

Speziation von Plutonium bei der Sorption und Diffusion in Opalinuston

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

dem Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
vorgelegt von

Ugras Kaplan

geboren in Islahiye (Türkei)

Mainz, 2013

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des BMWi-Verbundprojektes „Wechselwirkung und Transport von Aktiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika – Wechselwirkung von Neptunium und Plutonium mit natürlichem Tongestein“ durchgeführt. Um die langfristige Sicherheit der nuklearen Endlager beurteilen zu können, muss eine mögliche Migration der radiotoxischen Abfälle in die Umwelt betrachtet werden. Wegen seiner langen Halbwertszeit ($T_{1/2} = 24000$ a) leistet ^{239}Pu einen wesentlichen Beitrag zur Radiotoxizität abgebrannter Kernbrennstoffe in einem Endlager. Das redox-sensitive Pu tritt in Lösung unter umweltrelevanten Bedingungen in den Oxidationsstufen +III bis +VI auf und kann nebeneinander in bis zu vier Oxidationsstufen vorliegen. Tonsteinformationen werden als mögliches Wirtsgestein für Endlager hoch-radioaktiver Abfälle betrachtet. Deshalb sind ausführliche Informationen zur Mobilisierung und Immobilisierung des Pu durch/in das Grundwasser aus einem Endlager von besonderer Bedeutung. In dieser Arbeit wurden neue Erkenntnisse über die Wechselwirkung zwischen Pu und dem natürlichen Tongestein Opalinuston (OPA, Mont Terri, Schweiz) mit Hinblick auf die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in einem geologischen Tiefenlager gewonnen.

Der Fokus der Arbeit lag dabei auf der Bestimmung der Speziation von Pu an der Mineraloberfläche nach Sorptions- und Diffusionsprozessen mittels verschiedener synchrotronbasierter Methoden (μ -XRF, μ -XANES/EXAFS, μ -XRD, XANES/EXAFS).

Die Wechselwirkung zwischen Pu und OPA wurde zunächst in Batch- und Diffusionsexperimenten in Abhängigkeit verschiedener experimenteller Parameter (u.a. pH, Pu-Oxidationsstufe) untersucht. In Sorptionsexperimenten konnte gezeigt werden, dass einige Parameter (z.B. Temperatur, Huminsäure) einen deutlichen Einfluss auf die Sorption von Pu haben.

Die Speziationsuntersuchungen wurden zum einen an Pulverproben aus Batchexperimenten und zum anderen an OPA-Dünnschliffen bzw. Diffusionsproben in Abhängigkeit verschiedener experimenteller Parameter durchgeführt. Die EXAFS-Messungen an der Pu L_{III} -Kante der Pulverproben ergaben, dass eine innersphärische Sorption von Pu(IV) an Tongestein unabhängig von dem Ausgangsoxidationszustand des Plutoniums in Lösung stattgefunden hat. Durch die Kombination der ortsaufgelösten Methoden wurde erstmalig mittels μ -XRF die Verteilung von Pu und anderen in OPA enthaltenen Elementen bestimmt. μ -XANES-Spektren an Pu-Anreicherungen auf OPA-Dünnschliffen und in Diffusionsproben bestätigen, dass das weniger mobile Pu(IV) die dominierende Spezies nach den Sorptions- und Diffusionsprozessen ist. Darüber hinaus wurde zum ersten Mal ein Diffusionsprofil von Pu in OPA mittels μ -XRF gemessen. Die Speziationsuntersuchungen mittels μ -XANES zeigten, dass das eingesetzte Pu(V) entlang seines Diffusionspfades zunehmend zu Pu(IV) reduziert wird. Mit μ -XRD wurde Illit als dominierende Umgebung, in der Pu angereichert wurde, identifiziert und Siderit als eine redoxaktive Phase auftreten kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Sicherheit von OPA als Wirtsgestein eines Endlagers hoch-radioaktiver Abfälle positiv zu bewerten ist.

Abstract

The presented work was carried out in the framework of the BMWi-project “Interaction and migration of actinides in natural clay rocks taking into account humic substances and clay organic matter – Interactions of neptunium and plutonium with natural clay rocks”. For the long-term safety assessments of nuclear repositories, the possible migration of the radiotoxic wastes into the environment must be considered. Due to its long half-life ($T_{1/2} = 24000$ y) ^{239}Pu has a significant contribution to the radiotoxicity of spent nuclear fuel in a repository after long periods of storage. The redox-sensitive plutonium has a very complicated chemical behavior. In aqueous solution under environmental relevant conditions Pu can exist in oxidation states +III to +VI and it can exist in up to four oxidation states simultaneously in a solution. Clays are considered as a possible host rock formation for of high-level radioactive waste disposal. Therefore, detailed information on the mobilization and immobilization of plutonium through / into the groundwater from a repository are of special interest. In this work new insights into the interaction between Pu and natural Opalinus clay (OPA, Mont Terri, Switzerland) are obtained with regard to the disposal of heat-generating radioactive waste in a deep geological repository.

The focus of this work was on the determination of the speciation of Pu on the mineral surface after sorption and diffusion process by different synchrotron based techniques (μ -XRF, μ -XANES/-EXAFS, μ -XRD, and EXAFS/XANES). The interaction between Pu and OPA was studied in batch sorption and diffusion experiments in dependence of various experimental parameters (e.g. pH, Pu oxidation state). Sorption experiments showed that some experimental parameters (e.g. temperature, humic acid) have a significant impact on the sorption of Pu on OPA.

Speciation studies were performed as a function of various chemical parameters on powder samples from batch experiments as well as on OPA thin sections and diffusion samples. Pu L_{III} -edge EXAFS spectra of powder samples showed that an innersphere sorption of Pu(IV) species on OPA surface was formed, independent from the initial Pu oxidation states in solution. By combining the applied spatially resolved methods, it was possible for the first time to determine the elemental distribution of Pu and other elements contained in OPA using μ -XRF. Pu L_{III} -edge μ -XANES spectra on Pu hot spots of thin sections and diffusion samples confirmed that less mobile Pu(IV) is the dominating species on OPA after sorption and diffusion processes. In addition, for the first time a diffusion profile of Pu in OPA was measured using μ -XRF. The speciation of Pu with μ -XANES showed that Pu(V) was reduced progressively along its diffusion path to Pu(IV). By μ -XRD the clay mineral illite was identified as the main mineral phase in areas where Pu was enriched and iron(II)-bearing siderite could be one of the redox-active mineral phases contained in OPA. The results of this work show that OPA is a suitable option for the geological disposal with regard to the safety of a nuclear repository.

Inhaltsverzeichnis

1. Zielstellung und Motivation.....	1
2. Das Element Plutonium	6
2.1. Chemische Eigenschaften von Plutonium	6
2.1.1. Aquatische Chemie des Plutoniums.....	6
2.1.2. Hydrolyse und Kolloide	9
2.1.3. Carbonatkomplexe.....	10
2.1.4. Redoxeigenschaften von Plutonium	11
2.1.5. Nachweis und Bestimmung von Oxidationszuständen des Plutoniums.....	13
2.1.5.1. UV-Vis-Spektroskopie	13
2.1.5.2. X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Spectroscopy	15
2.1.5.3. CE-ICP-MS	16
2.2. Sorption.....	18
2.3. Wechselwirkung von Plutonium mit Tonmineralien	20
3. Experimenteller Teil.....	24
3.1. Materialien	24
3.1.1. Opalinuston.....	24
3.1.2. Opalinuston-Porenwasser	25
3.1.3. Huminsäure.....	25
3.1.4. Sonstige Chemikalien.....	25
3.1.5. Radionuklidstammlösungen.....	26
3.1.5.1. ²³⁹ Pu- und ²⁴² Pu-Stammlösungen	26
3.1.5.2. ²³² Th-Stammlösungen.....	26
3.2. Analytische Methoden.....	26
3.2.1. pH- und E _h -Messungen	26
3.2.2. α-Spektroskopie.....	27
3.2.3. UV-Vis-Spektroskopie	27
3.2.4. Flüssigszintillationszählung (LSC).....	27
3.2.5. ICP-MS.....	28
3.2.5.1. Induktiv gekoppeltes Plasma.....	28
3.2.5.2. Massenspektrometer.....	28
3.2.5.3. Systemkomponenten.....	29
3.2.6. Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	30

VIII

3.2.7.	μ -Röntgenbeugungsanalyse (μ -XRD) und μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -XRF)	36
3.3.	Experimentelle Durchführung und Probenpräparation.....	37
3.3.1.	Sorptionsexperimente	37
3.3.2.	Diffusionsexperimente.....	38
3.3.3.	EXAFS-Untersuchungen – Probenpräparation, Messung und Datenauswertung.....	41
3.3.4.	μ -XANES-, μ -XRF-, und μ -XRD-Untersuchungen	42
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	44
4.1.	Sorptionsexperimente	44
4.1.1.	Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von Pu(IV)/(V)/(VI) und Th(IV) an OPA	44
4.1.2.	Einfluss der Pu-Oxidationsstufe.....	48
4.1.3.	Einfluss der Temperatur	52
4.1.4.	Einfluss von Huminstoffe (HS)	55
4.2.	Spektroskopische Untersuchungen.....	58
4.2.1.	XAFS-Spektroskopie	58
4.2.2.	μ -XANES-Spektroskopie, μ -XRF-Mapping und μ -Röntgen beugung	67
4.2.2.1.	Speziation von Plutonium bei der Deposition in Opalinuston.....	69
4.2.2.2.	Speziation von Plutonium bei der Sorption in Opalinuston	71
4.2.2.3.	Speziation von Plutonium bei der Diffusion in Opalinuston.....	88
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	102
6.	Anhang.....	I
6.1.	Fehlerrechnung.....	I
6.2.	Literaturverzeichnis	II
6.3.	Abbildungsverzeichnis	XIV
6.4.	Verzeichnis der Tabellen	XXI

1. Zielstellung und Motivation

Mit der Industrialisierung hat die Energieerzeugung für die Verfügbarkeit elektrischer Leistung strategische Bedeutung erlangt. Der Anstieg des Energiebedürfnisses des Menschen geht einher mit dem Beginn der zivilen Nutzung der Kernenergie, diese vor allem zur Stromerzeugung. Der größte Teil radioaktiver Abfälle entsteht durch ebendiese Nutzung der Kernenergie zur Stromerzeugung. Dies betrifft vordergründig Abfälle aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente, abgebrannte Brennelemente (BE) selbst und Betriebs- sowie Stilllegungsabfälle aus Kernkraftwerken und sonstigen Anlagen des Kernbrennstoffkreislaufs. Sie können in drei Grundtypen eingeteilt werden: hochradioaktive (HAW, High Active Waste), mittelradioaktive (MAW, Medium Active Waste) und schwachradioaktive (LAW, Low Active Waste) Abfälle. In Deutschland wird außerdem nach wärmeentwickelnden Abfällen und Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung unterschieden.

Die zu einem großen Teil aus langlebigen Radionukliden bestehenden wärmeentwickelnden Abfälle enthalten etwa 99% der Radioaktivität aller Abfälle und machen ca. 10% des gesamten Abfallvolumens aus. Den Gesamtanfall dieser beiden Abfallkategorien in Deutschland bis zum Jahr 2040 zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Anfall an radioaktiven Abfällen bis zum Jahr 2040 [m³] [AKEnd 2002].

	Bestand Ende 2000	Prognose				Summe in m³
		2001 - 2010	2011 - 2020	2021 - 2030	2031 - 2040	
Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung	76000	58000	54000	76000	33000	297000
Wärmeentwickelnde Abfälle	8400	9200	5700	700	ca. 27	24000

Zwar besteht für die Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung in Deutschland bereits eine Endlagerstätte (Schachanlage Konrad, Niedersachsen), zur Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle ist hingegen bis zum heutigen Tag noch keine endgültige Lösung gefunden worden. Bisher ist das Konzept der Isolation von radioaktiven Abfällen von der Biosphäre stark diskutiert worden. Dabei wurden verschiedene Konzepte, wie ein Transport des Abfalls in den Weltraum, eine Einlagerung ins antarktische Eis, die Einlagerung in den Meeresboden, eine oberflächennahe Endlagerung sowie eine oberflächennahe Zwischenlagerung in Betracht gezogen. In Deutschland wurde entschieden, dass alle Arten von radioaktiven Abfällen in tiefen geologischen

Formationen endgelagert werden sollen. Die Wahl des Standortes muss mit Sorgfalt erfolgen, um sicherzustellen, dass die Abfälle für sehr lange Zeiträume von der Biosphäre isoliert bleiben. Die Endlagerung der Abfälle soll darüber hinaus wartungsfrei und mit geringem Aufwand an Kontrolle geschehen [AKEnd 2002]. Das Endlagerkonzept basiert auf einem Multibarrierenkonzept (siehe Abbildung 1), das folgende Barrieren einbezieht: eine technische Barriere (abgebrannter Brennstoff, HAW-Glas und Behälter), eine geotechnische Barriere (abhängig vom Endlagerkonzept) sowie eine geologische Barriere (Salz, Granit oder Ton).

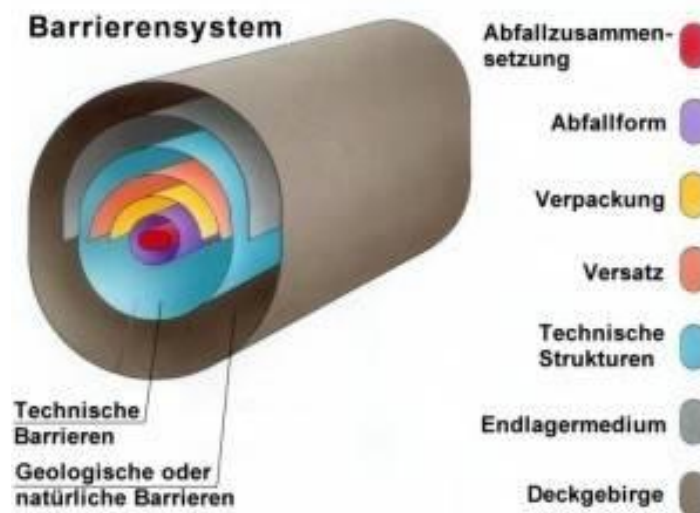


Abbildung 1: Die Isolation der Abfälle wird in diesem Multibarrierensystem durch die unterschiedlichen Einzelbarrieren gewährleistet [www.kernbrennstoff.de].

Geologische Barrieren:

Das Isolationspotenzial des Wirtsgesteins bestimmt die Wirkungsweise der geologischen Barrieren. Das Verhalten von Gesteinen und Lagerstätten in der Natur, auch über lange geologische Zeiträume, ist gut erforscht. Aus diesen Forschungen ist bekannt, dass das Rückhaltevermögen je nach Gesteinsart - Salz, Tongesteine und Granit – schwankt. Dieses variable Verhalten der verschiedenen Gesteinsarten ist für die Auswahl und Planung eines Endlagers ebenso wichtig wie die umfassende Untersuchung der Geologie am konkreten Standort.

Technische Barrieren:

Die Art der Abfallbehandlung wie die Verpackung, die Einlagerungs - und Verfülltechnik bei der Einlagerung sowie weitere Maßnahmen schaffen zusätzlich zu den geologischen Barrieren künstliche bzw. technische Barrieren [www.endlagerung.de].

Eine günstige geologische Gesamtsituation mit einer geeigneten geologischen Barriere, die entsprechend dem deutschen Endlagerkonzept die Hauptlast übernimmt, liefert die Grundvoraussetzung für einen geeigneten Endlagerstandort. Durch an sie angepasste technische und geotechnische Komponenten im Gesamtbarrierensystem soll eine höhere Wirksamkeit erzielt werden.

Um einen Austritt unzulässiger Mengen von radioaktivem Material in die Umwelt zu verhindern, müssen diese Stoffe fortwährend isoliert und geschützt eingeschlossen werden [BRG 2007].

In Deutschland konzentriert sich die Forschung zu diesem Zweck auf Steinsalz- und Tonsteinformationen. Je nach Art des Wirtsgesteins weisen diese bestimmte Vor- und Nachteile auf. Die besonders vorteilhaften Merkmale von Tonformationen als Wirtsgestein sind die sehr niedrige hydraulische Leitfähigkeit, das hohe Sorptionsvermögen, die wirksame Filtrationswirkung gegenüber Kolloiden und großen Molekülen, die geringe Löslichkeit der Tonbestandteile und - beim plastischen Ton - die Selbst(ver)heilungseigenschaften, die eine Wiederherstellung der ursprünglichen Verhältnisse nach einem Eingriff oder einer Störung erleichtern. Die niedrige hydraulische Leitfähigkeit und das hohe Sorptionsvermögen stehen in direkter Verbindung zum Tonmineralgehalt. Denn je höher dieser ist, desto zufriedenstellender ist die Barrierefunktion. Die günstigen Wirtsgesteinseigenschaften sind im Folgendem begründet: in der großen spezifischen Oberfläche der Tonminerale, der geringen Porengröße sowie den physiko-chemischen Wechselwirkungen zwischen Tonmineralen, Wassermolekülen und gelösten chemischen Spezies [Brasser 2008].

Viele verschiedene Fragen müssen jedoch zunächst geklärt werden, bevor die Planung und Inbetriebnahme eines derartigen Endlagers erfolgen kann. Dazu müssen in diesem Zusammenhang genaueste Untersuchungen vorgenommen werden: das physikalische und chemische Verhalten der einzulagernden Radionuklide und die Art ihrer Wechselwirkung mit dem umgebenden Wirtsgestein und Grundwasser im Hinblick auf einen möglichen Austritt der Abfälle im Laufe der Lagerzeit müssen untersucht werden. Die Teilsysteme eines derartigen Endlagersystems setzen sich aus Endlager, umgebendem Wirtsgestein, Deckgebirge und Biosphäre zusammen (siehe Abbildung 2).

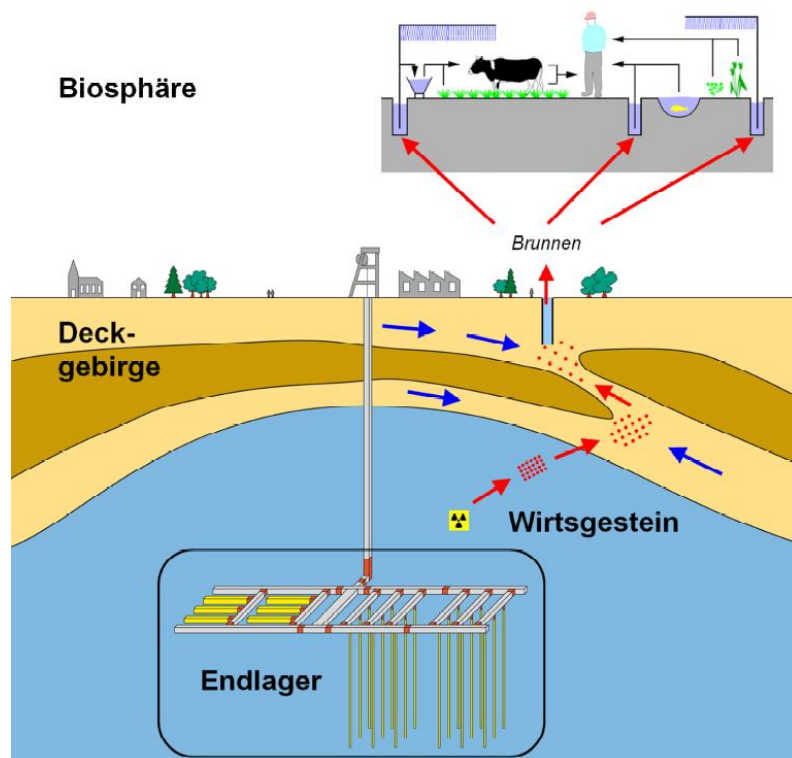


Abbildung 2: Das Endlagersystem, seine Teilsysteme und seine Umgebung [Brasser 2008].

Die verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen wie Kationenaustausch, Sorption und Diffusion sowie die Speziation der verschiedenen Radionuklide spielen bei der Migration von Radionukliden aus einem Endlager eine wichtige Rolle.

Nicht nur in Deutschland, sondern in verschiedenen europäischen Ländern werden Tonminerale als potentiell Wirtsgestein und Füllmaterial für technische Barrieren eines Endlagers betrachtet, wie zum Beispiel der Opalinuston in der Schweiz [Nagra 2002], der Callovian-Oxfordian in Frankreich [OECD 2006] und der Boom Clay in Belgien [ONDRAF/NIRAS 2001]. Betrachtet man die Tonformationen, die durch die BGR [BGR 2007] in Deutschland als untersuchungswürdig identifiziert wurden (Abbildung 3), stellt man fest, dass sich der größte Teil in Norddeutschland in Form der dort zu findenden Unterkreidetonlagerstätten befindet. Nur wenige Vorkommen befinden sich in Süddeutschland, wobei es sich dort um Ausläufer der Opalinustonschichten aus dem Zürcher Weinland handelt, die ebenfalls in der Schweiz als mögliche Endlagerformation intensiv untersucht werden. Das mit diesen Gesteinsschichten im Gleichgewicht stehende Porenwasser unterscheidet sich regional bezüglich des Salzgehaltes und der Zusammensetzung teilweise erheblich. Die Ionenstärke liegt beispielsweise beim Porenwasser des norddeutschen Unterkreidetons je nach Tiefe bei bis zu 4 mol/L und dem Porenwasser des Opalinustons in Süddeutschland bei 0,4 M/L.

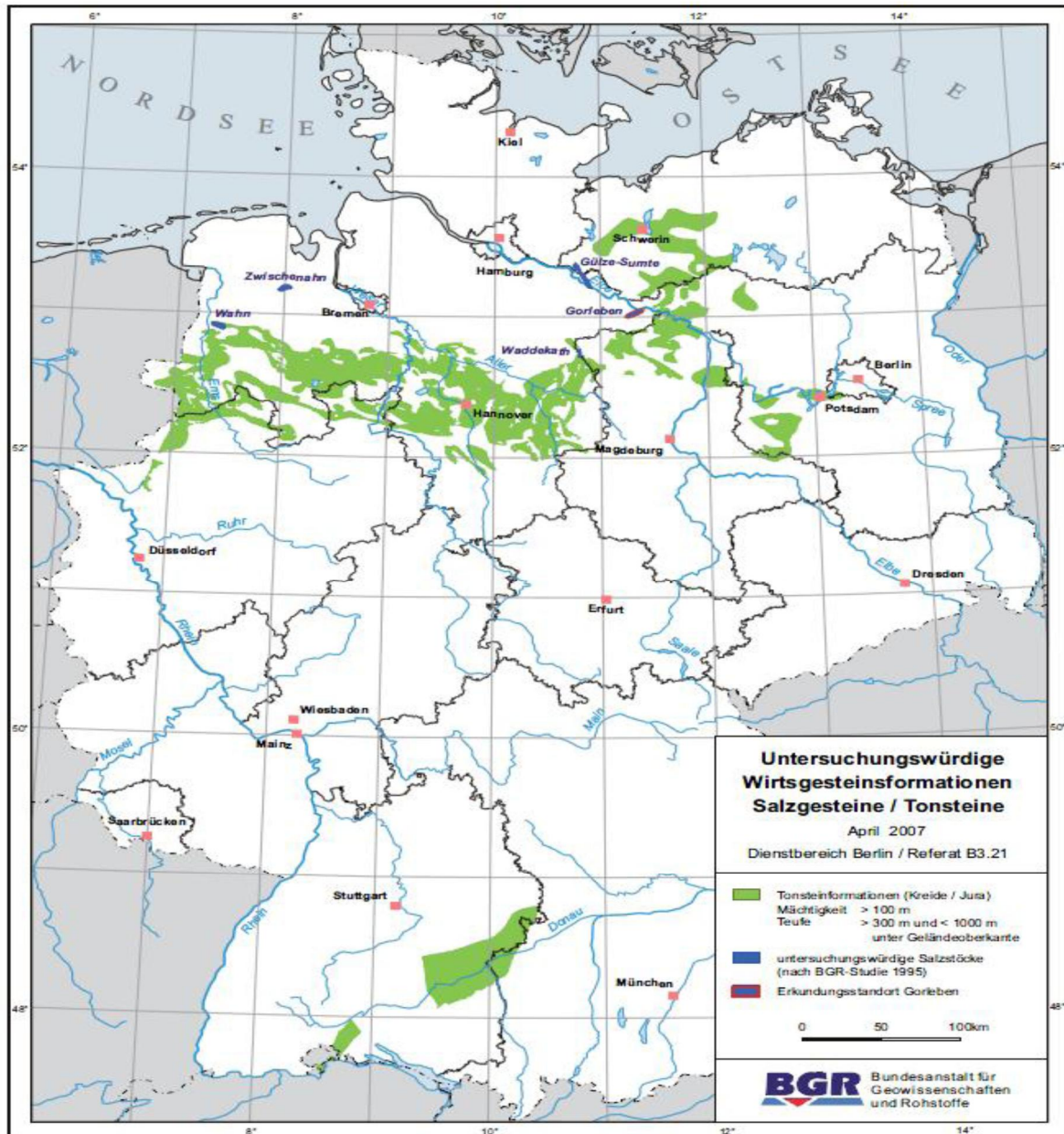


Abbildung 3: Übersicht über die erkundungswürdigen Tonsteinformationen und Salzstöcke in Deutschland [BGR 2007].

In dieser Arbeit wurde daher die Wechselwirkung zwischen Pu und Opalinuston in Porenwasser in Abhängigkeit der Temperatur sowie in An- und Abwesenheit von Huminsäure an Tonproben der gleichen Charge in Sorptions- wie auch in Diffusionsversuchen untersucht. Ziel war, zu erfahren, welchen Einfluss diese Parameter auf die Sorption bzw. Diffusion von Pu in Opalinuston haben. Zum anderen wurde eine weitaus besser geeignete Analysenmethode angewendet: die Röntgenabsorptionsspektroskopie. Dank dieser Methode können nicht nur der Oxidationszustand, sondern auch die Umgebung des zu untersuchenden Elements, nämlich Bindungsabstände sowie Zahl und Art der Nachbaratome erforscht werden, sodass Informationen über den Sorptionsprozess auf

atomarer Ebene erhalten werden können. Hinsichtlich der Sicherheitsabschätzungen eines Endlagers kann auf ein mechanistisches Verständnis dieser Rückhalteprozesse nicht verzichtet werden.

2. Das Element Plutonium

2.1. Chemische Eigenschaften von Plutonium

2.1.1. Aquatische Chemie des Plutoniums

Die Oxidationsstufe ist von hoher Bedeutung für die chemischen Eigenschaften und die Löslichkeit des Plutoniums. Plutonium ist das einzige Element im Periodensystem, das in wässriger Lösung gleichzeitig in vier Oxidationsstufen vorliegen kann (für einen Bereich des Redoxpotentials (Eh) von -0,6 bis 1,2 V und einem pH-Bereich von 0-14). Unter sauren, nicht komplexierenden Bedingungen (wie Perchlorsäure), liegen Pu(III) und Pu(IV) als einfach hydratisierte (bzw. Aquo-) Ionen vor. Hierbei sind um das Metallion Wassermoleküle koordiniert, sodass die Ionen als $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ und $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$ vorliegen. Dies kann in Abhängigkeit von der Konzentration anderer Ionen (bzw. der Ionenstärke) variieren. Bei den Oxidationsstufen III und IV können für n die gemeinsamen Werte 8, 9 und 10 auftreten. Aufgrund der höheren effektiven Ladung von Pu(V) und Pu(VI) sind diese hingegen in wässriger, saurer Lösung instabil und reagieren zusammen mit Wassermolekülen zu PuO_2^+ und PuO_2^{2+} [Clark 2000]. Pu(III) und Pu(IV) zeigen ein starkes Sorptionsverhalten und eine geringe Löslichkeit, wohingegen Pu(V) und Pu(VI) eine hohe Mobilität sowie eine höhere Löslichkeit besitzen. Diese Eigenschaften hängen mit den effektiven Ladungen der Ionen zusammen. Während Pu im drei- und vierwertigen Zustand lediglich hydratisiert vorliegt, liegen die hochgeladenen Ionen mit den Oxidationsstufen V und VI, wie bereits erwähnt, als Transdioxokationen PuO_2^+ und PuO_2^{2+} vor. Zwischen dem Aktinid und den beiden Sauerstoffatomen liegt bei den linearen Plutonyl-Ionen ($\text{O} = \text{An} = \text{O}$)ⁿ⁺ (wobei $n = 1$ oder 2 sein kann) eine kovalente Bindung vor. Diese senkt die effektive Ladung des zentralen sechswertigen Plutoniumatoms bei PuO_2^{2+} auf $3,3 \pm 0,1$ und beim fünfwertigen PuO_2^+ auf $2,3 \pm 0,2$ (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Effektive Ladungen von Aktiniden in unterschiedlichen Oxidationsstufen.

Spezies:	An^{4+}		AnO_2^{2+}		An^{3+}		AnO_2^+
Effektive Ladung:	+4	>	+3,3	≥	+3	>	+2,3
Oxidationsstufe:	IV		VI		III		V

Jüngste Messungen der Bindungslängen der Actinyl-Ionen mit den Oxidationszahlen V und VI bestätigen die in Tabelle 2 gezeigte Reihenfolge der effektiven Kernladungen. Da eine höhere effektive Ladung mit einer stärkeren, also kürzeren Bindung an die koordinierten Liganden korreliert, liegt dementsprechend die An-O-Bindungslänge bei Aktiniden mit der Oxidationsstufe VI bei 1,75 Å und mit der Oxidationsstufe V bei 1,83 Å. Diese Bindungslängen beziehen sich jedoch nur auf die Plutonyl (Pu=O) Bindungen.

Da vierwertiges Plutonium nach Tabelle 2 die höchste effektive Ladung besitzt, bildet es in Lösung sowohl die meisten stabilen Komplexe als auch Niederschläge mit den geringsten Löslichkeiten. Umgekehrt besitzt fünfwertiges Plutonium die schwächsten Komplexe und deren Niederschläge die höchsten Löslichkeiten. Die größte Gefahr für die Umwelt geht demnach von den Pu-Spezies mit der Oxidationsstufe +V aus, da sie die weitaus höchste Mobilität und Löslichkeit besitzen [Runde 2000, Choppin 1983].

Nicht nur die Redoxchemie des Plutoniums, sondern auch die Komplexierung und die Hydrolyse spielen eine wichtige Rolle bei der Migration und Wechselwirkung in Tongesteinen. Die wässrigen Pu-Spezies wechselwirken mit der Oberfläche, wobei diese Wechselwirkungen innersphärisch oder außersphärisch sein können. Um Aussagen zur Mobilität einer Aktinid-Spezies in einer bestimmten Umgebung treffen zu können, müssen alle örtlichen Gegebenheiten hinreichend untersucht werden. Dies umfasst für unterschiedliche Gesteinsformationen die Temperatur, den CO₂-Partialdruck und eine Charakterisierung der lokalen Wässer [pH, Redoxpotential (Eh) und die Konzentrationen von Liganden]. Grundwässer sind äußerst komplexe Systeme mit einer großen Vielfalt von organischen und anorganischen Stoffen, die entweder gelöst oder in einer Suspension vorliegen.

In Abbildung 4 ist ein Eh-pH-Diagramm dargestellt, worin zu sehen ist, unter welchen Bedingungen die verschiedenen Plutoniumspezies im wässrigen Medium auftreten können.

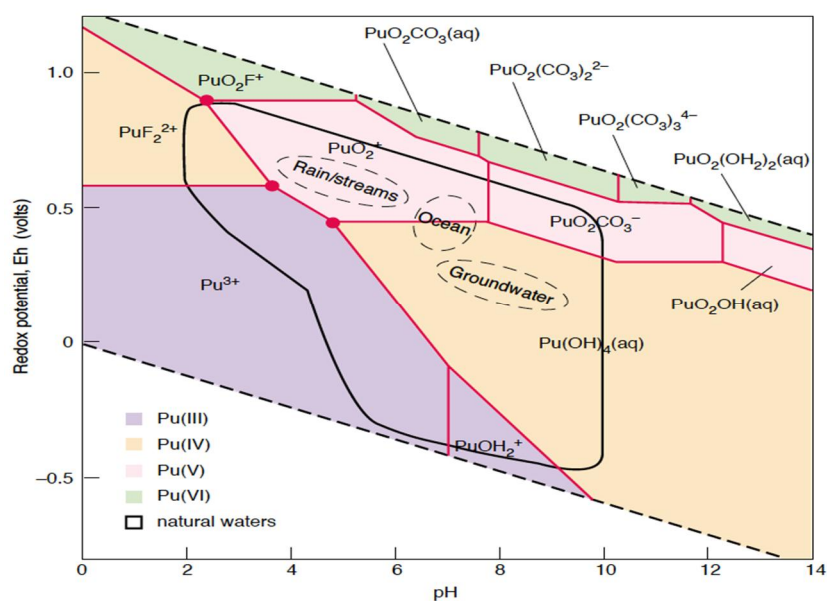


Abbildung 4: Eh-pH-Diagramm für das Pu in J-13 Wasser [Runde 2000].

Berechnet wurde dieses Eh-pH-Diagramm für Plutonium unter Miteinbeziehung von Natronlauge, Carbonat und Fluorid-Ionen (die Liganden-Konzentrationen im Wasser sind gut mit denen aus Yucca Mountain, Nevada vergleichbar, während die Plutonium-Konzentration bei 10^{-5} M fixiert ist). Spezifische Komplexe bilden sich innerhalb definierter Eh/pH-Regionen, während die stabilen Oxidationsstufen (Farben) breiteren Trends folgen. Zum Beispiel können stärker oxidierende Bedingungen (höhere Eh-Werte) redoxsensitive Aktinide wie Plutonium in den höheren Oxidationsstufen V und VI stabilisieren. Die in Abbildung 4 rot markierten Punkte sind Tripelpunkte, in denen Plutonium in drei verschiedenen Oxidationsstufen existieren kann. Die schwarze, durchgezogene Kontur begrenzt den Bereich der Eh/pH-Werte, die in natürlichen Gewässern zu finden sind. In Meerwasser und Grundwasser ist es wahrscheinlich, Plutonium als Pu(IV) vorzufinden, während in Regenwasser und Flüssen Plutonium im fünfwertigen Zustand vorliegt. Andere natürliche Umgebungen wirken sich dementsprechend auch auf Pu(III) oder Pu(VI)-Komplexe aus.

Die gestrichelte, schwarze Linie definiert den Bereich der Stabilität von Wasser. Oberhalb dieses Bereiches ist Wasser thermodynamisch instabil und wird zu Sauerstoff oxidiert, unterhalb wird es zu Wasserstoff reduziert. Des Weiteren zeigt dieses Eh-pH-Diagramm, dass für Plutonium in Wasser die beiden wichtigsten umweltrelevanten Liganden das Hydroxidion (OH^-) und das Carbonation (CO_3^{2-}) sind. Natürliche Gewässer (Meere, Seen, Flüsse, etc.) können aufgrund des gelösten atmosphärischen Sauerstoffs hohe Eh-Werte und bei Vorliegen von Carbonatgestein alkalische Eigenschaften aufweisen [Runde 2000].

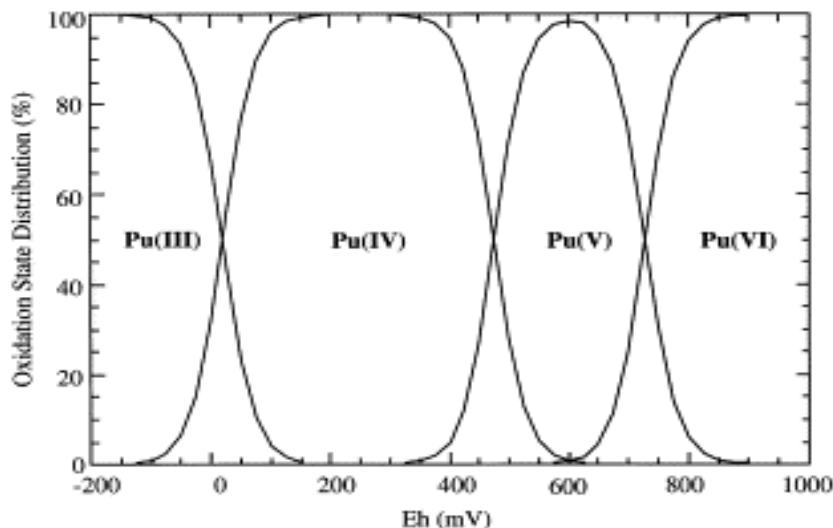


Abbildung 5: Speziation von Pu in J-13 Wasser bei 25 ° C [Runde, 2002].

Abbildung 5 zeigt die berechneten Stabilitäten von Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) als Funktion des Eh bei pH 7 und 2,8 mM Carbonatkonzentration. Pu(III) und Pu(IV) können nicht bei höheren Eh-Werten existieren [Runde 2002]. Je nach Verfügbarkeit von Elektronendonatoren oder -akzeptoren (Fe^{3+} , Mn^{4+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , organische Verbindungen), Nährstoffen oder dem Einfluss von Mikroorganismen

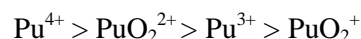
durch Biotransformation kann Plutonium in unterschiedlicher chemischer Form vorliegen, d. h. ionisch, als Oxid, organisch oder anorganisch komplexiert. Durch eine höhere mikrobische Aktivität kann es hierbei zu einer höheren Löslichkeit von Plutonium kommen, da mit den Metaboliten und organischen Abbauprodukten Plutonium besser komplexiert wird. Allerdings ist auch eine Immobilisierung bzw. Plutoniumkonzentrationsabnahme durch Ausfällung oder Sorption, verursacht durch die Reduktion von Plutonium, möglich. Die dabei auftretenden niedrigen Oxidationsstufen werden durch saure Bedingungen stabilisiert und die höheren durch basische [Choppin 1989].

2.1.2. Hydrolyse und Kolloide

In natürlichen aquatischen Systemen wird die Löslichkeit von Plutonium durch Hydrolyse und die gleichzeitige Bildung von Eigenkolloiden aus aggregierten Pu-Hydrolyse-Spezies beschränkt. Die Bildung von Eigenkolloiden sowie deren Ladung und Größe, haben direkten Einfluss auf die Löslichkeit von Plutonium und sind somit ein entscheidender Faktor für das chemische Verhalten von Plutonium in natürlichen Gewässern. Die Tendenz zur Bildung von Eigenkolloiden hängt hierbei von der Neigung zur Hydrolyse ab. Insgesamt ist die Chemie von Pu(IV) in wässriger Lösung vergleichsweise komplex. Die hohe Ladung der Pu^{4+} Ionen ermöglicht beispielsweise auch bei niedrigen pH-Werten sehr leicht eine Hydrolyse und die Bildung mehrerer gleichzeitig vorliegenden unterschiedlichen Spezies. Von Pu(IV) ist bekannt, dass es sogar in verdünnten, sauren Lösungen hydrolysiert und dass bei Konzentrationen größer als 10^{-6} M eine Oligomerisierung und Polymerisation zu sehr stabilen intrinsischen Kolloiden stattfindet (siehe Gleichung 2) [Kim 1989, Kim 1991].



Das Ausmaß der Kolloidbildung hängt von der Pu(IV)-Konzentration, dem pH-Wert, dem Vorhandensein von anderen Ionen und der Temperatur ab. Vergleicht man Pu(IV) mit anderen Oxidationszuständen des Plutoniums bezüglich der Tendenz zur Hydrolyse und der Komplexbildung, erhält man folgende Abstufung:



Wechselwirkungen zwischen Plutonium und Hydroxidionen können monomere und insbesondere für Pu(IV) Kolloid-Spezies erzeugen. Die Festphasenstrukturen sind hierbei Oxide, Oxyhydroxide oder Hydroxide von geringer Löslichkeit. In Abwesenheit von Carbonat oder anderen starken Liganden bzw. auch bei sehr niedrigen Ligandenkonzentrationen bilden die dreiwertigen Plutoniumionen positiv geladene oder neutrale Hydroxo-Komplexe der allgemeinen Formel $\text{Pu}(\text{OH})_m^{3-m}$, wobei $m = 1, 2$ oder 3 ist. Pu(IV) bildet ebenso Komplexe in Lösung der allgemeinen Formel $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$, wobei $n = 1, 2, 3$,

oder 4 ist. Die Löslichkeiten der Pu(V) und Pu(VI)-Komplexe werden durch die Fällung fester Hydroxide und Oxide begrenzt [Runde 2000]. In Abbildung 6 ist die Löslichkeit von Aktiniden in unterschiedlichen Oxidationsstufen in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt [Neck 2007].

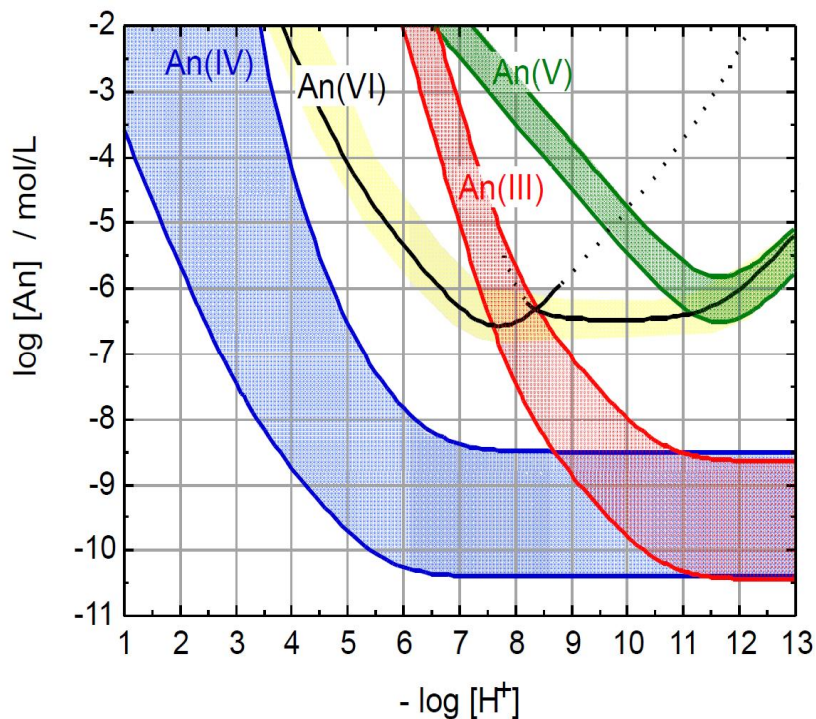


Abbildung 6: Löslichkeit von Aktiniden unterschiedlicher Oxidationsstufen in Abhängigkeit des pH-Wertes [Neck 2007].

2.1.3. Carbonatkomplexe

Die Komplexstabilität von anorganischen Liganden mit Aktiniden nimmt vom Carbonat in folgender Reihenfolge ab:



Dies gilt für drei-, fünf- und sechswertige Aktiniden. Bei vierwertigen Aktiniden müssen Fluorid und Hydrogenphosphat in ihrer Reihenfolge vertauscht werden [Silva und Nitsche 1995]. Aufgrund ihrer Allgegenwärtigkeit sind Hydroxid- und Carbonat-Ionen in der Umwelt für Plutonium die häufigsten Liganden. Carbonat-Ionen sind für Plutonium sehr starke Komplexierungionen. Die Bildung von anionischen Komplexen fördert die Löslichkeit von Plutonium. Hierbei wirkt sich die Carbonatkomplexierung dermaßen aus, dass sie die Sorption durch die Bildung von anionischen Komplexen mindert, da diese schlechter an Mineralien mit negativ geladenen Oberflächen sorbieren können. Das Umweltverhalten von Plutonium-Carbonat-Komplexen ist bestimmt von ihrer

molekularen Struktur und Eigenschaften. In Oberflächengewässern, wie Ozeanen, Seen, oder Bächen, beträgt die Carbonatkonzentration in der Regel zwischen 10^{-5} bis 10^{-3} M. Im Grundwasser ist die Konzentration etwas höher (bis zu 10^{-2} M), da dort ein erhöhter CO_2 -Partialdruck vorliegt. Dieser liegt tief unter der Erde bei ca. 10^{-2} atm verglichen mit dem atmosphärischen CO_2 -Partialdruck von etwa 3×10^{-4} atm. Diese relativ hohen Konzentrationen an Carbonat haben Einfluss auf die Umweltchemie von Aktiniden in allen Oxidationsstufen. Die entstehenden Carbonatspezies von Plutonium sind in Abbildung 4 zu sehen [Runde 2000].

2.1.4. Redox Eigenschaften von Plutonium

Die Redoxpotentiale der verschiedenen Oxidationsstufen von Plutonium (III)/(IV)/(V) und (VI) liegen in saurer Lösung alle in einem ähnlichen Bereich von ca. 1 V (siehe Abbildung 7), was die Bestimmung chemischer und biologischer Eigenschaften, von Mobilität bis hin zur Radiotoxizität, sehr kompliziert macht [Lemire, 2001].

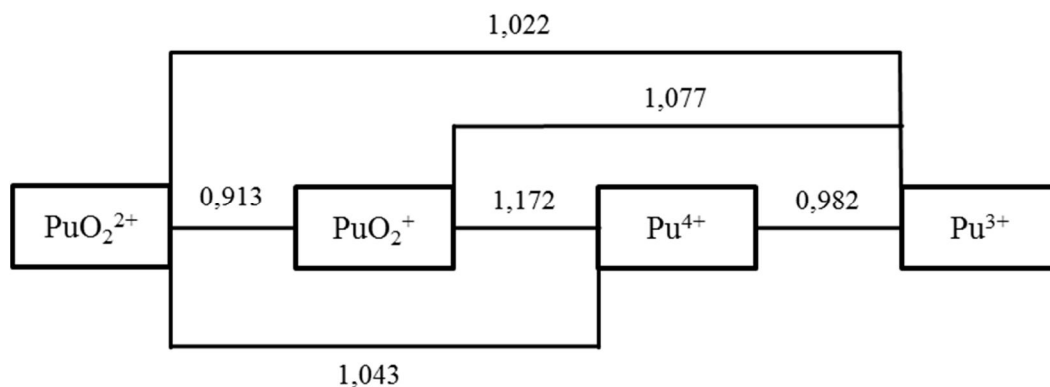
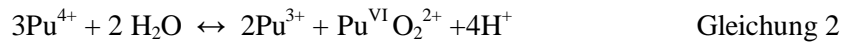


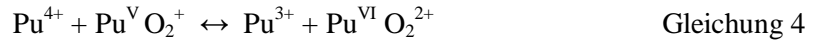
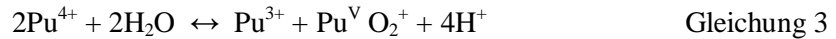
Abbildung 7: Redoxpotentiale von Pu in 1 M HClO₄ [Lemire, 2001].

Die Reaktionen der Redoxpaare Pu(V)/Pu(III), Pu(VI)/Pu(III), Pu(V)/Pu(IV) und Pu(VI)/Pu(IV) sind quasireversible bzw. irreversible Prozesse, weil sie das Aufbrechen oder die Bildung einer Pu=O-Einheit erfordern. Im Gegensatz dazu sind die Reaktionen zwischen Pu(IV)/Pu(III), Pu(VI)/Pu(V) reversibel, da hier keine Pu=O Bindung ausgebildet oder aufgebrochen werden muss. Es ist möglich, dass alle vier Oxidationsstufen in der passenden Lösung koexistieren.

Eine gleichzeitige Existenz mehrerer Pu-Oxidationszustände hängt von vielen Faktoren ab. Die zwei wichtigsten Effekte hierbei sind die Tendenz des Plutoniums Pu(IV) zur Disproportionierung und die relativ langsame Kinetik von Reaktionen, die die Bildung von Pu=O-Einheiten oder das Aufbrechen dieser Bindungen in Plutonylionen (PuO₂⁺ und PuO₂²⁺) beinhalten. Weitere Faktoren sind die Plutoniumionenkonzentration, die Ionenstärke, der pH-Wert, die Temperatur und die Anwesen- oder Abwesenheit von Komplexligenanden. Gleichung 2 zeigt die Disproportionierungsreaktion von Pu(IV).

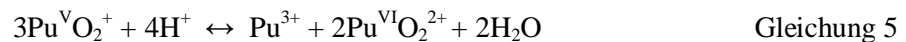


Die Gesamtreaktion setzt sich aus zwei separaten Reaktionen zusammen (Gleichung 3 und 4):

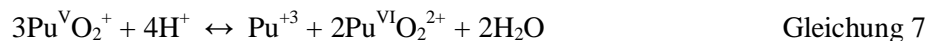
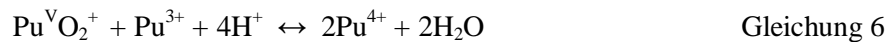


Gleichung 3 beschreibt den langsameren Schritt der Gesamtreaktion, bedingt durch die langsame Kinetik bei der Bindung von Plutonium und Sauerstoff zu einer Plutonyl-Einheit. Die in Gleichung 4 beschriebene Reaktion verläuft wesentlich schneller, da es sich hier nur um einen einfachen Elektronentransfer handelt. Generell ist es der Fall, dass einfache Elektronentransfer-Reaktionen schneller ablaufen als Reaktionen, bei denen chemische Bindungen eingegangen oder aufgebrochen werden [Connick 1952].

Pu(V) ist in saurer Lösung instabil, es neigt zur Disproportionierung. Die Disproportionierung kann über zwei verschiedene Mechanismen ablaufen: von Pu(V) zu Pu(VI) und Pu(IV) oder zu Pu(VI) und Pu(III) (siehe Gleichung 5).



Connick et al. konnten zeigen, dass der tatsächliche Mechanismus aus einer Kopplung der langsamen Reaktion (Gleichung 6) mit dem schnellen Gleichgewicht (Gleichung 7) besteht [Connick, 1949].



Die Disproportionierung von Pu(V) ist abhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen. Dies erklärt, warum Pu(V)-Lösungen nur bei nahezu neutralem pH (3-5), folglich niedriger Wasserstoffionen-Konzentration, stabil sind. In vielen Arbeiten wurde diese Beobachtung bei der Herstellung von Pu(V) Lösungen berücksichtigt. [Madic 1983, Cohen 1961a, Cohen, 1961b]. Weiterhin in Betracht gezogen werden muss, dass Plutoniumisotope α -Teilchen emittierende Radionuklide sind. Durch die Emission von α -Teilchen stellt sich ein wärmeerzeugender und ionisierender Effekt in wässriger Lösung ein. Durch Radiolyse werden in wässriger Lösung H^+ , OH^- und H_2O_2 erzeugt, welche wiederum für Redoxreaktionen der Plutoniumspezies verantwortlich sind [Vladimirova 2002]. Pu(VII) ist eine seltene Spezies, es kann jedoch in alkalischen Lösungen gebildet werden, z.B. in 2,5 M NaOH [Clarck 2000].

Der Transport von Pu in natürlichen Gewässern wird durch Faktoren wie Redoxreaktionen und Komplexierung durch Carbonat, Huminstoffe und andere natürliche Liganden sowie Hydrolyse beeinflusst. Weiterhin können Mikroorganismen Komplexbildner produzieren, Eh- und pH-Werte indirekt beeinflussen und somit Einfluss auf das Redoxverhalten nehmen [Panak 2002].

2.1.5. Nachweis und Bestimmung von Oxidationszuständen des Plutoniums

2.1.5.1. UV-Vis-Spektroskopie

Bei der Bestrahlung einer Lösung mit Licht im ultravioletten (UV) und sichtbaren (Vis) Bereich kommt es zu speziesspezifischer Absorption bei bestimmten Wellenlängen. Hierbei kommt es bei den in Lösung enthaltenen Molekülen zur Anregung von Valenzelektronen in ein höheres Energieniveau. Anhand der resultierenden Peaks im Wellenlängenspektrum und deren Intensität lassen sich Rückschlüsse auf die vorliegende Spezies und Konzentration ziehen.

Interne 5f-5f Übergänge der Plutonium-Ionen zeigen Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich und dem nahen Infrarot des Absorptionsspektrums. Diese Absorptionsspektren sind charakteristisch für jede Oxidationsstufe und werden deshalb häufig für die Identifizierung und quantitative Analyse von Plutonium-Ionen in Lösung verwendet [Cohen 1961a]. Der Hintergrundelektrolyt spielt hierbei eine wichtige Rolle, da für bestimmte Spezies und Elektrolytlösungen keine Komplexbildung zu beobachten ist. Da Perchlorat-Ionen zu keiner Komplexbildung mit Aktiniden in wässriger Lösung führen wurde, dies als Hintergrundelektrolyt bei UV-Vis-Messungen häufig verwendet [Semon 2001]. Abbildung 8 zeigt die UV-Vis Spektren aller vier Plutonium-Spezies in einer Lösung mit 1 M HClO₄.

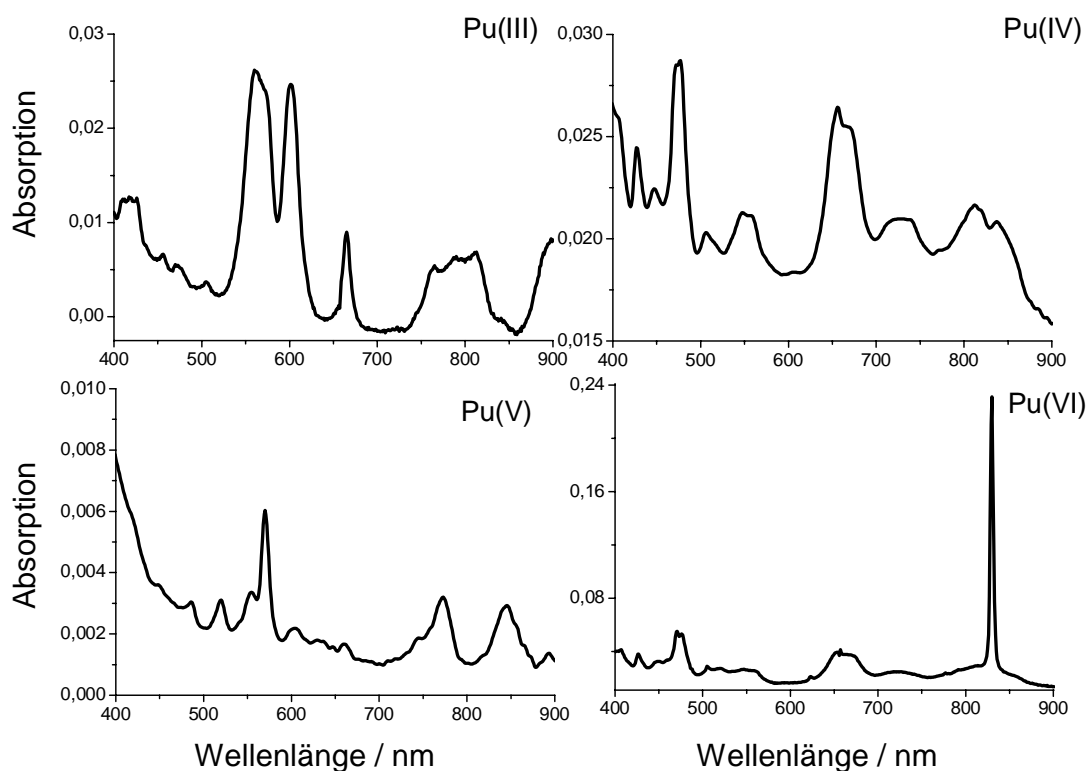


Abbildung 8: UV-Vis-Spektren von Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) in 1 M HClO₄.

Pu(V) und Pu(VI) Aquo-Ionen existieren im sauren pH-Bereich als Actinyl-Ionen. Pu(III) und Pu(IV) liegen im stark sauren pH-Bereich ebenfalls als Aquo-Ionen vor. Pu(V) besitzt den kleinsten molaren Extinktionskoeffizienten [$19 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 568 nm] aller Plutonium-Ionen. UV-Vis Spektren von Pu(VI) in 1 M HClO₄ zeigen einen ausgeprägten Peak bei ungefähr 830 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $550 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Tabelle 3 fasst die charakteristischen Werte für die Hauptbanden der Plutonium-Ionen zusammen [Cohen 1961a, Cohen 1961b].

Tabelle 3: Charakteristische Absorptionsbanden der Pu-Aquo-Ionen in 1 M HClO₄ [Cohen 1961a, Cohen 1961b].

Ion	Wellenlänge in nm	Molare Abs. in $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Pu(III)	600	38
Pu(IV)	470	55
Pu(V)	568	19
Pu(VI)	830	550

2.1.5.2. X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Spectroscopy

UV-Vis-Spektroskopie und XANES-Spektroskopie sind analoge Speziationmethoden. XANES-Spektroskopie ist eine Technik zur Bestimmung des Oxidationszustandes und der lokalen chemischen Umgebung von Pu bei relativ niedrigen Konzentrationen ohne komplizierte Probenvorbereitung. Durch Vergleich mit Referenzspektren lassen sich sowohl für das in Lösung verbliebene als auch für das an eine Mineraloberfläche sorbierte Plutonium die Wertigkeit und Koordinationsgeometrie bestimmen [Conradson 2004].

Mittels Röntgenstrahlung werden Elektronen in der Pu L_{III}-Schale angeregt, welcher dem 2p_{3/2}-Niveau entspricht. Die Elektronenstruktur des Atoms hängt von der Oxidationsstufe ab, wobei Pu die Grundkonfiguration [Rn]7s²5f⁶ besitzt. Veränderungen der Oxidationsstufe zeigen sich in Änderungen der Besetzung der 7s- und 5f-Orbitale [Hecker 2000]. Die Absorptionskante verschiebt sich mit höheren Oxidationsstufen zu höheren Energien. Nach der Aufnahme von XANES-Daten aus Proben, die jeweils nur einen Oxidationszustand enthalten, lässt sich eine Kalibrierkurve für die Lage der Absorptionskante gegenüber der Oxidationsstufe erstellen. Diese Kalibration kann dann verwendet werden, um den Oxidationszustand in unbekanntem Pu-Proben zu bestimmen. Die Anwesenheit bestimmter Molekülstrukturen zeigt sich auch in den XANES-Spektren. Pu(V) und Pu(VI) liegen in wässriger Lösung in Form von Plutonyl-Einheiten vor, deren Form der Pu L_{III}-Spektren sich deutlich von denen von Pu(III) und Pu(IV) unterscheiden. Für Pu^VO₂⁺ und Pu^{VI}O₂²⁺ liegt die Pu-O Bindungslänge bei 1,81 Å bzw. 1,74 Å [Panak, 2002]. Kurze Bindungslängen von Pu und O erhöhen die Elektronendichte um das Plutonium-Atom in einer ähnlichen Weise wie die Verringerung der Oxidationsstufe des Plutoniums es tun würde. Die Plutonyl-Einheit erzeugt eine unverwechselbare "-yl"-Schulter in den XANES-Spektren bei Energien oberhalb der Absorptionskante. Das Auftreten dieser Schulter kann verwendet werden, um das Vorhandensein von Pu in der Oxidationsstufe (V) oder (VI) in komplexen chemischen Matrices zu bestätigen. Die Schulter in den Pu(V)- und Pu(VI)-Spektren entsteht durch Mehrfachsteuerung der herausgeschlagenen Elektronen an den Sauerstoffatomen der Plutonyl-Einheit. Abbildung 9 zeigt eine grafische Darstellung von Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) L_{III}-Kante XANES Spektren [Conradson 2000]. Die Energie der Kante für Pu-Aquokomplexe in verschiedenen Oxidationsstufen ist in Tabelle 4 aufgelistet [Conradson 1998].

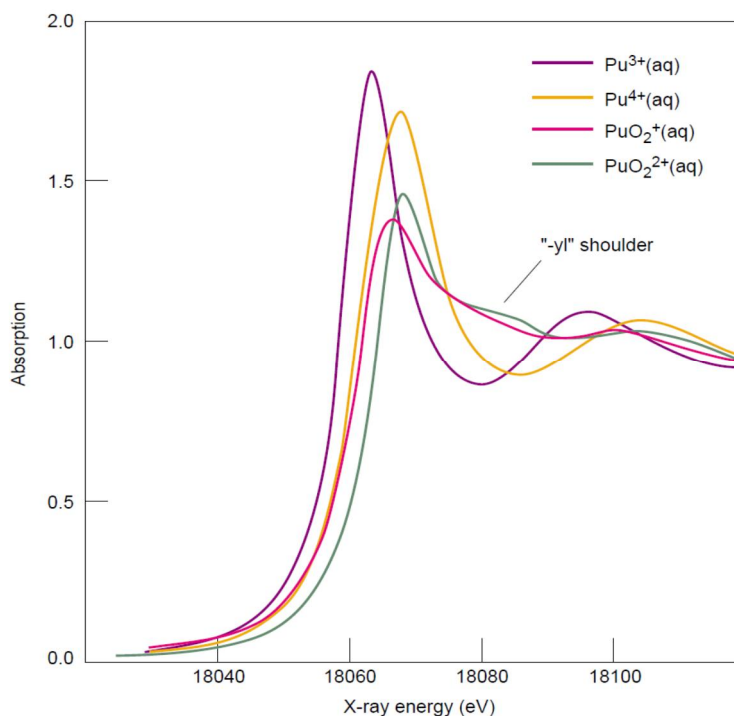


Abbildung 9: Plot der normierten Pu L_{III}-Kante XANES-Spektren als Funktion der Energie für Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) in wässriger Lösung [Conradson 2000].

Tabelle 4: Energie der Pu L_{III}-Absorptionskante für Pu Aquokomplexe in verschiedenen Oxidationsstufen [Conradson 1998].

Spezies	1 st Gaussian (eV)
Pu ³⁺	18064,0
Pu ⁴⁺	18068,3
PuO ₂ ⁺	18067,3
PuO ₂ ²⁺	18068,9

2.1.5.3. CE-ICP-MS

Mit Hilfe der Kopplung aus CE (CE: Capillary electrophoresis) und ICP-MS (ICP-MS: inductively-coupled-plasma mass-spectrometry) können die komplexierten Metallionen getrennt und anschließend massenspektrometrisch analysiert werden.

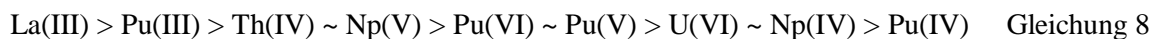
Die Speziation von Plutonium in Lösung kann man mittels verschiedener, auf Spektroskopie oder Laser basierenden Methoden bestimmen. Hierzu gehören die UV-Vis-Spektroskopie, die Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Spektroskopie, die Röntgenphotoelektronenspektroskopie

(XPS), die laserinduzierte photoakustische Spektroskopie (LIPAS), thermisches Lensing (TLS) und die CE-ICP-MS. Die Nachweisgrenzen dieser Methoden für Pu variieren zwischen 10^{-5} bis 10^{-9} mol/L (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Nachweisgrenze (NWG) der verschiedenen Speziationsmethoden für Pu.

Speziation Methode	NWG Pu in mol/L
UV-Vis [Choppin 2004]	10^{-5} - 10^{-6}
LIPAS [Stumpe 1984]	10^{-8}
TLS [Moulin 2001]	10^{-7}
XAS [Choppin 2004]	10^{-1} - 10^{-4}
CE-ICP-MS [Ambard 2005]	10^{-9}

Die Anwendung der CE-ICP-MS hat die wesentlichen Vorteile, dass durch die niedrige Nachweisgrenze Plutonium in geringen Konzentrationen, wie sie unter natürlichen Bedingungen auftreten, detektiert werden kann und dass sie empfindlicher als viele andere Methoden, wie Säulenchromatographie, Mitfällung oder Flüssig-Flüssig-Extraktion ist. Erste Studien zur Redoxspeziation von Pu wurden von Kuczewski et al. mittels CE-ICP-MS durchgeführt, wobei die von Kuczewski konstruierte CE an die ICP-MS gekoppelt wurde. Bei diesem Experiment wurden mehrere Oxidationsstufen von Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) in 1 M Essigsäure innerhalb von 10 Minuten getrennt und identifiziert. Bei der Trennung der vier Oxidationsstufen hat Pu(III) die kürzeste Migrationszeit und erscheint zu einem Zeitpunkt, bei dem das redoxstabile Analogon La(III) in der Modell-Lösung erscheint. Pu(IV) und Np(IV) migrieren sehr langsam, wobei ihre Migrationszeiten nicht vergleichbar mit derjenigen des redoxstabilen Th(IV) sind. Die Abfolge von Pu(V) und Pu(VI) ist umgekehrt, verglichen mit der Trennung von Np(V) und U(VI) im Modellsystem (siehe Gleichung 8).



Die Reihenfolge (Gleichung 8) der Migrationszeit hängt im Allgemeinen von der Ladung, Größe und Form der Spezies ab. Die Ladung wird in diesem Fall durch die Komplexierung mit Acetat bestimmt [Kuczewsk 2003]. Ambard et al. untersuchten die Redoxspeziation von Pu in α -Alanin (pH = 2,4) und Bis-Tris-Puffer (pH = 5,5) als Hintergrundelektrolyten mittels CE-ICP-MS. Der Anteil der verschiedenen Oxidationsstufen in der Probenlösung wurde jedoch nicht mit einer anderen Methode validiert. Ferner wurde von einem unerwartet niedrigen Gehalt an Pu(IV) berichtet, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass eine Reduktion oder Disproportionierung von Pu(IV) im Hintergrundelektrolyten stattfindet [Ambard 2005]. Die Redoxkinetik der verschiedenen Oxidationsstufen von Plutonium wurde in Anwesenheit von Huminstoffen (Humin- und Fulvinsäure)

untersucht. Es wurde eine relativ schnelle Reduktion von Pu(VI) in Kontakt mit der Gorleben-Fulvinsäure bzw. der Aldrich Huminsäure (10 bis 1000 h) beobachtet. In einer Mischung aus allen vier Oxidationsstufen in Kontakt mit der Gorleben-Fulvinsäure konnte bei pH = 1 nach einem Monat eine Reduktion von Pu(VI) zu Pu(III) und Pu(IV) beobachtet werden [Bürger 2007].

2.2. Sorption

Der Sorption liegen zwei unterschiedliche Mechanismen – Adsorption und Absorption – zugrunde. Bei der Adsorption können verschiedene Arten von Wechselwirkungen zwischen den Atomen, Molekülen und Ionen in Lösung und der Gesteinsoberfläche auftreten [Wedler 1970]. Liegen keine spezifischen Anziehungskräfte zwischen den Teilchen und der Tonoberfläche vor, kommt es zur elektrostatischen Sorption. Die Teilchen sind daher nur schwach gebunden. Diese Coulombanziehungskräfte sind physikalischer Natur, weshalb man diesen Sorptionsprozess als Physisorption bezeichnet. Die Physisorption ist aufgrund der genannten Eigenschaften unselektiv sowie reversibel und wird auch als außersphärische Sorption bezeichnet (siehe Abbildung 10).

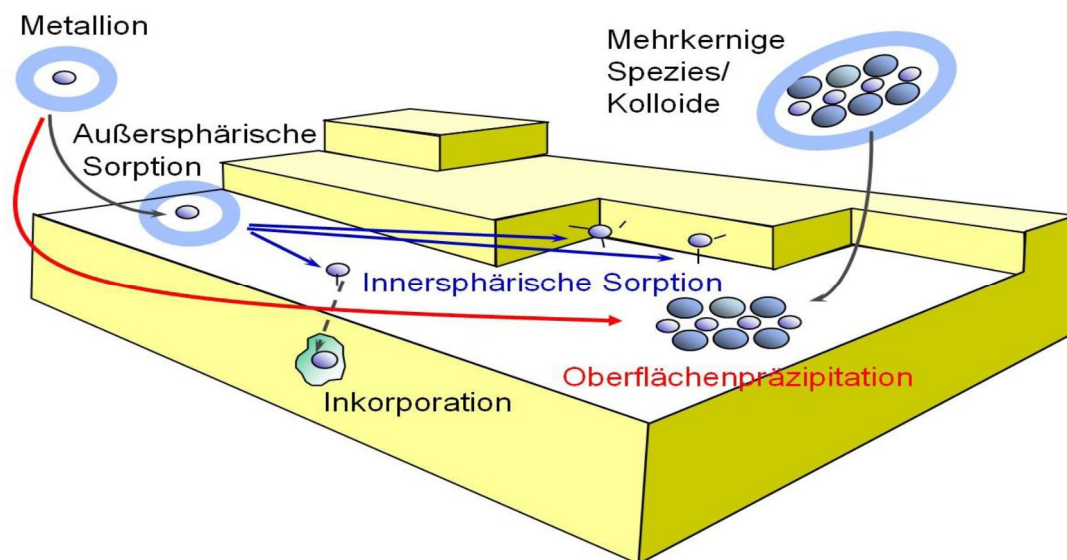


Abbildung 10: Übersicht der verschiedenen Prozesse, welche die Wechselwirkung zwischen gelösten Kationen und einer Mineraloberfläche bestimmen, adaptiert nach [Manceau 2002].

Dieser Sorptionsmechanismus ist unabhängig von der Konzentration des Radionuklids in der Lösung, allerdings spielt auch die Ladung der Oberfläche eine wichtige Rolle. Eine andere Art von Wechselwirkung ist die Ausbildung von chemischen Bindungen. In diesem Fall spricht man von Chemisorption. Dieser Prozess ist spezifisch, selektiv, konzentrationsabhängig sowie langsamer und wird auch als innersphärische Sorption bezeichnet. Ein weiterer konzentrationsabhängiger Sorptionsprozess ist der Ionenaustausch, der durch anziehende Coulomb-Kräfte zwischen den geladenen Teilchen in Lösung und der Oberfläche des Feststoffs zustande kommt. Die

Adsorptionsenthalpien ΔH der Physi- und Chemisorption unterscheiden sich deutlich. Während diese bei der Physisorption ≤ 50 kJ/mol beträgt, weist sie bei der Chemisorption einen höheren Wert von > 100 kJ/mol auf [Butt 2006]. Bei niedrigen Bindungsenergien ist die Ausbildung mehrerer, übereinander liegender Schichten von außersphärisch sorbierten Kationen an einer Oberfläche möglich. Der Sorptionsmechanismus und die Beladung der Mineraloberflächen durch die Metallionen werden von verschiedenen Parametern beeinflusst. Hierzu gehören: Oxidationsstufe, wässrige Speziation, Konzentration, Reaktionszeit, mineralogische Zusammensetzung, Oberflächenladung, pH_{pzc} (point of zero charge), spezifische Oberfläche, Kapazität an Sorptionsplätzen, Affinität der Sorptionsplätze für unterschiedliche Spezies, pH-Wert, Eh-Wert, Ionenstärke, Verteilung und Konzentration von Konkurrenzspezies und Komplexbildnern, Temperatur [Fröhlich 2008].

Die elektrische Ladung an der Oberfläche von Mineralien hat ebenfalls einen Einfluss auf das Sorptionsverhalten. Dabei werden Oberflächenladungen durch chemische Reaktionen an der Oberfläche erzeugt, z.B. strukturelle Substitution oder Säure-Base-Reaktionen. Hierzu gehören die Protonierung $[\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+]$ bzw. Deprotonierung $[\equiv\text{S}-\text{O}^-]$ der funktionellen Gruppen. Der pH-Wert, bei dem die Summe der geladenen Oberflächengruppen, also die Oberflächenladung, gerade Null ist, wird dabei als pH_{PZC} (point of zero charge) bezeichnet. Oberhalb dieses pH-Wertes ist diese protonenbezogene Ladung negativ, unterhalb positiv [Spasito 1998]. Diesen Einfluss auf die Sorption kann man dadurch erklären, dass sich an elektrisch geladenen Oberflächen eine Gegenladung aufbaut, an negativ geladenen Oberflächen ist die Tendenz zur Sorption von positiv geladenen Teilchen daher groß. Die negativ geladenen Teilchen sorbieren dagegen bevorzugt an positiv geladenen Oberflächen. Der pH_{PZC} hängt vom Tonmineral, von der Ionenstärke sowie der Ionenzusammensetzung ab. Der pH_{PZC} kann mit Hilfe einer potentiometrischen Titration durch Säure/Base oder Massentitration bestimmt werden [Lützenkirchen 2002]. Wichtige Mineralien von OPA und die zugehörigen pH_{PZC} -Werte sind in der Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Wichtigste Mineralien von OPA und zugehörige pH_{PZC} -Werte [Kosmulski 2009, Ignaz 1999].

Mineral	pH_{pzc}
Kaolinit	3-3,5
Illit	2,5
Calcit	10,1
Pyrit	6,8
Quarz	2,5

2.3. Wechselwirkung von Plutonium mit Tonmineralien

Im Rahmen der Langzeitsicherheitsanalysen gilt der aus verschiedenen Gründen (z.B. Korrosion etc.) stattfindende Austritt radioaktiver Abfälle aus dem Endlager in das Grundwasser und der Transport durch das Grundwasser in die Umwelt als das schlimmste anzunehmende Szenario. Daher müssen die Mobilisierungs- und Immobilisierungseigenschaften der Radionuklide im Multi-Barrieren-System analysiert werden [Denecke 2006]. Plutonium verlangt aufgrund seiner hohen Radiotoxizität und langen Halbwertszeiten von mehr als 1.000 Jahren besondere Aufmerksamkeit im Endlagerkonzept [Gompper 2001]. Die Mobilisierung von Plutonium unter Umweltbedingungen kann durch Sorption und Ausfällung verringert werden. Der geochemische Kreislauf von Pu kann im ökologischen Zusammenhang (Grenzflächenprozesse wie mineralische Auflösung, mineralische Niederschläge, Sorption und Desorption) unterschiedliche Pu-Spezies in Böden und Grundwässern entstehen lassen (siehe Abbildung 11) [Brown 1999].

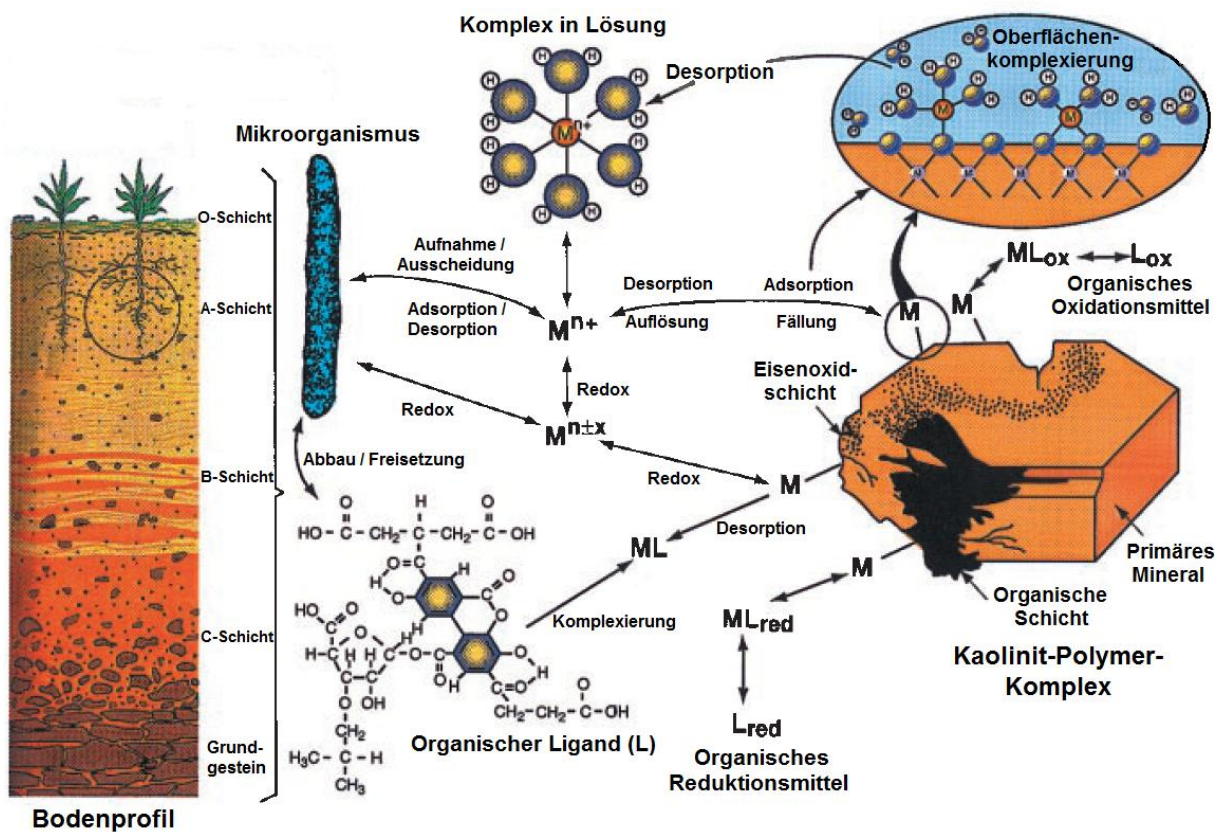


Abbildung 11: Migrationsverhalten von Metallen in der Umwelt [Brown 1999].

Das Sorptionsverhalten von Plutonium kann innerhalb des Multi-Barrieren-Systems für verschiedene Mineralien sehr unterschiedlich sein. Dieses Verhalten wird mit der Speziation von Plutonium und den Eigenschaften der Mineralien verbunden. Die Sorption und Diffusion von Pu an und in Tonmineralien ist in den letzten Jahrzehnten auf makroskopischer Ebene untersucht worden. Hierzu gehörten Sorptionsuntersuchungen von Plutonium an mineralischen Oberflächen, wie z.B. Goethit [Sanchez

1985], Calcit [Zavarin 2005] und Kaolinit [Buda 2008], sowie Studien zur Diffusion von Pu in verdichteten Sand-Bentonit-Mischungen [Yamaguchi 2007]. Die Ergebnisse zeigen, dass das Sorptionsverhalten in hohem Maße von der Oxidationsstufe von Pu und der Art der mineralischen Oberfläche abhängt. Deshalb ist es notwendig, die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Pu auf molekularer Ebene zu analysieren, um das Migrationsverhalten von Pu in OPA zu verstehen. Viele Untersuchungen zur Sorption und Diffusion wurden mit Pu in verschiedenen Oxidationsstufen an unterschiedlichen, heterogenen Materialien durchgeführt. Hieraus wurden nur Informationen auf makroskopischer Ebene erhalten. In der Arbeit von Amayri et al. wurden die Sorptionseigenschaften von Pu in unterschiedlichen Oxidationsstufen und von seinen redoxstabilen Analoga Pu(III)/Am(III), Pu(IV)/Th(IV), Pu(VI)/U(VI) an OPA in synthetischem Porenwasser untersucht. Die K_d -Werte für Pu(III) und Pu(IV) unterscheiden sich nur wenig von den Werten der redoxstabilen Analoga Am(III) bzw. Th(IV) (siehe Tabelle 7). Allerdings ist die Aufnahme von Pu(VI) durch OPA mehr als 400 mal höher als für U(VI) unter den gleichen Bedingungen (siehe Tabelle 7) [Amayri 2012].

Tabelle 7: K_d -Werte (m^3/kg) für die Sorption von Aktiniden an OPA in OPA Porenwasser bei pH 7,6 [Amayri 2012, Bradbury 2003].

An	[An] mol/L	Ref. K_d in m^3/kg		
		[Amayri 2012]	[Bradbury 2003]	
		pH 7,6	pH 7,2	pH 7,8
Am(III)	$8,6 \times 10^{-9}$	$29,8 \pm 1,8$	17,0	63,0
Pu(III)	$1,1 \times 10^{-7}$	$158,7 \pm 37,1$	22,6	75,2
Th(IV)	$8,0 \times 10^{-9}$	$29,0 \pm 15,6$	55,4	55,4
Pu(IV)	$8,8 \times 10^{-8}$	$83,3 \pm 33,7$	-	-
U(VI)	$1,6 \times 10^{-4}$ - $1,3 \times 10^{-7}$	$0,03 \pm 0,01$	-	-
Pu(VI)	$9,8 \times 10^{-8}$	$12,5 \pm 3,3$	-	-

In diesem Fall gilt es, eine Erklärung zu finden. Es stellt sich die Frage, von woher der große Unterschied in der Beladung von Pu an OPA herrührt. Dies ist möglicherweise durch die Änderung der Oxidationsstufe von Pu, verursacht durch ein Spurenelement oder Mineral im OPA, bedingt. In einigen Studien von Duff et al. über die Speziation von Pu im heterogenen System wurde festgestellt, dass Pu(VI) nach der Sorption im Yucca-Mountain Tuffstein eine Affinität zu Mn-, aber nicht zu Fe-Mineralien besitzt, was bereits erwartet wurde [Duff 1999a, Duff 1999b]. Fröhlich et al. analysierten die Speziation von Np an der Oberfläche des OPA nach Sorption und Diffusion. Die Proben wurden nach den Sorptions- und Diffusionsprozessen präpariert und mit einer Kombination von verschiedenen

auf Röntgenstrahlen basierenden Untersuchungsmethoden wie μ -XRF, μ -XRD und μ -XANES untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass Np(V) durch ein Eisen(II)-Mineral im OPA, das durch μ -XRD als Pyrit identifiziert werden konnte, zu Np(IV) reduziert wurde. Das μ -XRF-Mapping zeigte eine deutliche Korrelation zwischen Np und Fe [Fröhlich 2012a]. Kirsch et al. untersuchten die Sorptionseigenschaften von Pu(III) und Pu(V) in Abhängigkeit von Korrosionsprodukten oder natürlichen Eisen(II)-haltigen Mineralien in Sedimenten (Magnetit, Mackinawit und Chukanovit). Pu(V) wird durch alle drei Mineralien reduziert. In Anwesenheit von Mackinawit und Chukanovit bilden sich feste PuO₂-Phasen. An Chukanovit lag bis zu einem Drittel des Plutoniums als Pu(III) vor. In allen Pu-Magnetit-Proben ist ein Pu(III)-Anteil von mehr als 90% vorhanden, der innersphärisch auf der Mineraloberfläche sorbiert war [Kirsch 2011]. In einer weiteren Studie, in der die Sorption von Pu(V) an Hämatit und Goethit in 0,01 M NaCl untersucht wurde, konnte die Reduktion von Pu(V) zu Pu(IV) an der Oberfläche von Fe(II)-Mineralien festgestellt werden [Powell 2005].

Hu et al. haben Studien zur Sorption von Pu(VI) an der Oberfläche mangansubstituierter Goethit-Mineralien (Fe_{1-x}Mn_xOOH) mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie durchgeführt, wobei insbesondere der Einfluss von Mangan als Nebenkomponente in Goethit untersucht wurde. Mangan tritt in der Umwelt als Spurenelement auf und wird häufig als mineralische Komponente in Gegenwart von Fe gefunden. Ein Beispiel hierfür ist Goethit. Mit Hilfe von direkten spektroskopischen Methoden (z.B. EXAFS) konnte die Reduktion von Pu(VI) zu Pu(IV) an der Oberfläche von Mangansubstituiertem Goethit nachgewiesen werden. Mn(II) wäre in diesem Fall das Reduktionsmittel. Allerdings ist die genaue Identität des Reduktionsmittels unklar, weil Eisen und Mangan sehr ähnliche Rückstreumplituden bei der EXAFS-Messung besitzen. XAS-Messungen können daher nicht verwendet werden, um die Identität des gebundenen Metalls am Pu aufzuklären. μ -XRF-Messungen zeigen allerdings, dass Plutonium in der Nähe von Mangan auch bei niedrigen Mangan-Konzentrationen sorbiert [Hu 2011].

In den Studien von Kaplan et al. wurde am Department of Energy (DOE) Savannah River Site (SRS), USA, die Migration von Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) in rotem Tongestein (red clay sediment, pH = 6,3) über einen Zeitraum von 2–11 Jahren mittels Lysimetern untersucht. Für die Untersuchung wurde die jeweilige Oxidationsstufe in Form von verschiedenen Feststoffen in vier Lysimeter gegeben. Es wurde festgestellt, dass alle vier Lysimeter nach 11 Jahren eine ähnliche Oxidationsstufenverteilung aufweisen: > 90 % Pu(IV), ~ 1 % Pu(V), ~ 1 % Pu(VI) und in Spuren Pu-Polymere. Während die Pu(V)- und Pu(VI)-Reduktion in weniger als 2 Jahren abgeschlossen war, benötigte die Oxidation von Pu(III) zu Pu(IV) weitaus mehr als 2 Jahre. Nach 11 Jahren konnte man außerdem beobachten, dass > 95 % des Pu nur 1,25 cm in das Sediment migriert war [Kaplan 2006].

In der Arbeit von Buda et al. wird das Verhalten von Plutonium in Bezug auf seine Migration unter umweltrelevanten Bedingungen beschrieben. Hierfür wurden Pu(III) und Pu(IV) in Kontakt mit Huminstoffen (HS) und dem Mineral Kaolinit untersucht. Die Komplexierung von Pu(III) und Pu(IV)

mit Aldrich Huminsäure (AHS) in wässriger Lösung bei einer Ionenstärke von 0,1 M wurde durch das Ultrafiltrationsverfahren untersucht. Bei der Sorption an Kaolinit lag die Sorptionskante bei pH 5,5, wobei die Sorption von Pu(III) an Kaolinit unabhängig von der Metallionenkonzentration ist. Im Allgemeinen wurde festgestellt, dass HS die Sorption von Pu an Kaolinit bei pH 6 erhöht und im höheren pH-Bereich die Sorption verhindert [Buda 2008]. Die Speziation von an Kaolinit sorbiertem Plutonium wurde durch EXAFS/XANES von Reich et al. weiter bestimmt. In allen Proben war der Oxidationszustand des Pu an Kaolinit vierwertig und die erste Koordinationssphäre bestand aus acht Sauerstoffatomen mit einem Pu-O-Bindungsabstand von 2,26 bis 2,30 Å. Dieser mittlere Pu-O-Abstand ist charakteristisch für Pu(IV). Die beobachteten Pu-Al/Si-Wechselwirkungen bei 3,57 - 3,60 Å weisen auf eine innersphärische Sorption von Pu(IV) an Kaolinit hin [Reich 2007].

Wie bereits erwähnt, haben auch Bakterien Einfluss auf das Migrationsverhalten von Aktiniden in der Umwelt. Die Wechselwirkung von Pu(VI) mit der aeroben Bakterie *Bacillus sphaericus* wurde von Panak et al. mittels EXAFS untersucht, um die Identität der Pu(VI)-Komplexe an den Bakteriengrenzflächen zu bestimmen. Es treten Pu(VI)-Phosphat-Wechselwirkungen auf. Die Bindungslängen zwischen dem Pu(VI), dem äquatorialen Sauerstoff sowie den Phosphoratomen sind im bakteriellen Phosphat-Komplex länger als im Pu(VI)-Dihydrogenphosphat-Niederschlag. Es wurden keine Wechselwirkungen zwischen Pu(VI) und Carboxylat gefunden [Panak 2002].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es das Ziel, das Verständnis bezüglich der Wechselwirkung von Pu mit natürlichem Opalinuston auf molekularer Ebene zu verbessern. Solche Studien sind im Zusammenhang mit der Entsorgung und langfristigen Lagerung von gefährlichen hochradioaktiven Abfällen wichtig.

3. Experimenteller Teil

3.1. Materialien

3.1.1. Opalinuston

In dieser Arbeit wurden verschiedene OPA-Chargen aus dem Felslabor Mont Terri, Schweiz, verwendet. Die Tabelle 8 gibt einen Überblick über die verschiedenen OPA-Chargen, deren Anwendungen und Art der Aufbereitung.

Tabelle 8: OPA-Chargen, deren Verwendungen und Art der Aufbereitung.

Bohrkernbezeichnung	Tiefe in m	Aufbereitung	Typ	Experiment
BHE 24/1	3,30 – 3,56	Aerob	Pulver	Batch/XAS
BDR 2	7,31 – 7,60	Anaerob	Pulver	Batch/XAS
BAE 25/10	6,27 – 6,45	Aerob	Bohrkern	Diffusion/ μ -XAS
BHE 24/2	3,56 – 3,89	Anaerob	Pulver	Batch/XAS
BLT 14	2,12 – 2,52	Aerob	Bohrkern	Batch/Diffusion

Aus den OPA-Bohrkernen BHE 24/1 und BDR 2 oder BHE 24/2 wurde unter aeroben (an der Luft) und anaeroben (in Ar-Atmosphäre) Bedingungen OPA-Pulver hergestellt. Die spezifische Oberfläche der Pulver wurde durch N_2 -BET bestimmt. Diese beträgt für BDR 2 und BHE 24/2 $41,3 \pm 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und für BHE 24/1 $31,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Kationenaustauschkapazität besitzt einen Wert von $10 \pm 4 \text{ meq}/100\text{g}$ [Joseph 2011]. Die mineralischen Haupt- und Spurenelemente des verwendeten OPA wurden durch Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen [Fröhlich 2011]. OPA besteht aus verschiedenen Tonmineralien ($22 \pm 2\%$ Kaolinit, $23 \pm 2\%$ Illit, $11 \pm 2\%$ Illit/Smektit Wechsellagerungen und $10 \pm 2\%$ Chlorit), $14 \pm 4\%$ Quarz, $13 \pm 8\%$ Calcit und $4,1 \pm 2,3\%$ Eisen(II) haltigen Mineralien (Pyrit und Siderit). Daneben enthält der Opalinuston auch geringe Mengen an Albit ($1 \pm 1\%$), Kalifeldspäten ($1 \pm 1,6\%$) und organischem Kohlenstoff ($0,8 \pm 0,5\%$). Mehr Informationen über die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften von OPA, wie Zusammensetzung, Oberflächenladung, etc., sind in [Nagra 2002] zu finden. Das OPA-Pulver und die OPA-Bohrkerne wurden am Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE), vorbereitet.

3.1.2. Opalinuston-Porenwasser

Das synthetische OPA-Porenwasser hat einen pH von 7,6 und eine Ionenstärke von 0,4 M. Es besteht aus NaCl, CaCl₂, MgCl₂, KCl, SrCl₂, Na₂SO₄, und NaHCO₃ [Pearson 1998]. Synthetisches Porenwasser wurde in den Batch- und Diffusions-Experimenten als Hintergrundelektrolyt verwendet. Die genaue Zusammensetzung des synthetischen Porenwassers ist in Tabelle 9 zu finden.

Tabelle 9: Zusammensetzung des synthetischen OPA-Porenwassers für die Batch- und Diffusions-Experimente [Pearson 1998].

Komponente	g/L	Mol/L
Na ⁺	5,528	0,2404
K ⁺	0,063	0,0016
Mg ²⁺	0,411	0,0169
Ca ²⁺	1,033	0,0258
Sr ²⁺	0,044	0,0005
Cl ⁻	10,629	0,2998
SO ₄ ²⁻	1,353	0,0141
CO ₃ ²⁻	0,029	0,0005

3.1.3. Huminsäure

Um den Einfluss von Huminsäure (HS) auf die Sorptionsexperimente zu untersuchen, wurde die synthetische HS Typ M42 (Batch-M145) verwendet [Sachs 2004]. Synthetische HS-M42 hat eine ähnliche Elementzusammensetzung wie natürliche HS. Der Anteil an Carboxylgruppen (R-COOH) und die Protonenaustauschkapazität (PEC) von HS-M42 betragen $3,51 \pm 0,07$ meq/g und $3,76 \pm 0,09$ meq/g. Der Anteil an phenolischen und anderen acidischen OH-Gruppen liegt bei $2,0 \pm 0,2$ meq/g. Die unmarkierte HS-M42 (Charge 145) wurde in XAS-Untersuchungen verwendet. Für die Sorptions- und Diffusionsexperimente wurde hingegen ¹⁴C-markierte HS ([¹⁴C] M42 Charge R2/06) verwendet. Die ¹⁴C M42 hat eine spezifische Aktivität von $5,8 \pm 0,6$ MBq/g, eine Protonenaustauschkapazität von $3,11 \pm 0,39$ meq/g und $2,90 \pm 0,06$ meq/g Carboxylgruppen [Sachs 2006].

3.1.4. Sonstige Chemikalien

Alle Chemikalien (außer den radioaktiven Chemikalien) besaßen analytischen Grad und stammten von Merck, Fluka, Sigma Aldrich, Alfa Aeser oder Roth. Es wurde deionisiertes Wasser (18,2 MΩ, Synergy™ Millipore water system, Millipore GmbH, Schwalbach, Deutschland) verwendet, um die

Lösungen vorzubereiten. Experimente unter anaeroben Bedingungen (Abwesenheit von CO₂) wurden in einer Argon-Glove-Box (Unilab, MBraun, Garching, Deutschland) mit <10 ppm O₂ durchgeführt.

3.1.5. Radionuklidstammlösungen

3.1.5.1. ²³⁹Pu- und ²⁴²Pu-Stammlösungen

Für die durchgeführten Versuche wurde eine 3×10^{-3} M ²³⁹Pu-Stammlösung in 9 M HCl verwendet. Eine Pu-Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 10 M HCl gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit ein paar Tropfen konz. HNO₃ versetzt, um organische Verunreinigungen zu zerstören und Pu zu Pu(VI) zu oxidieren. Das ²³⁹Pu wurde von seinen Zerfallsprodukten, einschließlich ²⁴¹Am, mittels Anionenaustauschchromatographie bei 55 °C (150 mm × 4 mm Glassäule mit Dowex AG 1-X8 von Bio-Rad Laboratories, Hercules, USA) abgetrennt. Die Reinigung erfolgte durch das Aufbringen der ²³⁹Pu-Lösung auf die bereits mit 10 M HCl vorkonditionierte Säule. Anschließend wurde mit 8 M HCl gespült, um die Tochternuklide und Verunreinigungen zu entfernen. Plutonium blieb dabei auf der Säule zurück. Erst durch die Zugabe von 0,5 M HCl wurde Pu eluiert. Das Eluat wurde bis zur Trockne eingedampft und dann mit 1 mL 1 M HClO₄ aufgenommen, wodurch die ²³⁹Pu(VI)-Stammlösung erhalten wurde. Die dreiwertige, vierwertige und fünfwertige Oxidationsstufe von Pu wurde aus der Pu(VI)-Stammlösung durch potentiostatische Elektrolyse hergestellt. Die Identifizierung und Reinheit der Oxidationsstufen wurde durch UV-VIS-Spektroskopie anhand der charakteristischen Absorptionsbanden bei 600 nm für Pu(III), 470 nm für Pu(IV), 568 nm für Pu(V), und 830 nm für Pu(VI) überprüft (siehe Abschnitt 2.1.5.1.) [Cohen 1961a, Cohen 1961b]. Der gleiche Prozess wurde angewendet, um eine ²⁴²Pu(VI)-Stammlösung zu präparieren, die für die Herstellung von OPA-Dünnschliffen und Diffusionsproben für μ-XAS, μ-XRF und μ-XRD verwendet wurde.

3.1.5.2. ²³²Th-Stammlösungen

Die ²³²Th-Stammlösung wurde aus einer Elementstandardlösung für die ICP-MS (ICP-MS single element standard high purity solution 1000 μg/mL (2% HNO₃)) hergestellt. Mittels ICP-MS (ICP-MS: inductively-coupled-plasma mass-spectrometry) wurden die Konzentration in der Stammlösung zu 5×10^{-5} M ²³²Th bestimmt.

3.2. Analytische Methoden

3.2.1. pH-und E_h-Messungen

Der pH-Wert von Lösungen wurde mit einem pH-Meter von inoLab und einer pH-Elektrode (Blue Line pH 16, Schott, Mainz, Deutschland) und einem Temperatursensor (TFK 150, WTW, Weilheim,

Deutschland) gemessen. Das pH-Meter wurde mit zertifizierten, kommerziellen (DIN)-Pufferlösungen (pH 4,01, 6,87 und 9,18 von Schott, Mainz, Deutschland) kalibriert. Die Redox-Elektrode (Blue Line 31 RX, Referenzsystem: Ag/AgCl, Schott, Deutschland) wurde für E_h -Messungen verwendet, wobei zur Kontrolle eine Standardlösung mit bekanntem Redoxpotential (240 mV, HALLO 7021 ORP Lösung, HANNA instruments, USA) gemessen wurde.

3.2.2. α -Spektroskopie

Die Konzentrationen und Reinheit von ^{239}Pu und ^{242}Pu in Lösung wurden durch α -Spektroskopie bestimmt. Ein Oberflächensperrschichtzähler (ORTEC, USA) mit einer aktiven Fläche von 450 mm^2 und einer Detektorauflösung von $< 25\text{ keV}$ bei $5,5\text{ MeV}$ wurde verwendet, wobei die Detektoreffizienz bei etwa 14% lag. Der Detektor wurde durch Messung eines ^{241}Am -Standards regelmäßig kalibriert. Zur Herstellung der α -Präparate wurde ein kleines Probenvolumen von 10–20 μL auf einer Titan- oder Tantalfolie aufgetropft und mittels Infrarotlampe getrocknet. Diese Probe wurde 24 h lang gemessen.

3.2.3. UV-Vis-Spektroskopie

Die Reinheit der Oxidationsstufen in den ^{239}Pu - und ^{242}Pu -Stammlösungen wurde durch UV-Vis-Spektroskopie bestimmt. Die Proben wurden in 1,5 mL Polymethylmethacrylat Mikro-Küvetten (Brand GmbH, Wertheim, Deutschland) mit einem hochauflösenden UV-Vis-Spektrometer (Tidas 100, J&M Analytik AG, Deutschland) gemessen. Proben und Hintergrundelektrolyt wurden mit 1 M HClO_4 vorbereitet.

3.2.4. Flüssigszintillationszählung (LSC)

Die ^{239}Pu - und ^{242}Pu -Konzentrationen wurden mittels LSC (Szintillationszähler: Eigenbau) durch Messung von 1 mL Probe in 10 mL Szintillationscocktail Ultima Gold™ AB (für Sorptionsexperimente) oder Ultima Gold XR (für Diffusionsexperimente) (Perkin Elmer LAS GmbH, Rodgau-Jügesheim, Deutschland) bestimmt. Die Proben wurden zwei Stunden gemessen, sodass eine Messunsicherheit von 2% erreicht wurde. Zur Aktivitätsbestimmung von HTO und ^{22}Na wurde der Beckman LS6800 Flüssigszintillationszähler (Beckman Coulter, USA) verwendet. Eine genaue Energiediskriminierung bei der LSC ist nicht möglich. Zwischen α - und β -Strahlern kann nur mittels Pulsformdiskriminierung unterschieden werden.

3.2.5. ICP-MS

Für die Bestimmung der ^{232}Th -Konzentrationen wurde die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS: inductively-coupled-plasma mass-spectrometry) eingesetzt. Es wurde ein ICP-MS Agilent 7500 CE (Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland) verwendet. Das ICP-MS besteht aus:

3.2.5.1. Induktiv gekoppeltes Plasma

Wenn ein neutrales Molekül einer größeren Energie als seine Dissoziationsenergie ausgesetzt wird, so wird es in seine Bestandteile aufgeteilt. Bei der ICP-MS wird Argon als Plasmagas benutzt, da Argon eine hohe Ionisierungsenergie besitzt. Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) bekommt seine Energie durch eine elektrische Quelle zur Verfügung gestellt. Hierzu wird eine Spule verwendet, die ein elektrisches Feld erzeugt.

3.2.5.2. Massenspektrometer

Das Massenspektrometrie erlaubt die Bestimmung der Masse von Teilchen in zu untersuchenden Proben. Diese Methode basiert auf folgendem System: Mittels Ionenquelle wird die zu untersuchende Probe ionisiert. Dann werden die Ionen mit Hilfe des Massenanalysators nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis getrennt und mit einem Detektorsystem registriert. Die Methode der ICP-MS ermöglicht eine gleichzeitige Bestimmung von fast allen Elementen des Periodensystems und ihrer Isotope im Spuren- und Ultraspurenbereich in Umweltproben sowie biologischen, medizinischen, geologischen und radioaktiven Probenmaterialien. Diese Technik bietet die Möglichkeit, bei geringer Probenmenge kostengünstig, empfindlich und schnell qualitative und quantitative Analysen durchzuführen. Wegen dieser Eigenschaften spielt die ICP-MS eine große Rolle für die Isotopenmessung und die Nuklearforschung. Abbildung 12 zeigt Aufbau von ICP-MS.

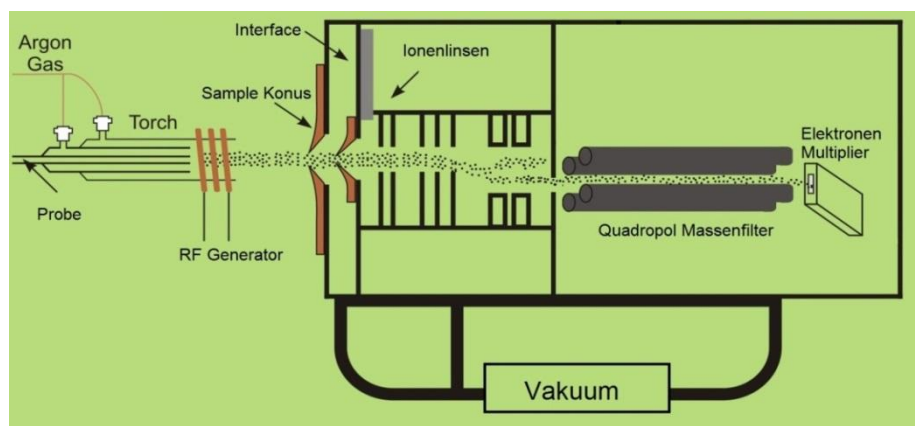


Abbildung 12: Schematischer Aufbau des ICP-MS. Modell: Agilent 7500 ICP-MS [Agilent 2005].

3.2.5.3. Systemkomponenten

Probenzuführung: Mit einer peristaltischen Pumpe werden die zu untersuchenden Probelösungen in einen Zerstäuber eingebracht und mit Hilfe eines Argonstroms dispergiert. Dabei entsteht ein Aerosol. Der Zerstäuber befindet sich in einer Sprühkammer, mit der größere Tröpfchen aus dem Aerosolstrom abgetrennt werden.

RF-Generator: Der RF-Generator (RF: Radiofrequenz) besteht aus einem RF-Erzeuger, einem RF-Verstärker und einer Impedanzanpassung. Mit Hilfe dieses Systems wird die Spule mit Hochfrequenzenergie versorgt, um das Plasma zu erzeugen. Der Generator erzeugt eine Frequenz von 27,12 MHz.

Plasmaquelle (Anregungsquelle): Nach dem Verlassen der Sprühkammer erreicht das Proben-aerosol die Plasma-Torch, in der sich drei Quarzröhren befinden. Durch jedes Röhrchen werden Gasströme aus Argon geleitet, die als Transportgas (Carrier-Gas), Hilfgas (Make-up-Gas) und Plasmagas dienen. Am Ende der Plasma-Torch befindet sich eine Spule, in welcher ein Strom mit einer Radiofrequenz (RF) von 27,12 MHz oszilliert. Wenn die entsprechende Menge an Elektronen in diesem Bereich freigesetzt wird, wird durch Kollision der Argonatome ein Argon-Plasma erzeugt. Dabei besitzt das Plasma Temperaturen zwischen 8000 und 10000 Kelvin; das Aerosol wird im Plasma sofort ionisiert.

Interface/Vakuum (Trennsystem): Das Interface befindet sich zwischen ICP und Massenseparator (Quadrupol) und besteht aus einem Sampler- und einem Skimmer-Konus; es ist die Verbindung zwischen der nicht evakuierten Sprühkammer und dem Vakuum der Ionenlinsen-Kammer. Nachdem die Aerosoltropfen atomisiert und ionisiert werden, werden sie durch ein Loch in der Frontplatte der Interface-Kammer transportiert. Diese Frontplatte wird als Sample-Konus (Sampling Cone) bezeichnet. Die Interface-Kammer wird durch eine Drehschieberpumpe evakuiert. Nach dem Durchtritt durch den Sample-Konus expandiert die Ionenwolke und muss dann durch eine zweite Blende, den Skimmer-Konus (Skimmer Cone), in eine Kammer transportiert werden, in welcher sich die sog. Ionenoptik befindet. Nach dem Durchtritt durch die Skimmer-Öffnung werden die Ionen durch eine gewisse Anzahl von Metallblechen geleitet, an welchen eine Spannung angelegt ist. So wird ein gerichteter und gebündelter Ionenstrahl gebildet und weiter in den Quadrupol gelenkt. Das Vakuum der Linsen-kammer wird durch Turbomolekularpumpen aufrechterhalten.

Ionenlinsen: Während der ICP-MS-Analyse wird das Gerät mit einer hohen Signalempfindlichkeit und mit einem niedrigen Untergrund betrieben. Durch die Ionenlinsen werden die Ionen vor dem Eintritt in den Quadrupol-Massenanalysator gebündelt. Die aus dem Plasma heraustretenden Photonen und neutralen Teilchen werden durch die Ionenlinsen davon abgehalten, in den Detektor zu gelangen.

Quadrupol: Der Quadrupol-Massenanalysator besteht aus 4 parallelen und mit gleichen Abständen angeordneten Metallstäben, an denen ein Gleichspannungs- und ein Hochfrequenz-Wechselspannungsfeld angelegt sind. Eine geeignete Kombination aus Gleich- und Wechselspannung trennt die Ionen nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis (m/z) auf.

Detektor: Der Detektor arbeitet in zwei verschiedenen Modi. Entweder im Pulse-Count-Modus für Proben mit niedriger Konzentration oder im Analog-Modus für Proben mit hohen Konzentrationen. Die aus dem Quadrupol austretenden Ionen treffen auf den Detektor und schlagen dort Elektronen heraus, die in einem Sekundärelektronenvervielfacher mittels zahlreicher Dynoden verstärkt werden [Wunderlich 2009, Agilent 2005].

3.2.6. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Um das Verhalten von Plutonium in natürlicher Umgebung, z. B. nach der Freisetzung aus einem Endlager zu verstehen und zu kontrollieren, ist es notwendig, einen Einblick in die Speziation der Pu-Atome zu gewinnen. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, X-ray absorption spectroscopy) ist eine der leistungsfähigsten Methoden auf diesem Gebiet und ermöglicht eine Untersuchung lokaler Strukturen auf molekularer Ebene. Röntgenabsorptionsspektroskopie ist ein Oberbegriff, der mehrere röntgenspektroskopische Messverfahren einschließt [Conradson 2000].

XAFS: X-ray Absorption Fine Structure:

Dieser Begriff ist ein allgemein verwendeter Begriff und je nach Zielsetzung des Experiments, wird die Methode genauer benannt.

XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure (kantennahe Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums):

Dieser Ausdruck steht für den Bereich des Röntgenabsorptionsspektrums, in welchem ein kantennaher Bereich von ± 50 eV in der Nähe der Absorptionskante untersucht wird. Aus den XANES-Spektren erhält man Informationen über die Struktur und Konfiguration des untersuchten Elements. Mit XANES bestimmt man die unbesetzten Elektronenzustände (Orbitale) für das jeweilige chemische Element und somit auch die Oxidationsstufe.

EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure (kantenferne Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums):

Dieser Begriff wird für den Teil des Absorptionsspektrums verwendet, der einen Bereich von 50-1000 eV oberhalb der Absorptionskante umfasst. Durch Fouriertransformation und Analyse der oszillierenden EXAFS-Struktur lassen sich Informationen über die Strukturparameter auf atomarer Ebene in verschiedenen Systemen gewinnen. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich die

Bindungsabstände zu den Nachbaratomen und die Koordinationszahlen für ein bestimmtes Atom bestimmen.

Messprinzip

In den 20er Jahren wurde erstmals das Phänomen der Röntgenabsorption erkannt, jedoch wurden erst in den Jahren 1974/75 die darin enthaltenen strukturellen und elektronischen Informationen durch die Forschungen entdeckt und beschrieben [Fricke 1920, Teo 1986]. Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) lässt sich die Nahordnungsstruktur, wie in dieser Arbeit für Pu in OPA beschrieben, unter dem Einfluss unterschiedlicher chemischer Parameter bestimmen. Die für die Messung erforderliche Röntgenstrahlung wird an einem Synchrotron erzeugt. Die Erzeugung dieser Synchrotronstrahlung erfolgt durch die Beschleunigung geladener Teilchen, meist Elektronen, aber auch Positronen oder Protonen, auf nahezu Lichtgeschwindigkeit. Tangential zu ihrer Flugbahn geben die Teilchen Synchrotronstrahlung in Form stark gebündelter elektromagnetischer Wellen ab. Mithilfe von Synchrotronstrahlung, die an Elektronenbeschleunigern verfügbar ist, kann der Bereich von infraroten bis zu extrem ultraharten Röntgenstrahlen, also Wellenlängen von etwa 10^{-5} m bis 10^{-16} m, abgedeckt werden. Auf diese Weise können mit Röntgenstrahlung energieaufgelöste Experimente wie XAFS durchgeführt werden. Die Messung eines Spektrums erfordert Röntgenstrahlung mit einem sehr hohen Photonenfluss, weshalb die Entwicklung der Spektroskopie immer stark mit der Entwicklung der Synchrotrontechnik gekoppelt war [Matz 1999, Lipold 2004].

Als eine der wenigen Techniken erlaubt die XAFS-Spektroskopie eine vom Aggregatzustand unabhängige Untersuchung, bei der man die molekulare Struktur der chemischen Spezies sowohl in Lösung als auch in amorphen Feststoffen, wie beispielsweise einem Glas, untersuchen kann. Die für diese Untersuchung benötigten Energien der Röntgenstrahlung sind von den untersuchten Elementen abhängig. Zur Bestimmung der lokalen Umgebung (Art und Anzahl der Nachbaratome) und der Oxidationsstufe des absorbierenden Elements können aus dem Spektrum die Abstände zwischen dem Absorber und seinen Nachbaratomen extrahieren werden. Die wichtigste Größe bei der Diskussion der Röntgenabsorption ist der Absorptionskoeffizient, der analog dem Lambert-Beerschen-Gesetz folgenderweise beschrieben ist (Gleichung 9).

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad \text{Gleichung 9}$$

I_0 : Intensität der einfallenden Strahlung

I : Intensität der Strahlung hinter der Probe

x : Probendicke

$\mu(E)$: linearer Absorptionskoeffizient

Bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie kommt es zu Absorption und Streuung der Röntgenstrahlung. Ist die Energie der eingestrahlteten Röntgenstrahlung ausreichend hoch, so wird ein kernnahes Elektron des Absorberatoms aus dem bindenden Zustand entfernt (Abbildung 13 A) und als Photoelektron (Abbildung 13 B) emittiert. In einer Wellendarstellung wird die Photoelektronen-Primärwelle in Form einer Kugelwelle an den Nachbaratomen des Absorbers gestreut (Abbildung 13 C und D). Die von den sogenannten Rückstreuern oder Rückstreuern (backscatterer) ausgesendeten Sekundärwellen interferieren mit der Primärwelle. In Abhängigkeit von der Energie bzw. der Wellenlänge kommt es hierbei zu konstruktiver (Abbildung 13 E) oder destruktiver (Abbildung 13 F) Interferenz [Koningsberger 2000].

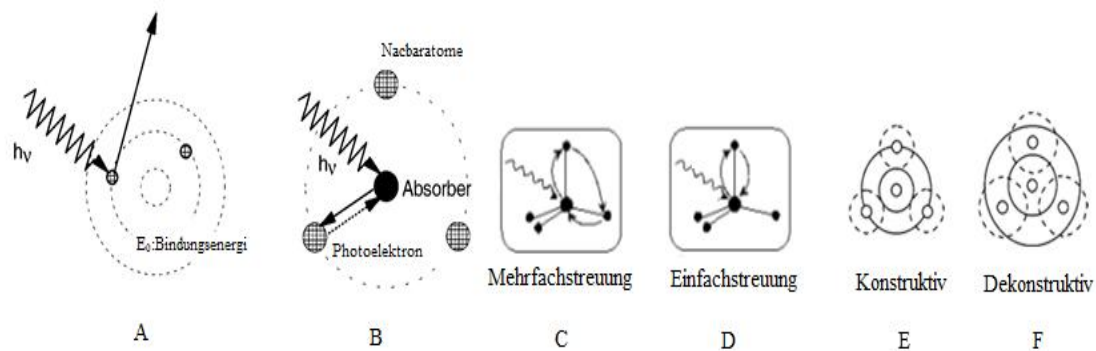


Abbildung 13: Schematische Darstellung von physikalischen Prozessen; A: photoelektrischer Effekt B: Photoelektron, C: Mehrfachstreuung, D: Einfachstreuung, E und F zeigen sich die verstärkenden und die sich auslöschenden Elektronenwellen in XAS [Adaptiert von Koningsberger 2000 und Vogel 2011].

Der Parameter μ (Absorptionskoeffizient) in der Gleichung 9 enthält Informationen über die geometrische Anordnung der Nachbaratome, die Art der Bindung und die Besetzung von Energiezuständen in der Umgebung des angeregten Atoms.

Besetzt ein Elektron einer höheren Schale eine durch die Anregung erzeugte Elektronenlücke einer inneren Schale (in dieser Arbeit die Pu L_{III} -Schale), so kommt es zur (elementspezifischen) Fluoreszenz. Dieser Effekt ist proportional zu μ . Dies wird für die Messung von Röntgenabsorptionsspektren im Fluoreszenzmodus genutzt (siehe Abbildung 14).

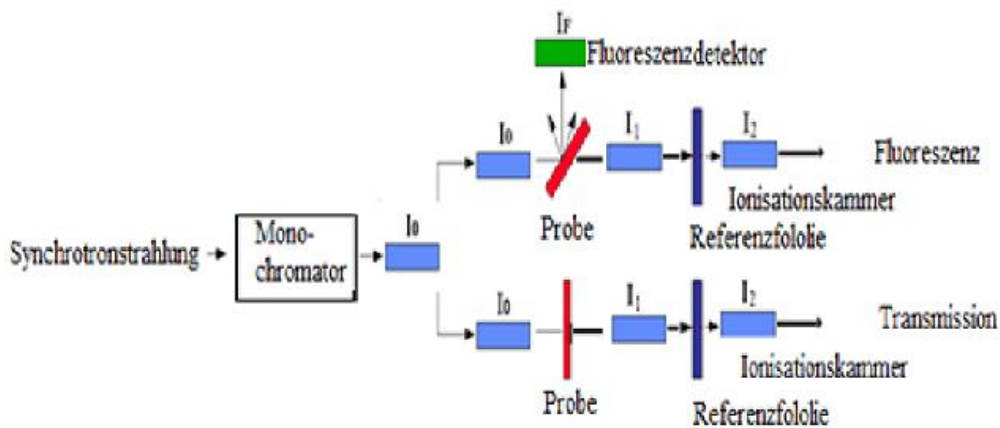


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Messung von XAS-Spektren im Fluoreszenz- und Transmissionsmodus.

Im Falle der Transmission werden dabei die Intensität der Röntgenstrahlung vor und nach der Probe, das heißt I_0 und I_1 , gemessen. In dem Röntgenabsorptionsspektrum wird die Absorption, also $\mu(E) = \ln(I_0/I_1)$, als Funktion der Energie E der anregenden Strahlung aufgetragen. Abbildung 15 zeigt das XAFS-Spektrum der Pu L_{III} -Kante. Im Absorptionsspektrum können zwei Bereiche unterschieden werden: Der XANES-Bereich, bis ca. 50 eV oberhalb der Absorptionskante und der kantenferne EXAFS-Bereich, der sich 50 bis 1000 eV oberhalb der Absorptionskante befindet.

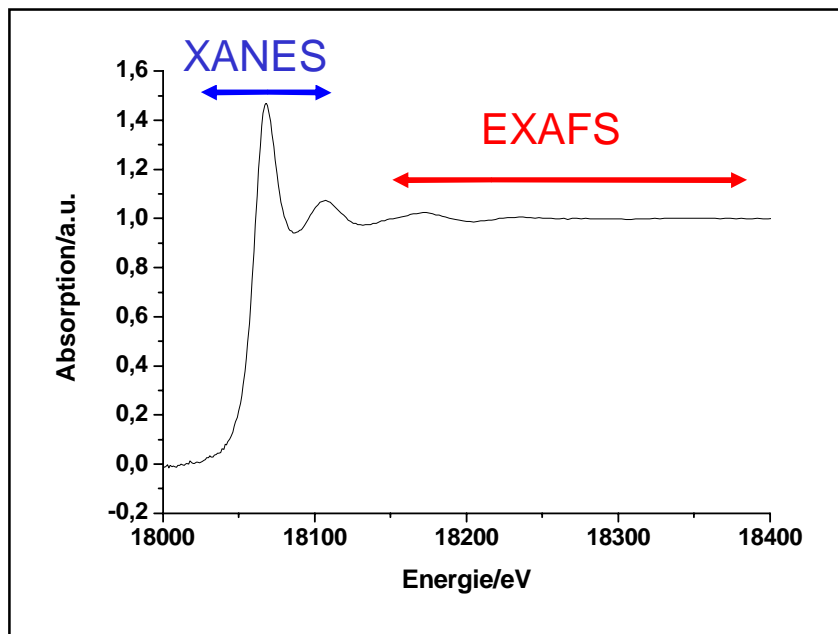


Abbildung 15: Pu L_{III} -Kante Röntgenabsorptionsspektrum, unterteilt in den XANES- und EXAFS-Bereich.

Im EXAFS-Bereich prägt sich eine kleine und relativ regelmäßige Oszillation aus. Diese Feinstruktur des Spektrums resultiert aus der Interferenz der emittierten und rückgestreuten Elektronenwellen (vgl. Abbildung 13 E, F). Im XANES-Bereich wird die Struktur durch zwei Prozesse bestimmt; die Anregung des Photoelektrons in gebundene elektronische Zustände und Mehrfachstreuungen der Elektronenwelle (Abbildung 13 C). Mit Hilfe von XANES-Referenzspektren kann man aus dem Vergleich mit dem gemessenen Spektrum Informationen über die Elektronenstruktur und Koordinationsgeometrie der Absorberatome erhalten.

Die EXAFS-Funktion ist wie in Gleichung 10 definiert:

$$\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)] / \mu_0(E) \quad \text{Gleichung 10}$$

$\chi(E)$: von der eingestrahnten Energie E abhängige Feinstruktur

$\mu(E)$: gemessener Absorptionskoeffizient

$\mu_0(E)$: Absorptionskoeffizient eines isolierten Atoms

Für die Auswertung muss die Funktion $\chi(E)$ in die Funktion $\chi(k)$ umgeformt werden, wobei k der Betrag des Wellenvektors des Photoelektrons ist. Aus den EXAFS-Oszillationen lässt sich der Abstand R zwischen dem Absorberatom und seinen Nachbaratomen bestimmen. Die Amplitude der Feinstruktur im Spektrum liefert Informationen über die Art und Zahl der Nachbaratome und damit über die Koordinationszahl N.

Für die (vom Wellenvektor abgeleitete) Wellenzahl gilt allgemein $k = 2\pi/\lambda$, mit der de Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/p = h/(m_e v)$, wobei m_e die Ruhemasse des Elektrons ist. Die Geschwindigkeit v ergibt sich aus der kinetischen Energie des Photoelektrons nach $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{p^2}{2m_e}$. Insgesamt folgt damit für die Wellenzahl (siehe Gleichung 11).

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad \text{Gleichung 11}$$

k: Betrag des Wellenvektors in \AA^{-1}

m: Masse des Elektrons in kg

E: Energie des einfallenden Photons in eV

E_0 : Bindungsenergie des Photoelektrons in eV

\hbar : Plancksches Wirkungsquantum $= \frac{h}{2\pi}$

E_{kin} ergibt sich aus der Differenz der gemessenen Energie des eingestrahnten Röntgenlichts und der Elektronenbindungsenergie.

Die Feinstruktur $\chi(k)$ ist mathematisch als Summe der von k abhängigen Beiträge der Rückstreuatome j definiert (siehe Gleichung 12) [Koningsberger 2000].

$$\chi(k) = \frac{\sum_j \frac{N_j \cdot A_j(k)}{k \cdot R_{aj}^2} \sin(2 \cdot k \cdot R_{aj} + \alpha_{aj}(k))}{e^{2 \cdot \sigma_{aj}^2 \cdot k^2} \cdot e^{-\frac{2 \cdot R_{aj}}{\lambda}}} \quad \text{Gleichung 12}$$

Die EXAFS-Amplitude ist eine Funktion der Rückstreumplitude $A_j(k)$, welche von der Ordnungszahl des Rückstreuatoms j abhängig ist. N_j bezeichnet die Anzahl der Rückstreuatome und R_{aj} den Abstand zwischen dem Rückstreuer j und dem Absorber a . Die Phasenfunktion lässt sich durch den Sinus-Term $\sin(2 \cdot k \cdot R_{aj} + \alpha_{aj}(k))$ berücksichtigen, wobei $\alpha_{aj}(k)$ die Phasenverschiebungen am Absorber- und am Rückstreueratom enthält. Die exponentiellen Funktionen im Nenner entsprechen einem Dämpfungsterm. Die erste Exponentialfunktion berücksichtigt die Ortsunschärfe und beinhaltet den Debye-Waller Parameter σ_{aj} . Durch diesen lassen sich sowohl thermische Schwingungen als auch statistische Verteilungen der Rückstreuatome berücksichtigen. Die zweite exponentielle Funktion gibt den Verlust durch unelastische Streuung an, welcher durch die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons λ bestimmt ist.

In der Regel wird $\chi(k)$ mit k^n ($n= 1-3$) mit gewichtet und anschließend durch Fourier-Transformation in den Abstandsraum überführt. Dadurch erhält man die pseudoradiale Verteilungsfunktion PRDF. Die dabei auftretenden Peaks korrespondieren mit bestimmten Oszillationen des EXAFS-Spektrums, die durch die jeweiligen Koordinationschalen bedingt sind. Auf Grund der Energieabhängigkeit der Steuphase $\alpha_{aj}(k)$ erscheinen die Peaks in der Fourier-Transformation bei etwas kleineren Abständen als den tatsächlichen Abständen R_{aj} .

Die Auswertung der EXAFS-Daten erfolgt nach folgendem Prinzip: Zuerst wird eine Energiekalibration der Absorptionskante anhand eines Literaturwerts vorgenommen. Zur Untergrundkorrektur wird ein Polynom an den Vorkantenbereich angepasst, auf Energien hinter der Kante extrapoliert und von der gemessenen Absorption abgezogen. Mittels einer Anpassung wird das Spektrum auf einen Kantensprung normiert [Ravel 2005]. Weiterhin zieht man die theoretische Absorption eines isolierten Atoms $\mu_0(E)$ ab (siehe Gleichung 10). Um die Abschwächung des Interferenzsignals mit höheren k -Werten zu kompensieren, wird die EXAFS-Funktion $\chi(k)$ mit k^n gewichtet, wobei n von der Ordnungszahl der Rückstreuer abhängig ist. Üblicherweise wird für Plutonium $n = 3$ gewählt. Beispielhaft zeigt Abbildung 16 ein Pu L_{III} -Kante k^3 -gewichtetes EXAFS-Spektrum und die entsprechende Fourier-Transformierte.

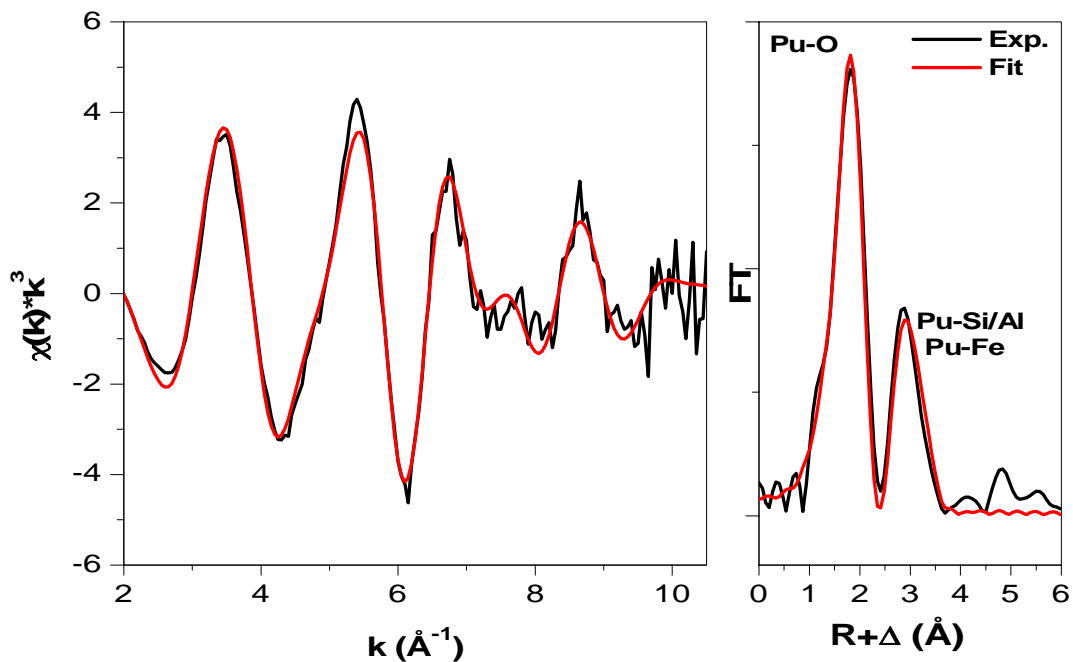


Abbildung 16: Pu L_{III} -Kante k^3 -gewichtetes EXAFS-Spektrum (links) und die entsprechende Fourier-Transformierte (rechts).

3.2.7. μ -Röntgenbeugungsanalyse (μ -XRD) und μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -XRF)

Die Technik der Mikro-Röntgenbeugungsanalyse (μ -XRD) ermöglicht bei der Untersuchung sehr kleiner Probenflächen, Informationen über die kristalline Struktur der untersuchten Materialien zu erhalten. Bei Bestrahlen der Probe mit Synchrotronstrahlung findet Röntgenbeugung entsprechend der Bragg'schen Gleichung in 13 statt. Unter bestimmten Winkeln Θ kommt es zu konstruktiver Interferenz der Strahlen, aus der sich Rückschlüsse auf die Parameter der Kristallstruktur ziehen lassen.

$$n \lambda = 2 d \cdot \sin\Theta \quad \text{Gleichung 13}$$

λ : Wellenlänge

n : Beugungsordnung

d : Netzebenenabstand

Θ : Winkel (zwischen Röntgenstrahl und Netzebene)

Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -XRF) wird verwendet, um die räumliche Elementverteilung in einer Probe durch Rastern des Synchrotronstrahls über die Probe zu erhalten. Trifft hierbei Röntgenstrahlung ausreichend hoher Energie auf die Probe, so dass für die jeweiligen Elemente charakteristischen Fluoreszenzlinien erzeugt werden, kann man diese in einem entsprechenden

Detektor nachweisen. Hiermit ist es möglich, eine komplette zweidimensionale Karte der Elementverteilung auf der abgerasterten Probenfläche zu erhalten.

3.3. Experimentelle Durchführung und Probenpräparation

3.3.1. Sorptionsexperimente

Das Sorptionsverhalten von Th(IV), Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) an OPA wurde bei verschiedenen Parametern, wie pH-Wert, Fest-Flüssig-Verhältnis (S/L), Metallkonzentration, aeroben/anaeroben Bedingungen, Hintergrundelektrolyt, Ionenstärke, Temperatur und Anwesenheit/Abwesenheit von HS, in Batch-Experimenten untersucht. Eine Übersicht der durchgeführten Batch-Versuche ist in Tabelle 10 vorgestellt.

Tabelle 10: Übersicht der durchgeführten Batch-Versuche.

Element	Parameter
Th(IV)	pH, S/L-Verhältnis
Pu(III)	S/L-Verhältnis, anaerobe Bedingungen
Pu(IV)	pH, S/L-Verhältnis, Anwesenheit/Abwesenheit HS, Hintergrundelektrolyt
Pu(V)	pH, S/L-Verhältnis
Pu(VI)	pH, S/L-Verhältnis, Temperatur

Die Batch-Versuche wurden in 50 mL Polyallomer-Zentrifugenröhrchen (Beckman Coulter, USA) mit einem Gesamtlösungsvolumen von 30 mL durchgeführt. Die leeren Zentrifugenröhrchen wurden mit Wasser ausgespült und an Luft getrocknet. Anschließend wurde der OPA in die Zentrifugenröhrchen eingewogen und 72 Stunden mit der entsprechenden Hintergrundelektrolytlösung vorkonditioniert. Es wurden Suspensionen (OPA/Porenwasser oder OPA/0,1 M NaClO₄) für die Mengenisothermen 2 - 20 g/L unter aeroben und anaeroben Bedingungen bei pH 7,6 vorbereitet. Der pH-Wert wurde mit HClO₄- und NaOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration (0,001 M - 5 M) auf den gewünschten Wert (pH = 7,6 ± 0,05) eingestellt. Dann wurden die Proben bei Raumtemperatur für 72 Stunden in einem Überkoprotator (Rotator SB 3, Stuart Scientific, UK) geschüttelt. Während dieser Zeit wurde der pH-Wert der Lösungen überprüft und ggf. nachgestellt. Dann wurden die entsprechenden Pu-Mengen zu der Suspension gegeben. Nach einer Kontaktzeit von 72 Stunden wurde der Feststoff von der flüssigen Phase durch eine einstündige Zentrifugation der Suspensionen bei 108.800 g in der Zentrifuge Avanti J-30I (Beckman Coulter, USA) abgetrennt. Die Metallkonzentration in der überstehenden Lösung wurde durch LSC oder ICP-MS bestimmt.

Die Experimente unter anaeroben Bedingungen wurden in Abwesenheit von CO₂ und Luftsauerstoff in einer mit hochreinem Ar-Gas (> 99,99%) gefüllten Glove-Box (Unilab, MBraun, Garching, Deutschland) untersucht, um Oxidationsprozesse zu vermeiden.

Temperaturabhängige Untersuchungen bei 60 °C wurden mit dem gleichen Verfahren durchgeführt, wobei die Proben in einem massiven Aluminiumblock über einer beheizbaren Mehrstellenmagnetrührplatte (IKA RT 10 power IKAMAG, IKA, Steufen) erwärmt und mit Hilfe von 5 mm langen Magnetrührkernen gerührt wurden. Der Block wurde auf die gewünschte Temperatur mit einer Schwankungsbreite von weniger als ± 3 °C erwärmt.

Die Blank-Proben mit dem gleichen Hintergrundelektrolyt und einem pH-Wert von < 0,5 wurden zusammen mit allen anderen Batch-Versuchen untersucht. Während der Sorptionsexperimente mit Pu betrug der E_r-Wert unter aeroben Bedingungen etwa +350 ± 25 mV (SHE) und unter anaeroben Bedingungen -120 ± 25 mV (SHE).

Der Anteil des sorbierten Elements an OPA wurde unter Verwendung folgender Gleichungen berechnet (14 und 15):

$$\text{Sorption\%} = \left(1 - \frac{[\text{An}]_{\text{eq}}}{[\text{An}]_0} \right) \times 100\% \quad \text{Gleichung 14}$$

Entsprechend kann der K_d-Wert (Verteilungskoeffizient) wie folgt berechnet werden:

$$K_d = \frac{V}{m} \times \left(\frac{[\text{An}]_0 - [\text{An}]_{\text{eq}}}{[\text{An}]_{\text{eq}}} \right) \quad \text{Gleichung 15}$$

[An]_{eq}: Gleichgewichtskonzentration in (mol/L).

[An]₀: Anfangskonzentrationen in (mol/L).

m: Masse des Sorbats (kg)

V: Volumen der Lösung (m³)

K_d: Verteilungskoeffizient K_d (m³/kg) [Langmuir 1997].

3.3.2. Diffusionsexperimente

Für die Diffusionsexperimente wurde ein Ton-Zylinder aus den aeroben OPA-Bohrkernen (BAE 25/10) geschnitten. Dabei lag die Dichte der Bohrkerne in allen Fällen zwischen 2400 und 2430 kg/m³. Die beiden Oberflächen der Proben wurden zunächst mit einem Edelstahlfilter bedeckt. Anschließend wurden die Proben in die Diffusionszellen (Edelstahl) eingesetzt und für ca. 5 Wochen mit OPA-Porenwasser (pH 7,6) bei Raumtemperatur (20 ± 2 °C) vorkonditioniert [Wu 2009]. Für die

Diffusionsexperimente wurde 0,003 M NaN_3 zum Porenwasser zugegeben, um ein Bakterienwachstum zu verhindern. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 17 gezeigt.

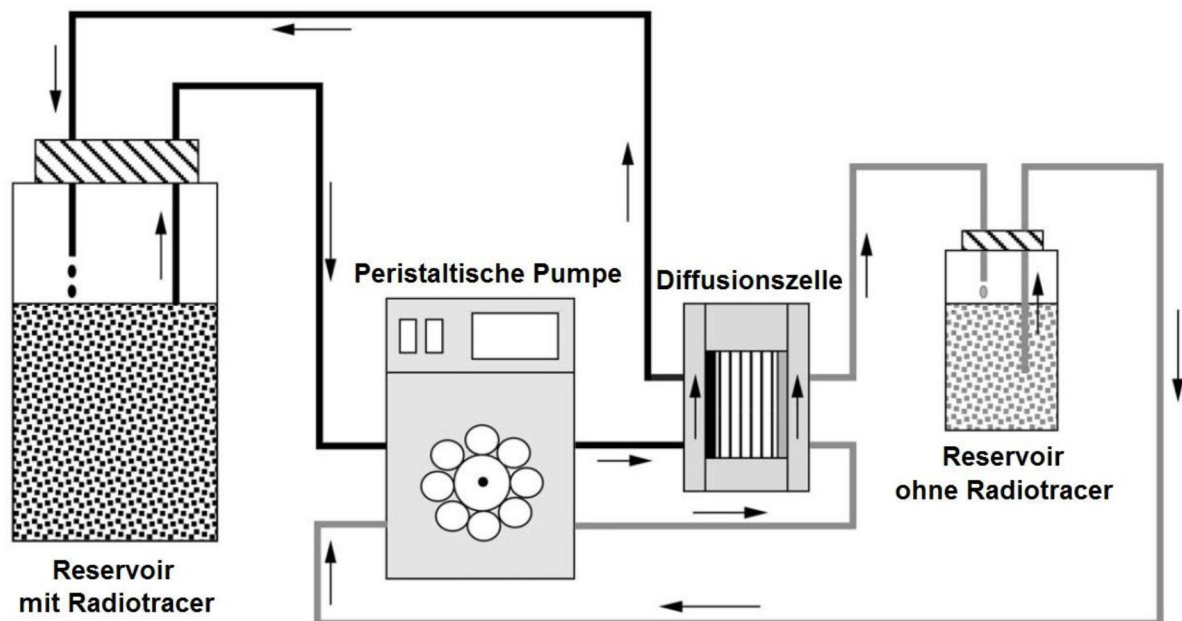


Abbildung 17: Schematischer Aufbau eines Diffusionsexperimentes [adaptiert nach Van Loon 2003].

Der Aufbau des Diffusionsexperiments besteht aus folgenden Komponenten: eine Diffusionszelle (Edelstahl, RM-Stahlhandel GmbH, Flörsheim am Main, Deutschland), eine 8-Kanal-Schlauchpumpe (Ismatec, Ecoline VC-MS/CA8-6, IDEX Health & Science GmbH, Wertheim-Mondfeld, Deutschland), ein 250 mL und ein 25 mL Schraubglas (Schott Duran, Mainz, Deutschland). Das große Schraubglas wurde mit 210 mL und das kleine Schraubglas mit 20 mL synthetischem OPA-Porenwasser aufgefüllt. Die Proben wurden dann mit HTO in einem „Through-Diffusion“-Experiment charakterisiert. Das Reservoir auf der anderen Seite des Bohrkerns (Lösungsvolumen: 20 mL) wurde regelmäßig ausgetauscht und die Aktivität des durch den Ton diffundierten Tracers mittels LSC gemessen. Nimmt man an, dass HTO nicht sorbiert ($K_d = 0$), können mit Hilfe der Gleichungen 16 und 17 aus der diffundierten Aktivität bzw. der Stoffmenge des Tracers in Abhängigkeit der Zeit der effektive Diffusionskoeffizient D_e für HTO und die Porosität ε des Tons berechnet werden [Glaus 2008].

$$A(l, t) = S \cdot l \cdot c_0 \left(\frac{D_e \cdot t}{l^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2 \cdot \alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp \frac{D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2 \cdot \alpha} \right) \right) \quad \text{Gleichung 16}$$

$$\alpha = \varepsilon + \rho \cdot K_d \quad \text{Gleichung 17}$$

A stellt die diffundierte Aktivität des Tracers zu einer bestimmten Zeit und bei einer bestimmten Diffusionsstrecke dar. S und l sind die Fläche und Länge des Bohrkerns in m^2 bzw. m, c_0 ist die Anfangskonzentration des Tracers in Bq/m^3 , t die Zeit in s, α der Kapazitätsfaktor und ρ die Dichte des

Tons in kg/m^3 . Für einen nicht-sorbierenden Tracer (z.B. HTO) $K_d = 0$; α der Kapazitätsfaktor = ε Porosität ε . Die aus den Volumina der Schläuche resultierenden Totvolumina wurden bei der Auswertung berücksichtigt. Nach der Bestimmung der Porosität und des D_e -Wertes für HTO wurde der Tracer vollständig aus dem System entfernt, indem jedes Reservoir etwa alle zwei Tage gegen ein neues, mit tracerfreiem OPA-Porenwasser ersetzt wurde bis keine Aktivität mehr nachzuweisen war. Für die Diffusionsexperimente wurden zwei unterschiedliche Zellentypen verwendet.

Diffusionszelle: Typ-A

Für die Probe μ -XAFS-6 wurde eine Diffusionszelle vom Typ A verwendet (siehe Abschnitt 4.2.2.3). Nach der Charakterisierung des OPA-Bohrkerns und Out-Diffusion wurde $^{242}\text{Pu(VI)}$ zum synthetischen OPA-Porenwasser im großen Schraubglas (151 mL) zugegeben und die Diffusion für die Probe μ -XAFS-6 gestartet. Die Diffusionszeit betrug bis zu 30 Tage. Während dieser Zeit wurde der E_h -Wert im großen Reservoir zu +350 mV gemessen und keine signifikante Veränderung während der Diffusionszeit beobachtet. Um die Änderung der Konzentration von $^{242}\text{Pu(VI)}$ als Funktion der Diffusionszeit im großen Reservoir zu bestimmen, wurden 0,5 mL der Lösung aus diesem Reservoir regelmäßig (je 2 Tage) abgezogen und mittels LSC gemessen. Nach dem Diffusionsprozess wurde die Zelle geöffnet. Ein Stück der mit der ^{242}Pu -Lösung kontaktierten Seite wurde abgeschnitten und in den Probenhalter hineingelegt. Die Probe μ -XAFS-6 wurde nur für spektroskopische Untersuchungen verwendet.

Diffusionszelle: Typ-B

Für die Proben μ -XAFS-7 und μ -XAFS-8 wurde eine modifizierte Diffusionszelle entwickelt (siehe Abschnitt 4.2.2.3), bei der kein Edelstahlfilter mehr verwendet wurde, da Pu, statt am OPA, bereits am Edelstahlfilter sorbieren kann. Dazu wurde der Ton zunächst in Epoxidharz (MEKP Härter, Fiberglas Discount, Deutschland) eingegossen. Dieses wurde an den beiden Kontaktflächen bis zum Ton abgeschliffen. Zuletzt wurde der Ton in der Zelle so montiert, dass die Diffusion parallel zur Schichtung der Tonminerale verlief. Mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe wurde der Ton daraufhin 26 Tage lang stets mit einer Pu(V)-Lösung in Kontakt gehalten. Nach dieser Kontaktzeit wurde die Zelle geöffnet und ein Stück der Kontaktfläche und ein Stück des Pu-Diffusionsweges entnommen und daraus die Proben μ -XAFS-7 und μ -XAFS-8 vorbereitet (siehe Abbildung 18).

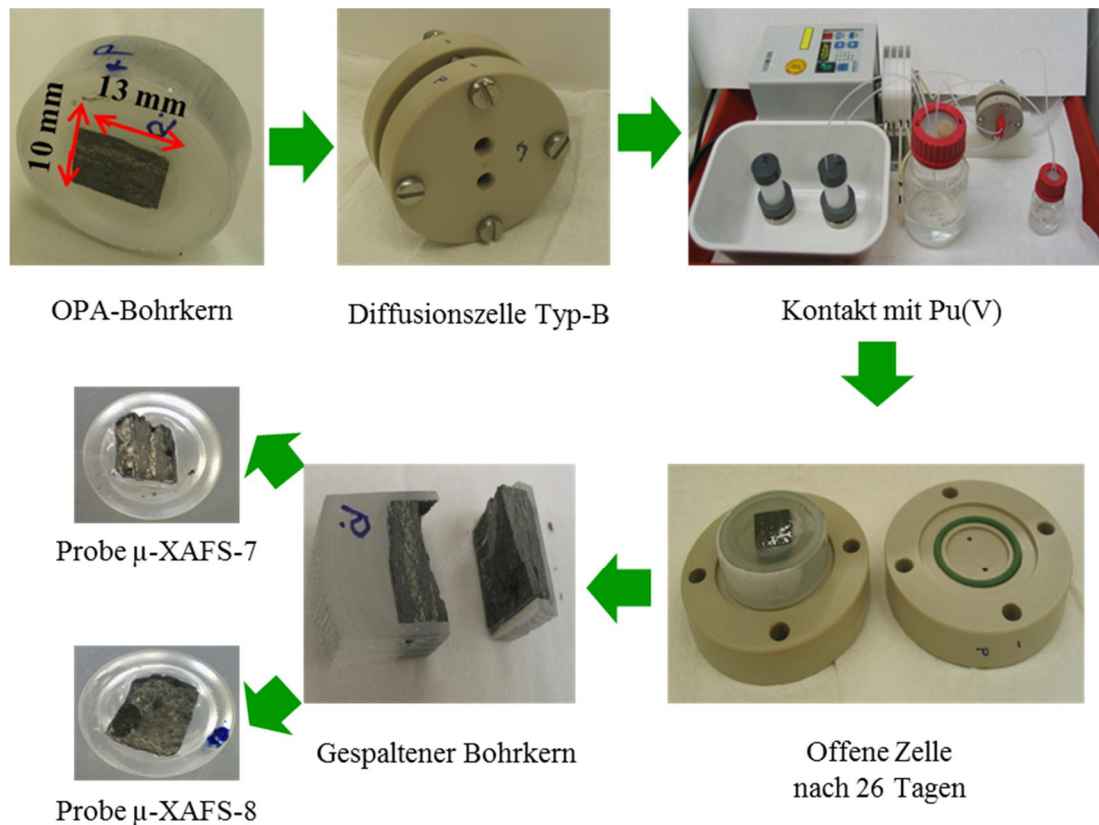


Abbildung 18: Schematische Darstellung und Aufbau des Diffusionsexperimentes in einer Diffusionszelle: Typ-B.

3.3.3. EXAFS-Untersuchungen – Probenpräparation, Messung und Datenauswertung

Für die an der Rossendorf Beamline (ROBL) der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Frankreich) durchgeführten EXAFS-Messungen wurden die Batch-Proben, wie in Abschnitt 3.3.1. beschrieben, präpariert. Bei diesen Untersuchungen wurden die Pu-Speziation in Abhängigkeit verschiedener chemische Parameter untersucht. Zu den untersuchten Parametern gehören der Einfluss der Pu-Oxidationsstufen (III)/(IV)/(V) und (VI) von Huminsäure (HS, M42) und gelöstem Fe(II) in synthetischem Porenwasser, des Hintergrundelektrolyten und von aeroben/anaeroben Bedingungen unter Verwendung verschiedener OPA-Chargen (siehe Tabelle 16).

In allen Proben betrug das Fest-Flüssig-Verhältnis 6 g/L. Nach einer Kontaktzeit von Pu mit dem Ton von 72 Stunden wurde der Feststoff von der flüssigen Phase durch eine einstündige Zentrifugation bei 108.000 g abgetrennt. Nach der Zentrifugation wurden die pH- und E_h -Werte der überstehenden Lösungen gemessen. Die Pu-Beladung in jeder Probe wurde in einer Doppelbestimmung durch LSC-Messungen der Pu-Konzentration in der Lösung erhalten.

Die Proben wurden in Plexiglasprobenbehälter gegeben und mit Kapton-Klebeband verschlossen. Danach wurden die Probenbehälter in PE-Folie eingeschweißt. Für Messungen bei tiefen Temperaturen wurde das Pulver zuvor komplett getrocknet und in Polyethylen-Probenbehälter (SH-01C) gefüllt, die ebenfalls doppelt eingeschweißt wurden. Anaerobe XAS-Proben wurden in der Glove-Box vorbereitet. Der Transport der anaeroben Proben erfolgte in einem anaeroben Transportbehälter (Anaerobengefäß, Schuett-biotec GmbH, Göttingen), der mit Argon gespült wurde, oder in einem speziellen Dewar, der mit flüssigem Stickstoff (Voyageur 12, AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Deutschland) gefüllt war, wobei die Proben bis zur Messung schockgefroren waren. An der ROBL Beamline, an der die Messungen durchgeführt wurden, stehen ein Si(111)-Doppelkristall-Monochromator mit zwei Kollimator-/Fokussierungsspiegeln (Si- bzw. Pt-Beschichtung) zur Unterdrückung höherer Anregungen, ein 13-Element Ge-Detektor sowie ein He-Kryostat zur Kühlung der Proben auf 15 K zur Verfügung [Reich 2000]. Die Messungen wurden im Fluoreszenzmodus durchgeführt. Die Energiekalibrierung erfolgte parallel zur Messung mittels einer Zr-Folie (Zr K-Kante bei 17998 eV). Die EXAFS-Spektren wurden an der Pu-L_{III}-Kante (18057 eV) bei 15 K gemessen. Die EXAFS-Analyse wurde mit den Softwarepaketen Athena [Ravel 2005], EXAFSPAK [George 2000] und FEFF8.20 [Ankudinov 2002] durchgeführt.

Als Modellsubstanz für die Erstellung der verwendeten Feff-Dateien diente dabei Thorium-Eisenphosphid-Oxid (Thorium iron phosphide oxide-Th₄Fe₁₇P₁₀O_{1-x}) [Albering 1995], wobei Th durch Pu und P durch Si/Al ersetzt wurden, um die möglichen Pu-Si/Al und Pu-Fe-Wechselwirkungen mit der OPA-Oberfläche beschreiben zu können. Mittels der Linearkombination von Pu-Referenzspektren wurden die Anteile der Pu-Oxidationsstufen in den gemessenen XANES-Spektren bestimmt [Ravel 2005].

3.3.4. μ -XANES-, μ -XRF-, und μ -XRD-Untersuchungen

Die Speziation von Pu an OPA wurde mit Hilfe von μ -XANES-, μ -XRF- und μ -XRD-Messungen an der Mikro-XAS Beamline der Swiss Light Source untersucht. Für diese Studien wurden 8 Proben hergestellt: 5 Dünnschliffe von OPA auf Glasobjektträgern und 3 Proben von intakten OPA-Bohrkernen (siehe Tabelle 19). Bei den μ -XAS-Untersuchungen wurden unterschiedliche Pu-Beladungen, unterschiedliche Proben-Herstellungsmethoden (Deposition, Sorption und Diffusion), unterschiedliche Hintergrundelektrolyten und unterschiedliche Oxidationsstufen von Pu eingesetzt.

Die OPA-Dünnschliffe, welche am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz vorbereitet wurden, sind mit Hilfe von Harz auf hochreinen Quarzglasobjektträgern (Heraeus Holding GmbH, Deutschland) befestigt worden. Anschließend erfolgte mit einem feinen Diamantschleifer eine Reduzierung der Schichtdicke auf ca. 80 μ m. Weiteres Polieren der Oberfläche garantierte auf allen Proben eine

möglichst glatte Oberfläche mit einer resultierenden Schichtdicke von 20-30 μm und eine Oberfläche von weniger als 1 cm^2 .

Spurenelement- und Hauptelement-Untersuchungen erfolgten in heterogenen Proben mit Synchrotronstrahlung, wobei die Technik nicht so empfindlich ist wie andere klassische Analytikmethoden [Cotte 2008]. Die Nachweisgrenzen für $\mu\text{-XAS}$ -Analysen sind sowohl vom Element als auch von der Probenmatrix abhängig. Um die Nachweisgrenze von Pu an OPA zu ermitteln, wurde eine Depositionsprobe (siehe Tabelle 19) vorbereitet. Die $^{242}\text{Pu(VI)}$ -Lösung wurde direkt durch Pipettieren auf den Dünnschliff gegeben und die Lösung vollständig verdampft. Nach diesem Versuch wurden andere Dünnschliffproben unter Verwendung der Sorptionsmethode hergestellt. Diese Proben wurden unter umweltrelevanten Bedingungen hergestellt und unter Verwendung einer Sorptionszelle (Eigenbau) mit einer Kontaktzeit von mindestens drei Tagen untersucht.

Die Mikro-XAS Beamline verfügt über einen Kirkpatrick-Baez Spiegel, der ein Mikro-Fokussiersystem darstellt, und einen Doppelkristallmonochromator mit drei verschiedenen Kristallpaaren von Si(111), Si(311) und Ge(111). In unserem Experiment wurden Si(111)-Kristalle verwendet. Der Strahlakkumulator zeigte Messungen von ca. 40 mA und die Beam Abmessung betrug $2 \times 4 \mu\text{m}$ und $1 \times 2,5 \mu\text{m}$ (Höhe \times Breite). Bei den $\mu\text{-XRF}$ -Messungen betrug die Beamenergie zwischen 18070 und 18100 eV. Das XRF-Mapping wurde mit einem Ein-Element Si-Detektor (KETEK) durchgeführt. Für die Ergebnisse der Röntgenbeugung wurde ein Pilatus 100K Detektor verwendet [Borca 2009]. Die Detektorkalibration für $\mu\text{-XRD}$ Messungen wurde mit einem Si-Pulver-Standard durchgeführt. Pu L_{III} -Kante $\mu\text{-XANES}$ -Messungen wurden für Plutonium Anreicherungen im Fluoreszenz-Modus bei einem Winkel von 45° durchgeführt. Hintergrund- und Energiekorrektur der Spektren wurden mit dem Software-Paket Athena durchgeführt [Ravel 2005]. Die Energie Kalibrierung der $\mu\text{-XANES}$ Messungen wurde mit einer Zr-Folie (17998 eV) bewerkstelligt. Mittels der Linearkombination von Pu-Referenzspektren wurden die Anteile der Pu-Oxidationsstufen in den gemessenen XANES-Spektren bestimmt. Mit Hilfe des Programms XRDUa [De Nolf 2007] wurden die gesammelten $\mu\text{-XRD}$ Bilder zusammengefasst und mit Referenzdaten der Mineralien Quarz, Kaolinit, Illit, Pyrit, Siderit und Calcit, die sich im OPA befinden, verglichen.

Röntgenmikrotechniken können insbesondere in heterogenen Proben infolge von Matrixeffekten Fehler bei der Auswertung ergeben. Zum Beispiel hat Pu eine ähnliche Fluoreszenzenergie ($E(L_{\alpha}) = 14270 \text{ eV}$) wie Sr ($E(K_{\alpha}) = 14160 \text{ eV}$), das in Mengen von $\approx 280 \text{ ppm}$ in OPA vorhanden ist. Um dieses Problem zu umgehen, wurde ein weiteres Mapping für potenzielle Anreicherungen von Pu bei einer Anregungsenergie von 17900 eV neu durchgeführt, um Sr-Störungen auszuschließen.

Die Intensität zwischen zwei Elementen kann dann über die normalisierte Cross-Correlations Funktion unter Verwendung des XY-Map Display ermittelt werden [Marcus 2007, Manceau 2002].

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Sorptionsexperimente

4.1.1. Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von Pu(IV)/(V)/(VI) und Th(IV) an OPA

Die Sorption von Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) an OPA (BHE 24/1) wurde in Abhängigkeit des pH-Wertes durch Batch-Experimente in 0,1 M NaClO₄-Lösung untersucht. Zum Vergleich wurde dazu ein ähnliches Experiment mit Th(IV) als Analogon zu Pu(IV) durchgeführt. In Studien wird in der Literatur Th(IV) häufig als redoxstabiles Homologes zu den vierwertigen Transuranen verwendet [Choppin 1999, Chang 2007, Morgenstern 2002], denn Th(IV) bildet ausschließlich tetravalente Ionen in Lösung und hat ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften wie beispielsweise Pu(IV).

Die Versuche wurden mit S/L-Verhältnissen von 1 g/L (für Pu(IV) und Th(IV)) und 2 g/L (für Pu(V)/(VI)) im pH-Bereich von 0,5-8 mit Konzentrationen von 4×10^{-7} mol/L für Pu(IV) und Th(IV), sowie 1×10^{-7} mol/L für Pu(V) und Pu(VI) durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt. Abbildung 19 zeigt Sorptionsverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert für Th(IV), Pu(IV)/(V)/(VI) an OPA .

Tabelle 11: pH-Abhängigkeit der Sorption an OPA für [Th(IV)] und [Pu(IV)] = 4×10^{-7} mol/L, [OPA] = 1 g/L; [Pu(V)] und [Pu(VI)] = 1×10^{-7} mol/l, [OPA] = 2 g/L; 0,1 M NaClO₄, pCO₂ = $10^{-3,5}$ atm, aerober Opalinuston (BHE 24/1).

pH	Sorption / %			
	Th(IV)	Pu(IV)	Pu(V)	Pu(VI)
0,5	0,44	4,3	4,61	8,93
1	33	25,24	32,63	11,76
2	75,05	70,05	56,76	44,41
3	95,08	93,74	89,69	65,07
4	98,95	97,31	90,6	89,93
6	99,2	98,27	97,5	97,91
8	99,23	99,16	99,68	99,1

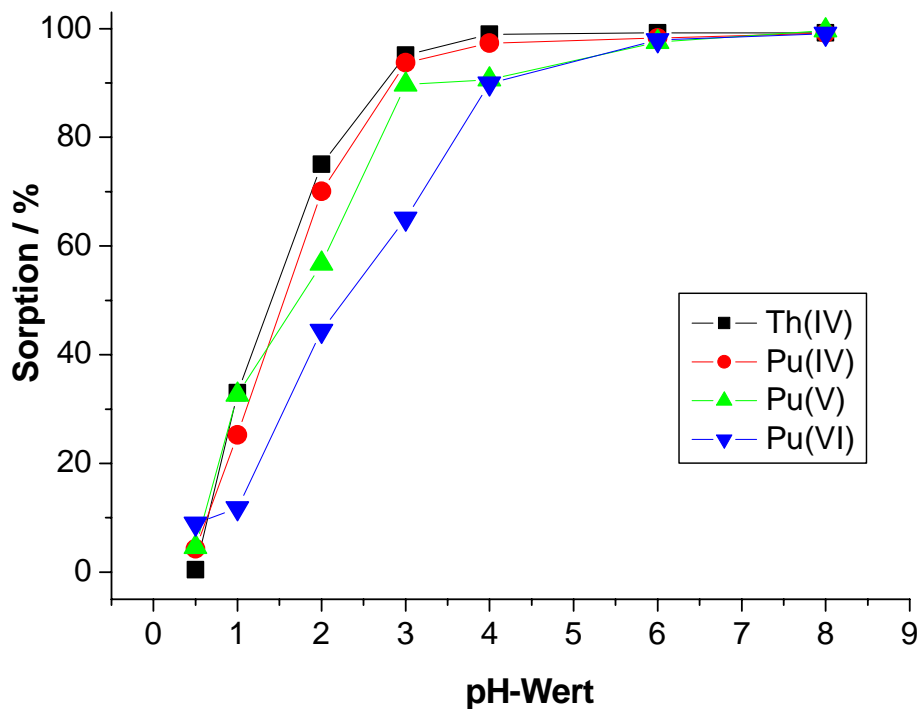


Abbildung 19: Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert bei $[\text{Th(IV)}]$ und $[\text{Pu(IV)}] = 4 \times 10^{-7}$ mol/L, $[\text{OPA}] = 1$ g/L; $[\text{Pu(V)}]$ und $[\text{Pu(VI)}] = 1 \times 10^{-7}$ mol/l, $[\text{OPA}] = 2$ g/L; 0,1 M NaClO_4 , $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm (Luft), aerober Opalinuston (BHE 24/1).

Wie Abbildung 19 zeigt, wird die Sorption von Pu(IV)/(V) und Pu(VI) sowie von Th(IV) an OPA stark vom pH-Wert beeinflusst. Bis zu einem pH-Wert von 4 nimmt die Sorption für den Batch mit Pu(IV) und Th(IV) zu, während der Bereich des Anstieges für Pu(V) und Pu(VI) bis pH 6 reicht. Für Pu(IV) und Th(IV) wurde ein nahezu identisches Sorptionsverhalten innerhalb des untersuchten pH-Bereiches festgestellt. Die Sorptionskanten von Pu(IV) und Th(IV) lagen jeweils bei ca. pH 1,5 und zeigten ab pH 4 eine maximale Sorption von 99%. Die Sorptionskanten von Pu(V) und Pu(VI) sind im Vergleich dazu zu etwas höheren pH-Werten verschoben und liegen für Pu(V) bei ca. pH 2 und für Pu(VI) bei ca. pH 2,5. Die maximale Sorption von Pu(V) und Pu(VI) wurde mit 99% ab pH 6 erreicht. Die hohe Sorption von Pu(V) bzw. Pu(VI) kann durch eine teilweise Reduktion zu Pu(IV) bedingt sein. Vergleichbare Daten aus der Literatur sind für die Sorption von Pu(IV) und Th(IV) an OPA leider nicht vorhanden. Jedoch zeigt sich eine gute Übereinstimmung der erhaltenen experimentellen Daten mit denen einer Sorptionsstudie von Th(IV) an SiO_2 (siehe Abbildung 20) [Rigothe 1991].

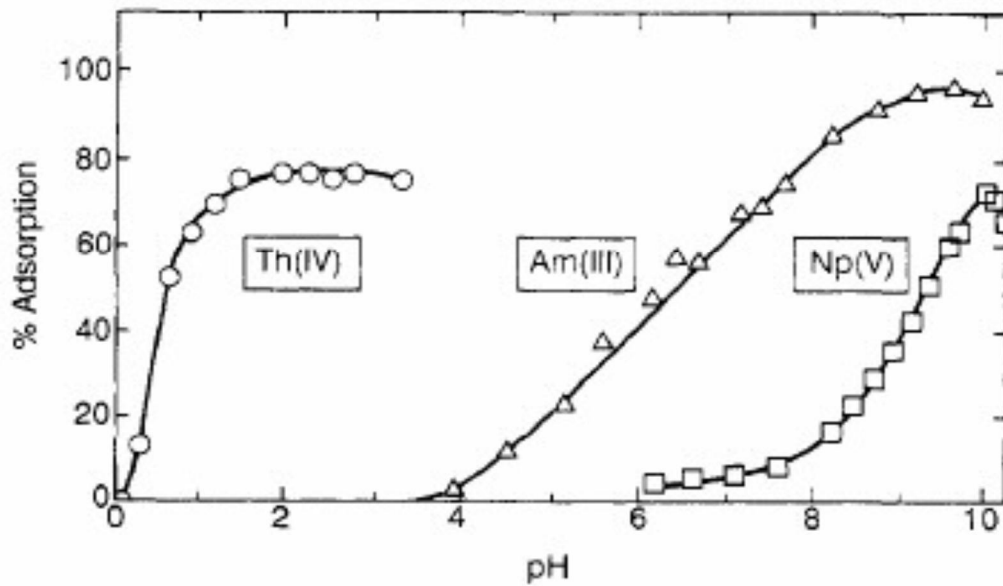


Abbildung 20: Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert bei 60 ppm SiO₂ für Th(IV) und 1200 ppm SiO₂ für Am(III) und Np(V) [Rigothe 1991].

Die nachfolgende Abbildung 21 zeigt das Sorptionsverhalten von Pu(III), Pu(IV), Np(V) und U(VI) an Kaolinit. Vergleicht man hiermit die Sorptionsverläufe von Pu(IV)/(V) und (VI) an OPA, ist eine ähnliche pH-Abhängigkeit der Sorption von Pu(IV) an Kaolinit zu erkennen [Amayri 2006].

Des weiteren wurde die Sorption von Pu(IV) an Kaolinit durch XANES bei pH 1, 4 und 9 untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass unabhängig vom pH-Wert die an Kaolinit sorbierte Spezies Pu(IV) war [Reich 2007]. Aufgrund des hier gezeigten Sorptionsverhaltens von Pu(IV)/(V) und (VI) an OPA ist im natürlichen pH-Bereich (pH 6 bis 9) mit einer sehr starken Immobilisierung und Retardierung der wässrigen Pu-Spezies zu rechnen. Zusätzlich können unsere experimentellen Daten ein ähnliches Verhalten von Pu(IV) und Th(IV) bezüglich der Sorption wie an Kaolinit bestätigen [Banik 2007].

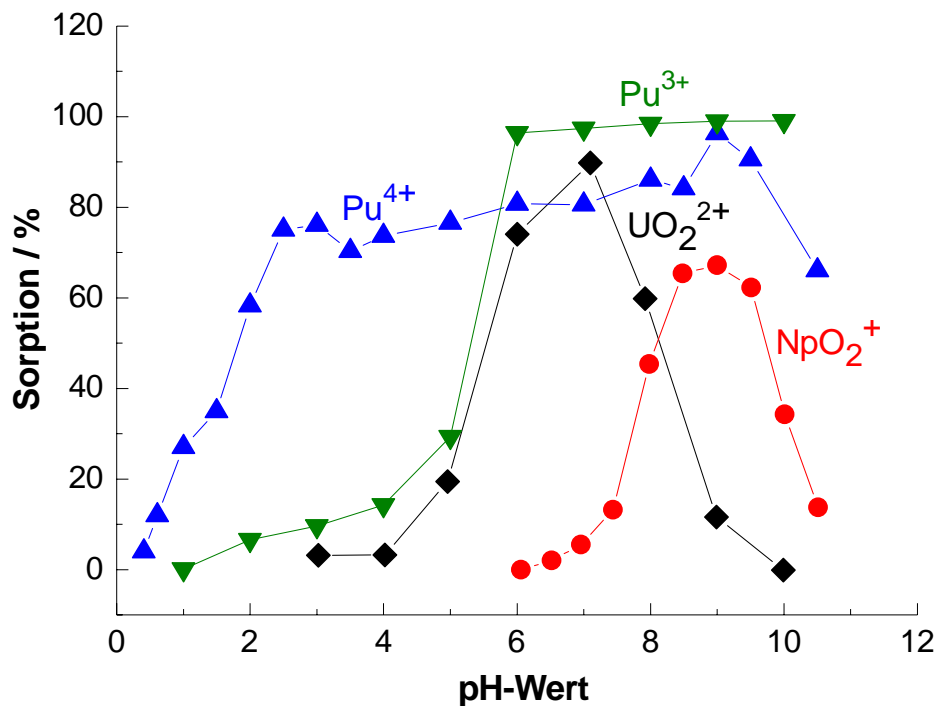
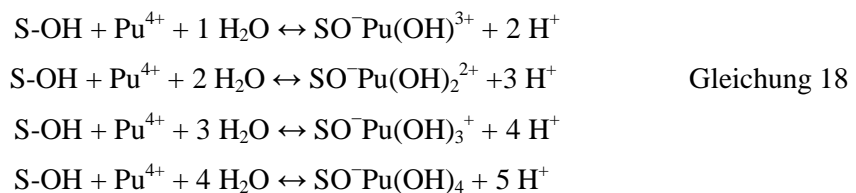


Abbildung 21: Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert an Kaolinit für drei, vier, fünf und sechswertigen Aktiniden: ($[\text{Pu(III)}]$ und $[\text{Pu(IV)}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Np(V)}] = 8 \times 10^{-8} \text{ M}$ und $[\text{U(VI)}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{S/L} = 4 \text{ g/L}$; $0,1 \text{ M NaClO}_4$, $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$ (Luft) [Amayri 2006].

Die allgemein starke pH-Abhängigkeit der Sorption der Aktiniden lässt sich durch das Zusammenspiel der hohen Ladung der wässrigen Aktiniden-Spezies mit Oberflächenprotonen erklären. Zwischen der Mineraloberfläche ($\text{Typ} \equiv \text{S-OH}$ ($\text{S}=\text{Si, Al, Fe, Ti}$)) und der wässrigen Metallspezies M (hier Pu) werden demnach folgende Reaktionen vorgeschlagen (siehe Gleichung 18) [Sanchez 1985]:



Diese allgemeine Aussage konnte durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt werden. Die mit steigendem pH-Wert zunehmende negative Oberflächenladung des Tongesteins kann die steigende Sorption erklären, da typische pH_{znpc} (Point of zero net proton charge) für Tonminerale wie beispielsweise Kaolinit bei $\text{pH } 3\text{-}3,5$ (siehe Tabelle 6) oder Montmorillonit bei 7,3 liegen [Wendt 2009]. Einen weiteren Einfluss auf das Sorptionsverhalten hat die Hydrolyse von Pu(IV), welche im Bereich von $\text{pH } 0$ bis 2 stattfindet und somit die Ladung des Pu erniedrigt. Die experimentell beobachtete Sorptionskante für Pu(IV) an OPA bei ca. $\text{pH } 2$ lässt sich somit sehr gut erklären.

4.1.2. Einfluss der Pu-Oxidationsstufe

In wässriger Lösung besitzt Plutonium die komplexe chemische Eigenschaft, in bis zu drei Oxidationsstufen nebeneinander vorzuliegen [Runde 2002]. Das Sorptionsverhalten für die verschiedenen Oxidationsstufen insbesondere von Pu(III)/(IV) wurde in der Literatur mit stabilen Analoga, wie Th(IV) und Am(III) mit Vergleichen vorausgesagt [Buda 2008, Banik 2007]. Es fehlen experimentelle K_d -Werte für Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) an OPA. Die Speziation von Pu in Lösung wurde mit Hilfe der Software Visual Minteq V. 2,52 unter Verwendung der Hydrolyse- und Carbonat-Komplexierungskonstanten von Runde et al. [Gustavson 2007, Runde 2002] berechnet (siehe Abbildung 22). Aus den Speziationsrechnungen für alle Sorptionsexperimente, außer bei Pu(III), wurden unter CO_2 -Einfluss in Porenwasser bei pH 7,6 folgende dominierende Spezies erhalten (Spezies mit einem Anteil von $< 5\%$ wurden vernachlässigt).

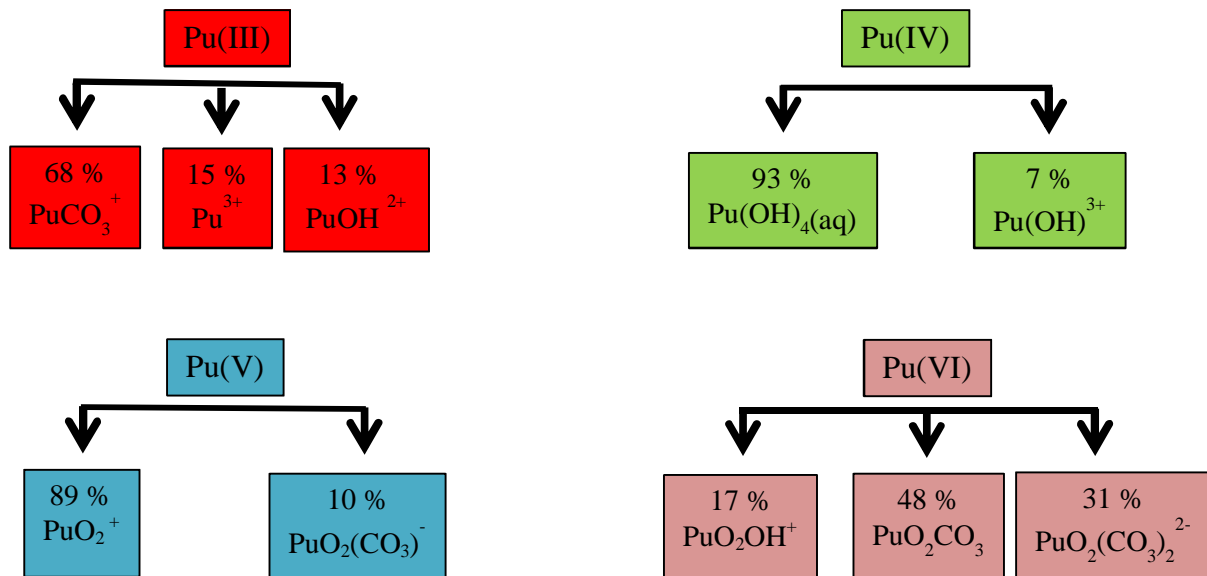


Abbildung 22: Mit Visual MINTEQ 2.52 berechnete Speziation von $\text{Pu}[(\text{III})/(\text{IV})/(\text{V})/(\text{VI})] = 1 \times 10^{-7}$ mol/L bei pH 7,6, $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm (Luft) (außer Pu(III)) in synthetischem Porenwasser bei pH 7,6 [Gustavson 2007].

Der Einfluss verschiedener Parameter (Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis (S/L), aerobe / anaerobe Bedingungen, Hintergrundelektrolyt, Ionenstärke) wurden untersucht.

Tabelle 12 gibt eine Übersicht der durchgeführten Batch-Versuche, die mit Werten in der Literatur verglichen werden. In allen Sorptionsexperimenten wurden die Fehler durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung anhand der Standardabweichung der gemessenen Aktivität berechnet. Für die LSC-Messungen wurden die Standardabweichung σ aus der Signalintensität I berechnet ($\sigma = \sqrt{I}$) (siehe Anhang 6.1.).

Tabelle 12: K_d -Werte für die Sorption von Aktiniden an OPA in OPA-Porenwasser und 0,1 M NaClO_4 (pH = 7,6).

Aktinid	S/L in g/L	[An] in mol/L	Hintergrundelektrolyt	K_d in m^3/kg	Ref. a und b K_d in m^3/kg
Am(III)	2-20	$8,6 \times 10^{-9}$	0,4 M Porenwasser	n.v.	63,0 ^a
Pu(III)	2-20	$1,1 \times 10^{-7}$	0,4 M Porenwasser	158 ± 13	75,2 ^a
Th(IV)	2-20	$8,0 \times 10^{-9}$	0,4 M Porenwasser	n.v.	55,4 ^a
Th(IV)	0,5-8	$4,2 \times 10^{-7}$	0,1 M NaClO_4	141 ± 11	n.v.
Pu(IV)	0,5-8	$4,0 \times 10^{-7}$	0,1 M NaClO_4	98 ± 9	n.v.
Pu(IV)	2-20	$8,8 \times 10^{-8}$	0,4 M Porenwasser	83 ± 7	n.v.
Np(V)	2-20	$8,0 \times 10^{-6}$	0,4 M Porenwasser	n.v.	$0,025 \pm 0,005^b$
Pu(V)	2-20	$2,2 \times 10^{-7}$	0,4 M Porenwasser	$1,9 \pm 0,1$	n.v.
U(VI)	15	$1,6 \times 10^{-4}$ - $1,3 \times 10^{-7}$	0,4 M Porenwasser	n.v.	$0,03 \pm 0,01^b$
Pu(VI)	2-20	$9,8 \times 10^{-8}$	0,4 M Porenwasser	$13 \pm 1,1$	n.v.

Ref. a: Bradbury 2003; Ref. b: Amayri 2012

n.v.: nicht verfügbar

In dieser Arbeit wurden die Verteilungskoeffizienten (K_d -Werte) durch Batch-Experimente für Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) an OPA (BHE 24) mit Porenwasser (pH = 7,6) als Hintergrundelektrolyt unter aeroben Bedingungen (außer Pu(III) unter Ar-Atmosphäre) als eine Funktion des S/L-Verhältnisses (2-20 g/L) sowie für Th(IV) und Pu(IV) an OPA (S/L-Verhältnisses 0,5-8 g/L) BHE 24) auch in 0,1 M NaClO_4 (pH = 7,6) als Hintergrundelektrolyt unter aeroben Bedingungen untersucht (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Sorption und K_d -Werte in Abhängigkeit der Opalinuston-Konzentration (2-20 g/L), $[Pu(III/IV/V/VI)] \approx 1 \times 10^{-7}$ mol/L, $p_{CO_2} = 10^{-3,5}$ atm (Luft) (außer Pu(III)), aerober Opalinuston, pH = 7,6; in synthetischem Porenwasser.

	Pu(III)^a		Pu(IV)		Pu(V)		Pu(VI)	
S/L in g/L	Sorption in %	K_d in m^3/kg	Sorption in %	K_d in m^3/kg	Sorption in %	K_d in m^3/kg	Sorption in %	K_d in m^3/kg
2	99,62	129,72	99,3	70,5	70,72	1,21	96	11,99
4	99,89	228,48	99,8	122	83,41	1,26	96,99	8,05
6	99,9	170,77	99,87	126	92,79	2,15	98,44	10,55
8	99,93	172,19	99,69	40,6	92,59	1,56	98,92	11,5
10	99,93	146,23	99,9	97,5	94,26	1,64	99,28	13,83
15	99,95	140,9	99,92	78,7	97,08	2,22	99,59	16,02
20	99,96	116,96	99,9	48	98,64	3,62	99,75	20,21
MW.	158 ± 13		83 ± 7		1,95 ± 0,1		13 ± 1,1	

a: Pu(III) unter Ar-Atmosphäre

Die Batch-Experimente wurden, wie in Abschnitt 3.3.1. beschrieben, durchgeführt. Die gemessenen K_d -Werte für drei- und vierwertiges Plutonium liegen im Bereich von 83 bis 158 m^3/kg , was die starke Sorption an OPA in Porenwasser und 0,1 M $NaClO_4$ bei pH 7,6 anzeigt. Die gemessenen K_d -Werte für Am(III) und Th(IV) sind in der gleichen Größenordnung. Der K_d -Wert von Pu(VI) ist erheblich niedriger als für Th(IV) und Pu(III/IV), aber zwei Größenordnungen höher als die K_d -Werte von U(VI) und Np(V). Es ist zu vermuten, dass eine teilweise Reduktion von Pu(VI) zu Pu(IV) auftritt und dass dies die höhere Sorption an OPA verursacht. Das Sorptionsverhalten von Th(IV), U(VI), Np(V), Pu(III/IV/VI) und Am(III) an OPA in synthetischen OPA-Porenwasser bei pH 7,6 ist stark von der Speziation der Aktiniden und dessen Oxidationsstufe abhängig.

Für einen Vergleich der K_d -Werte wurde die Sorption des Pu(III/IV/VI) an OPA unter gleichen experimentellen Bedingungen (außer Pu (III) unter Ar-Atmosphäre) untersucht. In Tabelle 13 sind die berechneten K_d -Werte aus den Mittelwerten der Einzelwerte und ihre Standardabweichungen im Konzentrationsbereich des Experiments zusammengefasst. Aus dieser Tabelle lässt sich schließen, dass die Sorption von Pu(III/IV/VI) schon bei geringen Mengen an Opalinuston weit über 95% beträgt und dass sie sich mit höherer Opalinustonkonzentration bis auf über 99% erhöht. Die Sorption nimmt mit zunehmender Tonmenge bei Pu(V/VI) stetig zu. Zusammenfassend werden diese Ergebnisse in Abbildung 23 graphisch dargestellt. Abbildung 23 zeigt die logarithmische Auftragung des K_d -Wertes in Abhängigkeit der Opalinuston-Konzentration.

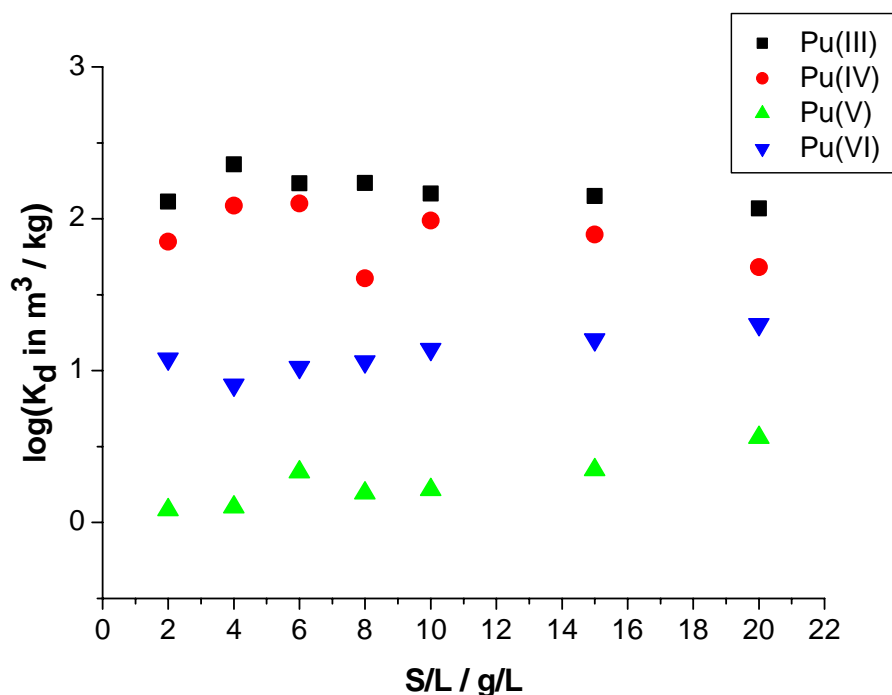


Abbildung 23: Logarithmische Auftragung des K_d -Wertes in Abhängigkeit der Opalinuston-Konzentration (2-20 g/L), $[\text{Pu(III/IV/V/VI)}] \approx 1 \times 10^{-7}$ mol/L, $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm (Luft), [außer Pu (III) unter Ar-Atmosphäre], aerober Opalinuston, pH = 7,6; in synthetischem Porenwasser.

Anhand Abbildung 23 ist zu sehen, dass Pu(III) und Pu(IV) ein ähnliches Sorptionsverhalten besitzen. Desweiteren liegt keine Abhängigkeit des K_d -Wertes vom S/L-Verhältnisses vor. Als Fazit ist festzuhalten, dass drei- und vierwertiges Plutonium, im Gegensatz zum mobileren fünf- und sechswertiges Plutonium, weitaus besser in OPA immobilisiert wird. Dieser stark rückhaltende Einfluss von OPA auf Pu erhöht die Eignung dieses Wirtsgesteins für die Entsorgung hochradioaktiver Abfälle sein in besonderem Maße.

In seiner Doktorarbeit sind von Wunderlich unterschiedliche OPA-Konzentrationen in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen gemischt und anschließend auf ihre E_h - und pH-Werte untersucht worden. Es wurde festgestellt, dass in der Suspension bei höherer OPA-Konzentration reduzierende Bereiche vorherrschen [Wunderlich 2009].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Versuchsreihen mit unterschiedlichen OPA-Konzentrationen zwischen Pu(IV) und seinem Homologen Th(IV) durchgeführt. Ziel dieser Experimente war es, das Sorptionsverhalten von Pu(IV) und dem homologen, redoxstabilen Th(IV) an OPA in Abhängigkeit des S/L-Verhältnisses zu untersuchen. Dazu wurde die Sorption von Pu(IV) bzw. Th(IV) an OPA unter aeroben Bedingungen in 0,1 M NaClO_4 (pH = 7,6) bestimmt. Dabei wurde zuerst die Tonmenge von 0,5-8,0 g/L bei konstanter Pu(IV)- bzw. Th(IV)-Konzentration von $4,2 \times 10^{-7}$ M variiert.

Abbildung 24 zeigt die logarithmische Auftragung des K_d -Wertes in Abhängigkeit des S/L-Verhältnisses.

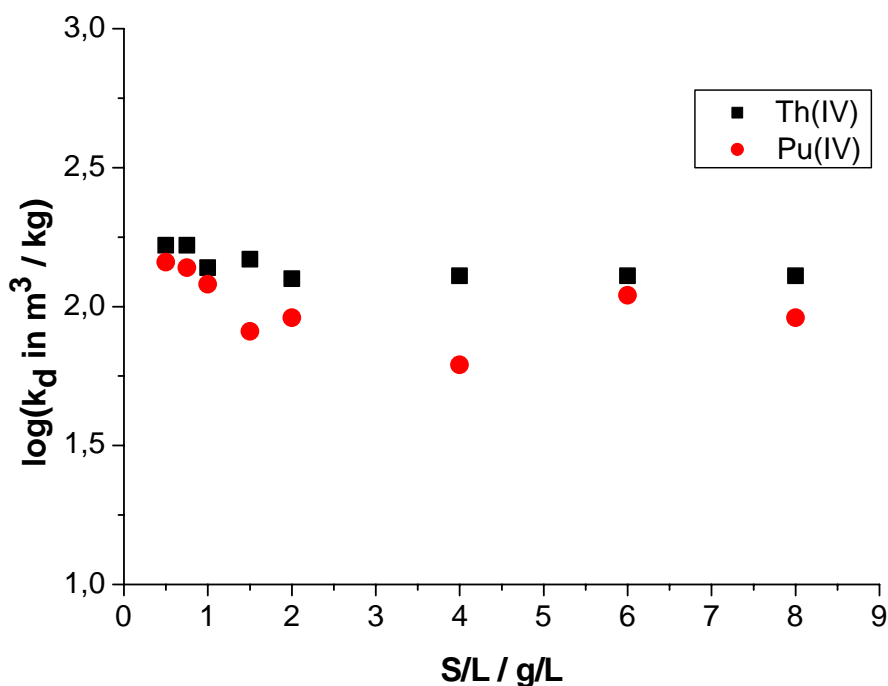


Abbildung 24: Logarithmische Auftragung des K_d -Wertes in Abhängigkeit der Opalinuston-Konzentration (0,5-8 g/L), $[An(IV)] \approx 4 \times 10^{-7}$ mol/L, $p_{CO_2} = 10^{-3,5}$ atm (Luft), aerober Opalinuston, pH = 7,6; 0,1 M NaClO₄.

Der anhand der Mengenisotherme bestimmte mittlere K_d -Wert beträgt für Th(IV) 141 ± 11 m³/kg und 98 ± 9 m³/kg für Pu(IV). Die K_d -Werte für Pu(IV) und das homologe Th(IV) liegen innerhalb ihrer Fehler in der gleichen Größenordnung und weisen auf eine starke Sorption an OPA hin. Sowohl der Hintergrundelektrolyt (NaClO₄, Porenwasser) als auch die Ionenstärke (0,1 M, 0,4 M) (siehe Tabelle 12) haben keinen signifikanten Einfluss auf das Sorptionsverhalten von Pu(IV) an OPA.

4.1.3. Einfluss der Temperatur

Das deutsche Endlagerkonzept für nukleare Abfälle geht davon aus, dass die Temperatur an der Kontaktfläche der Behälter mit dem Wirtsgestein max. 100 °C betragen darf [Brasser 2008]. Diese Temperaturerhöhung könnte die physikalischen Eigenschaften der Wirtsgesteinsformation beeinflussen, was ebenso Auswirkungen auf die Sorption der Radionuklide an den Tonmineralien haben kann. Temperaturabhängige Sorptionsuntersuchungen müssen demnach ebenso durchgeführt werden. Bisher wurde dieser Einfluss auf die Sorption von Radionukliden, insbesondere an Tonmineralien nur in kleinem Umfang untersucht und in nur sehr wenigen Studien wurde über die Sorption von Pu bei Temperaturen von bis zu 80 °C berichtet [Lu 2003, Runde 2002].

Zum Studium des Einflusses der Temperatur auf die Sorption von Pu(VI) an OPA (BHE 24/1) wurden Sorptionsisothermen bei einer Pu(VI) Konzentration von $9,8 \times 10^{-8}$ M bei Raumtemperatur (20 °C) und bei einer Pu(VI)-Konzentration von $1,1 \times 10^{-7}$ M bei 60 °C in Abhängigkeit des S/L-Verhältnisses (2-20 g/L) unter aeroben Bedingungen mit OPA-Porenwasser (pH = 7,6) als Hintergrundelektrolyt durchgeführt. Volumenverluste, welche hierbei durch Verdunstung während den pH-Einstellungen auftreten können, wurden jeweils durch die Zugabe von Milliporewasser entsprechend der Gewichtsdiﬀerenz ausgeglichen. Tabelle 14 zeigt die ermittelten K_d -Werte bei beiden Temperaturen in Abhängigkeit des S/L-Verhältnisses. Die Fehler wurden durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung anhand der Standardabweichung der gemessenen Aktivität berechnet (siehe Anhang 6.1.).

Tabelle 14: K_d -Werte für die Sorption von [Pu(VI)] $\approx 1 \times 10^{-7}$ mol/L an OPA bei Raumtemperatur (20 °C) und 60 °C unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit des S/L-Verhältnisses in OPA-Porenwasser bei pH 7,6.

S/L / g/L	20 °C		60 °C	
	Sorption in %	K_d in m ³ /kg	Sorption in %	K_d in m ³ /kg
2	95,43	11,99	99,47	94,20
4	96,67	8,05	99,74	96,02
6	98,34	10,55	99,76	96,98
8	98,82	11,5	99,81	65,09
10	99,19	13,83	99,83	60,48
15	99,54	16,02	99,87	52,73
20	99,70	20,21	99,93	72,95
MW.	13 ± 1		73 ± 5	

Als Ergebnis dieser Untersuchung lässt sich sagen, dass die Sorption von Pu(VI) mit zunehmender Temperatur ansteigt. So liegt der K_d -Wert bei 60 °C (73 ± 5 m³/kg) etwa 6-mal höher als bei 20 °C (13 ± 1 m³/kg). Abbildung 25 zeigt die logarithmische Auftragung der K_d -Werte in Abhängigkeit des S/L-Verhältnisses bei Raumtemperatur (20 °C) und bei 60 °C. Es ist ersichtlich, dass der Verteilungskoeffizient bei beiden Temperaturen unabhängig vom gewählten S/L-Verhältnis ist. Allerdings nimmt der Verteilungskoeffizient mit zunehmender Temperatur erheblich größere K_d -Werte an.

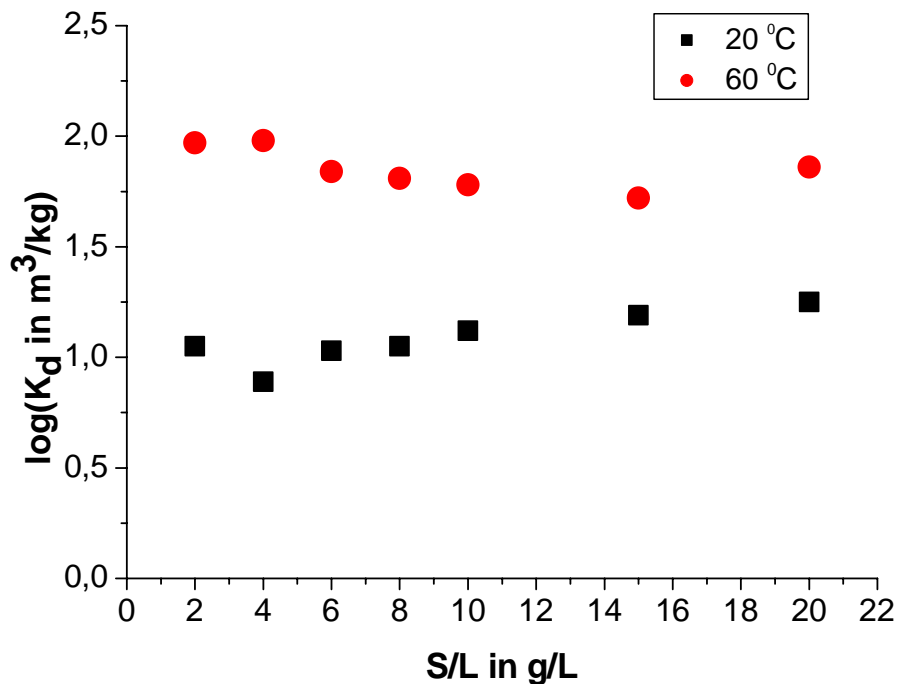


Abbildung 25: Logarithmische Auftragung des K_d -Wertes für die Sorption von Pu(VI) an OPA bei Raumtemperatur (20 °C) und 60 °C; $[Pu(VI)] \approx 1 \times 10^{-7}$ mol/L, $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm (Luft), in Abhängigkeit der Opalinuston- Konzentration (2-20 g/L), pH = 7,6; in synthetischem Porenwasser.

Da sich mit der Temperatur ebenfalls die Oberflächenstruktur des OPA ändern könnte, haben Fröhlich et al. zur Untersuchung der Sorptionszunahme von Np(V) an OPA bei erhöhter Temperatur eine zusätzliche Batch-Serie durchgeführt, bei der die auf 60 °C erhitzten und vorbehandelten Tonsuspensionen nach dem anschließenden Abkühlen ebenfalls zur K_d -Wert-Bestimmung genutzt wurden. Es wurde gezeigt, dass die Einwirkung einer erhöhten Temperatur auf die Tonsuspensionen keinen bleibenden Einfluss auf die Sorption von Np(V) an OPA erzeugt, da sich innerhalb des experimentellen Fehlers nahezu identische Werte ergeben. Als Erklärung für die Sorptionszunahme wird eine verstärkte Deprotonierung der Tonoberfläche herangezogen, welche die negative Oberflächenladung erhöht, da bei den pH-Einstellungen bei erhöhter Temperatur eine signifikante pH-Erniedrigung zu bemerken war [Fröhlich 2012b]. Ähnliches wurde bereits für andere Tonminerale wie z.B. Kaolinit [Ward 1998] berichtet. In einer weiteren temperaturabhängigen Untersuchung wurde für Rutil festgestellt, dass der Point of zero net proton charge (pH_{znp}) bei steigender Temperatur von 25 °C bis 100 °C um 0,7 Einheiten erniedrigt wird. Für pH-Werte oberhalb des pH_{znp} wird die negative Oberflächenladung ebenso mit steigender Temperatur erhöht [Machesky 1998]. Runde et al. untersuchten das Sorptionsverhalten von Pu(V) und Np(V) an drei Mineralien (Hämatit, Montmorillonit und Siliziumdioxid), wobei die Sorption als Funktion der Temperatur erfasst wurde. Montmorillonit wies als einziges Mineral eine durch die Temperatur stark beeinflussbare Pu(V)-

Sorption auf. Bei Temperaturen von 20 °C bis 80 °C wurde die Pu-Sorption auf 58,4% bis 96,5% erhöht. An Hämatit und Siliziumdioxid hat die Temperatur hingegen nur einen geringen Einfluss auf die Sorption von Pu. Die Pu-Sorption an Siliziumdioxid war bei 80 °C nur 6% größer als bei 20 °C. Die Reduktion von Pu(V) zu Pu(IV) an Hämatit war bei 20 °C wahrscheinlich genügend schnell und die Sorption ausreichend stark, so dass die Erhöhung der Temperatur über 20 °C keinen nennenswerten Einfluss auf die Sorptionsreaktionen hatte. Temperaturerhöhungen können darüber hinaus auch die Redoxstabilität und das Komplexierungsverhalten von Pu in Lösung beeinflussen, was einen Anstieg der Pu-Sorption verursacht [Runde 2002].

Wie bereits erwähnt, weisen die in dieser Dissertation erhaltenen Ergebnisse darauf hin, dass die Sorption von Pu(VI) an OPA eine endotherme Reaktion ist. Allerdings kann ein Temperaturanstieg auch die Redoxstabilität und das Komplexierungsverhalten von Pu in Lösung beeinflussen, was bedeutet, dass die Zunahme der Pu(VI)-Sorption an OPA nicht zwangsläufig auf die Temperaturerhöhung im Zuge einer endothermen Reaktion zurückzuführen ist. Deswegen kann ohne weitere Untersuchungen nicht genau bestimmt werden, ob entweder Sorption von Pu(VI) an der Oberfläche des OPA, einschließlich der Oxidationsstufenänderung oder Pu-Kolloidbildung vorliegt.

4.1.4. Einfluss von Huminstoffe (HS)

Huminstoffe (HS) bestehen aus organischen Makromolekülen, welche durch die Zersetzung von abgestorbenem Tier- und Pflanzenmaterial durch Mikroorganismen entstehen. Huminstoffe besitzen Redox- und stark komplexierende Eigenschaften. Daher haben sie großen Einfluss auf die Sorption von Radionukliden an mineralischen Oberflächen und die Migration im jeweiligen geologischen und geochemischen System [Janos 2003, Marquart 2004, Kuczewski 2003, Bürger 2007].

Um den Einfluss von HS auf die Sorption von Pu(IV) an OPA (BHE 24/1) bestimmen zu können, wurde eine ^{14}C markierte, synthetische HS (M42) [Sachs 2006] in einer Konzentration von 10 mg/L verwendet und die Sorption im System OPA/Porenwasser ($\text{pH} = 7,6$) in Gegenwart sowie Abwesenheit der HS unter aeroben Bedingungen untersucht. Hierbei wurde in beiden Versuchsreihen eine konstante Pu(IV)-Konzentration von ca. 1×10^{-7} M eingesetzt. Nach der Vorkonditionierung (72 Stunden) erfolgte die Zugabe von Pu(IV) und HS zu den Proben. Bezüglich des Sorptionsverhaltens wurden S/L-Verhältnisse im Bereich zwischen 2 und 20 g/L betrachtet. Die Trennung der festen und flüssigen Phase erfolgte durch Zentrifugation bei 108000 g für 1h. Die Berechnung der Sorption resultierte schließlich aus der Bestimmung der Pu-Konzentration mittels LSC-Analyse der flüssigen Phase. Der in dieser Untersuchung festgestellte Einfluss von HS auf die Sorption von Pu(IV) auf OPA ist in Tabelle 15 dargestellt. Die Fehler wurden durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung anhand der Standardabweichung der gemessenen Aktivität berechnet (siehe Anhang 6.1.).

Tabelle 15: K_d -Werte für die Sorption von $[\text{Pu(IV)}] = 8,8 \times 10^{-8} \text{ M}$ an OPA in Abwesenheit und $[\text{Pu(IV)}] = 1,1 \times 10^{-7} \text{ M}$ an OPA in Anwesenheit (10 mg/L) von HS unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit der Tonkonzentration (2–20 g/L) in Porenwasser bei $\text{pH} = 7,6$.

S/L in g/L	Anwesenheit von HS		Abwesenheit von HS	
	Sorption in %	K_d in m^3/kg	Sorption in %	K_d in m^3/kg
2	90,27	$4,64 \pm 0,48$	99,30	$70,50 \pm 5,73$
4	96,29	$6,49 \pm 0,81$	99,80	$122,46 \pm 10,16$
6	98,16	$8,88 \pm 0,91$	99,87	$125,71 \pm 10,37$
8	98,87	$10,94 \pm 1,04$	99,69	$40,56 \pm 3,24$
10	99,24	$13,07 \pm 1,20$	99,90	$97,48 \pm 8,10$
15	99,78	$30,18 \pm 3,15$	99,92	$78,69 \pm 6,72$
20	99,66	$14,56 \pm 1,19$	99,90	$47,97 \pm 4,05$
MW.	13 ± 1		83 ± 7	

Tabelle 15 macht deutlich, dass die Anwesenheit von HS im System OPA/Porenwasser einen großen Einfluss auf die Sorption von Pu(IV) an OPA hat, da die gemittelten K_d -Werte von $83 \pm 7 \text{ m}^3/\text{kg}$ (in Abwesenheit von HS) auf ca. $13 \pm 1 \text{ m}^3/\text{kg}$ (in Anwesenheit von HS) reduziert werden. Mit zunehmender Tonkonzentration konnte hierbei in Anwesenheit von HS die Sorption erhöht werden, wobei ab 10 g/L eine Sättigung erreicht wurde (siehe Abbildung 26).

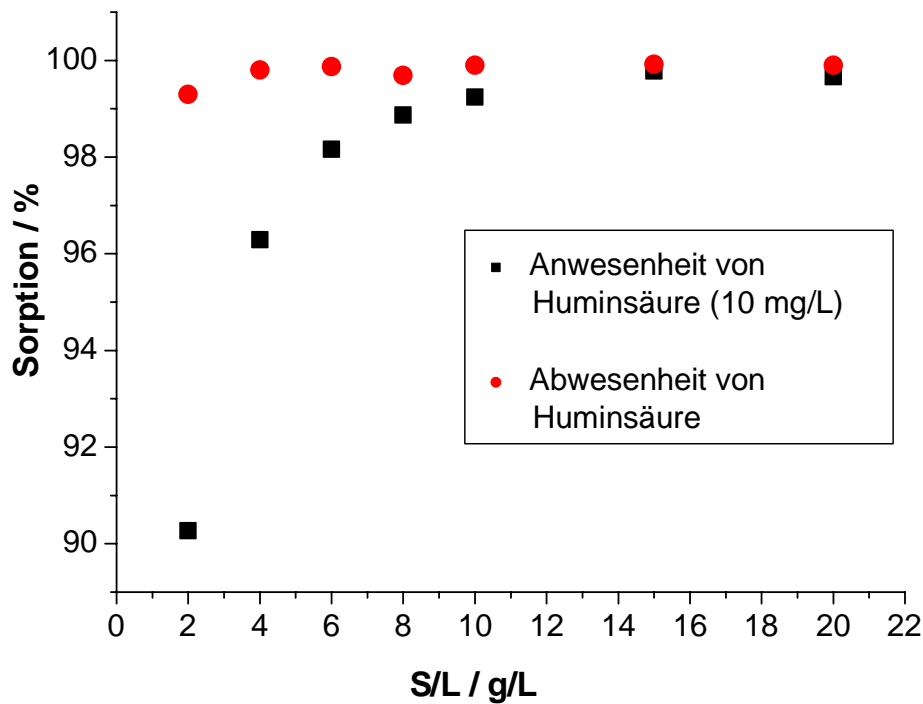


Abbildung 26: Sorption von Pu(VI) an OPA in Anwesenheit (10 mg/L) und Abwesenheit von HS, $[Pu(VI)] \approx 1 \times 10^{-7}$ mol/L, $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm (Luft), in Abhängigkeit der Opalinuston- Konzentration (2-20 g/L), pH = 7,6; in synthetischem Porenwasser.

Erklärbar ist diese Beobachtung durch die Bildung von Pu-Humat-Komplexen in der wässrigen Phase, da bekannt ist, dass vierwertige Aktiniden starke Komplexe mit HS bilden können [Schmeide 2010]. Ursache hierfür ist die hohe Anzahl an unterschiedlichen Bindungsstellen, die für Metallkationen an den Huminstoffen für Komplexierung oder elektrostatische Wechselwirkungen zur Verfügung stehen. Den wesentlichen Beitrag hierzu liefern die funktionellen Gruppen der Huminstoffe, die ebenso deren gesamtes chemisches Verhalten beeinflussen. Wird das Pu jedoch durch die Huminstoffe in der wässrigen Lösung gehalten, so tragen diese zu einer Mobilisierung im natürlichen Tongestein bei. Somit lässt sich zusammenfassend sagen, dass Pu(IV) unter diesen experimentellen Bedingungen in Anwesenheit von HS etwas mobilisiert ist. Darüber hinaus sind diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Sorptionsdaten von Pu(III/IV) und Np(IV)/(V) an Kaolinit in An- und Abwesenheit von HS [Banik 2007, Buda 2008, Schmeide 2010]

Die Änderung der K_d -Werte für die Sorption von Pu(IV) an OPA in An- und Abwesenheit (10 mg/L) von HS könnte ebenfalls auf eine Änderung der Oxidationsstufen zurück zu führen sein. So konnten Bürger et al. in ihren Experimenten zeigen, dass mit ausreichenden Mengen Huminsäure bzw. Fulvinsäure im wässrigen Milieu eine schnelle Reduktion von Pu(VI) und Pu(V) zu Pu(IV) und einer bestimmten Menge Pu(III) herbeigeführt werden kann [Bürger 2007]. Daraus folgt, dass in dem

untersuchten System dieser Arbeit eine Oxidationsreaktion vom weniger mobilen Pu(IV) zu den mobileren Ionen des Pu(V) und Pu(VI) nicht möglich ist und somit als Grund für die niedrigeren K_d -Werte entfällt.

Fröhlich et al. haben die pH-Abhängigkeit des Einflusses von HS auf die Sorption von Np (V) an OPA untersucht. Die Ergebnisse zeigen in Anwesenheit von HS einen Anstieg der Sorption im sauren und eine Verringerung der Sorption im basischen pH-Bereich. Der erste Effekt ist vermutlich auf eine Erhöhung der Anzahl der Sorptionsstellen im niedrigen pH-Bereich und der zweite auf die Bildung von gelösten ternären Humat-Carbonat-Komplexen im Basischen zurück zu führen [Fröhlich 2013].

4.2. Spektroskopische Untersuchungen

4.2.1. XAFS-Spektroskopie

Für diese Studien wurde die Sorption von Pu auf OPA in Abhängigkeit verschiedener Oxidationsstufen (III, IV, V und VI), in Abwesenheit und Anwesenheit von HS (M42), gelöstem FeCl_2 , in verschiedenen Hintergrundelektrolyten (0,1 M NaClO_4 und OPA Porenwasser; pH = 7,6) unter aeroben und anaeroben Bedingungen untersucht. Die Pu L_{III} -Kante (18070 eV) Spektren wurden im Fluoreszenzmodus bei niedriger Temperatur (ca. 15 K) an der Rossendorf Beamline ROBL [Matz 1999] an der ESRF mit einem 13-Element Ge Festkörperdetektor aufgenommen.

Details zu den gemessenen XAFS-Proben können Tabelle 16 entnommen werden. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Proben entsprechend der jeweiligen Anfangsoxidationsstufen des Plutoniums aufgelistet. Zur Anpassung der Spektren wurden die Programme EXAFSPAK [George 2000] und FEFF8.20 [Ankudinov 2002] verwendet. Als Modellsubstanz für die Erstellung der verwendeten Feff-Dateien diente dabei Thorium Eisen Phosphid Oxid (Thorium iron phosphide oxide- $\text{Th}_4\text{Fe}_{17}\text{P}_{10}\text{O}_{1-x}$) [Albering 1995].

Tabelle 16: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten EXAFS-Proben.

Probe	OPA / (CO ₂ ^a / Ar) ^a	pH	Elektrolyt	Ton-Charge	Beladung /ppm	Sonstiges	Transport	E _h / mV
EXAFS-Pu(VI)-1	aerob/CO ₂	7,6	Porenwasser	BHE 24/1	375 ^b	-	Luft	+236
EXAFS-Pu(VI)-2	aerob/CO ₂	7,7	Porenwasser	BHE 24/1	733 ^c	HS	Ar	+320
EXAFS-Pu(VI)-3	anaerob/Ar	7,5	Porenwasser	BHE 24/2	733 ^c	FeCl ₂	Ar	-88
EXAFS-Pu(VI)-4	aerob/Ar	7,8	Porenwasser	BHE 24/1	733 ^c	-	Ar	-20
EXAFS-Pu(V)-1	anaerob/Ar	7,7	Porenwasser	BHE 24/2	436 ^b		Flüssiger N ₂	-8
EXAFS-Pu(V)-2	anaerob/Ar	7,8	Porenwasser	BHE 24/2	436 ^b	HS	Flüssiger N ₂	-35
EXAFS-Pu(IV)-1	aerob/CO ₂	7,6	Porenwasser	BHE 24/1	375 ^b		Luft	+237
EXAFS-Pu(IV)-2	anaerob/Ar	7,6	Porenwasser	BHE 24/2	370 ^b		Luft	-59
EXAFS-Pu(IV)-3	anaerob/Ar	7,6	0,1 M NaClO ₄	BHE 24/2	372 ^b		Ar	-73
EXAFS-Pu(IV)-4	anaerob/Ar	7,7	Porenwasser	BHE 24/2	405 ^b		Flüssiger N ₂	+6
EXAFS-Pu(IV)-5	anaerob/Ar	7,7	Porenwasser	BHE 24/2	404 ^b	HS	Flüssiger N ₂	+10
EXAFS-Pu(III)-1	anaerob/Ar	7,6	Porenwasser	BHE 24/2	370 ^b		Ar	-58
EXAFS-Pu(III)-2	anaerob/Ar	7,6	0,1 M NaClO ₄	BHE 24/2	372 ^b		Luft	-63
EXAFS-Pu(III)-3	anaerob/Ar	7,7	Porenwasser	BHE 24/2	435 ^b	HS	Flüssiger N ₂	-18
EXAFS-Pu(III)-4	anaerob/Ar	7,5	Porenwasser	BHE 24/2	436 ^b	FeCl ₂	Flüssiger N ₂	-93

a: CO₂: pCO₂ = 10^{-3,5} atm

b und c sind Anfang Konzentration in mol/L

b: [Pu] ≈ 1 × 10⁻⁵ mol/L

c: [Pu] ≈ 2 × 10⁻⁵ mol/L

Zuerst wurden die Pu L_{III}-Kanten-XANES-Spektren mittels LKFA (Linearkombination Fit Analyse) analysiert und so der jeweilige Anteil an Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Für alle Proben, die unter aeroben Bedingungen präpariert wurden, lag die Pu L_{III}-Absorptionskante bei 18067 ± 1 eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von Conradson bestimmten Wert für das Pu(IV) Aquoion (18068,3 eV) überein [Conradson 1998]. Die Energien der Pu L_{III}-Kante der Pu-Aquokomplexe in verschiedenen Oxidationsstufen sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die Analyse mittels LKFA ergab, dass Pu(IV) mit einem Anteil von 68 bis 80% die dominierende Oxidationsstufe ist. Auch bei der Probenpräparation unter anaeroben Bedingungen zeigte sich, dass Pu(IV) die dominierende Spezies ist. Weiterhin konnte bei diesen Proben eine deutliche Zunahme des Pu(III) Anteils von 5% (aerob) bis 25% (anaerob) festgestellt werden. Durch die Zugabe von gelöstem FeCl₂ wurden das Redoxpotential auf ca. -90 mV (SHE) gesenkt und der Anteil an Pu(III) auf bis zu 55%

erhöht. Für diese Proben lag die Pu L_{III}-XANES Kante bei 18064 ± 1 eV, was auch mit dem Wert für Pu(III)_{aq} übereinstimmt (siehe Tabelle 17). In den Proben EXAFS-Pu(V)-1 und EXAFS-Pu(V)-2, die mit Pu(V) hergestellt wurden, war Pu(IV) die dominierende Spezies mit etwa 60%. Einzig bei den mit Pu(VI) hergestellten Proben, konnte nach dem Sorptionsprozess noch ein geringer Anteil (17%) an sechswertigem Pu festgestellt werden.

Aus diesen XANES Untersuchungen folgt, dass Pu(IV) die dominierende Oxidationsstufe in fast allen Proben unabhängig von der anfänglichen Oxidationsstufe (III)/(IV)/(V)/(VI), der Ausgangskonzentration, des Hintergrundelektolytes oder der Anwesenheit von Huminsäure nach dem Sorptionsprozess ist. Bei den Proben mit Zusatz von FeCl₂ ist Pu(III) die dominierende Spezies. Es ist jedoch festzustellen, dass durch Zusatz von Fe²⁺ weder alles Pu(VI) zu Pu(III) reduziert noch das Pu(III) stabilisiert werden konnte. Auch durch die Huminsäure konnte keine Stabilisierung des dreiwertigen Plutoniums festgestellt werden.

Tabelle 17: Anteile an Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) an den untersuchten EXAFS-Proben.

Probe	Pu(III)	Pu(IV)	Pu(V)	Pu(VI)	Pu L _{III} -Kante
EXAFS-Pu(VI)-1	3 ± 2	80 ± 2	0	17 ± 2	18067,2 eV
EXAFS-Pu(VI)-2	0	78 ± 3	10 ± 3	11 ± 4	18067,2 eV
EXAFS-Pu(VI)-3	46 ± 1	26 ± 2	28 ± 2	0	18065,1 eV
EXAFS-Pu(VI)-4	0	68 ± 2	20 ± 5	12 ± 6	18067,8 eV
EXAFS-Pu(V)-1	0	55 ± 2	45 ± 2	0	18067,7 eV
EXAFS-Pu(V)-2	0	60 ± 3	40 ± 3	0	18067,6 eV
EXAFS-Pu(IV)-1	5 ± 1	83 ± 2	12 ± 2	0	18066,6 eV
EXAFS-Pu(IV)-2	51 ± 1	34 ± 1	15 ± 1	0	18064,0 eV
EXAFS-Pu(IV)-3	25 ± 1	58 ± 2	17 ± 1	0	18065,8 eV
EXAFS-Pu(IV)-4	35 ± 1	35 ± 2	30 ± 2	0	18065,0 eV
EXAFS-Pu(IV)-5	41 ± 2	32 ± 2	27 ± 2	0	18065,2 eV
EXAFS-Pu(III)-1	20 ± 1	60 ± 2	20 ± 2	0	18066,4 eV
EXAFS-Pu(III)-2	25 ± 1	55 ± 1	20 ± 1	0	18065,5 eV
EXAFS-Pu(III)-3	40 ± 1	33 ± 2	27 ± 2	0	18065,2 eV
EXAFS-Pu(III)-4	55 ± 1	20 ± 2	25 ± 2	0	18063,9 eV

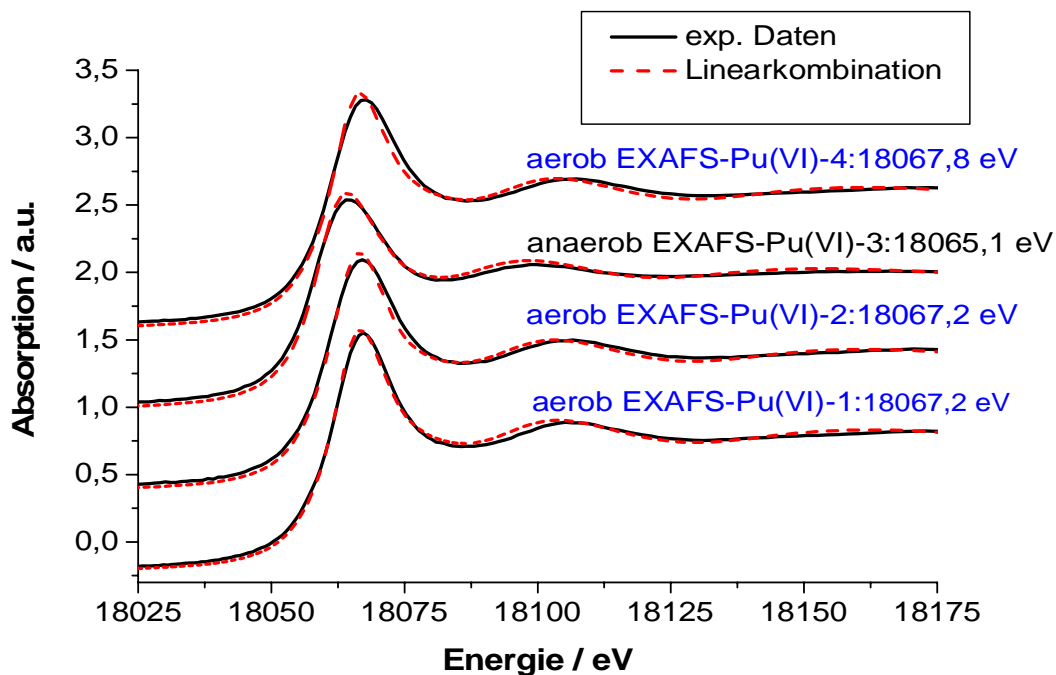


Abbildung 27: Pu L_{III} -Kanten XANES-Spektren (Proben: EXAFS-Pu(VI)-1, EXAFS-Pu(VI)-2, EXAFS-Pu(VI)-3, EXAFS-Pu(VI)-4) mit der Anpassung mittels Linearkombination von Referenzspektren.

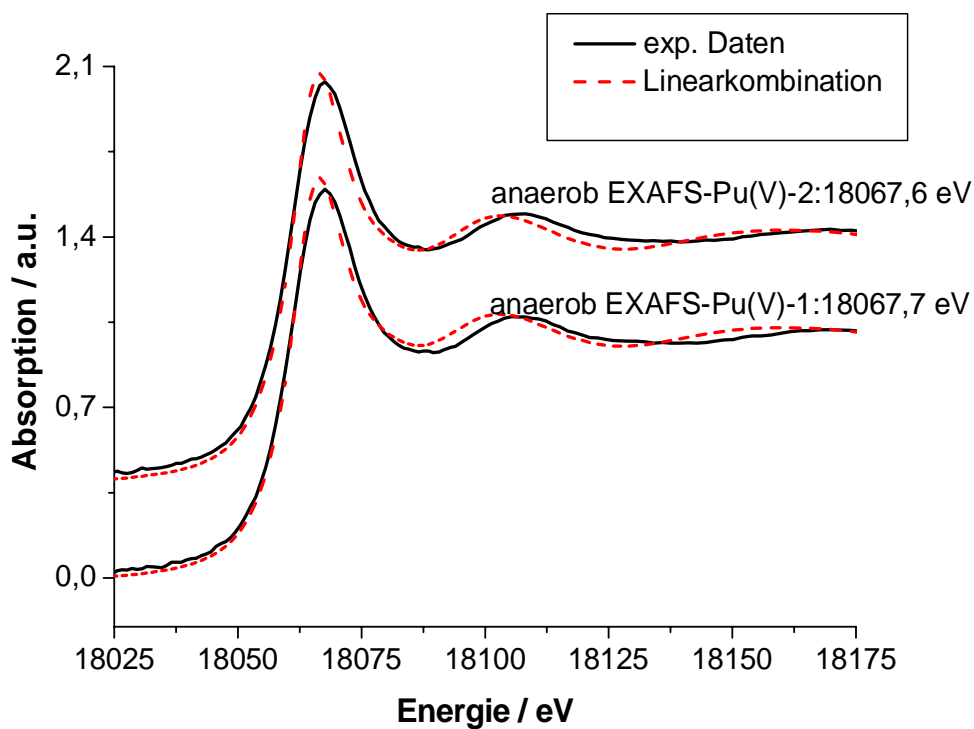


Abbildung 28: Pu L_{III} -Kanten XANES-Spektren (Proben: EXAFS-Pu(V)-1, EXAFS-Pu(V)-2) mit der Anpassung mittels Linearkombination von Referenz-Spektren.

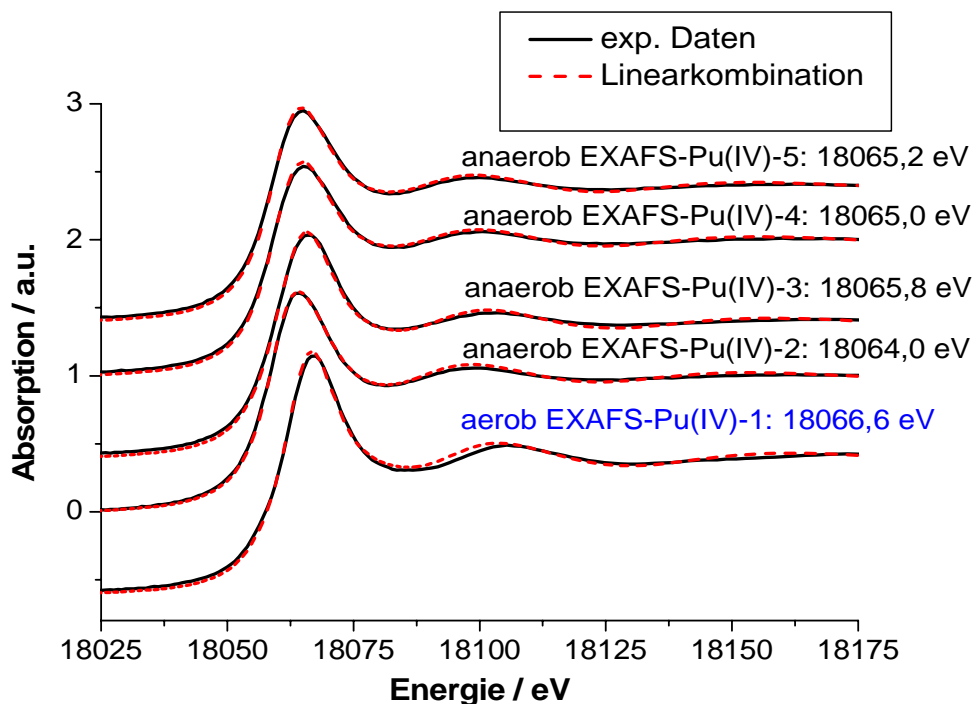


Abbildung 29: Pu L_{III} -Kanten XANES-Spektren (Proben: EXAFS-Pu(IV)-1, EXAFS-Pu(IV)-2, EXAFS-Pu(IV)-3, EXAFS-Pu(IV)-4, EXAFS-Pu(IV)-5) mit der Anpassung mittels Linearkombination von Referenzspektren.

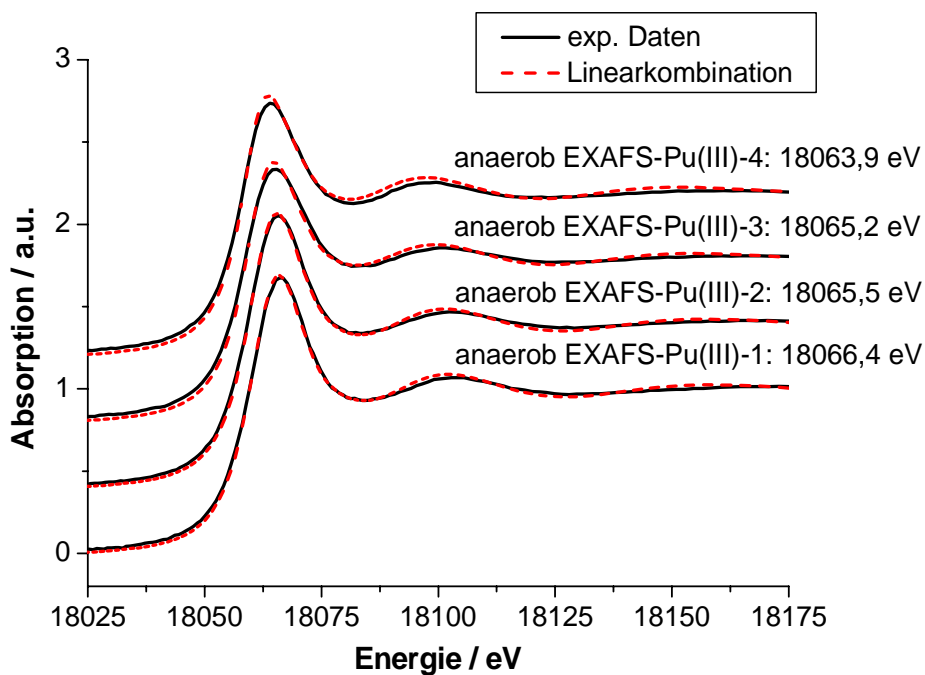


Abbildung 30: Pu L_{III} -Kanten XANES-Spektren (Proben: EXAFS-Pu(III)-1, EXAFS-Pu(III)-2, EXAFS-Pu(III)-3, EXAFS-Pu(III)-4) mit der Anpassung mittels Linearkombination von Referenzspektren.

Abbildung 31-34 zeigen die k^3 -gewichteten Pu L_{III} -Kante EXAFS-Spektren der Proben mit den dazugehörigen Fourier-Transformationen und den Anpassungen als Funktion der jeweiligen Ausgangsoxidationsstufen.

Als erstes fällt auf, dass sich die mit Pu(V) präparierten Proben deutlich von allen anderen Proben unterscheiden. Sie zeigen drei Peaks in der Fourier-Transformation. Im Vergleich dazu zeigen alle anderen Spektren zwei Peaks. Der erste Peak bei 2,34 Å wurde mit der Pu-O Koordinationsschale; der zweite Peak bei 3,13 Å und 3,46 Å für die Pu-Al/Si und die Pu-Fe-Koordinationsschale und der dritte Peak in den EXAFS-Pu(V)-1 und EXAFS-Pu(V)-2 Proben bei 3,80 Å als Pu-Pu gefittet. Die zusätzliche Pu-Pu Koordinationsschale wurde nur in diesen beiden Proben EXAFS-Pu(V)-1/ EXAFS-Pu(V)-2 beobachtet, da eine kleine Menge Pu(IV)-Kolloide in der Pu(V)-Stammlösung nach elektrochemischer Herstellung noch vorhanden war.

Die erhaltenen EXAFS-Strukturparameter Fitparameter sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Die unter anaeroben Bedingungen vorbereitete Proben zeigen einen kleinen Unterschied im Vergleich zu den unter aeroben Bedingungen hergestellten Proben. Aerobe Proben zeigen zusätzlich eine Pu-Fe Koordinationsschale bei 3,46 Å. Vergleicht man die EXAFS-Spektren von Proben in verschiedenen Hintergrundelektrolyten (OPA-Porenwasser und 0,1 M NaClO_4), so beobachtet man keinen Effekt. Diese Pu-Fe Wechselwirkung in der Festphase ist verantwortlich für die Reduktion von Pu in OPA unter aeroben Bedingungen. Unter anaeroben Bedingungen wird ebenfalls eine Reduktion von Pu beobachtet. Zwar wird keine Pu-Fe-Wechselwirkung gefunden, jedoch zeigt der E_h -Wert reduzierende Bedingungen. Dies lässt vermuten, dass unter anaerobe Bedingungen gelöste Fe(II) Ionen für die Reduktion verantwortlich sind. Aus den Auslaugungsversuchen von Kautenburger geht hervor, dass eine signifikante Menge an Eisen aus OPA herausgelöst wird [Kautenburger 2011].

Die in dieser Arbeit vorgestellten EXAFS-Ergebnisse zeigen, dass bei der Sorption von Pu an OPA in Abwesenheit und Anwesenheit von HS sehr ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Es wurde demzufolge kein Einfluss von HS auf die Sorption von Pu an OPA beobachtet.

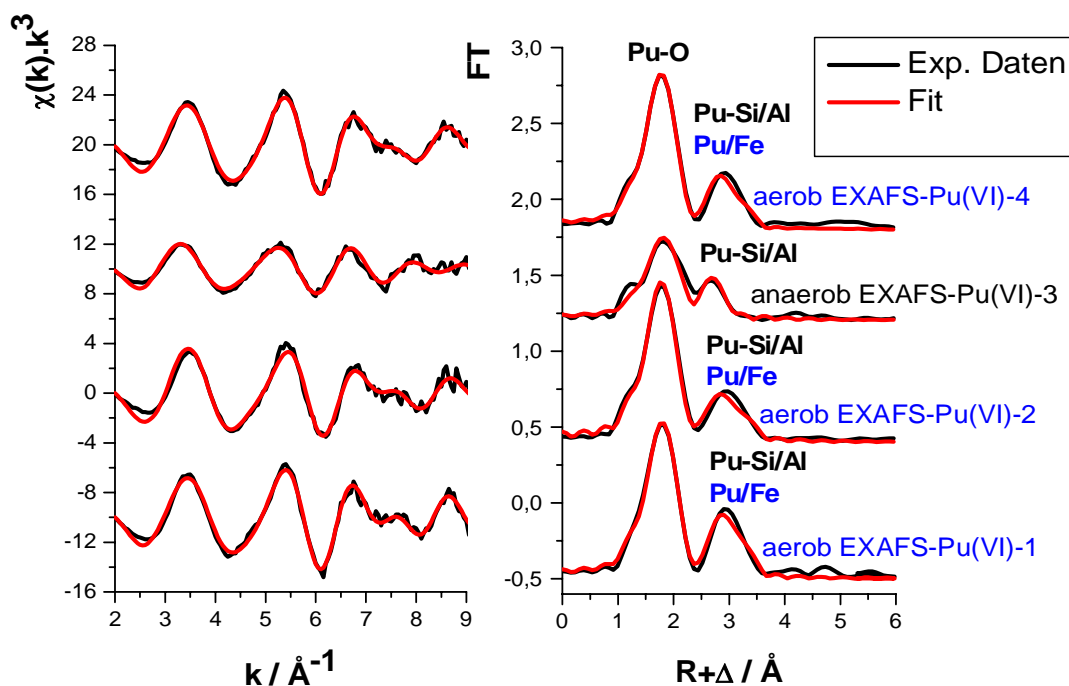


Abbildung 31: k^3 -gewichtete Pu L_{III} -Kanten EXAFS-Spektren der Proben entsprechend der jeweiligen Anfangsoxidationsstufe von Pu(VI) mit den dazugehörigen Fourier-Transformationen und Anpassungen.

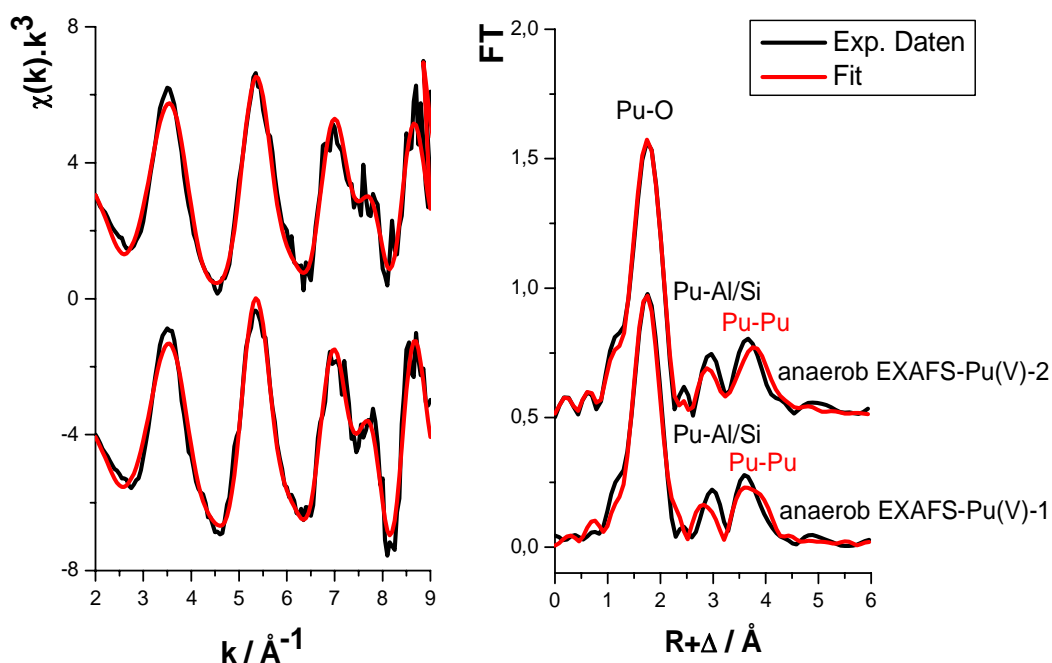


Abbildung 32: k^3 -gewichtete Pu L_{III} -Kanten EXAFS-Spektren der Proben entsprechend der jeweiligen Anfangsoxidationsstufe von Pu(V) mit den dazugehörigen Fourier-Transformationen und Anpassungen.

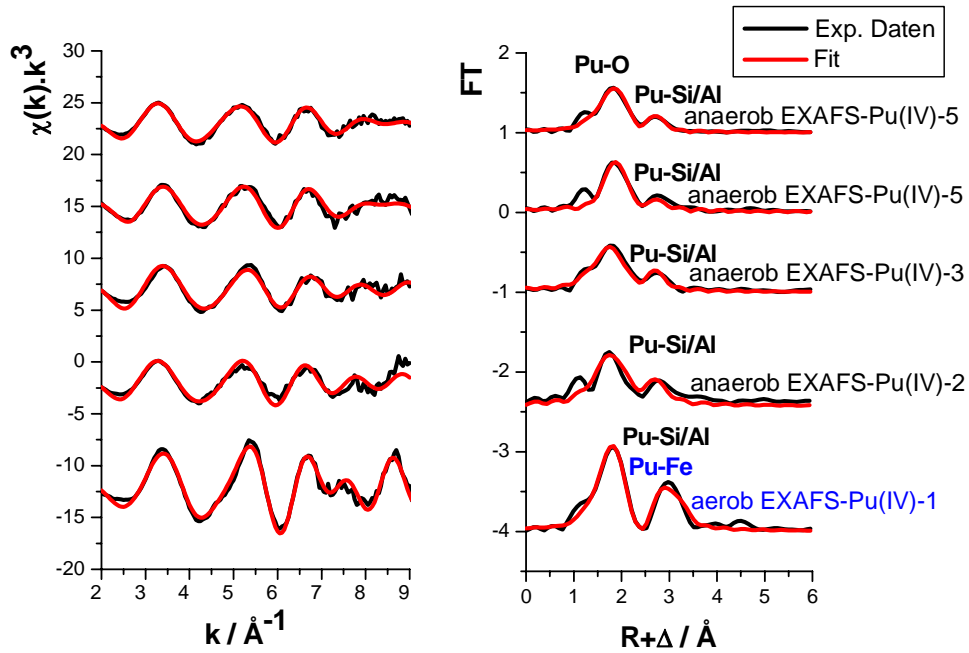


Abbildung 33: k^3 -gewichtete Pu L_{III} -Kanten EXAFS-Spektren der Proben entsprechend der jeweiligen Anfangsoxidationsstufe von Pu(IV) mit den dazugehörigen Fourier-Transformationen und Anpassungen.

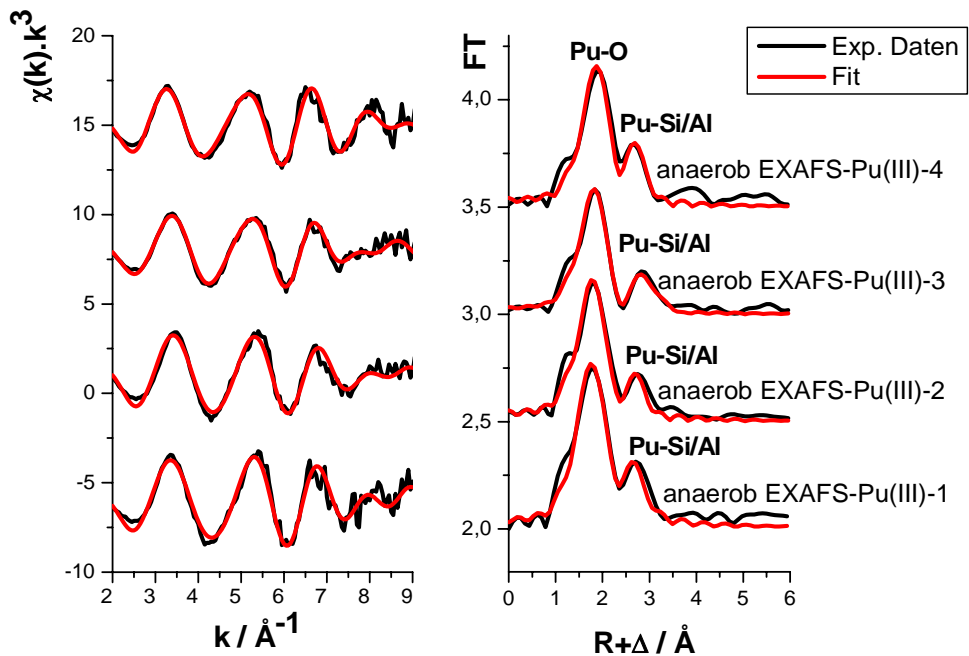


Abbildung 34: k^3 -gewichtete Pu L_{III} -Kanten EXAFS-Spektren der Proben entsprechend der jeweiligen Anfangsoxidationsstufe von Pu(III) mit den dazugehörigen Fourier-Transformationen und Anpassungen.

Die Auswertung zeigt vergleichbare Koordinationszahlen ($N = 5-8$) und Abstände ($2,29-2,42 \text{ \AA}$) für die Pu-O Schale in allen Proben. Mit steigendem Pu(III)-Anteil steigt auch der Pu-O-Abstand an. Die Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse der LKFA der Pu L_{III} -Kante XANES Spektren. Die ermittelten Werte stimmen mit den Pu-O Koordinationszahlen und -abständen ($N = 8-12$, $R = 2,27-2,31 \text{ \AA}$), die in der Literatur zu finden sind, überein [Dähn 2002].

Zieht man die Literaturdaten zur Sorption anderer vierwertiger Aktinide hinzu, findet man insbesondere Arbeiten zu Th(IV). Bei der Sorption von Th(IV) an Montmorillonit, konnten zwei Th-O Abstände gefunden werden. Der kürzere Abstand wurde den Sauerstoffatomen an der Mineraloberfläche zugeordnet ($2,22-2,28 \text{ \AA}$), der längere von $2,44-2,48 \text{ \AA}$ den Sauerstoffen der Wassermoleküle. Der Abstand zwischen Th-Si und Al betrug $3,81-3,88 \text{ \AA}$ [Dähn 2002].

Die gefundenen Wechselwirkungen von Pu mit Al/Si bzw. Fe deuten auf eine innersphärische Sorption von Pu an OPA hin.

Tabelle 18: Fit-Parameter der in Abbildung 31-34 gezeigten Anpassungen der EXAFS-Spektren der Proben.

*Diese Parameter wurden während der Anpassung konstant gehalten

Probe	Pu-O			Pu-Si/Al			Pu-Fe			Pu-Pu			$\Delta E_0 /$ eV	red. Error
	N	R / \AA	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	N	R / \AA	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	N	R / \AA	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$	N	R / \AA	$\sigma^2 / \text{\AA}^2$		
EXAFS-Pu(VI)-1	7,6	2,33	0,012	2,0*	3,13	0,008	2,7	3,47	0,008	-	-	-	7,29	0,1
EXAFS-Pu(VI)-2	7,6	2,33	0,012	1,8*	3,11	0,007	2,3*	3,48	0,008	-	-	-	7,92	0,13
EXAFS-Pu(VI)-3	6,0	2,39	0,018	2,3	3,15	0,008	-	-	-	-	-	-	7,83	0,15
EXAFS-Pu(VI)-4	7,0	2,32	0,012	1,5*	3,11	0,004	2,3*	3,47	0,007	-	-	-		
EXAFS-Pu(V)-1	5,1	2,29	0,006	1,0*	3,15	0,006	-	-	-	2,32	3,8	0,001	7,6	0,15
EXAFS-Pu(V)-2	5,5	2,30	0,009	1,0*	3,12	0,013	-	-	-	1,82	3,8	0,001		
EXAFS-Pu(IV)-1	7,6	2,33	0,011	2,0*	3,13	0,009	2	3,46	0,002	-	-	-	6,3	0,19
EXAFS-Pu(IV)-2	7,3*	2,38	0,023	2,0	3,17	0,003	-	-	-	-	-	-	5,89	0,26
EXAFS-Pu(IV)-3	7,2	2,35	0,024	1,5	3,15	0,004	-	-	-	-	-	-	7,45	0,11
EXAFS-Pu(IV)-4	5	2,40	0,013	1,9	3,18	0,009*	-	-	-	-	-	-	10,24	0,13
EXAFS-Pu(IV)-5	5,6	2,41	0,016	1,7	3,17	0,008*	-	-	-	-	-	-	7,5	0,06
EXAFS-Pu(III)-1	6,4	2,35	0,015	1,9	3,13	0,004	-	-	-	-	-	-	6,47	0,2
EXAFS-Pu(III)-2	6,1	2,35	0,016	1,5	3,13	0,006	-	-	-	-	-	-	7,99	0,10
EXAFS-Pu(III)-3	5,1	2,37	0,015	2,0*	3,14	0,004	-	-	-	-	-	-	7,58	0,09
EXAFS-Pu(III)-4	5,7	2,42	0,014	2,5	3,16	0,008	-	-	-	-	-	-	7,97	0,15

4.2.2. μ -XANES-Spektroskopie, μ -XRF-Mapping und μ -Röntgenbeugung

Bei den EXAFS-Messungen wurden lokale Strukturen auf molekularer Ebene von Pu in OPA untersucht. In diesen Messungen wurden die ganzen Pulverproben analysiert, um eine gute Statistik zu erhalten. Für ein besseres Verständnis des Einflusses unterschiedlicher Mineralien und Elemente auf die Speziation von Pu in OPA, wurden im Mikrobereich interessante Punkte untersucht.

Während der Messzeit an der Swiss Light Source des Paul Scherrer Instituts wurden acht Opalinuston-Proben untersucht. In Kapitel 3.3.4 wurde deren Präparation bereits dargestellt. Es handelt sich dabei sowohl um fünf Dünnschliffproben mit ^{242}Pu -Beladungen zwischen 96 und 311 ng/mm^2 , als auch um drei Bohrkernproben. Dabei kamen unterschiedliche Methoden (Deposition, Sorption und Diffusion) unter Verwendung verschiedener Hintergrundelektrolyte (Millipore Wasser, synthetisches Porenwasser) zum Einsatz, wobei die direkt mit Plutonium kontaktierte Oberfläche und das Diffusionsprofil (entlang des Diffusionswegs des Pu) untersucht wurden.

Tabelle 19: Übersicht der an der SLS gemessenen Proben.

Probe	Präparation	Pu Beladung	FeCl ₂ 5 × 10 ⁻³
μ-XAFS-1	Deposition von Pu(VI), (2 × 10 ⁻⁵ M, 1 mL, pH = 7,6) Millipore Wasser, Probenoberfläche = 50 mm ² , aerobe Bedingungen	96 ng/mm ²	Nein
μ-XAFS-2	Sorption von Pu(VI), (2,1 × 10 ⁻⁵ M, 2 mL, pH = 7,6) Millipore Wasser, Probenoberfläche = 19,6 mm ² aerobe Bedingungen, Kontaktzeit: 5 Tage, 60 % Sorption	311 ng/mm ^{2*}	Nein
μ-XAFS-3	Sorption von Pu(V), (2 × 10 ⁻⁵ M, pH = 7,6) synthetisches Porenwasser, Probenoberfläche = 95 mm ² anaerobe Bedingungen, Kontaktzeit: 10 Tage, 13 % Sorption	65 ng/mm ^{2*}	Nein
μ-XAFS-4	Sorption von Pu(III), (2 × 10 ⁻⁵ mol/L, 3 mL, E _n = -200 mV, pH = 7,6), synthetisches Porenwasser, Probenoberfläche = 95 mm ² , anaerobe Bedingungen, Kontaktzeit 7 Tage, 90 % Sorption	140 ng/mm ^{2*}	Ja
μ-XAFS-5	Sorption von Pu(III), (2 × 10 ⁻⁵ mol/L, 3 mL, pH = 7,6), synthetisches Porenwasser, Probenoberfläche = 95 mm ² , anaerobe Bedingungen, Kontaktzeit 7 Tage, 73 % Sorption.	106 ng/mm ^{2*}	Nein
μ-XAFS-6	Diffusion von Pu(VI), (2 × 10 ⁻⁵ M, 151 mL, pH = 7,6) synthetisches Porenwasser, Probenoberfläche = 510 mm ² aerobe Bedingungen Kontaktzeit: 1 Monat, 99 % Sorption (Diffusion-Kontaktfläche)	k.A. **	Nein
μ-XAFS-7	Diffusion von Pu(V), (2 × 10 ⁻⁵ , 110 mL, pH = 7,6), synthetisches Porenwasser, Probenfläche = 130 mm ² , unter aeroben Bedingungen, Kontaktzeit 26 Tage, 50 % Sorption (Diffusion-Kontaktfläche)	k.A. **	Nein
μ-XAFS-8	Diffusion von Pu(V), (2 × 10 ⁻⁵ , 110 mL, pH = 7,6), synthetisches Porenwasser, Probenfläche = 130 mm ² , unter aeroben Bedingungen, Kontaktzeit 26 Tage, (Diffusion-Profil)	2000 ppm ***	Nein

* Die Beladung wurde aus der Differenz der Pu-Konzentration in der flüssigen Phase bei Zugabe und nach der Kontaktzeit bestimmt

** Da mit dieser Probe keine Profilmessung durchgeführt wurde, kann die Pu-Beladung nicht bestimmt werden.

*** In dieser Messung wurde ein Diffusionsprofil abgerastert. Da das Pu bis zu 350 μm in den Bohrkern hineindiffundiert ist, lässt sich nur hier, anders als bei der Messung der Kontaktfläche, eine Beladung bezogen auf den gesamten Diffusionsweg angeben.

4.2.2.1. Speziation von Plutonium bei der Deposition in Opalinuston

Deposition von Pu(VI) an OPA: Probe μ -XAFS-1

Diese Probe wurde so präpariert, dass die Pu-Lösung in 1mL Millipore Wasser bei pH 7,6 mit Hilfe einer Pipette auf den Dünnschliff geträufelt wurde, bis die ca. 50 mm^2 bedeckt waren (siehe Tabelle 19). Nach der Deposition von Pu auf dem Dünnschliff wurde darauf eine Salzbildung beobachtet. Dies ist möglicherweise NaClO_4 und könnte durch die 0,1 M HClO_4 und 0,1 M NaOH hervorgerufen werden, die für die pH Einstellung benötigt werden. Diese Salze wurden mit Millipor Wasser weggespült. Das Spülwasser wurde nicht näher untersucht. Für die Depositionsprobe mit niedriger Pu-Beladung (96 ng/mm^2) war es möglich, sowohl μ -XRF als auch μ -XANES Messungen durchzuführen. Zuerst wurden zweidimensionale Übersichtsmappings für Ca, Mn, Fe und Pu orts aufgelöst gemessen. Die μ -XRF Bilder haben eine Größe von 200 x 200 μm , wurden in 2 μm Schritten und einer Anregungsenergie von 18070 eV gemessen (siehe Abbildung 35). Da die charakteristische Fluoreszenzstrahlung von Pu ($E(L_{\alpha}) = 14280$ eV) einen ähnlichen Wert besitzt wie Sr ($E(K_{\alpha}) = 14160$ eV) und dieses Element ebenfalls in größeren Mengen (>200 ppm) in OPA vorhanden ist, wurde zur Vermeidung von Interferenzen mit Sr bei einer Energie von 17900 eV gemessen, um unterhalb der Pu L_{III} -Kante zu bleiben. Anschließend wurden einzelne Bereiche einer Größe von 10 x 10 μm und mit einer höheren Auflösung von 0,5 μm abgerastert, so dass einzelne Anreicherungen – sogenannte Spots – von Pu durch μ -XANES-Spektroskopie untersucht werden konnten. Hierbei zeigte sich für die Elemente Fe und Mn in diesem Maßstab eine relativ heterogene Verteilung auf dem Dünnschliff, wobei sich für Ca und Pu einzelne Spots zeigten. Für diese Fälle gibt es diverse Stellen, bei denen Pu und Fe räumlich dicht beieinanderliegen und in dem kleineren Mapping (10 x 10 μm) besser aufgelöst werden konnten.

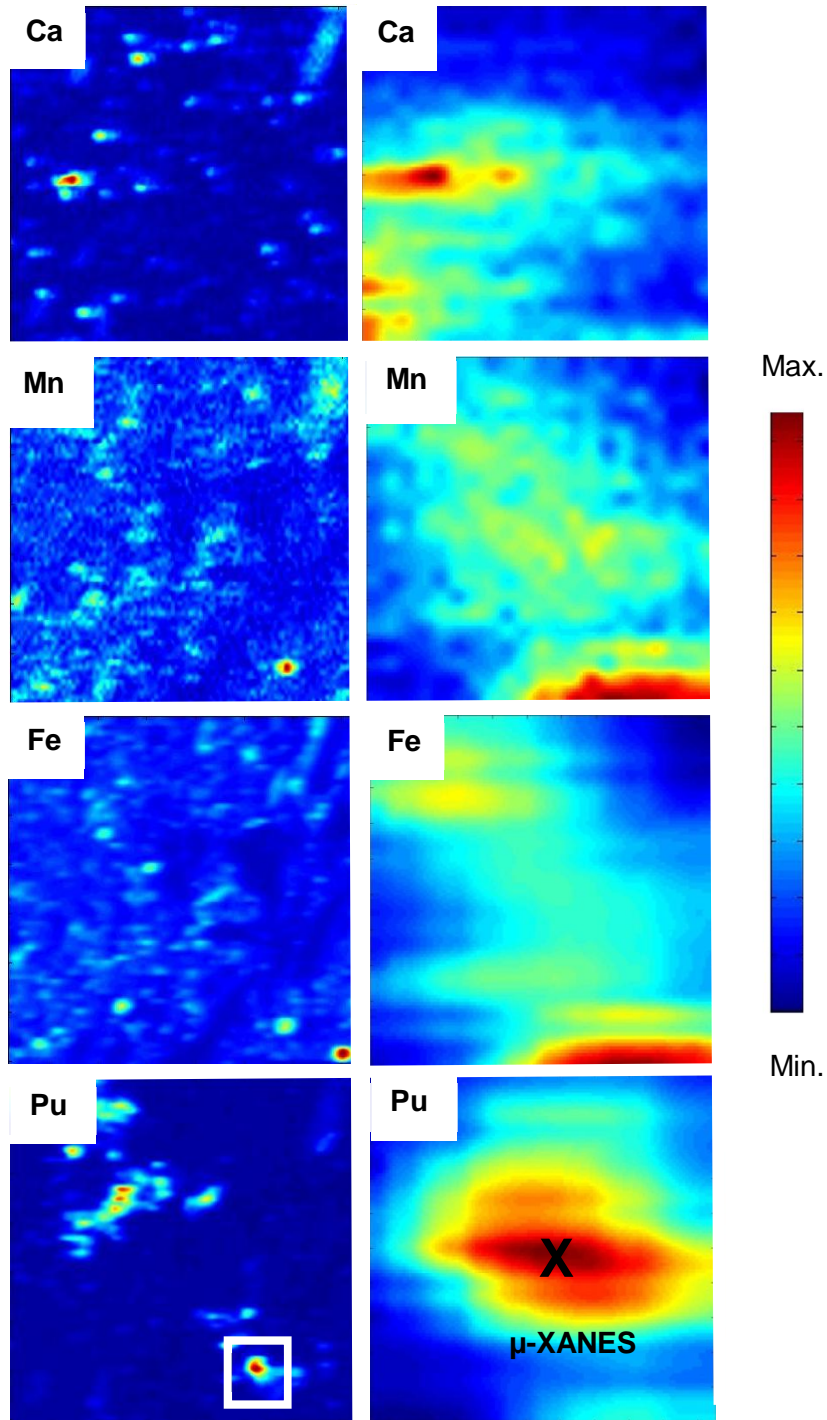


Abbildung 35: μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu auf der Probe μ -XAFS-1; $E = 18070$ eV; Links: Übersichtsmapping $200 \times 200 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $2 \mu\text{m}$); Rechts: $10 \times 10 \mu\text{m}$ Ausschnitt aus Übersichtsmapping (Schrittweite: $0,5 \mu\text{m}$); Das schwarze Kreuz im Pu-Mapping rechts in der letzten Reihe zeigt den Messpunkt für das μ -XANES-Spektrum.

Für dieses Mapping wurde an verschiedenen Pu-Spots Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektroskopie durchgeführt und das erhaltene μ -XANES-Spektrum mittels Linear-Kombinations-Fit-Analyse

(LKFA) analysiert. Dabei wurden die gemessenen μ -XANES Spektren mit Referenz-Spektren von Pu(III)/(IV)/(V)/(VI) verglichen und so das Verhältnis der Oxidationsstufen bestimmt (siehe Abbildung 36). Die damit ausgewerteten μ -XANES-Spektren dieser Pu-Spots zeigten, dass Pu(IV) unter diesen Bedingungen die dominierende Oxidationsstufe in OPA ist. Der berechnete Anteil von Pu(IV) an der Gesamtmenge liegt bei $56 \pm 3 \%$. Als zweite bedeutende Pu-Spezies konnte mit $44 \pm 3 \%$ Pu(VI) identifiziert werden.

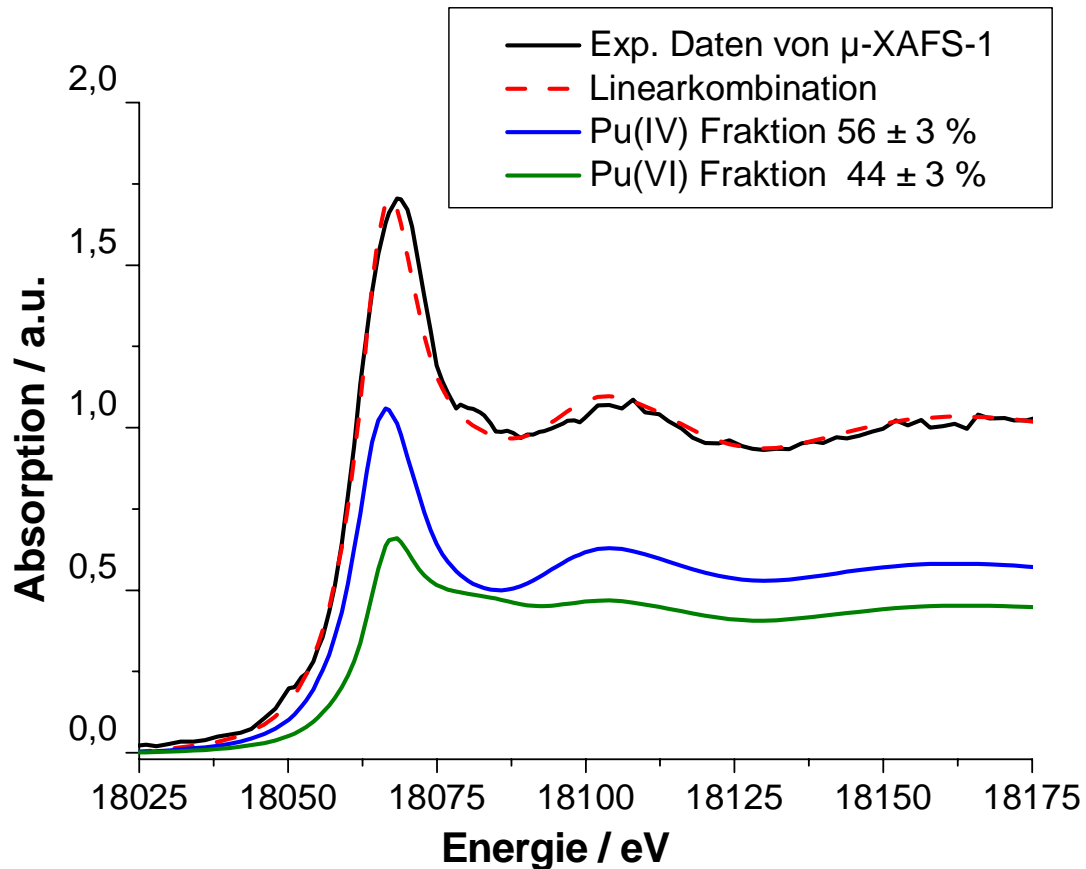


Abbildung 36: Pu L_{III} -Kante XANES-Spektrum des in Abbildung 35 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-1 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.

Bei der Probe μ -XAFS-1 ist nur die Nachweisgrenze und die Qualität des Messsignals für Pu an OPA überprüft worden. Als Fazit haben wir mit $96 \text{ (ng/mm}^2\text{)}$ Pu in OPA eine gute Signalintensität für μ -XRF und μ -XANES Messungen erhalten.

4.2.2.2. Speziation von Plutonium bei der Sorption in Opalinuston

Sorption von Pu(VI) an OPA: Probe μ -XAFS-2

Nach der Deposition von Pu an OPA wurde eine Sorptionprobe vorbereitet, da die Sorption den tatsächlichen Bedingungen im Wirtsgestein näher kommt. Abbildung 37 zeigt ein Übersichtsmapping

120 × 120 µm der Probe µ-XAFS-2. Dieser ausgewählte Bereich wurde zusätzlich mit einer besseren Schrittweite (0,5 µm) mittels µ-XRF, µ-XRD und µ-XANES abgerastert.

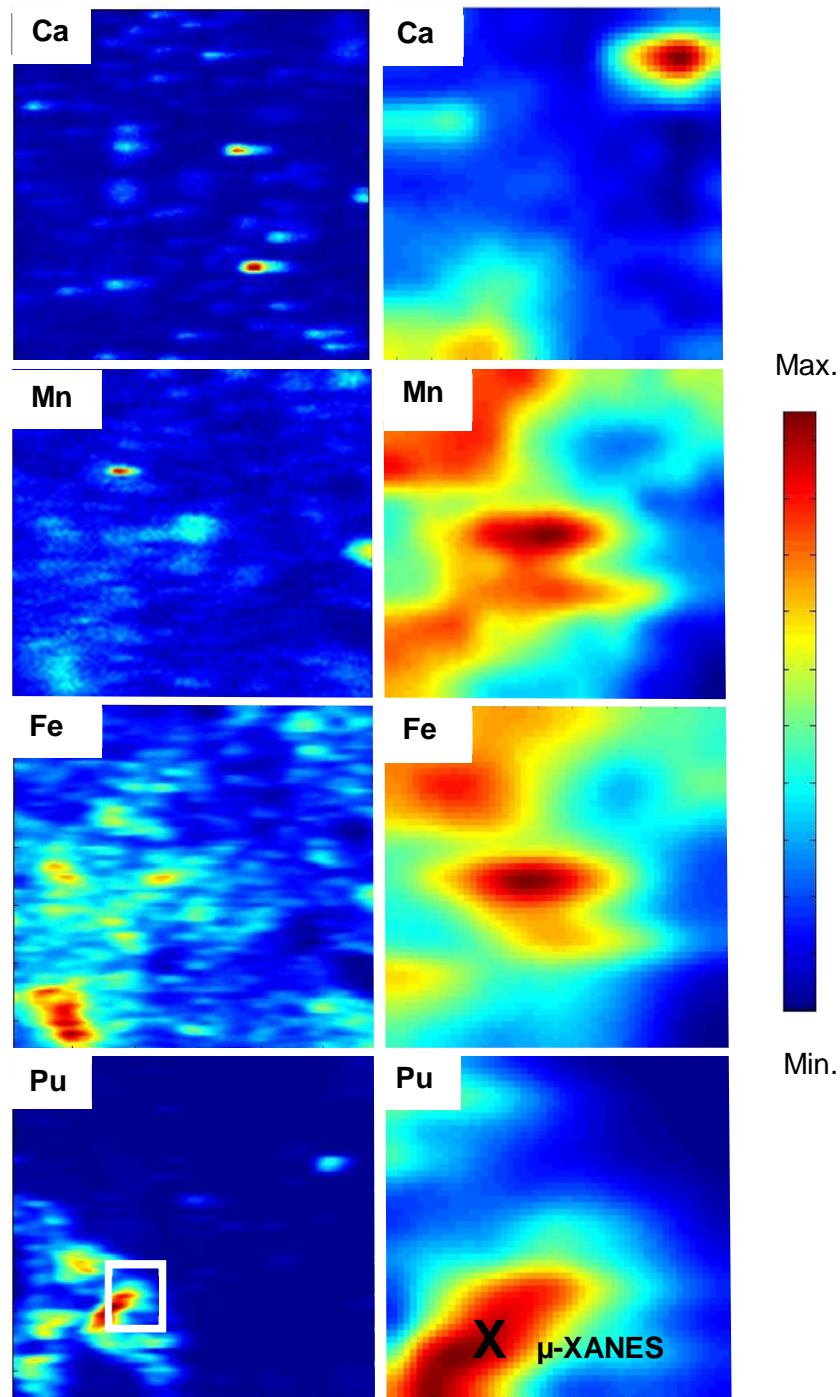


Abbildung 37: µ-XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu auf der Probe µ-XAFS-2, $E = 18070$ eV; Links: Übersichtsmapping 120 × 120 µm (Schrittweite: 2 µm); Rechts: 11 × 11 µm Ausschnitt aus dem Übersichtsmapping (Schrittweite: 0,5 µm); Das schwarze Kreuz in der Abbildung unten rechts zeigt den Ort der µ-XANES-Messungen.

Die Elementverteilungen bestimmter Matrixelemente von OPA wie Ca, Mn, Fe und Pu konnten mit sehr guter Qualität bestimmt werden. Pu zeigt sich wiederum nur in Form von Spots mit hohen Intensitäten im Bereich der linken unteren Ecke. Ca und Mn hatten zwar niedrige Intensitäten, waren aber noch deutlich messbar. Zur Vermeidung von Interferenzen zwischen den Fluoreszenzlinien von Pu (L_{α}) und Sr (K_{α}) wurde ober- und unterhalb der Pu L_{III} -Kante gemessen.

Da sich das Pu nicht homogen an OPA verteilte, sondern in Form von definierten Spots vorlag, ist zu vermuten, dass die beobachteten Pu-Spots mit einer weiteren Mineralphase oder einem anderen Element korrelieren. Hierbei können ebenfalls polynukleare Spezies oder Ausfällungen anstelle von Sorption eine Rolle spielen. Zur besseren Auswertung dieser Bilder und zur Überprüfung der Korrelation von Pu mit anderen Elementen kann man nun Methoden wie beispielsweise Tricolor Mapping oder Scatter Plot anwenden.

In Abbildung 38 ist ein Tricolor Mapping für die Elemente Pu/Ca/Fe dargestellt. Erstellt wurde diese Darstellung mit dem Programm XY display [Marcus 2007], indem die Messdaten in das entsprechende Dateiformat überführt wurden.

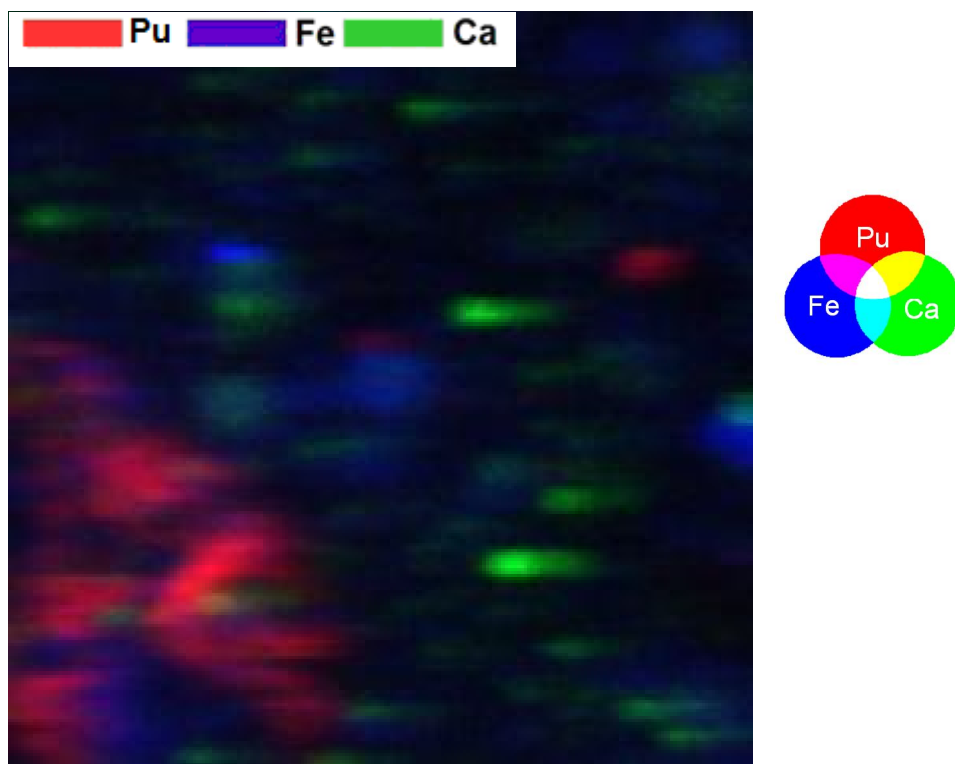
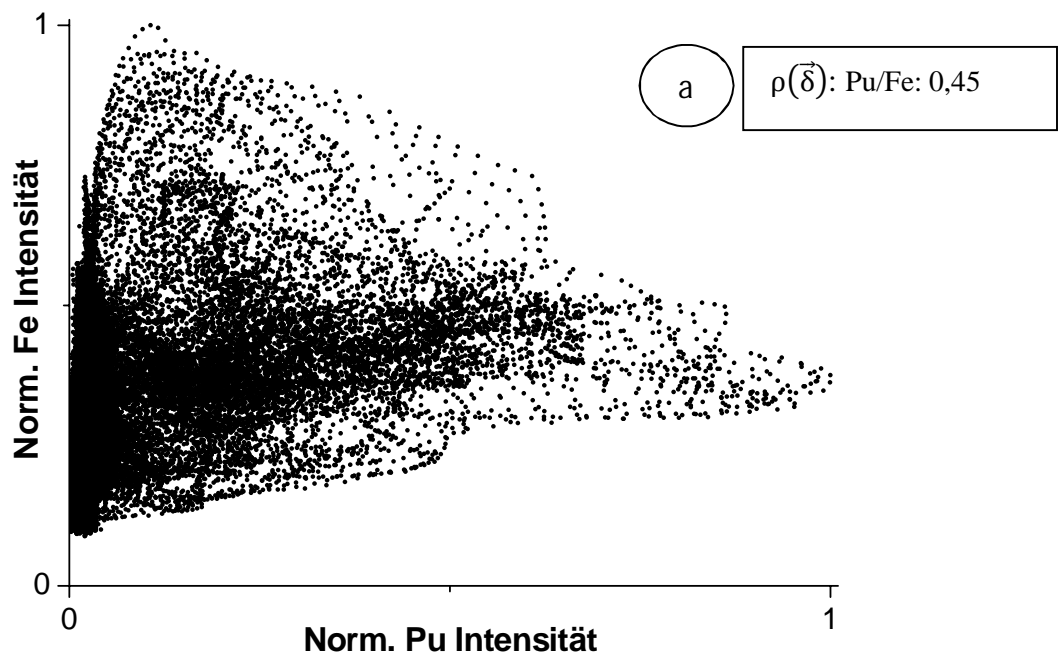


Abbildung 38: Tricolor-Mapping der μ -XRF-Mappings aus Abbildung 37 links ($120 \times 120 \mu\text{m}$) der Probe μ -XAFS-2 erstellt unter Verwendung des Programmes XY display [Marcus 2007].

Die Farbe Rot steht für Pu, blau für Fe und grün für Ca. Bereiche in denen Fe und Pu miteinander korrelieren sind Violett dargestellt. Zu sehen ist diese Farbe geringfügig im Bereich der linken unteren Ecke, jedoch ist in dieser Darstellung keine deutliche Korrelation zu erkennen. Wie oben bereits

beschrieben, kann die Affinität von Pu zu in OPA befindlichen Elementen (wie z.B. Fe, Ca und Mn) ebenfalls ermittelt werden, indem die Intensitäten verschiedener Elemente in einem sogenannten Scatter-Plot gegeneinander aufgetragen werden. Um dies zu erreichen, müssen die μ -XRF-Rohdaten mit Hilfe eines am PSI geschriebenen MATLAB-Codes konvertiert werden, um dann für das aus Berkeley stammende Programm XY display Verwendung zu finden.

Abbildung 39 (a/b/c) zeigt die auf diese Weise bestimmten Korrelationen zwischen Pu/Fe, Pu/Mn und Pu/Ca für das μ -XRF-Mapping aus Abbildung 37 in Form solcher Scatter-Plot. Eine große Affinität kann darüber Auskunft geben, welches Element als Redoxpartner fungiert oder Pu komplexiert. Die Pu/Fe Korrelation in Abbildung 39 a zeigt eine allgemeine, schwache Korrelation mit einem Wert von Pu/Fe $\rho(\vec{\delta}) = 0,45$. Die Ursache hierfür ist, dass das Signal für Fe auf der gesamten untersuchten Probenfläche ausgesprochen hoch war und somit die Korrelation abgeschwächt wird. Trotzdem korreliert Pu mit Fe besser als mit anderen Matrixelementen des OPA. Dies kann darauf hindeuten, dass Pu während der Migration durch OPA eine Affinität zu Fe-Mineralien besitzt. Anhand von Abbildung 39 b ist ebenfalls von einer – wenn auch geringfügigen – Korrelation von Pu mit Mn auszugehen. Der dazugehörige Scatter-Plot hat einen Wert von Pu/Mn $\rho(\vec{\delta}) = 0,31$. Auszuschließen ist eine Korrelation zwischen Ca und Pu, wie in Abbildung 39 c zu sehen ist, da sich für diesen Scatter-Plot ein Wert von Pu/Ca $\rho(\vec{\delta}) = 0,02$ ergibt.



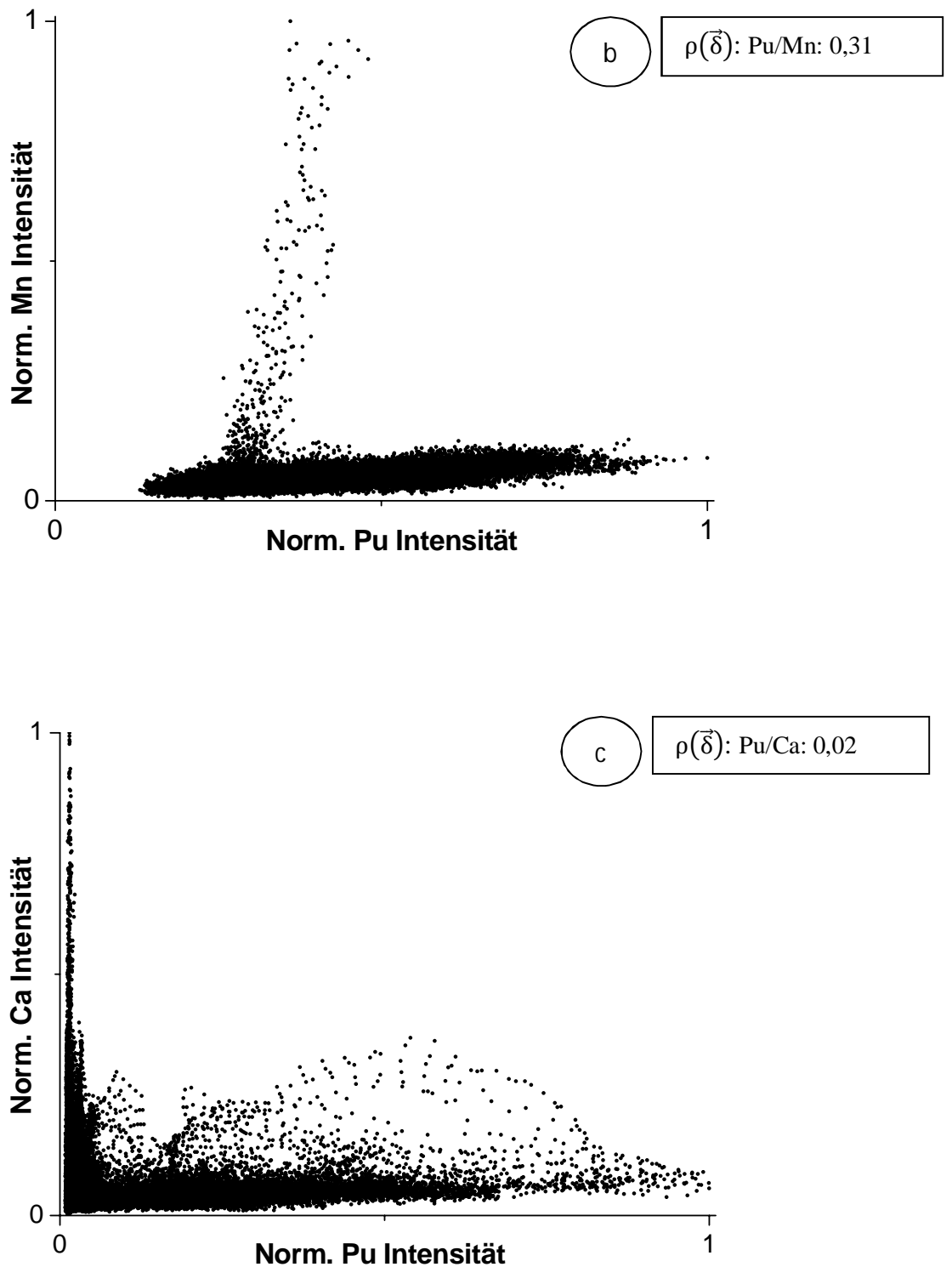


Abbildung 39: Scatter-Plot für Pu/Fe (a), Pu/Mn (b) und Pu/Ca (c) unter Benutzung der Daten des μ -XRF-Übersichtsmappings ($120 \times 120 \mu\text{m}$) der Probe μ -XAFS-2 in Abbildung 37.

Um den Oxidationszustand von Pu auf OPA nach der Sorption an der Probe μ -XAFS-2 zu identifizieren, wurden μ -XANES-Messungen an der Pu L_{III} -Kante – ähnlich wie bereits anhand der

Probe μ -XAFS-1 gezeigt – von Pu-Spots durchgeführt. Zu sehen ist das Ergebnis dieser Messung in Abbildung 40. So wie bei der vorhergehenden Probe wurden durch Linearkombinationen von Pu-Referenzspektren die Anteile der verschiedenen Oxidationsstufen in den gemessenen Pu-Spots bestimmt. Für den in Abbildung 37 markierten Spot ergeben sich Werte von $78 \pm 4\%$ für Pu(IV) und $22 \pm 4\%$ für Pu(VI). Ähnliche Ergebnisse wurden ebenfalls für andere untersuchte Pu-Spots in der Probe μ -XAFS-Pu-2 erhalten. Demzufolge ist Pu(IV) nach dem Sorptionsprozess in OPA die dominierende Spezies.

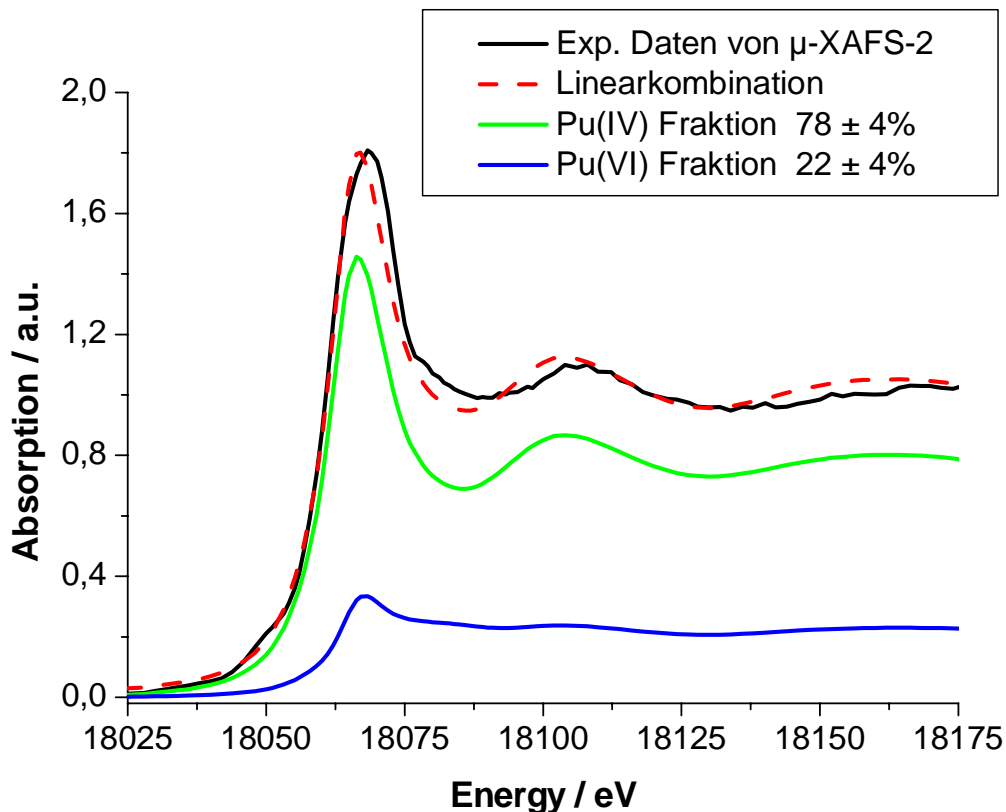


Abbildung 40: Pu L_{III} -Kante XANES-Spektrum des in Abbildung 37 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-2 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.

Neben den erwähnten μ -XANES und μ -XRF-Messungen an dieser Probe wurden zudem Röntgenbeugungsbilder aufgenommen, weil aufgrund der verwendeten Anregungsenergie leichte Elemente wie z.B. Al oder Si nicht mit μ -XRF untersucht werden können. Dank der Röntgenbeugungsbilder konnten Informationen über die mineralogische Umgebung des sorbierten Pu gewonnen werden.

Zur Bestimmung etwaiger Reduktionsphasen in OPA wurde um die bereits mittels Pu L_{III} - μ -XANES untersuchten (siehe Abbildung 37) Punkte auf einer Fläche von $11 \times 11 \mu\text{m}$ eine μ -XRD-Messung durchgeführt. Die erhaltenen Messdaten wurden unter Verwendung des Programmes XRDU [De Nolf 2007] ausgewertet und mit den Referenzwerten verschiedener Mineralphasen verglichen. Das

Ergebnis ist in Abbildung 41 für einen Pu-Spot zu sehen. Darin wird deutlich, dass viele Reflexe mit Siderit (rote Balken) und mit dem Tonmineral Illit (blaue Balken) übereinstimmen. Dies ist ein Indiz dafür, dass Pu potentiell an dem Fe(II)-haltigen Mineral Siderit (~ 3 Gew.% in OPA) lokalisiert ist und Siderit als eine der in OPA enthaltenen redoxaktiven Mineralphase eine Rolle bezüglich der Speziation von Pu an OPA nach dem Sorptionsprozess zukommen kann. Neben der Möglichkeit der Reduktion an Mineralphasen und Oberflächen ist es ebenfalls möglich, dass die Reduktion von Pu(VI) durch gelöstes Fe(II) hervorgerufen wird und anschließend an anderer Stelle sorbiert bzw. schwer lösliche Pu(IV)-Verbindungen präzipitieren.

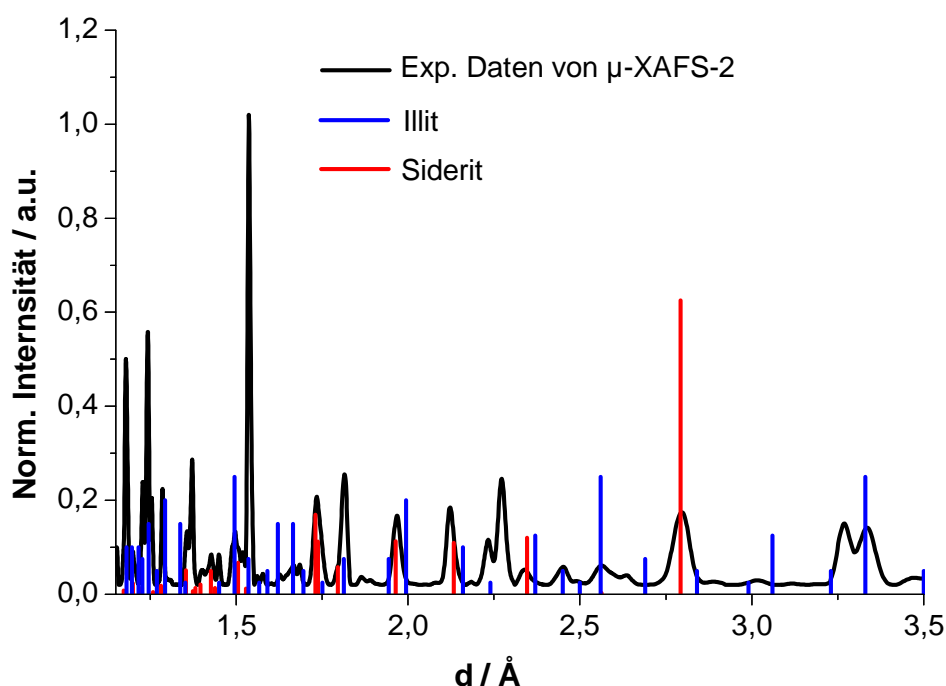


Abbildung 41: Auftragung der normierten Intensität gegen den Abstand d der μ -XRD-Messung des markierten Spots der Probe μ -XAFS-2 in Abbildung 37, ($11 \times 11 \mu\text{m}$, Anregungsenergie bei 18070 eV). Referenzdaten entnommen vom „International Centre for Diffraction Data“ (ICDD), theoretische Siderit Reflexion: PDF 01-083-1764 und Illit Reflexion: PDF 00-015-0603.

Sorption von Pu(V) an OPA: Probe μ -XAFS-3

Aufgrund der guten Löslichkeit und höheren Mobilität von Pu(V) ist es als die Spezies mit dem höheren Gefahrenpotential anzusehen, weswegen es in Migrationsstudien hinsichtlich Endlagerforschung die größte Bedeutung hat. Daher wurde in diesem experimentellen Teil der Schwerpunkt vor allem auf Pu(V) gelegt.

Bei der Probe μ -XAFS-3 wurde in manchen Bereichen eine höhere Intensität in der Pu Fluoreszenz gesehen, aber allgemein ist das Pu sehr homogen verteilt (siehe Abbildung 42). In Abbildung 42 ist ein $200 \times 200 \mu\text{m}$ Übersichts-Mapping für Ca, Mn, Fe und Pu gezeigt. Die Pu-Beladung war deutlich

niedriger als in der Probe μ -XAFS-2, dennoch sind verschiedene Stellen mit hoher lokaler Pu Anreicherung vorhanden.

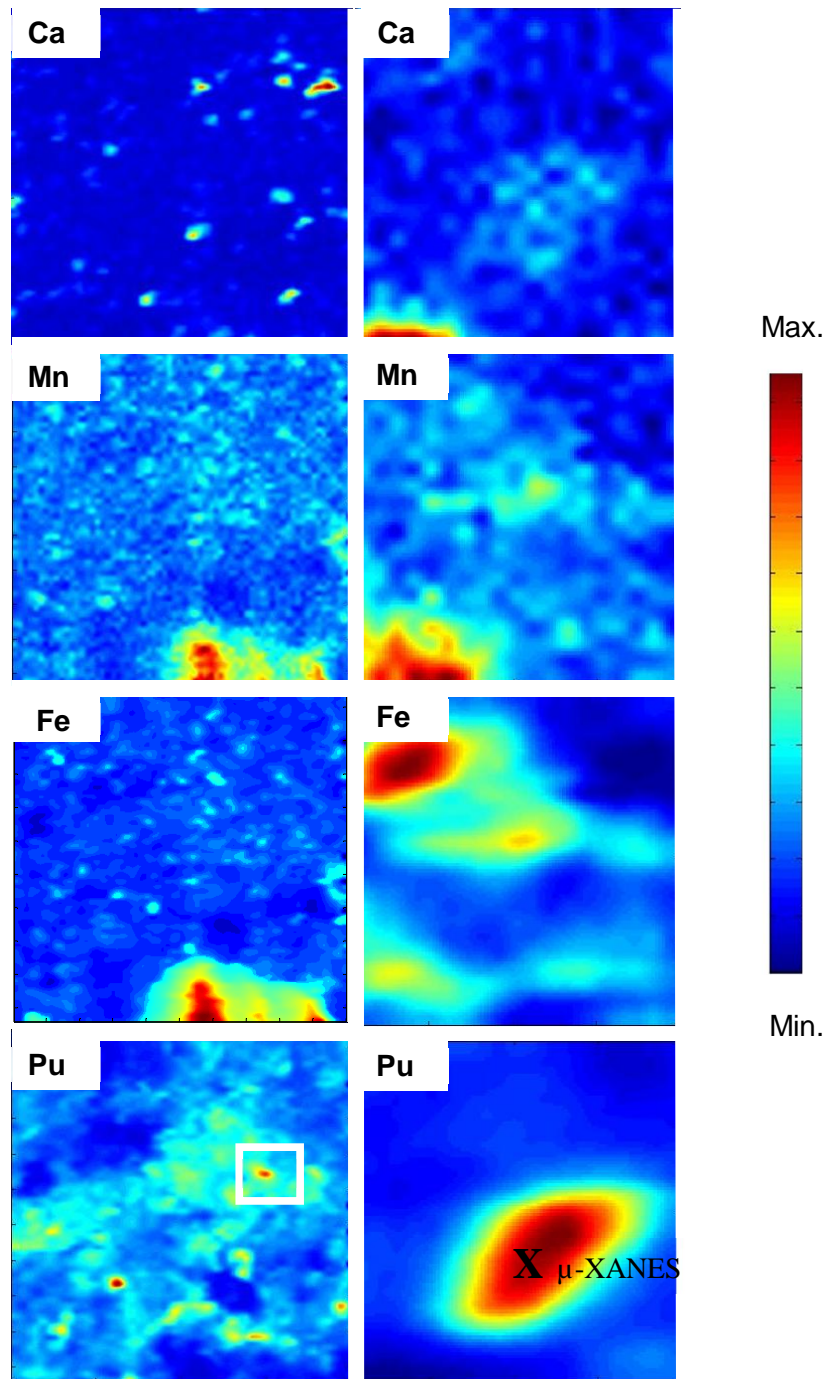


Abbildung 42: μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu auf der Probe μ -XAFS-3; $E = 18067$ eV; Links: Übersichtsmapping $200 \times 200 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $3 \mu\text{m}$); Rechts: $20 \times 20 \mu\text{m}$ Ausschnitt aus dem Übersichtsmapping (Schrittweite: $1 \mu\text{m}$); Das schwarze Kreuz X im unteren rechten Pu-Mapping zeigt den Messpunkt für μ -XANES.

Durch den Vergleich mit der Verteilung anderer Elemente (Ca, Mn und Fe) zeigt sich, dass Pu in diesen Regionen nicht mit anderen Elementen korreliert. Im untenstehend gezeigten Fe-Mapping ist ein großer Fe-Spot zu sehen. Das Pu hingegen ist nicht auf diesen Fe-Spot lokalisiert, sondern in der Umgebung des Fe-Spots angereichert. Anschließend wurden interessierende Bereiche mit einer höheren Auflösung abgerastert und einzelne Pu-Spots mittels Pu-L_{III}-Kante μ -XANES-Spektroskopie untersucht.

Um die prozentualen Anteile der Oxidationsstufen zu bestimmen, wurden die μ -XANES-Spektren, wie zuvor beschrieben, analysiert. Das Pu L_{III}-Kante μ -XANES-Spektrum (Abbildung 43) zeigten, dass Pu(IV) die dominierende Oxidationsstufe ist; die Anteile aller Oxidationsstufen verteilen sich nach der Sorption zu: Pu(IV) $73 \pm 3 \%$, Pu(VI) $14 \pm 3 \%$, und Pu(III) $13 \pm 2 \%$.

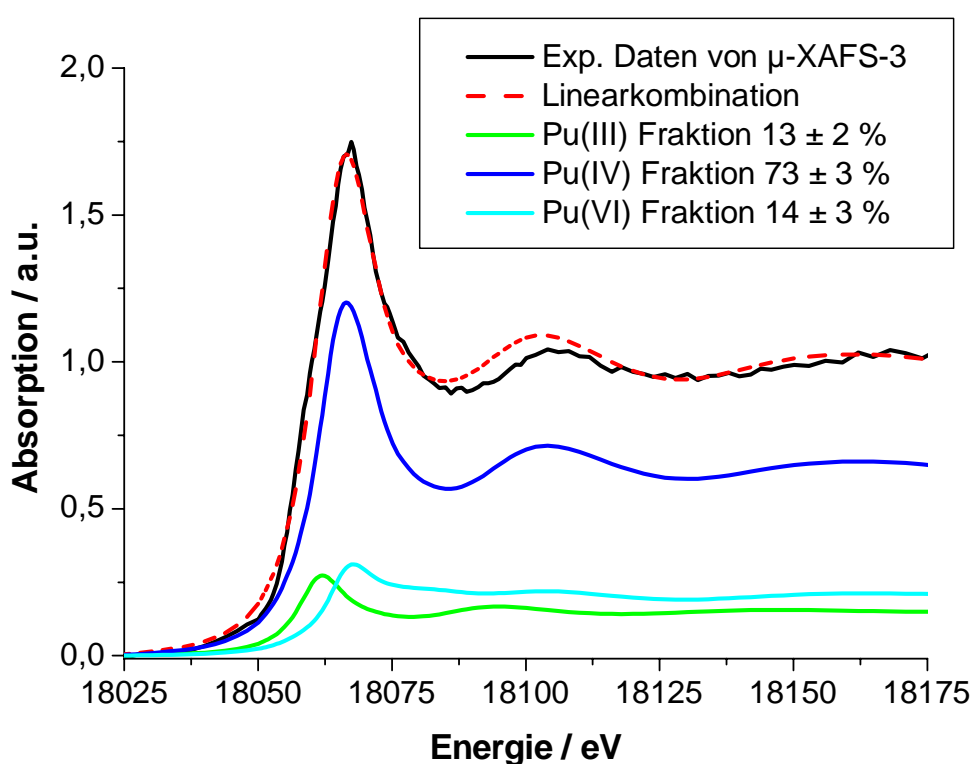


Abbildung 43: Pu L_{III}-Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 42 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-3 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.

Für diese Probe ist eine μ -XRD-Messung sehr wichtig, um den Sorptionsmechanismus von Pu in OPA zu klären. Die μ -XRF-Ergebnisse zeigen keine Korrelation zwischen Pu und OPA-Elementen wie Ca, Mn oder Fe. Al und Si haben einen großen Anteil in der Zusammensetzung von OPA, ohne μ -XRD Untersuchungen lässt sich jedoch keine Aussage treffen, an welchen Mineralphasen von OPA Pu sorbiert.

Die erhaltenen Diffraktogramme erlauben Rückschlüsse, an welchen Mineralphasen des OPA lokalisiert Pu ist. Illit-Reflexe lassen sich sehr gut in den lokalisierten Pu-Bereichen identifizieren (siehe Abbildung 44). Illit enthält in Spuren auch Fe^{2+} und Fe^{3+} , diese Spuren insbesondere Fe^{2+} könnten auch als Reduktionmittel für Pu(V) zu Pu(IV) dienen [Ireland 1983]. Es ist vorstellbar, dass die Reduktion nicht nur an der Mineraloberfläche selbst stattfindet, sondern auch nahe unter Oberfläche. Demnach würde Pu(V) durch gelöstes Fe(II) reduziert werden und könnte so an anderer Stelle sorbieren. Die erfolgten Messungen erlauben jedoch keine sichere Schlussfolgerung, ob eine wirkliche Sorption an der Mineraloberfläche oder eine Präzipitation schwerlöslicher Pu(IV)-Verbindungen erfolgt.

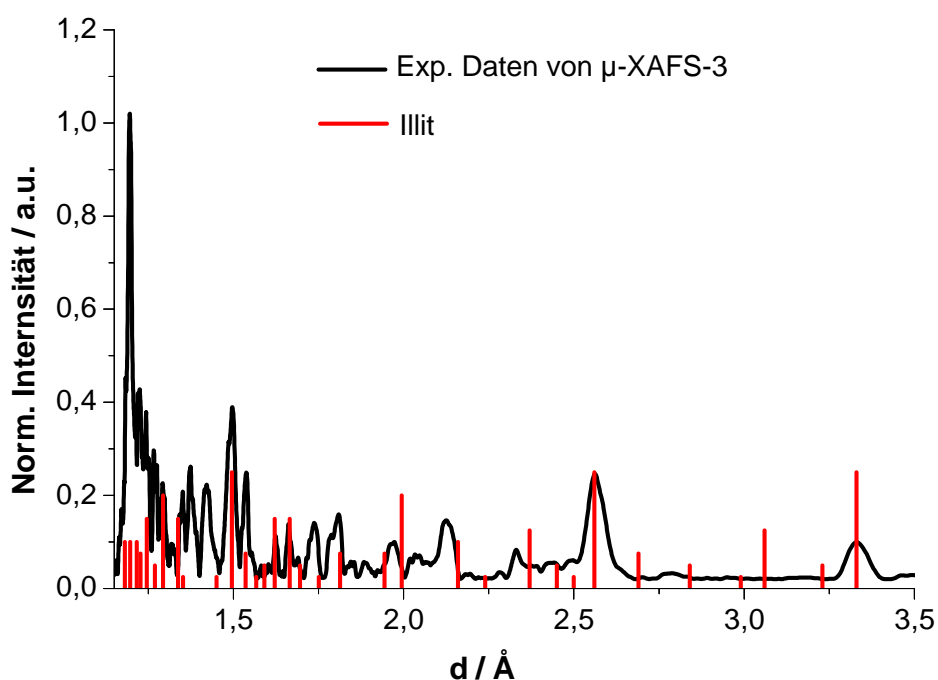


Abbildung 44: Auftragung der normierten Intensität gegen den Abstand d der μ -XRD-Messung des markierten Spots der Probe μ -XAFS-3 in Abbildung 42; ($11 \times 11 \mu\text{m}^2$, Anregungsenergie bei 18070 eV). Referenzdaten entnommen vom „International Centre for Diffraction Data“ (ICDD), theoretische Illit Reflexion: PDF 00-015-0603.

Sorption von Pu(III) an OPA: Probe μ -XAFS-4

Das Ziel dieser Studie war die Untersuchung des Migrationsverhaltens von Pu in OPA unter reduzierenden Bedingungen. Insbesondere sollte hierbei die Wechselwirkung von Pu(III) und OPA sowie der Einfluss von gelöstem Fe(II) auf die Sorption von Pu untersucht werden. Gelöstes Fe(II) kann unter reduzierenden Bedingungen als Korrosionsprodukt der nuklearen Abfallbehälter oder durch Auflösung von Eisen(II)-haltigen, im OPA enthaltenen Mineralien, gebildet werden. Dieses gelöste Fe(II) kann eine wichtige Rolle bei der Sorption und der Migration von Pu in der Umwelt spielen. Die sorbierten Pu-Spezies in OPA wurden mittels μ -XRF, μ -XANES und μ -XRD untersucht.

Die Probe μ -XAFS-4 wurde zuerst mittels μ -XRF analysiert, um die räumliche Verteilung von Pu und anderen Elementen im OPA zu erhalten. In Abbildung 45 sind die Elementverteilungen für Ca, Mn, Fe und Pu auf einem $20 \times 10 \mu\text{m}$ Ausschnitt der Probe μ -XAFS-4 bei einer Energie der Röntgenstrahlung oberhalb der Pu L_{III} -Kante von 18300 eV gezeigt. Ein ausgewählter Pu-Spot wurde mit einer Schrittweite von $1 \mu\text{m}$ abgerastert. Fast alle Proben zeigten gute Signalintensitäten.

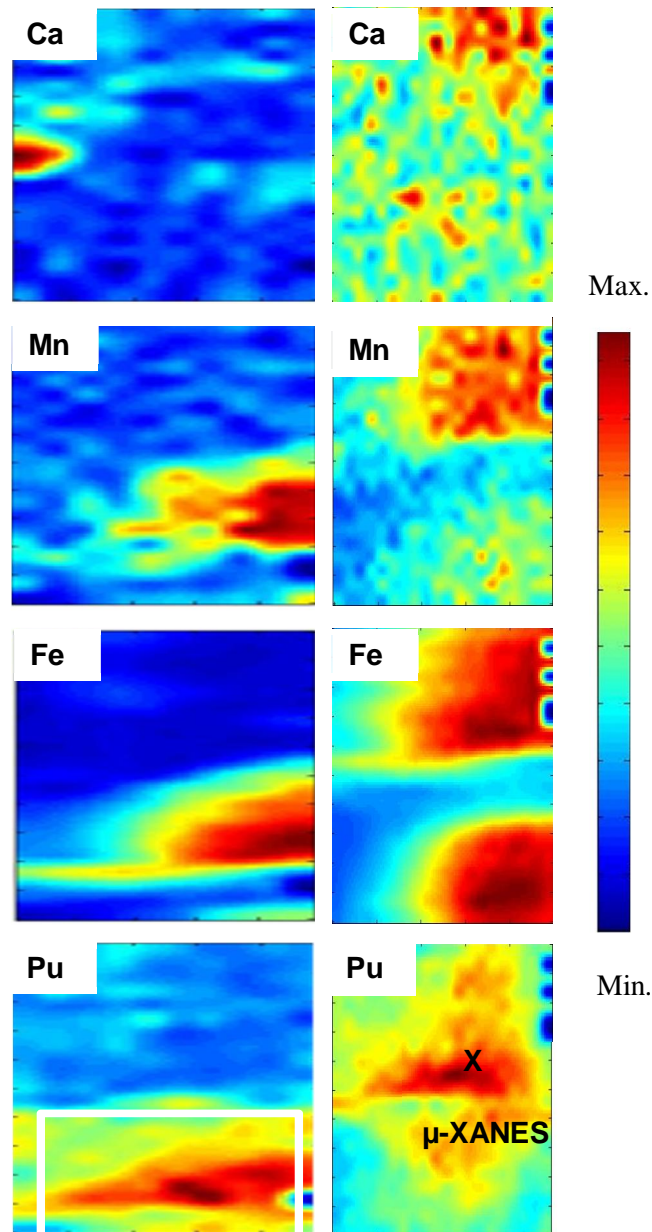
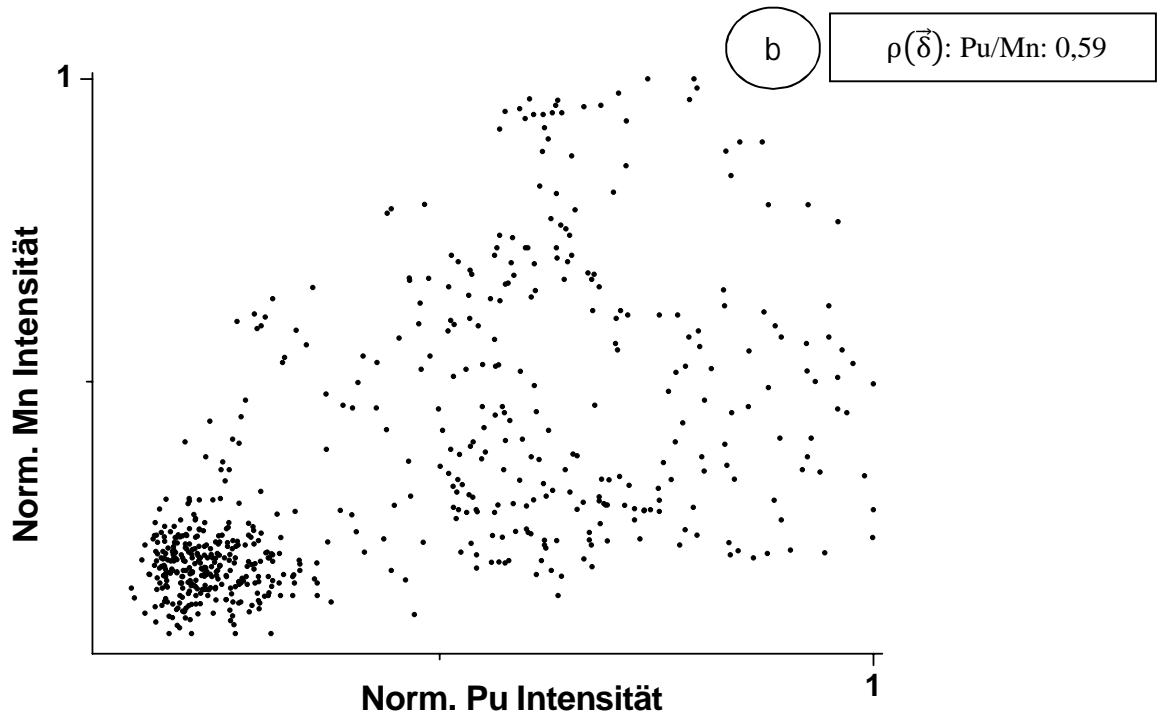
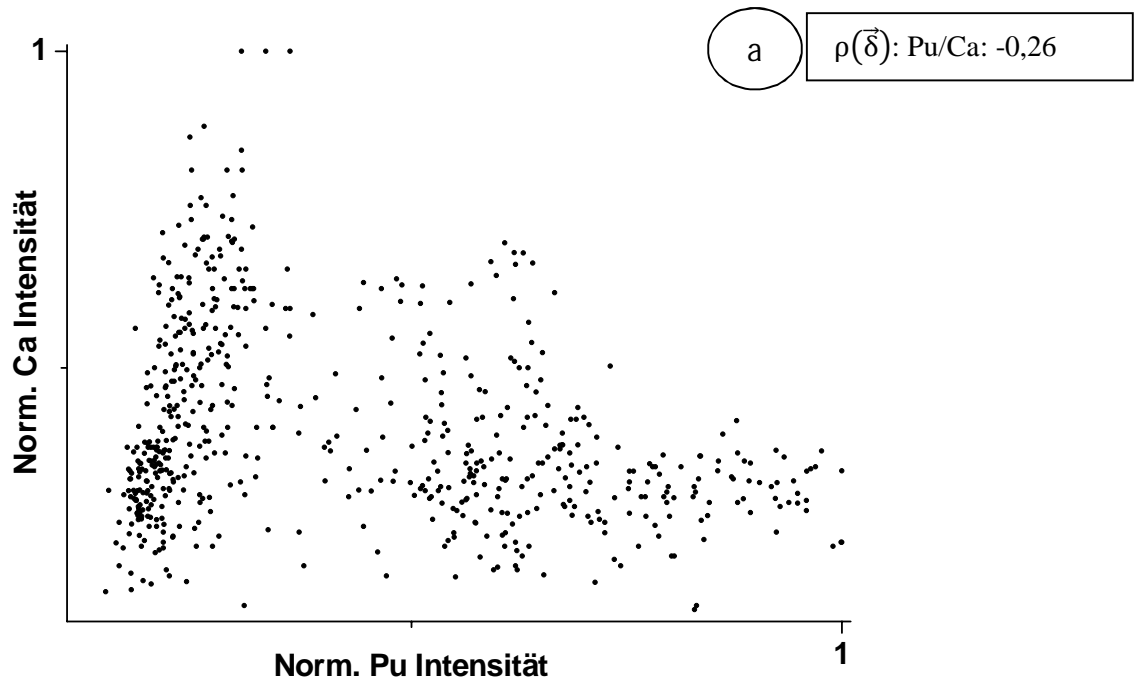


Abbildung 45: μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu auf der Probe μ -XAFS-4; $E = 18300$ eV; Links: Übersichtsmapping $20 \times 10 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $1 \mu\text{m}$); Rechts: $10 \times 10 \mu\text{m}$ Ausschnitt aus Übersichtsmapping (Schrittweite: $0,5 \mu\text{m}$, $E = 18300$ eV); Das schwarze X im unteren rechten Pu-Mapping zeigt den Messpunkt für μ XANES.

Mit Hilfe des Programmes XY display wurden die Scatter-Plots für Pu/Ca, Pu/Mn und Pu/Fe in den beiden μ -XRF-Mappings aus Abbildung 45 erstellt (siehe Abbildung 46). Im Vergleich zur Korrelation mit jedem anderen Matrixelement von OPA korreliert Pu am besten mit Fe (Pu/Fe $\rho(\delta) = 0,75$) (Abbildung 46 c). Letzteres ist sowohl in Fe(II)-Mineralien als auch als Spurenelement in anderen Mineralien von OPA auffindbar.



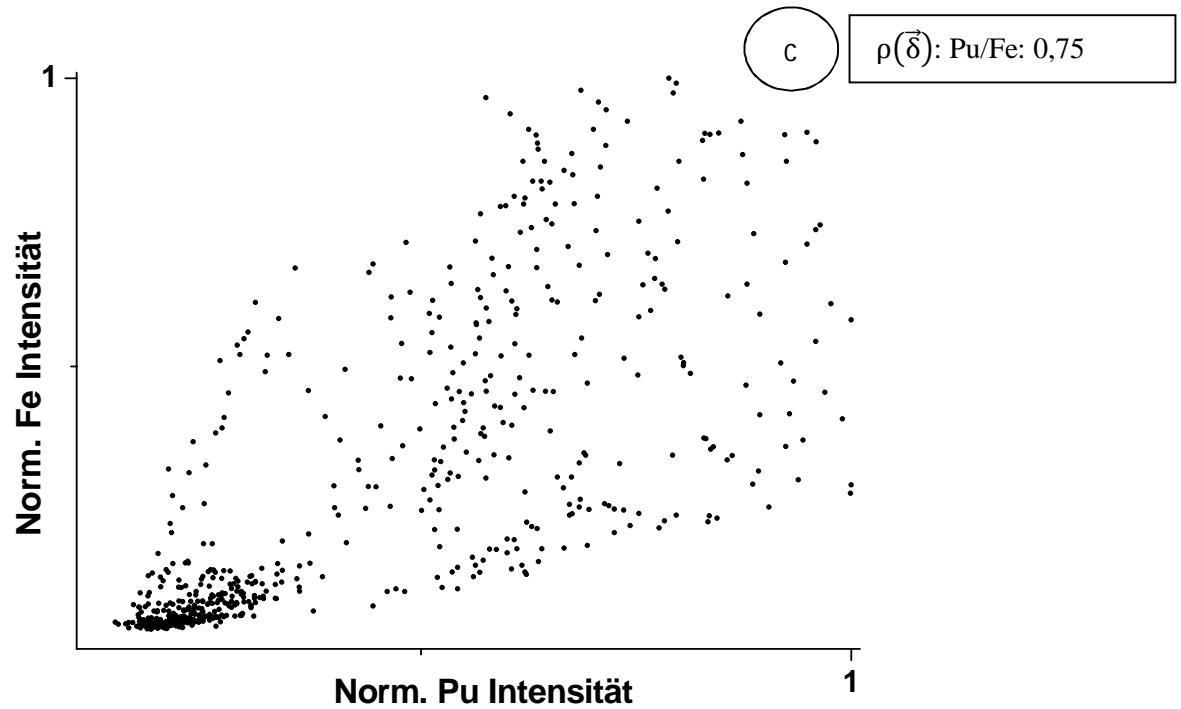


Abbildung 46: Scatter-Plot für Pu/Ca, Pu/Mn, Pu/Fe unter Verwendung der Daten des μ -XRF-Übersichtsmappings der Probe μ -XAFS-4 in Abbildung 45.

Es wurden Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektren an ausgewählten Pu-Spot gesammelt. In Abbildung 47 wurde die Oxidationsstufe des Pu in der Probe μ -XAFS-4 aus den Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektren durch LKFA analysiert. Die LKFA zeigte, dass in der Probe μ -XAFS-4 ca. 85 % Pu(IV) und 15 % Pu(III) vorliegt. Das bedeutet, Pu(III) wurde zu trotz Anwesenheit von $5 \mu\text{M Fe}^{2+}$ während der Kontaktzeit zu Pu(IV) oxidiert. Der gemessene E_h -Wert von -200 mV deutet darauf hin, dass Pu(IV) in der Lösung vorliegen könnte (siehe Abbildung 4).

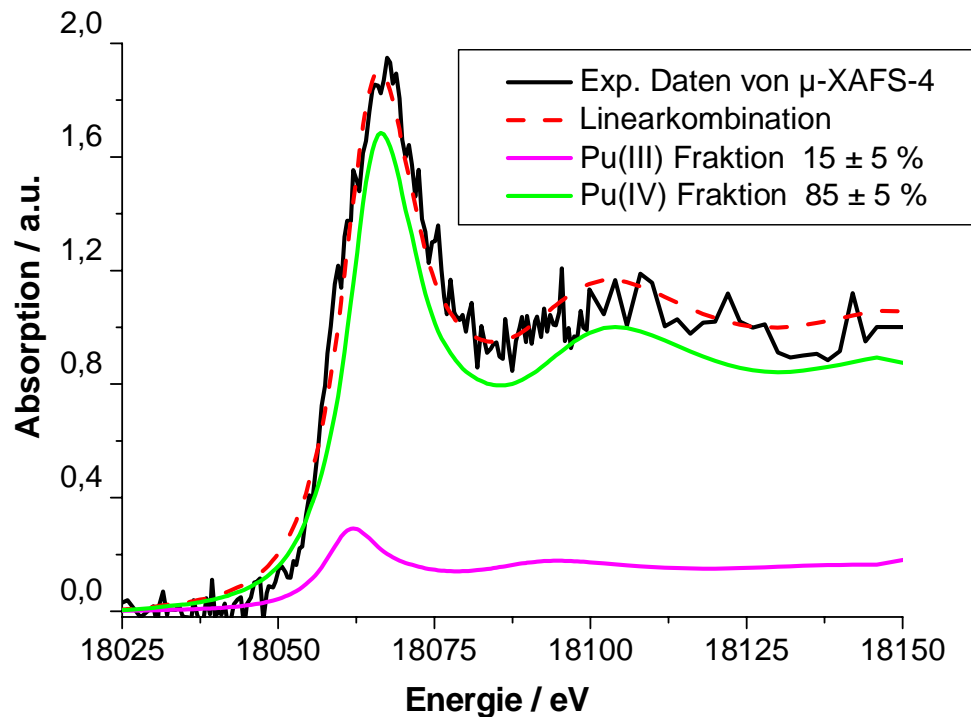


Abbildung 47: Pu L_{III}-Kante μ-XANES-Spektrum des in Abbildung 45 markierten Pu-Spots der Probe μ-XAFS-4 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.

Das Pu L_{III}-XANES-Spektrum weist starkes Rauschen auf, was eventuell am experimentellen Aufbau (Abstand zwischen Detektor und Probe) liegt. Da im μ-XRF-Mapping höhere Plutoniumintensitäten zu sehen waren, können die niedrigen Intensitäten im μ-XANES-Spektrum nicht in einer zu niedrigen Pu-Beladung begründet sein. LKFA-Ergebnisse zeigen, dass in der Probe μ-XAFS-4 nach dem Sorptionsprozess 85% des Pu(III) zu Pu(IV) oxidiert wurde. In dieser Probe wurde auch nachgewiesen, dass die Zugabe von 5×10^{-3} M Fe(II) zum Porenwasser Pu(III) nicht stabilisiert.

μ-XRD-Messungen zeigten (siehe Abbildung 48), dass Pu auf den Fe(II)-haltigen Mineralien Pyrit und Siderit lokalisiert ist. Folglich wird Pu an den in OPA befindlichen Mineralphasen Pyrit und Siderit sorbieren.

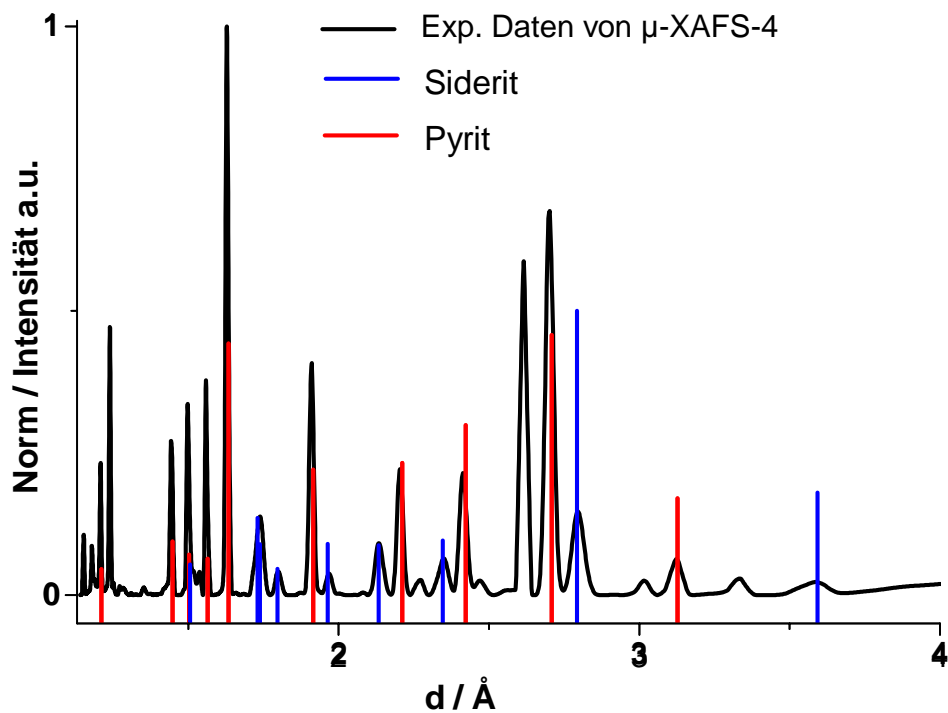


Abbildung 48: Normierte Intensität gegen den Abstand d der μ -XRD-Messung im Bereich der Probe μ -XAFS-4 aus Abbildung 45; ($10 \times 10 \mu\text{m}$, Anregungsenergie bei 18300 eV). Referenzdaten aus dem International Centre for Diffraction Data (ICDD), theoretische Siderit Reflexion: PDF 01-083-1764 und Pyrite Reflexion: PDF 03-065-1211.

Sorption von Pu(III) an OPA: Probe μ -XAFS-5

Im Unterschied zu Probe μ -XAFS-4 (siehe Tabelle 19) wurde die Probe μ -XAFS-5 ohne die Zugabe von FeCl_2 präpariert. Abbildung 49 zeigt ein $500 \times 500 \mu\text{m}$ μ -XRF Mapping für die Elemente Ca, Mn, Fe und Pu bei einer Anregungsenergie von 18300 eV oberhalb der Pu L_{III} -Kante mit Schrittweite $5 \times 5 \mu\text{m}$. Für Fe wurden hohe und heterogene Anreicherungen in Form einer Linie gesehen. Der in der oberen Ecke weiß markierte Bereich wurde nun nochmals feiner aufgelöst ($25 \times 50 \mu\text{m}$) und wird gemeinsam mit den zugehörigen Elementen in Abbildung 49 gezeigt. In diesem Bereich waren die Mn- und Fe- Intensitäten sehr gering. Pu hat in diesem Bereich mit einem OPA Element kaum korreliert. In diesem Bereich wurde auch eine μ -XRD Messung durchgeführt, aber die Intensität der Röntgenbeugungs-Messungen war sehr niedrig, weshalb keine μ -XRD Daten guter Qualität gesammelt werden konnten.

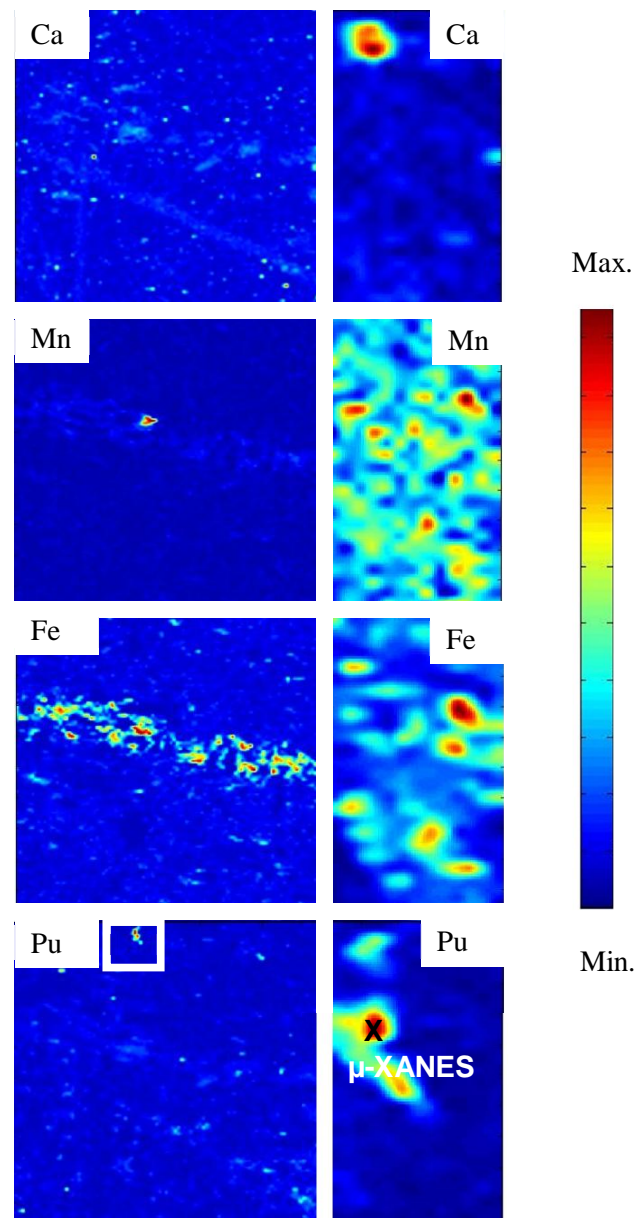


Abbildung 49: μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu auf der Probe μ -XAFS-5; $E = 18300$ eV; Links: Übersichtsmapping $500 \times 500 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $2 \mu\text{m}$); Rechts: $25 \times 50 \mu\text{m}$ Ausschnitt aus dem Übersichtsmapping (Schrittweite: $2 \mu\text{m}$, $E = 18300$ eV); Das schwarze X im unteren rechten Pu-Mapping zeigt den Messpunkt für μ -XANES.

In dem genannten Bereich wurde ein Pu-Spot mittels Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 50 sind die Oxidationsstufen des Pu der Probe μ -XAFS-5 aus den Pu L_{III} -Kante μ -XANES Spektren durch Anpassung der Daten mit einer LKFA von Pu(III), Pu(IV) und Pu(V) Referenzspektren zusammengestellt. Die LKFA zeigte, dass die Probe μ -XAFS-5 ca. 60 % Pu(IV) und 40 % Pu(III) enthält. Das bedeutet, dass Pu(III) zu Pu(IV) oxidiert wird. Diese Proben wurden unter Ar-Atmosphäre vorbereitet und zur SLS unter Ar-Atmosphäre transportiert. Allerdings wurden

die μ -XANES, μ -XRF und μ -XRD Messungen unter Raumluft durchgeführt, wodurch der Kontakt mit Sauerstoff die Oxidation von Pu(III) zu Pu(IV) bewirkt haben kann.

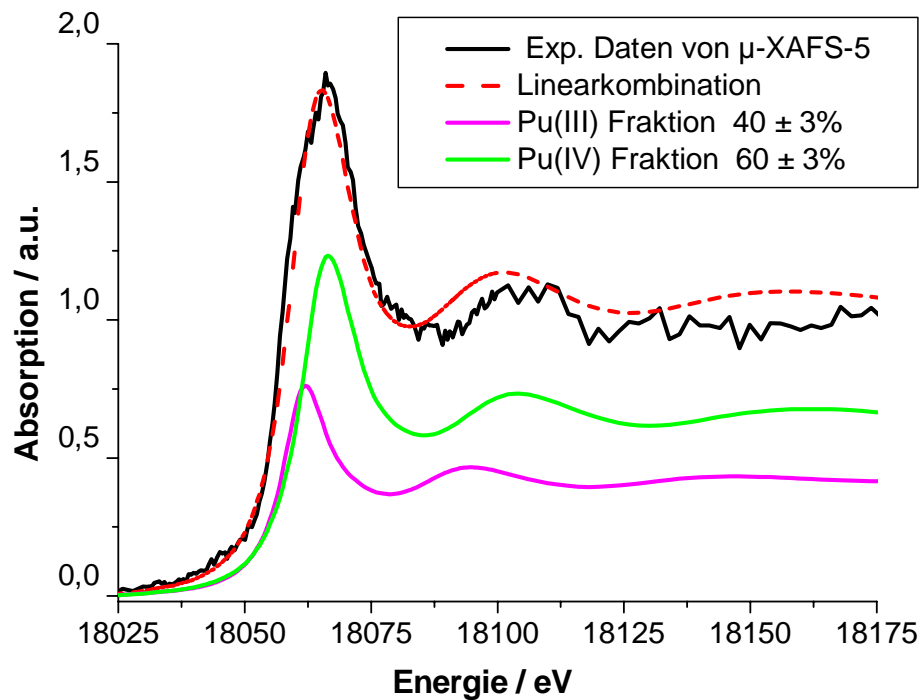


Abbildung 50: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 49 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-5 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.

Im Falle dieser Probe wurde nur ein kleiner Bereich des Pu-Spots gefunden und untersucht. Dieser kleine Bereich reichte jedoch nicht für die Erklärung der gesamten Speziation aus. Allerdings ist nicht festzustellen, welcher Mechanismus diese Oxidation verursacht. Anwendung eines Scatter-Plot erscheint als wenig sinnvoll, da das Pu durch seine heterogene Verteilung auf den kleinen Bereich der Probe verteilt ist und keine ausreichende Statistik für die zu erklärende Korrelation zwischen Pu und anderen OPA Elementen vorliegt.

4.2.2.3. Speziation von Plutonium bei der Diffusion in Opalinuston

OPA hat eine sehr niedrige hydraulische Leitfähigkeit und ist relativ wasserundurchlässig [Nagra, 2002]. Daher wird die Diffusion als Hauptprozess für den Transport von Radionukliden in einem Endlager mit Ton als Wirtsgestein betrachtet. Diffusionsexperimente sind deshalb für die Sicherheitsbetrachtungen eines Endlagers eine noch repräsentativere Methode als Sorptionsexperimente. Durch das in dieser Doktorarbeit durchgeführte Diffusionsexperiment konnte die Migration von Plutonium aus einem Endlager in die Umwelt simuliert werden. Daher kommt diesem Versuch bzw. dieser Methode zwar eine hohe Relevanz zu, jedoch ist dementsprechend die

Probenpräparation im Vergleich zu Batch-Experimenten anspruchsvoller und mit höherem Aufwand verbunden. Eine nähere Beschreibung des Diffusionsexperimentes befindet sich in Kapitel 3.3.2.

Diffusion von Pu(VI) in OPA: Probe μ -XAFS-6

Die Diffusionsexperimente wurden unter aeroben Bedingungen mit 20 μ M Pu(VI) mit einem Monat Kontaktzeit in der Diffusionszelle Typ-A durchgeführt. Der Aufbau und der experimentelle Vorgang glichen denen der Experimente, die während der Diffusion von Wu et al. durchgeführt wurden [Wu 2009]. Erstens wurde HTO verwendet, um den OPA-Bohrkern zu charakterisieren und seine Durchlässigkeit (ϵ) sowie den Koeffizienten von Wasser (D_e) zu bestimmen. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 20 zu sehen. Der ermittelte Wert D_e stimmt mit dem in der Literatur zu findenden überein, die Durchlässigkeit des OPA-Bohrkerns ist leicht erhöht im Vergleich zu denen in [Van Loon 2003].

Tabelle 20: Diffusionsparameter für HTO in OPA durch Diffusion.

	In dieser Arbeit	Ref: Van Loon 2003
D_e (m²/s)	$2,08 \times 10^{-11} \pm 1,45 \times 10^{-12}$	$1,50 \times 10^{-11} \pm 1,00 \times 10^{-12}$
ϵ	$0,23 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,01$

Abbildung 51 zeigt die Verteilung der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu eines Übersichtsmappings dieser Probe mittels μ -XRF. Diese Elemente zeigten ein gutes Fluoreszenzsignal und weisen eine heterogene Verteilung auf. Beim Vergleich der einzelnen Bilder fällt auf, dass die Fe-Intensität im Vergleich zu Pu, Mn und Ca relativ hoch ist. Ein Grund könnte hierfür sein, dass sich der Edelstahlfilter, der in der Diffusionszelle (Typ-A) verwendet wurde, geringfügig aufgelöst hat und zu einem zusätzlichen Eintrag in das Probensystem geführt hat.

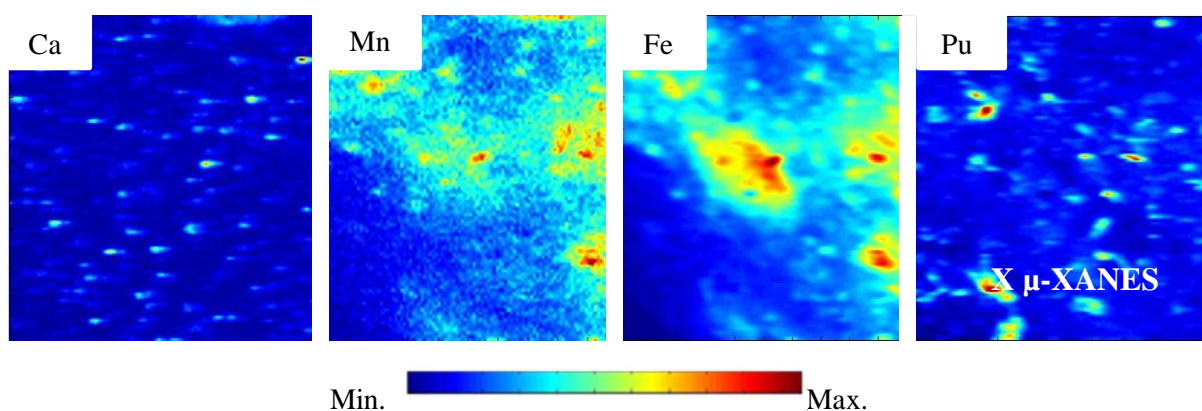


Abbildung 51: μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu der Probe μ -XAFS-6; $E = 18070$ eV; Übersichtsmapping $200 \times 200 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $2 \mu\text{m}$); Das weiße Kreuz in der Abbildung rechts zeigt den Ort der aufgenommenen μ -XANES-Messungen.

Auch für diese Diffusionsprobe wurden Spots mit höherer Pu-Intensität mittels Pu L_{III} -Kante μ -XANES analysiert. Das Ergebnis der Messung der in Abbildung 51 markierten Stelle ist in Abbildung 52 gezeigt. Anhand von Referenzspektren konnte Pu(IV) mit 51 ± 3 % als die dominierende Oxidationsstufe bestimmt werden. Mit 41 ± 7 % steht bei dieser Probe, wie auch schon bei den beiden vorherigen, an zweiter Stelle Pu(VI). Die Werte beider Pu-Spezies liegen sehr dicht bei denen der LKFA der Probe. Hier erfolgte jedoch noch eine weitere Anpassung für einen möglicherweise ebenfalls vorhandenen Anteil von Pu(V) mit 8 ± 6 %. Eine Untersuchung mittels μ -XRD konnte aufgrund der für diese Messmethode zu großen Probendicke nicht durchgeführt werden.

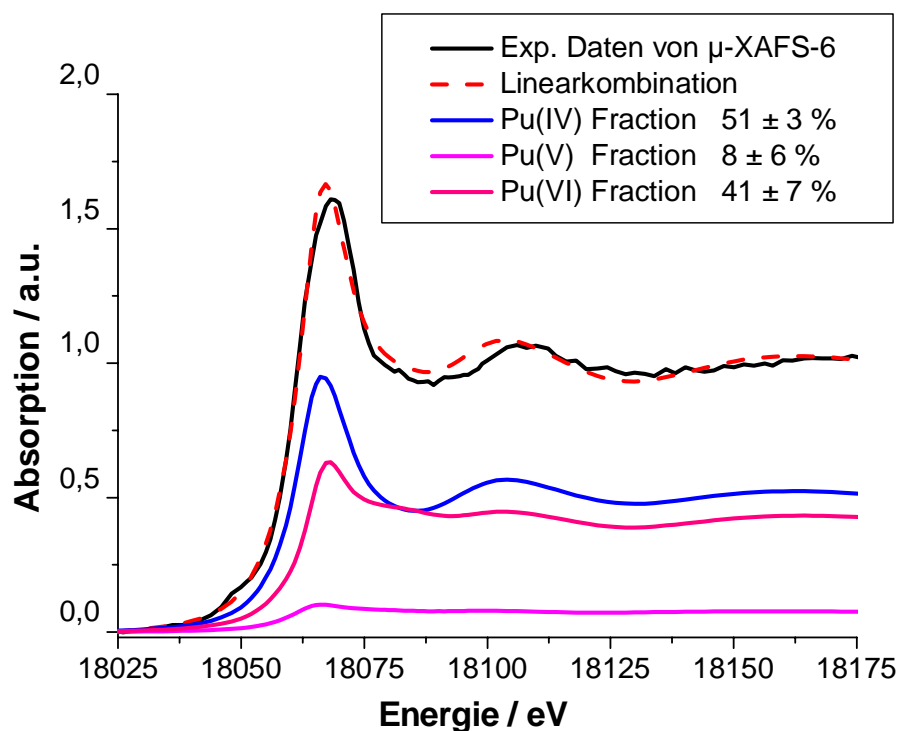


Abbildung 52: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 51 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-6 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.

Diffusion von Pu(V) in OPA: Probe μ -XAFS-7

Es wurden zwei Diffusionsproben vorbereitet. Bei der einen handelt es sich um die Kontaktfläche zwischen Pu und dem OPA-Bohrkern. Die andere Probe ist ein Diffusionsprofil entlang des Diffusionswegs des Pu. Die Diffusionsexperimente wurden unter aeroben Bedingungen mit $20 \mu\text{M}$ Pu(V) mit etwa einem Monat (26 Tage) Kontaktzeit in der Diffusionszelle Typ-B durchgeführt. Nach Ablauf der Kontaktzeit wurde die Diffusionszelle geöffnet und, wie in Abschnitt 3.2.2 besprochen, die Proben μ -XAFS-7 und μ -XAFS-8 vorbereitet. Eine Zusammenfassung der hergestellten Proben ist in Tabelle 19 zu sehen. Bevor mit den μ -XAS Untersuchungen an der μ -XAS Beamline begonnen

wurde, wurden von den Proben μ -XAFS-7 und μ -XAFS-8 mittels eines Mikroskops unterschiedliche Bildaufnahmen gemacht. In diesen Proben kann man die Heterogenität auch sehr gut ohne μ -XRF sehen (siehe Abbildung 53).

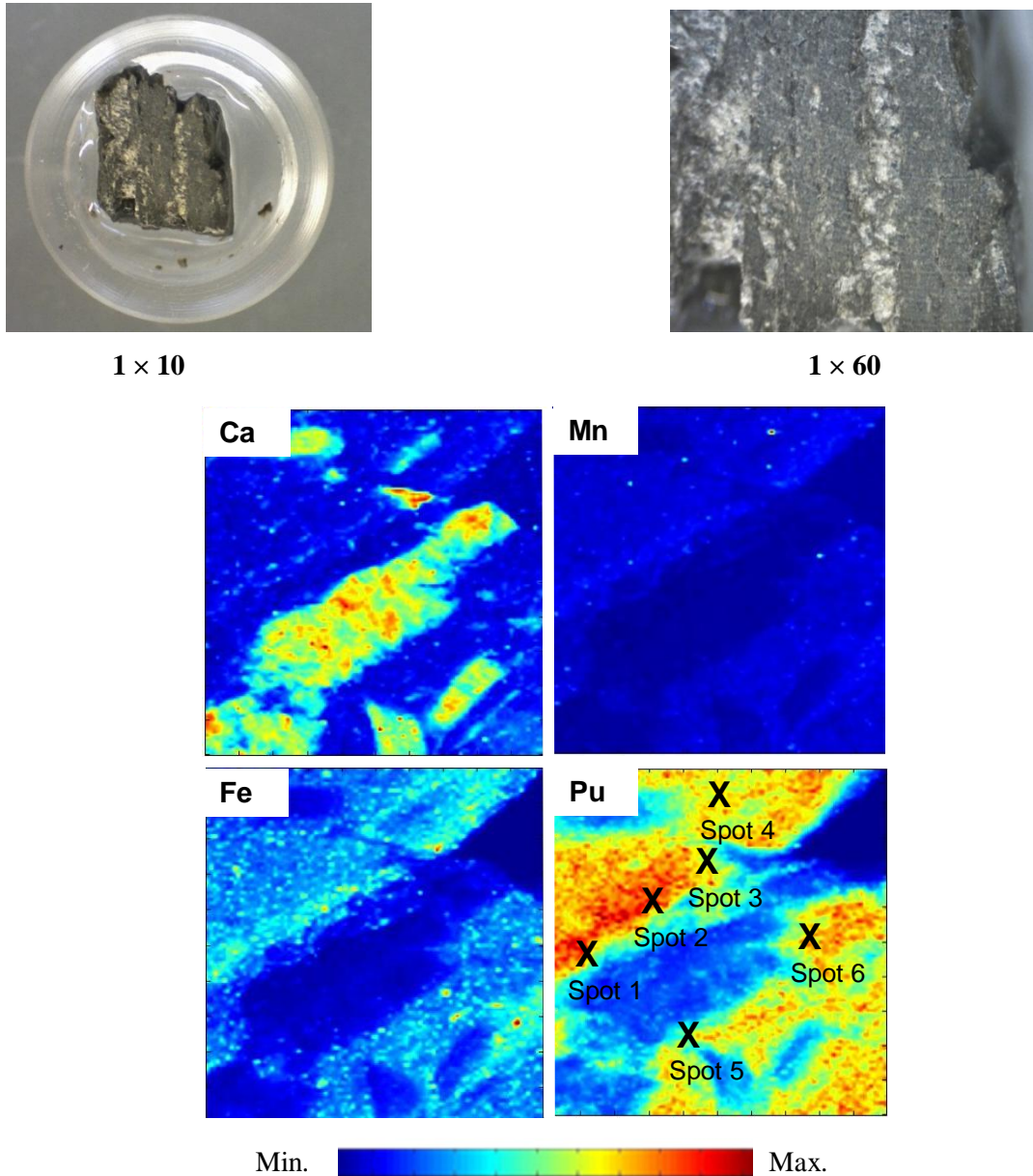


Abbildung 53: Obenstehende Bilder: Mikroskopische Aufnahmen für die Probe μ -XAFS-7, 1:10 und 1:60 vergrößert. Untenstehende μ -XRF-Mappings von Ca, Mn, Fe, und Pu: 1 \times 1 mm, Schrittweite: 10 μ m, Anregungsenergie bei 18067 eV. An den markierten Punkten (schwarzes X) wurden Pu L_{III} -Kante μ -XANES Spektren gemessen.

Die Untersuchungen wurden mit der Probe μ -XAFS-7 (Kontaktfläche) begonnen. Abbildung 53 zeigt die μ -XRF-Mappings der Elemente Ca, Mn, Fe, und Pu, die bei einer Anregungsenergie oberhalb der Pu L_{III} -Kante um 18067 eV aufgenommen wurde. Zusätzlich zeigt die Abbildung die mikroskopischen Aufnahmen der Probe μ -XAFS-7 im Vergleich mit Vergrößerungen von 1:10 und 1:60. In den

mikroskopischen Aufnahmen sind unterschiedliche weiße Linien zu erkennen. Diese Linien konnten mittels μ -XRF-Messungen sehr gut als Calcium identifiziert werden. Die Vermutung ist, dass dieses Calcium von dem Mineral Calcit stammt, welches mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ in OPA zu $13 \pm 8\%$ vertreten ist. Wenn man die Verteilungen von Ca und Pu im μ -XRF-Mapping vergleicht, zeigt sich, dass Pu keine Affinität zu Ca hat. In Bereichen höherer Fe-Anreicherung ist auch eine Pu-Anreicherung zu sehen. In diesem Fall stellt sich die Frage, ob zwischen Pu(V) und Fe(II) eine Redoxreaktion stattfindet. Zu diesem Zweck wurden in unterschiedlichen Regionen μ -XANES Messungen an der Pu L_{III} -Kante durchgeführt. Abbildung 54 zeigt die normierten Pu L_{III} -XANES Spektren. Diese Spektren stammen aus Messungen der in Abbildung 53 markierten Pu-Spots.

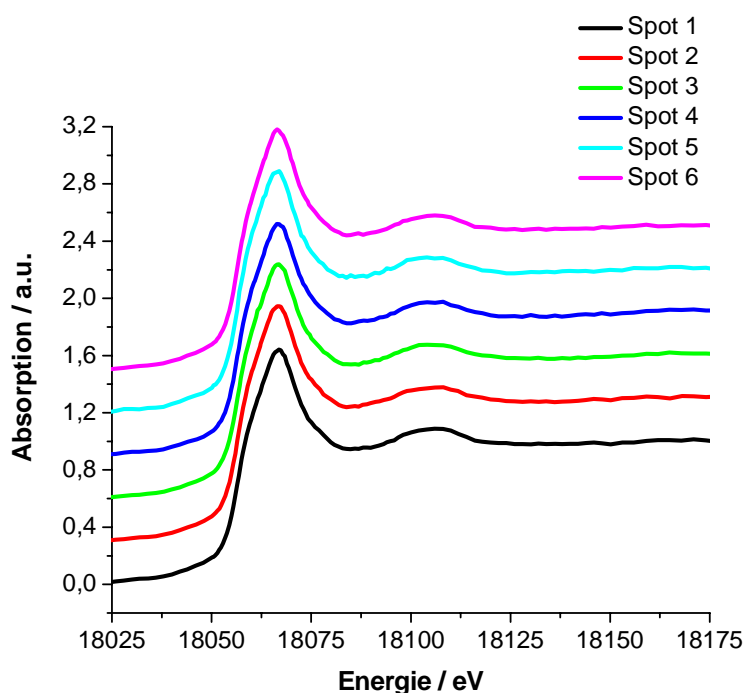


Abbildung 54: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektren der markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-7 aus Abbildung 35.

Die experimentellen Spektren sind mit LKFA analysiert worden. Das erhaltene Spektrum wurde mit Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) Referenzspektren verglichen, um die prozentualen Anteile der einzelnen Oxidationsstufen zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 dargestellt. Es ist zu sehen, dass auf der Kontaktfläche der Diffusionsprobe Pu(V) teilweise bis zu ca. 80% zu Pu(III) und Pu(IV) reduziert wurde. Auf der Oberfläche wurde Pu(IV) als dominante Oxidationsstufe von Pu gefunden. Abbildung 55 zeigt das Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 53 markierten Spots 1. Die Anteile aller Oxidationsstufen verteilen sich nach der Sorption zu: Pu(IV) $50 \pm 3\%$, Pu(III) $30 \pm 2\%$, und Pu(V) $20 \pm 2\%$.

Tabelle 21: Mittels LKFA bestimmte Anteile an Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) an der Kontaktfläche der Diffusionsprobe μ -XAFS-7.

Spot	Pu(III)	Pu(IV)	Pu(V)	Pu(VI)
1	30 ± 2	50 ± 3	20 ± 2	0
2	30 ± 2	57 ± 3	13 ± 2	0
3	29 ± 2	55 ± 3	16 ± 2	0
4	28 ± 2	52 ± 3	20 ± 2	0
5	21 ± 2	65 ± 3	14 ± 2	0
6	34 ± 2	52 ± 3	14 ± 2	0

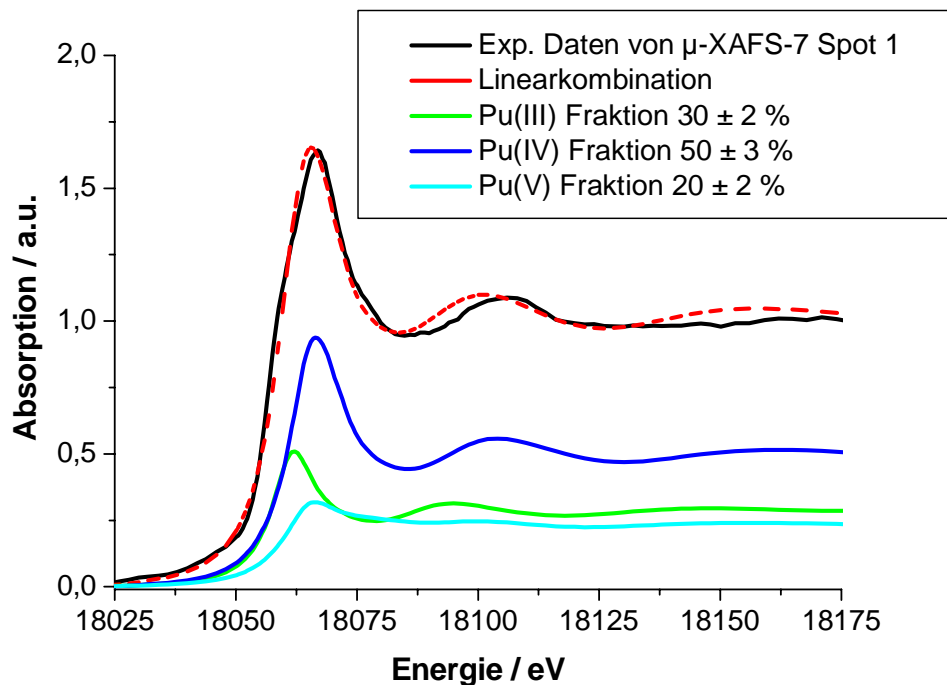


Abbildung 55: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 53 markierten Pu-Spots 1 der Probe μ -XAFS-7, zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.

Diffusion von Pu(V) in OPA: Probe μ -XAFS-8

Nach dem Diffusionsprozess wurde ein Stück des OPA-Bohrkerns als Probe μ -XAFS-8 entnommen und analog zur Kontaktflächen-Probe μ -XAFS-7 untersucht. Die Orientierung des Tonzylinders in der Diffusionszelle war so gewählt, dass die Diffusion entlang der Mineralschichtung des OPA erfolgt. μ -XRF-Mappings und mikroskopische Aufnahmen der Probe μ -XAFS-8 sind in Abbildung 56 dargestellt. Zunächst ist das Pu gleichmäßig in den OPA innerhalb von 26 Tagen bis 350 μ m diffundiert. Der Diffusionsweg des Pu im OPA kann man sehr gut in einem μ -XRF-Mapping sehen.

In der rechten oberen Ecke des Pu Mappings befindet sich eine kreisrunde Stelle mit verringerter Pu-Intensität. Vergleicht man diesen Spot mit den Mappings der anderen Elemente, zeigt sich im gleichen Bereich ein Fe-Spot. Die Umgebung des Fe-Spots zeigt eine Pu Anreicherung. Dieser Fe-Spot könnte von den Fe(II)-Mineralien Siderit oder Pyrit stammen.

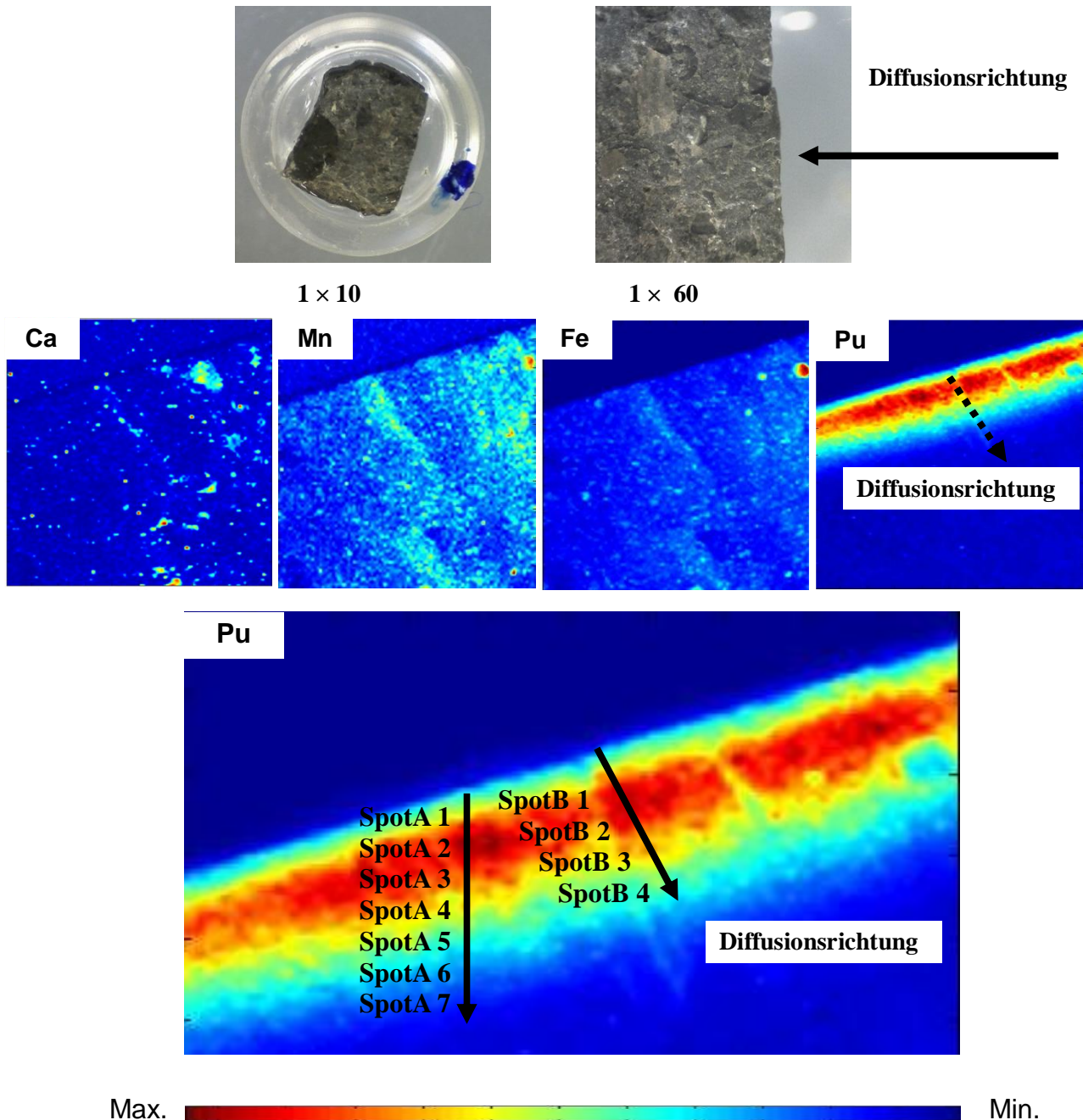


Abbildung 56: Obenstehende Bilder: Mikroskopische Aufnahmen der Probe μ -XAFS-8, 1:10 und 1:60 vergrößert. Untenstehende μ -XRF-Mappings von Ca, Mn, Fe, und Pu: 1×1 mm, Schrittweite: $10 \mu\text{m}$, Anregungsenergie bei 18067 eV . An den markierten Punkten wurden Pu L_{III} Kante μ -XANES-Spektren gemessen.

Die Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Messungen wurden in Richtung der Kontaktfläche bis zum Ende des Diffusionsprozesses des Pu im OPA in 50 μm Schrittabständen durchgeführt. Die gemessenen Spektren wurden mit Pu(III)/(IV)/(V)- und (VI)-Referenzspektren gefittet, um die Änderung der prozentualen Anteile der Oxidationsstufen des Pu über den Diffusionsweg zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst. In den ersten Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Messungen auf Spot A-1 wurden $27 \pm 2\%$ Pu(III), $43 \pm 2\%$ Pu(IV) und $30 \pm 2\%$ Pu(V) gefunden. Für jede Messung in Richtung von der Kontaktfläche bis zum Ende des Diffusionsweges (von Spot A-1 bis Spot A-7 siehe Abbildung 56) nimmt der Pu(IV) Anteil zu (siehe Tabelle 22). Gleichzeitig nimmt der Pu(V) Anteil immer mehr ab. Das heißt Pu(V) wird im OPA zu Pu(IV) und Pu(III) reduziert. Ab Spot A-6 wurde kein Pu(V) mehr gefunden und auf Spot A-7 erreicht der Pu(IV) Anteil sein Maximum. In der gesamten Messserie wurde kein Pu(VI) gefunden.

Tabelle 22: Mittels LKFA bestimmte Anteile an Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) in der Diffusionsprofil μ -XAFS-8.

Spot A	Pu(III)	Pu(IV)	Pu(V)	Pu(VI)	Diffusion in μm
1	27 ± 2	43 ± 2	30 ± 2	0	0
2	22 ± 2	47 ± 3	31 ± 3	0	50
3	24 ± 2	48 ± 3	28 ± 3	0	100
4	22 ± 2	53 ± 3	25 ± 3	0	150
5	25 ± 2	66 ± 3	9 ± 4	0	200
6	32 ± 3	68 ± 4	0	0	250
7	30 ± 3	70 ± 5	0	0	300

Die Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Ergebnisse zeigen, dass je tiefer Pu eindringt, desto reduzierendere Bedingungen herrschen im OPA vor. Zwischen Spot A-1 und Spot A-7 (siehe Abbildung 56) beträgt der Abstand ca. 300 μm . Innerhalb von 300 μm wurden große Änderungen der Oxidationsstufe festgestellt.

Abbildung 57 zeigt die normierten Pu L_{III} -Kante μ -XANES Spektren auf Spot A-1 und Spot A-6 in der Abbildung 56. Auf Spot A-7 war die Pu Konzentration am niedrigsten, was das starke Rauschen im Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum erzeugt.

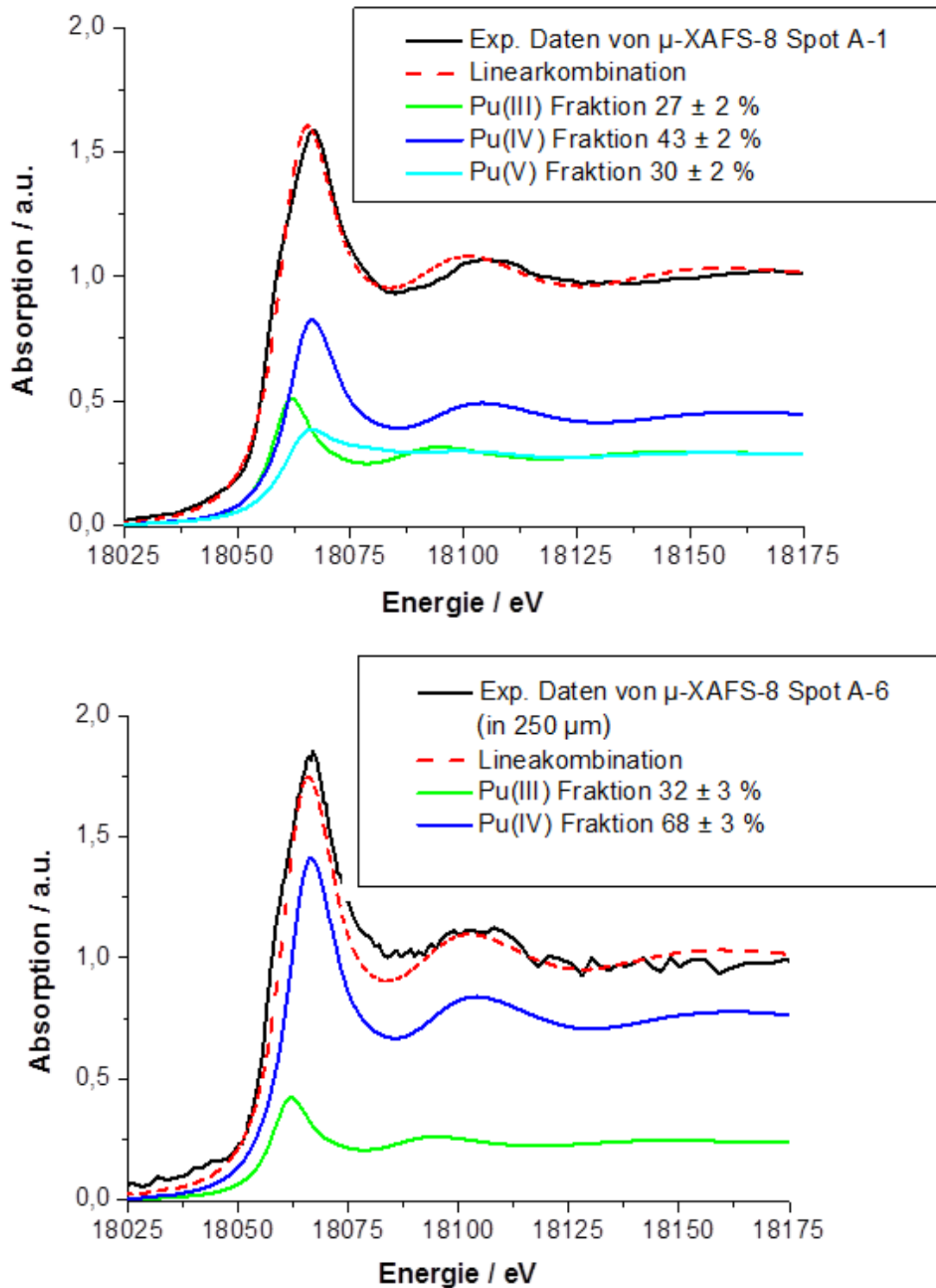


Abbildung 57: Pu L_{III}-Kante μ -XANES-Spektrum der in Abbildung 56 markierten Pu-Spots (A-1 und A-6) der Probe μ -XAFS-8 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.

Nach den ersten Pu L_{III}-Kante μ -XANES-Untersuchungen im Bereich von Spot A, wurde im Bereich B, der sich von Spot B-1 bis Spot B-4 im Diffusionsweg des Pu im OPA befindet, ebenfalls Pu L_{III}-Kante μ -XANES-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 58). Abbildung 59 zeigt im Diffusionsplot, dass die Pu-Konzentration im OPA abhängig vom Diffusionsweg ist. Tabelle 23 zeigt die LKFA Ergebnisse der Pu L_{III}-Kante μ -XANES-Messungen. Diese Messreihe zeigte ähnliche Ergebnisse wie die von Spot A1 bis Spot A-7; der Anteil von Pu(V) im OPA nimmt bei gleichzeitiger Zunahme des Pu(IV)-Anteils ab. Diese Pu L_{III}-Kante μ -XANES-Messungen an Spot B wurden nur bis 200 μ m durchgeführt. Bei 200 μ m sind die prozentualen Anteile der Oxidationsstufen in Spot A-5 und Spot B-4 sehr ähnlich.

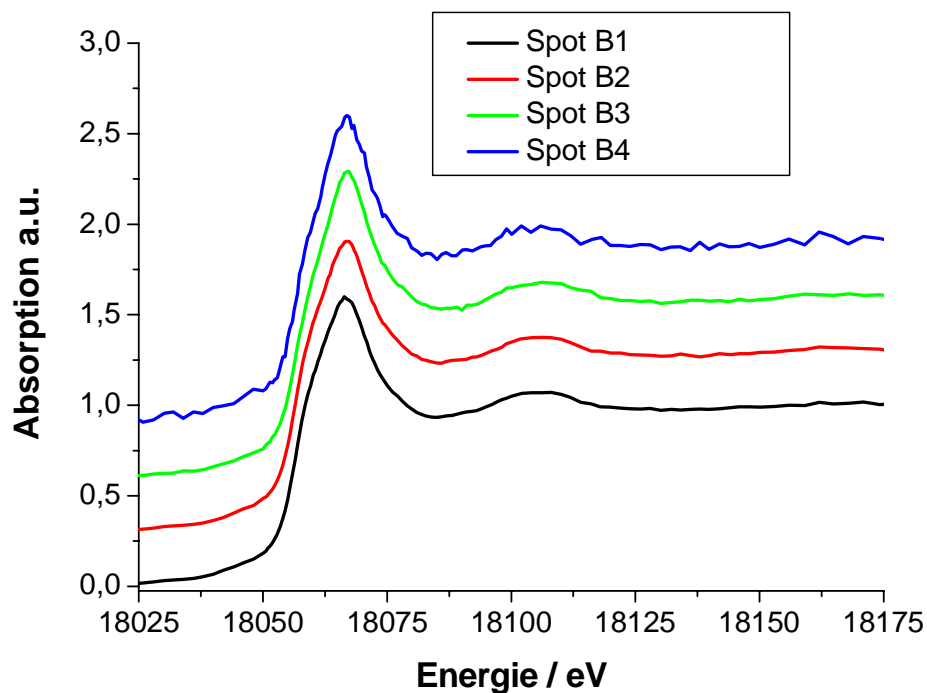


Abbildung 58: Pu L_{III}-Kante μ -XANES-Spektren von den in Abbildung 56 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-8.

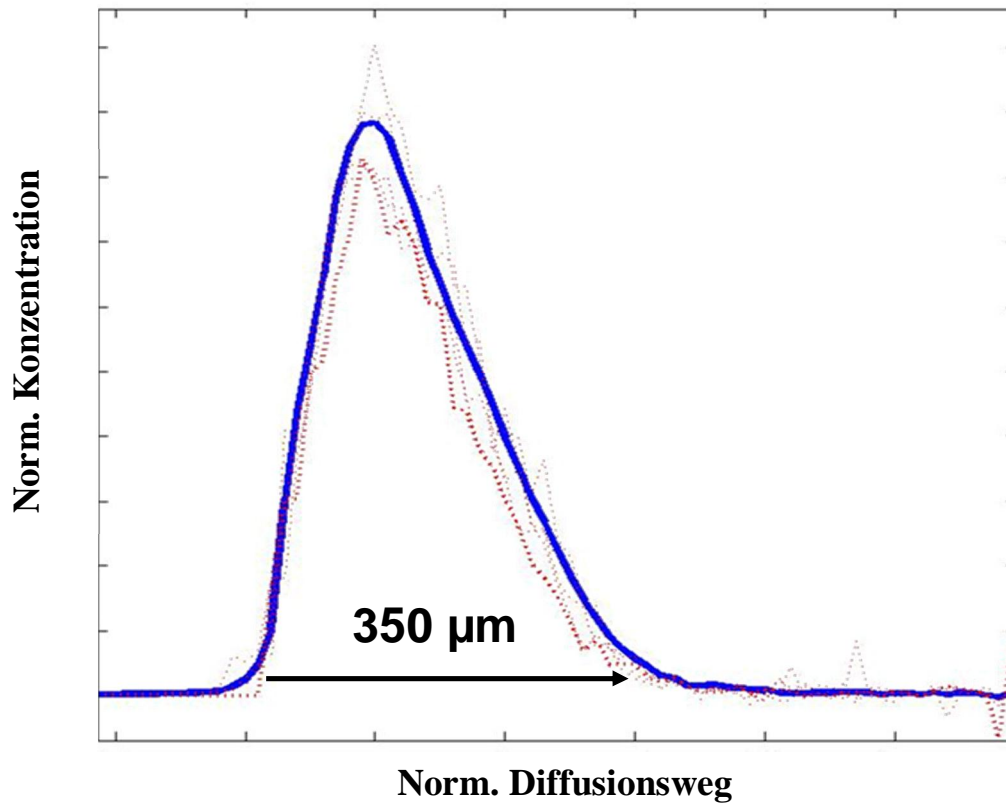


Abbildung 59: Pu Konzentration in OPA in Abhängigkeit des Diffusionsweges.

Tabelle 23: Mittels LKFA bestimmte Anteile an Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) in dem Diffusionsprofil μ -XAFS-8.

Spot B	Pu(III)	Pu(IV)	Pu(V)	Diffusion in μm
1	30 ± 2	45 ± 3	25 ± 3	0
2	29 ± 2	47 ± 3	24 ± 4	60
3	19 ± 2	60 ± 3	21 ± 3	160
4	23 ± 2	61 ± 2	17 ± 3	200

Während im vorhergehenden Teil die Oxidationsstufe und die räumliche Verteilung behandelt wurden, beschäftigt sich der folgende Abschnitt mit den Pu L_{III} -Kante μ -EXAFS-Messungen. Die Untersuchungen wurden zum einen im Hinblick auf die Bestätigung der chemischen Umgebung des diffundierten/sorbierten Pu (Art und Abstand der Nachbaratome) vorgenommen, zum anderen aber auch im Hinblick auf die bereits mehrfach dargelegte Reduktion des eingesetzten Pu(V) zu Pu(IV). In diesem Zusammenhang wird die Frage aufgeworfen, ob diese Reduktion in Kombination mit einer Ausfällung schwerlöslicher Pu(IV)-Verbindungen auftritt oder mit einer tatsächlichen Sorption von Pu(IV) an den OPA. Um diese Information zu erhalten wurden Pu L_{III} -Kante μ -EXAFS-Messungen durchgeführt (siehe Abbildung 60).

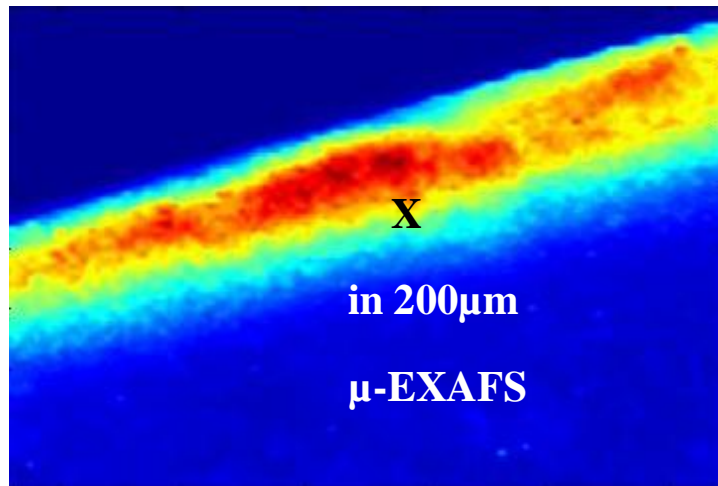


Abbildung 60: μ -XRF-Mapping von Pu im Diffusionsprofil der Probe μ -XAFS-8; μ -XRF-Mapping: $1 \times 1 \mu\text{m}$, Schrittweite: $10 \mu\text{m}$, Anregungsenergie bei 18067 eV ; An dem markierten Punkt (schwarz X) wurde die Pu L_{III} -Kante μ -EXAFS-Messung durchgeführt.

Nach dem zweiten Pu μ -XRF-Mapping wurde ein Punkt, der am Ende des Diffusionsweges des Pu im OPA bei ca. $200 \mu\text{m}$ Tiefe lag, ausgewählt und mit Anregungsenergien zwischen 17960 und 18420 eV mit 6 Scan das Pu L_{III} -Kante μ -EXAFS Spektren gemessen. Die Anpassung des gemittelten Spektren wurde unter Verwendung des Programms EXAFSPAK durchgeführt [George 2000]. Zuerst wurden die Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektren mittels LKFA analysiert. Die LKFA-Ergebnisse und das gemessene Spektrum der Pu L_{III} -Kante sind in Abbildung 61 dargestellt. Spot A-5 und Spot B-4 zeigen in $200 \mu\text{m}$ im OPA der Probe μ -XAFS-8 (siehe Tabelle 22 und Tabelle 23) LKFA folgende Ergebnisse: Nach $200 \mu\text{m}$ Diffusion beträgt der Anteil an Pu(V) in OPA ca. 15%. Die μ -XANES Messungen, die bei gleicher Tiefe an einem Spot durchgeführt wurden, zeigten allerdings kein Pu(V). Daraufhin wurde jeder Einzelscan des μ -XANES-Spektrums der μ -EXAFS-Messungen mittels LKFA analysiert, um zu sehen, ob durch einen Strahleffekt die Oxidationsstufe des Pu an dem jeweiligem Messpunkt geändert wurde [Bertch 2001]. Diese Vermutung wurde nicht bestätigt. Die LKFA zeigte keine tendenzielle Reduktion oder Oxidation an den jeweiligen Messpunkten. Dieser benannte Unterschied in der Speziation kann auch von heterogenem OPA verursacht worden sein.

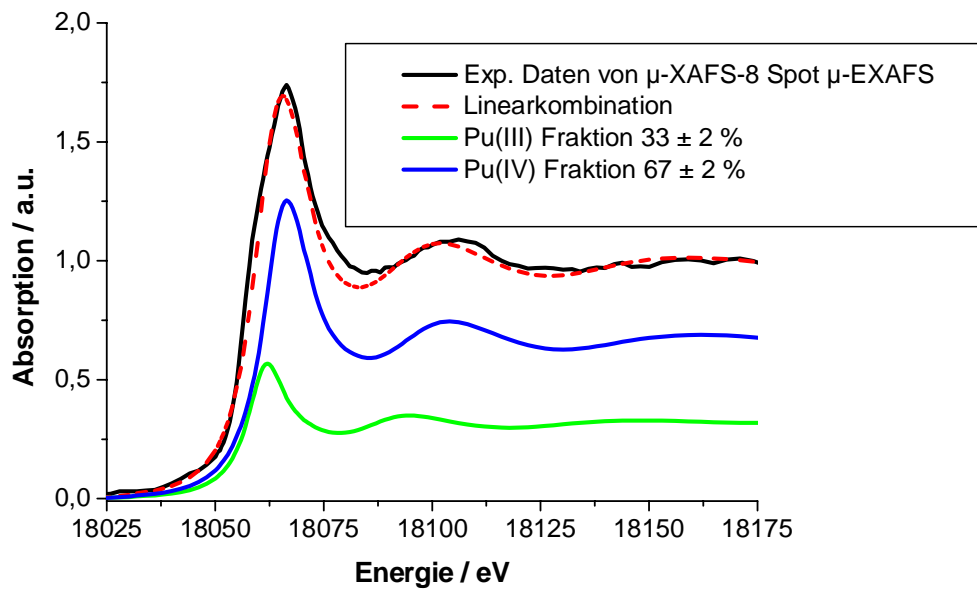


Abbildung 61: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 60 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-8 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.

Abbildung 62 zeigt das k^3 -gewichtete Pu L_{III} -Kante μ -EXAFS-Spektrum sowie die entsprechende Fourier-Transformation zusammen mit der Anpassung. Man erkennt, dass das EXAFS Spektrum im k -Bereich 4-6 stärkeres Rauschen aufweist, weswegen nur die erste Koordinationsschale angepasst werden konnte.

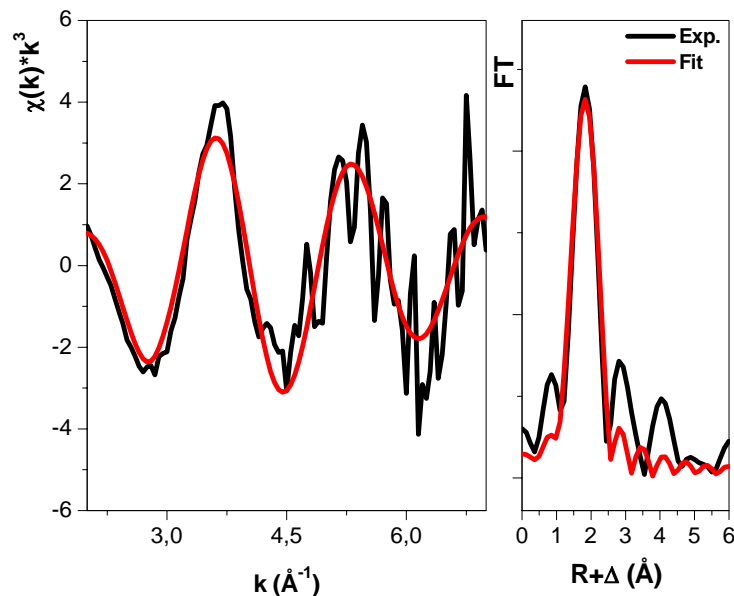


Abbildung 62: k^3 -gewichtetes Pu L_{III} -Kante μ -EXAFS-Spektrum aus Abbildung 60 Probe μ -XAFS-8 mit der dazugehörigen Fourier-Transformation und Anpassung.

Die EXAFS-Auswertung der ersten Koordinationsschale ergab einen Pu-O-Abstand von 2,34 Å und eine Koordinierung mit 7 Pu-O-Liganden (siehe Tabelle 24). Dies stimmt gut mit dem aus der Literatur für Pu(IV) bekannten Wert von 2,32 Å mit 8 Pu-O-Liganden überein. [Conradson, 2000] Dieses Ergebnis wurde auch durch die LKFA für die Pu L_{III} -Kante μ -XANES der μ -EXAFS Messung bestätigt.

Tabelle 24: Strukturparameter zur Speziation von Pu(V) in der Mineraloberfläche des OPA nach 26 Tagen Diffusionszeit in 200 μ m Tiefe für die Probe μ -XAFS-8.

Sample	Pu-O			ΔE_0 /eV	red. Error
	N	R / Å	σ^2 / Å ²		
μ -EXAFS	7	2,34	0,017	4,54	0,70

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass OPA eine gute geologische Barriere für die Migration von Plutonium bildet, da es das Pu(V) mit hoher Löslichkeit und Mobilität zum schwerlöslichen und stärker sorbierenden Pu(IV) und Pu(III) während des Diffusionsprozesses umwandelt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, die wichtigsten Transport- und Rückhalteprozesse von Plutoniums in Opalinuston in Abhängigkeit verschiedener relevanter Systemparameter zu untersuchen. Diese Ergebnisse sollen die thermodynamische Datenbank, die für die Planung eines Endlagers entscheidend ist, ergänzen und so die Beurteilung von Tongestein als potenzielle Wirtgesteininformation für die Lagerung wärmeentwickelnder nuklearer Abfälle erleichtern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde einerseits das Sorptionsverhalten von Pu an Opalinuston in Abhängigkeit verschiedener Parameter (pH-Wert, Pu-Oxidationsstufe, Feststoff-Flüssig-Verhältnis (S/L), aerobe/anaerobe Bedingungen, Hintergrundelektrolyt, Ionenstärke, Temperatur, An-/Abwesenheit von Huminstoffen) untersucht. Darüber hinaus wurden mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie der Kapillarelektrophorese wichtige Informationen über die komplexen Redoxprozesse des Plutoniums in aquatischen Systemen erhalten. Auch Strukturdaten sorbierter Plutoniumspezies an Opalinuston konnten erstmals bestimmt werden.

Die Sorptionsuntersuchungen zeigen, dass die Wechselwirkung von Pu in den Oxidationsstufen IV-VI mit OPA stark vom pH-Wert beeinflusst wird. Innerhalb des untersuchten pH-Bereiches (0,5-8) steigt die Sorption mit steigendem pH-Wert an und erreicht ihr Maximum im Bereich zwischen pH = 6 und 8. Die gemessenen Verteilungskoeffizienten für Pu(III) und (IV) liegen in der gleichen Größenordnung und stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen überein [Buda 2008, Bradbury 2003]. Der Verteilungskoeffizient von Pu(VI) hingegen ist eine Größenordnung niedriger als bei Pu(III) und (IV), jedoch zwei Größenordnungen höher als der Verteilungskoeffizient des homologen U(VI) und Np(V). Die, mit Np(V) und U(VI) verglichen, geringere Mobilität von Pu(VI) deutet daraufhin, dass eine teilweise Reduktion von Pu(VI) zu Pu(IV) auftritt und dies die höhere Sorption an OPA verursacht.

In weiteren Sorptionsexperimenten wurden sowohl der Einfluss von Huminsäure (HS) als auch der Einfluss einer Temperaturerhöhung (60 °C) unter Verwendung von Opalinustonporenwasser als Hintergrundelektrolyt betrachtet. Eine Erhöhung der Temperatur war gefolgt von einer sukzessiven Erhöhung des Verteilungskoeffizienten. Dabei bleibt jedoch unklar, ob der Temperatureffekt einer Veränderung der Tonoberfläche (beispielsweise verstärkte Deprotonierung) oder einer Änderung des Redox-Verhaltens des Plutoniums zuzuschreiben ist. In Anwesenheit von HS im System OPA/Porenwasser wurde eine geringere Sorption von Pu(IV) beobachtet. Der gemittelte Verteilungskoeffizient wurde dabei etwa um einen Faktor von 7 (verglichen mit den Ergebnissen in Abwesenheit von HS) verringert.

Die Speziation von Plutonium an der Tonoberfläche wurde durch eine Kombination verschiedener ortsaufgelöster synchrotronbasierter Techniken (μ -XAFS, μ -XRF, μ -XRD) untersucht. Dabei wurden

nicht nur Sorption- sondern auch Diffusionsproben präpariert. Die Identifizierung der Oxidationsstufe der sorbierten Pu Spezies auf der Oberfläche des OPA erfolgte mittels der Linearen Kombinationsfitanalyse (LKFA) durch Vergleich der experimentellen XANES-Spektren mit Referenzspektren der reinen Pu-Spezies. Diese Untersuchungen zeigten, dass Pu(IV) die dominierende Oxidationsstufe, unabhängig von der eingesetzten Pu Oxidationsstufe, ist (sowohl in den Sorptions- als auch Diffusionsproben). Dieses Ergebnis stimmt gut mit EXAFS Ergebnissen (siehe unten) an Pulverproben überein. Mittels μ -XRF Messungen wurden die räumlichen Verteilungen von Pu in OPA zum ersten Mal ein Diffusionsprofil gemessen. Die Speziationsuntersuchungen mittels μ -XANES zeigte, dass das eingesetzte Pu(V) entlang seines Diffusionspfades zunehmend zu Pu(IV) reduziert wird. Mittels μ -XRD Messungen konnte gezeigt werden, dass Pu potentiell an Illit und dem Fe(II)-haltigen Mineral Siderit und Pyrit lokalisiert ist und Siderit damit zumindest eine der redoxaktiven Mineralphasen in OPA ist, die die Speziation des Plutoniums bestimmen.

Neben den ortsaufgelösten Messungen, wurden verschiedene Pulverproben in Abhängigkeit der eingesetzten Oxidationsstufe (III, IV, V und VI), in Ab- bzw. Anwesenheit von HS (M42), gelöstem FeCl_2 , in verschiedenen Hintergrundelektrolyten (0,1 M NaClO_4 und OPA Porenwasser) unter aeroben und anaeroben Bedingungen untersucht. EXAFS-Messungen an diesen Pulverproben zeigten, dass Pu(IV) die dominierende Oxidationsstufe in fast allen Proben unabhängig von der anfänglichen Oxidationsstufe (III-VI) ist. Bei den Proben unter Zusatz von FeCl_2 ist dagegen Pu(III) die dominierende Spezies, wobei diese Reduktion nicht vollständig war. Darüber hinaus konnte eine innersphärische Sorption von Pu(IV) an OPA beobachtet werden. Zu guter Letzt wurde gezeigt, dass auch die Art des OPA (aerob/anaerob) einen signifikanten Einfluss auf die Speziation von Pu auf OPA hat.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Rahmen dieser Arbeit wichtige Informationen über den Sorptions- und Diffusionsprozess von Plutonium in Opalinuston gewonnen werden konnten. Neben der Bestimmung von Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit verschiedener Parameter konnte vor allem das Verständnis des Wechselwirkungsprozesses und der Redoxchemie auf molekularer Ebene verbessert werden. Ferner lieferten die spektroskopischen Untersuchungen erstmals Strukturparameter zur Sorption von Pu an Opalinuston.

Es bleiben aber auch einige offene Fragen, die weiterer Untersuchungen bedürfen. Im Falle der makroskopischen Studien betrifft dies vor allem die Temperaturabhängigkeit der Sorption, da die Erhöhung der Temperatur sowohl die Redoxstabilität (Oxidationsstufenänderung, Kolloidbildung) als auch das Komplexierungsverhalten von Pu in Lösung beeinflussen kann. Zudem sollte der Temperaturbereich bis 100 °C ausgeweitet werden, da dies die maximale zu erwartende Temperatur in einem auf Ton basierenden Endlager ist.

Bezüglich der XAFS-Spektroskopie könnte es in Zukunft vielleicht möglich sein, die orts aufgelösten Untersuchungen um μ -EXAFS-Messungen zu ergänzen und auf diese Weise auch Informationen über die zweite Koordinationsschale des Plutoniums zu erhalten. In Verbindung mit der μ -Röntgenbeugung, welche Informationen über die Mineralphasen in der Umgebung der Radionuklide liefert, könnte so ein abgerundetes Bild der Speziation an der Mineraloberfläche gewonnen werden. Da auf Grund der verwendeten Anregungsenergie leichte Elemente wie z.B. Al oder Si nicht mittels μ -XRF untersucht werden können, wäre es für diese Elemente möglich, die OPA-Proben mittel Laserablation (LA-ICP-MS) zu untersuchen und so auch die Konzentrationen der in OPA erhaltenen Elemente Al, Si, Ca, Mn, Fe und des sorbierten Pu zu bestimmen.

Diese Arbeiten zum geochemischen Verhalten von Pu in Tongesteinssystemen waren auf die Bedingungen fokussiert, wie sie in der endlagerrelevanten Formationen der Schweiz (Opalinuston) herrschen. Bezüglich eines Endlagekonzeptes in Deutschland müssen die experimentellen Bedingungen auch auf die Umweltbedingungen, wie sie in Norddeutschen Tonformationen herrschen, ausgeweitet werden. Im nächsten Schritt sollten also auch höhere Salinitäten (bis zu 4 mol/L) in Verbindung mit dem geochemischen Verhalten der relevanten Radionuklide, vor allem Plutonium, untersucht werden.

6. Anhang

6.1. Fehlerrechnung

In diesem Abschnitt sind die verwendeten Gleichungen zur Fehlerberechnung angegeben, ein vorangestelltes Δ bezeichnet den Fehler der entsprechenden Größe.

$$\Delta[Pu] = \Delta A \cdot \left(M(Pu) / (A_{spez}(Pu) \cdot V) \right) \quad \text{Gleichung 19}$$

Fehler der sorbierten Plutoniummenge in mol/kg:

$$\sqrt{(\Delta[Pu]_{eq} / m(\text{Opalinuston}))^2 + (\Delta[Pu]_{Blank} / m(\text{Opalinuston}))^2} \quad \text{Gleichung 20}$$

Fehler des Kd-Wertes in m³/kg:

$$\Delta K_d = \sqrt{(\Delta \Gamma / [Pu]_{eq})^2 + (\Delta [Pu]_{eq} \cdot \Gamma / ([Pu]_{eq})^2)^2} \quad \text{Gleichung 21}$$

Fehler der Sorption in %:

$$\Delta \text{Sorption} = \sqrt{(100 \cdot \Delta A_{Probe} / A_{Blank})^2 + (100 \cdot \Delta A_{Blank} \cdot A_{Probe} / (A_{Blank})^2)^2} \quad \text{Gleichung 22}$$

6.2. Literaturverzeichnis

[**Agilent 2005**]: Agilent 7500 ICP-MS Hardware Manual; Agilent Technologies; Tokyo; 2005.

[**AKEnd 2002**]: Auswahlverfahren für Endlagerorte, Empfehlung des AKEnd-Abschlussberichts des AKEnd; 2002.

[**Albering 1995**]: Albering J. H., Jeitschko W.: The Crystal structures of $\text{Th}_4\text{Fe}_{17}\text{P}_{10}\text{O}_{1-x}$ and ThFe_5P_3 ; Journal of solid state chemistry 117, 80-87; 1995.

[**Amayri 2006**]: Amayri S., Banik N. L., Breckheimer M., Buda R. A., Bürger S., Drebert J., Jermolaev A., Kratz J. V., Kuczewski B., Kutscher D., Reich T. Ye., Reich T., Trautmann N.: Interaction of neptunium and plutonium with humic substances and kaolinite; BMWi Abschlussbericht; 2006.

[**Amayri 2012**]: Amayri S., Drebert J., Fröhlich D.R., Kaplan U., Kratz J. V., Reich T., Stöbener N., Trautmann N., Wunderlich T.: Migration of actinides in natural clay: Interaction of neptunium and plutonium with natural clay; BMWi Abschlussbericht; 2012.

[**Ambard 2005**]: Ambard C., Delorme A., Baglan N., Aupiais J., Pointurier F., Madic C.: Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for redox speciation of plutonium; Radiochim. Acta 93, 665-673; 2005.

[**Ankudinov 2002**]: Ankudinov, A. L., Bouldin, C. E., Rehr, J. J., Sims, J., Hung, H.: Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms; Phys. Rev. B 65, 104107/1-11; 2002.

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

[**Bertsch 2001**]: Applications of synchrotron-based X-ray microprobes: Bertsch P. M., Hunter D. B.; American Chemical Society; 101, 1809-1842; 2001.

[**BGR 2007**]: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR): Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland; Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potenziell geeigneten Wirtsgesteinsformationen; 2007.

[Borca 2009]: Borca, C. N., Grolimund, D., Willmann, N., Meyer, B., Jefimovs, K., Vila-Comamala, J., David, C.: The micro XAS beamline at the Swiss Light source: towards nano-scale imaging; *J. Phys.: Conf. Ser.*, 186, 012003; 2009.

[Bradbury 2003]: Bradbury, M. H., Baeyens, B.: Far field sorption data bases for performance assessment of a high-level radioactive waste repository in an undisturbed Opalinus Clay host rock. PSI Technical Report 03-08, Paul Scherrer Institut, Villigen/Switzerland; 2003.

[Brasser 2008]: Brasser, T., Droste, J., Müller-Lyda, I., Neles, J., Sailer, M., Schmidt, G., Steinhoff, M.: Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland; GRS - 247, GRS Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH; 2008.

[Brown 1999]: Brown G. E., Foster A. L., Ostergren J. D.: Proceedings of the National Academy of Sciences 96, 3388; 1999.

[Buda 2008]: Buda R. A., Banik N. L., Kratz J. V., Trautmann N.: Studies of the ternary systems humic substances – kaolinite – Pu(III) and Pu(IV); *Radiochim. Acta* 96, 657–665; 2008.

[Bürger 2007]: Bürger S., Banik N. L., Buda R. A., Kratz, J. V., Kuczewski B., Trautmann N.: Speciation of the oxidation states of plutonium in aqueous solutions by UV/Vis spectroscopy, CE-ICP-MS and CE-RIMS; *Radiochim. Acta* 95, 433; 2007.

[Butt 2006]: Butt H.J., Graf K., Kappl M.: Physics and chemistry of interfaces, Weinheim Wiley VCH; 2006.

[Chang 2007]: Chang P., Yu S., Chen T., Ren A., Chen C., Wang X.: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid and humic acid on sorption of Th(IV) on Na-rectorite; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 274, No.1; 2007.

[Choppin 1983]: Choppin, G.R.: Solution chemistry of the actinides; *Radiochim. Acta* 32, 43; 1983.

[Choppin 1989]: Choppin, G.R., Stout, B. E.: Actinide behavior in natural waters. *The Science of the Total Environment*; 83, 203-216; 1989.

[Choppin 1999]: Choppin G. R.: Utility of oxidation state analogs in the study of plutonium behavior; *Radiochimica Acta* 85, 89-95; 1999.

[Choppin 2004]: Choppin, G. R.: Actinide chemistry: from weapons to remediation to stewardship; Radiochim. Acta 92, 519; 2004.

[Clark 2000]: Clark D. L.: The chemical complexities of plutonium; Los Alamos Science, 26, 392-411; 2000.

[Cohen 1961a]: Cohen, D.: Electrochemical studies of plutonium ions in perchloric acid solution, Journal of inorg. nucl. chem; 18, 207-210; 1961.

[Cohen 1961b]: Cohen D.: The absorption spectra of plutonium ions in perchloric acid solutions; Journal of inorg. nucl. Chem; 18, 211-218; 1961.

[Connick 1949]: Connick R. E.: Mechanism of the disproportionation of plutonium(V); Journal of the American chemical Society 71, 1528; 1949.

[Connick 1952]: Connick R. E., Mcvey H. W.: Disproportionation equilibrium and rates in perchloric and hydrochloric acid solutions of plutonium: Influence of α -particles; J. Am. Chem. Soc 474–479 Vol 75; 1953.

[Conradson 1998]: Conradson S. D., Al Mahamid I., Clark D. L., Hess N. J., Hudson E. A., Neu M.P., Palmer P. D., Runde W. H., Tait C. D.: Oxidation state determination of plutonium aquo ions using X-ray absorption spectroscopy; Polyhedron 17, 599- 602; 1998.

[Conradson 2000]: Conradson S. D., Clark D. L., Neu M. P., Runde W., Tait C. D.: Characterizing the plutonium aquo ions by XAFS spectroscopy; Los Alamos Science 26; 364; 2000.

[Conradson 2004]: Conradson S. D., Abney K. D., Begg B. D., Brady E. D., Clark D. L., Ding M., Dorhout P. K., Espinosa-Faller F. J, Gordon P. L., Haire R. G., Hess J., Hess R. F., Keogh D. W, Lander G. H., Lupinetti A. J., Morales L. A., Neu M. P, P. Palmer P.D., Paviet-Hartmann P., Reilly S. D., Runde W. H., Tait C. D., Veirs D. K., Wastin F.: Higher order speciation effects on plutonium L₃ X-ray absorption near edge spectra; Inorganic Chemistry 43, 116; 2004.

[Cotte 2008]: Cotte M., Susini J., Sole´ A., Taniguchi Y., Chillida J., Checroune E., Waltera P.: Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings; J. Anal. At. Spectrom., 23, 820–828; 2008.

[Dähn 2002]: Dähn, R., Scheidegger, A. M., Manceau, A., Curti, E., Baeyens, B., Bradbury, M. H., Chateigner, D.: Th uptake on montmorillonite: A powder and polarized extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study; *J. Colloid Interface Sci.*, 249, 8; 2002.

[De Nolf 2007]: De Nolf, W.: XRDUA Program. available from www.xrdua.ua.ac.be; 2007.

[Denecke 2006]: Denecke M.A.: Actinide speciation using X-ray absorption fine structure spectroscopy; *Coordination Chemistry Reviews*, 250 730–754; 2006.

[Duff 1999a]: Duff M. C., Hunter D. B., Triay I. R., Bertsch P. M., Reed D. T., Sutton S. R., Shea - McCarthy G., Kitten J., Eng P., Chipera S. J., Vaniman D. T.: Mineral associations and average oxidation states of sorbed Pu on Tuff; *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2163-2169; 1999.

[Duff 1999b]: Duff, M. C., Newville, M., Hunter, D. B., Bertsch, P. M., Sutton, S. R., Triay, I. R., Vaniman, D. T., Eng, P., Rivers, M. L.: Micro-XAS studies with sorbed plutonium on tuff; *J. Synchrotron Rad.* 6, 350 – 352; 1999.

[Fricke 1920]: Fricke H.: The K-characteristic absorption frequencies for the chemical elements magnesium to chromium; *Phys. Rev.*, 16, 202-215; 1920.

[Fröhlich 2008]: Fröhlich D. R.: Sorption von Np(V) an Opalinuston; Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz ; 2008.

[Fröhlich 2011]: Fröhlich, D. R., Amayri, S., Drebert, J., Reich, T.: Sorption of neptunium(V) on Opalinus Clay under aerobic/anaerobic conditions; *Radiochim. Acta* 99, 71 – 77; 2011.

[Fröhlich 2012a]: Fröhlich D.R., Amayri S., Drebert J., Grolimund D., Kaplan U.; Krause J.; Reich T.: Speciation of Np(V) uptake by Opalinus Clay using synchrotron micro beam techniques; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume 404, 2151-2162; 2012.

[Fröhlich 2012b]: Fröhlich D.R., Amayri S., Drebert J., Reich T.: Influence of temperature and background electrolyte on the sorption of neptunium(V) on Opalinus Clay; *Applied Clay Science*; 2012.

[Fröhlich 2013]: Fröhlich, D. R., Amayri, S., Drebert, J., Reich, T.: Influence of humic acid on neptunium(V) sorption and diffusion in Opalinus Clay, *Radiochim. Acta* 101, 553–560, 2013.

[George 2000]: George, G. N., Pickering, I. J.: EXAFSPAK: A suite of computer programs for analysis of X-ray absorption spectra; Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford, CA, USA; 2000.

[Glaus 2008]: Glaus, M. A., Rossé, R., Van Loon, L. R., Yaroshchuk, A. E.: Tracer diffusion in sintered stainless steel filters: Measurement of effective diffusion coefficients and implications for diffusion studies with compacted clays; *Clays Clay Miner.*, 56, 677; 2008.

[Gomper 2001]: Gomper, K.: Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide. In *Radioaktivität und Kernenergie*; Forschungszentrum Karlsruhe, pp. 153 – 167; 2001.

[Gustafsson 2007]: Gustafsson, J. P.: Geochemical equilibrium speciation model Visual MINTEQ V. 2.52. KTH, Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden, <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vMINTEQ/>; 2007.

[Hecker 2000]: Hecker S.S.: Plutonium and its alloys; Los Alamos Science Number 26; 290-335; 2000.

[Hu 2011]: Yung-Jin Hu: Reaction of Plutonium(VI) with the manganese-substituted iron oxide mineral goethite; University of California, Berkeley; PhD Thesis; 2011.

[Ignaz 1999]: Ignaz J., Stephan J. H.: Influence of mineral surfaces on chromium(VI) reduction by iron(II); *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4285-4291; 1999.

[Ireland 1983]: Ireland B. J., Curtis C. D., Whiteman J. A.: Compositional variation within some glauconites and illites and implications for their stability and origins; *International Association of Sedimentologists*; 30,769-786; 1983.

[Janos 2003]: Janos, P.: Separation methods in the chemistry of humic substances; *J. Chromatography A* 983, 01; 2003.

[Joseph 2011]: Joseph, C., Schmeide, K., Sachs, S., Brendler, V., Geipel, G., Bernhard, G.: Sorption of uranium(VI) onto Opalinus Clay in the absence and presence of humic acid in Opalinus Clay pore water; *Chem. Geol.* 284, 240 – 250; 2011.

[Kaplan 2006]: Kaplan D. I., Powell B. A., Demirkanli D. I., Fjeld R. A., Molz F. J., Serkiz S. M., Coates J. T.: Eleven year field study of Pu migration from Pu III, IV, and VI sources; *Environmental Science and Technology*, VOL. 40, NO. 2; 2006.

[Kautenburger 2011]: Batch is bad? Leaching of Opalinus clay samples and ICP-MS determination of extracted elements; *J. Anal. At. Spectrom.*, 26, 2089-2092; 2011.

[Kim 1989]: Neck, V. und Kim, J. I.: Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides; *Radiochimica Acta*, 89, 1–16; 1989.

[Kim 1991]: Kim, J. I.: Actinide colloid generation in groundwater; *Radiochimica Acta* 52/53, 71-81; 1991.

[Kirsch 2011]: Kirsch R., Fellhauer D., Altmaier M., Neck V., Rossberg A., Fanghänel T., Charlet L., Scheinost C.: Oxidation state and local structure of plutonium reacted with magnetite, mackinawite, and chukanovite; *Environ. Sci. Technol.*, 45, 7267–7274; 2011.

[Konigsberger 2000]: Koningsberger, D. C., Mojet, B. L., Van Dorssen, G. E., Ramaker, D. E.: XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis; *Top. Catal.*, 10, 143; 2000.

[Kosmulski 2009]: Kosmulski M.: pH-dependent surface charging and points of zero charge IV. Update and new approach; *Journal of Colloid and Interface Science* 337, 439–448; 2009.

[Kuczewski 2003]: Kuczewski B., Marquardt C.M., Seibert A., Geckeis H., Kratz J.V., Trautmann N.: Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples; *Anal. Chem.* 75 (24), 6769; 2003.

[Langmuir 1997]: Langmuir, D.: *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, pp. 353–364; 1997.

[Lemire 2001]: Lemire, R. J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M. H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J. C., Ullman, W. J., Vitorge, P., and Warner, H.: *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 845 pp; 2001.

[Lippold 2004]: Lippold B.: EXAFS-Untersuchungen der aktiven Zentren der NiFe-Hydrogenase aus *Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki F; Dissertation, Duisburg; 2004.

[Lu 2003]: Lu, N., Reimus, P. W., Parker, G. R., Conca, J. L., Triay, I. R.: Sorption kinetics and impact of temperature, ionic strength and colloid concentration on the adsorption of plutonium-239 by inorganic colloids; *Radiochim. Acta* 91, 713 -720; 2003.

[Lützenkirchen 2002]: Lützenkirchen J., Oisboily J. F., Lövgren L., Sjöberg S.: Limitations of the potentiometric titration technique in determining the proton active site density of goethite surfaces; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 19, pp. 3389–3396; 2002.

[Machesky 1998]: Machesky, M. L., Wesolowski, D. J., Palmer, D. A., Ichiro-Hayashi, K.: Potentiometric titrations of rutile suspensions to 250°C; *J. Col. Inter. Sci.* 200, 298 – 309; 1998.

[Madic 1983]: Madic C., Begun G. M., Hobart D. E., Hahn R. L.: Raman spectroscopy of neptunyl and plutonyl ions in aqueous solution: Hydrolysis of Np(VI) and Pu(VI) and disproportionation of Pu(V); *Inorg. Chem.*, 23, 1914-1921; 1984.

[Manceau 2002]: Manceau, A., Marcus, M. A., Tamura, N.: Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques In: *Applications of synchrotron radiation in low temperature geochemistry and environmental science* (Fenter, P., Sturchio, N. C. eds.); *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, Washington, D.C./USA, 49, 341; 2002.

[Marcus 2007]: Marcus, M.: XY display with mask.exe. ALS Advanced Light Source, LBNL Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley/USA;
<http://xraysweb.lbl.gov/uxas/Beamline/Software/Documentation/Documentation.htm>; 2007.

[Marquardt 2004]: Marquardt, C. M., Seibert, A., Artinger, R., Denecke, M. A., Kuczewski, B., Schild, D., Fanghänel, T.: The redox behavior of plutonium in humic rich groundwater. *Radiochim. Acta* 92, 617; 2004.

[Matz 1999]: Matz, W., Schell, N., Bernhard, G., Prokert, F., Reich, T., Claußner, J., Oehme, W., Schlenk, R., Dienel, S., Funke, H., Eichhorn, F., Betzl, M., Pröhl, D., Strauch, U., Hüttig, G., Krug, H., Neumann, W., Brendler, V., Reichel, P., Denecke, M. A., Nitsche, H.: ROBL-a CRG beamline for radiochemistry and materials research at the ESRF; *J. Synchrotron Rad.* 6, 1076 – 1085; 1999.

[Morgenstern 2002]: Morgenstern A., Choppin G. R.: Kinetics of the oxidation of Pu(IV) by manganese dioxide; *Radiochim. Acta* 90, 69–74; 2002.

[Moulin 2001]: Moulin, V., Moulin, C.: Radionuclide speciation in the environment; *Radiochim. Acta* 89, 773; 2001.

[Nagra 2002]: NAGRA: Projekt Opalinuston – Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse, Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle. Technical Report NTB 02-03, NAGRA Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle; Wetingen/Switzerland; 2002.

[Neck 2007]: Neck V., Altmaier M., Fanghaänel T.: Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen; *C. R. Chimie* 10 (2007) 959-977; 2007.

[OECD 2006]: OECD: Safety of geological disposal of high-level and long-lived radioactive waste in France - An international peer review of the “Dossier 2005 Argile” concerning disposal in the Callovo- Oxfordian formation. NEA No. 6178, OECD Organisation for Economic Co-operation and Development, 2006.

[ONDRAF/NIRAS 2001]: ONDRAF/NIRAS: SAFIR 2: Safety assessment and feasibility interim report. NIROND-2001-06 E, ONDRAF/NIRAS, Brüssel/Belgien; 2001.

[Panak 2002]: Panak P. J., Knopp R., Booth C. H., Nitsche H.: X-ray absorption fine structure spectroscopy of plutonium complexes with bacillus sphaericus; *Radiochimica Acta* 90, 7; 2002.

[Pearson 1998]: Pearson, F. J.: Opalinus Clay experimental water: A1 type, Version 980318, PSI internal report TM-44-98-07. Paul Scherrer Institut, Villigen/Switzerland; 1998.

[Powel 2005]: Powel B., Fjeld R.A., Kaplan D.A., Coates J.T., Serkiz S.M. Pu(V)O₂⁺ adsorption and reduction by synthetic hematite and goethite; *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2107-2114; 2005.

[Ravel 2005]: Ravel, B., Newville, M.: ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT.; *J. Synchrotron Rad.*, 12, 537; 2005.

[Reich 2000]: Reich, T., Bernhard, G., Geipel, G., Funke, H., Hennig, C., Rossberg, A., Matz, W., Schell, N., Nitsche, H.: The Rossendorf Beam Line ROBL – a dedicated experimental station for XAFS measurements of actinides and other radionuclides; *Radiochim. Acta*, 88, 633; 2000.

[Reich 2007]: Reich T., Reich T. Y., Amayri S., Drebert J., Banik N. L., Buda R. A., Kratz J. V., Trautmann N.: Application of XAFS spectroscopy to actinide environmental science; AIP Conf. Proc. (X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS13)), 882:179–183; 2007.

[Righetto 1991]: Righetto L., Bidoglio G., Azimonti G., Bellobono I.R.: Competitive actinide Interactions in colloidal humic acid-mineral oxide systems; Environmental Science and Technology, Vol. 25, No. 11; 1991.

[Runde 2000]: Runde, W.: The chemical interactions of actinides in the environment; Los Alamos Science, 26, 392-411; 2000.

[Runde 2002]: Runde W., Conradson S. d., Eford D. W., Lu N. P., Van Pelt C. E., Tait D. C.: Solubility and sorption of redox-sensitive radionuclides (Np, Pu) in J-13 water from the Yucca Mountain site: comparison between experiment and theory; Applied Geochemistry 17, 837-853; 2002.

[Sachs 2004]: Sachs, S., Schmeide, K., Brendler, V., Křepelová, A., Mibus, J., Geipel, G., Heise K. H., Bernhard, G.: Investigation of the complexation and the migration of actinides and non-radioactive substances with humic acids under geogenic conditions. Complexation of humic acids with actinides in the oxidation state IV Th, U, Np; Report FZR-399, Forschungszentrum Rossendorf, Dresden, Germany 2004.

[Sachs 2006]: Sachs, S.: Kurzcharakterisierung der synthetischen Huminsäure Typ [14C] M42 (Chargen R2/06 und R2/06A) im Vergleich zur synthetischen Huminsäure Typ M42 (Charge M145); Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, Personal Kommunikation; 2006.

[Sanchez 1985]: Sanchez A. L., Murray J. W., Sibley T. H.: The adsorption of plutonium IV and V on goethite; Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 49, pp. 2297-2307; 1985.

[Schmeide 2010]: Schmeide, K., Bernhard, G.: Sorption of Np(V) and Np(IV) onto kaolinite: Effects of pH, ionic strength, carbonate and humic acid; Appl. Geochem. 25, 1238 – 1247; 2010.

[Semon 2001]: L. Semon, C. Boehme, I. Billard, C. Hennig, K. Lützenkirchen, T. Reich, A. Rossberg, I. Rossini, and G. Wipff; Do perchlorate and triflate anions bind to the uranyl cation in an acidic aqueous medium a combined EXAFS and quantum mechanical investigation; ChemPhysChem 2, 591 – 598; 2001.

[**Sigg 1996**]: Sigg, L.; Stumm, W.: Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer, Stuttgart; 1996.

[**Silva und Nitsche 1995**]: Silva R. J. and Nitsche H.: Actinide environmental chemistry. Radiochimica Acta, Vol. 7071, pp. 377-396; 1995.

[**Spasito 1998**]: Spasito G.: On points of zero charge, Environmental Science & Technology 32, NO. 19; 2815–2819; 1998.

[**Stumpe 1984**]: Stumpe, R., Kim, J. I., Schrepp, W., Walther, H.: Speciation of actinide ions in aqueous solution by Laser-Induced Pulsed Photoacoustic Spectroscopy; Appl. Phys. B 34, 203; 1984.

[**Teo 1986**]: Teo B. K.: EXAFS, Basic Principles and Data Analysis, Springer Verlag, Berlin, 1986.

[**Van Loon 2003**]: Van Loon, L. R., Soler, J. M., Jakob, A., Bradbury, M. H.: Effect of confining pressure on the diffusion of HTO, ^{36}Cl and ^{125}I in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): Diffusion perpendicular to the fabric; Appl. Geochem., 18, 1653; 2003.

[**Vladimirova 2002**]: Vladimirova M. V., Kulikov I. A.: Formation of H_2 and O_2 in radiolysis of water sorbed on PuO_2 ; Radiochemistry, Vol. 44, No. 1, pp. 86–90; 2002.

[**Vogel 2011**]: Vogel M.: Zur Aufnahme und Bindung von Uran(VI) durch die Grünalge *Chlorella vulgaris*, Dissertation, Technische Universität Dresden; 2011.

[**Ward 1998**]: Ward D. B., Brady P.: Effect of Al and organic acids on the surface chemistry of kaolinite; Clays and Clay Minerals, Vol. 46, No. 4, 453-465; 1998.

[**Wedler 1970**]: Wedler, G.: Adsorption: Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption; Weinheim; Verlag Chemie; 1970.

[**Wendt 2009**]: Wendt, S.: Sorption and direct speciation of neptunium(V) on aluminium oxide and montmorillonite. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz; 2009.

[**Wu 2009**]: Wu, T., Amayri, S., Drebert, J., Van Loon, L. R., Reich, T.: Neptunium(V) sorption and diffusion in Opalinus Clay; Environ. Sci. Technol. 43, 6567 – 6571; 2009.

[**Wunderlich 2009**]: Wunderlich T.: Anwendung der CE-ICP-MS und RIMS sowie Entwicklung und Anwendung der CE-RIMS auf Umweltproben; Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz; 2009.

[**www.endlagerung.de**]: Endlagerung radioaktiver Abfälle,

URL: <http://www.endlagerung.de/language=de/7159/barrierensystem>; Zugriff: 01.05.2013.

[**www.kernbrennstoff.de**]: Der Wirtschaftsverband Kernbrennstoff-Kreislauf und Kerntechnik e.V. (WKK), URL: <http://www.kernbrennstoff.de/>; Zugriff: 01.05.2013.

[**Yamaguchi 2007**]: Yamaguchi T., Nakayama S., Nagao S., Kizaki M.: Diffusive transport of neptunium and plutonium through compacted sand-bentonite mixtures under anaerobic conditions; *Radiochim. Acta* 95, 115–125; 2007.

[**Zavarin 2005**]: Zavarin, M.; Roberts S.K., Hakem N., Sawvel A. M., Kersting A. B.: Eu(III), Sm(III), Np(V), Pu(V) and Pu(IV) sorption to calcite; *Radiochim. Acta*, 93, 93-102; 2005.

6.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die Isolation der Abfälle wird in diesem Multibarrierensystem durch die unterschiedlichen Einzelbarrieren gewährleistet [www.kernbrennstoff.de].	2
Abbildung 2: Das Endlagersystem, seine Teilsysteme und seine Umgebung [Brasser 2008].	3
Abbildung 3: Übersicht über die erkundungswürdigen Tonsteinformationen und Salzstöcke in	5
Abbildung 4: Eh-pH-Diagramm für das Pu in J-13 Wasser [Runde 2000].	7
Abbildung 5: Speziation von Pu in J-13 Wasser bei 25 ° C [Runde, 2002].	8
Abbildung 6: Löslichkeit von Aktiniden unterschiedlicher Okidationstufen in Abhängigkeit des pH-Wertes [Neck 2007].	10
Abbildung 7: Redoxpotentiale von Pu in 1 M HClO ₄ [Lemire, 2001].	11
Abbildung 8: UV-Vis-Spektren von Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) in 1 M HClO ₄ .	14
Abbildung 9: Plot der normierten Pu L _{III} -Kante XANES-Spektren als Funktion der Energie für Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) in wässriger Lösung [Conradson 2000].	16
Abbildung 10: Übersicht der verschiedenen Prozesse, welche die Wechselwirkung zwischen gelösten Kationen und einer Mineraloberfläche bestimmen, adaptiert nach [Manceau 2002].	18
Abbildung 11: Migrationsverhalten von Metallen in der Umwelt [Brown 1999].	20
Abbildung 12: Schematischer Aufbau des ICP-MS. Modell: Agilent 7500 ICP-MS [Agilent 2005].	28
Abbildung 13: Schematische Darstellung von physikalischen Prozessen; A: photoelektrischer Effekt B: Photoelektron, C: Mehrfachstreuung, D: Einfachstreuung, E und F zeigen sich die verstärkenden und die sich auslöschenden Elektronenwellen in XAS [Adaptiert von Koningsberger 2000 und Vogel 2011].	32
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Messung von XAS-Spektren im Fluoreszenz- und Transmissionsmodus.	33
Abbildung 15: Pu L _{III} -Kante Röntgenabsorptionsspektrum, unterteilt in den XANES- und EXAFS-Bereich.	33
Abbildung 16: Pu L _{III} -Kante k ³ -gewichtetes EXAFS-Spektrum (links) und die entsprechende Fourier-Transformierte (rechts).	36
Abbildung 17: Schematischer Aufbau eines Diffusionsexperimentes [adaptiert nach Van Loon 2003].	39
Abbildung 18: Schematische Darstellung und Aufbau des Diffusionsexperimentes in einer Diffusionszelle: Typ-B.	41

- Abbildung 19:** Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert bei [Th(IV)] und [Pu(IV)] = 4×10^{-7} mol/L, [OPA] = 1 g/L; [Pu(V)] und [Pu(VI)] = 1×10^{-7} mol/l, [OPA] = 2 g/L; 0,1 M NaClO₄, p_{CO₂} = $10^{-3,5}$ atm (Luft), aerober Opalinuston (BHE 24/1).45
- Abbildung 20:** Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert bei 60 ppm SiO₂ für Th(IV) und 1200 ppm SiO₂ für Am(III) und Np(V) [Rigothe 1991].46
- Abbildung 21:** Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert an Kaolinit für drei, vier, fünf und sechswertigen Aktiniden: ([Pu(III)] und [Pu(IV)] = 1×10^{-5} M; [Np(V)] = 8×10^{-8} M und [U(VI)] = 1×10^{-5} M, S/L = 4 g/L; 0,1 M NaClO₄, p_{CO₂} = $10^{-3,5}$ atm (Luft) [Amayri 2006].47
- Abbildung 22:** Mit Visual MINTEQ 2.52 berechnete Speziation von Pu[(III)/(IV)/(V)/(VI)] = 1×10^{-7} mol/L bei pH 7,6, p_{CO₂} = $10^{-3,5}$ atm (Luft) (außer Pu(III)) in synthetischem Porenwasser bei pH 7,6 [Gustavson 2007].48
- Abbildung 23:** Logarithmische Auftragung des K_d-Wertes in Abhängigkeit der Opalinustonkonzentration (2-20 g/L), [Pu(III/IV/V/VI)] ≈ 1×10^{-7} mol/L, p_{CO₂} = $10^{-3,5}$ atm (Luft), [außer Pu (III) unter Ar-Atmosphäre], aerober Opalinuston, pH = 7,6; in synthetischem Porenwasser.51
- Abbildung 24:** Logarithmische Auftragung des K_d-Wertes in Abhängigkeit der Opalinustonkonzentration (0,5-8 g/L), [An(IV)] ≈ 4×10^{-7} mol/L, p_{CO₂} = $10^{-3,5}$ atm (Luft), aerober Opalinuston, pH = 7,6; 0,1 M NaClO₄.52
- Abbildung 25:** Logarithmische Auftragung des K_d-Wertes für die Sorption von Pu(VI) an OPA bei Raumtemperatur (20 °C) und 60 °C; [Pu(VI)] ≈ 1×10^{-7} mol/L, p_{CO₂} = $10^{-3,5}$ atm (Luft), in Abhängigkeit der Opalinuston- Konzentration (2-20 g/L), pH = 7,6; in synthetischem Porenwasser.54
- Abbildung 26:** Sorption von Pu(VI) an OPA in Anwesenheit (10 mg/L) und Abwesenheit von HS, [Pu(VI)] ≈ 1×10^{-7} mol/L, p_{CO₂} = $10^{-3,5}$ atm (Luft), in Abhängigkeit der Opalinustonkonzentration (2-20 g/L), pH = 7,6; in synthetischem Porenwasser.57
- Abbildung 27:** Pu L_{III}-Kanten XANES-Spektren (Proben: EXAFS-Pu(VI)-1, EXAFS-Pu(VI)-2, EXAFS-Pu(VI)-3, EXAFS-Pu(VI)-4) mit der Anpassung mittels Linearkombination von Referenzspektren.61
- Abbildung 28:** Pu L_{III}-Kanten XANES-Spektren (Proben: EXAFS-Pu(V)-1, EXAFS-Pu(V)-2) mit der Anpassung mittels Linearkombination von Referenz-Spektren.61
- Abbildung 29:** Pu L_{III}-Kanten XANES-Spektren (Proben: EXAFS-Pu(IV)-1, EXAFS-Pu(IV)-2, EXAFS-Pu(IV)-3, EXAFS-Pu(IV)-4, EXAFS-Pu(IV)-5) mit der Anpassung mittels Linearkombination von Referenzspektren.62

- Abbildung 30:** Pu L_{III} -Kanten XANES-Spektren (Proben: EXAFS-Pu(III)-1, EXAFS-Pu(III)-2, EXAFS-Pu(III)-3, EXAFS-Pu(III)-4) mit der Anpassung mittels Linearkombination von Referenzspektren.....62
- Abbildung 31:** k^3 -gewichtete Pu L_{III} -Kanten EXAFS-Spektren der Proben entsprechend der jeweiligen Anfangsoxidationsstufe von Pu(VI) mit den dazugehörigen Fourier-Transformationen und Anpassungen.....64
- Abbildung 32:** k^3 -gewichtete Pu L_{III} -Kanten EXAFS-Spektren der Proben entsprechend der jeweiligen Anfangsoxidationsstufe von Pu(V) mit den dazugehörigen Fourier-Transformationen und Anpassungen.....64
- Abbildung 33:** k^3 -gewichtete Pu L_{III} -Kanten EXAFS-Spektren der Proben entsprechend der jeweiligen Anfangsoxidationsstufe von Pu(IV) mit den dazugehörigen Fourier-Transformationen und Anpassungen.....65
- Abbildung 34:** k^3 -gewichtete Pu L_{III} -Kanten EXAFS-Spektren der Proben entsprechend der jeweiligen Anfangsoxidationsstufe von Pu(III) mit den dazugehörigen Fourier-Transformationen und Anpassungen.....65
- Abbildung 35:** μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu auf der Probe μ -XAFS-1; $E = 18070$ eV; Links: Übersichtsmapping $200 \times 200 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $2 \mu\text{m}$); Rechts: $10 \times 10 \mu\text{m}$ Ausschnitt aus Übersichtsmapping (Schrittweite: $0,5 \mu\text{m}$); Das schwarze Kreuz im Pu-Mapping rechts in der letzten Reihe zeigt den Messpunkt für das μ -XANES-Spektrum.....70
- Abbildung 36:** Pu L_{III} -Kante XANES-Spektrum des in Abbildung 35 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-1 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.....71
- Abbildung 37:** μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu auf der Probe μ -XAFS-2, $E = 18070$ eV; Links: Übersichtsmapping $120 \times 120 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $2 \mu\text{m}$); Rechts: $11 \times 11 \mu\text{m}$ Ausschnitt aus dem Übersichtsmapping (Schrittweite: $0,5 \mu\text{m}$); Das schwarze Kreuz in der Abbildung unten rechts zeigt den Ort der μ -XANES-Messungen.72
- Abbildung 38:** Tricolor-Mapping der μ -XRF-Mappings aus Abbildung 37 linkes ($120 \times 120 \mu\text{m}$) der Probe μ -XAFS-2 erstellt unter Verwendung des Programmes XY display [Marcus 2007]. ...73
- Abbildung 39:** Scatter-Plot für Pu/Fe (a), Pu/Mn (b) und Pu/Ca (c) unter Benutzung der Daten des μ -XRF-Übersichtsmappings ($120 \times 120 \mu\text{m}$) der Probe μ -XAFS-2 in Abbildung 37.75
- Abbildung 40:** Pu L_{III} -Kante XANES-Spektrum des in Abbildung 37 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-2 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.....76

- Abbildung 41:** Auftragung der normierten Intensität gegen den Abstand d der μ -XRD-Messung des markierten Spots der Probe μ -XAFS-2 in Abbildung 37, ($11 \times 11 \mu\text{m}$, Anregungsenergie bei 18070 eV). Referenzdaten entnommen vom „International Centre for Diffraction Data“ (ICDD), theoretische Siderit Reflexion: PDF 01-083-1764 und Illit Reflexion: PDF 00-015-0603.....77
- Abbildung 42:** μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu auf der Probe μ -XAFS-3; $E = 18067 \text{ eV}$; Links: Übersichtsmapping $200 \times 200 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $3 \mu\text{m}$); Rechts: $20 \times 20 \mu\text{m}$ Ausschnitt aus dem Übersichtsmapping (Schrittweite: $1 \mu\text{m}$); Das schwarze Kreuz X im unteren rechten Pu-Mapping zeigt den Messpunkt für μ -XANES.....78
- Abbildung 43:** Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 42 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-3 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.....79
- Abbildung 44:** Auftragung der normierten Intensität gegen den Abstand d der μ -XRD-Messung des markierten Spots der Probe μ -XAFS-3 in Abbildung 42; ($11 \times 11 \mu\text{m}^2$, Anregungsenergie bei 18070 eV). Referenzdaten entnommen vom „International Centre for Diffraction Data“ (ICDD), theoretische Illit Reflexion: PDF 00-015-0603.....80
- Abbildung 45:** μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu auf der Probe μ -XAFS-4; $E = 18300 \text{ eV}$; Links: Übersichtsmapping $20 \times 10 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $1 \mu\text{m}$); Rechts: $10 \times 10 \mu\text{m}$ Ausschnitt aus Übersichtsmapping (Schrittweite: $0,5 \mu\text{m}$, $E = 18300 \text{ eV}$); Das schwarze X im unteren rechten Pu-Mapping zeigt den Messpunkt für μ XANES.....82
- Abbildung 46:** Scatter-Plot für Pu/Ca, Pu/Mn, Pu/Fe unter Verwendung der Daten des μ -XRF-Übersichtsmappings der Probe μ -XAFS-4 in Abbildung 45.84
- Abbildung 47:** Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 45 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-4 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.....85
- Abbildung 48:** Normierte Intensität gegen den Abstand d der μ -XRD-Messung im Bereich der Probe μ -XAFS-4 aus Abbildung 45; ($10 \times 10 \mu\text{m}$, Anregungsenergie bei 18300 eV). Referenzdaten aus dem International Centre for Diffraction Data (ICDD), theoretische Siderit Reflexion: PDF 01-083-1764 und Pyrite Reflexion: PDF 03-065-1211.86
- Abbildung 49:** μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu auf der Probe μ -XAFS-5; $E = 18300 \text{ eV}$; Links: Übersichtsmapping $500 \times 500 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $2 \mu\text{m}$); Rechts: $25 \times 50 \mu\text{m}$ Ausschnitt aus dem Übersichtsmapping (Schrittweite: $2 \mu\text{m}$, $E = 18300 \text{ eV}$); Das Schwarz X im unteren rechten Pu-Mapping zeigt den Messpunkt für μ -XANES.....87

Abbildung 50: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 49 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-5 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.....	88
Abbildung 51: μ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Mn, Fe und Pu der Probe μ -XAFS-6; $E = 18070$ eV; Übersichtsmapping $200 \times 200 \mu\text{m}$ (Schrittweite: $2 \mu\text{m}$); Das weiße Kreuz in der Abbildung rechts zeigt den Ort der aufgenommenen μ -XANES-Messungen.	89
Abbildung 52: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 51 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-6 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.....	90
Abbildung 53: Obenstehende Bilder: Mikroskopische Aufnahmen für die Probe μ -XAFS-7, 1:10 und 1:60 vergrößert. Untenstehende μ -XRF-Mappings von Ca, Mn, Fe, und Pu: $1 \times 1 \text{ mm}$, Schrittweite: $10 \mu\text{m}$, Anregungsenergie bei 18067 eV . An den markierten Punkten (schwarzes X) wurden Pu L_{III} -Kante μ -XANES Spektren gemessen.....	91
Abbildung 54: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektren der markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-7 aus Abbildung 35.	92
Abbildung 55: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 53 markierten Pu-Spots 1 der Probe μ -XAFS-7, zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.....	93
Abbildung 56: Obenstehende Bilder: Mikroskopische Aufnahmen der Probe μ -XAFS-8, 1:10 und 1:60 vergrößert. Untenstehende μ -XRF-Mappings von Ca, Mn, Fe, und Pu: $1 \times 1 \text{ mm}$, Schrittweite: $10 \mu\text{m}$, Anregungsenergie bei 18067 eV . An den markierten Punkten wurden Pu L_{III} Kante μ -XANES-Spektren gemessen.	94
Abbildung 57: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum der in Abbildung 56 markierten Pu-Spots (A-1 und A-6) der Probe μ -XAFS-8 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.	96
Abbildung 58: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektren von den in Abbildung 56 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-8.	97
Abbildung 59: Pu Konzentration in OPA in Abhängigkeit des Diffusionsweges.	98
Abbildung 60: μ -XRF-Mapping von Pu im Diffusionsprofil der Probe μ -XAFS-8; μ -XRF-Mapping: $1 \times 1 \mu\text{m}$, Schrittweite: $10 \mu\text{m}$, Anregungsenergie bei 18067 eV ; An dem markierten Punkt (schwarz X) wurde die Pu L_{III} -Kante μ -EXAFS-Messung durchgeführt.....	99
Abbildung 61: Pu L_{III} -Kante μ -XANES-Spektrum des in Abbildung 60 markierten Pu-Spots der Probe μ -XAFS-8 zusammen mit der Kurvenanpassung mittels der Linearkombination von Referenzspektren.....	100

Abbildung 62: k^3 -gewichtetes Pu L_{III} -Kante μ -EXAFS-Spektrum aus Abbildung 60 Probe μ -XAFS-8 mit der dazugehörigen Fourier-Transformation und Anpassung.	100
---	-----

6.4. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Anfall an radioaktiven Abfällen bis zum Jahr 2040 [m ³] [AKEnd 2002].	1
Tabelle 2: Effektive Ladungen von Aktiniden in unterschiedlichen Oxidationsstufen.	6
Tabelle 3: Charakteristische Absorptionsbanden der Pu-Aquo-Ionen in 1 M HClO ₄ [Cohen 1961a, Cohen 1961b].	14
Tabelle 4: Energie der Pu L _{III} -Absorptionskante für Pu Aquokomplexe in verschiedenen Oxidationsstufen [Conradson 1998].	16
Tabelle 5: Nachweisgrenze (NWG) der verschiedenen Speziationmethoden für Pu.	17
Tabelle 6: Wichtigste Mineralien von OPA und zugehörige pH _{PZC} -Werte [Kosmulski 2009, Ignaz 1999].	19
Tabelle 7: K _d -Werte (m ³ /kg) für die Sorption von Aktiniden an OPA in OPA Porenwasser bei pH 7,6 [Amayri 2012, Bradbury 2003].	21
Tabelle 8: OPA-Chargen, deren Verwendungen und Art der Aufbereitung.	24
Tabelle 9: Zusammensetzung des synthetischen OPA-Porenwassers für die Batch- und Diffusions-Experimente [Pearson 1998].	25
Tabelle 10: Übersicht der durchgeführten Batch-Versuche.	37
Tabelle 11: pH-Abhängigkeit der Sorption an OPA für [Th(IV)] und [Pu(IV)] = 4 × 10 ⁻⁷ mol/L, [OPA] = 1 g/L; [Pu(V)] und [Pu(VI)] = 1 × 10 ⁻⁷ mol/l, [OPA] = 2 g/L; 0,1 M NaClO ₄ , pCO ₂ = 10 ^{-3,5} atm, aerober Opalinuston (BHE 24/1).	44
Tabelle 12: K _d -Werte für die Sorption von Aktiniden an OPA in OPA-Porenwasser und 0,1 M NaClO ₄ (pH = 7,6).	49
Tabelle 13: Sorption und K _d -Werte in Abhängigkeit der Opalinuston-Konzentration (2-20 g/L), [Pu(III/IV/V/VI)] ≈ 1 × 10 ⁻⁷ mol/L, pCO ₂ = 10 ^{-3,5} atm (Luft) (außer Pu(III)), aerober Opalinuston, pH = 7,6; in synthetischem Porenwasser.	50
Tabelle 14: K _d -Werte für die Sorption von [Pu(VI)] ≈ 1 × 10 ⁻⁷ mol/L an OPA bei Raumtemperatur (20 °C) und 60 °C unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit des S/L-Verhältnisses in OPA-Porenwasser bei pH 7,6.	53
Tabelle 15: K _d -Werte für die Sorption von [Pu(IV)] = 8,8 × 10 ⁻⁸ M an OPA in Abwesenheit und [Pu(IV)] = 1,1 × 10 ⁻⁷ M an OPA in Anwesenheit (10 mg/L) von HS unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit der Tonkonzentration (2–20 g/L) in Porenwasser bei pH = 7,6.	56

Tabelle 16: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten EXAFS-Proben.	59
Tabelle 17: Anteile an Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) an den untersuchten EXAFS-Proben.	60
Tabelle 18: Fit-Parameter der in Abbildung 31-34 gezeigten Anpassungen der EXAFS-Spektren der Proben.	66
Tabelle 19: Übersicht der an der SLS gemessenen Proben.	68
Tabelle 20: Diffusionsparameter für HTO in OPA durch Diffusion.	89
Tabelle 21: Mittels LKFA bestimmte Anteile an Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) an der Kontaktfläche der Diffusionsprobe μ -XAFS-7.	93
Tabelle 22: Mittels LKFA bestimmte Anteile an Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) in der Diffusionsprofil μ -XAFS-8.	95
Tabelle 23: Mittels LKFA bestimmte Anteile an Pu(III)/(IV)/(V) und (VI) in dem Diffusionsprofil μ -XAFS-8.	98
Tabelle 24: Strukturparameter zur Speziation von Pu(V) in der Mineraloberfläche des OPA nach 26 Tagen Diffusionszeit in 200 μ m Tiefe für die Probe μ -XAFS-8.	101

