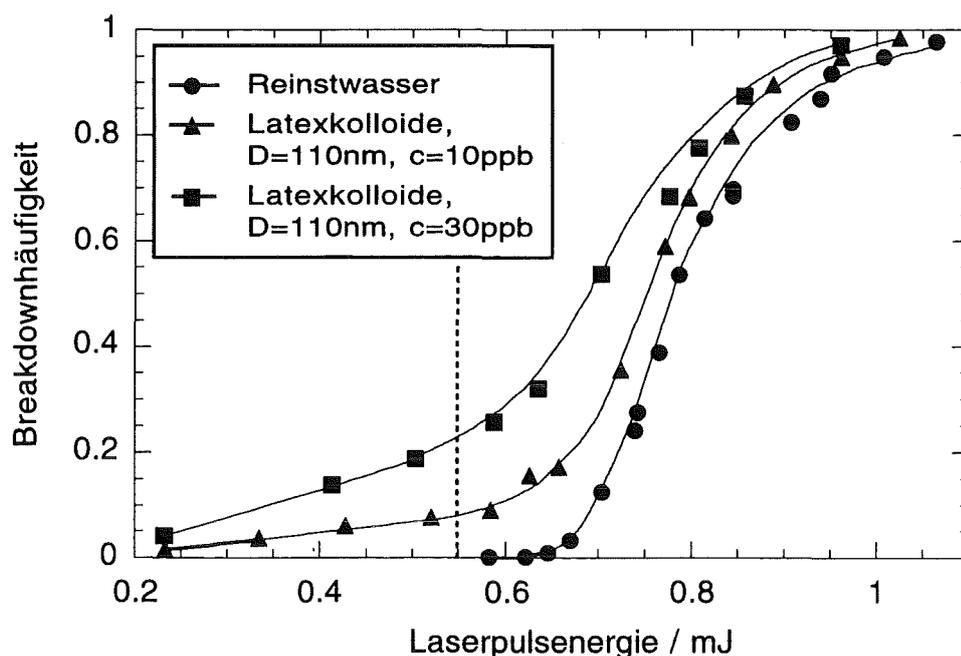


Abb. 9.2: Abhängigkeit der Breakdownhäufigkeit von der Laserpulsenergie für Reinstwasser und Latexstandardkolloide unterschiedlicher Konzentration.

Die Messung der Energieabhängigkeit der Breakdownhäufigkeit für Suspensionen von Latexstandardpartikeln ($D = 110$ nm, Polysciences) ergibt ähnliche Kurven (Abb. 9.2) wie für Wasser. Die Kurven sind jedoch mit steigender Latexkolloidkonzentration etwas zu niedrigeren Energien verschoben und werden vor allem im niederenergeti-

schen Bereich deutlich flacher. Um Kolloide eindeutig aufgrund von Breakdownereignissen detektieren zu können, muß die optimale Laserpulsenergie für die LIPBD gefunden werden. In dem Bereich der Laserpulsenergie von < 0.7 mJ ist der Unterschied der Kurven signifikant. Mit zunehmender Latexkolloidkonzentration ergeben sich hier für gleiche Energien höhere Breakdownhäufigkeiten. Bei Laserpulsenergien < 0.55 mJ wird in Wasser kein Breakdownereignis beobachtet. Somit können die bei Laserpulsenergien ≤ 0.55 mJ beobachteten Breakdownereignisse den Latexkolloiden zugeordnet werden. Bei den experimentellen LIPBD-Messungen werden Laserpulsenergien um 0.55 mJ (gestrichelte Linie in Abb. 9.2) verwendet. Bei dieser Pulsenergie ist die Breakdownhäufigkeit in Reinstwasser nahezu 0 (geringer Untergrund), die Breakdownhäufigkeit für Latexdispersionen aber noch ausreichend hoch, um Latexkolloide im ppb-Konzentrationsbereich erfassen zu können.

9.3.2 Kalibrierung der LIPBD mit Latex- und anorganischen Standardkolloiden

Für Latexstandardkolloide (Polysciences Inc.), mit Teilchendurchmessern von 45 ± 3 , 60 ± 7 , 110 ± 3 , $250 \pm 1,3$, 320 ± 6 , 460 ± 10 und 790 ± 8 nm, werden die Breakdownhäufigkeiten im Bereich von 0-1 durch LIPBD-Messung unterschiedlicher Teilchenkonzentrationen ermittelt. Die Abhängigkeit der Breakdownhäufigkeit von der Konzentration der Kolloide ist in Abb. 9.3 am Beispiel der Teilchendurchmesser 45 nm und 110 nm dargestellt. Für alle Teilchendurchmesser steigt die Breakdownhäufigkeit bei geringen Teilchenkonzentrationen (Breakdownhäufigkeit 0-0.3) in erster Näherung linear an. Dies ist in Abb. 9.4 für alle Teilchendurchmesser dargestellt. Bei einer weiteren Erhöhung der Teilchenkonzentration weicht die Breakdownhäufigkeit aber immer stärker von der linearen Beziehung ab und die Kurven nähern sich asymptotisch einer Breakdownhäufigkeit von 1 an (Abb. 9.3).

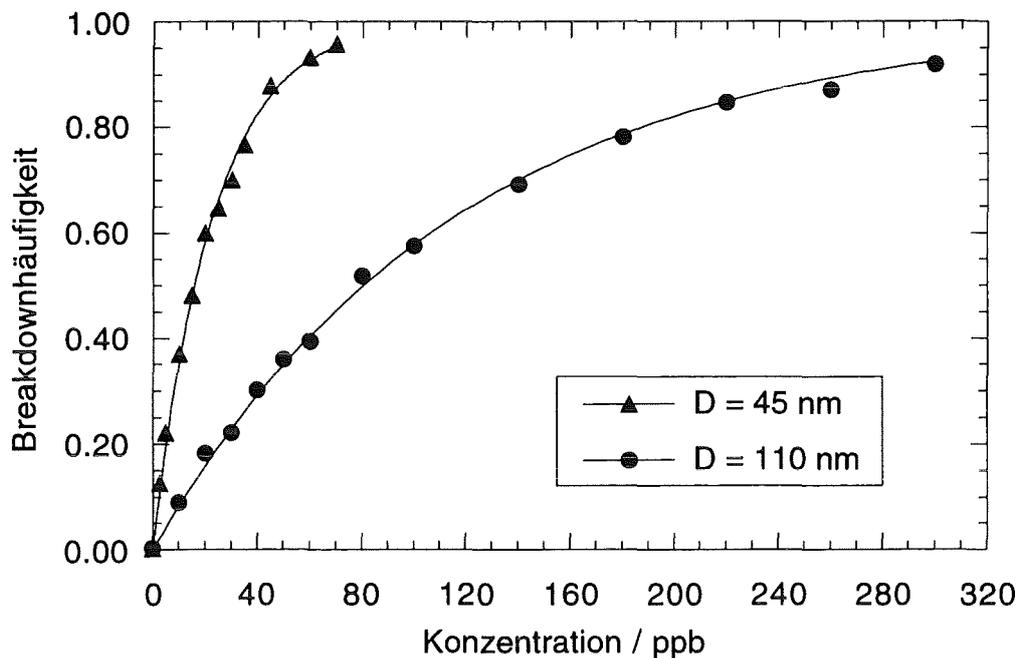


Abb. 9.3 Abhängigkeit der Breakdownhäufigkeit von der Latexstandardkolloidkonzentration für die Durchmesser 45 nm und 110 nm.

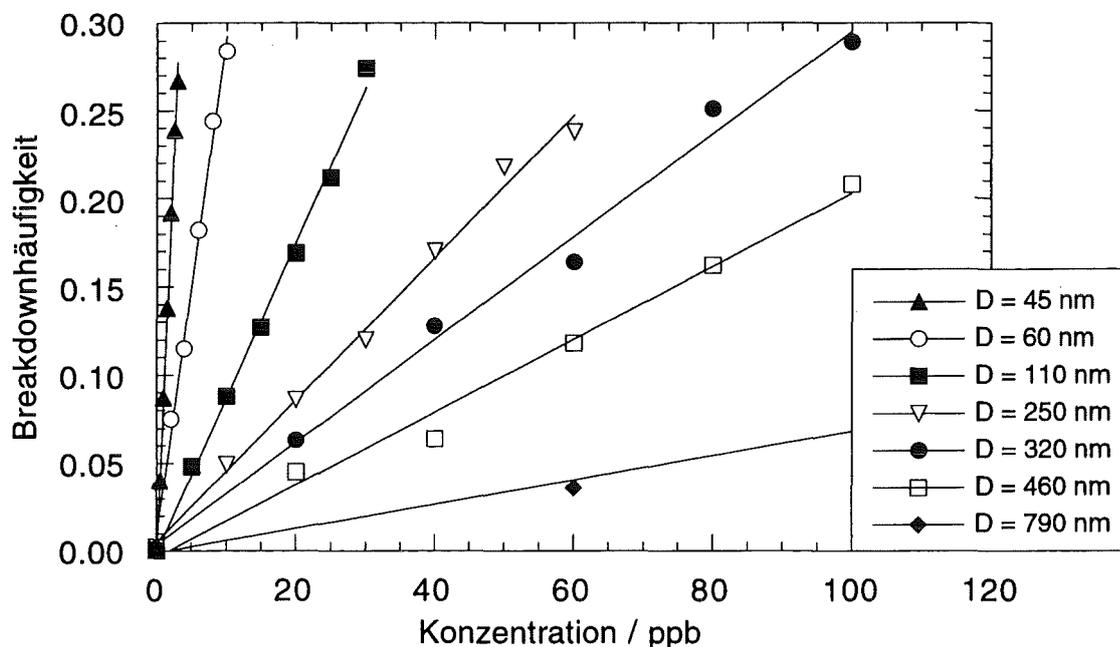


Abb. 9.4: Abhängigkeit der Breakdownhäufigkeiten im Bereich 0-0.3 von der Latexstandardkolloidkonzentration für Durchmesser von 45 nm bis 790 nm.

Tab. 9.1: Kalibrierung der LIPBD mit Latexteilchen.

Durchmesser (nm)	Teilchen pro L·ppb	Breakdown- häufigkeit pro ppb	Breakdown- häufigkeit pro Teilchen·L ⁻¹	Nachweis- grenze S / R = 3 (ppb)
45	2.09·10 ¹⁰	0.0931±0.0028	4.46·10 ⁻¹²	0.032
60	8.84·10 ⁹	0.0283±0.0011	3.20·10 ⁻¹²	0.106
110	1.43·10 ⁹	0.0088±0.00027	6.15·10 ⁻¹²	0.341
250	1.22·10 ⁸	0.0040±0.00014	3.31·10 ⁻¹¹	0.750
320	5.83·10 ⁷	0.0029±0.00014	5.0·10 ⁻¹¹	1.034
460	1.96·10 ⁷	0.0021±0.00011	1.05·10 ⁻¹⁰	1.429
790	3.88·10 ⁶	0.0007±0.000028	1.79·10 ⁻¹⁰	4.286

Die Steigung der Geraden (Siehe Tabelle 9.1) in Abb. 9.4 nimmt mit abnehmendem Teilchendurchmesser zu. Die Durchmesserabhängigkeit der Breakdownhäufigkeit wird in dem über diese Arbeiten erstellten Zwischenbericht [RCM00696] unter Einbeziehung des entwickelten theoretischen Modells diskutiert. Unter gleichen Bedingungen gemessene Werte der Breakdownhäufigkeiten für Reinstwasser (Milli-Q-Anlage) ergeben einen Mittelwert von 0.001 und eine Standardabweichung von ±0.001. Die hieraus berechneten Nachweisgrenzen (Signal / Rauschen, S / R = 3) der LIPBD für verschiedene Teilchendurchmesser sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Breakdownhäufigkeit vom Kolloidmaterial werden außer Latexstandardkolloiden auch die in Tabelle 9.2 aufgeführten Suspensionen anorganischer Kolloide (Stammlösungen 1-10%ige Sole, Firma Polysciences) mit definiertem Durchmesser gemessen. Die erhaltenen Kalibriergeraden zeigen die Abbildungen 9.5 und 9.6. Die Berechnung der Breakdownhäufigkeit pro (Teilchen·L⁻¹) (Tabelle 9.2) erfolgt unter Einbeziehung der Materialdichte analog zu den Latexkolloiden. Die Nachweisgrenzen für die anorganischen Kolloide (Tabelle 4.3) werden ebenfalls analog zu den Latexkolloiden berechnet.

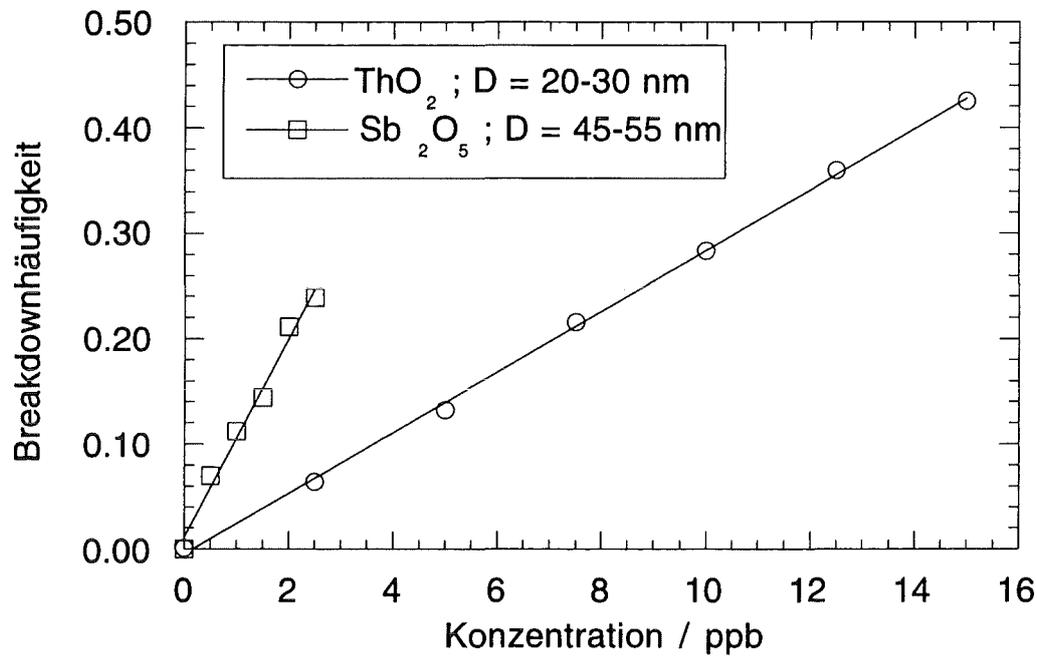


Abb. 9.5: Abhängigkeit der Breakdownhäufigkeit von der Konzentration von ThO₂ und Sb₂O₅ Standardkolloiden.

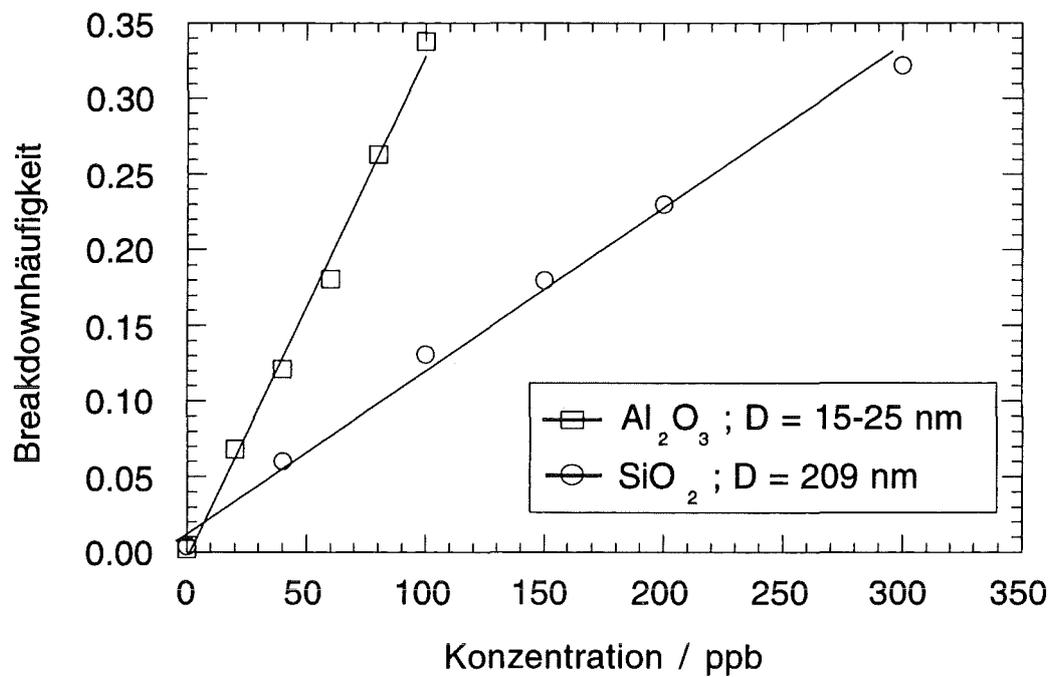


Abb. 9.6: Abhängigkeit der Breakdownhäufigkeit von der Konzentration von SiO₂ und Al₂O₃ Standardkolloiden.

Tab. 9.2 Kalibrierung der LIPBD mit anorganischen Standardkolloiden

Material	Dichte (g/cm ³)	Durch- messer (nm)	Teilchen pro L·ppb	Breakdown- häufigkeit pro ppb	Breakdown- häufigkeit pro Teilchen L ⁻¹	Nachweis- grenze S / R = 3 (ppb)
Al ₂ O ₃	3.97	15-25	6.02·10 ¹¹	0.00332	5.51·10 ⁻¹⁵	0.904
ThO ₂	9.86	20-30	1.24·10 ¹⁰	0.0288	2.32·10 ⁻¹²	0.104
Sb ₂ O ₅	3.80	45-55	4.03·10 ⁹	0.0943	2.34·10 ⁻¹¹	0.032
SiO ₂	2.65	209	7.89·10 ⁷	0.00105	1.33·10 ⁻¹¹	2.857

9.3.3 Untersuchungen an Actinidkolloiden mit der LIPBD

In den folgenden Experimenten mit der LIPBD soll an einigen Beispielen die Anwendbarkeit der LIPBD auf unterschiedliche Problemstellungen der Actinidkolloidchemie gezeigt werden. In Abschnitt 9.3 sind bereits LIPBD-Messungen an Actinidkolloiden am Beispiel von Thoriumdioxidpartikeln mit einem Durchmesser von 20-30 nm durchgeführt worden. Kalibrierkurven der Breakdownhäufigkeit in Abhängigkeit von dem Teilchendurchmesser, wie sie für Latexstandards gemessen wurden (Abschnitt 9.3), konnten für Actinidkolloide nicht ermittelt werden, da keine Actinidkolloidstandards mit unterschiedlichen definierten Durchmessern erhältlich sind.

Die vierwertigen Metallionen der Elemente Th und Pu sind aufgrund ihrer hohen Ladung nur im stark sauren Milieu stabil. Für Th(IV) setzt die Hydrolyse bei pH 2-3, für Pu ab pH 1 in stärkerem Ausmaß ein [Joh78]. Durch die Hydrolyse entstehen Oligomere, die durch Aggregation rasch den kolloidalen Größenbereich erreichen. Die LIPBD stellt eine neue und empfindliche Methode dar, um Informationen über die Eigenkolloidbildung bei der Hydrolyse von Actiniden zu gewinnen. Zusätzlich zu bekannten Daten zur Hydrolyse von Actiniden läßt sich der Verlauf der Kolloidbildung bei der Hydrolyse mit der LIPBD verfolgen. Die Entstehung und das Verhalten dieser Kolloide soll mittels LIPBD verfolgt werden.

9.3.3.1 Kolloidbildung durch Hydrolyse von Thorium (IV)

Ausgehend von Th(IV)-Lösungen (hergestellt durch Auflösen von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Firma Merck p.a.) unterschiedlicher Konzentration in 0.1 M Perchlorsäure wird in allen Thoriumlösungen der pH-Wert schrittweise erhöht und nach jeder pH-Erhöhung werden LIPBD Messungen durchgeführt. Die Abhängigkeit der Breakdownhäufigkeiten vom pH-Wert für Thorium(IV)-Lösungen der Anfangskonzentrationen $1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L zeigt Abb. 9.7. Wie zu erwarten sind die kritischen pH-Werte pH_{bd} , ab denen eine signifikante Erhöhung der Breakdownhäufigkeit erkennbar ist, abhängig von der Thorium(IV)-Anfangskonzentration. Diese pH_{bd} -Werte sind im Vergleich zu aus Literaturdaten berechneten pH-Werten pH_{L} , ab denen das Löslichkeitsprodukt von $\text{Th}(\text{OH})_4$ unter den gegebenen experimentellen Bedingungen überschritten wird, in Tabelle 9.3 aufgeführt. Mit abnehmender Th(IV)-Konzentration steigen die pH_{bd} - und die pH_{L} -Werte. Die pH_{bd} -Werte zeigen dabei einen stärkeren Anstieg.

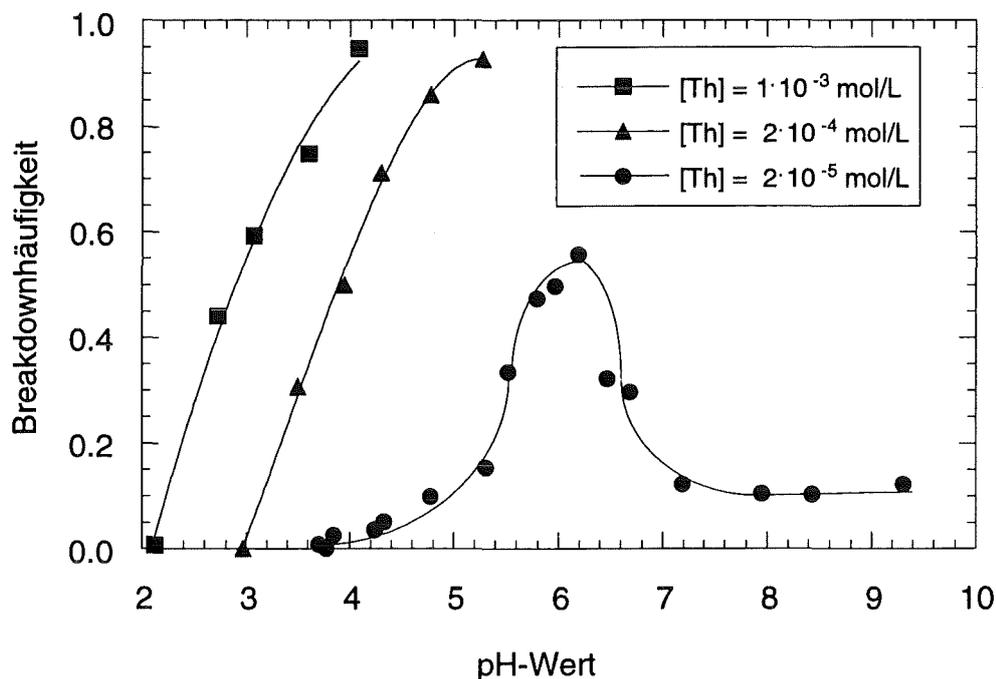


Abb. 9.7: Breakdownhäufigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert für Th^{4+} -Lösungen.

Tab. 9.3: Vergleich der pH-Werte der ersten Kolloiddetektion (pH_{bd}) mit berechneten pH-Werten (pH_L) ab denen das Löslichkeitsprodukt von $Th(OH)_4$ überschritten wird.

Konzentration Th^{4+} :	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$	$2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
Überschreiten des Löslichkeitsprodukts [Bae76] ($\log K_{sp} = -48.53$) bei pH_L :	2.56	2.77	3.03
Überschreiten des Löslichkeitsprodukts [Kim84] ($\log K_{sp} = -50.76$) bei pH_L :	2.00	2.20	2.47
Detektion von Kolloiden mit LIPBD möglich ab pH_{bd} :	2.11	2.95	3.67

Dieser Unterschied kann bedingt sein durch die primäre Bildung von oligomeren Spezies und Kolloiden mit einem Teilchendurchmesser kleiner 10 nm nach Überschreiten des Löslichkeitsprodukts. Solche Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 10 nm können unter den gegebenen experimentellen Bedingungen durch die LIPBD nicht erfaßt werden. Bei niedrigen Thorium- und Hydroxidkonzentrationen ist die Bildung von Oligomeren zu erwarten, die so klein sind, daß sie unter der Nachweisgrenze der LIPBD liegen. Erst bei höherer Hydroxidkonzentration bilden sich durch weitere Aggregation mit der LIPBD detektierbare Kolloide. Somit ist zu erwarten, daß bei niedrigen $Th(IV)$ -Konzentrationen die pH_{bd} -Werte über den pH_L -Werten liegen. Bei hohen $Th(IV)$ -Konzentrationen bilden sich bereits bei niedrigen pH-Werten größere Kolloide, die mit der LIPBD detektierbar sind. Hierdurch lassen sich die von der $Th(IV)$ -Konzentration abhängenden Unterschiede der pH_L und pH_{bd} -Werte erklären.

Für alle Thoriumkonzentrationen steigt anfänglich die Zahl der Kolloide mit Erhöhung des pH-Wertes stark an und für Thoriumkonzentrationen $> 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ wird der Sättigungswert der Breakdownhäufigkeit von 1 erreicht. Dieser Anstieg der Breakdownhäufigkeit ist hauptsächlich durch einen Anstieg der Teilchenzahldichte bedingt. Für die Thoriumkonzentration $[Th] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ endet der Anstieg der Breakdownhäufigkeit bei einem pH-Wert von etwas über 6 und eine sinkende Breakdownhäufigkeit ist im pH-Bereich zwischen 6 und 7 zu erkennen. In diesem pH-Bereich überwiegt die Koagulation der vorhandenen Kolloide zu größeren Partikeln und die Teilchenzahl sinkt. Ab

pH 7 ist eine stabile Kolloidgröße erreicht und die Breakdownhäufigkeit ist konstant. Somit steht der oben beschriebene Entstehungsweg der Thoriumkolloide in Einklang mit den Messungen.

9.3.3.2 Kolloidbildung durch Hydrolyse von Plutonium (IV)

Analog zu den Experimenten mit Th(IV), wird die pH-Wert-Abhängigkeit der Kolloidbildung durch Hydrolyse von ^{242}Pu mit der LIPBD untersucht. Dazu wird die verwendete $^{242}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung ($[\text{Pu}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ in 0.1 M HClO_4) mittels Absorptionsspektroskopie gemessen (Abb. 9.8). Alle Peaks des Absorptionsspektrums können Pu(IV) zugeordnet werden. Ausgehend von einer verdünnten $^{242}\text{Pu(IV)}$ -Lösung ($[\text{Pu}] = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ in 0.1 M HClO_4) wird der pH-Wert schrittweise erhöht. Für Pu(IV) sind im Einklang mit der gegenüber Th(IV) früher einsetzenden Hydrolyse [Joh78] bereits ab pH 1 Kolloide detektierbar (Abb. 9.9). Bis zu einem pH-Wert von 4 steigt die Breakdownhäufigkeit und damit der Kolloidgehalt langsam an, während es ab pH 4 zu einem sprunghaften Anstieg der Breakdownhäufigkeit kommt. Es ist anzunehmen, daß ab pH 4 die Koagulation kleinerer, noch nicht detektierbarer Polymere zu

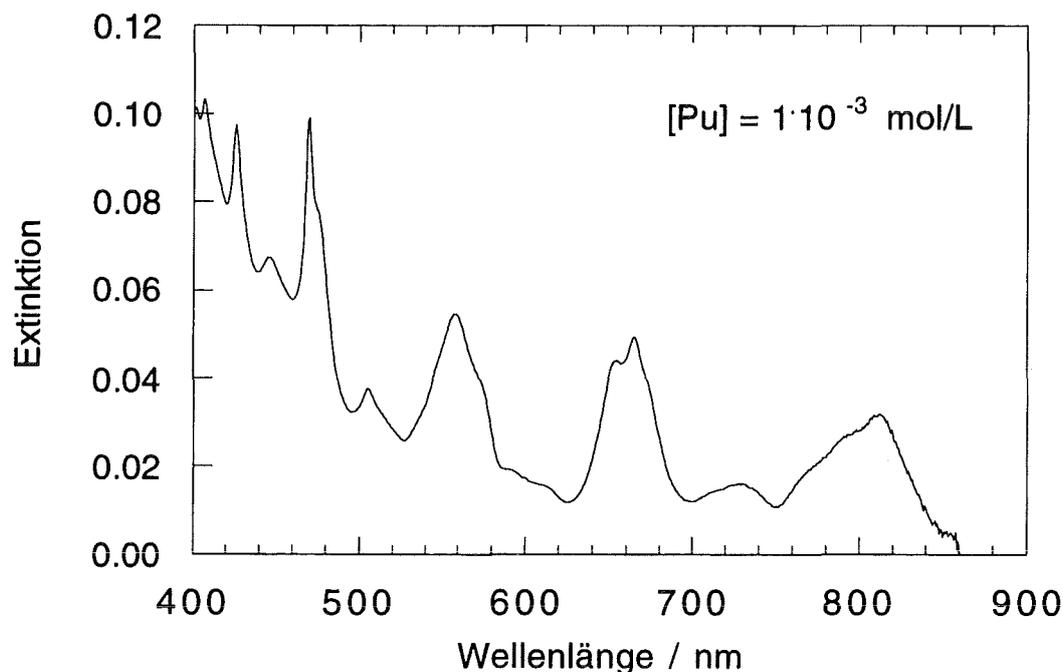


Abb. 9.8: Absorptionsspektrum der $^{242}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung.

größeren und somit detektierbaren Kolloiden äußerst rasch abläuft. Diese ab pH 4 gemessenen hohen Breakdownhäufigkeiten nehmen im zeitlichen Verlauf ab, d.h. die Teilchenzahl pro Volumeneinheit nimmt nach wenigen Minuten stark ab, was auf Koagulation der Teilchen bzw. Sorption der Teilchen an der Gefäßoberfläche zurückgeführt werden kann. Daher wurden alle LIPBD Messungen sofort nach Einstellung des pH-Wertes und nur bis zu pH 6 gemessen. Zu erwähnen ist, daß die zeitliche Abnahme der Breakdownhäufigkeit nur für Plutoniumkolloide, nicht jedoch für Thoriumkolloide beobachtet werden konnte.

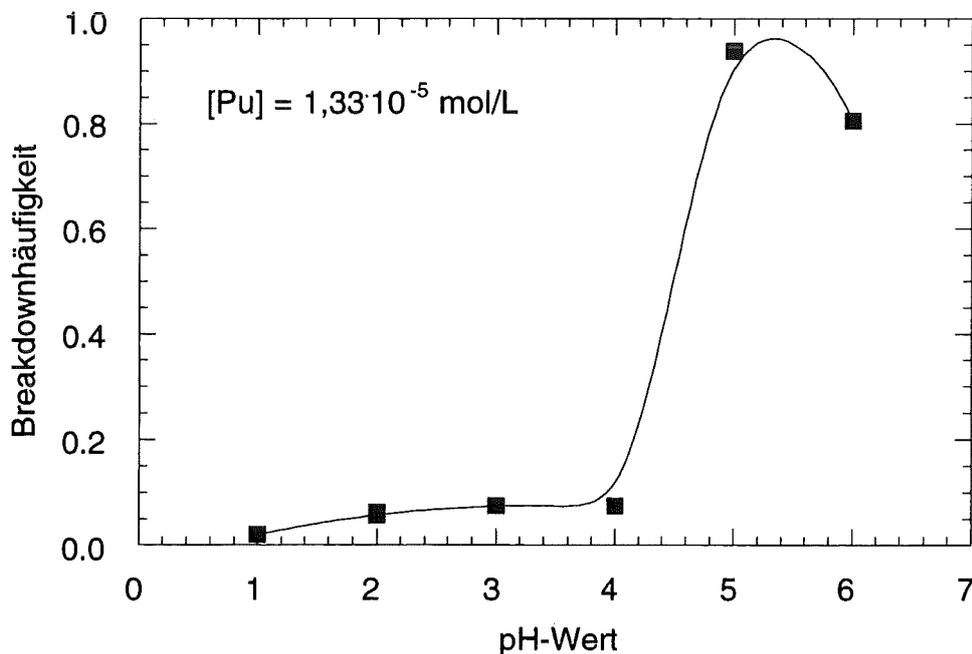


Abb. 9.9: Breakdownhäufigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert einer Pu(IV)-Lösung.

Zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Sorptions- und Koagulationseffekte von durch Hydrolyse entstehenden Pu-Kolloiden wurden LIPBD- und Flüssigszintillationsmessungen durchgeführt. Die anfangs stark saure (pH 1) Pu(IV)-Lösung ($c(\text{Pu}) = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) wird in einer Quarzküvette auf pH = 5 eingestellt. Nach Einstellen des pH-Wertes konkurrieren in den ersten 20 Minuten die Entstehung von Kolloiden und Sorptions- bzw. Koagulationsreaktionen miteinander. Anschließend zeigen LIPBD- und Flüssigszintillationsmessungen abnehmende Signalintensitäten, die in ihrem zeitlichen Verlauf einer Reaktion erster Ordnung nach Gl. 9.1 [Ben60] entsprechen.

$$dC_a / dt = -k_a \cdot C_a \Rightarrow \log C_a = \log C_{a0} - 0.434 k_a t \quad (\text{Gl. 9.1})$$

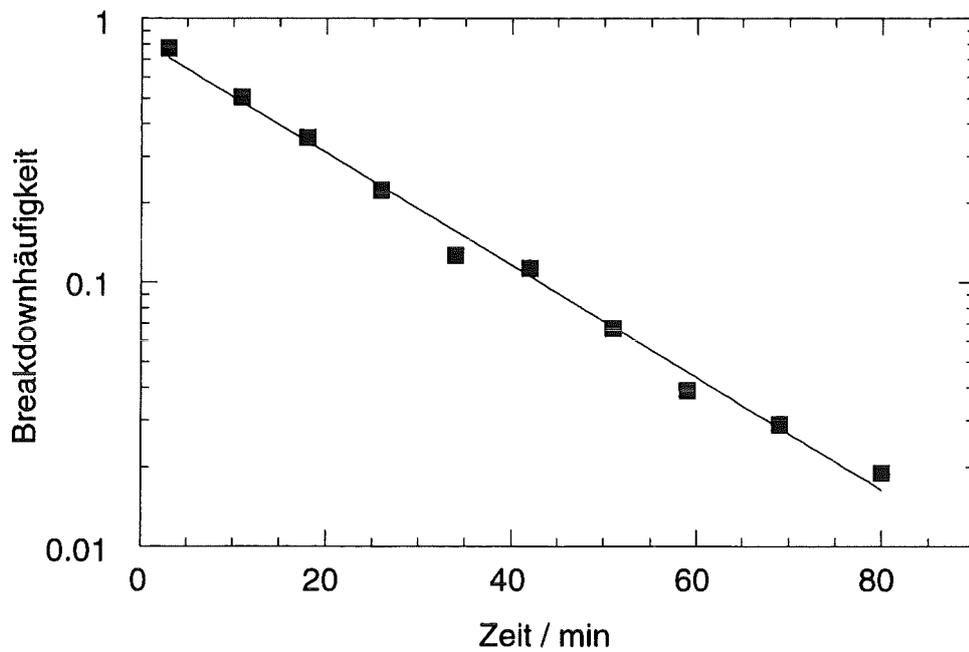


Abb. 9.10: Abnahme der Breakdownhäufigkeit mit der Zeit für Pu-Kolloide.

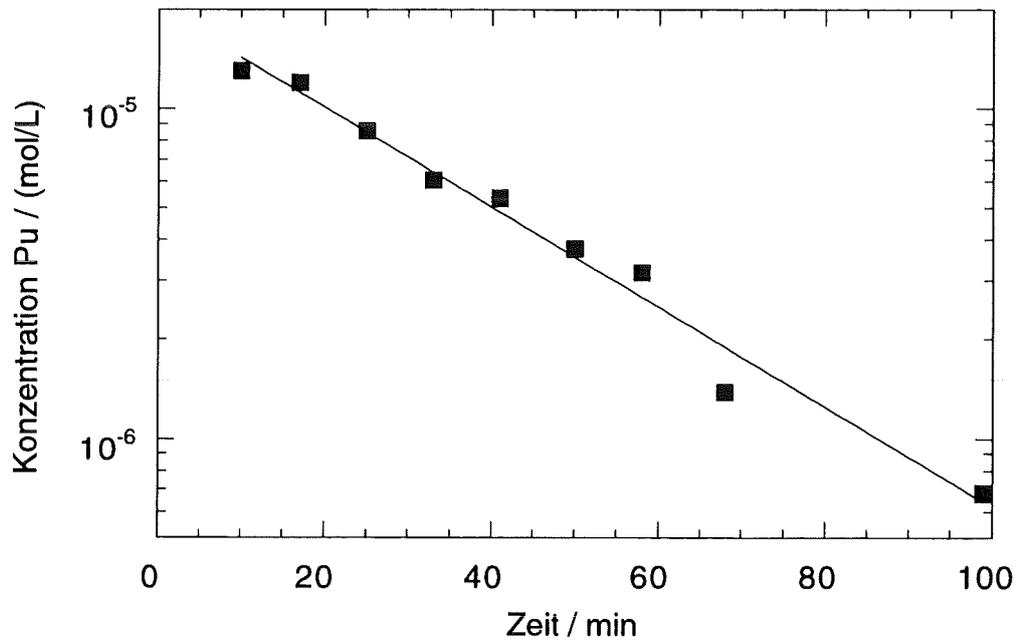


Abb. 9.11: Durch Flüssigszintillationsmessungen ermittelte Abnahme der Plutoniumkonzentration mit der Zeit.

Durch graphische Auftragung der logarithmierten Meßwerte gegen die Zeit (Abb. 9.10 und 9.11) erhält man Geraden, aus deren Steigungen sich die Reaktionsraten k_a ermitteln lassen. Die erhaltenen k_a Werte sind Tabelle 9.4 aufgeführt. Der mit der LIPBD ermittelte höhere k_a Wert resultiert aus der Verminderung der Teilchenzahl durch Sorption und Koagulation, während die durch Flüssigszintillationsmessung ermittelte Plutoniumkonzentration nicht durch Koagulation beeinflußt wird. Durch Flüssigszintillationsmessung allein kann nicht unterschieden werden, ob eine Sorption gelöster oder kolloidaler Plutoniumspezies vorliegt, wohingegen die LIPBD-Messungen zeigen, daß erst Kolloide gebildet werden, die dann an der Gefäßwand sorbieren.

Tab. 9.4: Reaktionsraten der Sorption von Plutoniumkolloiden

Meßmethode:	Reaktionsrate k_a (min^{-1})	Regressionskoeffizient R
LIPBD	0.0449	0.9904
Flüssigszintillations- spektroskopie	0.0348	0.9895

9.3.3.3 Kolloidbildung bei der Reduktion von Plutonium (VI)

In Verbindung mit der Ultrafiltration läßt sich mit der LIPBD die Größenverteilung von Plutoniumkolloiden ermitteln. Für zwei Beispiele von Plutoniumeigenkolloiden, die durch Reduktion von Pu(VI) auf verschiedene Weise hergestellt werden, wird eine Abschätzung der Größenverteilung der Kolloide durch Ultrafiltration und LIPBD-Messungen erhalten. Hierbei wird ausschließlich der Einfluß der eingesetzten Plutoniumkonzentration auf die Kolloidgröße untersucht. Die Größenverteilung und die Ausbeute an Plutoniumkolloiden wird jedoch von einer Vielzahl von weiteren Parametern wie z.B. Art und chemische Zusammensetzung des Lösungsmittels (Salzgehalt, pH-Wert), Temperatur, Isotopenverhältnis des Plutoniums (Radiolyse) beeinflußt. Weiterhin gibt es eine Vielzahl von Reaktionen, die Plutoniumkolloide nach ihrer Entstehung eingehen können wie beispielsweise Alterungsprozesse, Aggregation, Sedimentation oder Wiederauflösung.

Ein unter aeroben Bedingungen ca. ein Jahr gealterter, feuchter PuO_2CO_3 -Niederschlag wird in 0.1 M HClO_4 aufgenommen und die erhaltene Suspension wird zur Absorptionsspektroskopie über 200 nm Porenweite filtriert, um das hohe Streulichtsignal großer Kolloide zu vermeiden und trotzdem Kolloide (< 200 nm) detektieren zu können. Während der Lagerung des Pu(VI)-Festkörpers ist es zu einer teilweisen Reduktion des Pu(VI) gekommen. Dies zeigt das Absorptionsspektrum der erhaltenen Lösungen, in dem neben PuO_2^{2+} auch die Anwesenheit von Pu(III) (Abb. 9.12) festgestellt werden kann. Pu(V) kann aufgrund der Überlagerung des Absorptionsmaximums durch Pu(III)-Absorptionsmaxima nicht eindeutig erkannt werden. Pu(IV) ist in gelöster Form nicht zu erkennen. Der starke Anstieg der Absorption zu kleinen Wellenlängen hin ist durch Lichtstreuung an Kolloiden bedingt.

Durch Aufnehmen abgewogener Mengen des Pu(VI)-Festkörpers mit 0.1 M HClO_4 werden Suspensionen mit unterschiedlichen Pu-Konzentrationen hergestellt. Nach einer Konditionierungszeit von 2 Wochen wird die über dem ungelösten Feststoff befindliche kolloidhaltige Lösung abdekantiert. Die erhaltenen Kolloide werden durch Ultrafiltration über verschiedene Porenweiten größenfraktioniert. Die mittels Flüssigszintillationsmessung bestimmte Plutoniumgesamtkonzentration der Filterfraktionen ist in Tabelle 9.5 aufgeführt. Am Beispiel der Lösung mit einer Plutoniumanfangskonzentration $[\text{Pu}] = 2.42 \cdot 10^{-4}$ mol/L ist der Verlauf der Abnahme der Plutoniumkonzentration mit abnehmender Filterporenweite in Abb. 9.13 graphisch dargestellt. Die Ergebnisse der dazugehörigen LIPBD-Messungen der Filterfraktionen sind in Abb. 9.14 dargestellt.

Tab. 9.5: Plutoniumkonzentrationen der Filterfraktionen in mol/L.

unfiltriert	Filterporenweite / nm		
	400	100	1
$2.42 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$9.87 \cdot 10^{-5}$
$1.35 \cdot 10^{-4}$	$5.90 \cdot 10^{-5}$	$5.23 \cdot 10^{-5}$	$4.21 \cdot 10^{-5}$
$3.30 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-5}$
$4.90 \cdot 10^{-6}$	$3.32 \cdot 10^{-6}$	$3.12 \cdot 10^{-6}$	$3.06 \cdot 10^{-6}$

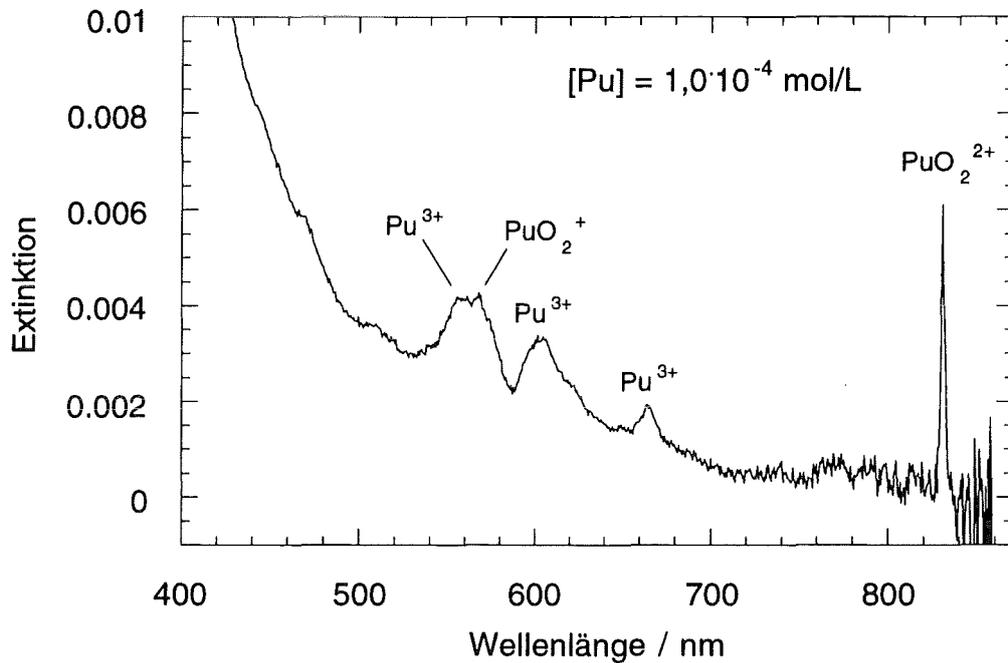


Abb. 9.12: Absorptionsspektrum von in 0.1 M HClO₄ aufgenommenem PuO₂CO₃.

Die Plutoniumkonzentration nimmt bei allen Proben durch eine Filtration mit 400 nm Porenweite signifikant ab. Durch weitere Filtrationen mit kleineren Porenweiten bis zu 1 nm kann nur noch eine geringfügige Abnahme der Plutoniumkonzentration festgestellt werden. Der größte Anteil der filtrierbaren Plutoniummenge hat eine Teilchengröße > 400 nm. Dies zeigen auch die LIPBD-Messungen. Die Breakdownhäufigkeit bezogen auf 1 mol Plutoniumanfangskonzentration nimmt durch eine Filtration über 400 nm Porenweite stark ab. Es verbleibt nur noch eine geringe Breakdownhäufigkeit / mol Pu, die in weiteren Filtrationsschritten bis zu 1 nm Porenweite auf 0 sinkt. Nach der 1 nm-Filtration sind keine Kolloide mehr detektierbar. Wie die Resultate der durchgeführten Messungen zeigen, ist die Bestimmung der Größenverteilung von Actinidkolloiden mit LIPBD und Ultrafiltration durchführbar und die Ergebnisse konnten durch Flüssigszintillationsspektroskopie verifiziert werden.

Im Vergleich zur Größenverteilung von Pu(IV)-Kolloiden, die durch Reduktion von Pu(VI) im Festkörper entstanden sind, soll im folgenden die Größenverteilung von Kolloiden untersucht werden die durch Reduktion von Pu(VI) in Lösung entstehen.

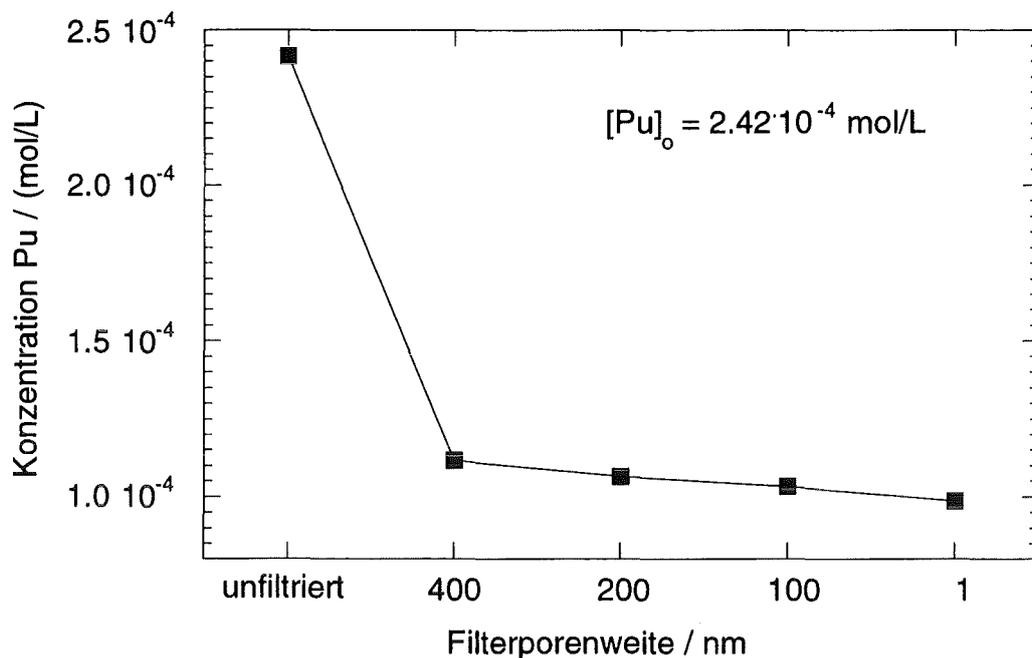


Abb. 9.13: Durch Flüssigszintillationsmessung bestimmte Plutoniumkonzentration der Filterfraktionen.

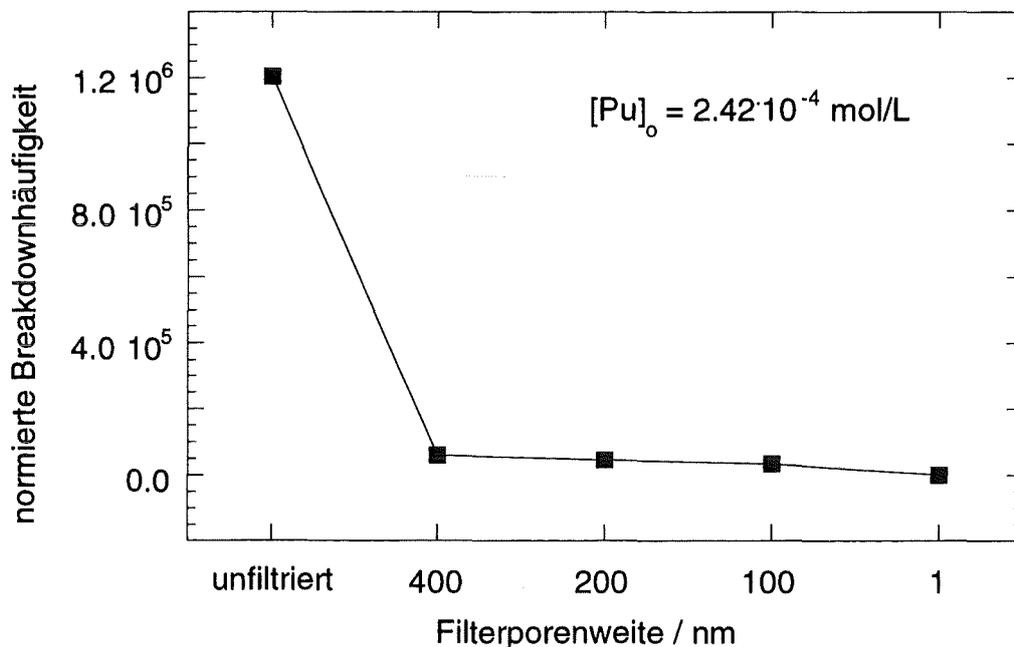
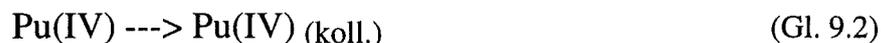


Abb. 9.14: Quotient aus der Breakdownhäufigkeit und der mittels Flüssigszintillationsmessung bestimmten Plutoniumanfangskonzentration der Filterfraktionen.

Pu(VI)-Lösungen werden durch Oxidation der durch Auflösen von PuO_2CO_3 -Festkörper in 0.1 M HClO_4 erhaltenen Lösung (pH=1) hergestellt. Als Oxidationsmittel wird Ozon (hergestellt im Ozonisator der Firma Fischer Modell 501) über mehrere Stunden durch die Pu-Lösung geleitet. Die vollständige Oxidation zu Pu(VI) zeigt das Absorptionsspektrum (Abb. 9.15a) der Lösung, in dem ausschließlich Absorptionsmaxima des Pu(VI) gemessen werden. Die Reduktion von gelöstem Pu(VI) in einer 0.1 mol/L HClO_4 -Lösung wird durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd erreicht. Der Verlauf der Reduktion und die Kolloidbildung wird absorptionsspektroskopisch verfolgt. Abb. 9.15a zeigt das Absorptionsspektrum der Pu(VI)-Ausgangslösung mit dem Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda = 830 \text{ nm}$ ($\epsilon = 550 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) [Car85]. 5 Minuten nach Zugabe von Wasserstoffperoxyd ist im Spektrum Abb. 9.15b eine deutliche Abnahme der Pu(VI)-Absorptionsintensität zu erkennen. Außerdem erkennt man die Entstehung von Pu(V) am Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge 569 nm ($\epsilon = 19 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$). Nach 60 min ist nur noch ein geringer Anteil Pu(VI) vorhanden und das Spektrum in Abb. 9.15c zeigt alle Absorptionsmaxima des Pu(V) [Coh61]. Deutlich langsamer erfolgt nun die Disproportionierung von Pu(V) zu Pu(VI) und Pu(IV) mit anschließender Bildung polynuklearer Spezies des Pu(IV) [New86, Cap92]:



Die Entstehung von Kolloiden nach 40 Stunden ist in Abb. 9.15d am starken Anstieg der Extinktion zu kleinen Wellenlängen zu erkennen. Diese hohe Extinktion ist bedingt durch Lichtstreuung an Kolloiden. Außerdem sind Absorptionsmaxima erkennbar, die gelöstem bzw. kolloidalem Pu(IV) zugeordnet werden können.

Für die Bestimmung der Größenverteilung dieser Kolloide mit LIPBD und Ultrafiltration wurden Pu(VI)-Lösungen unterschiedlicher Konzentration reduziert. 10 Tage nach Zugabe des Wasserstoffperoxyds wurden die Proben über 400 nm und 1 nm Porenweite ultrafiltriert.

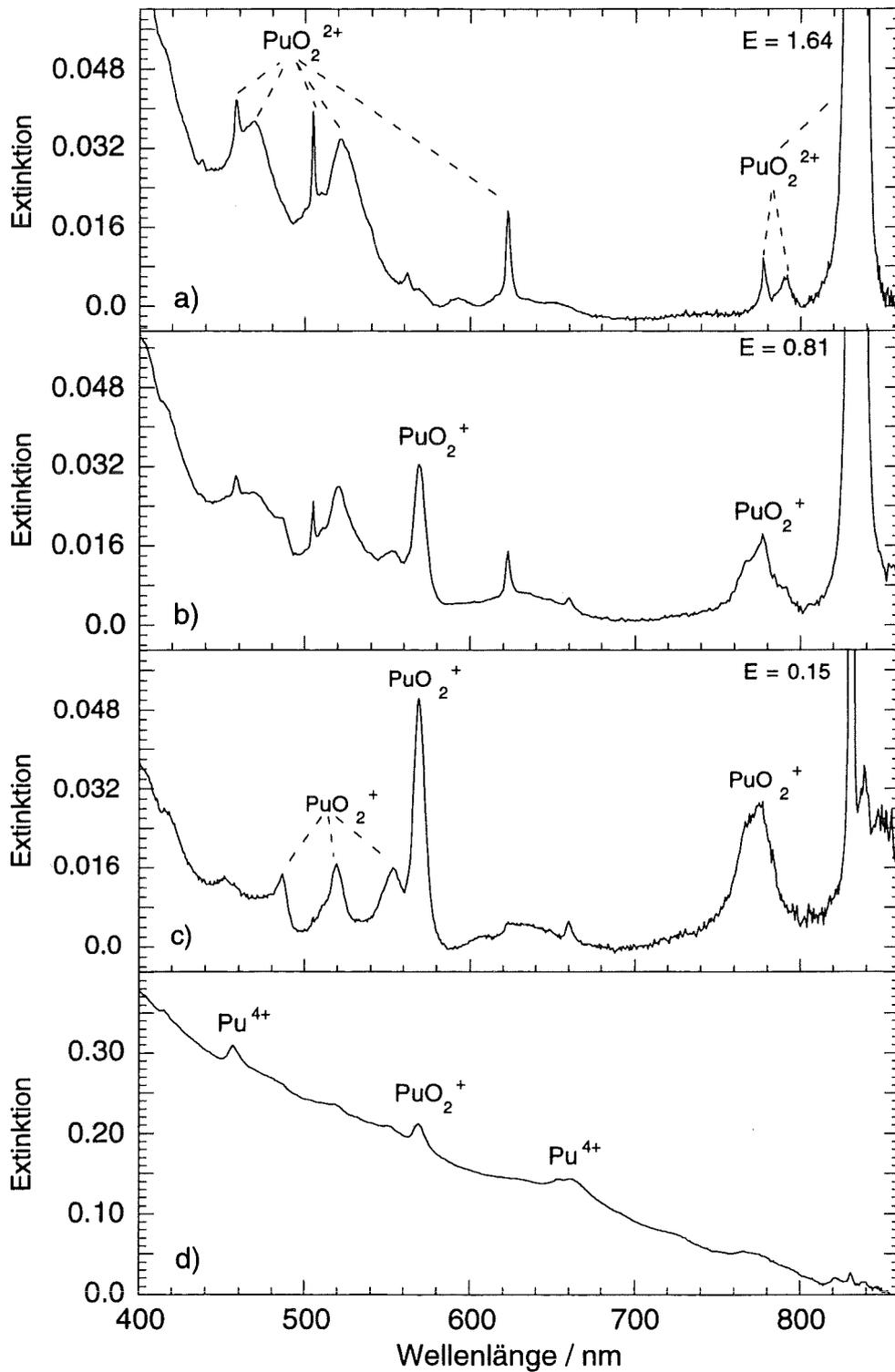


Abb. 9.15: Verfolgung der Reduktion von Pu(VI) durch Absorptionsspektroskopie
 a) Pu(VI) Stammlösung ($c = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/L); b) 5 min nach Zugabe von H_2O_2 ;
 c) 60 min nach Zugabe von H_2O_2 ; d) 40 Stunden nach Zugabe von H_2O_2 .

Die Plutoniumgesamtkonzentration der Filterfraktionen wurde mit Flüssigszintillations-spektroskopie ermittelt und ist in Tabelle 9.6 aufgeführt.

Tab. 9.6: Plutoniumkonzentration in mol/L der Filterfraktionen.

unfiltriert	Filterporenweite	
	400 nm	1 nm
$(1.73 \pm 0.046) \cdot 10^{-3}$	$(6.38 \pm 0.51) \cdot 10^{-4}$	$(6.51 \pm 0.66) \cdot 10^{-4}$
$(3.11 \pm 0.003) \cdot 10^{-4}$	$(2.72 \pm 0.056) \cdot 10^{-4}$	$(2.04 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$
$(3.33 \pm 0.036) \cdot 10^{-5}$	$(3.35 \pm 0.023) \cdot 10^{-5}$	$(3.35 \pm 0.060) \cdot 10^{-5}$
$(3.54 \pm 0.072) \cdot 10^{-6}$	$(3.52 \pm 0.045) \cdot 10^{-6}$	$(3.52 \pm 0.082) \cdot 10^{-6}$

Bei einer Plutoniumanfangskonzentration von $1.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L ist eine Abnahme der Plutoniumkonzentration um 63% durch eine Filtration über 400 nm Porenweite zu beobachten. Die restlichen 37 % Plutonium passieren selbst die 1 nm Filtration. Hieraus ergibt sich, daß der Großteil des Plutoniums kolloidal mit einer Teilchengröße über 400 nm vorliegt. Die verbleibende Plutoniummenge besteht aus gelösten oder oligomeren Plutoniumspezies (< 1 nm). Für die Probe mit $3.11 \cdot 10^{-4}$ mol/L ist die Abnahme der Plutoniumkonzentration durch 400 nm Filtration geringer und der bereits größere Anteil an filtrierbarem Plutonium läßt sich erst durch die 1 nm Filtration entfernen. Bei niedrigeren Plutoniumanfangskonzentrationen kann keine Abnahme der Plutoniumkonzentration durch Filtration festgestellt werden. Alle Filtrationen werden dreifach ausgeführt und die sich ergebenden Standardabweichungen sind in Tabelle 9.6 aufgeführt. Bei der höchsten Pu-Konzentration von $1.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L kann die hohe Standardabweichung durch die beobachtete Ausbildung eines Filterkuchens durch die hohe Konzentration an großen Kolloiden erklärt werden. Da durch Flüssigszintillationsmessung Kolloide nur durch Differenzmessung von Plutoniumkonzentrationen erkannt werden können, sind kleine Kolloidmengen bei gleichzeitiger Anwesenheit von gelöstem Plutonium mit dieser Methode nicht detektierbar. Durch LIPBD-Messungen können Actinidkolloide, unbeeinflusst von gelösten Spezies, direkt in einer Konzentration von bis zu $4 \cdot 10^{-10}$ mol/L (Für ThO_2 , s. Abb. 9.5) detektiert werden. Die Meßergebnisse der LIPBD zeigt Tabelle 9.7.

Tab. 9.7: Breakdownhäufigkeiten der Filterfraktionen.

Pu (VI) Anfangskonzentration (mol/L)	der unfiltrierten Lösung	Breakdownhäufigkeit	
		nach Filtration mit einer Porenweite von 400 nm	nach Filtration mit einer Porenweite von 1 nm
$1.73 \cdot 10^{-3}$	¹⁾ 135.7 ± 15.0	¹⁾ 3.25 ± 0.46	0.025 ± 0.012
$3.11 \cdot 10^{-4}$	¹⁾ 1.77 ± 0.12	0.893 ± 0.028	0.018 ± 0.008
$3.33 \cdot 10^{-5}$	0.208 ± 0.029	0.121 ± 0.012	0.015 ± 0.007
$3.54 \cdot 10^{-6}$	0.175 ± 0.015	0.140 ± 0.019	0.016 ± 0.012

1) Bei Breakdownhäufigkeiten > 1 wurde in Verdünnung gemessen und der Verdünnungsfaktor eingerechnet.

Für die Probe mit $1.73 \cdot 10^{-3}$ mol/L Pu erfolgt analog zu den Flüssigszintillationsmessungen eine starke Abnahme der Breakdownhäufigkeit durch die 400 nm Filtration. Der Hauptanteil der Breakdownhäufigkeit findet sich in der Fraktion > 400 nm (Abb. 9.16). Nur noch eine geringe Breakdownhäufigkeit ist in der Fraktion < 400 nm meßbar. Alle Proben zeigen wie zu erwarten nur geringe, durch Verunreinigungen bei der Filtration bedingte Breakdownhäufigkeiten nach der 1 nm Filtration (Untergrund: 0.1 M HClO₄; 0.004 ± 0.002). Die LIPBD-Messung der Probe mit $3.11 \cdot 10^{-4}$ mol/L Pu zeigt entsprechend den Flüssigszintillationsmessungen eine etwa gleich große Abnahme der Breakdownhäufigkeit durch die 400 nm und 1 nm Filtration und somit teilen sich die Breakdownhäufigkeiten gleichmäßig auf die Fraktionen auf (Abb. 9.16). Bei weiter abnehmender Plutoniumanfangskonzentration sinkt der Anteil der Breakdownhäufigkeit der Filterfraktion > 400 nm und der der Fraktion < 400 nm steigt, bis bei $3.54 \cdot 10^{-6}$ mol/L Pu der größte Teil der Kolloide die 400 nm Filtration passiert und sich das Verhältnis der Breakdownhäufigkeiten der Fraktionen umgekehrt hat. Somit kann mit der LIPBD eine Verschiebung der Kolloidgrößenverteilung mit abnehmender Plutoniumanfangskonzentration zu kleineren Teilchendurchmessern beobachtet werden. Zu erwarten ist auch, daß bei geringerer zur Verfügung stehender Plutoniumkonzentration kleinere Kolloide gebildet werden. Die Ergebnisse der LIPBD können durch Flüssigszintillationsmessungen aufgrund des gegebenen Meßfehlers nur bis zu einer Plutoniumanfangskonzentration von $3.11 \cdot 10^{-4}$ mol/L bestätigt werden.

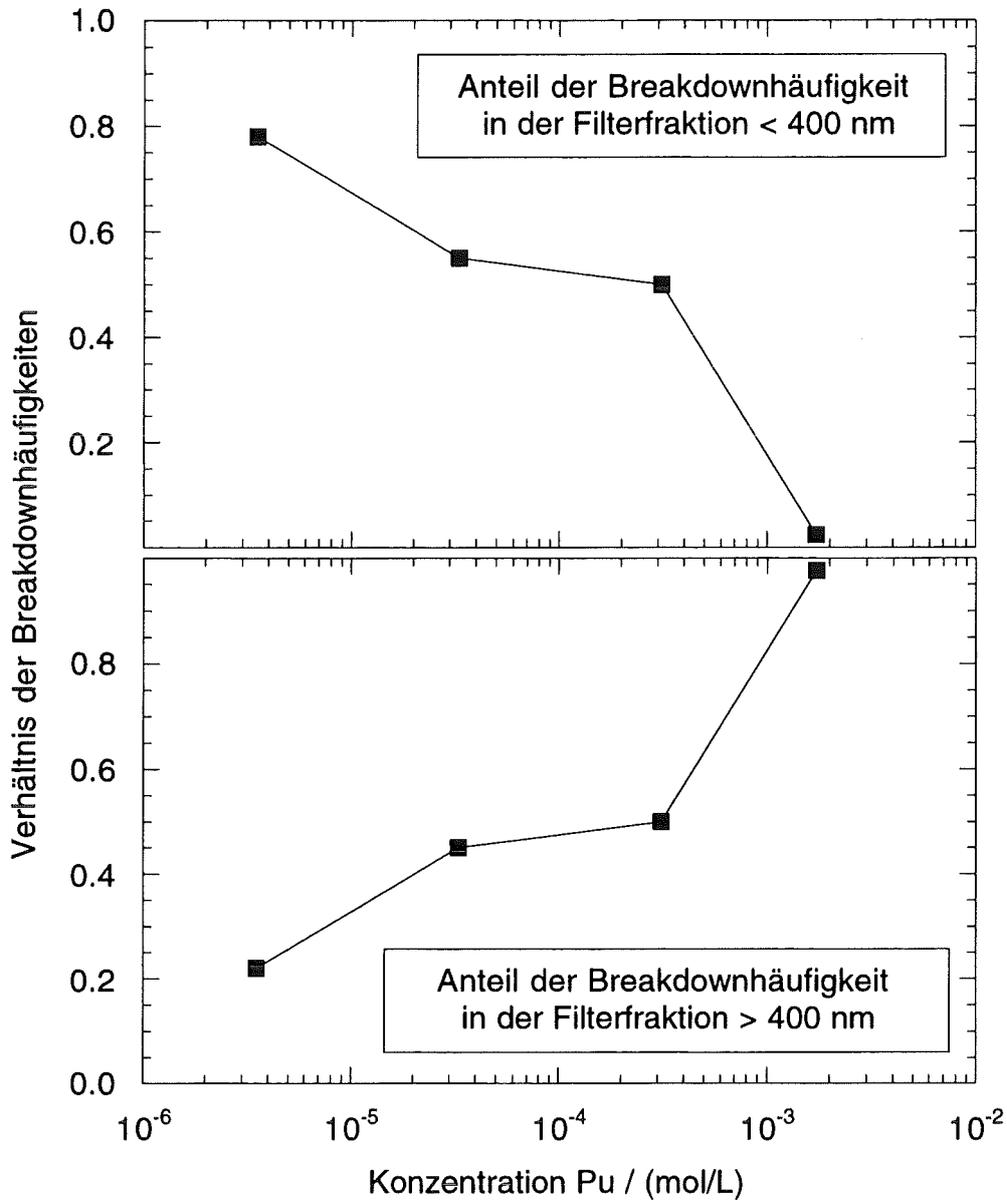


Abb. 9.16: Verhältnis der Breakdownhäufigkeiten der Filterfraktionen < 400 nm und > 400 nm kolloidaler Pu-Lösungen hergestellt durch Reduktion von Lösungen unterschiedlicher Pu(VI)-Anfangskonzentration.

Die durchgeführten Experimente zeigen Möglichkeiten der Anwendung der LIPBD zur Untersuchung der Entstehung von Actinideigenkolloiden. Da die Prozesse der Bildung von Plutoniumkolloiden äußerst komplex sind, findet sich eine Vielfalt von Entstehungswegen, Reaktionen und Formen von Plutoniumkolloiden, die in der Literatur behandelt werden [Joh78, Cle79, Kim89].

Alle diese genannten Faktoren bewirken schließlich die Ausbildung der Form, Zahl und Größenverteilung der unter bestimmten Bedingungen entstehenden Plutoniumeigenkolloide. So vielfältig und verschieden die Bedingungen der Plutoniumkolloidbildung sind, so verschieden sind auch die in der Literatur erhaltenen Größenverteilungen von Plutoniumkolloiden [Cle79]. Somit ist ein direkter Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Größenverteilungen mit Literaturwerten nicht möglich und es können nur qualitative Aussagen über das Verhalten der hergestellten Plutoniumkolloide gemacht werden.

Um quantitative Aussagen zur Kolloidbildung machen zu können, ist es noch notwendig, die physikalischen Eigenschaften der Breakdownerzeugung besser zu verstehen und die Anwendungsbereiche zu erweitern.

9.4 Laserinduzierte Breakdownspektroskopie (LIBS) an Kolloiden/Partikeln

9.4.1 Detektion von Er, Ba und Cu in Dispersionen von $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Partikeln

Die folgenden Experimente werden mit wasserunlöslichen $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Partikeln (Fa. Alfa) mit einem Teilchendurchmesser von 200 nm durchgeführt. Dispersionen dieser Teilchen werden durch Zugabe abgewogener Mengen dieser Partikel zu Wasser und nachfolgender 15 minütiger Behandlung der Suspension im Ultraschallbad erhalten. In Abb. 9.17 ist das LIBS-Emissionsspektrum einer wässrigen Dispersion (pH7) mit $10 \mu\text{g}$ $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Partikeln pro ml Dispersion dargestellt. Dabei handelt es sich um das aus 200 Einzelspektren gemittelte Spektrum, das demzufolge die mittlere Verteilung von Er, Ba und Cu in der gesamten Dispersionsprobe widerspiegelt.

Da in einer kolloidalen Lösung die Intensität der Breakdownemissionsspektren davon abhängig ist, ob und in welchem Umfang Partikel in das Fokusvolumen gelangen, werden bei der automatischen Kumulation und Mittelung von Spektren auch Spektren berücksichtigt, bei denen sich kein Partikel im Fokusbereich befindet. Somit ist die Intensität der Atomemissionslinien des gemittelten Spektrums geringer, als die Emissionsintensität der eigentlichen Kolloidspektren selbst.

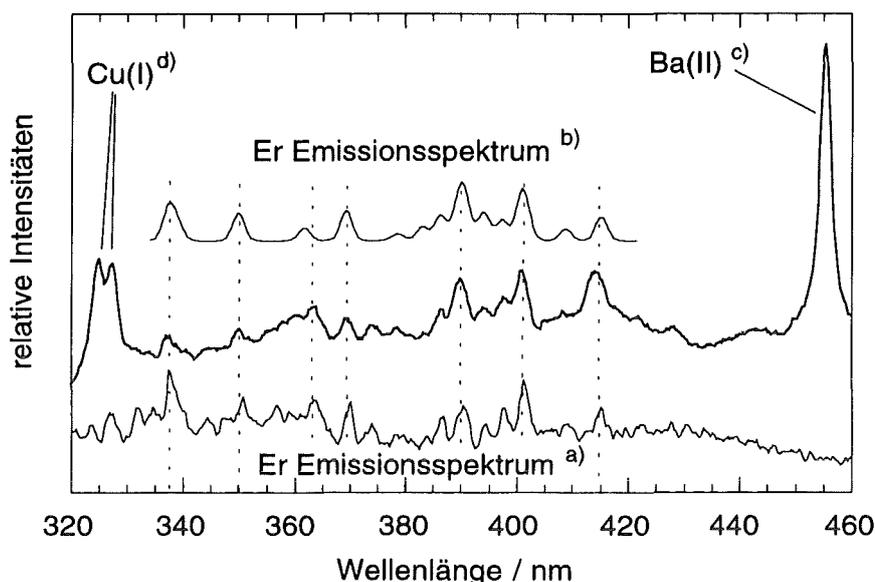


Abb. 9.17: LIBS-Spektrum einer wässrigen Suspension von $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Kolloide mit $D = 200 \text{ nm}$, $c = 10 \mu\text{g/ml}$) - a) Zum Vergleich gemessenes LIBS-Spektrum einer Er_2O_3 -Suspension ($c = 40 \mu\text{g/ml}$); b) berechnetes Er-Spektrum anhand der Spektrallinien nach [Meg61] und unter Annahme einer Peakhalbwertsbreite von 2.5 nm (Ba-Linie) und gaußförmiger Peaks; c) Ba Peak bei 455.4 nm; d) Cu Peaks bei 324.9 und 327.4 nm.

In dem in Abb. 9.17 gezeigten LIBS-Spektrum sind die Atomemissionslinien des Ba und des Cu eindeutig zu erkennen. Erbium weist in dem gemessenen Wellenlängenbereich eine Vielzahl von Emissionslinien auf [Meg61]. Die im LIBS-Spektrum gemessenen Peaks können zum einen anhand eines aus den 40 intensivsten Er-Emissionslinien berechneten Spektrums zugeordnet werden, zum anderen ergibt ein Vergleich mit dem LIBS-Spektrum einer Er_2O_3 -Suspension ($\text{pH} = 7$) eine gute Übereinstimmung der Lage und Intensität der Er-Emissionslinien. Diese Beispiele zeigen besonders deutlich die zwischen partikelgebundenen und gelösten Elementen differenzierende Eigenschaft der LIBS, zumal in Er^{3+} -Lösungen mit Konzentrationen bis zu $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ keine Er-Emissionslinien beobachtet werden konnten.

Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Atomemissionslinien werden LIBS-Spektren von $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kolloiden gemessen. Die erhaltenen Nettopeakflächen der Emissionslinien sind in Abb. 9.18 gegen die Massenkonzentration der $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kolloide aufgetragen. Auffällig ist, daß sich keine lineare Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsintensitäten über den gesamten Konzentrationsbereich ergibt. Im Konzentrationsbereich von 5-20 ppm nimmt die Intensität der Emissionslinien sogar mit zunehmender Konzentration ab. Dies ist durch die mit der Konzentration an Partikeln

zunehmenden Energieverluste des Laserstrahls durch Lichtstreuung und Absorption zu erklären. Für Konzentrationen > 20 ppm sind die Energieverluste so groß, daß sich kein Plasma mehr ausbildet. Für den Bereich < 5 ppm zeigen die Emissionslinien eine nahezu lineare Zunahme der Intensität mit der Konzentration. Die ermittelten Nachweisgrenzen der Elemente (Signalintensität / Rauschen $S/R = 1$) im Kolloid und zum Vergleich von Ba in Lösung zeigt Tabelle 9.8.

Tab. 9.8: Nachweisgrenzen für Ba, Cu und Er in Kolloiden und von Ba in Lösung.

Ba (in Lösung)	Ba (im Partikel)	Cu (im Partikel)	Er (im Partikel)
6800 ppb	6.6 ppb	7.4 ppb	34.8 ppb

Der Vergleich der Nachweisgrenzen von Ba in Lösung mit Ba in Kolloiden zeigt, daß in Kolloiden eine mehr als 1000fach geringere Menge Ba nachgewiesen werden kann. Auch Er^{3+} , das in Lösung im g/L-Konzentrationsbereich (2.7g/L , $1.6 \cdot 10^{-2}$ mol/L) nicht durch LIBS detektierbar ist, kann in Kolloiden im, auf die Suspension bezogenen, ppb-Konzentrationsbereich gemessen werden. Mit Nachweisgrenzen im ppb-Konzentrationsbereich ist eine analytische Anwendung der LIBS zur Detektion von Schwermetallen oder Actiniden in Kolloiden möglich. Da viele Schwermetalle und auch f-Elemente in Lösung durch LIBS nicht detektiert werden können, ist durch mit der LIBS

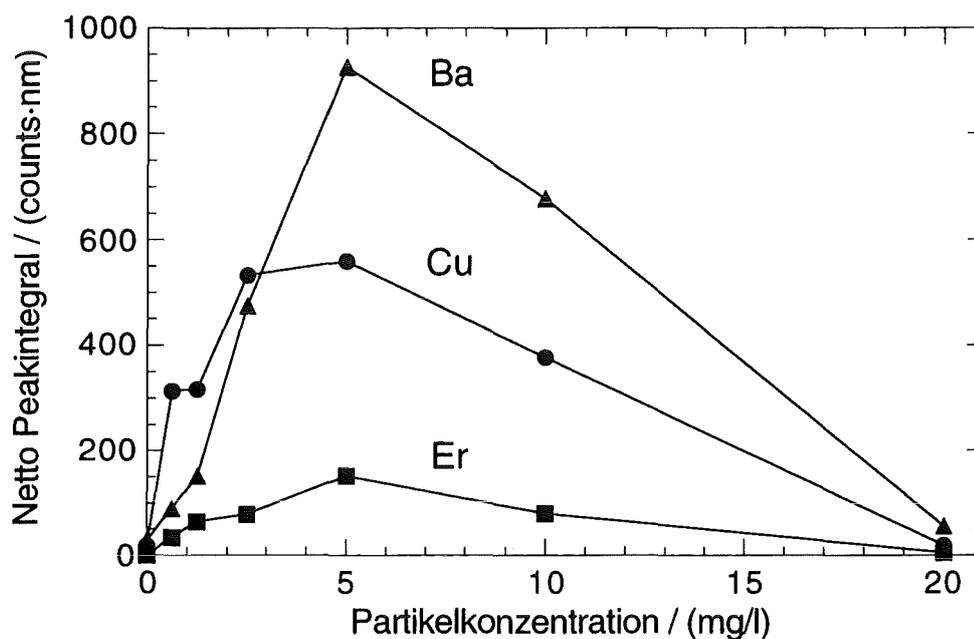


Abb. 9.18: Konzentrationsabhängigkeit der Intensität der Atomemissionslinien in $ErBa_2Cu_3O_x$ -Kolloiden.

gemessene Atomemissionen der kolloidgebundenen Elemente eine selektive Analyse von Kolloiden möglich.

9.4.2 LIBS an Actiniden

Um erste LIBS-Spektren von Actiniden in wäßrigen Suspensionen zu erhalten, wird pulverförmiges Thoriumdioxid mittels Ultraschall in Wasser suspendiert. Die Größenverteilung der ThO_2 -Partikel in der Suspension ist dabei allerdings nicht definiert. Um die Suspension zu stabilisieren, wurde die Probe während der Meßzeit gerührt. Ba^{2+} wurde in der Form von gelöstem BaCl_2 als Referenz zugesetzt. Abb. 9.19 zeigt ein aus Mittelung von 200 Einzelspektren entstandenes LIBS-Spektrum einer solchen Suspension mit einer ThO_2 -Konzentration von $1.3 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Viele der im gemessenen Spektrum beobachteten Emissionspeaks lassen sich den Emissionspeaks des aus den 40 intensivsten Emissionslinien berechneten Th-Spektrums [Meg61] zuordnen, wie in Abb. 9.19 gezeigt. Trotzdem finden sich im gemessenen LIBS-Spektrum der ThO_2 -Suspension Linien, die aufgrund der hohen Anzahl von möglichen Emissionslinien des Thoriums nicht eindeutig zugeordnet werden können.

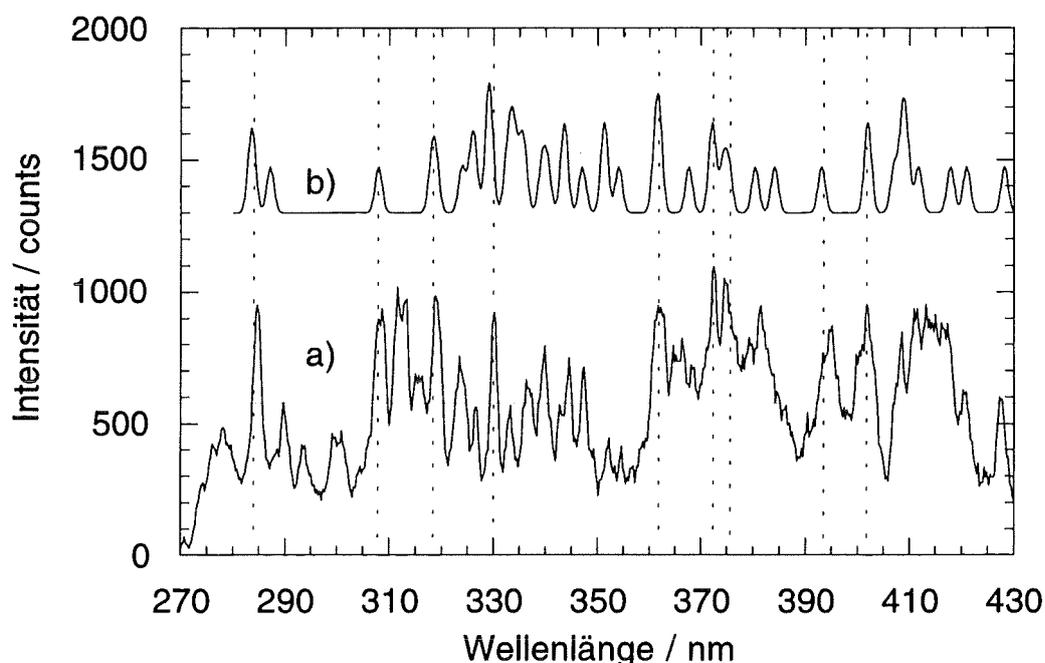


Abb. 9.19: a) Gemessenes LIBS-Spektrum einer ThO_2 -Suspension ($c(\text{Th}) = 1.3 \cdot 10^{-3}$ mol/L). b) Anhand der in [Meg61] angegebenen Spektrallinien berechnetes Th-Spektrum.

10 Chemisches Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen

Die durchgeführten Arbeiten und erhaltenen Resultate zu diesem Thema sind in ausführlicher Form im Rahmen eines Zwischenberichtes [RCM01094] zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3 dargestellt und sollen hier nur kurz zusammengefaßt wiedergegeben werden.

Zur Klärung des chemischen Verhaltens von Americium in endlagerrelevanten salinen aquatischen Systemen befaßt sich die vorliegende Arbeit mit den chemischen Reaktionen des drei- und fünfwertigen Americiums in NaCl-Lösungen unter dem Einfluß der Radiolyse durch die eigenen α -Strahlung.

Der Schwerpunkt des Zwischenberichtes RCM01094 lag auf der Untersuchung der geologisch relevanten Reaktionen, wie Hydrolyse sowie Carbonat- und Chloridkomplexierung in fest-flüssig Gleichgewichtssystemen. Hierzu wurden umfassende Löslichkeitsmessungen und spektroskopische Untersuchungen in NaCl-Lösungen, sowohl unter CO₂-freier Atmosphäre (Inertgasbedingungen), als auch unter 0.01 atm CO₂-Partialdruck durchgeführt. Die Identifizierung und Charakterisierung der Am(III)- und Am(V)-Festphasen wurde ergänzt durch strukturelle Untersuchungen mit den chemisch analogen Eu(III)- und Np(V)-Verbindungen. Die von der α -Strahlung induzierte Radiolyse in salinen NaCl-Lösungen und das dadurch beeinflusste Redoxverhalten von Americium wurde spektroskopisch quantifiziert.

Bei der α -Radiolyse in konzentrierten NaCl-Lösungen wurde ein Anstieg des Redoxpotentials beobachtet. Über eine Kette von radikalischen Reaktionen reagieren die primär gebildeten Hydroxylradikale mit den Chloridionen unter Bildung eines stark oxidierenden Mediums. Cl₂, HClO, und ClO⁻ sind die im sauren bzw. alkalischen pH-Bereich wichtigsten oxidierenden Chlorspezies. Die radiolytische Bildung der oxidierenden Chlorspezies hängt von der Cl⁻-Konzentration sowie von der spezifischen α -Aktivität ab. Sie bewirkt einen Anstieg des Redoxpotentials auf über 1000 mV und die Oxidation des unter Normalbedingungen stabilen Am(III) zu Am(V). Das chemische Verhalten von Americium in radiolysierenden, salinen NaCl-Lösungen wird demzufolge durch beide Oxidationsstufen bestimmt.

Die Bildung der löslichkeitsbestimmenden festen Am(III)- und Am(V)-Phasen wurde unter radiolysierenden Bedingungen in Abhängigkeit von der NaCl- und Carbonatkonzentration untersucht. In konzentrierten NaCl-Lösungen wurden $(\text{Am}(\text{OH})_3)_s$ und $(\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2)_s$ sowie $(\text{AmO}_2(\text{OH}))_s$ und $(\text{NaAmO}_2\text{CO}_3)_s$ als relevante, feste Phasen charakterisiert. Die Bildung von $(\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2)_s$ wurde in 5 M NaCl, bei hohen Carbonatkonzentrationen beobachtet. Die Untersuchungen zeigen ein analoges Löslichkeitsverhalten von $(\text{NaAmO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{NaNpO}_2\text{CO}_3)_s$. Die Löslichkeit von Americium bzw. Neptunium wird bestimmt durch das jeweilige Löslichkeitsprodukt des Festkörpers und die Stabilisierung der gelösten Am-Ionen durch Komplexbildung mit Hydroxid-, Carbonat- und Chloridionen. Der Vergleich zwischen den Löslichkeiten von $(\text{NaNpO}_2\text{CO}_3)_s$ in NaCl- und NaClO_4 -Lösungen zeigt einen signifikanten, löslichkeitserhöhenden Einfluß der Chloridkomplexbildung. Die Bildung gemischter Chloro-Hydroxo- und Chloro-Carbonato-Spezies in Lösung wird ebenfalls beobachtet und quantifiziert.

In dieser Arbeit wurden erstmals Löslichkeitsprodukte für die festen Phasen $(\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2)_s$ und $(\text{NaAmO}_2\text{CO}_3)_s$ bestimmt. Die in 5 M NaCl-Lösung ermittelten Löslichkeitsprodukte von Am(III)-, Am(V)- und Np(V)-Verbindungen sowie die Hydrolyse- und Carbonatkomplexbildungskonstanten bei 22°C weisen die nachstehend aufgeführten Werte auf:

Am(III) :

$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{Am}(\text{OH})_3))$	=	-25.8 ± 0.4	$\log(^*\beta_{11}(\text{Am}(\text{OH})_2^+))$	=	6.9 ± 0.6
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{Am}(\text{OH})_3))$	=	-26.7 ± 0.4	$\log(^*\beta_{12}(\text{Am}(\text{OH})_2^+))$	=	12.8 ± 0.7
			$\log(^*\beta_{13}(\text{Am}(\text{OH})_3))$	=	16.5 ± 0.5
$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2))$	=	-16.5 ± 0.3	$\log(^*\beta_{101}(\text{Am}(\text{CO}_3)^+))$	=	5.7 ± 0.4
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2))$	=	-17.4 ± 0.3	$\log(^*\beta_{102}(\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-))$	=	9.7 ± 0.5
			$\log(^*\beta_{103}(\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}))$	=	12.9 ± 0.2

Am(V) :

$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{AmO}_2(\text{OH})))$	=	-8.94 ± 0.42	$\log(^*\beta_{11}(\text{AmO}_2(\text{OH})))$	=	3.62 ± 0.04
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{AmO}_2(\text{OH})))$	=	-10.0 ± 0.4	$\log(^*\beta_{12}(\text{AmO}_2(\text{OH})_2^-))$	=	5.89 ± 0.22
$\log(^*K_{\text{Sp}}(\text{NaAmO}_2(\text{CO}_3)))$	=	-9.56 ± 0.13	$\log(^*\beta_{101}(\text{AmO}_2(\text{CO}_3)^-))$	=	4.69 ± 0.04
$\log(K_{\text{Sp}}(\text{NaAmO}_2(\text{CO}_3)))$	=	-10.58 ± 0.13	$\log(^*\beta_{102}(\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}))$	=	7.54 ± 0.07
			$\log(^*\beta_{103}(\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}))$	=	9.65 ± 0.05

Np(V) :

$\log(^*K_{sp}(NpO_2(OH)))$	=	-9.56 ± 0.18	$\log(^*\beta_{11}(NpO_2(OH)))$	=	3.66 ± 0.22
$\log(K_{sp}(NpO_2(OH)))$	=	-10.6 ± 0.2	$\log(^*\beta_{12}(NpO_2(OH)_2^-)$	=	5.98 ± 0.19
$\log(^*K_{sp}(NaNpO_2(CO_3)))$	=	-9.61 ± 0.11	$\log(^*\beta_{101}(NpO_2(CO_3)^-)$	=	4.71 ± 0.03
$\log(K_{sp}(NaNpO_2(CO_3)))$	=	-10.63 ± 0.12	$\log(^*\beta_{102}(NpO_2(CO_3)_2^{3-})$	=	7.54 ± 0.06
			$\log(^*\beta_{103}(NpO_2(CO_3)_3^{5-})$	=	9.63 ± 0.05
$\log(^*K_{sp}(Na_3NpO_2(CO_3)_2))$	=	-11.46 ± 0.23			
$\log(K_{sp}(Na_3NpO_2(CO_3)_2))$	=	-12.5 ± 0.2			

Die K_{sp} -Werte ohne Index beziehen sich auf die Konzentrationen der freien Am^{3+} - bzw. AmO_2^+ - und NpO_2^+ -Ionen. Die mit dem Index "*" gekennzeichneten Konstanten beschreiben das jeweilige Löslichkeits- und Komplexierungsverhalten inklusive der Chloridkomplexierung, d.h. ohne die Chlorokomplexe als eigenständige Spezies zu behandeln.

11 Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ in 0.1 M NaClO_4 -Lösungen

11.1 Einleitung

Die Carbonatkomplexierung des PuO_2^{2+} -Ions ist eine der wichtigsten chemischen Reaktionen, die das geochemische Verhalten von Pu(VI) in natürlichen Aquifersystemen bestimmen. In der Literatur findet sich eine Reihe von Publikationen, die sich dieser Thematik widmen, um die Konstanten der Komplexierungsreaktionen von PuO_2^{2+} mit Carbonat in Lösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung [Gel62, Woo78, Sull82, Gre86, Rob87, Ull88] und für $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ als Festkörper [Gel62, Rob87] zu bestimmen. Die Bildung von festem Pu(VI)-Hydroxid und -Carbonat hängt stark vom CO_2 -Partialdruck, dem pH-Wert und dem Löslichkeitsprodukt der beiden Spezies ab. Aus diesem Grund können die Bildungsreaktionen für die beiden Festkörperphasen unter bestimmten natürlichen Bedingungen miteinander konkurrieren. Eine genaue Kenntnis des Löslichkeitsproduktes der beiden Spezies stellt eine notwendige Voraussetzung für eine exakte Beschreibung des fest-flüssig Phasengleichgewichts von Pu(VI) in einem gegebenen Aquifer dar.

Die Literaturangaben bezüglich des Löslichkeitsproduktes von $(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s$ [Kra56, Mos62, Mus73, Lie87] variieren zwischen dem kleinsten ($\log K_{sp} = -24.05$) und dem größten Wert ($\log K_{sp} = -20.5$) um nahezu vier Größenordnungen. Zum Löslichkeitsprodukt von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ finden sich in der Literatur vor August 1993 nur zwei Angaben. Unter nicht genau definierten experimentellen Bedingungen bestimmten Gel'man et al. [Gel62] $\log K_{sp}((\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s)$ zu -12.8. Unter präziser Kontrolle der experimentellen Parameter bestimmten Robouch und Vitorge [Rob87] $\log K_{sp}((\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s)$ zu -13.5 ± 0.3 , wobei $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ als feste Phase im Gleichgewichtszustand charakterisiert wurde, was als notwendiges Kriterium für die Belastbarkeit der Resultate anzusehen ist.

Das Ziel dieser Teiluntersuchungen liegt zum einen in der Validierung der oben angegebenen Werte für das Löslichkeitsprodukt von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ und zum anderen in der Bestimmung der natürlichen Parameter unter denen $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ bevorzugt gebildet wird. Zu Vergleichszwecken werden die Experimente unter den gleichen Bedingungen auch mit $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ durchgeführt.

11.2 Experimentelles

Für die Experimente wird ^{242}Pu mit einer relativ hohen Isotopenreinheit von 99.9% eingesetzt. Ausgehend von einem gealterten, feuchten PuO_2CO_3 -Niederschlag wird eine PuO_2^{2+} -Stammlösung durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter HClO_4 in einem Platintiegel, Aufnahme des Rückstandes in HClO_4 , Oxidation mit Ozon und anschließendem begasen mit Argon hergestellt. Die Oxidationsstufenreinheit der Pu(VI)-Stammlösung wird durch Vergleich der Resultate der UV/VIS-Absorptionsspektroskopie und der Flüssigszintillationsspektrometrie verifiziert.

Ein Teil der Pu(VI)-Stammlösung wird mit 0.1 M NaClO_4 Lösung verdünnt und mit NaOH auf $\text{pH} = 7$ eingestellt ($[\text{Pu(VI)}]$ liegt bei ca. 0.01 mol/L). Bei der Einleitung von reinem CO_2 -Gas in die neutrale Lösung bildet sich ein weißer, mikrokristalliner Niederschlag, der sich, wie aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen hervorgeht, aus Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 0.5 μm zusammensetzt. Der Niederschlag wird mittels Ultrafiltration abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und nach Trocknung an Luft und mittels Pulverdiffraktometrie, IR- und UV/VIS-Spektroskopie als $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ charakterisiert.

Nach einer analogen Prozedur wird auch das zu Vergleichszwecken benutzte $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ hergestellt.

Die Löslichkeitsexperimente mit $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ werden bei $22^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ in geschlossenen Glasgefäßen mit Gaseinleitungsvorrichtung durchgeführt, wobei durch Einleitung von CO_2/Ar -Gasgemischen mit 100%, sowie 1% und 0.03% CO_2 unterschiedliche CO_2 -Partialdrücke realisiert werden. Die pH-Wert in den Lösungen wird durch Zugabe von 0.1 M NaOH bzw. 0.1 M HClO_4 eingestellt und mit einer im pH-Bereich von 2 - 8 kalibrierten Kombinations-pH-Elektrode (Fa. ORION, Typ ROSS, 3 M NaClO_4 als Elektrolytlösung) gemessen. Die Gesamtkonzentration des Pu(VI)-Spezies in der mit dem $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ -Festkörper im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindlichen Lösung wird mittels Flüssigszintillationsspektrometrie und die PuO_2^{2+} -Konzentration wird mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Bei den U(VI)-Ansätzen wird die U(VI)-Gesamtkonzentration mit der ICP-OES und die UO_2^{2+} -Konzentration ebenfalls mit der UV/VIS-Spektroskopie ermittelt. Bei der quantitativen Bestimmung der MO_2^{2+} -Konzentrationen mittels der UV/VIS-Spektroskopie wird für das UO_2^{2+} -Aquoion ein spezifischer, molarer Extinktionskoeffizient von $\epsilon(\lambda = 414.2 \text{ nm}) = 8.5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ und für das PuO_2^{2+} -Aquoion von $\epsilon(\lambda = 830.4 \text{ nm}) = 525 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ verwendet. Diese Extinktionskoeffizienten wurden im Rahmen dieser Untersuchungen bestimmt. Die CO_3^{2-} -Konzentration in den Lösungen wird für eine Ionenstärke von 0.1 nach Gl. 11.1 berechnet.

$$\log[\text{CO}_3^{2-}] = \log K^* + \log p_{\text{CO}_2} + 2 \cdot \text{pH} \quad (\text{Gl. 11.1})$$

Dabei steht K^* für die Gleichgewichtskonstante der Bildung von CO_3^{2-} aus CO_2 in 0.1 M NaClO_4 und wurde im Rahmen dieser Experimentreihe zu $\log K^* = -17.65 \pm 0.09$ bestimmt. Dieser Wert steht im Einklang mit den in der Literatur angegebenen Werten von $\log K^* = -17.62 \pm 0.07$ [Mei91], -17.68 ± 0.03 [May82], -17.56 ± 0.09 [Kim92a] und -17.55 ± 0.09 [Fan96].

11.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Hinsichtlich der detaillierten Ergebnisse und deren ausführlicher Diskussion sei hier auf die aus dieser Arbeit erschienenen Publikation von Pashalidis, Runde und Kim [Pash93] verwiesen.

Aus den experimentellen Ergebnissen ergibt sich eine lineare Korrelation von $\log([\text{MO}_2^{2+}])$ und $\log([\text{CO}_3^{2-}])$ mit einer Steigung von -1, sowie eine lineare Korrelation von $\log([\text{MO}_2^{2+}])$ und dem pH-Wert mit einer Steigung von -2. Hieraus ergibt sich, daß in fest-flüssig Phasengleichgewichtsreaktionen nur die MO_2CO_3 -Festkörper als Festkörperphase involviert sind. Die in 0.1M NaClO_4 -Lösung bestimmten Löslichkeitsprodukte, K_{sp} , und auf Ionenstärke $I = 0$ umgerechneten Löslichkeitsprodukte, K_{sp}° , weisen die nachstehend aufgeführten Werte auf.

Festkörper	$\log(K_{\text{sp}})$	$\log(K_{\text{sp}}^\circ)$
$(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$	-13.35 ± 0.14	-14.22 ± 0.14
$(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$	-13.98 ± 0.12	-14.84 ± 0.10

12 Fest-flüssig Phasengleichgewichte von Pu(VI) und U(VI) in wäßrigen Carbonatsystemen

12.1 Einleitung

Die Carbonatkomplexierung von Actinidionen ist eine der wichtigen, umweltrelevanten Reaktionen, die die Chemie der Actiniden in wäßrigen Systemen bestimmen [Kim86]. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß die Pu(VI)-Carbonatkomplexe chemisch stabil und in wäßrigen Systemen potentiell mobil sind [Kim93a, Reed94, Nits88, Kra86, Wan86]. Zur Untersuchung des Pu(VI)/Carbonatsystems wurden verschiedene Analyseverfahren, wie z.B. UV/VIS-Spektroskopie [Cha91, Gren86, Varl84, Wes83, Sull82, Wood78, Nav73, Gel62], ^{13}C -NMR Spektroskopie [Cla94, Sto92], Ramanspektroskopie [Varl84, Mad83], X-ray diffraction [Nav73, Pash93] und Löslichkeitsuntersuchungen [Pash93, Rob87] eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde die Bildung mononuklearer Komplexspezies bei geringer M(VI)-Konzentration, sowie die Bildung trinuklearer Spezies bei höheren M(VI)-Konzentrationen untersucht. Hinsichtlich der Stabilitätskonstanten der Pu(VI)-Carbonatkomplexe liegen aber nur wenige Daten vor [Sull82, Gel62, Rob87].

Im Rahmen dieser Arbeit werden Löslichkeitsexperimente mit $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ durchgeführt, um die Stabilitätskonstanten β_{11} , β_{12} und β_{13} der mononuklearen Pu(VI)-Carbonatkomplexe zu bestimmen und mit den Literaturangaben [Sull82, Gel62, Rob87] zu vergleichen. Zum Zwecke der Verifizierung der Resultate dieses Experimentes wird ein Parallelexperiment mit dem homologen $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ durchgeführt, für das eine große Anzahl experimenteller Daten vorliegt [Kram92, May82, Gre84, Sca77, Cin75, Ser72, Gren91/2], die in die NEA Datenbank aufgenommen sind [Grenthe]. Mit Bezug auf diese kompilierte Datenbasis wird die Ion-Ion-Wechselwirkung nach dem Pitzermodell parametrisiert und ein Satz thermodynamischer Komplexierungskonstanten bei einer Ionenstärke $I=0$ abgeleitet. Unter der Annahme des analogen Verhaltens von Pu(VI) und U(VI) in wäßrigen Systemen, werden die Pitzer-Parameter des U(VI)-Carbonatsystems zur Berechnung der Löslichkeit von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ als Funktion der CO_3^{2-} - und NaClO_4 -Konzentration benutzt, und die Ergebnisse mit den Literaturangaben verglichen.

12.2 Experimentelles

$(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ werden wie in Kap. 11.2 sowie [Pash93] beschrieben hergestellt und charakterisiert. Entsprechend dem in Kap. 11.2 beschriebenen Aufbau werden die Löslichkeitsexperimente bei verschiedenen pH-Werten zwischen pH = 3.5 - 8, in 0.1 M NaClO_4 , bei $22 \pm 2^\circ\text{C}$ und unter 1 bzw. 100% CO_2 -Atmosphäre durchgeführt. Bei den Experimenten mit Pu(VI) wird die Gleichgewichtskonzentration von PuO_2^{2+} für jeden eingestellten pH-Wert mittels Absorptionsspektroskopie bei $\lambda = 830.4$ nm ($\epsilon = 525 \pm 5$ L/(mol·cm)) bestimmt. Zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit wurde bei den U(VI)-Ansätzen die Uranyl-Gleichgewichtskonzentration unter Verwendung des Indikators Arsenazo-III absorptionsspektroskopisch bestimmt ($\epsilon_{650\text{nm}}(\text{U(VI)-Arsenazo-III-Komplex}) = 54000$ L/(mol·cm), [Bora70]).

12.3 Ergebnisse und Diskussion

12.3.1 Charakterisierung der Festkörperphasen und der Lösungen

Die Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen, IR- und UV/VIS-spektroskopischen Charakterisierung des $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ werden in [Pash93, Kap. 11] ausführlich diskutiert.

Das unter Normalatmosphäre (an Luft) aufgenommene UV/VIS-Spektrum einer Pu(VI)-haltigen, wäßrigen 0.1 M NaClO_4 -Lösung bei pH = 9 ist identisch mit dem in der Literatur für $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ angegebenen Absorptionsspektrum [Web83]. Hieraus ergibt sich die Dominanz der Pu(VI)-Carbonatospezies unter Normalatmosphäre und höheren pH-Werten, so daß auch bei erhöhten CO_2 -Partialdrücken mit der dominierenden Präsenz der Pu(VI)-Carbonatospezies in den wäßrigen Lösungen zu rechnen ist.

12.3.2 Komplexbildungskonstanten der Carbonatkomplexe

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen mit Pu(VI) und U(VI) sind in den Tabellen 12.1 - 12.3 aufgeführt und in Abb. 12.1 sowie Abb. 12.2 als Funktion der Carbonatkonzentration grafisch dargestellt. Basierend auf den für $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ bestimmten Löslichkeitsprodukten [Kap. 11, Pash93] werden die Komplexbildungskonstanten der Carbonatkomplexe durch die nachstehend aufgeführten Gleichungen und basierend auf Konzentrationseinheiten berechnet. Dabei werden

nur mononukleare Pu(VI)- und U(VI)-Spezies berücksichtigt. Zwar wird in der Literatur die Existenz trinuklearer Carbonatospezies (z.B. $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$) diskutiert [Gren86b, Gre84]. Im Falle von U(VI) ist die entsprechende trinukleare Carbonatospezies allerdings erst bei $[\text{CO}_3^{2-}] \geq 10^{-5}$ mol/L und $[\text{UO}_2^{2+}] \geq 10^{-3}$ mol/L von Bedeutung. Diese experimentellen Voraussetzungen sind bei den hier vorgestellten Untersuchungen jedoch nicht gegeben, so daß hier die Bildung trinuklearer Spezies vernachlässigt werden kann.

$$[\text{M(VI)}]_{\text{total}} = K_{\text{sp}}(\text{MO}_2\text{CO}_3)_s \cdot \left\{ [\text{CO}_3^{2-}]^{-1} + \beta_{11} + \beta_{12}[\text{CO}_3^{2-}] + \beta_{13}[\text{CO}_3^{2-}]^2 \right\} \quad (\text{Gl. 12.1})$$

mit

$$K_{\text{sp}} = [\text{MO}_2^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{und} \quad \beta_{1n} = \frac{[\text{MO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-2)-}]}{[\text{MO}_2^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]^n}$$

Die Carbonatkonzentration in 0.1 M NaClO_4 Lösung wird nach Gl. 12.2 berechnet (siehe Kap. 11, [Pash93], [Fan96]).

$$\log[\text{CO}_3^{2-}] = -17.55 + \log(p_{\text{CO}_2}) + 2\text{pH} \quad (\text{Gl. 12.2})$$

Durch Anpassung von Gl. 12.1 an die experimentell, in Abhängigkeit von der Carbonatkonzentration bestimmten Actinylkonzentrationen werden die nachstehend aufgeführten Komplexbildungskonstanten numerisch bestimmt.

$$\begin{array}{ll} \log\beta_{11}(\text{UO}_2\text{CO}_3) & = 8.93 \pm 0.05 & \log\beta_{11}(\text{PuO}_2\text{CO}_3) & = 8.7 \pm 0.3 \\ \log\beta_{12}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}) & = 15.3 \pm 0.2 & \log\beta_{12}(\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}) & = 14.1 \pm 0.5 \\ \log\beta_{13}(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}) & = 21.0 \pm 0.3 & \log\beta_{13}(\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}) & = 17.8 \pm 0.2 \end{array}$$

Die durch die Anpassung erhaltenen Kurvenzüge sind zusammen mit den experimentellen Daten in Abb. 12.1 und 12.2 dargestellt.

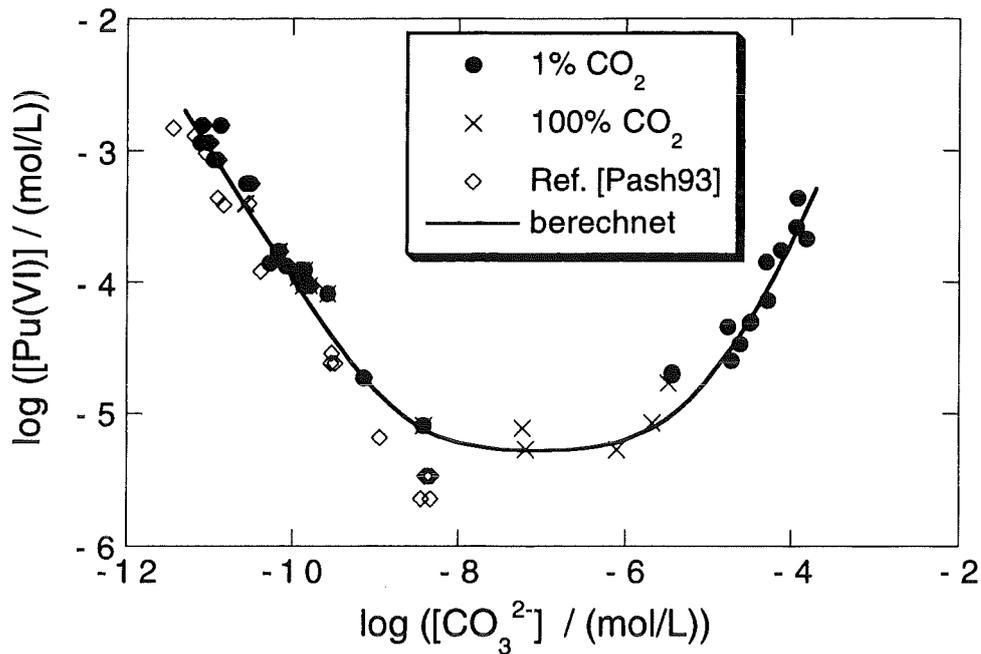


Abb. 12.1: Löslichkeit von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_5$ in 0.1 M NaClO_4 bei 22°C , als Funktion der Carbonatkonzentration (experimentelle Resultate unter 1% u. 100% CO_2 -Atmosphäre (s. Tab. 12.1 u. 12.2), sowie der Daten aus [Pash93]).

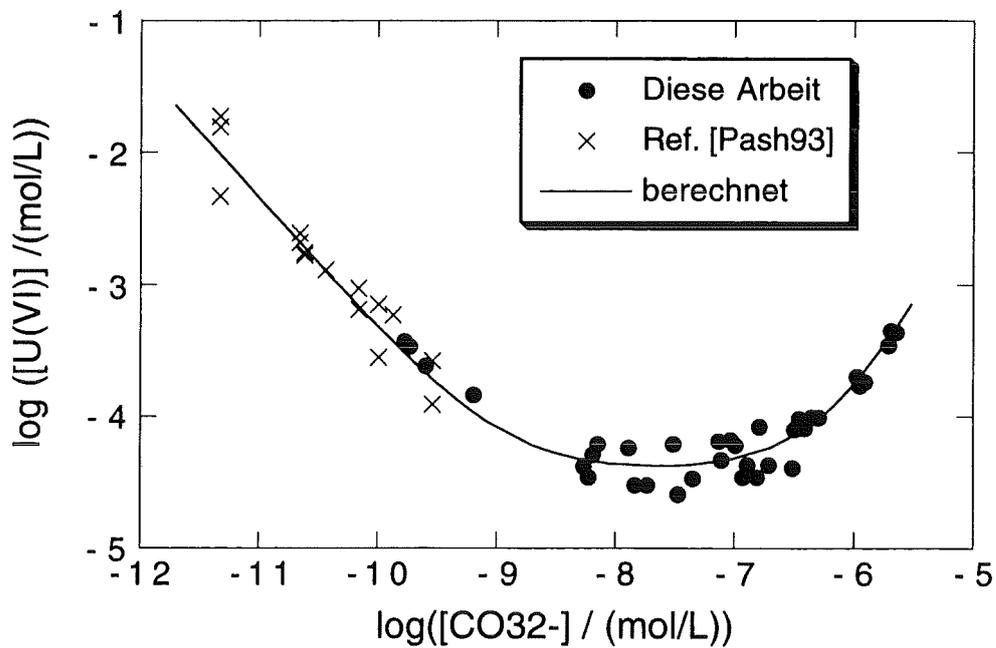


Abb. 12.2: Löslichkeit von $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_5$ in 0.1 M NaClO_4 bei 22°C , als Funktion der Carbonatkonzentration (experimentelle Resultate unter 100% CO_2 -Atmosphäre (s. Tab. 12.3), sowie der Daten aus [Pash93]).

Tab. 12.1 Experimentelle Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchung von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ in 0.1 M NaClO_4 , bei 22°C und unter 1% CO_2 Atmosphäre.

pH	$\log([\text{CO}_3^{2-}] / (\text{mol/L}))$	$\log([\text{PuO}_2^{2+}] / (\text{mol/L}))$	pH	$\log([\text{CO}_3^{2-}] / (\text{mol/L}))$	$\log([\text{PuO}_2^{2+}] / (\text{mol/L}))$
4.22	-11.12	-2.94	4.99	-9.58	-4.09
4.23	-11.10	-2.81	5.21	-9.14	-4.73
4.27	-11.02	-2.94	5.57	-8.42	-5.09
4.30	-10.96	-3.07	5.57	-8.42	-5.09
4.32	-10.92	-3.07	7.06	-5.44	-4.69
4.34	-10.88	-2.81	7.06	-5.44	-4.71
4.50	-10.56	-3.25	7.40	-4.76	-4.34
4.52	-10.52	-3.25	7.42	-4.72	-4.60
4.64	-10.28	-3.86	7.47	-4.62	-4.47
4.69	-10.18	-3.77	7.53	-4.5	-4.31
4.70	-10.16	-3.77	7.54	-4.48	-4.30
4.74	-10.08	-3.88	7.63	-4.3	-3.85
4.81	-9.94	-3.97	7.64	-4.28	-4.14
4.83	-9.90	-3.91	7.72	-4.12	-3.76
4.84	-9.88	-4.03	7.81	-3.94	-3.58
4.85	-9.86	-3.91	7.82	-3.92	-3.36
4.88	-9.80	-4.03	7.87	-3.82	-3.67

Tab. 12.2 Experimentelle Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchung von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ in 0.1 M NaClO_4 , bei 22°C und unter 100% CO_2 Atmosphäre.

pH	$\log([\text{CO}_3^{2-}] / (\text{mol/L}))$	$\log([\text{PuO}_2^{2+}] / (\text{mol/L}))$
3.49	-10.58	-3.40
3.50	-10.56	-3.40
3.69	-10.18	-3.77
3.70	-10.16	-3.77
3.81	-9.94	-3.97
3.83	-9.90	-3.91
3.84	-9.88	-4.03
3.85	-9.86	-3.91
3.88	-9.80	-4.03
3.99	-9.58	-4.09
4.57	-8.42	-5.09
4.57	-8.42	-5.09
5.16	-7.24	-5.11
5.18	-7.20	-5.27
5.73	-6.10	-5.27
5.94	-5.68	-5.07
6.04	-5.48	-4.77

Tab. 12.3 Experimentelle Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchung von $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ in 0.1 M NaClO_4 , bei 22°C und unter 100% CO_2 Atmosphäre.

pH	$\log([\text{CO}_3^{2-}] / (\text{mol/L}))$	$\log([\text{UO}_2^{2+}] / (\text{mol/L}))$	pH	$\log([\text{CO}_3^{2-}] / (\text{mol/L}))$	$\log([\text{UO}_2^{2+}] / (\text{mol/L}))$
3.89	-9.77	-3.43	5.31	-6.93	-4.46
3.91	-9.73	-3.47	5.33	-6.89	-4.37
3.98	-9.59	-3.62	5.37	-6.81	-4.46
4.18	-9.19	-3.84	5.38	-6.79	-4.08
4.64	-8.27	-4.38	5.42	-6.71	-4.37
4.66	-8.23	-4.46	5.52	-6.51	-4.39
4.68	-8.19	-4.29	5.53	-6.49	-4.10
4.7	-8.15	-4.21	5.55	-6.45	-4.02
4.83	-7.89	-4.24	5.57	-6.41	-4.09
4.86	-7.83	-4.52	5.60	-6.35	-4.01
4.91	-7.73	-4.52	5.63	-6.29	-4.01
5.02	-7.51	-4.21	5.79	-5.97	-3.70
5.04	-7.47	-4.59	5.80	-5.95	-3.77
5.10	-7.35	-4.47	5.82	-5.91	-3.74
5.21	-7.13	-4.19	5.92	-5.71	-3.46
5.22	-7.11	-4.33	5.93	-5.69	-3.35
5.26	-7.03	-4.18	5.95	-5.65	-3.36
5.28	-6.99	-4.22			

Zum Vergleich sind in Tabelle 12.4 u. 12.5 die in dieser Arbeit für Pu(VI) und U(VI) bestimmten Bildungskonstanten, β_{1n} , den in der Literatur aufgeführten Werten gegenübergestellt.

In 0.1 M NaClO_4 Lösung findet sich für das Pu(VI)-Carbonatsystem in der Literatur nur eine Wertangabe zur Bildungskonstante β_{12} [Sull82]. Dieser Literaturwert weicht um eine Größenordnung von dem in dieser Arbeit bestimmten Wert ab, was aber aufgrund der für den Wert aus dieser Arbeit bestimmten Standardabweichung nicht signifikant ist. Für Pu(VI) in 3 M NaClO_4 Lösung findet sich in der Literatur zwar eine Wertangabe zu β_{11} bis β_{13} [Rob87], jedoch können diese Werte aufgrund der stark unterschiedlichen Ionenstärken nicht direkt mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit verglichen werden.

Demgegenüber sind für das U(VI)-Carbonatsystem in 0.1 M NaClO_4 Lösung mehr Literaturdaten verfügbar [Kram92, May82, Pash93, Gre84, Gren91/2, Sca77, Cin75, Mei93]. Wie eine Vergleich dieser Daten mit den Resultaten aus dieser Arbeit ergibt, ist die Übereinstimmung zufriedenstellend.

Tab. 12.4 Löslichkeitsprodukt von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ und Bildungskonstanten der mononuklearen Pu(VI)-Carbonatkomplexe.

Medium	$\log K_{sp}$	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{12}$	$\log \beta_{13}$	Literatur
0.1 M NaClO ₄		8.7±0.3	14.1±0.5	17.8±0.2	Diese Arbeit
0.1 M NaClO ₄	-14.0±0.1				[Pash93]
0.1 M NaClO ₄			13.1		[Sull82]
1 M (NH ₄) ₂ CO ₃	-12.8				[Gel62]
3 M NaClO ₄	-13.5±0.3	8.6±0.3	13.6±0.7	18.2±0.4	[Rob87]

Tab. 12.5 Löslichkeitsprodukt von $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ und Bildungskonstanten der mononuklearen U(VI)-Carbonatkomplexe.

Medium	$\log K_{sp}$	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{12}$	$\log \beta_{13}$	Literatur
0.03		9.44	16.7		[Ser72]
0.1 M NaClO ₄		8.93±0.05	15.3±0.2	21.0±0.3	Diese Arbeit
0.1 M NaClO ₄	-13.35±0.02				[Pash93]
0.1 M NaClO ₄	-14.18±0.03	9.23±0.04	15.38±0.17	21.86±0.05	[Mei93]
0.1 M NaClO ₄	-13.29	8.70	16.33	23.92	[Kram92]
0.1 M NaClO ₄			16.15	21.80	[May82]
0.5 M NaClO ₄	-13.31	8.39	15.56	21.76	[Gre84]
0.5 M NaClO ₄		8.54	14.93	22.30	[Gren91/2]
3 M NaClO ₄	-13.94	8.89	16.2	22.61	[Gre84]
0.1 M Na ₂ CO ₃			16.22	21.54	[Sca77, Cin75]

12.3.3 Berechnungen nach dem Pitzer-Modell

Die Löslichkeiten von $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ und $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ hängen von den in den Gleichungen 12.3 und 12.4 angegebenen, thermodynamischen Größen ab.

$$\log(K^\circ_{\text{sp}}((\text{MO}_2\text{CO}_3)_s)) = \gamma_{\text{MO}_2^{2+}} \cdot m_{\text{MO}_2^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (\text{Gl. 12.3})$$

$$\log(\beta^\circ_{1n}(\text{MO}_2(\text{CO}_3)_n^{2-2n})) = \frac{\gamma_{\text{MO}_2(\text{CO}_3)_n^{2-2n}} \cdot m_{\text{MO}_2(\text{CO}_3)_n^{2-2n}}}{\gamma_{\text{MO}_2^{2+}} \cdot m_{\text{MO}_2^{2+}} \cdot (\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}})^n} \quad (\text{Gl. 12.4})$$

mit :

- n : 1 - 3
- K°_{sp} : Löslichkeitsprodukt bei unendlicher Verdünnung
- β°_{1n} : Bildungskonstante der Spezies $\text{MO}_2(\text{CO}_3)_n^{2-2n}$ bei unendlicher Verdünnung
- γ_i : Aktivitätskoeffizient der Spezies i
- m_i : Molalität der Spezies i (in Mol pro kg Lösung)

Mit Ausnahme von Na^+ und ClO_4^- weisen alle chemischen Spezies in den Lösungen so geringe Konzentrationen auf, daß sie als Spurenbestandteile betrachtet werden können. Demzufolge sind die Aktivitätskoeffizienten dieser Spezies nicht mehr voneinander, sondern nur noch von der NaClO_4 -Molalität abhängig. Mit Nutzung der in der NEA-Datenbasis enthaltenen, compilierten Daten aus [Grenthe] wird zur Berechnung der in Gl. 12.3 u. 12.4 aufgeführten Aktivitätskoeffizienten das Ionen-Wechselwirkungsmodell nach Pitzer [Pit91] eingesetzt. Eine ausführlichere Beschreibung und Diskussion der Vorgehensweise findet sich in der erschienenen Publikation [Pash97], so daß hier nur die für unendliche Verdünnung (Ionenstärke = 0) berechneten, bzw. aus der Datenbasis entnommenen Werte für K°_{sp} und β_{1n} in Tabelle 12.6 aufgeführt sind.

Tab. 12.6: Löslichkeitsprodukt und Komplexbildungskonstanten der U(VI)- und Pu(VI)-Carbonatospezies bei unendlicher Verdünnung und T = 25°C.

M	$\log(K^\circ_{\text{sp}}(\text{MO}_2\text{CO}_3)_s)$	$\log\beta^\circ_{11}$	$\log\beta^\circ_{12}$	$\log\beta^\circ_{13}$
U(VI)	-14.47	9.68	16.94	21.3
Pu(VI)	-14.85	9.56	15.0	17.53

13 Löslichkeit von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ in 0.1 M NaClO_4 -Lösungen unter Normalatmosphäre (Luft)

13.1 Einleitung

Das sechswertige Uran stellt unter Normalbedingungen nicht nur die stabilste Oxidationsstufe von Uran, sondern auch das stabilste Actinyl(VI)-Ion dar.

In der Literatur findet man eine Reihe von Untersuchungen zur Hydrolyse und Carbonatkomplexierung von U(VI). Eine übersichtliche Zusammenstellung der vorhandenen Literaturdaten findet man in [Grenthe] bzw. [Fuge92]. Es ist bemerkenswert, daß im Gegensatz zur Anzahl der U(VI)-Carbonato-Spezies, die sich auf drei mono- und eine polynukleare U(VI)-Spezies beschränkt, eine Vielzahl von mono- bzw. polynuklearen U(VI)-Hydrolysespezies in der Literatur zu finden ist. Gemäß den in der Literatur zu findenden Angaben, führt die Hydrolyse von U(VI) immer zur Bildung von polynuklearen Hydrolysespezies, wohingegen die polynukleare U(VI)-Carbonatospezies $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$ nur bei relativ hohen U(VI)-Konzentrationen ($[\text{U(VI)}]_t > 0.001 \text{ mol/L}$) gebildet wird.

Zur Verifizierung der Literaturdaten, aber auch wegen der optimalen Eignung des UO_2^{2+} -Ions als Referenzsystem für die AnO_2^{2+} -Ionen, wurde das Löslichkeitsverhalten von U(VI) in 0.1 M NaClO_4 -Lösungen, unter Normalatmosphäre in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 22 °C untersucht. Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen wurden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Löslichkeitsuntersuchungen aus der Untersättigung (d.h. durch Kontaktieren der Lösung mit frisch hergestelltem, festem $\text{UO}_2(\text{OH})_2$) durchgeführt. Im Rahmen dieses Berichts werden Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Wechselwirkung von UO_2^{2+} -Ionen mit den Liganden OH^- und CO_3^{2-} dargestellt und diskutiert.

13.2 Experimentelles

Die U(VI)-Stammlösung wurde stets frisch aus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Der $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ -Festkörper wurde hergestellt, indem eine UO_2^{2+} -Lösung bei pH 3 und Raumtemperatur eingeeengt wurde und dabei $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ als gelber, amorpher Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde von der Lösung abgetrennt, gewaschen,

getrocknet und spektroskopisch mittels UV, IR, und Röntgenbeugung charakterisiert. Der so charakterisierte Festkörper wurde direkt für die Löslichkeitsuntersuchungen eingesetzt.

Die Messungen zur U(VI)-Hydrolyse fanden unter Normalatmosphäre bei 22 ± 1 °C statt. Für die Untersuchungen wurde der $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ -Festkörper mit wässrigen, 0.1 M NaClO_4 -Lösungen bei verschiedenen pH-Werten versetzt. Bei Erreichen der Gleichgewichtseinstellung zwischen fester und flüssiger Phase wurden Proben der Lösung analysiert. Nach einem bzw. drei Tagen wurde der pH-Wert mittels einer kombinierten Glaselektrode (Typ Ross der Fa. Orion) gemessen und die Urankonzentration nach Umsetzung des Urans mit Arsenazo(III) [Bora70] mittels UV/VIS-Absorptionsspektroskopie (Cary 5, Fa. Varian) bzw. mittels ICP-OES bestimmt. Der Extinktionskoeffizient für den U(VI)-Arsenazo(III)-Komplex wurde im Rahmen dieser Arbeit zu 61000 ± 1500 L/(mol·cm) bestimmt.

13.3 Ergebnisse und Diskussion

13.3.1 Charakterisierung des $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ -Festkörpers

Der unter Normalatmosphäre (Luft) gebildete $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ -Festkörper wird mittels IR-, UV/VIS-Spektroskopie und Röntgenbeugungsanalyse charakterisiert. Die Daten aus der physikalischen Analyse des gebildeten $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ -Festkörpers werden mit den Daten eines UO_2CO_3 -Festkörpers sowie mit verfügbaren Literaturdaten des festen $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ verglichen.

Abb. 13.1 zeigt das IR-Spektrum des $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ - und UO_2CO_3 -Festkörpers. Erwartungsgemäß sind im Spektrum von $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$ die charakteristischen Carbonat-Schwingungsbanden bei 1506 und 1434 cm^{-1} zu erkennen. Diese Banden fehlen im Spektrum des $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ -Festkörpers. Im Spektrum von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ sind zwei intensive Banden bei 3437 cm^{-1} und 897 cm^{-1} , die der OH^- -Streckschwingung bzw. der asymmetrischen Streckschwingung von UO_2^{2+} zugeordnet werden können.

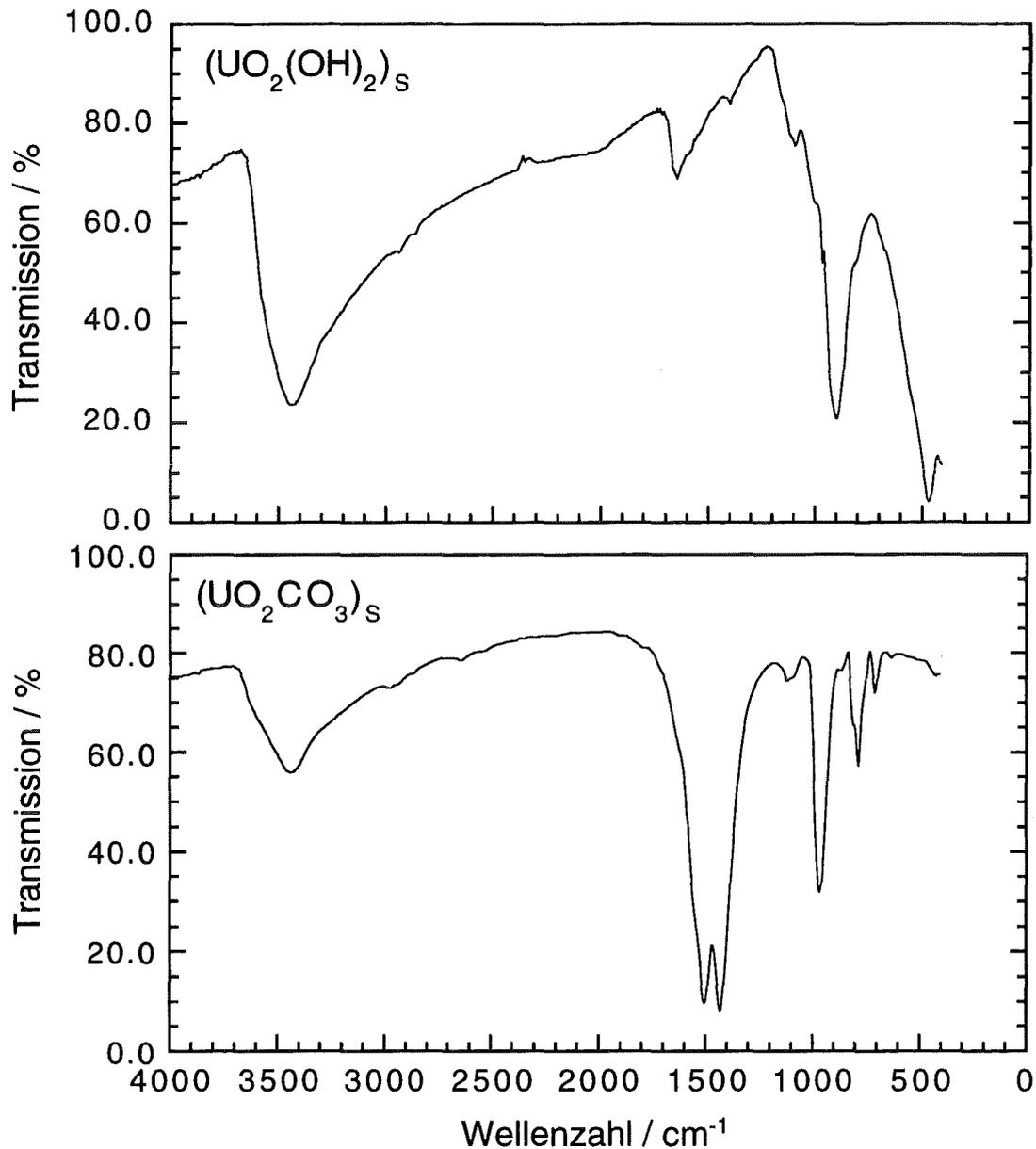


Abb. 13.1: IR-Spektren (KBr-Presslinge) von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ und $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$

Im UV/VIS-Spektrum von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ (Abb. 13.2), ist im Gegensatz zum Spektrum von $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$, das ein für das UO_2^{2+} -Ion sehr charakteristisches Absorptionsbandenmuster zwischen 380 und 470 nm zeigt, lediglich eine schwache, breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 350 nm zu finden.

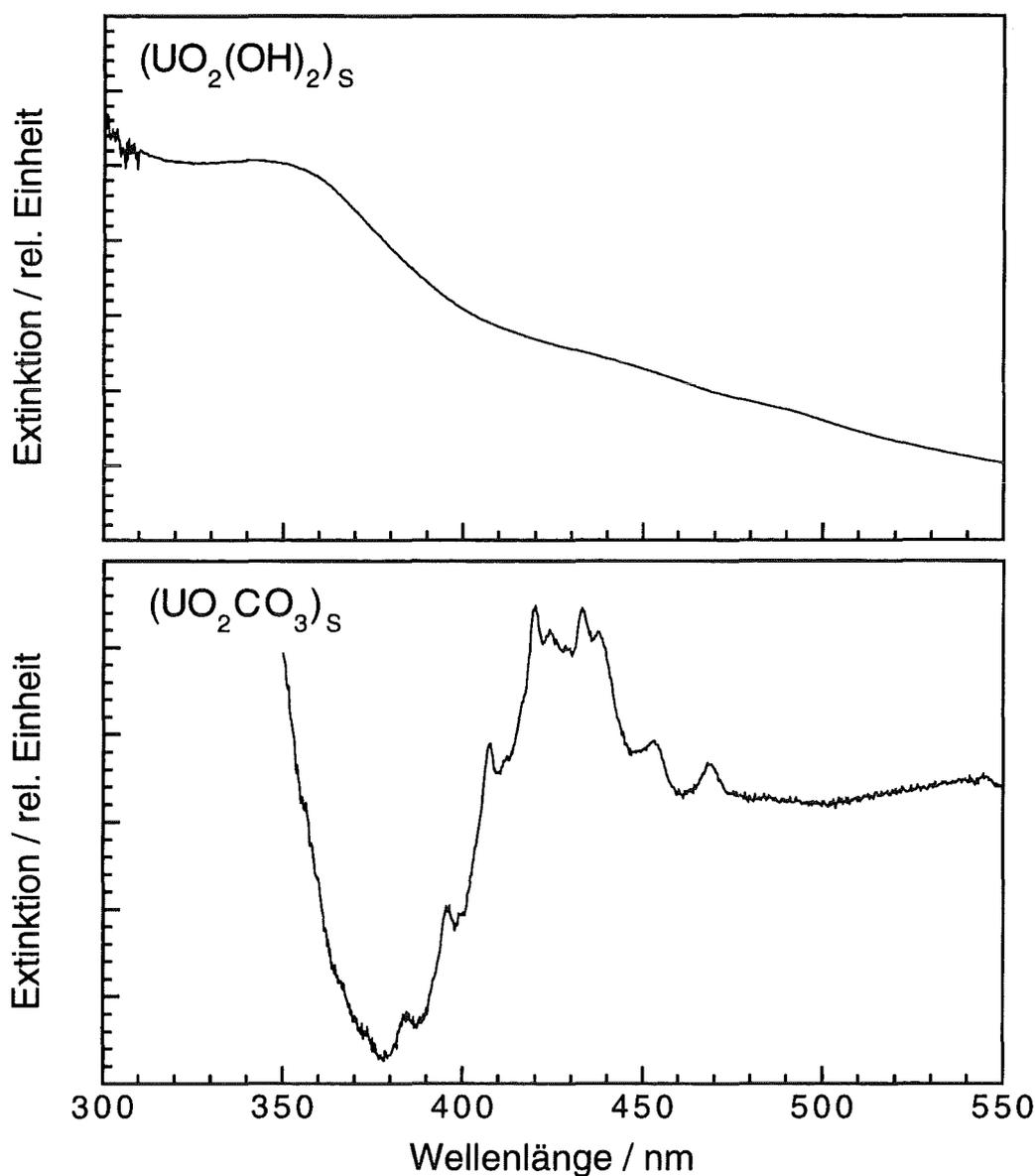


Abb. 13.2: UV/VIS-Absorptionsspektren von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ und $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$

Die Daten aus der Röntgenbeugung und den Literaturdaten von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ sind in Tab. 13.2 zusammengestellt. Die eigenen Daten stimmen mit den Literaturdaten aus [Kram92] nur teilweise überein. Dies ist jedoch darauf zurückzuführen, daß das $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ auf dem hier beschrifteten Darstellungswege nicht mikrokristallin, sondern amorph anfällt.

Tab. 13. 2: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchung des eingesetzten $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ -Festkörpers mit den in [Kram92] aufgeführten Resultaten.

Irel./%	$d\text{UO}_2(\text{OH})_2$	Irel./ % [Kram92]	$d\text{UO}_2(\text{OH})_2$ [Kram92]
40	7.478	99	7.316
17	6.708	59	3.681
7	6.119	77	3.583
7	3.512	42	3.504
100	3.174	100	3.223
50	3.109	50	3.167
4	3.031		
7	2.550	46	2.565
4	2.417	11	2.084
9	2.292	33	2.040
26	2.028	33	2.008
11	1.947	27	1.965
9	1.874		
9	1.755		

Da die Konzentration von $\text{UO}_2^{2+}_{\text{aq}}$ in der wäßrigen Lösung über den gesamten pH-Bereich vom Löslichkeitslimitierenden Festkörper bestimmt wird ist die Kenntnis über das Löslichkeitsprodukt von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ von grundlegender Bedeutung für die Berechnung der entsprechenden U(VI)-Löslichkeit unter den gegebenen Bedingungen.

Das Löslichkeitsprodukt, K_{sp} , ist dabei definiert als:

$$\log K_{\text{sp}} = [\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (\text{Gl. 13.1})$$

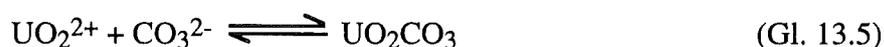
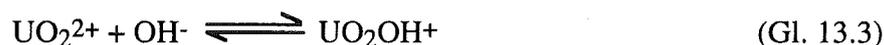
$$\log([\text{OH}^-]) = \log K_w + \log \gamma_{\pm} + \text{pH} \quad (\text{Gl. 13.2})$$

Wenn die Konzentrationen von UO_2^{2+} bzw. OH^- bekannt sind, kann $\log K'_{\text{sp}}$ nach Gl.13.1 berechnet werden. Während $[\text{OH}^-]$ aus dem pH einfach nach Gl.13.2 berechnet wird, kann $[\text{UO}_2^{2+}]$ im sauren pH-Bereich ($\text{pH} < 4$) gleich der U(VI)-Gesamtkonzentration gesetzt und mittels UV/VIS-Absorptionsspektroskopie oder ICP-AES

bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde $\log K_{sp}((\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s)$ durch Anpassung einer berechneten Löslichkeitskurve an die experimentelle Meßwerten zu -21.7 ± 0.3 bestimmt. Dieser Wert stimmt mit den von A. Sandino und J. Bruno [Sand92] bzw. von A.K. Babko und V.S. Kodenskaya [Bab60] für $\log K_{sp}((\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s)$ ermittelten Wert von -21.4 ± 0.3 bzw. -21.7 sehr gut überein.

13.3.2 Untersuchungen zur Löslichkeit von U(VI) in 0.1 M NaClO_4 unter Normalatmosphäre

Unter Normalatmosphäre wird die Löslichkeit von U(VI) in 0.1 M NaClO_4 -Lösungen durch die Hydrolyse und die Carbonatkomplexierung bestimmt. In Gln.13.3-13.7 sind die Reaktionsgleichungen dargestellt, die die Bildung der Hydrolyse- bzw. Carbonat-Spezies beschreiben, wenn keine mehrkernigen U(VI)-Spezies vorliegen.



Die Uran-Gesamtkonzentration in Lösung ist dann gleich der Summe der Konzentrationen der einzelnen Lösungsspezies. Es gilt:

$$[\text{U(VI)}]_t = [\text{UO}_2^{2+}] + [\text{UO}_2\text{OH}^+] + [\text{UO}_2(\text{OH})_2] + [\text{UO}_2(\text{OH})_3]^- + [\text{UO}_2\text{CO}_3] + [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}] + [\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}] \quad (\text{Gl. 13.8})$$

bzw.

$$[\text{U(VI)}]_t = [\text{UO}_2^{2+}] + \beta_{110} [\text{UO}_2^{2+}][\text{OH}^-] + \beta_{120} [\text{UO}_2^{2+}][\text{OH}^-]^2 + \beta_{130} [\text{UO}_2^{2+}][\text{OH}^-]^3 + \beta_{101} [\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] + \beta_{102} [\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2 + \beta_{103} [\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^3 \quad (\text{Gl. 13.9})$$

Ersetzt man $[\text{OH}^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ und $[\text{UO}_2^{2+}]$ durch die in Gln. 13.10 - 13.12 angegebenen Ausdrücke

$$[\text{OH}^-] = K_w \gamma_{\pm} 10^{\text{pH}} \quad (\text{Gl. 13.10})$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K^* p_{\text{CO}_2} 10^{(2-\text{pH})} \quad (\text{Gl. 13.11})$$

$$[\text{UO}_2^{2+}] = K_{\text{sp}} / (K_w \gamma_{\pm} 10^{\text{pH}})^2 \quad (\text{Gl. 13.12})$$

und formt Gl. 13.9 entsprechend um, so erhält man

$$\begin{aligned} [\text{U(VI)}]_t = & K_{\text{sp}} / (K_w \gamma_{\pm} 10^{\text{pH}})^2 + \beta_{110} K_{\text{sp}} / (K_w \gamma_{\pm} 10^{\text{pH}}) + \beta_{120} K_{\text{sp}} + \\ & \beta_{130} K_{\text{sp}} K_w \gamma_{\pm} 10^{\text{pH}} + \beta_{101} K_{\text{sp}} K^* p_{\text{CO}_2} / (K_w \gamma_{\pm})^2 + \\ & \beta_{102} K_{\text{sp}} (K^* p_{\text{CO}_2} 10^{\text{pH}})^2 / (K_w \gamma_{\pm})^2 + \\ & \beta_{103} K_{\text{sp}} (K^* p_{\text{CO}_2})^3 (10^{2\text{pH}})^2 / (K_w \gamma_{\pm})^2 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 13.13})$$

Dabei beträgt das Löslichkeitsprodukt von $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$: $\log K_{\text{sp}} = -21.7$, das reale Ionenprodukt von Wasser: $\log K_w = -13.78$ [Bae76], der Aktivitätskoeffizient des Leitelektrolyten $\gamma_{\pm} = 0.775$ [Mark69] und die zusammengesetzte Konstante $\log K^* = -17.65$ [Pash93]. Aus Gl. 13.13 erkennt man, daß die U(VI)-Gesamtkonzentration bei konstantem CO_2 -Partialdruck über der Lösung, p_{CO_2} , und konstanter Ionenstärke als Funktion des pH-Wertes beschrieben werden kann.

In Tab. 13.3 sind die experimentell in 0.1 M NaClO_4 bestimmten U(VI)-Löslichkeiten, $[\text{U(VI)}]_t$, aufgeführt und in Abb. 13.3 gegen den pH-Wert aufgetragen. In Abb. 13.3 sind zusätzlich die entsprechend Gl. 13.13 an die experimentellen Punkte angefittete Kurve (durchgezogene Linie) und die ohne Berücksichtigung von Carbonatospezies berechnete Löslichkeitskurve (punktierter Kurvenzug) eingetragen. Aus Abb. 13.3 erkennt man, daß die berechnete und die experimentell bestimmte Löslichkeit sehr gut übereinstimmen. Dies weist darauf hin, daß in dem untersuchten System (untersättigte Lösung) mononukleare U(VI)-Spezies das Löslichkeitsverhalten von U(VI) bestimmen. Die aus der Kurvenanpassung bestimmten Stabilitätskonstanten der einzelnen U(VI)-Spezies sind in Tab. 13.4, zusammen mit dem experimentell bestimmten Löslichkeitsprodukt $K_{\text{sp}}((\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s)$ in Form ihrer logarithmischen Werte aufgeführt. Wie ein Vergleich ergibt, stimmen die in Tab. 13.4 aufgeführten Daten mit den verfügbaren Literaturdaten für U(VI) bzw. dem homologen Pu(VI) gut überein [Kap. 12, Pash97, Grenthe, Fuge92].

Tab. 13.3: Experimentell bestimmte pH-Abhängigkeit der Löslichkeiten von $\text{UO}_2(\text{OH})_2(s)$ in 0.1 M NaClO_4 unter Normalatmosphäre.

pH	$\log[\text{U(VI)}]_t$	pH	$\log[\text{U(VI)}]_t$
4.45	-2.89	6.64	-5.92
4.79	-3.42	6.74	-6.03
4.84	-3.30	7.25	-6.00
4.90	-3.85	7.36	-6.03
5.01	-3.84	7.45	-5.71
5.05	-3.71	7.48	-5.63
5.33	-4.33	7.74	-5.43
5.46	-4.26	7.98	-4.90
5.53	-4.37	8.10	-3.99
5.57	-4.91	8.20	-4.24
5.73	-4.83	8.20	-4.17
5.98	-5.31	8.43	-3.27
6.13	-5.64	8.43	-3.31
6.32	-5.85	8.48	-3.30
6.50	-5.51	8.62	-3.43
6.59	-5.62		

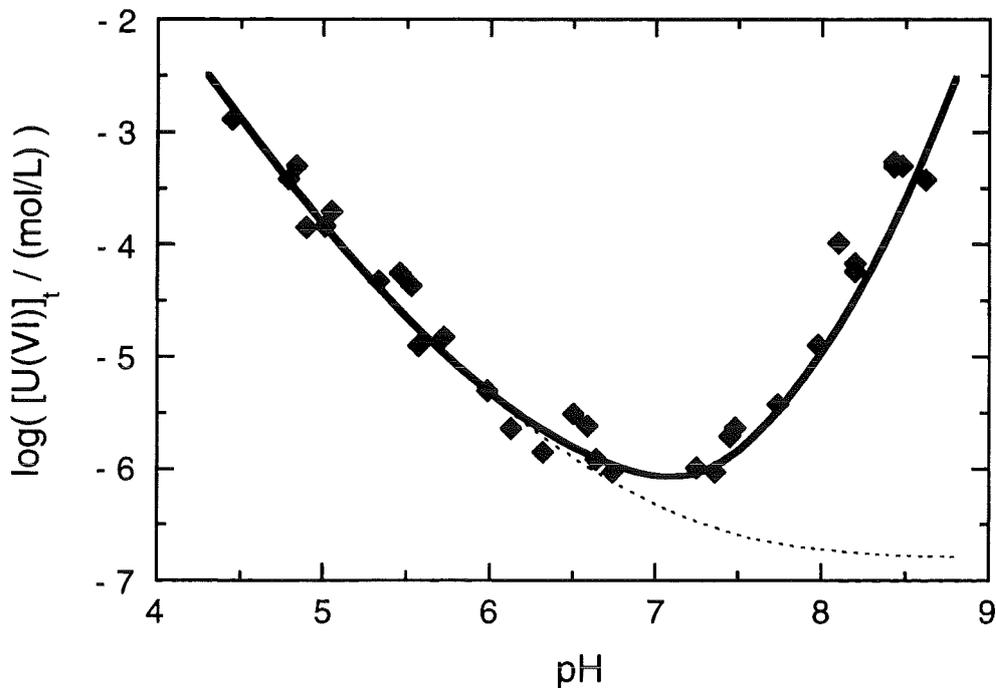


Abb. 13.3: $(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$ -Löslichkeit in 0.1 M NaClO_4 bei 22°C unter Normalatmosphäre (0.03% CO_2) in Abhängigkeit vom pH-Wert; \blacklozenge : Meßpunkte, ----: gefittete Löslichkeitskurve, - - - : berechnete Löslichkeitskurve ohne Berücksichtigung von Carbonatospezies.

Tab. 13.4: Stabilitätskonstanten der U(VI)-hydroxo- und -carbonato-Spezies, sowie des Löslichkeitsproduktes des $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ -Festkörpers in 0.1 M NaClO_4 unter Normalatmosphäre bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Spezies	$\log K_{sp}$	$\log \beta$
$(\text{UO}_2(\text{OH})_2)_s$	-21.7 ± 0.3	
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$		8.3 ± 0.2
$\text{UO}_2(\text{OH})_2$		14.9 ± 0.3
UO_2CO_3		8.5 ± 0.3
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$		15.1 ± 0.3
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$		19.5 ± 0.1

In Abb. 13.4 ist die anhand der aus dieser Arbeit ermittelten Komplexbildungskonstanten berechnete Speziesverteilung von U(VI) in 0.1 M NaClO_4 graphisch dargestellt. Daraus ist zu erkennen, daß im untersuchten System sowohl die Hydrolyse- als auch die Carbonatospezies von U(VI) eine wichtige Rolle spielen. Dabei sind die Hydrolyseprodukte im sauren und die Carbonatkomplexe im alkalischen pH-Bereich die dominierenden U(VI)-Spezies.

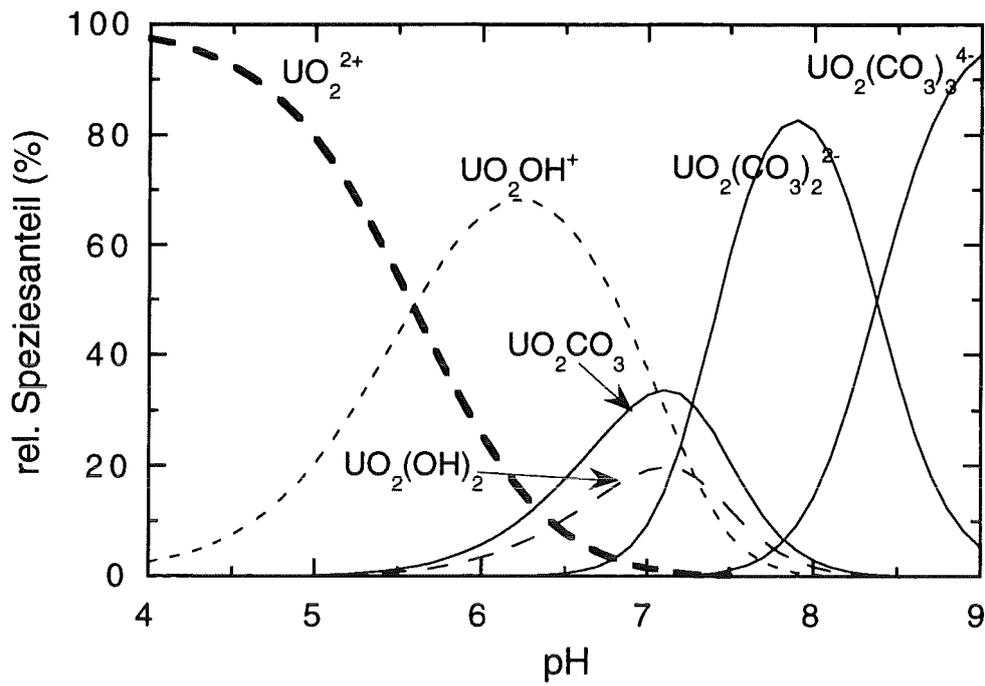


Abb. 13.4: Relative Verteilung der U(VI)-Spezies in 0.1 M NaClO_4 unter Normalatmosphäre.

14 Spektroskopische Untersuchung der Hydrolyse von PuO_2^{2+} in wäßriger Lösung

14.1 Einleitung

Die Hydrolyse des PuO_2^{2+} -Aquoions ist für die Bestimmung der Löslichkeit und des Migrationsverhaltens von "Plutonium" in natürlichen, wäßrigen Systemen von Bedeutung. In der Literatur findet sich eine relativ große Zahl an Arbeiten zur Hydrolyse von Pu(VI) [Lier85, Lie87, Mus73, Oka91, Oka93, Cass72, Koro73, Pash93/2, Sched71, Sched75, Kra56, Per65, Kra49, Mos62, Krev59, Schmid83, Madic84]. Die thermodynamischen Daten aus diesen Arbeiten sind in Tab. 14.1 zusammengestellt. Wie Tab. 14.1 zu entnehmen ist, weisen die Literaturwerte zum Teil relativ große Schwankungsbreiten auf. Daneben spiegeln die Angaben in Tab. 14.1 eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der zu erwartenden polynuklearen Hydrolysespezies wieder, deren prinzipielle Bildung jedoch generell anerkannt ist. In Gegenwart polynuklearer Spezies ist aber eine genaue Bestimmung der Bildungskonstanten der mononuklearen Spezies sehr schwierig, da diese unter den experimentellen Bedingungen mit wesentlich geringeren Gehalten als die polynuklearen Spezies in den Lösungen vorliegen. Aus diesem Grund ist es nicht verwunderlich, daß in der Literatur die Werte für $\log(\beta_{11})$ zwischen 7.7 [Schmid83] und 10.45 [Krev59] variieren und die Angaben zur Stöchiometrie der vorliegenden Hydrolysespezies unterschiedlich sind [Mos62, Sched71, Cass72, Mus73, Oka93, Madic84, Lie87, Oka91, Pash93/2].

Obwohl die Bildung polynuklearer Spezies das Löslichkeitsverhalten von sechswertigem Plutonium in pH-neutralen wäßrigen Lösungen zu bestimmen scheint, gibt es doch einige Hinweise darauf, daß diese Spezies, die bei der Zugabe von Lauge zu sauren Pu(VI)-Lösungen gebildet werden, nur metastabil sind [Pash93/2, Pash92]. Aufgrund der Bedeutung mononuklearer Hydroxospezies für die Modellierung wurde die vorliegende experimentelle Untersuchung bei ausreichend geringen Pu(VI)-Konzentrationen durchgeführt, um die Bildung polynuklearer Spezies vernachlässigen zu können. Hierfür wurde das gut charakterisierte $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ [Kap. 11, Pash93] als feste Phase eingesetzt, das eine geeignete Löslichkeit im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich aufweist um die Absorptionsspektroskopie als Analysenmethode einzusetzen. Das aus dem Carbonat freigesetzte CO_2 wird bei den Experimenten durch Einleiten von Argon entfernt. Mittels radiometrischer Bestimmungen (LSC) und Absorptionsspektro-

Tab. 14.1 : Literaturdaten zur Hydrolyse von Pu(VI)

Medium	lgK _{sp} (PuO ₂ (OH) ₂) _s	lgβ ₁₁	lgβ ₁₂	lgβ ₁₃	lgβ ₂₂	lgβ ₂₃	lgβ ₂₅	lgβ ₃₅	lgβ ₄₇	Lit.
0.1 M NaClO ₄	-23.0	8.3	14.9	16.9	22.0	-	-	56.3	-	[Lier85]
	-24.05	9.93	16.31	20.26	-	30.8	-	-	-	[Mus73]
	-	8.58	-	-	-	-	-	-	-	[Oka91]
	-	-	-	-	20.26	-	-	-	-	[Oka93]
1.0 M NaClO ₄	-	7.83	-	-	19.09	-	-	46.8	-	[Cass72]
	-	8.69	17.62	-	-	-	-	-	-	[Pash93/2]
3.0 M NaClO ₄	-	-	-	-	20.19	-	-	-	-	[Sched71]
	-	-	-	-	20.17	-	-	-	70	[Sched75]
NaClO ₄	-22.74	-	-	-	-	-	-	-	-	[Per65]
1 M HClO ₄	-20.5	8.09	16.18	20.28	-	-	-	-	-	[Kra56]
NH ₄ ClO ₄	-22.74	10.37	18.88	23.12	-	23.5	37.3	-	-	[Mos62]
0.01 M NaNO ₃	-	10.67	20.61	-	-	-	-	-	-	[Krev59]

skopischer Speziation werden die Hydrolysegleichgewichtsreaktionen interpretiert und die Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Die Resultate dieser Arbeit sind neben der Aufführung in diesem Bericht in [Pash95] publiziert.

14.2 Experimentelles

Die Experimente werden mit ^{242}Pu mit einer relativ hohen Isotopenreinheit (99.9%) durchgeführt. Als Pu(VI)-Ausgangsverbindung wird $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ als feste Phase eingesetzt, das entsprechend Kap. 11.2 und [Pash93] dargestellt und charakterisiert worden ist (s.a. [Pash95]). Innerhalb eines pH-Bereiches von $\text{pH} = 4.5 - 9$ wird das Hydrolyseverhalten von Pu(VI) in 0.1 M NaClO_4 -Lösungen bei 22°C unter Argonatmosphäre untersucht. Die Pu(VI) Gesamtkonzentration in den Lösungen wird mittels LSC und die PuO_2^{2+} - sowie PuO_2OH^+ -Konzentrationen werden mittels Absorptionsspektroskopie bestimmt. Die hierfür im Rahmen dieser Arbeit bestimmten molaren Extinktionskoeffizienten betragen: $\epsilon_{830.4\text{nm}}(\text{PuO}_2^{2+}) = 525 \pm 5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ und $\epsilon_{841\text{nm}}(\text{PuO}_2\text{OH}^+) = 130 \pm 10 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$.

14.3 Ergebnisse und Diskussion

14.3.1 Umwandlung des PuO_2CO_3 -Festkörpers und Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von $(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s$

Die spektroskopische Untersuchung der Hydrolyse von PuO_2^{2+} in 0.1 M NaClO_4 bei verschiedenen pH-Werten unter Argonatmosphäre und in Anwesenheit von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ durchgeführt. Beginnend mit $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ als Ausgangsverbindung, wird im Laufe der Experimente eine Umwandlung der festen Phase beobachtet.

In Abb. 14.1 ist die experimentell bestimmte Löslichkeit (ausgefüllte Quadrate) von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ in 0.1 M NaClO_4 unter Normalatmosphäre (Luft, 0.03% CO_2) und zum Vergleich die berechnete Löslichkeitskurve (strichlierte Kurve) dargestellt. Die ausgefüllten Kreise in Abb. 14.1 entsprechen den mittels Absorptionsspektroskopie bestimmten PuO_2^{2+} -Konzentrationen. Abb. 4.1 zeigt, daß selbst bei einem CO_2 -Partialdruck von $10^{-3.5}$ atm und insbesondere bei $\text{pH} < 7$ der $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ Festkörper instabil ist und eine Phasenumwandlung zu vermutlich $(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s$ stattfindet, da sich bei kleinen CO_2 -

Partialdruck das chemische Gleichgewicht entsprechend Gl. 14.1 nach rechts verschiebt.

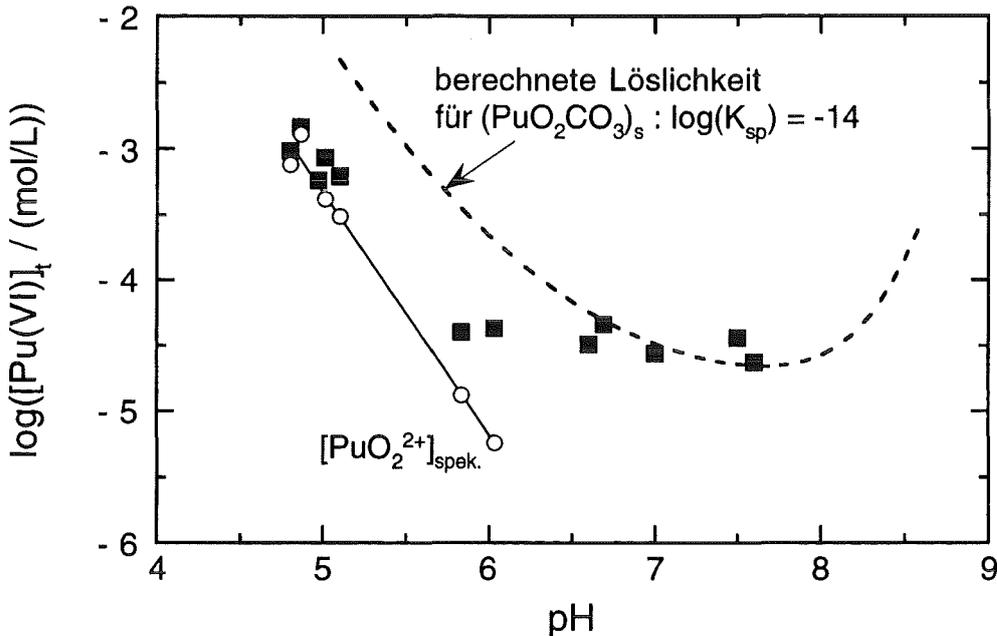
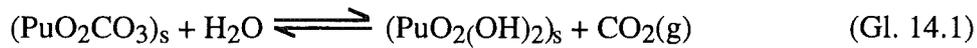


Abb. 14.1: Löslichkeit der anfänglich aus PuO_2CO_3 bestehenden festen Phase in 0.1 M NaClO_4 unter Normalatmosphäre bei 22°C (■); Konzentration von PuO_2^{2+} , bestimmt mittels Absorptionsspektroskopie (o); Berechnete Löslichkeitskurve für $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ (----), mit $\log(K_{sp}) = -14$ [Pash93], $\log\beta_{11} = 8.7$ für PuO_2CO_3 , $\log\beta_{12} = 14.1$ für $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\log\beta_{13} = 17.8$ für $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ in 0.1 M NaClO_4 [Rob87].

Die Bildung einer gemischten Hydroxocarbonatphase, z.B. $\text{NaPuO}_2(\text{OH})\text{CO}_3$, wäre eine mögliche Alternative. Aufgrund der Geradensteigung von -2 in dem $\log([\text{PuO}_2^{2+}])/\text{pH}$ -Diagramm kann dies jedoch ausgeschlossen werden, so daß relativ sicher von der Umwandlung von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ zu $(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s$ ausgegangen werden kann, wie bereits in [Pash93] diskutiert ist. Dieser Befund steht im Einklang mit der analogen Phasenumwandlung von $(\text{UO}_2\text{CO}_3)_s$, die in [Grenthe] diskutiert wird. Im U(VI)-System findet die Phasenumwandlung bei CO_2 -Partialdrücken unter $10^{-2.5}$ atm statt, was in guter Übereinstimmung mit den direkten Messungen von Sergejeva u. Mitarbeitern [Ser72] steht ($\log(K_p) = -2.22$).

Aus den in Abb. 14.1 eingetragenen und in Tab. 14.1 aufgeführten PuO_2^{2+} -Konzentrationen kann das Löslichkeitsprodukt von $(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s$, K_{sp} , nach Gleichung 14.2 zu $\log(K_{sp}((\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s)) = 21.1 \pm 0.1$ berechnet werden.

$$\log(K_{sp}((\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s)) = \log([\text{PuO}_2^{2+}]) + 2 \log([\text{OH}^-]) \quad (\text{Gl. 14.2})$$

Tab. 14. 1: Experimentelle Daten zur Pu(VI)-Löslichkeit in 0.1 M NaClO_4 bei 22°C an Luft; Bei Einsatz von $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ als Pu(VI)-Ausgangsverbindung.

pH	$\log([\text{OH}^-] / (\text{mol/L}))$	$\log([\text{Pu(VI)}]_t / (\text{mol/L}))$	$\log([\text{PuO}_2^{2+}] / (\text{mol/L}))$	$\log(K_{sp}(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s / (\text{mol/L}))$
4.80	-9.09	-3.02	-3.12	-21.3
4.86	-9.03	-2.84	-2.89	-21.0
5.01	-8.88	-3.07	-3.38	-21.1
5.10	-8.79	-3.21	-3.51	-21.1
5.83	-8.06	-4.40	-4.88	-21.0
6.03	-7.86	-4.37	-5.24	-21.1

Mittelwert : -21.1 ± 0.1

Aus dem Löslichkeitsprodukt für $(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s$ und $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ [Pash93, Kap. 11] und den Bildungsenergien von $\text{CO}_2(\text{g})$, CO_3^{2-} , OH^- und H_2O kann der CO_2 -Gleichgewichtspartialdruck im Hinblick auf Gl. 14.1 zu $10^{-3.6}$ atm berechnet werden. Dieser Wert ist konsistent mit der experimentellen Beobachtung, daß $(\text{PuO}_2(\text{OH})_2)_s$ die stabile Phase unter Normalatmosphäre und $\text{pH} < 7$ ist (siehe Abb. 14.1).

14.3.2 Untersuchung der Lösungsspezies

Die Untersuchung der Hydrolyse in 0.1 M NaClO_4 -Lösungen unter Argonatmosphäre wird mittels der Absorptionsspektroskopie durchgeführt. Die spektroskopischen Resultate werden nicht durch die Zusammensetzung des Bodenkörpers beeinflusst. Im untersuchten pH-Bereich ($4.5 < \text{pH} < 9.0$) werden bei der geringen CO_3^{2-} -Konzentration ($[\text{CO}_3^{2-}] < 2 \cdot 10^{-8}$ mol/L) nur die mononuklearen Pu(VI)-Spezies PuO_2^{2+} , PuO_2OH^+ und $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ beobachtet. Die Konzentration von PuO_2^{2+} kann direkt und

ohne Überlappung mit den Absorptionsbanden der anderen Pu(VI)-Komplexspezies anhand der charakteristischen Absorption bei 830.4 nm bestimmt werden. Die OH^- -Konzentration wird aus den pH-Messungen berechnet.

In Abbildung 14.2 sind die Absorptionsspektren von 0.1 M NaClO_4 -Lösungen, die mit dem Pu(VI)-Festkörper bei 22°C im Gleichgewicht stehen, bei verschiedenen, ausgewählten pH-Werten dargestellt. Neben dem Absorptionspeak bei 830.4 nm, der dem PuO_2^{2+} -Aquoion zugeordnet ist, kann deutlich eine Absorptionsbande bei 841 nm erkannt werden. Erwartungsgemäß nimmt die Intensität der Absorption bei 841 nm mit

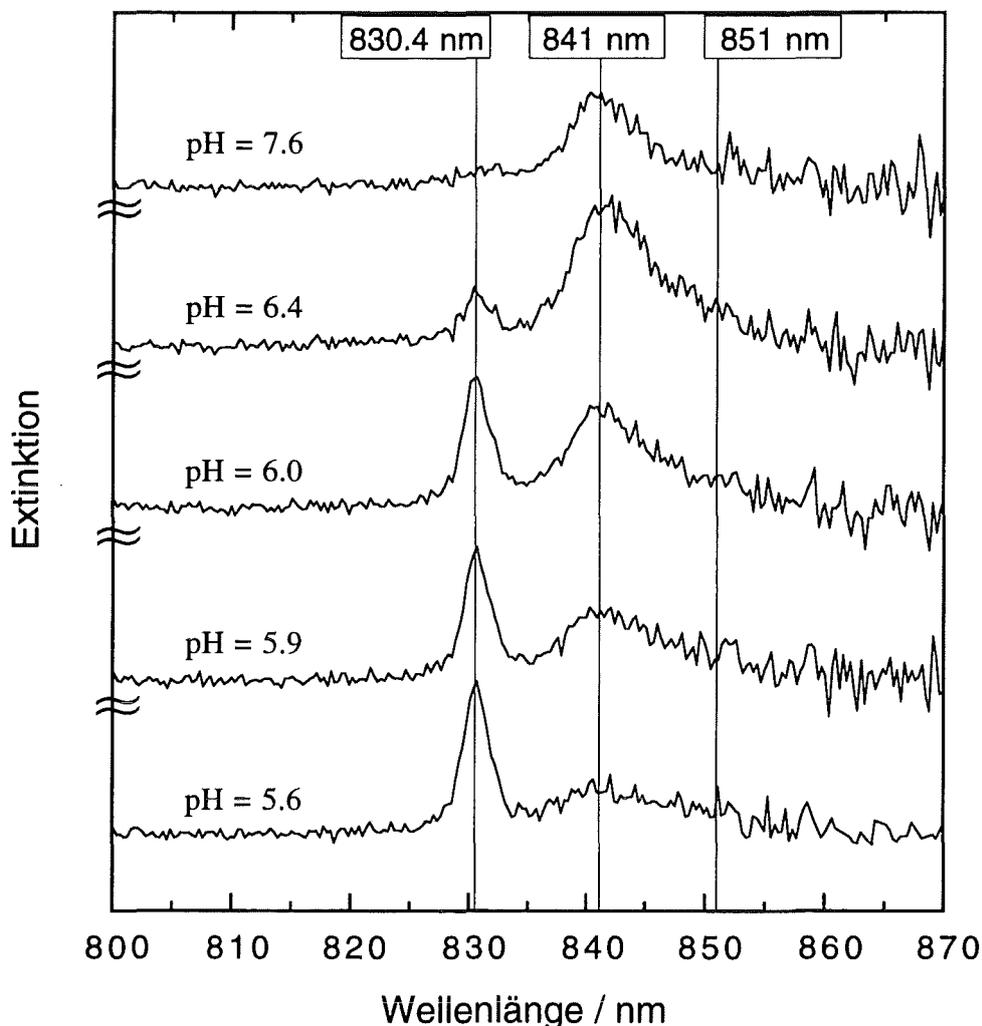


Abb. 14.2: Absorptionsspektren der Lösungsspezies PuO_2^{2+} (830.4 nm) und PuO_2OH^+ (841 nm) in 0.1 M NaClO_4 -Lösungen unter Ar-Atmosphäre. Die Lösungen stehen in Kontakt mit einem anfänglich aus $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ bestehenden Festkörper.

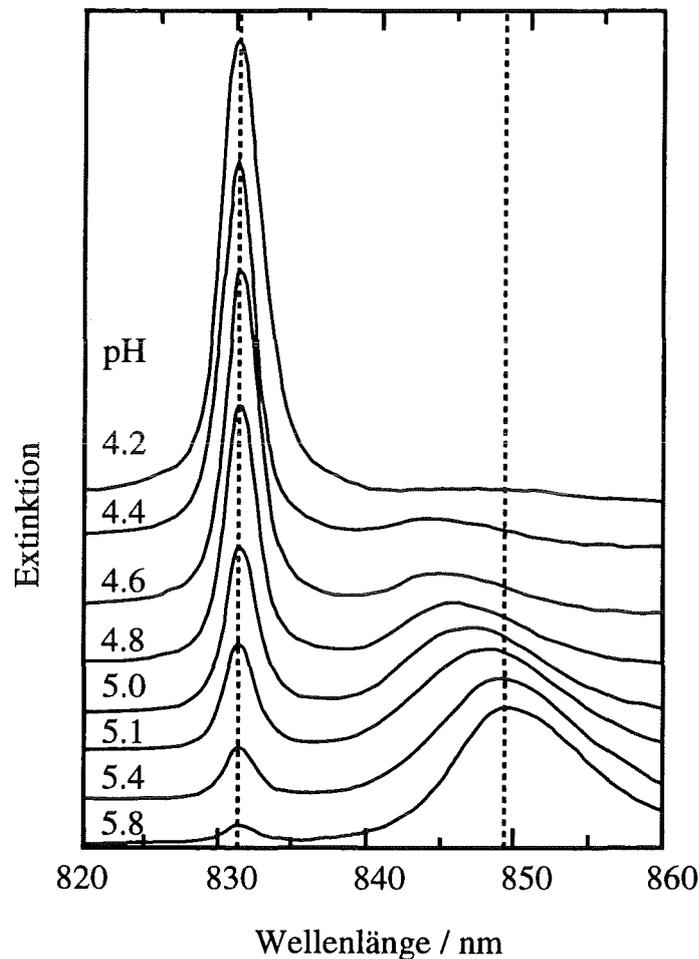
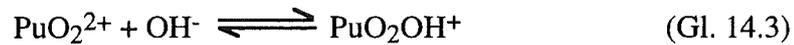


Abb. 14.3: Absorptionsspektren von Pu(VI) in 0.1 M NaClO_4 unter Ar-Atmosphäre bei verschiedenen, durch Addition von NaOH-Lsg. zu einer sauren Pu(VI)-Lösung eingestellten pH-Werten; Ar-Atmosphäre.

steigendem pH-Wert bis $\text{pH} = 7.6$ zu, die Intensität des PuO_2^{2+} -Absorptionssignals hingegen deutlich ab. Es ist erwähnenswert darauf hinzuweisen, daß hierbei nur eine einzelne zusätzliche Absorption zu beobachten ist, die unabhängig vom pH-Wert ein Absorptionsmaximum bei 841 nm aufweist. In anderen Experimenten mit übersättigten Lösungen (infolge Addition von NaOH zu sauren Pu(VI)-Lösungen) zeigen die Spektren bei ähnlichen absorptionsspektroskopischen Untersuchungen neben dem PuO_2^{2+} -Peak eine breite Absorptionsbande zwischen 840 u. 860 nm, deren Maximum mit zunehmendem pH-Wert zu höheren Wellenlängen verschoben wird (s. Abb. 14.3). Dieses Verhalten wird der Bildung polynuklearer Pu(VI)-Spezies zugeschrieben [Kra49, Mus73, Madic84].

Da die Bildung polynuklearer Spezies bei geringen Pu(VI)-Konzentrationen - wie in die in den vorliegenden Untersuchungen gegeben ist - nicht zu erwarten ist, ist die Beobachtung der Absorptionsbande bei 841 nm mit der Bildung der ersten Hydrolysespezies, entsprechend Gleichung 14.3, korreliert.



Basierend auf den Gleichungen 14.4 - 14.7 kann die erste Hydrolysekonstanten berechnet werden.

$$\beta_{11} = \frac{[\text{PuO}_2\text{OH}^+]}{[\text{PuO}_2^{2+}][\text{OH}^-]} \quad (\text{Gl. 14.4})$$

==>

$$\log\left(\frac{[\text{PuO}_2\text{OH}^+]}{[\text{PuO}_2^{2+}]}\right) = \log(\beta_{11}) + \log([\text{OH}^-]) \quad (\text{Gl. 14.5})$$

$$\log([\text{OH}^-]) = \log(K_w) + \text{pH} + \log(\gamma_{\pm}) \quad (\text{Gl. 14.6})$$

$$\log\left(\frac{[\text{PuO}_2\text{OH}^+]}{[\text{PuO}_2^{2+}]}\right) = \log(\beta_{11} \cdot K_w \cdot \gamma_{\pm}) + \text{pH} \quad (\text{Gl. 14.7})$$

Dabei steht K_w für die Protolysekonstante des Wassers ($\log(K_w) = -13.78$, [Fisch64]) und γ_{\pm} für den mittleren Aktivitätskoeffizienten in 0.1 M NaClO₄ Lösungen ($\gamma_{\pm} = 0.78$, [Har58, Jon47]). Mit Gleichung 14.7 wird eine lineare Korrelation mit der Steigung 1 zwischen $\log([\text{PuO}_2\text{OH}^+] / [\text{PuO}_2^{2+}])$ und dem pH-Wert indiziert. Die Stabilitätskonstante der ersten Hydrolysespezies (β_{11}) kann dabei aus $\log(\beta_{11} \cdot K_w \cdot \gamma_{\pm})$ berechnet werden.

Die Korrelation der experimentellen Daten, die in Tab. 14.2 zusammengefaßt sind, ist in Abb. 14.4 dargestellt. Experimentell wird die PuO₂²⁺-Konzentration mittels Absorptionsspektroskopie direkt bestimmt, wohingegen die PuO₂OH⁺-Konzentration als Differenz aus der mittels Flüssigszintillationsspektrometrie und spektroskopischen Messungen bestimmten Pu(VI)-Gesamtkonzentration und der PuO₂²⁺-Konzentration berechnet wird. Die rechnerisch entsprechend Gl. 14.7 ermittelte Geradensteigung beträgt $m = 1.03 \pm 0.05$. Dieser Wert liegt nahe bei 1 und bestätigt, daß PuO₂OH⁺ mit

der Absorptionsbande bei 841 nm das dominierende Hydrolyseprodukt in neutralen Lösungen darstellt. Der nach Gl. 14.7 berechnete Wert für $\log(\beta_{11})$ beträgt

$$\log(\beta_{11}) = 8.10 \pm 0.05.$$

Tab. 14. 2: Experimentelle Daten der PuO_2^{2+} -Hydrolyseuntersuchung in 0.1 M NaClO_4 Lösung bei 22°C unter Ar-Atmosphäre, im pH-Bereich zwischen pH = 4.6 - 7.7.

pH	$\log([\text{OH}^-] / (\text{mol/L}))$	$\log([\text{PuO}_2^{2+}] / (\text{mol/L}))$	$\log([\text{PuO}_2(\text{OH})^+] / (\text{mol/L}))$	$\log(\beta_{11} / (\text{L/mol}))$
4.65	-9.24	-4.07	-5.21	8.10
4.74	-9.15	-4.50	-5.64	8.01
5.28	-8.61	-3.92	-4.46	8.07
5.39	-8.51	-4.07	-4.67	7.90
5.60	-8.29	-4.20	-4.62	7.87
5.62	-8.27	-4.59	-4.72	8.14
5.66	-8.23	-4.11	-4.24	8.10
5.74	-8.15	-4.07	-4.13	8.09
5.75	-8.14	-4.62	-4.81	7.95
5.97	-7.92	-4.65	-4.51	8.06
5.97	-7.92	-4.67	-4.34	8.25
6.03	-7.86	-4.75	-4.30	8.31
6.21	-7.68	-5.28	-4.81	8.15
6.38	-7.51	-4.94	-4.28	8.17
6.38	-7.51	-5.09	-4.29	8.32
6.67	-7.22	-5.57	-4.43	8.35
7.48	-6.42	-5.81	-4.32	7.91
7.58	-6.31	-6.11	-4.50	7.92
7.63	-6.26	-6.24	-4.28	8.22
			Mittelwert :	8.10±0.15

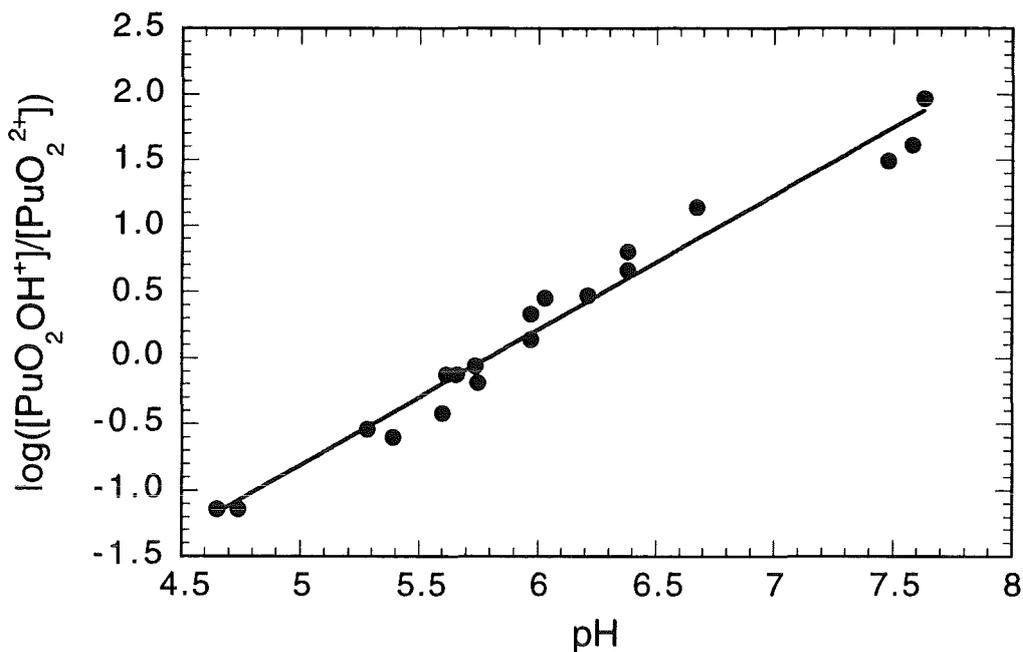
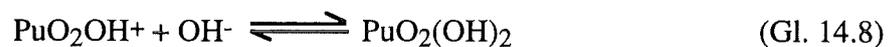


Abb. 14.4: Lineare Korrelation der Bildung von PuO_2OH^+ und dem pH-Wert: Steigung $m = 1.03 \pm 0.05$.

In Abb. 14.5 sind Absorptionsspektren von 0.1 M NaClO_4 -Lösungen gezeigt, die bei $\text{pH} > 7.5$ im Gleichgewicht mit dem Pu(VI) -Festkörper stehen. Wie anhand der Spektren in Abb. 14.5 zu sehen ist, verschwindet die Absorptionsbande des PuO_2OH^+ bei 841 nm mit steigendem pH-Wert und bei 851 nm ist eine neue Absorptionsbande zu erkennen. Da zu erwarten ist, daß $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ unter den experimentellen Bedingungen eine dominierend Spezies ist, kann die Absorptionsbande bei 851 nm dieser Spezies zugeordnet werden. Gleichung 14.8 beschreibt die Bildung von $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ aus PuO_2OH^+ ,



wobei die Gleichgewichtskonstante K_{12} durch Gl. 14.9 bzw. Gl. 14.10 bestimmt ist.

$$K_{12} = \frac{[\text{PuO}_2(\text{OH})_2]}{[\text{PuO}_2\text{OH}^+][\text{OH}^-]} \quad (\text{Gl. 14.9})$$

$$\log\left(\frac{[\text{PuO}_2(\text{OH})_2]}{[\text{PuO}_2\text{OH}^+]}\right) = \log(K_{12}) + \log(\text{OH}^-) \quad (\text{Gl. 14.10})$$

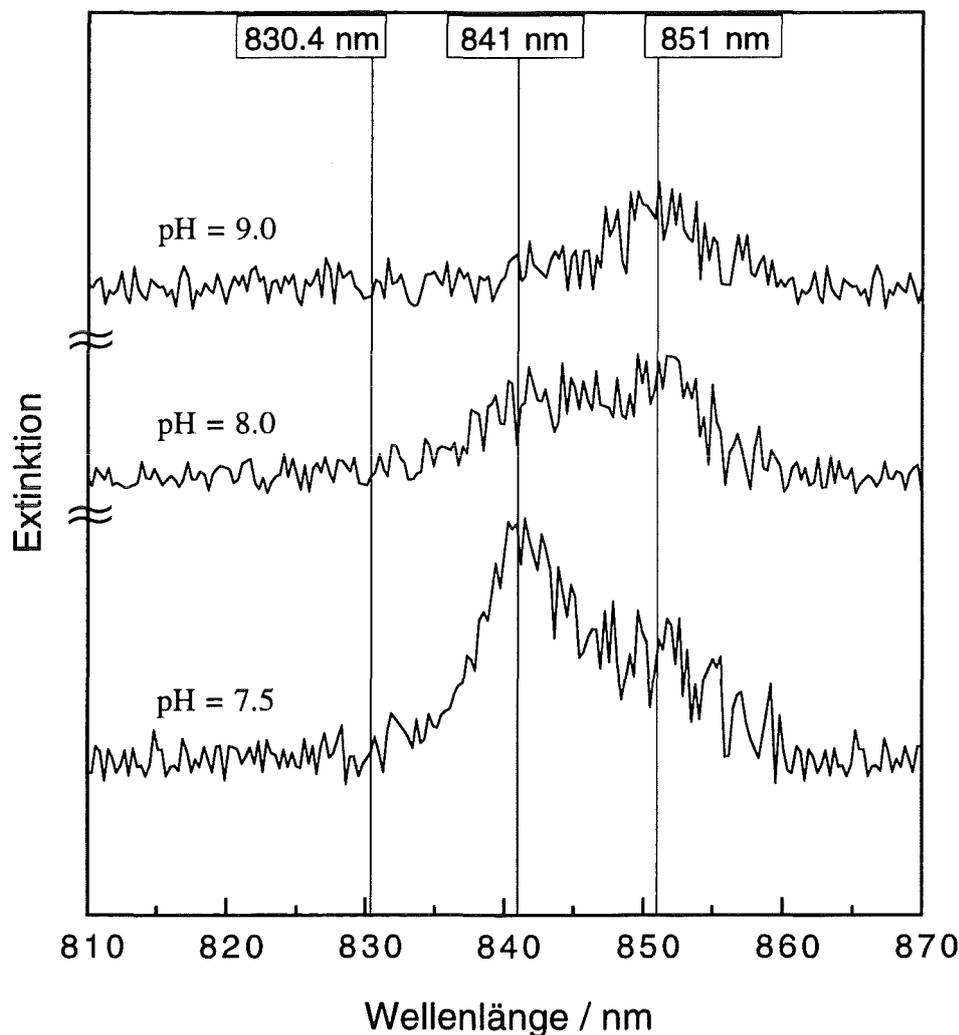


Abb. 14.5: Absorptionsspektren der Lösungsspezies PuO_2OH^+ (841 nm) und $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ (851 nm) in 0.1 M NaClO_4 -Lösungen unter Ar-Atmosphäre. Die Lösungen stehen in Kontakt mit einem anfänglich aus $(\text{PuO}_2\text{CO}_3)_s$ bestehenden Festkörper.

Entsprechend Gleichung 14.10 liegt eine lineare Korrelation zwischen $\log([\text{PuO}_2(\text{OH})_2] / [\text{PuO}_2\text{OH}^+])$ und $\log([\text{OH}^-])$ mit einer Steigung von 1 vor. Das Verhältnis $[\text{PuO}_2(\text{OH})_2] / [\text{PuO}_2\text{OH}^+]$ kann aus den Spektren mittels Peakentfaltung berechnet werden. Eine Korrelation der in Tab. 14.3 zusammengefaßten Daten ist in Abb. 14.6 grafisch dargestellt. Die hieraus bestimmte Geradensteigung m und der Wert von $\log(K_{12})$ sind nachstehend aufgeführt.

$$m = 1.06 \pm 0.11$$

$$\log(K_{12}) = 6.15 \pm 0.10$$

Tab. 14.3: Experimentelle Daten der PuO_2^{2+} -Hydrolyseuntersuchung in 0.1 M NaClO_4 Lösung bei 22°C unter Ar-Atmosphäre, im pH-Bereich zwischen pH = 7.0 - 8.25.

pH	$\log([\text{OH}^-] / (\text{mol/L}))$	$\log([\text{PuO}_2(\text{OH})_2] / [\text{PuO}_2(\text{OH})^+])$	$\log(K_{12} / (\text{L/mol}))$
7.01	-6.88	-0.677	6.20
7.44	-6.45	-0.302	6.15
7.48	6.42	-0.401	6.02
7.91	-5.98	0.075	6.06
8.03	-5.86	0.301	6.16
8.25	-5.64	0.669	6.31

Mittelwert : 6.15 ± 0.10

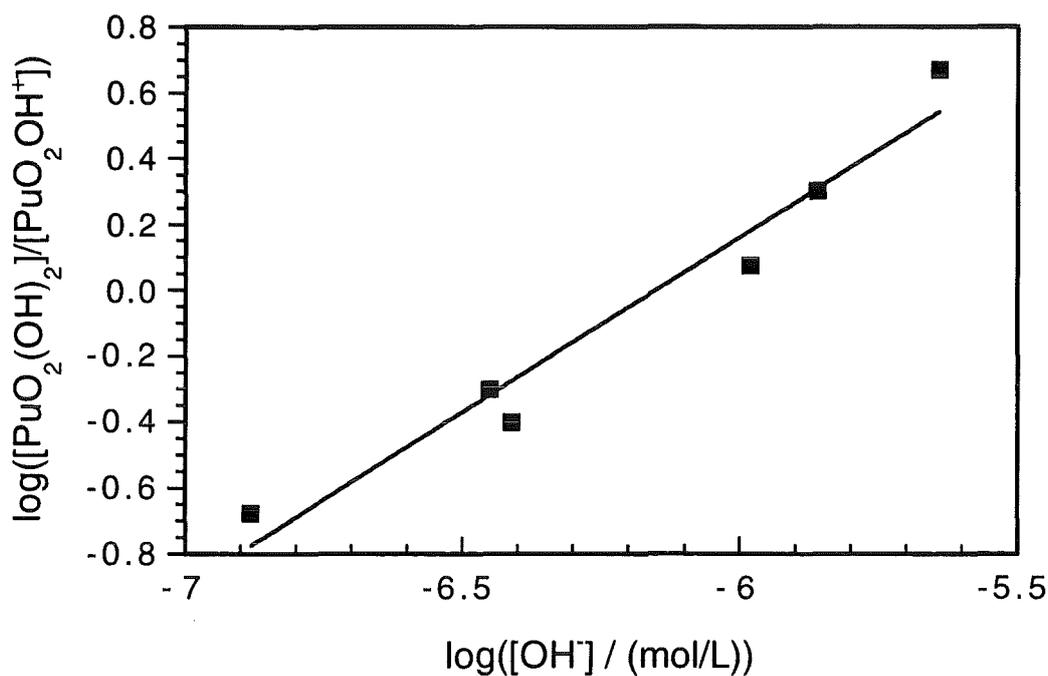


Abb. 14.6: Korrelation der Bildung von $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ mit $\log([\text{OH}^-])$: Steigung $m = 1.06 \pm 0.11$.

Die Steigung m mit einem Wert von nahezu 1 bestätigt die nach Gleichung 14.8 postulierte Reaktion und damit die der $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ -Spezies zugeordnete Absorptionsbande bei 851 nm.

Mit den Gleichungen 14.3 und 14.8 wird die Bildungskonstante von $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ nach Gleichung 14.11



zu

$$\log(\beta_{12}) = 14.25 \pm 0.18$$

bestimmt.

Die vorgestellten Ergebnisse werden in Tab. 14.4a u. b mit den Literaturdaten verglichen. Um einen direkten Vergleich dieser Daten durchzuführen, wurden die β_{11} - und β_{12} -Werte mittels des S.I.T Formalismus [Grenthe] auf eine Ionenstärke von 0 (β°_{11} und β°_{12}) umgerechnet. Eine ausführliche Diskussion der Literaturdaten und der in dieser Arbeit erhaltenen Werte für die Bildungskonstanten findet sich in [Pash95].

Tab. 14. 4a: Vergleichende Zusammenstellung der Werte für die erste Hydrolysekonstante $\log\beta_{11}$ des PuO_2^{2+} -Aquoions.

Methode	pH	Medium	$\log(\beta_{11})$	$\log(\beta^{\circ}_{11})^*$	Literatur
Spektroskopie	4.6 - 7.5	0.1 M NaClO_4	8.10 ± 0.15	8.52	d.A.
potent. Titration	3.0 - 11	1 M NaClO_4	8.07	8.86	[Kra49]
Löslichkeitsbest.	2.7 - 3.5	0.01 M NaNO_3	10.45	-	[Krev59]
Löslichkeitsbest.	3.2 - 9.3	NH_4ClO_4	10.39	-	[Mos62]
potent. Titration	3.7 - 6.5	1 M NaClO_4	7.83 ± 0.05	8.47	[Per65]
Spektroskopie	0.5 - 11	0.1 M NaClO_4	9.88 ± 0.3	10.30	[Mus73]
Puls-Radiolyse	2.3 - 5.5	-	7.7 ± 0.1	-	[Schmid83]
Löslichkeitsbest.	5.5 - 12.5	0.1 M NaClO_4	8.26	8.68	[Lier87]
Spektroskopie	3.0 - 6.9	0.1 M NaClO_4	8.58 ± 0.2	9.00	[Oka91]
Spektroskopie	3.0 - 5.0	1 M NaClO_4	8.69 ± 0.21	8.84 \S	[Pash93/2]

*: Mittels S.I.T auf Ionenstärke 0 extrapoliert.

\S : In der Originalpublikation angegebener Wert

Tab. 14. 4b: Vergleichende Zusammenstellung der Werte für die zweite Hydrolysekonstante $\log\beta_{12}$ des PuO_2^{2+} -Aquoions.

Methoden	pH	Medium	$\log(\beta_{12})$	$\log(\beta^{\circ}_{12})^*$	Literatur
Spektroskopie	7.0 - 8.5	0.1 M NaClO_4	14.25 ± 0.18	14.64	d.A.
potent. Titration	3.0 - 11	1 M NaClO_4	16.18	16.48	[Kra49]
Löslichkeitsbest.	2.7 - 3.5	0.01 M NaNO_3	20.61	-	[Krev59]
Löslichkeitsbest.	3.2 - 9.3	NH_4ClO_4	18.88	-	[Mos62]
Spektroskopie	0.5 - 11	0.1 M NaClO_4	16.31 ± 0.3	16.70	[Mus73]
Löslichkeitsbest.	5.5 - 12.5	0.1 M NaClO_4	14.9	15.30	[Lie87]

*: Mittels S.I.T auf Ionenstärke 0 extrapoliert.

15 Komplexierung von Uranylionen mit Huminsäure

15.1 Einleitung

Die Humatkomplexierung des Uranyliions ist eine der wichtigen chemischen Reaktionen in natürlichen, wäßrigen Systemen und kann eine entscheidende Rolle bei der Migration von "Uran" in der Geosphäre spielen [Kim91d, Car89]. In natürlichen Wässern schwankt die Konzentration an Humin- und Fulvinsäuren zum Teil beträchtlich. So finden sich in der Umgebung von Felsformationen nur einige ppb und im Bereich lignithaltiger Einlagerungen bis zu mehr als 100 ppm an Huminstoffen [Buc91, Thu85]. In Grundwässern aus tiefen geologischen Formationen variiert die Urankonzentration zusammen mit den Konzentrationen anderer höhergeladener Schwermetallionen proportional zur Konzentration an Humin- und Fulvinsäuren [Kim87a, Kim84a], woraus sich eine Stabilisierung des Urans in Form von Humat- bzw. Fulvatkomplexen ableiten läßt. In der Literatur findet sich eine größere Zahl an Publikationen, die sich mit der Uranyl/Humat-Komplexierung befassen [Sha81, Kri80, Ibarr81, Gie86, Li80, Mun86, Hig93]. Dabei werden verschiedene Reaktionsmechanismen - wie z.B. die Bildung von 1:n Komplexen, aber ohne explizite Angabe der Anzahl an beteiligten Liganden, n, [Sha81, Kri80, Ibarr81, Gie86, Mun86] oder die Bildung schwacher und starker Komplexe [Li80] - vorgeschlagen. Aufgrund dieser unterschiedlichen Interpretationen sind die Angaben zu den Komplexbildungskonstanten nicht miteinander vergleichbar. Daneben kann in manchen bei $\text{pH} \geq 5$ [Kri80, Ibarr81, Li80, Hig93] durchgeführten Experimenten nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil der Komplexe in Form gemischter Spezies, z.B. Hydroxohumat, vorliegen. So ergeben sich aus den unterschiedlichen experimentellen Ansätzen zur Quantifizierung des nicht komplexierten und des komplexierten Metallionenanteils und insbesondere der effektiven Koordinationsstellen der Humin-, Fulvinsäure auch unterschiedliche Interpretationen der Resultate. Hierdurch bedingt erscheint eine praktikable Nutzung der angegebenen Komplexbildungskonstanten als schwierig, wenn nicht gar unmöglich.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, den Uranyl/Humat-Komplexierungsmechanismus zu beleuchten und zu interpretieren. Zu diesem Zweck werden drei verschiedene analytische Methoden (Ultrafiltration, Anionenaustausch und Fluoreszenzspektroskopie) eingesetzt, um die Komplexspezies getrennt vom freien Uranylquoion zu quantifizieren. Zur Vermeidung einer Störung durch die U(VI)-Hydrolyse, werden die Experimente bei $\text{pH} = 4$ durchgeführt. Über eine Bestimmung der für das Uranylion

und unter den experimentellen Bedingungen geltenden Beladungskapazität der eingesetzten Huminsäure wird die effektive Huminstoffligandkonzentration ermittelt. Durch Variation der U(VI) Konzentration werden die Komplexierungsuntersuchungen im Bereich sowie oberhalb der Beladungskapazität der Huminsäure durchgeführt.

Eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Bedingungen findet sich in der aus dieser Arbeit hervorgegangenen Publikation [Cze94].

15.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei der Wechselwirkung von Huminsäure und Metallionen spielen die protonenaustauschenden, funktionellen Gruppen der Huminsäure die entscheidende Rolle. Für die drei- und fünfwertigen Actinidionen Am(III), Cm(III) und Np(V) konnte gezeigt werden, daß eine Ladungsneutralisierungsreaktion abläuft, wobei die potentiellen Koordinationsstellen der Huminsäure der Zahl an protonaustauschenden Gruppen der Huminsäure dividiert durch die nominelle Ladung des zu komplexierenden Metallions entspricht [Kim93, Kim91a-c, Buc92, Kim89a, Kim96]. Hiernach ergibt sich die molare Konzentration der Huminsäure aus der Massenkonzentration der Huminsäure ($G(\text{HA})$, in g/L), multipliziert mit ihrer Protonenaustauschkapazität (PEC, in eq/g Huminsäure) und dividiert durch die nominelle Ladung des Metallkations. Für das Uranylion mit einer nominellen Ladung von +2 ergibt sich die molare Gesamtkonzentration an Huminsäure ($[\text{HA(II)}]_{\text{tot}}$) wie in Gl. 15.1 angegeben.

$$[\text{HA(II)}]_{\text{tot}} = \frac{G(\text{HA}) \cdot \text{PEC}}{2} \quad (\text{Gl. 15.1})$$

Die Komplexierungsreaktion zwischen Uranylion und Huminsäure kann entsprechend Gl. 15.2 geschrieben werden, woraus sich die Komplexbildungskonstante β entsprechend Gleichung 15.3 (mit $[\text{HA(II)}]_{\text{frei}}$: effektive, freie, d.h. nicht komplex gebundene Huminsäurekonzentration) ergibt.



$$\beta = \frac{[\text{UO}_2\text{HA(II)}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{HA(II)}]_{\text{frei}}} \quad (\text{Gl. 15.3})$$

Aus den Untersuchungen der Humatkomplexierung der drei- und fünfwertigen Actinidionen ist bekannt, daß die effektive Humatligandenkonzentration vom Metallion, dem pH-Wert und der Ionenstärke abhängt [Kim93, Kim91b]. Der relative Anteil der effektiv an der Komplexbildung beteiligten Humatligandenkonzentration wird unter gegebenen experimentellen Bedingungen durch die Ladungskapazität (LC) beschrieben, die im Falle der Uranyl/Humat-Komplexierungsreaktion durch Gl. 15.4 definiert ist.

$$LC = \frac{[\text{UO}_2\text{HA(II)}]^*}{[\text{HA(II)}]_{\text{tot}}} \quad (\text{Gl. 15.4})$$

Hierbei steht $[\text{UO}_2\text{HA(II)}]^*$ für die maximal mögliche Konzentration an Uranyl/Humat-Komplex, die unter den gegebenen, experimentellen Bedingungen vorliegen kann.

Die freie Humatligandenkonzentration ergibt sich dann zu:

$$[\text{HA(II)}]_{\text{free}} = [\text{HA(II)}]_{\text{tot}} \cdot LC - [\text{UO}_2\text{HA(II)}] \quad (\text{Gl. 15.5})$$

Durch Kombination von Gl. 15.3 und Gl. 15.5 wird Gleichung 15.6 erhalten.

$$\beta = \frac{[\text{UO}_2\text{HA(II)}]}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot ([\text{HA(II)}]_{\text{tot}} \cdot LC - [\text{UO}_2\text{HA(II)})]} \quad (\text{Gl. 15.6})$$

Die Gültigkeit dieses postulierten Komplexbildungsmechanismus zeigt sich darin, daß die experimentellen Ergebnisse im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich durch Gl. 15.6 beschrieben werden können. In Tabelle 15.1 sind die bei den Experimenten untersuchten Konzentrationsbereiche der drei eingesetzten analytischen Verfahren zusammengefaßt aufgeführt.

Ohne hier näher auf die experimentellen Detailergebnisse einzugehen (für interessierte Leser sei auf die Publikation [Cze94] verwiesen) ergeben sich anhand der drei verschiedenen analytischen Methoden die in Tabelle 15.2 aufgeführten U(VI)/Humat-Komplexbildungskonstanten.

Tab. 15.1: Experimentelle Konzentrationsbereiche bei den Untersuchungen zur U(VI)/Humatkomplexierung in 0.1 M NaClO₄ bei pH = 4.

Experimentelle Methode	[UO ₂ ²⁺] / (μmol/L)	[HA(II)] _{tot} / (μmol/L)	[HA(II)] _{tot} ·LC [#] / (μmol/L)	$\frac{[UO_2^{2+}]}{[HA(II)]_{tot} \cdot LC}$
TRLFS	0.50 - 5.00	5.60	0.92	0.54 - 5.43
Anionen-austausch	1.50 - 3.00	5.60	1.06	1.42 - 2.83
Ultrafiltration	0.10 - 10.0	1.00 - 11.2	0.19 - 2.07	0.24 - 9.65 [§]

#: Aus den einzelnen Experimenten berechnete Beladungskapazität (LC).

§: Minimale und maximale Werte beziehen sich auf die individuellen experimentellen Lösungen und entsprechen nicht den Extremas der Reaktantkonzentrationen.

Tab. 15.2: Experimentell bestimmte U(VI)/Humat-Komplexbildungskonstanten.

Experimentelle Methode	Beladungskapazität der Huminsäure / %	log(β(U(VI)/Humat) / (L/mol))
TRLFS	16.5±1.1	6.37±0.16
Anionen-austausch	18.9±4.5	6.16±0.11
Ultrafiltration	18.5±0.3	6.13±0.13

15.3 Vergleich der Ergebnisse bei pH = 4

Die Resultate der verschiedenen experimentellen Methoden sind miteinander vergleichbar. Die Abweichungen der Ergebnisse spiegeln dabei nicht notwendig systematische Abweichungen der einzelnen Speziationsmethoden wieder. Zur Validierung des zugrunde gelegten Komplexierungsmodells wird Gleichung 15.6 zu Gl. 15.7 umgeformt.

$$\log([UO_2^{2+}]) = \log\left(\frac{X}{1-X}\right) - \log\beta \quad (\text{Gl. 15.7})$$

mit: $X = \frac{[UO_2HA(II)]}{[HA(II)]_{tot} \cdot LC}$

Bei Gültigkeit des postulierten Komplexierungsmodells (s. Gl. 15.2) sollte die graphische Auftragung der aus den verschiedenen analytischen Verfahren erhaltenen experimentellen Daten gegen $\log(X/(1-X))$ eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben. In Abb. 15.1 sind alle, mittels der drei Analyseverfahren erhaltenen Daten entsprechend Gl. 15.7 graphisch aufgetragen, wobei für die Beladungskapazität der bei der Ultrafiltrationsmethode erhaltene Wert von 0.185 verwendet worden ist (siehe [Cze94]). Wie Abb. 15.1 zu entnehmen ist, liegen alle Datenpunkte um eine Geradenfunktion mit Steigung nahe 1, was die Gültigkeit des postulierten Komplexierungsmodells unterstreicht. Aus Abb. 15.1 kann die Uranyl/Humat-Komplexbildungskonstante über die eingezeichnete Gerade als $-\log([UO_2^{2+}])$ -Wert bei $\log(X/(1-X)) = 0$ (entspricht 50% Belegung der Huminsäure) graphisch bestimmt werden. Der so unter Berücksichtigung aller experimentellen Daten ermittelte Wert für die Komplexbildungskonstante ergibt sich zu: $\log\beta = 6.16 \pm 0.13$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem in [Gie86] publizierten Wert von $\log\beta = 6.5$, der bei $pH = 4.5$ bestimmt worden ist.

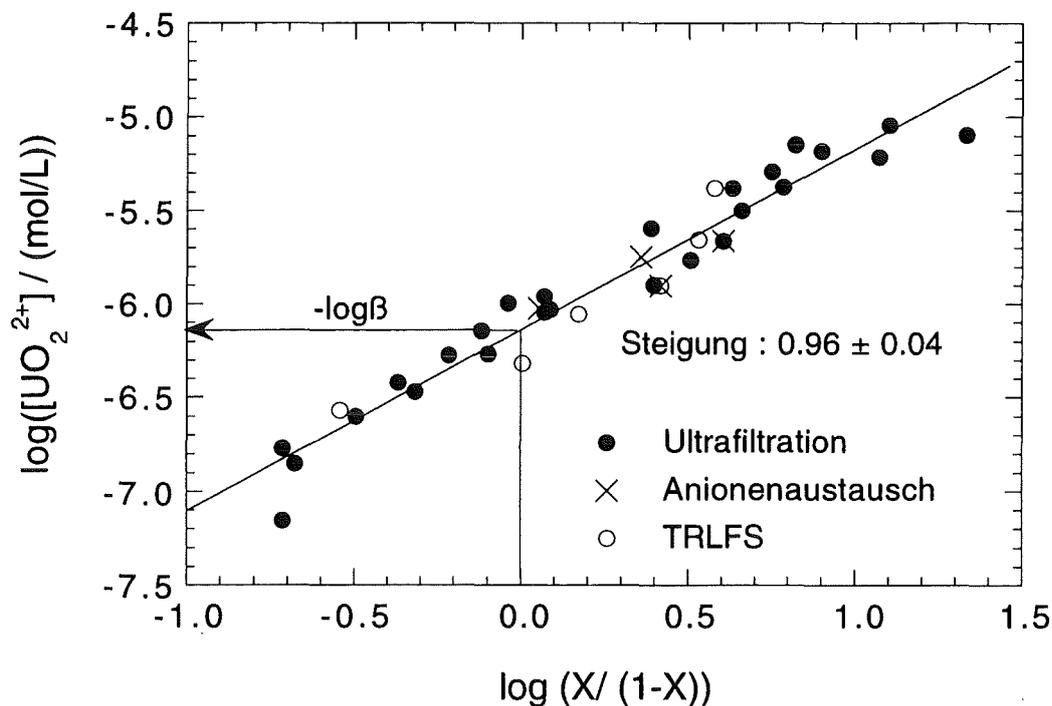


Abb. 15.1: Validierung des postulierten Komplexierungsmodells der Uranyl / Humat-Komplexierung entsprechend Gl. 15.7. Das Molverhältnis X variiert zwischen 16 - 96%. Innerhalb dieses Bereiches liegen die aus den drei unterschiedlichen Speziationsmethode erhaltenen Punkte auf einer Geraden mit einer Steigung nahe 1. Hierdurch wird die Gültigkeit des Komplexierungsmodells bestätigt.

15.4 Bildung von $\text{UO}_2(\text{OH})\text{HA}(\text{I})$ bei $\text{pH} > 4$

Anhand der in [Zeh97] publizierten Arbeiten wird bei $\text{pH} > 4$ und nicht zu hohen CO_2 -Partialdrücken die Bildung von $\text{UO}_2(\text{OH})\text{HA}(\text{I})$ angezeigt. Die aus den experimentellen Resultaten ermittelte Komplexbildungskonstante dieser ternären Spezies beträgt

$$\log\beta_{111}(\text{UO}_2(\text{OH})\text{HA}(\text{I})) = 14.7 \pm 0.5 .$$

Somit spielt die gemischte Spezies $\text{UO}_2(\text{OH})\text{HA}(\text{I})$ im Gegensatz zur geringen Bedeutung des ternären $\text{UO}_2(\text{CO}_3)\text{HA}$ ($\log\beta \approx 5$, [Gla95]) eine deutlich größere Rolle hinsichtlich der U(VI)-Speziation in huminstoffhaltigen Grundwässern [Zeh97].

16 Literaturverzeichnis

- [Aka77] E. Akatsu, "Data of Ion Exchange", Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI-M 7168 (1977).
- [Akca96] H. Akcay, S. Kilinc, "Sorption and Desorption of Thorium from Aqueous Solutions by Montmorillonite", *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **212**, 173 (1996).
- [Alla82] B. Allard, "Actinides in Perspective", Ed. N.M. Edelstein, Pergamon Press, S. 583, Oxford 1982.
- [Alte94] C. Altenhein-Haese, H. Bischoff, L. Fu, J. Mao, G. Marx, "Adsorption of actinides on cement compounds", *J. Alloys Compd.* **213/214**, 554 (1994).
- [Ande92] K. Andersson, S. Evans, Y. Albinsson, "Diffusion of radionuclides in sediments - in-situ studies", *Radiochim. Acta* **58/59**, 321 (1992).
- [Andr95] Y. Andres, H.J. MacCordick, J.C. Huber, "Selective biosorption of thorium ions by an immobilized mycobacterial biomass", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **44**, 271 (1995).
- [App96] C.A.J. Appelo, D. Postma, "Geochemistry, groundwater and pollution", 3. korr. Auflage, A.A. Balkema - Rotterdam, Brookfield, ISBN 90 5410 105 9 bzw. ISBN 90 5410 106 7, 1996.
- [Bab60] A.K. Babko, V.S. Kodenskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **5**, 1241 (1960).
- [Bae76] C.F. Jr. Baes, R.E. Messmer, "The Hydrolysis of the Cations", J.Wiley & Sons, New York, 1976.
- [Bag72] K.W. Bagnall, "The Actinide Elements", Elsevier Publishing Co, London 1972.
- [Bagl94] N. Baglan, B. Fourest, R. Guillaumont, G. Blain, J.F. Le Du, M. Genet, "Solubility of thorium orthophosphate", *New J. Chem.* **18**, 809 (1994).
- [Bar84] H.G. Barth (Ed.), "Modern Methods of Particle Size Analysis", J. Wiley & Sons, New York 1984.
- [Bar95] H.G. Barth, R.B. Flippen, "Particle Size Analysis", *Anal. Chem.* **67**, 257R (1995).
- [Bast94] G.M.N. Baston, J.A. Berry, K.A. Bond, K.A. Boulton, C.M. Linklater, "Effect of cellulose degradation product concentration on actinide sorption on tuffs from the Borrowdale volcanic group, Sellafield, Cumbria", *Radiochim. Acta* **66/67**, 437 (1994).
- [Bast95] G.M.N. Baston, J.A. Berry, M. Brownsword, M.M. Cowper, T.G. Heath, C.J. Tweed, "The sorption of Uranium and Technetium on bentonite, tuff and granodiorite", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **353**, 989 (1995).

-
- [Bayl92] S. Bayliss, A. Haworth, R. McCrohon, A.D. Moreton, P. Oliver, N.J. Pilkington, A.J. Smith, J.L. Smith-Briggs, "Radioelement behaviour in a cementitious environment", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 257, 641 (1992).
- [Bei91] J.V. Beitz, "Laser-induced Fluorescence Studies of Cm³⁺ Complexes in Solution", Radiochim. Acta 52/53, 35 (1991).
- [Bei94] J.V. Beitz, "Similarities and Differences in Trivalent Lanthanide- and Actinide-Ion Solution Absorption Spectra and Luminescence Studies", Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 18 - Lantanides/Actinides Chemistry, Elsevier Science B.V., Chapter 120, 159 (1994).
- [Ben60] S.W. Benson, "The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw Hill Inc., New York 1960.
- [Ben92] D.A. Bennett, D. Hoffman, H. Nitsche, R.E. Russo, R.A. Torres, P.A. Baisden, J.E. Andrews, C.E.A. Palmer, R.J. Silva, "Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoplutonium(V)", Radiochim. Acta 56, 15 (1992).
- [Ber78] E. Bertha, G.R. Choppin, "Interaction of Humic and Fulvic Acids with Eu(III) and Am(III)", J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 655 (1978).
- [Ber82] P.A. Bertrand, G.R. Choppin, "Separation of Actinides in Different Oxidation States by Solvent Extraction", Radiochim. Acta 31, 135 (1982).
- [Bobl80] O. Bobleter, "Chemie der nuklearen Entsorgung", Bd. III, K. Thiemig Verlag, München 1980.
- [Bonn96] S. Brohult, H. Blix, I. Grenthe, T. Gustafson, R. Kiessling, L. Leine, K. Lidén, J. Rydberg, I. Stahl, B. Ringström, "Kärnenergi i utveckling", ISBN 91-34-50685-3, Verlag Bonnier Fakta Bokförlag AB 1986.
- [Bora70] J. Borak, Z. Slovak, J. Fisher, "Verwendung mäßig dissoziierter Komplexe bei spektralphotometrischen Bestimmungen - II. Reaktionen von Arsenazo III mit Uranyl und Thorium(IV)", Talanta 17, 215 (1970).
- [Bra73] D.C. Bradley, P. Thornton, "Zirkonium and Hafnium, in: Comprehensive Inorganic Chemistry", Bd. 3, Eds. J.C. Bailar et al, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [Buc91] G. Buckau, "Komplexierung von Americium(III) mit Huminstoffen in natürlichen Grundwässern", Dissertation, FU Berlin, 1991.
- [Buc92] G. Buckau, J.I. Kim, R. Klenze, D.S. Rhee, H. Wimmer, "A Comparative Spectroscopic Study of the Fulvate Complexation of Trivalent Transuranium Ions", Radiochim. Acta 57, 105 (1992).
- [Bundm83] Bundesministerium des Inneren, "Sicherheitskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Bergwerk", Bundesanzeiger, Jahrgang 35(2), 1983.

-
- [Büp88] a) K. Büppelmann, J. I. Kim, T.U.München, RCM 01088 (1988).
b) K. Büppelmann, J.I.Kim, Ch. Lierse, Radiochim. Acta 44/45, 65 (1988).
- [Byeg92] J. Byegard, Y. Albinsson, G. Skarnemark, M. Skaalberg, "Field and laboratory studies of the reduction and sorption of Technetium(VII)", Radiochim. Acta 58/59, 239 (1992).
- [Cap92] H. Capdevila, P. Vitorge, E. Giffaut, "Stability of Pentavalent Plutonium", Radiochim. Acta 58/59, 45 (1992).
- [Cap92] H. Capdevilla, P. Vitorge, E. Giffaut, "Stability of Pentavalent Plutonium", Radiochimica Acta 58/59, 45 (1992).
- [Car85] W.T. Carnall, H.M. Crosswhite, "Optical Spectra and Electronic Structure of Actinide Ions in Compounds and in Solution", Report ANL-84-90, Argonne National Laboratory, Argonne, August 1985.
- [Car89] L. Carlsen, "The Role of Organics in the Migration of Radionuclides in the Geosphere", CEC Report: EUR 12024, 1989.
- [Cass72] A. Cassol, L. Magon, R. Portanova, E. Tordello, Radiochim. Acta 17, 28 (1972).
- [Cha91] M.M. Charyulu, I.C. Pius, A. Kadam, M. Ray, C.K. Sivaramakrishnan, S.K. Patil, "The Behaviour of Plutonium in Aqueous Basic Media", J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 152, 479 (1991).
- [Cho85] G.R. Choppin, B. Allard, "Complexes of Actinides with Naturally Occuring Organic Compounds", Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides Vol. 3, Eds. A.J. Freeman & C. Keller, Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1985.
- [Cho86] G.R. Choppin, R.A. Robert, J.W. Morse, "Organic Marine Geochemistry", (ACS Symp. Ser., 305), Ed. M.L. Sohn, Am Chem. Soc., Washington D.C., Kap. 23, 1986.
- [Cho88a] G.R. Choppin, "Humics and Radionuclide Migration", Radiochim. Acta 44/45, 23 (1988).
- [Cho88b] G.R. Choppin, "Chemistry of Actinides in the Environment", Radiochim. Acta 43, 82 (1988).
- [Cho88] G. R. Choppin, Radiochim. Acta 44/45, 23 (1988).
- [Cho89] G.R. Choppin, "Actinide Behavior in Natural Waters", In: Transuranium Elements Today and Tomorrow, Ed. Benedict, U., Elsevier Science Publisher 1989.
- [Cho91] G.R. Choppin, J.N. Mathur, "Hydrolysis of Actinyl(VI) Cations", Radiochim. Acta 52/53, 25 (1991).
- [Cho97] G.R. Choppin, A.H. Bond, P.M. Hromadka, "Redox speciation of Plutonium", J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 219, 203 (1997).

-
- [Chop96] G.R. Choppin, H.N. Erten, Y.X. Xia, "Variation of Stability Constants of Thorium Citrate Complexes with Ionic Strength", *Radiochim. Acta* 74, 123 (1996).
- [Cin75] S.O. Cinneide, J.P. Scanlan, M.J. Hynes, "Equilibria in Uranyl Carbonate Systems-I The Overall Stability Constant of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 1013 (1975).
- [Cla94] D.L. Clark, D.E. Hobart, P.D. Palmer, J.C. Sullivan, B.E. Stout, " ^{13}C NMR Characterization of Actinyl(VI) Carbonate Complexes in Aqueous Solution", *J. Alloys Compd.* 193, 94 (1993).
- [Clar57] J.R. Clark, C.L. Christ, *Am. Min.* 41, 844 (1957).
- [Cle79] J.M. Cleveland, "The Chemistry of Plutonium", American Nuclear Society Pub., La Grange Park 1979.
- [Coh61] D. Cohen, "Electrochemical Studies of Plutonium Ions in Perchloric Acid Solutions", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18, 207 (1961).
- [Coh61] D. Cohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18, 217 (1961).
- [Con73] D.A. Constanzo, R.E. Biggers, J.T. Bell, *Inorg. nucl. Chem.* 35, 609, (1973).
- [Conc93] J.L. Conca, M. Apte, R. Arthur, "Aqueous diffusion in repository and backfill environments", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 294, 395 (1993).
- [Cui96] D. Cui, T.E. Eriksen, "Reduction of pertechnetate by ferrous iron in solution: Influence of sorbed and precipitated Fe(II)", *Environ. Sci. Technol.* 30, 2259 (1996); "Reduction of pertechnetate in solution by heterogeneous electron transfer from Fe(II)-containing geological material", *Environ. Sci. Technol.* 30, 2263 (1996).
- [Cze94] K.R. Czerwinski, G. Buckau, F. Scherbaum, J.I. Kim, "Complexation of the Hexavalent Uranyl Ion with Aquatic Humic Acid", *Radiochim. Acta* 65, 111 (1994).
- [Cze96] K.R. Czerwinski, J.I. Kim, D.S. Rhee, G. Buckau, "Complexation of Trivalent Actinide Ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with Humic Acids: The Effect of Ionic Strength", *Radiochim. Acta* 72, 179 (1996).
- [Dea91] J.P.L. Dearlove, G. Longworth, M. Ivanovich, J.I. Kim, B. Delakowitz, P. Zeh, "A Study of Groundwater-Colloids and their Geochemical Interactions with Natural Radionuclides in Gorleben Aquifer Systems", *Radiochim. Acta* 52/53, 83 (1991).
- [Del90] B. Delakowitz, "Grundwasser-Analytik", *Inst. f. Radiochemie der TU München, Bericht RCM 00290* (1990).
- [Dibbe91] H.J. Dibbert, "Strategien des Brennstoffkreislaufs", *Atomwirtschaft* 36, 83 (1991).

-
- [Die94] Dierckx, A., Maes, A., Vancluysen, J., "Mixed Complex Formation of Eu^{3+} with Humic Acid and a Competing Ligand", *Radiochim. Acta* 66/67, 149 (1994).
- [Dow67] M.W. Dowley, K.B. Eissenthal, W.L. Petticolas, "Laser-Produced Dielectric Breakdown in Liquids with Resulting Absorption of a Secondary Light Beam", *Phys. Rev. Lett.* 18, 531 (1967).
- [ElNa93] I.M. El-Naggar, M.A. El-Absy, M.M. Abdel-Hamid, H.F. Aly, "Sorption behaviour of uranium and thorium on cryptomelane-type hydrous manganese dioxide from aqueous solution", *Solvent Extr. Ion Exch.* 11, 521 (1993).
- [Engk92] I. Engkvist, Y. Albinsson, "Hydrolysis Studies of Thorium Using Solvent Extraction Technique", *Radiochim. Acta* 58/59, 109 (1992).
- [EQ392] T.J. Wolery, "EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0)", Lawrence Livermore National Laboratory document UCRL-MA-110662 PT III, 1992.
- [EQ692] T.J. Wolery, S.A. Daveler, "EQ6, A Computer Program for Reaction Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0)", Lawrence Livermore National Laboratory document UCRL-MA-110662 PT IV, 1992.
- [Erik92] T.E. Eriksen, P. Ndalamba, J. Bruno, M. Caceci, "The solubility of $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in neutral to alkaline solutions under constant $p\text{CO}_2$ ", *Radiochim. Acta* 58/59, 67 (1992).
- [Fan94] Th. Fanghänel, J.I. Kim, P. Paviet, R. Klenze, W. Hauser, "Thermodynamics of Radioactive Trace Elements in Concentrated Electrolyte Solutions: Hydrolysis of Cm^{3+} in NaCl-Solutions", *Radiochim. Acta* 66/67, 81 (1994).
- [Fan95] Th. Fanghänel, V. Neck, J.I. Kim, "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 (1995).
- [Fan96] Th. Fanghänel, V. Neck, J.I. Kim, "The Ion Product of H_2O , Dissociation Constants of H_2CO_3 and Pitzer Parameters in the System $\text{Na}^+/\text{H}^+/\text{OH}^-/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{ClO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$ at 25°C ", *J. Solution Chem.* 25, 327 (1996).
- [Fel89] A.R. Felmy, D. Rai, J.A. Schramke, J.L. Ryan, "The Solubility of Plutonium Hydroxide in Dilute Solution and in High-Ionic-Strength Chloride Brines", *Radiochim. Acta* 48, 29 (1989).
- [Felm91] A.R. Felmy, D. Rai, M.J. Mason, "The Solubility of Hydrous Thorium(IV) Oxide in Chloride Media: Development of an Aqueous Ion-Interaction Model", *Radiochim. Acta* 55, 177 (1991).
- [Fisch64] R. Fischer, J. Byé, *Bull. Soc. Chim. France*, 2920 (1964).

-
- [Fot64] S.C. Foti, E.C. Freiling, "The Determination of Oxidation States of Tracer Uranium, Neptunium and Plutonium in Aqueous Media", *Talanta* 11, 385 (1964).
- [Fra97] C. Franz, G. Herrmann, N. Trautmann, "Complexation of Samarium(III) and Americium(III) with Humic Acid at Very Low Metal Concentrations", *Radiochim. Acta* 77, 177 (1997).
- [Fuge92] J. Fuger, I.L. Khodakovsky, E.I. Sergeyeva, V.A. Medvedev, J.D. Navratil, "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds", Part 12, IAEA Vienna, 1992.
- [Fuj92] H. Fujimori, T. Matsui, T., Ajiro, K. Yokose, Y. Hsueh, S. Izumi, "Detection of Fine Particles in Liquids by Laser Breakdown Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 1514-18 (1992).
- [GEISHA97] R. Papp, "GEISHA: Gegenüberstellung von Endlagerkonzepten in Salz und Hartgestein", Report FZKA-PTE Nr.3, Forschungszentrum Karlsruhe, 1997.
- [Gel62] A.D. Gel'man, A.I. Moskvina, V.P. Zaitseva, "Carbonate Complexation of Plutonium", *Radiochimija* 4, 154 (1962).
- [Gel62] A.D. Gel'man, A.I. Moskvina, L.M. Zaitsev, M.P. Mefod'eva, "Complex Compounds of Transuranium Elements", Consultants Bureau, New York 1962.
- [Gid95] J.C. Giddings, "Measuring Colloidal and Macromolecular Properties by FFF", *Anal. Chem.* 67, 592A (1995).
- [Gie86] J.P. Giesy, R.A. Geiger, N.R. Kevern, J.J. Alberts, "UO₂²⁺-Humate Interactions in Soft, Acid, Humate-Rich Waters", *J. Environ. Radioactivity* 4, 39 (1986).
- [Gla95] M.A. Glaus, W. Hummerl, L.R. Van Loon, "Stability of Mixed-Ligand Complexes of Metal Ions with Humic Substances and Low Molecular Weight Ligands", *Environ. Sci. Technol.* 29, 2150 (1995).
- [Gme55] Gmelin, "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Thorium und Isotope", Verlag Chemie, Weinheim 1955.
- [Goh61] D. Gohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 18, 217 (1961).
- [Goh61] D. Gohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 217 (1961).
- [Gre84] I. Grenthe, D. Ferri, F. Salvatore, G. Riccio, "Studies on the Metal Carbonate Equilibria. Part 10. A Solubility Study of the Complex Formation in the Uranium(VI)-Water-Carbon Dioxide(g) System at 25°C", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 11, (1984).
- [Gre86] I. Grenthe, Ch. Riglet, P. Vitorge, *Inorg. Chem.* 25, 1679 (1986).
- [Gree92] B.F. Greenfield, A.D. Moreton, M.W. Spindler, S.J. Williams, D.R. Woodward, "The effects of the degradation of organic materials in the near field of a radioactive waste repository", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 257, 299 (1992).

-
- [Gren86] a) I. Grenthe, P. Robouch, P. Vitorge, "Chemical Equilibria in Actinide Carbonate Systems", *J. Less-Common Met.* 122, 225 (1986).
b) I. Grenthe, C. Riglet, P. Vitorge, "Studies of Metal-Carbonate Complexes. 14. Composition and Equilibria of Trinuclear Neptunium(VI)- and Plutonium(VI)- Carbonate Complexes", *Inorg. Chem.* 25, 1679 (1986).
- [Gren91/2] I. Grenthe, B. Lagerman, "Studies on the Metal Carbonate Equilibria: 22. A coulometric study of uranium(VI)-carbonate system, the composition of mixed hydroxide carbonate species", *Acta Chem. Scand.* 45, 122 (1991).
- [Gren91] I. Grenthe, B. Lagerman, "Studies on Metal Carbonate Equilibria. 23. Complex Formation in the Th(IV)-H₂O-CO₂(g) System", *Acta Chem. Scand.* 45, 231 (1991).
- [Grenthe] I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, C. Nguyen-Trung, H. Wanner, "Chemical Thermodynamics Vol 1: Chemical Thermodynamics of Uranium", eds.: H. Wanner, I. Forest, NEA-OECD, North-Holland Elsevier Sci. Pub. B.V., North-Holland Amsterdam·London·New York·Tokyo 1992; ISBN: 0-444-89381-4.
- [Hak91] M. Hakanen, A. Lindberg, "Sorption of Neptunium under Oxidizing and Reducing Groundwater Conditions", *Radiochim. Acta* 52/53, 147 (1991).
- [Hak91] M. Hakanen, A. Lindberg, "Sorption of Neptunium under Oxidizing and Reducing Groundwater Conditions", *Radiochim. Acta* 52/53, 147 (1991).
- [Hal83] J. Halperin, J.H. Oliver, "Sulfate Complexation of Np(V) in Aqueous Solution", *Radiochim. Acta* 33, 29 (1983).
- [Har58] H.S. Harned, B.B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Reinhold Publ. Corp., New York (1958), S. 733.
- [Hig93] J.J.W. Higgo, D. Kinniburgh, B. Smith, E. Tipping, "Complexation of Co²⁺, Ni²⁺, UO₂²⁺, and Ca²⁺ by Humic Substances in Groundwaters", *Radiochim. Acta* 61, 91 (1993).
- [Ibarr81] J.V. Ibarra, T. Osacar, J.M. Cavilan, "Acidos Humicos de Lignitos: II. Complejos con los Iones Estronico, Plomo, Uranilo y Torio. Media de sus Constantes de Estabilidad", *An. Quim.* 77, 224 (1981).
- [Ich84] F. Ichikawa, T. Sato, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 84/2, 269 (1984).
- [Ita92] H. Itagaki, S. Nakayama, S. Tanaka, M. Yamawaki, "Effects of Ionic Strength on the Solubility of Neptunium(V) Hydroxide", *Radiochim. Acta* 58/59, 61 (1992).
- [Jia93] T. Jianxin, C. Yaozhong, L. Zhangji, *Radiochim. Acta* 61, 73 (1993).
- [Joh78] G.L. Johnson, L.M. Toth, "Plutonium (IV) and Thorium (IV) Hydrous Polymer Chemistry", Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-6365, 1978.

-
- [Joh78] G.L. Johnson, L.M. Toth, "Plutonium(IV) and Thorium(IV) Hydrous Polymer Chemistry", Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-6365 (1978).
- [Jon47] J.H. Jones, J. Phys. Chem. France 51, 516 (1947).
- [Kab85] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, "Trace Elements in Soils and Plants", CRC Press 1985, S.167.
- [Kat57] J.J. Katz, G.T. Seaborg, "The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen & Co. LTD, London, 1957.
- [Kel71] C. Keller, "The Chemistry of the Transuranium Elements", Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- [Kim84] J.I. Kim, "The behaviour of Th(IV) in an aqueous media", unpublished results (1984); ($\log(K_{sp}(\text{Th}(\text{OH})_4) : -50.8 (0.1 \text{ M NaClO}_4), -50.5 (0.5 \text{ M NaClO}_4)$, bei RT).
- [Kim84a] J.I. Kim, G. Buckau, F. Baumgärnter, Ch. Moon, D. Lux, "Colloid Generation and the Actinide Migration in Gorleben Groundwaters", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 26, 31, (1984).
- [Kim86] J.I. Kim, "Chemical Behaviour of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems", Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, Chap. 8, (Freeman, A. I., Keller, C., Eds.), Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam 1986.
- [Kim87] a) J.I. Kim, G. Buckau, R. Klenze, "Natural Colloids and Generation of Actinide Pseudocolloids in Groundwater", Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal (Come, B., Chappman, N., Eds.), Graham & Trotman, London 1987.
b) J.I. Kim, G. Buckau, W. Zhuang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 84, 747 (1987).
c) J.I. Kim, G. Böhm, R. Henkelmann, "Analysis of High-Purity Water: a Direct Determination of Ultratrace Inorganic Impurities by Monostandard Neutron Activation Analysis", Fres. J. Anal. Chem. 327, 495 (1987).
- [Kim88] H.T. Kim, W.J. Frederick, Jr., "Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Mixed Electrolyte Solutions at 25°C. 2. Ternary Mixing Parameters", J. Chem. Eng. Data 33, 278 (1988).
- [Kim88a] J.I. Kim, G. Buckau, K. Büppelmann, R. Klenze, Ch. Lierse, S. Stadler, "Chemisches Verhalten von Np, Pu und Am unter nat. aquatischen Bedingungen", Inst. f. Radiochemie der TU München, RCM 00988 (1988).
- [Kim89] J.I. Kim, B. Kanellakopulos, "Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide", Radiochimica Acta 48, 145 (1989).
- [Kim89a] J.I. Kim, G. Buckau, E. Bryant, R. Klenze, "Complexation of Americium(III) with Humic Acid", Radiochim. Acta 48, 135 (1989).

-
- [Kle88] R. Klenze, J.I. Kim, "Chemisches Verhalten der Transuranelemente in natürlichen Aquifer-Systemen", GIT Edition Umweltanalytik-Umweltschutz, GIT-Verlag, Darmstadt 1988.
- [Kno96] R. Knopp, F.J. Scherbaum, J.I. Kim, "Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions", *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 16 (1996).
- [Kol76] V.S. Koltunov, G.I. Zhuravleva, V.I. Marchenko, M.F. Tikhonov, "Features of Kinetics and Mechanism of Some Oxidation-Reduction Reactions of Np, Pu and U", Symposium on the Chemistry of Transuranium Elements, Eds. Spitsyn, V.I, Katz, J.J., Pergamon Press, New York 1976.
- [Kön97] Th. Könnecke, Th. Fanghänel, J.I. Kim, "Thermodynamics of Trivalent Actinides in Concentrated Electrolyte Solutions: Modelling the Chloride Complexation of Cm(III)", *Radiochim. Acta* **76**, 131 (1997).
- [Koro73] Y.S. Korotkin, *Radiochim. Acta* **15**, 671 (1973).
- [Kra49] K. A. Kraus, J.R. Dam, "The Transuranium Elements" - Ed.: G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.M. Mannings, Vol. 14B, Seiten 528 - 549, McGraw-Hill, New York 1949..
- [Kra56] K.A. Kraus, F. Nelson, *Proc. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva)* **7**, 245 (1956).
- [Kra86] K.B. Krauskopf, "Thorium and Rare-earth Metals as Analogs for Actinide Elements", *Chem. Geol.* **55**, 323 (1986).
- [Kram92] U. Kramer-Schnabel, H. Bischoff, R.H. Xi, G. Marx, "Solubility Products and Complex Formation Equilibria in the Systems Uranyl Hydroxide and Uranyl Carbonate at 25°C and I=0.1 M", *Radiochim. Acta* **56**, 183 (1992).
- [Krev59] Y.Y. Krevinskaia, V.D. Nikol'skii, B.G. Pozharski, Y.Y. Zastenker, *Sov. Radiochem.* **1**, 238 (1959).
- [Kri80] B. Kribeck, J. Podlaha, "The Stability Constants of the UO_2^{2+} -Humic Acid Complex", *Organ. Geochem.* **2**, 93 (1980).
- [Kro77] N.N. Krot, A.D. Gelman, M.P. Mefodeva, V.P. Shilov, V.F. Peretrukhin, V.I. Spitsyn, "Heptavalent States of Neptunium, Plutonium and Americium", UCRL-Trans-11798, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, USA (1977).
- [Kum93] M. Kumata, T.T. Vandergraaf, "Technetium behaviour under deep geological conditions", *Radioact. Waste Manage. Nucl. Fuel Cycle* **17**, 107 (1993).
- [Land95] E.R. Landa, A.H. Le, R.L. Luck, P.J. Yeich, "Sorption and coprecipitation of trace concentrations of thorium with various minerals under conditions simulating an acid uranium mill effluent environment", *Inorg. Chim. Acta* **229**, 247 (1995).

-
- [Kim90] a) J.I. Kim, G. Buckau, G.H. Li, H. Duschner, N. Psarros, "Characterization of Humic and Fulvic Acids from Gorleben Groundwater", *Fresenius J. Anal. Chem.* **338**, 245 (1990).
b) J.I. Kim, G. Buckau, R. Klenze, D.S. Rhee, "Charakterisation and complexation of humic acid", T.U.München, RCM 01090 (1990).
- [Kim91] a) J.I. Kim, D.S. Rhee, G. Buckau, "Complexation of Am(III) with Humic Acids of Different Origins", *Radiochim. Acta* **52/53**, 49 (1991).
b) J.I. Kim, T. Sekine, "Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid", *Radiochim. Acta* **55**, 187 (1991).
c) J.I. Kim, H. Wimmer, R. Klenze, "A Study of Curium(III) Humate Complexation by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS)", *Radiochimica Acta* **54**, 35 (1991).
d) J.I. Kim, "Actinide Colloid Generation in Groundwater", *Radiochim. Acta* **52/53**, 71 (1991).
d) J.I. Kim, "Chemical Behaviour of Transuranic Elements in the Natural Environment", 3rd International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research, Global Environment and Nuclear Energy, Proceedings, JAERI, Tokyo 1991.
- [Kim92] J.I. Kim, P. Zeh, B. Delakowitz, "Chemical Interaction of Actinide Ions with Groundwater Colloids in Gorleben Aquifer Systems", *Radiochim. Acta* **57/58**, 147 (1992).
- [Kim92a] J.I. Kim, R. Klenze, V. Neck, T. Sekine, B. Kanellakopoulos, Report: RCM 01091, Institut für Radiochemie, TU-München (1991); *INIS* **23(10)**: 2797 (1992).
- [Kim93] J.I. Kim, D.S. Rhee, H. Wimmer, G. Buckau, R. Klenze, "Complexation of Trivalent Actinide Ions (Am^{3+} , Cm^{3+}) with Humic Acid: A Comparison of Different Experimental Methods"; *Radiochim. Acta* **62**, 35 (1993); *Effects of Humic Substances (Second progress report)*, Eds.: J.I. Kim, G. Buckau, Report RCM01192, TU München, 1992.
- [Kim93a] J.I. Kim, "The Chemical Behaviour of Transuranium Elements and Barrier Functions in Natural Aquatic Systems", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **294**, 3 (1993).
- [Kim94] J.I. Kim, "Actinide colloids in natural aquifer systems", *MRS Bull.* **19**, 47 (1994).
- [Kim96a] J.I. Kim, K. Gompfer, K.D. Closs, G. Kessler, D. Faude, "German approaches to closing the nuclear fuel cycle and final disposal of HLW", *J. Nucl. Mater.* **238** (1, Spent Fuels), 1 (1996).
- [Kim96] J.I. Kim, K.R. Czerwinski, "Complexation of Metal Ions with Humic Acid: Metal Ion Charge Neutralization Model", *Radiochim. Acta* **73**, 5 (1996).
- [Kit88] T. Kitamori, K. Yokose, K. Suzuki, T. Sawada, Y. Goshi, "Laser Breakdown Acoustic Effect of Ultrafine Particle in Liquids and its Application to Particle Counting", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L983 (1988).
- [Kit89] T. Kitamori, K. Yokose, M. Sakagami, T. Sawada, "Detection and Counting of Ultrafine Particles in Ultrapure Water Using Laser Breakdown Acoustic Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1195 (1989).

-
- [Land95] O. Landstroem, E.L. Tullborg, "Interactions of U, Th, REE, Ra, Cs and Sr with clay minerals, Fe-oxyhydroxide and calcite. Example on geochemical processes in natural systems from the Aespoe Hard Rock Laboratory", SKB Tech. Rep. 95-13, (1995).
- [Lem93] R.J. Lemire, G.D. Boyer, A.B. Campbell, "The solubilities of Sodium and Potassium Dioxoneptunium(V) Carbonate Hydrates at 30, 50 and 75°C", Radiochim. Acta 61, 57 (1993).
- [Lewi90] J. Lewi, C. Iszabel, Y. Kaluzny, "Savety Assessment of Radioactive Repositories", OECD, Paris 1990.
- [Li80] W.C. Li, D.M. Victor, C.L. Chakrabarti, "Effect of pH and Uranium Concentration on the Interaction of U(VI) and U(IV) with Organic Ligands in Aqueous Solutions", Anal. Chem. 52, 520 (1980).
- [Lian96] L. Liang, B. Gu, X. Yin, "Removal of Technetium-99 from contaminated groundwater with sorbents and reductive materials", Sep. Technol. 6, 111 (1996).
- [Lie85] K.H. Lieser, U. Mühlenweg, J. Sipos-Galiba, "Dissolution of Neptunium Dioxide in Aqueous Solution under Various Conditions", Radiochim. Acta 39, 35 (1985).
- [Lie86] Ch. Lierse, J.I. Kim, "Chemisches Verhalten von Plutonium in natürlichen aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen", Inst. f. Radiochemie der TU München, RCM 02286 (1986).
- [Lie87] Ch. Lierse, J.I. Kim, Report: RCM 02286, Institut für Radiochemie, TU München (1986); INIS 18(2): 5040 (1987).
- [Lie88] K.H. Lieser, U. Mühlenweg, "Neptunium in the Hydrosphere and in the Geosphere", Radiochim. Acta 43, 27 (1988).
- [Lie88] K.H. Lieser, U. Mühlenweg, "Neptunium in the Hydrosphere and in the Geosphere", Radiochim. Acta 43, 27 (1988).
- [Lie92a] K.H. Lieser, R. Hill, "Hydrolysis and Colloid Formation of Thorium in Water and Consequences for its Migration Behaviour - Comparison with Uranium", Radiochim. Acta 56, 37 (1992).
- [Lier85] Ch. Lierse, "Chemisches Verhalten von Plutonium in natürlichen, aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen", Dissertation, T U München 1985.
- [Lies92] K.H. Lieser, R. Hill, "Chemistry of thorium in the hydrosphere and in the geosphere", Radiochim. Acta 56, 141 (1992).
- [Lies92] K.H. Lieser, R. Hill, "Hydrolysis and Colloid Formation of Thorium in Water and Consequences for its Migration Behaviour - Comparison with Uranium", Radiochim. Acta 56, 37 (1992).
- [Lies93] K.H. Lieser, "Technetium in the nuclear fuel cycle, in medicine and in the environment", Radiochim. Acta 63, 5 (1993).

-
- [Lies95] K.H. Lieser, K. Medert, "Coprecipitation of Th with SrSO₄ and Uptake of Th by SrSO₄", *Radiochim. Acta* **68**, 191 (1995).
- [Lin65] A.Lindenbaum, W.Westfall, *Int. J. Appl. Rad. Isotop.* **16**, 545, (1965).
- [Llo78] M.H.Lloyd, R.G.Haire, *Radiochim. Acta* **25**, 139 (1978).
- [Lloy96] J.R. Lloyd, L.E. Macaskie, "A novel PhosphorImager-based technique for monitoring the microbial reduction of Technetium", *Appl. Environ. Microbiol.* **62**, 578 (1996).
- [Mad83] C. Madic, D.E. Hobart, G.M. Begun, "Raman Spectrometric Studies of Actinide(V) and (VI) Complexes in Aqueous Sodium Carbonate Solutions and of Solid Sodium Actinide(V) Carbonate Compounds", *Inorg. Chem.* **22**, 1494 (1983).
- [Madic84] C. Madic, G.M. Begun, D.E. Hobart, R.L. Hahn, *Inorg. Chem.* **23**, 1914 (1984).
- [Mag85] S. Magirus, W.T. Carnall, J.I. Kim, "Radiolytic Oxidation of Am(III) to Am(V) in NaCl Solutions", *Radiochim. Acta* **38**, 29 (1985).
- [Maj92] V. Majidi, M.R. Joseph, "Spectroscopic Applications of Laser-Induced Plasmas", *Critical Reviews in Anal. Chem.* **23**, 143-162 (1992).
- [Majo92] R.E. Majors, "New Chromatographic Columns and Accessories", *LC-GC Int.* **5**, 12, (1992).
- [Mark69] Y. Markus, A.S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley Interscience, New York 1969.
- [Marx95] G. Marx, C. Altenhein-Haese, H. Bischoff, J. Engelhardt, F. Feldmaier, "Investigations into speciation, sorption and corrosion of actinides in systems of high ionic strength", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **194**, 95 (1995).
- [Maus95] C. Mauser, "Über den Einfluß von Mikroorganismen auf die Sorption von ⁹⁹Tc an ausgewählten Lockergestein-Grundwasser-Systemen", Promotionsarbeit, Technische Universität München 1994.
- [May82] L. Maya, "Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxouranium(VI) in the Neutral pH-Range at 25°C", *Inorg. Chem.* **21**, 2895 (1982).
- [May83] L. Maya, "Hydrolysis and Carbonate Complexation of Dioxoneptunium(V) in 1.0 M NaClO₄ at 25°C", *Inorg. Chem.* **22**, 2093 (1983).
- [McC86] J.F. McCarthy, "Transport of Contaminants in the Subsurface: The Role of Organic and Inorganic Colloidal Particles", DOE-Report DOE/ER-0331, 1986.
- [McC89] J.F. McCarthy, J.M. Zachara, "Surface Transport of Contaminants", *Environ. Sci. Technol.* **23**, 496 (1989).

-
- [McCo90] C. McCombie, T. Papp, S. Coplan, "Sicherheitsanalyse der Entsorgung radioaktiver Abfälle, Nagra Informiert, 20 (1990).
- [Meg61] W.F. Meggers, C.H., Corliss, B.F. Scribner, "Tables of Spectral-Line Intensities, National Bureau of Standards Monograph 32", U.S. Government Printing Office, Washington 1961.
- [Mei91] G. Meinrath, J.I. Kim, *Radiochim. Acta* 52/53, 29 (1991).
- [Mei93] G. Meinrath, T. Kimura, "Carbonate complexation of the uranyl(VI) ion", *J. Alloys and Comp.* 202, 89 (1993).
- [Mei94] G. Meinrath, "Np(V) Carbonates in Solid State and Aqueous Solution", *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters* 186, 257 (1994).
- [Mei95] H. Meier, E. Zimmerhackl, G. Zeitler, P. Menge, "Significance of electrostatic sorption in the retardation of radionuclides released from a repository", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 353, 1061 (1995).
- [Meie94] H. Meier, E. Zimmerhackl, G. Zeitler, P. Menge, "Parameter studies of the radionuclide sorption in site-specific sediment/groundwater systems", *Radiochim. Acta* 66/67, 277 (1994).
- [Mer94] L. Merli, J. Fuger, "Thermochemistry of a few Neptunium and Neodymium Oxides and Hydroxides", *Radiochim. Acta* 66/67, 109 (1994).
- [MIN94] W.D. Schecher, D.C. McAvoy, "MINEQL⁺: A Chemical Equilibrium Program for Personal Computers, User's Manual (Version 3.0)", Environmental Research Software, Hallowell, Maine, 1994.
- [Mor89] H. Moriyama, M.I. Pratopo, K. Higashi, "The Solubility and Colloidal Behaviour of Neptunium (IV)", *Transuranium Elements Today and Tomorrow*, Ed. Benedict U., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1989, S. 241.
- [Mos62] A.I. Moskvina, V.P. Zaitseva, *Sov. Radiochem.* 4, 63 (1962).
- [Mos71] A.I. Moskvina, "Complexing of trivalent plutonium, americium, and curium in phosphate solutions", *Radiokhimiya* 13, 668 (1971).
- [Mos71] A.I. Moskvina, "Hydrolytic Behavior of Neptunium (IV, V, VI)", *Soviet Radiochem.* 13, 700 (1971).
- [Mou87] V. Moulin, P. Robouch, P. Vitorge, "Spectrophotometric Study of the Interaction Between Americium(III) and Humic Materials", *Inorg. Chim. Acta* 140, 303 (1987).
- [Mou91] C. Moulin, P. Decambox, P. Mauchien, V. Moulin, M. Theyssier, "On the Use of Laser-Induced Time-Resolved Spectrofluorometry for Interaction Studies between Organic Matter and Actinides: Application to Curium", *Radiochim. Acta* 52/53 119 (1991).

-
- [Mou92] V. Moulin, J. Tits, C. Moulin, P. Decambox, P. Mauchien, O. de Ruty, "Complexation Behavior of Humic Substances Towards Actinides and Lanthanides Studied by Time-Resolved Laser Induced Spectrofluorometry", *Radiochim. Acta* 58/59, 121 (1992).
- [Mun86] C. Munier-Lamy, P. Adrian, J. Berthelin, J. ROUILLER, "Comparision of Binding Abilities of Fulvic and Humic Acids Extracted from Recent Marine Sediments with Uranyl(2+) Ion", *Org. Geochem.*, 9, 285 (1986).
- [Mura94] T.R. Muraleedharan, L. Philip, L. Iyengar, C. Venkobachar, "Application studies of biosorption for monazite processing industry effluents", *Bioresour. Technol.* 49, 179 (1994).
- [Mus73] Y. Musante, M. Porthault, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 15, 299 (1973).
- [Naka84] T. Nakashima, E. Zimmer, "Hydrolysis of Th(NO₃)₄ and its Extractability by TBP", *Radiochim. Acta* 37, 165 (1984).
- [Nas80] K.L. Nash, G.R. Choppin, "Interaction of Humic and Fulvic Acids with Th(IV)", *Inorg. Nucl. Chem.* 42, 1045 (1980).
- [Nas80] K.L. Nash, G.R. Choppin, "Interaction of Humic and Fulvic Acids with Th(IV)", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 1045 (1980).
- [Nas81] K. Nash, S. Fried, A. M. Friedman, J. C. Sullivan *Env. Sci. & Techn.* 15, 837 (1981).
- [Nas88] K.L. Nash, J.M. Cleveland, T.F. Rees, "Speciation Patterns of Actinides in Natural Waters: a Laboratory Investigation", *J. Environ. Radioact.* 7, 131 (1988).
- [Nas88] K.L. Nash, J.M. Cleveland, T.F. Rees, "Speciation Patterns of Actinides in Natural Waters: a Laboratory Investigation", *Jour. Env. Radioact.* 7, 131 (1988).
- [Nav73] J.D. Navratil, H.L. Bramlet, "Preparation and Characterization of Plutonium(VI)-Carbonate", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35, 157 (1973).
- [Nec92] V. Neck, J.I. Kim, B. Kanellakopulos, "Solubility and Hydrolysis Behaviour of Neptunium(V)", *Radiochim. Acta* 56, 25 (1992).
- [Nec94] a) V. Neck, W. Runde, J.I. Kim, B. Kanellakopulos, "Solid-Liquid Equilibrium Reactions of Neptunium(V) in Carbonate Solution at Different Ionic Strength", *Radiochim. Acta* 65, 29 (1994).
b) V. Neck, J.I. Kim, B. Kanellakopulos, "Thermodynamisches Verhalten von Neptunium(V) in konzentrierten NaCl- und NaClO₄-Lösungen", Report KfK 5301 (1994).
- [Nec95] V. Neck, Th. Fanghänel, G. Rudolph, J.I. Kim, "Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: Chloride Complexation and Ion Interaction (Pitzer) Parameters for the NpO₂⁺ Ion", *Radiochim. Acta* 69, 39 (1995).
- [Nec97] V. Neck, Th. Fanghänel, J.I. Kim, "Mixed Hydroxo-Carbonate Complexes of Neptunium(V)", *Radiochim. Acta* 77, 167 (1997).

-
- [New86] T.W. Newton, D.E. Hobart, P.D. Palmer, "The Formation of Pu(IV)-Colloid by the Alpha-reduction of Pu(V) or Pu(VI) in Aqueous Solutions", *Radiochimica Acta* 39, 139 (1986).
- [New86] T.W. Newton, D.E. Hobart, P.D. Palmer, *Radiochim. Acta* 39, 139 (1986).
- [Nit85] H. Nitsche, N.M. Edelstein, "Solubilities and Speciation of Selected Transuranium Ions. A Comparison of a Non-Complexing Solution with a Groundwater from the Nevada Tuff Site", *Radiochim. Acta* 39, 23 (1985).
- [Nit85] H. Nitsche, N.M. Edelstein, "Solubilities and Speciation of Selected Transuranium Ions. A Comparison of a Non-Complexing Solution with a Groundwater from the Nevada Tuff Site", *Radiochim. Acta* 39, 23 (1985).
- [Nit88] H. Nitsche, S.C. Lee, R.C. Gatti, "Determination of Plutonium Oxidation States at Trace Levels Pertinent to Nuclear Waste Disposal", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 124, 171 (1988).
- [Nit90] H. Nitsche, E.M. Standifer, R.J. Silva, "Neptunium(V) Complexation with Carbonate", *Lanth. and Act. Res.* 3, 203 (1990).
- [Nit91] H. Nitsche, "Solubility Studies of Transuranium Elements for Nuclear Waste Disposal: Principles and Overview", *Radiochim. Acta* 52/53, 3 (1991).
- [Nits88] H. Nitsche, E.M. Standifer, S.C. Lee, R.C. Gatti, D.B. Tucker, "Solubility and Speciation Studies of Waste Radionuclides Pertinent to Geological Disposal at Yucca Mountain: Results on Neptunium, Plutonium, and Americium in J-13 Groundwater", Lawrence Berkeley Laboratory Report, LBL-27157 (1988).
- [Nitsch91] H. Nitsche, "Solubility Studies of Transuranium Elements for Nuclear Waste Disposal: Principles and Overview", *Radiochim. Acta* 52/53, 3 (1991).
- [Niv93] S.E.H. Niven, R.M. Moore, "Thorium sorption in seawater suspensions of aluminium oxide particles", *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1269 (1993).
- [Niv95] S.E.H. Niven, P.E. Kepkay, A. Boraie, "Colloidal organic carbon and colloidal ²³⁴Th dynamics during a coastal phytoplankton bloom", *Deep Sea Res. Part II*, 42, 257 (1995).
- [Nov96] C.F. Novak, H. Nitsche, H.B. Silber, K.E. Roberts, P. Torretto, T. Prussin, K. Becraft, S.A. Carpenter, D.E. Hobart, I. Al Mahamid, "Neptunium(V) and Neptunium(VI) Solubilities in Synthetic Brines of Interest to the Waste Isolation Pilot Plant (WIPP)", *Radiochim. Acta* 74, 31 (1996).
- [Nut93] H.E. Nuttal, R.L. Long, "Mobility of Radioactive Colloidal Particles in Groundwater", *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle* 17, 237, 1993.
- [Ock56] D.W. Ockenden, G.A. Welch, *J. Chem. Soc.*, 3358 (1956).

-
- [OECD84] OECD84, "Geological Disposal of Radioactive Waste", Nuclear Energy Agency, Paris 1984.
- [OECD91] NEA/OECD, "Disposal of Radioactive Waste: Can long-term safety be evaluated?" Nuclear Energy Agency, Paris 1991.
- [Oka91] S. Okajima, D.T. Reed, J.V. Beitz, C.A. Sabau, D.L. Bowers, *Radiochim. Acta* 52/53, 111 (1991).
- [Oka93] S. Okajima, D. T. Reed, *Radiochim. Acta* 60, 173 (1993).
- [Ores94] N. Oreskes, K. Shrader-Frechette, K. Belitz, "Verification, Validation, and Confirmation of Numerical Models in the Earth Sciences", *Science* 40, 641 (1994).
- [Osca94] D.W. Oscarson, H.B. Hume, J.W. Choi, "Diffusive transport in compacted mixtures of clay and crushed granite", *Radiochim. Acta* 65, 189 (1994).
- [Östh94] E. Östhols, J. Bruno, I. Grenthe, "On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media", *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 613 (1994).
- [Östh951] E. Östhols, a) "The Solubility of Microcrystalline ThO₂ in Phosphate Media", *Radiochim. Acta* 68, 185 (1995).
b) "Some Processes Affecting the Mobility of Thorium in Natural Ground Waters", Thesis, KTH Stockholm, April 1994.
- [Östh952] E. Östhols, "Thorium sorption on amorphous silica", *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1235 (1995).
- [Östh953] E. Östhols, M. Malmström, "Dissolution Kinetics of ThO₂ in Acid and Carbonate Media", *Radiochim. Acta* 68, 113 (1995).
- [Pan95] P. Pan, A.B. Campbell, "Thermochemistry of a few Neptunium and Neodymium Oxides and Hydroxides", Report AECL-RC-1407, COG-I-95-203 (1995).
- [Pan96] P. Panak, R. Klenze, J.I. Kim, "A Study of Ternary Complexes of Cm(III) with Humic Acid and Hydroxide or Carbonate in Neutral pH Range by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy", *Radiochim. Acta* 74, 141 (1996).
- [Pas92] I. Pashalidis, J. I. Kim, T.U.München, RCM 01092 (1992).
- [Pas93/3] I. Pashalidis, J.I. Kim, Ch. Lierse, J.C. Sullivan, "The Chemistry of Pu in Concentrated Aqueous NaCl Solution: Effects of Alpha Self-Radiolysis and the Interaction between Hypochlorite and Dioxoplutonium(VI)", *Radiochim. Acta* 60, 99 (1993).
- [Pas93] I. Pashalidis, J. I. Kim, Ch. Lierse, J. C. Sullivan, *Radiochim. Acta* 60, 99 (1993).
- [Pash92] I. Pashalidis, J.I. Kim, Report : RCM 01092, TU-München (1992).

-
- [Pash93/2] I. Pashalidis, J.I. Kim, Ch. Lierse, J.C. Sullivan, "The Hydrolysis of Pu(VI) and Time-Dependent Polynucleation Reactions", *Radiochim. Acta* 61, 29 (1993).
- [Pash93] I. Pashalidis, W. Runde, J.I. Kim, "A Study of Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems", *Radiochim. Acta* 61, 141 (1993).
- [Pash95] I. Pashalidis, J.I. Kim, T. Ashida, I. Grenthe, "Spectroscopic Study of the Hydrolysis of PuO₂²⁺ in Aqueous Solution", *Radiochim. Acta* 68, 99 (1995).
- [Pash97] I. Pashalidis, K.R. Czerwinski, Th. Fanghänel, J.I. Kim, "Solid-Liquid Phase Equilibria of Pu(VI) and U(VI) in Aqueous Carbonate Systems. Determination of Stability Constants", *Radiochim. Acta* 76, 55 (1997).
- [Pau86] N. Paunescu, "Determination of Uranium and Thorium Concentration in Natural Waters", *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 104, 209 (1986).
- [Pav96] P. Paviet, Th. Fanghänel, R. Klenze, J.I. Kim, "Thermodynamics of Curium(III) in Concentrated Electrolyte Solutions: Formation of Sulfate Complexes in NaCl/Na₂SO₄ Solutions", *Radiochim. Acta* 74, 99 (1996).
- [Per65] J.A. Perez-Bustamante, "Solubility of Tetravalent Plutonium Hydroxide and Study of the Amphoteric Character of Hexavalent Plutonium Hydroxide", *Radiochim. Acta* 4, 67 (1965).
- [Per95] V.F. Peretrukhin, V.P. Shilov, A.K. Pikaev, "Alkaline Chemistry of Transuranium Elements and Technetium and Treatment of Alkaline Radioactive Wastes", Report WHC-EP-0817, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington, USA (1995).
- [Per96] V.F. Peretrukhin, S.V. Kryuchkov, V.I. Silin, I.G. Tananaev, "Determination of the Solubility of Np(IV)-(VI), Pu(III)-(VI), Am(III)-(VI) and Tc(IV), (V) Hydroxo Compounds in 0.5 - 14 M NaOH Solutions", Westinghouse Hanford Company Report WHC-EP-0897, September 1996.
- [Per96] V.F. Peretrukhin, S.V. Kryuchkov, V.I. Silin, I.G. Tananaev, "Determination of the Stability of Np(IV)-(VI), Pu(III)-(VI), Am(III)-(VI) and Tc(IV), (V) Hydroxo Compounds in 0.5 - 14 M NaOH Solutions", Report WHC-EP-0897, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington, USA (1996).
- [Pit91] K.S. Pitzer, "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions", 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, Florida 1991.
- [PTB86] PTB-Braunschweig: Informationen der PTB-Braunschweig zur Endlagerung radioaktiver Abfälle, Ausgabe 12, Oktober 1986.
- [Quig96] M.S. Quigley, B.D. Honeyman, P.H. Santschi, "Thorium sorption in the marine environment: equilibrium partitioning at the hematite/water interface, sorption/desorption kinetics and particle tracing", *Aquat. Geochem.* 1, 277 (1996).

-
- [Rams88] J.D.F. Ramsey, "The Role of Colloids in the Release of Radionuclides from Nuclear Waste", *Radiochim. Acta* 44/45, 165 (1988).
- [Rao79] P.R.V. Rao, N.M. Gudi, S.V. Bagawde, S.K. Patil, "The Complexing of Np(V) by some Inorganic Ligands", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 235 (1979).
- [RCM00496] P. Panak, J.I. Kim, "Untersuchung von intramolekularen Energietransferprozessen in Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie", Zwischenbericht zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3, Inst. f. Radiochemie der TU-München, RCM 00496 (1996).
- [RCM00696] R. Knopp, F. Scherbaum, J.I. Kim, "Laserinduzierte Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide", Zwischenbericht zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3, Inst. f. Radiochemie der TU-München, RCM 00696 (1996).
- [RCM00797] A. Morgenstern, J.I. Kim, "Humat- und Phosphatkomplexierung von Actinidionen im grundwasserrelevanten pH-Bereich", Zwischenbericht zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3, Inst. f. Radiochemie der TU-München, RCM 00797 (1997).
- [RCM00994] P. Zeh, J.I. Kim, "Chemische Reaktionen von Aktiniden mit Grundwasser-Kolloiden", Zwischenbericht zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3, Inst. f. Radiochemie der TU-München, RCM 00994 (1994).
- [RCM01094] W. Runde, J.I. Kim, "Chemisches Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen", Zwischenbericht zu dem BMBF-Vorhaben 02 E 8583 3, Inst. f. Radiochemie der TU-München, RCM 01094 (1994).
- [Reed94] D.T. Reed, S. Okajima, M.K. Richmann, "Stability of Plutonium(VI) in Selected WIPP Brines", *Radiochim. Acta* 66/67, 95 (1994).
- [Rig90] C. Riglet, "Chimie du Neptunium et autres Actinides en milieu carbonate", Rapport CEA-R-5535, CEN Fontenay aux Roses, France (1990).
- [Rob87] P. Robouch, P. Vitorge, "Solubility of Plutonium Oxide Carbonate (PuO₂(CO₃))", *Inorg. Chim. Acta* 140, 239 (1987).
- [Rob96] K.E. Roberts, H.B. Silber, P. Torretto, T. Prussin, K. Becraft, D.E. Hobart, C.F. Novak, "The Experimental Determination of the Solubility Product for NpO₂OH in NaCl Solutions", *Radiochim. Acta* 74, 27 (1996).
- [Röth89] H. Röthemeyer, E. Viehl, "Endlagerung radioaktiver Abfälle", *Physik i. u. Zeit* 20, 116 (1989).
- [Run96] W. Runde, M.P. Neu, D.L. Clark, "Neptunium(V) hydrolysis and carbonate complexation: Experimental and predicted neptunyl solubility in concentrated NaCl solution using the Pitzer approach", *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2065 (1996).

-
- [Sai83] A. Saito, G.R. Choppin, "Separation of Actinides in Different Oxidation States from Neutral Solutions by Solvent Extraction", *Anal. Chem.* **55**, 2454 (1983).
- [Sak90] Y. Sakamoto, M. Konishi, K. Shirahashi, M. Senoo, N. Moriyama, "Adsorption Behavior of Neptunium for Soil", *Radioact. Waste Management and Nucl. Fuel Cycle* **15**, 13 (1990).
- [Sak90] Y. Sakamoto, M. Konishi, K. Shirahashi, M. Senoo, N. Moriyama, "Adsorption Behavior of Neptunium for Soil", *Radioactive Waste Management and Nucl. Fuel Cycle* **15(1)**, 13 (1990).
- [Sand92] A. Sandino, J. Bruno, *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4135 (1992).
- [Sät92] B. Sätmark, Y. Albinsson, "Sorption of fission products on colloids - Made of naturally occurring minerals and the stability of these colloids", *Radiochim. Acta* **58/59**, 155 (1992).
- [Sato93] H. Sato, T. Ashida, Y. Kohara, M. Yui, "Study on retardation mechanism of Tritium, Technetium-99, Cesium-137, Neptunium-237, Americium-241, in compacted sodium bentonite", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **294**, 403 (1993).
- [Sca77] J.P. Scanlan, "Equilibria in Uranyl Carbonate Systems-II The Overall Stability Constant of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ and the Third Formation Constant of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 635 (1977).
- [Sch84] K.H. Schaller, "Zirconium, in: *Metalle in der Umwelt*", Ed. E. Merian, Verlag Chemie, 1984, S.647.
- [Sched71] U. Schedin, *Acta Chem. Scand.* **25**, 747 (1971).
- [Sched75] U. Schedin, *Acta Chem. Scand.* **29**, 333 (1975).
- [Schmid83] K.H. Schmidt, S.Gordon, M.Thomson, J.C. Sullivan, W.A. Mulac, *Radiat. Phys. Chem.* **21**, 321 (1983).
- [Schroed93] N.C. Schroeder, D. Morgan, D.J. Rokop, J. Fabryka-Martin, "Migration of Technetium-99 in the Alluvial Aquifer at the Nevada Test Site, Nevada", *Radiochim. Acta* **60**, 203 (1993).
- [Schul9293] R.K. Schulz, E.C. Duckart, E. O'Donnell, "Anion retention in soil: possible application to reduce migration of buried Technetium and Iodine: development of a field test", Report (1992), NUREG/CR-5974; *Energy Res. Abstr. No.* 17346, 18 (1993).
- [Seki93] T. Sekine, A. Watanabe, K. Yoshihara, J.I. Kim, "Complexation of Technetium with Humic Acid", *Radiochim. Acta* **63**, 87 (1993).
- [Ser72] E.I. Sergeyeva, A.A. Nikitin, I.L. Khodakovskiy, G.B. Naumov, V.I. Vernadskiy, "Experimental investigation of equilibria in the system $\text{UO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in 25-200°C temperature interval", *Geochem. Int.* **11**, 900 (1972).

-
- [Sha81] P.M. Shanbahag, G.R. CHOPPIN, "Binding of Uranyl by Humic Acid", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 3369 (1981).
- [Sha81] P.M. Shanbhag, G.R. Choppin, "Binding of Uranyl by Humic Acid", *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 3396 (1981).
- [Shi95] H.S. Shin, B.H. Lee, J.G. Choi, H. Moon, "Complexation of Soil Humic Acid with Trivalent Curium and Europium Ions: A Comparative Study", *Radiochim. Acta* **69**, 185 (1995).
- [Shi196] V.P. Shilov, N.N. Krot, S.V. Kryutchkov, N. Budantseva, A. Yusov, A. Garnov, V. Perminov, L. Astafurova, L.I. Belyaeva, "Investigation of Some Redox Reactions of Neptunium, Plutonium, Americium, and Technetium in Alkaline Media", Westinghouse Hanford Company Report WHC-EP-0886, May 1996.
- [Sil71] L.G. Sillen, A.C. Martell, "Stability Constants of Metal Ion Complexes", Special Publication 25, Chemical Society, Burlington House, W1, London 1971.
- [Sil95] R.J. Silva, G. Bidoglio, M.H. Rand, P.B. Robouch, H. Wanner, I. Puigdomenech, "Chemical Thermodynamics Vol. 2: Chemical Thermodynamics of Americium", NEA-OECD, North-Holland Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam·Lausanne·New York·Oxford·Shannon·Tokyo 1995; ISBN: 0-444-82281-X.
- [Sil97] G.L. Silver, "Stability of Pentavalent Plutonium", letter to the editors, *Radiochim. Acta* **77**, 189 (1997).
- [Smit93] P.A. Smith, C. Degueldre, "Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media", *J. Contam. Hydrol.* **13**, 143 (1993).
- [Smith93] R.W. Smith, J.C. Walton, "The role of oxygen diffusion in the release of Technetium from reducing cementitious waste forms", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **294**, 247 (1993).
- [Sta88] S. Stadler, J.I. Kim, "Hydrolysis Reactions of Am(III) and Am(V)", *Radiochim. Acta* **44/45**, 39 (1988).
- [Ste82] F.J. Stevenson, "Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions", John Wiley&Sons, New York, 1982, S.264.
- [Sto92] B.E. Stout, G.R. Choppin, J.C. Sullivan, "The Chemistry of Uranium(VI), Neptunium(VI) and Plutonium(VI) in Aqueous Carbonate Solutions", *Transuranium Elem. Symp.* Eds. L.R. Morss and J. Fuger, ACS, Washington, D.C. 1992, pg. 225.
- [Str86] A. Jr. Streitwieser, C.H. Heathcock, "Organische Chemie", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986.
- [Sull82] J.C. Sullivan, M. Woods, P.A. Bertrand, G.R. Choppin, "Thermodynamics of Plutonium(VI) Interaction with Bicarbonate", *Radiochim. Acta* **31**, 45 (1982).

-
- [Taga95] K. Tagami, S. Uchida, "Influence of microbial activity on Technetium behaviour in soil under waterlogged condition", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 353, 973 (1995).
- [Taga96] K. Tagami, S. Uchida, "Microbial role in immobilization of Technetium in soil under waterlogged conditions", Chemosphere 33, 217 (1996).
- [Tan92] I.G. Tananayev,
a) "New Hydroxide Compounds of Np(V)", Soviet Radiochem. 34, 85 (1992).
b) "Hydroxide Compounds of Pu(V)", Soviet Radiochem. 34, 161 (1992).
- [Tan94] I.G. Tananaev, "Speciation of Np(V) in Solutions of Tetraalkylammonium Hydroxides", Radiokhimiya 36, 15 (1994).
- [Tau74] M. Taube, "Kernchemie in Einzeldarstellungen Vol. 4, Plutonium A General Survey", Ed.: K. H. Lieser, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [Thi90] P.Thiyagarajan, H.Diamond, L.Soderholm, E.P. Horwitz, L.M.Toth, L.K.Felker, Inorg. Chem. 29, 1903 (1990).
- [Thu85] E.M. Thurman, "Organic Geochemistry of Natural Waters", Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, 1985.
- [Tick96] K.V. Ticknor, P. Vilks, T.T. Vandergraaf, "The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals", Appl. Geochem. 11, 555 (1996).
- [Tor84] R.A. Torres, G.R. Choppin, "Europium(III) and Americium(III) Stability Constants with Humic Acid", Radiochim. Acta 35, 143 (1984).
- [Ull88] W.J. Ullman, F. Schreiner, Radiochim. Acta 43, 37 (1988).
- [Vand94] T.T. Vandergraaf, "Radionuclide migration experiments in the laboratory: Some radioanalytical aspects", J. Radioanalyt. Nucl. Chem. Articles, 180, 97 (1994).
- [Var84] P.G. Varlashkin, D.E. Hobart, G.M. Begun, J.R. Peterson, "Electrochemical and Spectroscopic Studies of Neptunium in Concentrated Aqueous Carbonate and Carbonate-Hydroxide Solutions", Radiochim. Acta 35, 91 (1984).
- [Varl84] P.G. Varlashkin, G.M. Begun, J.R. Peterson, "Electrochemical and Spectroscopic Studies of Plutonium in Concentrated Aqueous Carbonate and Carbonate-Hydroxide Solutions", Radiochim. Acta 35, 211 (1984).
- [Vilk93] P. Vilks, J.J. Cramer, D.B. Bachinski, D.C. Doern, H.G. Miller, "Studies of colloids and suspended particles, Cigar Lake uranium deposit, Saskatchewan, Canada", Appl. Geochem. 8, (1993).
- [Vis74] G.I. Visyashcheva, Yu.F. Volkov, G.A. Simakin, I.I. Kapshukov, A.S. Bevz, G.N. Yakovlev, "Carbonate Compounds of Pentavalent Actinides with Alkali Metal Cations: I. Composition and Some Properties of Solid Carbonates of Pentavalent Neptunium with Postassium Obtained from K₂CO₃ Solutions", Soviet Radiochem. 16, 832 (1974).

-
- [Vis84] G.I. Visyashcheva, Yu.F. Volkov, G.A. Simakin, I.I. Kapshukov, "Some Hydroxides of Pentavalent Neptunium", Soviet Radiochem. 26, 156 (1984).
- [Vol77] Yu.F. Volkov, G.I. Visyashcheva, I.I. Kapshukov, "Study of Carbonate Compounds of Pentavalent Actinides with Alkali Metal Cations. V. Production and Identification of Hydrate Forms of Sodium Monocarbonate neptunate", Soviet Radiochem. 19, 263 (1977).
- [Vol79] a) Yu.F. Volkov, I.I. Kapshukov, G.I. Visyashcheva, G.N. Yakovlev, "Carbonate Compounds of Pentavalent Actinides with Alkali Metal Cations: VI. X-Ray Structure Analysis of $\text{LiNpO}_2\text{CO}_3$ and $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ ", Soviet Radiochem. 21, 579 (1979).
b) Yu.F. Volkov, G.I. Visyashcheva, S.V. Tomlin, V.I. Spiriyakov, I.I. Kapshukov, A.G. Rykov, "Carbonate Compounds of Pentavalent Actinides with Alkali Metal Cations: VII. Synthesis and Crystal Structure Hydrate Compounds with the Composition $\text{Na}_{0.6}\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_{0.8}$ ", Soviet Radiochem. 21, 583 (1979).
- [Vol81] a) Yu.F. Volkov, G.I. Visyashcheva, S.V. Tomlin, I.I. Kapshukov, A.G. Rykov, "Study of Carbonate Compounds of Pentavalent Actinides with Alkali Metal Cations: VIII. Synthesis and X-Ray Diffraction Investigation of Several Compounds of Neptunium(V) with Sodium and Rubidium", Soviet Radiochem. 23, 191 (1981).
b) Yu.F. Volkov, G.I. Visyashcheva, S.V. Tomlin, I.I. Kapshukov, A.G. Rykov, "Study of Carbonate Compounds of Pentavalent Actinides with Alkali Metal Cations: IX. Determination of the Crystal Structure of $\text{M}_3\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ", Soviet Radiochem. 23, 195 (1981).
c) Yu.F. Volkov, G.I. Visyashcheva, S.V. Tomlin, I.I. Kapshukov, A.G. Rykov, "Study of Carbonate Compounds of Pentavalent Actinides with Alkali Metal Cations: X. Composition and Crystal Structure of Carbonates", Soviet Radiochem. 23, 200 (1981).
- [Wan86] H. Wanner, "Modelling Radionuclide Speciation and Solubility Limits in the Near-Field of a Deep Repository", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 50, 509 (1986).
- [War86] E. Warnecke, "Standortspezifische Arbeiten zur Rückhaltung von Radionukliden in der Geosphäre", Chemie und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in natürlichen, aquatischen Systemen, REPORT PTB-SE-14, Braunschweig 1986.
- [Wea74] R.C. Weast (Ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", CRC-Press, Cleveland, 1974.
- [Web83] D.W. Webster, J.C. Sullivan, "The Absorption Spectra of Pu(VI), -(V), and (IV) Produced Electrochemically in Carbonate-Bicarbonate Media", Radiochem. Radioanal. Lett. 57, 35 (1983).
- [Wed84] K.H. Wedepohl, "Die Zusammensetzung der oberen Erdkruste und der natürliche Kreislauf ausgewählter Metalle", Metalle in der Umwelt, Ed. E. Merian, Verlag Chemie, 1984, S.7.
- [Wes83] D.W. Wester, J.C. Sullivan, "The Absorption Spectra of Pu(VI) and (IV) Produced electrochemically in Carbonate-Bicarbonate Media", Radiochem. Radioanal. Lett. 57, 35 (1983).

-
- [Wil84] D.B. Williams, "Practical Analytical Electron Microscopy in Material Science", Phillips Electr. Instr. Electron. Opt. Publishing Group, Weinheim 1984.
- [Wim92] H. Wimmer, R. Klenze, J.I. Kim, "A Study of Hydrolysis Reaction of Curium(III) by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy", *Radiochim. Acta* 56, 79 (1992).
- [Wink95] A. Winkler, T. Taute, A. Pekdeger, I. Strötmann, G. Maue, W. Dott, "Microbiological alteration of the transport behaviour of redox-sensitive radionuclides in sediments", *Water Rock Interact.*, 8th Proc. Int. Symp., 277 (1995).
- [Woo78] M. Woods, M.L. Mitchell, J.C. Sullivan, "A Determination of the Stability Quotient for the Formation of a Tris(carbonato)plutonate(VI) Complex in Aqueous Solution", *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 14, 465 (1978).
- [Yam82] M. Yamamoto, M. Sakanoue, "Interaction of Humic Acid and Am(III) in Aqueous Solutions", *J. Radiat. Res.* 23, 261 (1982).
- [Yama95] H. Yamazaki, Y. Inoue, "Fundamental study on the solidification of radionuclides with hydrous Ti(IV) oxide modified with either Si or Zr", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 353, 817 (1995).
- [Yus93] A.B. Yuşov, "Luminescence of Transplutonium Elements in Solutions and its Application", *Radiokhimiya* 35, 3 (1993).
- [Zeh97] P. Zeh, K.R. Czerwinski, J.I. Kim, "Speciation of Uranium in Gorleben Groundwaters", *Radiochim. Acta* 76, 37 (1997).
- [Zhua95] H.E. Zhuang, J.S. Zheng, D.Y. Xia, Z.G. Zhu, "Retardation of Technetium and Iodine by antimony- and mercury-containing minerals", *Radiochim. Acta* 68, 245 (1995).
- [Zuy94] T. Zuyi, G. Huanxin, "Use of the Ion Exchange Method for the Determination of Stability Constants of Thorium with Humic and Fulvic Acid", *Radiochim. Acta* 65, 121 (1994).