

Einfluss der Redoxbedingungen auf die Speziation von Actiniden bei der Sorption an Tonmineralien

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie, Geographie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Tobias Alexander Stern

geboren in Wiesbaden

Mainz, Februar 2022

D77

Betreuer/Erstgutachter: [REDACTED]

Zweitgutachter: [REDACTED]

Datum der mündlichen Prüfung: 23.05.2022

Zusammenfassung

Im Hinblick auf die Verwendung von Tongestein als geologische Barriere eines tiefengeologischen Endlagers und die aktuelle Suche nach einem Endlagerstandort in Deutschland sind umfassende Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen dem Tongestein und den Actiniden der radioaktiven Abfälle von Nöten. Die Kenntnis der vorliegenden Spezies des Actinids ist aufgrund ihres großen Einflusses auf dessen Löslichkeit und das Sorptions- sowie Migrationsverhalten von zentraler Bedeutung. Besonders die Oxidationsstufe besitzt weitreichende Auswirkungen auf die Löslichkeit und Mobilität der Actiniden.

Um ein besseres Verständnis bezüglich der Speziation der Actiniden bei der Wechselwirkung mit Tonmineralien unter endlagerrelevanten Bedingungen zu erhalten, wurden in dieser Arbeit Sorptions- und Diffusionsexperimente mit verschiedenen Actiniden (Th, Np, Pu) durchgeführt. Hierbei wurde einerseits die Sorption respektive Diffusion untersucht, andererseits wurde die Speziation der Actiniden in Lösung und an der Festphase anhand von Flüssig-Flüssig-Extraktionen, CE-ICP-MS-Messungen und diversen röntgenspektroskopischen Methoden analysiert.

Zunächst konnte der Einfluss von CO₂ auf die Sorption von Th(IV) an Kaolinit ermittelt und, durch den anaeroben Teil der Untersuchung, redoxstabile Vergleichswerte für die Sorption von Plutonium erhalten werden. Bei der Untersuchung der Sorption von Pu(IV) an Kaolinit konnte eine Abnahme der Sorption zwischen pH 2 und 7, mit einem Minimum bei pH 4 beobachtet werden. Die Speziationsuntersuchungen anhand von CE-ICP-MS-Messungen, Flüssig-Flüssig-Extraktionen und der Berechnung der E_h-Werte legen nahe, dass die verringerte Sorption durch die partielle Oxidation des in der Lösung befindlichen Plutoniums zu Pu(V) hervorgerufen wurde. Zudem konnte Pu(IV) anhand röntgenspektroskopischer Untersuchungen als Plutoniumspezies an der Festphase nachgewiesen werden. Daneben wurden HR-XANES- und RIXS-Vergleichsspektren für Pu(III)_(aq)-, Pu(IV)_(aq)- und Pu(VI)_(aq)-Lösungen erhalten. Ein Einfluss von Reduktionsmitteln auf die Oxidationsstufe des Plutoniums und den Sorptionsverlauf an Kaolinit konnte durch Experimente mit Na₂S₂O₄ gezeigt werden. Diffusionsexperimente von Np(V) in Opalinuston in verschiedenen Setups der Diffusionszelle zeigen die potentielle Eignung des in dieser Arbeit verwendeten schlauch- und filterfreien Setups hierfür auf.

In der vorliegenden Arbeit konnte ein starker Zusammenhang zwischen Oxidationsstufe des Actinids und seiner Wechselwirkung mit Ton als Festphase gezeigt werden.

Abstract

With regard to the use of clay rock as a geological barrier of a deep geological repository as well as the current search for a repository site in Germany, extensive investigations of the interaction between the actinides of the radioactive waste and the clay rocks are necessary. In this context the knowledge of the actinide species is of central interest, due to its major influence on its solubility as well as its sorption and migration behavior. In particular the oxidation state has far-reaching effects on the solubility and mobility of the actinides.

In order to achieve a deeper understanding of the speciation of actinides interacting with clay minerals under repository-relevant conditions, this work deals with sorption and diffusion experiments considering different actinides. In addition to the investigation of the sorption and diffusion, liquid-liquid extraction, CE-ICP-MS measurements and various X-ray spectroscopic methods were used to analyze the speciation of the actinides in solution and at the solid phase.

First, the influence of CO₂ on the sorption of Th(IV) onto kaolinite was determined and redox-stable reference data for the sorption of plutonium have been obtained by the Th-experiment conducted under anaerobic conditions. When studying the sorption of Pu(IV) onto kaolinite, a decrease in sorption between pH 2 and 7, with a minimum at pH 4, could be observed. The speciation investigations based on CE-ICP-MS measurements, liquid-liquid extractions and the calculation of the E_h-values indicate that this reduced sorption was caused by the partial oxidation of the dissolved plutonium to Pu(V). Furthermore, Pu(IV) could be detected as a plutonium species on the solid phase by means of X-ray spectroscopic investigations. Alongside HR-XANES and RIXS reference spectra for Pu(III)_(aq), Pu(IV)_(aq), and Pu(VI)_(aq) solutions were obtained. The experiments with Na₂S₂O₄ show an influence of reducing agents on the oxidation state of the dissolved plutonium and the course of its sorption onto kaolinite. Diffusion experiments of Np(V) in Opalinus Clay in different setups of the diffusion cell demonstrate the basic suitability of the tube- and filter-free setup that is used in this work for such experiments.

In the present work, a strong correlation between the oxidation state of the actinide and its interaction with clay as a solid phase could be shown.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	9
2	Theoretische Grundlagen	15
2.1	Tongestein als Wirtsgestein.....	15
2.1.1	Opalinuston	17
2.1.2	Kaolinit.....	18
2.1.3	Wechselwirkungen von Schwermetallen mit Tonmineralien	19
2.2	Chemische Eigenschaften von Thorium, Neptunium und Plutonium.....	24
2.2.1	Thorium	25
2.2.2	Neptunium	27
2.2.3	Plutonium	31
3	Sorptionsexperimente und Speziationsuntersuchungen.....	39
3.1	Motivation und Zielsetzung.....	39
3.2	Materialien und analytische Methoden	42
3.2.1	Materialien.....	42
3.2.2	Analytische Methoden.....	45
3.3	Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente.....	61
3.3.1	Sorption von $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ an Kaolinit unter aeroben Bedingungen.....	63
3.3.2	Sorption von $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen	71
3.3.3	Vergleich der Thorium-Experimente	78
3.3.4	Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen	81
3.3.5	Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen	96
3.3.6	Experiment zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und zur Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel. 109	
3.3.7	Experiment zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts.....	117

3.3.8	Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen	127
3.3.9	Probenherstellung der Feststoffprobe für die Messzeit 2017 an der CAT-ACT-Beamline des KARA.....	140
3.3.10	Probenherstellung der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 an der CAT-ACT- und der INE-Beamline des KARA	150
3.3.11	Probenherstellung der Flüssigproben für die Messzeit 2019 an der CAT-ACT-Beamline des KARA.....	157
3.4	Durchführung und Ergebnisse der Messungen am Karlsruhe Research Accelerator (KARA)	177
3.4.1	Messungen an der CAT-ACT-Beamline des KARA	177
3.4.2	Ergebnisse der Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektroskopie.....	180
3.4.3	Ergebnisse der Pu M_5 -Kanten RIXS-Spektroskopie.....	193
3.4.4	Messungen an der INE-Beamline des KARA.....	202
3.4.5	Ergebnisse der Pu L_3 -Kanten XANES-Spektroskopie.....	203
3.4.6	Ergebnisse der Pu L_3 -Kanten EXAFS-Spektroskopie	207
3.5	Zusammenfassung der Sorptionsexperimente und Speziationsuntersuchungen.....	213
4	Diffusionsexperimente	219
4.1	Motivation und Zielsetzung	219
4.2	Materialien und analytische Methoden	221
4.2.1	Materialien	221
4.2.2	Analytische Methoden.....	226
4.3	Herstellung der $^{237}\text{Np}(\text{V})$ -Stammlösung	228
4.4	Klassisches Setup der Diffusionszelle.....	230
4.4.1	Herstellung des Opalinustonkerns.....	230
4.4.2	Durchführung der Diffusionsexperimente	231
4.4.3	Ergebnisse der Diffusionsexperimente.....	235

4.5	Schlauch- und filterfreies Setup der Diffusionszelle.....	251
4.5.1	Herstellung der Opalinustonprobe.....	251
4.5.2	Durchführung des Diffusionsexperiments.....	252
4.5.3	Ergebnisse des Diffusionsexperiments.....	254
4.6	Zusammenfassung der Diffusionsexperimente	260
5	Fazit und Ausblick	263
6	Abkürzungsverzeichnis	265
7	Abbildungsverzeichnis	267
8	Tabellenverzeichnis	281
9	Literaturverzeichnis	293
10	Anhang.....	301
10.1	Abbildungen	302
10.2	Tabellen	319
11	Danksagung.....	349
12	Lebenslauf.....	351

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Energieerzeugung durch Kernkraftwerke stellt in Deutschland seit den sechziger Jahren eine Alternative zu den fossilen Brennstoffen wie Kohle und Erdgas dar. Hierbei ist die zivile Nutzung der Radioaktivität beispielweise zur Forschung, Energieerzeugung oder in der Medizin im Atomgesetz (AtG) festgelegt. Durch den laufenden Betrieb, die Stilllegung und den Rückbau kerntechnischer Anlagen entstehen hierbei radioaktive Abfälle, deren Verbleib auch heutzutage nicht endgültig geklärt ist. Aktuell befinden sich nach der Abschaltung von Gundremmingen, Grohnde und Brokdorf Ende 2021 noch drei deutsche Atomkraftwerke in Betrieb, wobei diese durch den Ausstieg der Bundesrepublik aus der Atomenergie bis 2022 ebenfalls abgeschaltet werden sollen [1]. Somit entsteht durch nicht mehr benötigte Brennelemente und den Rückbau der Kraftwerke in nicht so ferner Zukunft eine erhebliche Menge an radioaktivem Abfall.

Durch das im Jahr 2005 erlassene Verbot zur Wiederaufarbeitung ist die endgültige und sichere Lagerung der bereits entstandenen und in Zukunft entstehenden Abfälle notwendig. Hierbei werden die Abfälle anhand ihrer Radioaktivität in hoch-, mittel- und schwachradioaktive Abfälle unterteilt. Bezüglich der benötigten Abklingzeit und der Endlagerung ist die Unterscheidung zwischen wärmeentwickelnden Abfällen und Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung zu treffen. Nach Angaben des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) sollen bis 2080 rund 300.000 m³ radioaktiven Abfalls mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung anfallen, wobei der Hauptanteil auf die Energieproduktion zurückzuführen ist. Hinzu kommen weitere 175.000 bis 220.000 m³ durch die Rückholung der Abfälle aus der Schachanlage Asse II und ca. 100.000 m³ abgereichertes Uran aus der Urananreicherung [2]. Mit dem Schacht Konrad, einem stillgelegten Eisenerz-Bergwerk, ist ein Standort für die Endlagerung von schwach- und mittelradioaktiven Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung gefunden und soll ab frühestens 2027 zur Verfügung stehen [3].

Für wärmeentwickelnde Abfälle wurde bis heute noch kein Standort für ein Endlager ausgewählt, sodass die Lagerung bis auf Weiteres in Zwischenlagern oder in den Atomkraftwerken selbst stattfindet. Hierbei beträgt der Anteil an wärmeentwickelnden Abfällen zwar lediglich ca. 10% der Gesamtmenge, jedoch beinhaltet dieser Teil über 99% der Radioaktivität des gesamten Abfalls [4]. Hauptsächlich handelt es sich hierbei um Spaltprodukte und Actinide

aus der im Kernkraftwerk ablaufenden Kettenreaktion. Die hohe Radiotoxizität bedingt eine unerlässliche Vermeidung der Freisetzung in die Umwelt und somit hohe Anforderungen an das zukünftige Endlager. Nach einem Zeitraum von rund 300 Jahren bestimmen die Transuranelemente Neptunium, Plutonium, Americium und Curium sowie Isotope ihrer Zerfallsketten die Radiotoxizität des Abfalls, wodurch auf diese Elemente und ihr chemisches Verhalten im Hinblick auf die Langzeitsicherheitsanalysen ein besonderes Augenmerk zu legen ist [5]. In Abbildung 1 ist die Radiotoxizität der Hauptbestandteile der abgebrannten Brennelemente grafisch über den Zeitraum von einer Millionen Jahre dargestellt. Tabelle 1 zeigt die im Abbrand enthaltenen Isotope und die bezüglich Ingestion resultierende Radiotoxizität aus einer Tonne Abbrand in Tonnen Schwermetall (tSM).

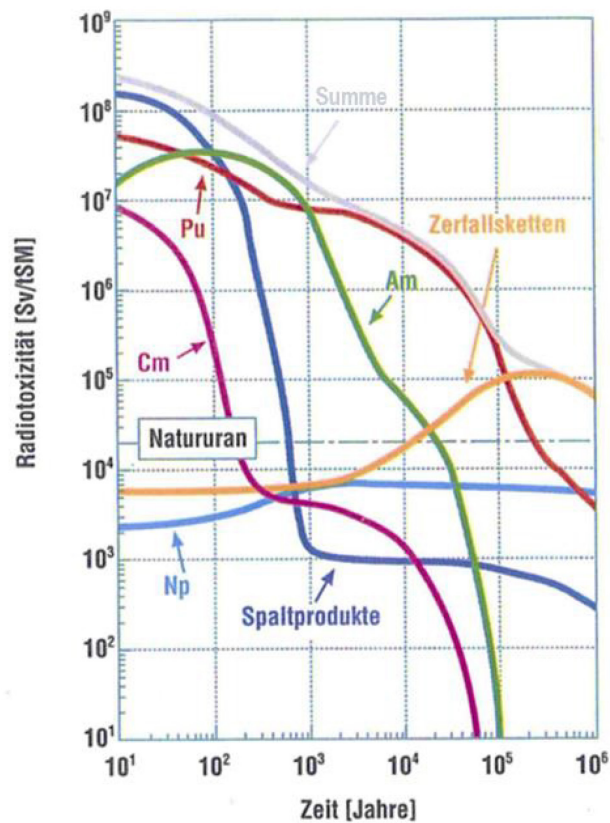


Abbildung 1 – Zeitliche Entwicklung der Radiotoxizität einer Tonne Abbrand eines modernen Druckwasserreaktors bezüglich Ingestion (Anreicherungsgrad: 4% ^{235}U ; Abbrand: 40 GWd/t) [5].

Tabelle 1 – Halbwertszeit, Aktivität in einer Tonne Abbrand sowie Radiotoxizität bezüglich Ingestion für langlebige Nuklide des Abbrands [5].

Isotop	Halbwertszeit / a	Aktivität in einer Tonne Abbrand / Bq/tSM	Umrechnungs- faktor bezüglich effektiver Dosis bei Ingestion / Sv/Bq	Radiotoxizität bezüglich Ingestion/ Sv/tSM
⁹³ Zr	$1,53 \cdot 10^6$	$8,03 \cdot 10^{10}$	$2,80 \cdot 10^{-10}$	$2,25 \cdot 10^1$
⁹⁹ Tc	$2,13 \cdot 10^5$	$6,10 \cdot 10^{11}$	$7,79 \cdot 10^{-10}$	$4,75 \cdot 10^2$
¹²⁹ I	$1,57 \cdot 10^7$	$1,23 \cdot 10^9$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$1,35 \cdot 10^2$
¹³⁵ Cs	$2,30 \cdot 10^6$	$2,26 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$4,46 \cdot 10^1$
²³⁷ Np	$2,14 \cdot 10^6$	$1,47 \cdot 10^{10}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$1,62 \cdot 10^3$
²³⁸ Pu	$8,78 \cdot 10^1$	$1,39 \cdot 10^{14}$	$2,31 \cdot 10^{-7}$	$3,21 \cdot 10^7$
²³⁹ Pu	$2,41 \cdot 10^4$	$1,30 \cdot 10^{13}$	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$3,25 \cdot 10^6$
²⁴⁰ Pu	$6,57 \cdot 10^3$	$1,96 \cdot 10^{13}$	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$4,90 \cdot 10^6$
²⁴¹ Pu	$1,44 \cdot 10^1$	$5,20 \cdot 10^{15}$	$4,70 \cdot 10^{-9}$	$2,44 \cdot 10^7$
²⁴² Pu	$3,74 \cdot 10^5$	$7,92 \cdot 10^{10}$	$2,40 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^4$
²⁴¹ Am	$4,33 \cdot 10^2$	$1,53 \cdot 10^{13}$	$2,00 \cdot 10^{-7}$	$3,06 \cdot 10^6$
²⁴³ Am	$7,37 \cdot 10^3$	$7,93 \cdot 10^{11}$	$2,00 \cdot 10^{-7}$	$1,59 \cdot 10^5$
²⁴⁴ Cm	$1,81 \cdot 10^1$	$9,72 \cdot 10^{13}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$	$1,17 \cdot 10^7$
²⁴⁵ Cm	$8,51 \cdot 10^3$	$7,20 \cdot 10^9$	$2,10 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^3$

Die in Deutschland geplante tiefengeologische Endlagerung der wärmeentwickelnden Abfälle muss den Abfall aufgrund der über einen langen Zeitraum vorhandenen hohen Radiotoxizität möglichst lange und vollständig von der Biosphäre isolieren. Hierzu soll ein Multibarrierensystem, bestehend aus technischer, geotechnischer und geologischer Barriere, genutzt werden, in dem künstliche und natürliche Elemente ineinander verzahnt sind (siehe Abbildung 2). Des Weiteren soll die Endlagerstätte eine möglichst wartungsfreie Lagerung der Abfälle ermöglichen, um den Kontakt mit den hochradioaktiven Materialien auf ein Minimum zu reduzieren [6].

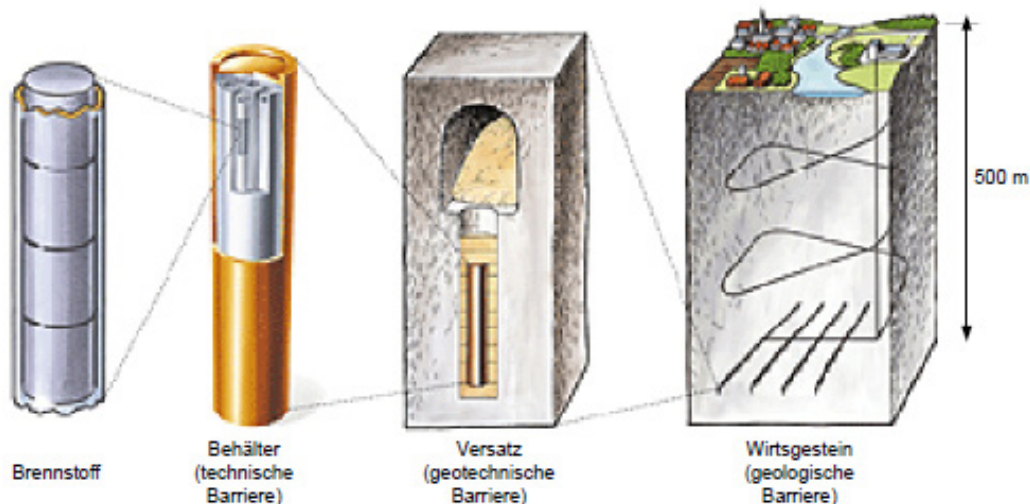


Abbildung 2 – Schematische Darstellung des Multibarrierensystems für die tiefergeologische Endlagerung [6].

Bei der technischen Barriere handelt es sich um die Art der Abfallbehandlung und Verpackung der Abfälle. Hierbei ist die Immobilisierung in Glaskokillen oder das Lagern in Metallfässern eine gebräuchliche Form. Die geotechnische Barriere beschreibt die Kombination aus Einlagerungs- und Verfülltechnik und die hierbei verwendeten Materialien wie beispielsweise Zement und Bentonit [7]. Sie stellt bezüglich des Austritts der Radioaktivität aus der technischen Barriere neben dem Wirtsgestein eine zusätzliche Abzäunung zur Umwelt dar.

Aufgrund des langen Zeitraums der Endlagerung ist die geologische Barriere das Herzstück des deutschen Endlagerkonzepts. Bei einem Austritt der Radioaktivität aus der technischen und der geotechnischen Barriere stellt sie die letzte Abgrenzung zur Umwelt dar. Diesbezüglich werden mit Salzstein, Tongestein und Kristallingestein, wie Granit, drei Gesteinsarten als potentielle geologische Barrieren untersucht. Das Rückhaltevermögen bezogen auf radioaktive Nuklide, besonders im Hinblick auf die Transuranelemente, ist eine wichtige Eigenschaft des Wirtsgesteins und gestaltet sich für die drei Gesteinsarten unterschiedlich. Somit ist die Untersuchung dieses Rückhaltevermögens neben den physikalischen Eigenheiten der Gesteinsart und des spezifischen Standorts von zentraler Bedeutung. Hierbei wurden von der Kommission „Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe“ Auswahl- und Abwägungskriterien für den Standort eines möglichen Endlagers erstellt [8]. Die Wechselwirkung zwischen Radionuklid und Wirtsgestein ist eine Kenngröße, die bezüglich der Entscheidung für oder gegen einen Standort von hoher Relevanz ist.

In dieser Arbeit soll der Einfluss der Redoxbedingungen auf die Speziation von Actiniden bei der Sorption an Tonmineralien untersucht werden. Die vorliegende Spezies des Actinids besitzt großen Einfluss auf dessen Löslichkeit und das Sorptions- sowie Migrationsverhalten des Radionuklids und somit auf seine Mobilität. Hierbei sind nicht nur die an das Actinid gebundenen Liganden von Bedeutung, sondern auch die Oxidationsstufe besitzt, besonders im Hinblick auf Neptunium und Plutonium, weitreichende Auswirkungen auf die Löslichkeit und Mobilität der Nuklide. Somit stellt die Redoxspeziation unter endlagerrelevanten Bedingungen einen wichtigen Punkt in der Suche nach dem bestmöglichen Wirtsgestein dar.

Zu diesem Zweck wurden Sorptionsexperimente mit Plutonium und dem redoxstabilen Analogon Thorium an Kaolinit durchgeführt. Hierbei wurde besonderes Augenmerk auf die von Banik et al. [9] vorgefundene Verringerung der Sorption von Plutonium in einem pH-Bereich zwischen pH 2 und 7 gelegt. Einerseits galt es diese Beobachtung zu verifizieren und andererseits ihre Ursache zu ergründen. Da hierbei ein Zusammenhang mit der Oxidationsstufe des Plutoniums vermutet wurde, fand eine Analyse der Oxidationsstufe des sorbierten Plutoniums bei pH 4 mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie statt. Außerdem wurde die Oxidationsstufe des bei diesem pH-Wert in Lösung verbleibenden Plutoniums mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion sowie mittels Kapillarelektrophorese gekoppelt an ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (CE-ICP-MS) untersucht. Hierbei sollte eine Unterscheidung bezüglich Reduktion oder Oxidation des initial eingesetzten vierwertigen Plutoniums getroffen werden. Da in den Arbeiten von Banik et al. [9] sowie Marsac et al. [10] von einer Oxidation des Plutoniums ausgegangen wird, wurde neben dem Einfluss des pH-Werts auf die Redoxspeziation weitergehend auch die Möglichkeit der Fixierung der Oxidationsstufe des initial vierwertigen Plutoniums bei der Sorption an Kaolinit durch die Zugabe eines Reduktionsmittels überprüft.

Des Weiteren wurden Diffusionsexperimente von Neptunium in Opalinuston durchgeführt. Hierbei lag das Hauptaugenmerk auf der Validierung eines neuen, schlauch- und filterfreien Setups der Diffusionszelle für die Diffusionsvorgänge von Actiniden. Hierzu wurde in dem zuvor von Sebastian Zeisel [11] mit $^{137}\text{Cs}^+$ getesteten neuen Setup das Diffusionsverhalten von fünfwertigem Neptunium untersucht und mit dem ebenfalls in dieser Arbeit beobachteten Verhalten im klassischen Setup verglichen.

Schlussendlich sollen diese Experimente Aufschluss über die Mobilität zweier bezüglich der Langzeitsicherheitsanalyse von Endlagern sehr prominenter Actinide in Ton liefern.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Tongestein als Wirtsgestein

Hinsichtlich der Möglichkeit, Tongestein als geologische Barriere eines tiefengeologischen Endlagers zu nutzen, werden nicht nur in Deutschland [12] sondern auch in weiteren europäischen Staaten wie der Schweiz (Opalinuston) [13], Frankreich (Callovian-Oxfordian) [14] und Belgien (Boom Clay) [15] Untersuchungen durchgeführt. In Deutschland lassen sich zwei Kategorien von Tonsteinformationen finden, die als untersuchungswürdige Standorte für ein Endlager angesehen werden [12]. Einerseits erstreckt sich die ebenfalls in der Schweiz untersuchte Opalinuston-Formation bis in den Süden Deutschlands, andererseits befindet sich die Mehrzahl an Tonvorkommen im Norden Deutschlands. Letztere können zeitlich der Unterkreide zugeordnet werden, während der Opalinuston der Epoche des Süddeutschen Jura entstammt. Als bedeutender Unterschied ist hierbei die Ionenstärke in den jeweiligen Porenwässern zu sehen, welche durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Tone hervorgerufen wird. Während im Süden Deutschlands mit einer Ionenstärke von 0,4 mol/L vergleichsweise milde Bedingungen herrschen, weist das Porenwasser in den nördlichen Tonvorkommen mit einer um eine Größenordnung höheren Ionenstärke eine sehr hohe Salinität auf [16]. Neben Tongestein kommen auch Salzgestein und Kristallingestein als Wirtsgesteinsformationen in Frage. Seit 2007 konzentrierte sich die Suche nach geeigneten Gesteinsformationen in Deutschland, motiviert durch Untersuchungen der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), auf Ton- und Steinsalzvorkommen [12]. Mit dem von der Bundesgesellschaft für Endlagerung (BGE) erstellten und inzwischen maßgeblichen Zwischenbericht Teilgebiete (Sep. 2020) kommen 90 Gebiete verteilt über ganz Deutschland als Endlagerstandorte in Frage, wobei der finale Standort bis 2031 festgelegt werden soll [17]. Unter diesen Teilgebieten finden sich nun wieder Vertreter aller drei Wirtsgesteinsarten. Hierdurch wird die prominente Karte der untersuchungswürdigen Wirtsgesteinsformationen, die seit 2007 lediglich einige wenige Salz- und Tonsteinformationen auswies, durch die Karte in Abbildung 3 abgelöst, die alle drei Wirtsgesteine beinhaltet. Schlagkräftige Argumente zugunsten von Tonsteinformationen liefern Eigenschaften wie Selbstabdichtung, Unlöslichkeit gegenüber wässrigen Lösungen und eine hohe Tendenz zur Retention von Nukliden, während Steinsalz den Vorteil höherer Temperaturbelastbarkeit und Wärmeleitfähigkeit bietet, jedoch in Wässern löslich ist. Kristallingestein besitzt zwar ein geringes Eindringpotential für Fremdstoffe, weist jedoch

2.1 Tongestein als Wirtsgestein

aufgrund der potentiellen Zerklüftung und der damit nicht vollständigen Abtrennung von der Umwelt einen beachtlichen negativen Aspekt auf. Eine Gegenüberstellung der drei möglichen Wirtsgesteine hinsichtlich endlagerrelevanter Eigenschaften ist im Bericht der BGR [12] zu finden.

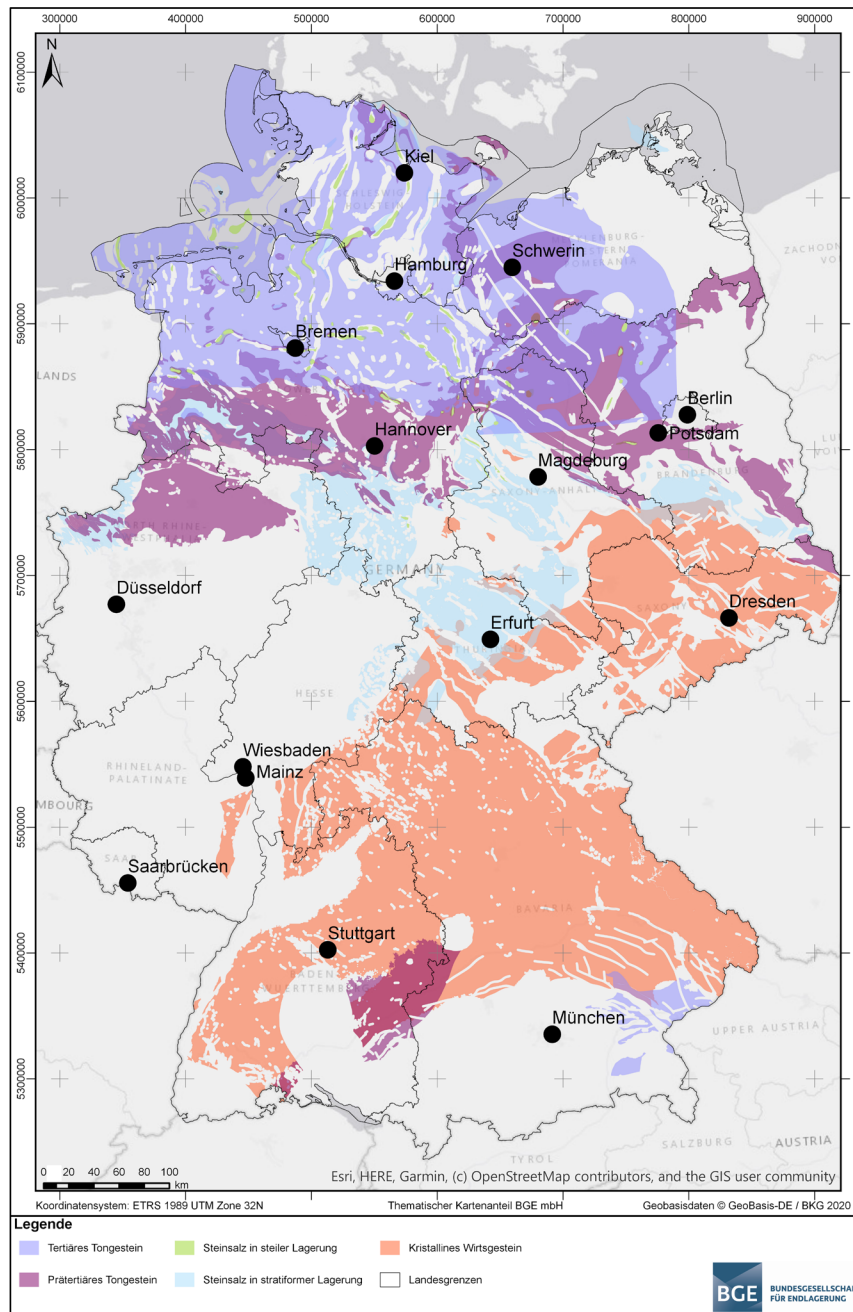


Abbildung 3 – Übersicht der Teilgebiete die nach §13 Standortauswahlgesetz (StandAG) „eine günstige geologische Voraussetzungen für die sichere Endlagerung radioaktiver Abfälle erwarten lassen“ [17, 18].

Im Weiteren soll sowohl auf den im Süden Deutschlands anzutreffenden Opalinuston als auch auf Kaolinit, einen Bestandteil des Opalinustons, eingegangen werden, da diese beiden Feststoffe als Festphasen für die Experimente dieser Arbeit genutzt wurden.

2.1.1 Opalinuston

Der in Süddeutschland verbreitete Opalinuston (OPA) stellt einen vielversprechenden Kandidaten für das Wirtsgestein in Bezug auf die Endlagerproblematik dar. Dieses marine und feinkörnige Tongestein besitzt trotz diverser Bestandteile eine weitestgehend homogene Struktur. In dieser Arbeit wird Opalinuston genutzt, der aus dem Felslabor Mont Terri in der Schweiz bezogen wurde. Den Hauptbestandteil stellen hierbei mit 66% die Schichtsilikate dar, die im Verhältnis zum gesamten Opalinuston zu 23% Illit, 22% Kaolinit, 11% Illit/Smektit Wechsellagerung und 10% Chlorit unterteilt werden können [13]. Die mineralogische Zusammensetzung des Opalinustons ist in Abbildung 4 grafisch dargestellt. Die mechanische Stabilität des Tons wird durch die Anteile an Calcit hervorgerufen, die wie ein stabilisierendes Skelett wirken. Die feinporöse Struktur führt hingegen zu einer hohen Gesamtoberfläche aus welcher eine gute Retention für Nuklide resultiert. Für Tonproben aus dem Felslabor Mont Terri wurden sowohl die spezifische Oberfläche mittels N_2 -BET-Isothermen-Messung, als auch die Kationenaustauschkapazität (CEC) untersucht. Mit einer spezifischen Oberfläche von $41,3 \pm 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer CEC von $10 \pm 4 \text{ meq}/100 \text{ g}$ besitzt der Opalinuston eine hohe spezifische Oberfläche und eine durchschnittliche Kationenaustauschkapazität [19].

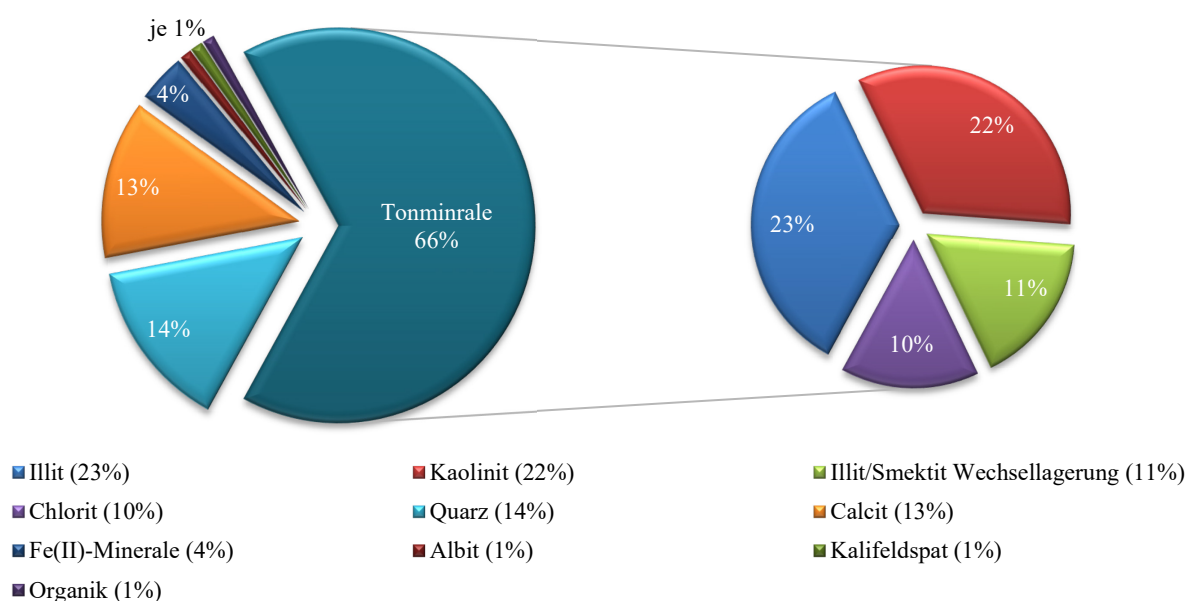


Abbildung 4 – Mineralogische Zusammensetzung des Opalinustons (die Prozentangaben beziehen sich auf die Gesamtmenge des Opalinustons). Daten aus [13].

2.1 Tongestein als Wirtsgestein

Durch die Wechselwirkung zwischen den Mineralen und Grundwasser entsteht ein charakteristisches Porenwasser, welches diverse Kationen und Anionen enthält. Um die Auslaugung der Tonproben durch reines Wasser in Experimenten zu verhindern, wird meist ein künstliches Opalinuston-Porenwasser (OPA-PW) eingesetzt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt und beinhaltet die Hauptkomponenten des natürlichen Porenwasser des Opalinustons. Auch der pH-Wert und die Ionenstärke sind dem natürlichen Porenwasser angepasst.

Tabelle 2 – Zusammensetzung des synthetischen Opalinuston-Porenwassers sowie sein pH-Wert und seine Ionenstärke [16].

Ion	c / mmol/L
Na ⁺	240,48
K ⁺	1,61
Mg ²⁺	17,00
Ca ²⁺	25,80
Si ²⁺	0,51
Cl ⁻	300,08
SO ₄ ²⁻	14,08
HCO ₃ ⁻	0,48
pH-Wert	7,6
Ionenstärke I	0,39 mol/L

2.1.2 Kaolinit

Kaolinit stellt einen hohen Anteil des komplex zusammengesetzten Opalinustons dar und wird aufgrund dessen in dieser Arbeit als vereinfachtes System für Sorptionsuntersuchungen genutzt. Genau wie Illit, Smektit und Chlorit, die ebenfalls Bestandteile des Opalinustons darstellen, gehört Kaolinit zur Gruppe der Schichtsilikate, welche aus zwei Bausteinen bestehen. Eine Schicht aus eckenverknüpften SiO₄-Tetraedern stellen einen Baustein dar, während zwei- oder dreiwertige Kationen (Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Fe²⁺) mit einer oktaedrischen Koordination von Sauerstoff eine zweite Schicht bilden. Im Falle von Kaolinit handelt es sich bei dieser zweiten Schicht um kantenverknüpfte [Al(O,OH)₆]-Oktaeder. Somit resultiert hier die Zusammensetzung Al₂Si₂O₅(OH)₄ [20]. Durch die Verknüpfung der einzelnen Schichten über die endständigen Sauerstoffatome bilden sich sogenannte Schichtpakete. Hierbei liegen im Kaolinit, wie in Abbildung 5 gezeigt, je eine Si-Tetraeder- und Al-Oktaederschicht miteinander verknüpft vor, womit der Kaolinit zu den Zweischicht-(1:1)-Tonmineralien gehört und

ungeladene Schichtpakete besitzt. Im Gegensatz hierzu liegt in den kationenärmeren Dreischicht-(2:1)-Tonmineralien Illit und Smektit eine Oktaederschicht umgeben von zwei Tetraederschichten vor. Die Schichtpakete sind wiederum durch Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxidgruppen, Dipol-Dipol- oder van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verbunden [20].

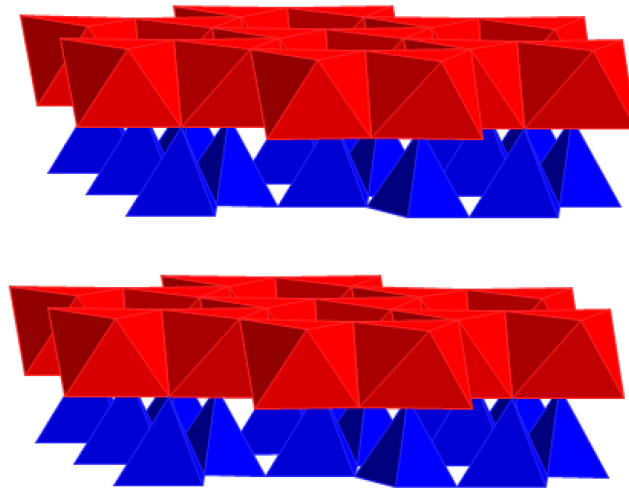


Abbildung 5 – Kristallstruktur des Kaolinites, blau: SiO_4 -Tetraederschicht, rot: $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaederschicht. Generiert mit CrystalMaker (Version 1.3, CrystalMaker Software Limited, Begbroke, Großbritannien) [21].

2.1.3 Wechselwirkungen von Schwermetallen mit Tonmineralien

Zusätzlich zu den geologischen Eigenschaften der potentiellen Wirtsgesteine ist ihre Wechselwirkung mit den radioaktiven Metallionen zentraler Bestandteil der Untersuchungen zur Endlagerproblematik. Neben der Löslichkeit der Metallionen stellt die Wechselwirkung zu einer Festphase eine wichtige Kenngröße dar, welche die Limitierung der Mobilität und der Migration der Nuklide beschreibt. Hierbei soll eine möglichst große Immobilisierung auch durch die geologische Barriere erfolgen, damit bei einem Austritt von Aktivität aus der technischen Barriere durch beispielsweise Korrosion, eine Freisetzung der Nuklide in die Umwelt bestmöglich ausgeschlossen werden kann. Im Folgenden wird auf die verschiedenen Mechanismen der Rückhaltung und der Migration genauer eingegangen.

Rückhaltung

Es gibt verschiedene Varianten, über die eine reversible oder irreversible Immobilisierung der Nuklide in Verbindung mit der Festphase erfolgen kann. Die Ausfällung von Metallionen an

der Oberfläche sowie die Ausbildung von schwerlöslichen Polymeren führt zu einer reversiblen Immobilisierung der Metallionen. Bei diesen stark vom pH-Wert abhängigen Prozessen wird keine Bindung zwischen den Kationen und der Festphase ausgebildet.

Ferner können die in Lösung befindlichen Metallionen durch Sorption immobilisiert werden, wobei hier auch der umgekehrte Prozess, die Desorption, folgen kann. Es wird im Allgemeinen zwischen Adsorption, der Anreicherung an der Grenzfläche zu einem Festkörper sowie Absorption, der Aufnahme ins Innere eines Festkörpers unterschieden. Während die Adsorption einen eher schnellen Prozess beschreibt, benötigt der Einbau in einen Festkörper erheblich mehr Zeit [22].

Die Adsorption kann in inner- und außersphärische Sorption unterteilt werden. Bei der außersphärischen Sorption, einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Metallion (Sorptiv) und Mineraloberfläche (Sorbens), bleibt die Hydrathülle des Ions erhalten. Ist diese schwache und reversible Wechselwirkung unselektiv, wird der Prozess auch als Physisorption bezeichnet, die unabhängig von der Konzentration der Metallionen ist. Bildet sich eine chemische Bindung zwischen Sorbens und Sorptiv aus, bei der die Hydrathülle aufgebrochen wird, handelt es sich um innersphärische Sorption oder Chemisorption. Die Ausbildung der Bindung ist zeitlich aufwendiger als die außersphärische Sorption, jedoch auch teilweise irreversibel und abhängig von der Konzentration der Metallionen und dem pH-Wert [22]. Die Adsorptionenthalpie, ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Sorptiv und Sorbens, ist bei der Chemisorption höher als bei der Physisorption [23].

Bei dem Prozess der Absorption handelt es sich um die Aufnahme der Metallkationen in das Innere des Festkörpers. Hierbei kann es beispielsweise zu einem Einbau der Metallkationen in Zwischengitterplätze oder zum Ionenaustausch mit Kationen des Minerals kommen. Dieser Prozess wird im Allgemeinen auch Inkorporation genannt. Hierbei stellt die Diffusion der an der Oberfläche sorbierten Kationen in das Innere des Feststoffs den zeitbestimmenden Schritt dar. Die Absorption beansprucht mehr Zeit als die Adsorption ist jedoch nahezu irreversibel und stellt somit eine verlässlichere Immobilisierung der Radionuklide sicher [22].

In Abbildung 6 ist eine Übersicht über die verschiedenen Rückhalte Mechanismen von Metallionen an fester Phase schematisch gezeigt.

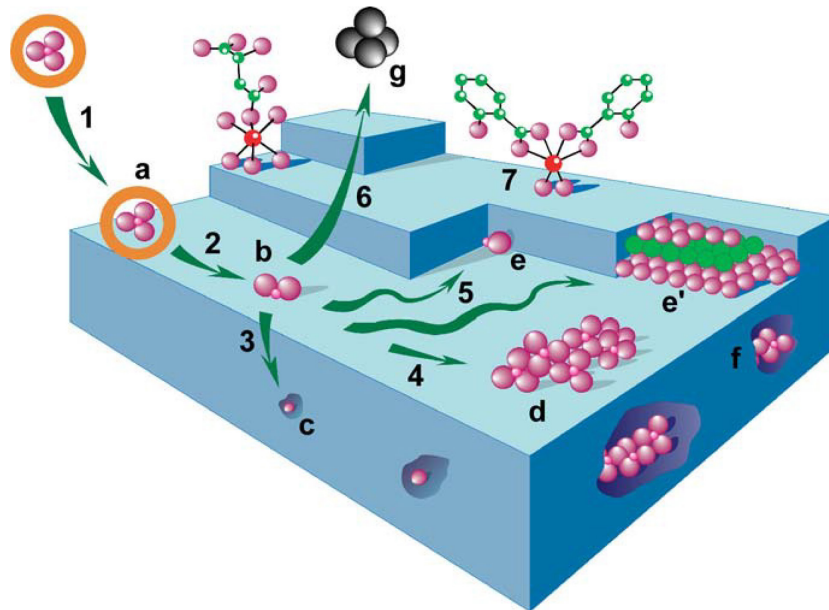


Abbildung 6 – Übersicht über die verschiedenen Wechselwirkungsformen von Ionen mit Festphasen (a) außersphärische Sorption, (b) innersphärische Sorption, (c) Absorption/Einbau des Ions durch Substitution, (d) Bildung eines Oberflächenpolymers, (e und e') Adsorption an einer Sorptionskante, (f) Einbau von Oberflächenpolymeren, (g) desorbiertes Ion, (1) Adsorption, (2) Aufbrechen der Hydrathülle, (3) Diffusion in das Kristallgitter, (4 und 5) Diffusion im Kristallgitter, (6) Desorption, beispielsweise durch ein dynamisches Gleichgewicht oder durch Redoxreaktionen des Ions hervorgerufen, (7) Bildung von organischen und mineralischen Komplexen [24].

Die Speziation und die Ladung der Metallionen sowie weitere Parameter der Lösung, wie die Konzentration der Ionen, der pH-Wert und das Redoxpotential (E_h -Wert), beeinflussen den Mechanismus der Sorption. Zudem sind Eigenschaften der Festphase, wie ihre Zusammensetzung, die spezifische Oberfläche und die Oberflächenladung weitere Faktoren, die einen mitunter entscheidenden Einfluss ausüben. Die Oberflächenladung wird beispielsweise durch die Protonierung oder Deprotonierung der Silanolgruppen hervorgerufen und ist somit vom pH-Wert abhängig. Eine in Summe ungeladene Oberfläche tritt am pH_{PZC} (point of zero charge) auf. Liegt der pH-Wert über diesem Grenzwert, liegt eine negativ geladene Oberfläche vor, was die Sorption von Kationen begünstigt. Unterhalb des Grenzwerts liegt eine positiv geladene Oberfläche vor. Dieser Grenzwert ist selektiv für die einzelnen Tonminerale und beispielsweise durch Säure/Base-Titration zu ermitteln [25]. In Abbildung 7 ist der Verlauf der Oberflächenladung für einige prominente Mineralien gezeigt.

Abbildung 7 – Einfluss des pH-Werts auf die Oberflächenladung ausgewählter Feststoffe. Die Oberflächenladung von 0 C/m^2 stellt den pH_{PZC} dar [26].

Neben der Sorption, die den Untersuchungsschwerpunkt der pH-Reihen dieser Arbeit bildet, beschreibt die Migration einen eng verwandten Mechanismus. Die hierzu durchgeführten Diffusionsexperimente besitzen einen deutlich erhöhten zeitlichen Aufwand, sowohl für die Durchführung als auch für die Auswertung, da die Verteilungs- und somit auch die Diffusionskoeffizienten nicht so einfach zugänglich sind wie bei Sorptionsexperimenten. Der Vorteil liegt jedoch darin, dass die Migration das Verhalten der Radionuklide in der Umwelt realistischer abbildet.

Migration

Treten Sorption und Desorption von Metallionen im Wechsel auf oder findet keine Wechselwirkung mit der Festphase statt, so besitzt das betreffende Nuklid eine hohe Mobilität. Die Migration beschreibt eine wichtige Kenngröße für die Wanderung der Ionen durch eine weitere Phase. Hierbei stellt die Diffusion für die Endlagerforschung mit Ton als Wirtsgestein den dominanten Transportmechanismus dar, da Gasdispersion aufgrund geringer Gasströme und Advektion aufgrund der vergleichsweise geringen Wassermengen und kleinen Porenräume eine zu vernachlässigende Rolle spielen [8, 13].

Auch die Diffusion kann in verschiedene Arten unterteilt werden. So sind beispielsweise Diffusion durch die Zwischenschichten, die Oberfläche oder in eine mobile wässrige Phase mögliche Mechanismen. D. W. Oscarson [27] zeigte, dass die Diffusion von Kationen in kompaktiertem Tongestein hinreichend durch den Prozess der Diffusion durch die Porenräume beschrieben werden kann. Weitere Mechanismen wie die Oberflächendiffusion können hierbei außer Acht gelassen werden.

In gerichteten Schichtmaterialien wie beispielsweise Opalinuston muss zwischen der Diffusion parallel sowie senkrecht zur Schichtung unterschieden werden, wobei der Widerstand bei der Diffusion parallel zur Schichtung erheblich geringer ist [28, 29]. Die unterschiedlichen Diffusionsrichtungen sind in Abbildung 8 schematisch gezeigt.

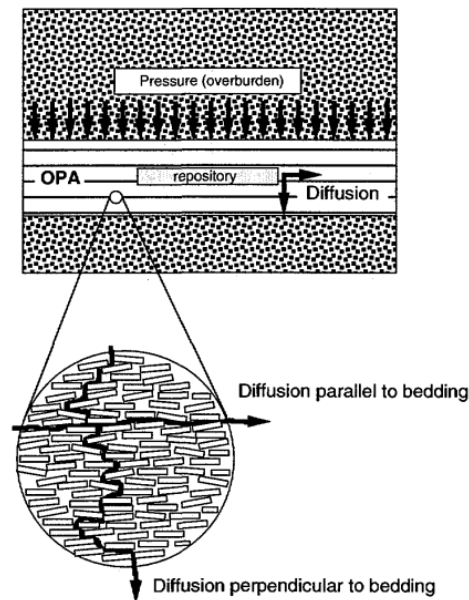


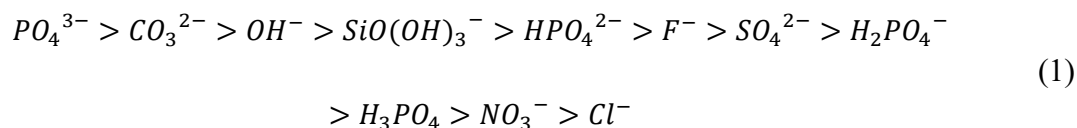
Abbildung 8 – Schematische Darstellung der Diffusion durch anisotropen Opalinuston. Es sind die Diffusion senkrecht und parallel zur Schichtung gezeigt [28].

Großen Einfluss auf die Diffusion haben sowohl die feste Phase als auch die mobile Spezies. Die Porosität fasst die Größe und Zahl der Porenräume zusammen und ist die Diffusion betreffend die bedeutendste Kennziffer der festen Phase [30]. Bezüglich der mobilen Phase stellen sowohl allgemeine Faktoren wie pH-Wert und Ionenstärke als auch für das Kation spezifische Faktoren wie Größe, Ladung, Speziation und Konzentration Parameter dar, die Einfluss auf den Diffusionsverlauf nehmen. Zusätzlich hierzu beeinflusst die Stärke der Wechselwirkung zwischen mobiler und fester Phase, der Wechsel aus Sorption und Desorption, maßgeblich die Geschwindigkeit der Diffusion und die Eindringtiefe des Kations. Auch äußere Faktoren wie unterschiedliche Temperaturen besitzen einen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit [31]. Letzteres kann durch die Durchführung der Diffusionsexperimente bei Raumtemperatur im weiteren Verlauf dieser Arbeit vernachlässigt werden.

2.2 Chemische Eigenschaften von Thorium, Neptunium und Plutonium

Da die Actinide bezogen auf die Radiotoxizität den Hauptteil des langlebigen und stark wärmeentwickelnden Abbrands von Kernkraftwerken darstellen, ist ihr chemisches Verhalten im Hinblick auf die Sicherheitsanalyse eines Endlagerstandorts von großer Bedeutung. Sowohl ihre Löslichkeit und Speziation als auch die Wechselwirkung mit der Umwelt, besonders mit dem umgebenden Wirtsgestein und dem Verfüllmaterial, sind hinsichtlich eines möglichen Austritts der radioaktiven Elemente in einem Endlager zentraler Bestandteil der aktuellen Forschung. Die Sorption und die Diffusion stellen hierbei die relevanten Wechselwirkungsmechanismen dar und werden unter anderem vom pH- und E_h -Wert der Lösung sowie der Oxidationsstufe und der Speziation der betreffenden Actinide beeinflusst. Über die Reihe der Actinide lassen sich einige allgemeine Eigenschaften zusammenfassen.

Die Komplexstabilität von Actinidkomplexen mit diversen anorganischen Liganden gehorcht im Allgemeinen der in Gleichung (1) gezeigten Reihenfolge [32].



Die Anwesenheit von Luft und somit von gelöstem CO_2 im Elektrolyten ist aufgrund der hohen Stabilität der Carbonatkomplexe ein wichtiger Faktor, der die Speziation der Actinide im alkalischen pH-Bereich beeinflusst [32]. Besonders in diesem Bereich tragen Carbonatkomplexe maßgeblich zur hohen Löslichkeit der Actinide unter aeroben Bedingungen bei. Unter Ausschluss von CO_2 sind die Hydrolyse der Actinide und die dabei entstehenden Hydroxokomplexe besonders zu beachten. Hierbei gilt, dass die Tendenz zur Hydrolyse bei niedriger effektiver Ladung geringer ist [33].

Der allgemeine Verlauf der Löslichkeit von Actiniden in verschiedenen Oxidationsstufen ist in Abbildung 9 zu sehen. Während fünf- und sechswertige Actinide eine erhöhte Löslichkeit und somit auch Mobilität aufweisen, sind drei- und vierwertige Actinide besonders im stark basischen Bereich nur in sehr geringen Konzentrationen löslich. Die vierwertigen Actinide weisen auch schon im leicht sauren Bereich neben einem ausgeprägten Sorptionsverhalten eine geringe Löslichkeit auf, wodurch diese Oxidationsstufe eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Immobilisierung der Nuklide einnimmt.

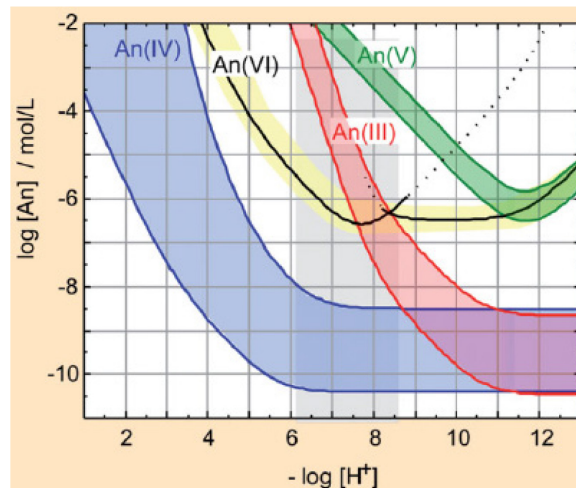


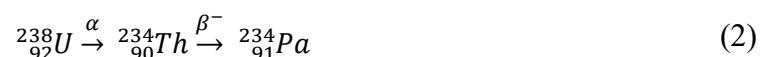
Abbildung 9 – Allgemeiner Verlauf der Löslichkeit von Actiniden in unterschiedlichen Oxidationsstufen in Abhängigkeit des pH-Werts [34].

Im folgenden Abschnitt soll im Einzelnen auf die chemischen Eigenschaften und die aquatische Chemie der drei in dieser Arbeit verwendeten Radionuklide Thorium, Neptunium und Plutonium eingegangen sowie die Ergebnisse ausgewählter Experimente zur Wechselwirkung mit Tongestein beschrieben werden.

2.2.1 Thorium

Speziation und aquatische Chemie des Thoriums

Thorium ist als neunzigstes Element des Periodensystems nach Actinium der leichteste Vertreter der Actinide. Es wurde 1828 von Berzelius in Schweden entdeckt und nach dem nordischen Gott des Donners Thor benannt [35]. Thorium ist in der Natur weiter verbreitet als meist angenommen und ungefähr so häufig anzutreffen wie Blei oder Molybdän. Alle sechs natürlich vorkommenden Isotope des Thoriums sind radioaktiv, wobei ^{232}Th das mit Abstand häufigste Isotop ist und eine Halbwertszeit von 14 Milliarden Jahren besitzt [36]. ^{234}Th , welches eine Halbwertszeit von 24,1 Tagen besitzt [36], ist über die Uran-Radium-Reihe und somit einfach aus natürlichem Uran zugänglich (siehe Gleichung (2)). Aufgrund der kürzeren Halbwertszeit im Vergleich zum experimentell ebenfalls häufig verwendeten ^{232}Th , sind Experimente mit ^{234}Th in geringeren, umweltrelevanten Konzentrationen durchführbar. Es zerfällt durch einen β^- -Zerfall, wobei die entstehenden γ -Quanten zur Identifikation und zur quantitativen Bestimmung des ^{234}Th genutzt werden können.



2.2 Chemische Eigenschaften von Thorium, Neptunium und Plutonium

Aufgrund seiner Elektronenkonfiguration liegt Thorium am häufigsten in der Oxidationsstufe +IV vor, die den einzigen stabilen Oxidationszustand in wässriger Lösung beschreibt [33]. Dies führt zu seiner häufigen Verwendung als redoxstabiles Analogon für in ihrer Oxidationsstufe instabile Actinide wie beispielsweise Plutonium [9, 37]. Thorium neigt in Abhängigkeit von seiner Konzentration zur Bildung von Kolloiden, welche als Polykationen vorliegen und besitzt in wässriger Lösung als Hydroxo- und Oxohydroxokomplex eine geringe Löslichkeit [33]. Diese Eigenschaften führen zu einem niedrigen Konzentrationsbereich, in dem Experimente an Thorium in wässrigem Milieu durchgeführt werden können.

Th^{4+} weist in der Reihe der Actinide den größten Radius auf und besitzt im Vergleich zu den anderen Actiniden aufgrund der niedrigen effektiven Ladung eine geringere Tendenz zur Hydrolyse [38]. Die Speziation in wässriger Lösung weist das nackte Th^{4+} -Kation bis zu einem pH-Wert von 3 als dominierende Spezies aus. Ab diesem pH-Wert dominieren die geringer geladenen Hydroxokomplexe, während ab pH 6,5 der ungeladene $\text{Th}(\text{OH})_4$ -Komplex die dominante Spezies im CO_2 -freien System darstellt. In aeroben Systemen bilden Carbonatkomplexe im Bereich ab pH 8 die dominanten Spezies. Durch ihre im Vergleich zu den Hydroxokomplexen höhere Löslichkeit stellen die Carbonatkomplexe eine Möglichkeit zur Mobilisierung des Thoriums dar. Die Speziation von Thorium, sowohl im aeroben als auch im anaeroben System, ist in Abbildung 10 gezeigt.

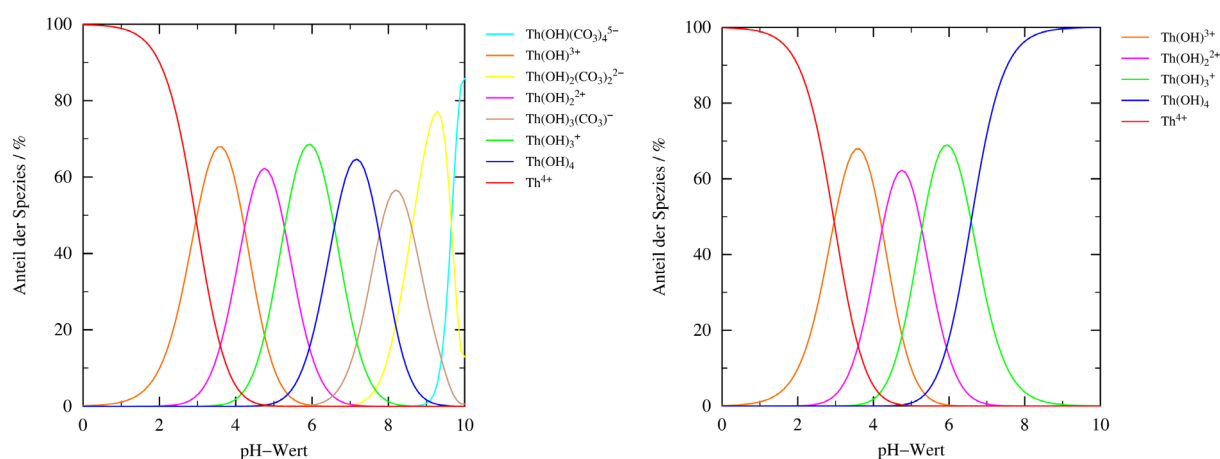


Abbildung 10 – Speziation von Thorium ($[\text{Th}(\text{IV})] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ M}$) in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts unter aeroben Bedingungen ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$, links) und anaeroben Bedingungen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41].

Wechselwirkung von Thorium mit Tonmineralien

Aufgrund der Verwendung von Thorium als redoxstabiles Analogon für vierwertige Actinide finden sich in der Literatur diverse Studien zu seiner Sorption an Tonmineralien [9, 37, 42-44]. Im Folgenden soll ein kurzer Einblick in die Wechselwirkung mit Kaolinit, der in dieser Arbeit für die Sorptionsexperimente genutzten Festphase, gegeben werden.

Die Untersuchung der Sorption von Th(IV) an Kaolinit erfolgte unter Variation verschiedener Parameter. Hierbei wurde der Einfluss des pH-Werts, der Kontaktzeit und der Anwesenheit von CO₂ untersucht [9, 44]. Der pH-Wert der Lösung besitzt den weitreichendsten Einfluss auf die Sorption des Thoriums. Die Sorptionskante kann um einen pH-Wert von 1 beobachtet werden. Nach dieser Sorptionskante liegt bis hin zu pH 10 ein Plateau von > 85% für die Sorption vor. Hierbei wurde kein Einfluss auf die Sorption durch die Ab- oder Anwesenheit von CO₂ gefunden, obwohl eine starke Abnahme der Sorption im alkalischen Bereich zu erwarten wäre. Die Kontaktzeit beeinflusst die Sorption des Thoriums nur in sehr geringerem Maße. Des Weiteren wurde auch der Einfluss von makromolekularen organischen Liganden wie Huminsäure untersucht und ist in den Veröffentlichungen von Banik et al. [9] und Buda et al. [37] nachzulesen.

2.2.2 Neptunium

Speziation und aquatische Chemie des Neptuniums

Neptunium, das erste Transuranelement, wurde 1940 von McMillan und Abelson entdeckt und nach dem Planeten Neptun, welcher der erste Planet nach dem Uranus ist, benannt [33]. Insgesamt sind zwanzig Isotope des Neptuniums bekannt, von denen ²³⁷Np mit 2,144 Millionen Jahren die längste Halbwertszeit besitzt [36]. Durch diese im Verhältnis zum Erdalter kurze Halbwertszeit existiert jedoch kein primordiales ²³⁷Np mehr. Es kann über den Neutroneneinfang von ²³⁸U nach Gleichung (3) hergestellt werden und zerfällt über einen α-Zerfall zu ²³³Pa. Hierbei werden zudem γ-Quanten ausgesendet, die zur qualitativen und quantitativen Analyse genutzt werden können.



²³⁷Np entsteht ebenfalls bei der Nutzung von ²³⁸U in Kernkraftwerken und liegt dadurch auch in nuklearem Abbrand vor. Somit bilden Untersuchungen mit diesem Isotop eine wichtige Grundlage für die Sicherheitsanalyse von möglichen Endlagerstandorten. Auch die Isotope

2.2 Chemische Eigenschaften von Thorium, Neptunium und Plutonium

^{238}Np und ^{239}Np werden chemisch genutzt, aufgrund ihrer geringen Halbwertszeit und der damit verbundenen hohen spezifischen Aktivität werden sie jedoch zumeist als Tracer eingesetzt.

In wässrigen Lösungen kann Neptunium in den Oxidationsstufen +III bis +VII vorliegen. Hierbei wird die Stabilität der Oxidationsstufe durch Faktoren wie die Konzentration an Neptunium, dem pH-Wert der Lösung sowie der Anwesenheit von Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln oder komplexierenden Liganden beeinflusst. Np(III) und Np(IV) existieren in saurer Lösung lediglich mit einer Hydrathülle, wobei Np^{3+} durch Luft schnell zu Np^{4+} oxidiert wird. Np(V) und Np(VI) beschreiben starke Lewissäuren und liegen demnach als Dioxo-Ionen, sogenannten Neptunyl-Ionen vor. Hierbei beschreibt NpO_2^+ die stabilste Oxidationsstufe des Neptuniums, während NpO_2^{2+} nur unter stark alkalischen Bedingungen oder bei hohen Redoxpotentialen stabil ist [33]. Np(VII) spielt unter umweltrelevanten Bedingungen eine untergeordnete Rolle.

Abbildung 11 zeigt die Speziation des Neptuniums in Abhängigkeit vom E_h - und pH-Wert in reinem Wasser unter aeroben sowie anaeroben Bedingungen. Hierbei ist zu erkennen, dass das vier- und das fünfwertige Neptunium die beiden dominanten Oxidationsstufen darstellen. Unter aeroben Bedingungen stellen Carbonatkomplexe dieser Oxidationsstufen im alkalischen Bereich die dominierenden Spezies dar.

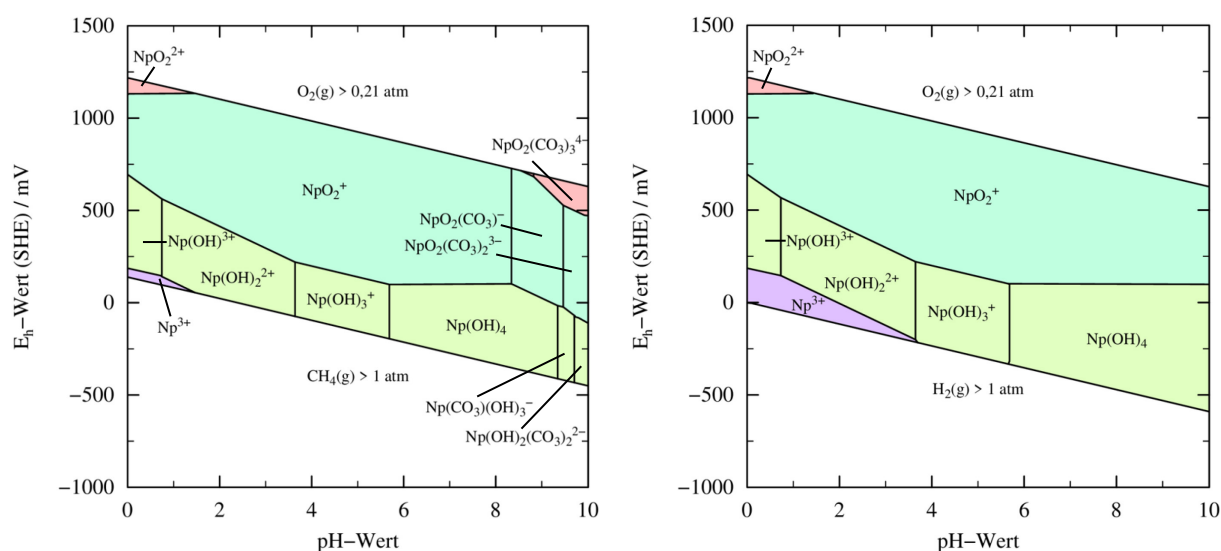


Abbildung 11 – E_h -pH-Diagramm für Neptunium ($[\text{Np}] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) in MilliQ-Wasser unter aeroben Bedingungen ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$, links) und anaeroben Bedingungen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41].

Die Speziation von Np(V), welches die stabilste Oxidationsstufe des Neptuniums beschreibt und in den Experimenten dieser Arbeit verwendet wurde, weist unter aeroben Bedingungen drei verschiedene Carbonatkomplexe auf, in denen die Carbonatgruppen in der äquatorialen Ebene an die Neptunyl-Einheit binden. In Abbildung 12 ist die Speziation von fünfwertigem Neptunium für aerobe und anaerobe Bedingungen gezeigt.

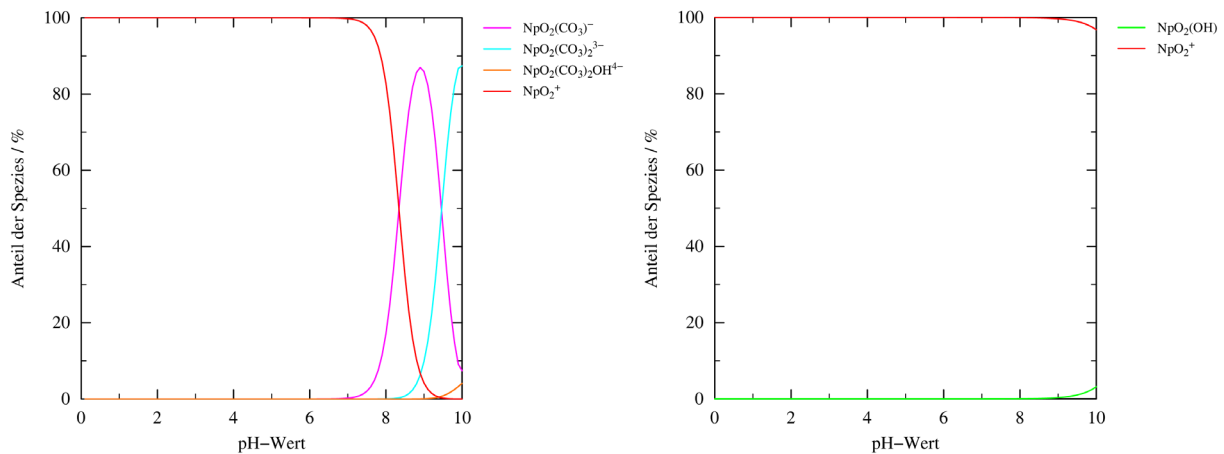
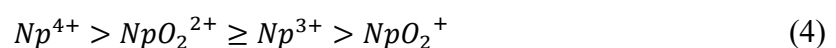


Abbildung 12 – Speziation von Neptunium ($[Np(V)] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts unter aeroben Bedingungen ($p_{CO_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$, links) und anaeroben Bedingungen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41].

Die Tendenz zur Hydrolyse des Neptuniums fällt entsprechend dem Quotienten aus Ladung und Ionenradius nach Gleichung (4) ab [33].



Hierbei entstehen Hydroxo-, und Oxohydroxokomplexe mit meist geringer Löslichkeit. Np(IV) besitzt oberhalb von pH 1 die Tendenz zur Hydrolyse, wobei hauptsächlich das ungeladene $Np(OH)_{4(aq)}$ entsteht [33]. Bereits in schwachsauren Lösungen bilden Np(III) und Np(IV) schwerlösliche Hydroxide [33]. Unter umweltrelevanten Bedingungen spielt der Effekt der Hydrolyse für Np(V) keine entscheidende Rolle, da die Hydroxokomplexe erst ab einem pH-Wert über 9 gebildet werden (vergleiche Abbildung 12).

Die $Np(OH)_{4(aq)}$ Hydroxokomplexe können sich zu Kolloiden zusammenlagern, deren Eigenschaften sich stark von denen der Monomere unterscheiden. Besonders der pH-Wert hat einen starken Einfluss auf die Restladung der Kolloide und somit auf ihre Löslichkeit sowie ihre Wechselwirkung mit Mineralien. Entstehen die Kolloide bei niedrigem bis neutralem pH-Wert,

besitzen sie zumeist eine positive Ladung und können somit leicht an Mineraloberflächen, aber auch an Partikel sorbieren [45]. Zudem können organische Liganden ebenfalls Komplexe mit Neptunium eingehen. Da Opalinuston etwa 1% organische Bestandteile enthält, können auch organische Komplexe von Interesse sein. Hierzu wurden Arbeiten zum Einfluss von Huminstoffen durchgeführt, deren Ergebnisse in [46-49] nachzulesen sind.

Die Oxidationsstufe des Neptuniums kann einerseits mittels Elektrolyse, andererseits auch durch die Zugabe von Reduktions- oder Oxidationsmitteln eingestellt werden. So lässt sich sechswertiges Neptunium beispielsweise durch das Abrauchen in Perchlorsäure und fünfwertiges Neptunium durch das Versetzen von NpO_2^{2+} mit Natriumnitrit herstellen [33]. Die in Lösung vorliegenden Oxidationsstufen des Neptuniums können beispielsweise mittels UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden. Eine Übersicht der UV-Vis-Spektren von Np(III) bis Np(VI) ist in „The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements“ [33] zu finden. Weitere Methoden zum Nachweis von Oxidationszuständen werden in Kapitel 2.2.3 behandelt.

Wechselwirkung von Neptunium mit Tonmineralien

Die hohe Löslichkeit und große Dominanz des fünfwertigen Neptuniums im umweltrelevanten Bereich führt dazu, dass der Hauptteil der Sorptionsstudien mit Np(V) durchgeführt wurde. Analog zu Thorium wurden bei den Experimenten zur Wechselwirkung mit Kaolinit verschiedene Parameter variiert [50-52]. Auch für Np(V) ist die Sorption stark vom pH-Wert abhängig, weist aber die Sorptionskante erst bei pH 7,7 auf [52]. Das sich unter anaeroben Bedingungen über pH 9 ausbildende Sorptionsplateau ist unter aeroben Bedingungen aufgrund der Ausbildung von Carbonatkomplexen nicht zu beobachten. Die eingesetzte Np-Konzentration und die Ionenstärke beeinflussen die Sorption und die Lage der Sorptionskante nur in geringem Maße. Auch zu weiteren prominenten Bestandteilen des Opalinustons wie Illit, Smektit/Illit-Wechselagerungen sowie zu Montmorillonit sind Experimente in der Literatur zu finden. Analog zum Kaolinit ist eine starke Zunahme der Sorption bei steigendem pH-Wert ab pH 5 bis 6 zu beobachten [53-57]. Der für Kaolinit beobachtete Verlauf der Sorption unter aeroben Bedingungen kann im Allgemeinen auch bei den Dreischicht-Tonmineralien bestätigt werden.

Neben Sorptionsexperimenten wurden Untersuchungen zum Diffusionsverhalten von Neptunium in Tongestein durchgeführt. Hierbei wurden sowohl Experimente mit kompaktiertem Pulver einfacher Tonminerale [58] als auch Experimente mit Proben aus Opalinuston-Bohrkernen durchgeführt [31, 59, 60]. Letztere weisen aufgrund ihrer Zusammensetzung eine

größere Komplexität auf, können aber am besten das Verhalten in einem möglichen Endlager in Opalinuston simulieren. Für die gepressten Pulverkerne aus Montmorillonit wurden der Einfluss von Carbonat, der Ionenstärke und der Temperatur mit Np(V) bei pH 8,5 – 9,5 untersucht [58]. Hierbei zeigt sich ein Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten bei höherer Temperatur sowie eine langsamere Diffusion unter aeroben Bedingungen. Der Grad der Kompaktierung nimmt ebenfalls Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Durch die geringere Anzahl an Poren eines dicht gepressten Kerns wird hier der Diffusionsprozess verlangsamt. Die Experimente zur Diffusion von Np(V) in Opalinuston in synthetischem OPA-PW unter aeroben Bedingungen wiesen im Vergleich zu den Sorptionsexperimenten einen vierfach erhöhter Verteilungskoeffizient auf [59]. Hierbei könnte die Reduktion von Np(V) während der Diffusion eine Erklärung darstellen, wobei die unterschiedliche Zusammensetzung der OPA-Bohrkerne die Diffusion und Sorption ebenfalls beeinflussen könnte. Ebenfalls könnte die Wechselwirkung zwischen Filter und Neptunium den Diffusionsverlauf beeinflussen [61].

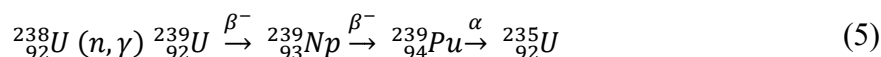
2.2.3 Plutonium

Speziation und aquatische Chemie des Plutoniums

Nach der Entdeckung des ^{239}Np wurde postuliert, dass ein Element mit der Ordnungszahl 94 existieren müsse, da der β^- -Zerfall des ^{239}Np zu eben diesem Element führe. Im Jahre 1940 wurde zunächst ^{238}Pu durch den Beschuss von ^{238}U mit Deuteronen durch Seaborg, McMillan, Kennedy und Wahl hergestellt und entsprechend der angefangenen Systematik in der Namensgebung der Transurane nach dem damaligen Planeten Pluto benannt [33]. 1941 wurde die Spaltbarkeit von ^{239}Pu mit langsamen Neutronen nachgewiesen und somit die potentielle Nutzung dieses Isotopes zur Energiegewinnung [33]. Insgesamt sind zwanzig Isotope des Plutoniums bekannt, von denen zwei in der Natur gefunden werden können. Einerseits existieren Reste des primordialen ^{244}Pu , andererseits konnte ^{239}Pu in Spuren in der Natur nachgewiesen werden. Dieses kurzlebige Nuklid des Plutoniums entsteht in der Natur vermutlich aus ^{238}U durch Neutroneneinfang. Besonders bekannt für diese Reaktion sind die Naturreaktoren in Oklo, in denen vor mehr als einer Milliarde Jahre ^{239}Pu durch eine Kettenreaktion erbrütet worden sein soll [33]. Dieses Nuklid stellt auch das bekannteste in der Reihe der Plutoniumisotope dar. Jedoch kann es neben der zivilisatorischen Nutzung zur Energiegewinnung auch als Spaltmaterial in Atombomben eingesetzt werden. Es zerfällt fast ausschließlich mittels α -Zerfall zu ^{235}U , welches wiederum Teil der Uran-Actinium-Zerfallsreihe ist (siehe Gleichung (5)). Bedingt durch seine Halbwertszeit von 24.110 a [36],

2.2 Chemische Eigenschaften von Thorium, Neptunium und Plutonium

seinen sehr geringen Anteil an Spontanspaltung ($3,1 \cdot 10^{-10}\%$) [36] und seine hohe Relevanz bezüglich der Radiotoxizität von abgebrannten Brennelementen wird ^{239}Pu häufig in der Forschung eingesetzt.



In Abbildung 13 ist die Speziation des Plutoniums in Abhängigkeit vom E_h - und pH-Wert in Wasser unter aeroben und anaeroben Bedingungen gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass auch unter umweltrelevanten Bedingungen verschiedene Oxidationsstufen des Plutoniums eine Rolle spielen und zum Teil gleichzeitig vorliegen. Plutonium bildet unter anaeroben Bedingungen Hydroxokomplexe aus, während unter aeroben Bedingungen im alkalischen Bereich Carbonatkomplexe dominieren. Es wird angenommen, dass Pu(IV) die vorherrschende Spezies in Meer- und Grundwasser darstellt, während Regenwasser Pu(V) als dominierende Spezies enthält [62].

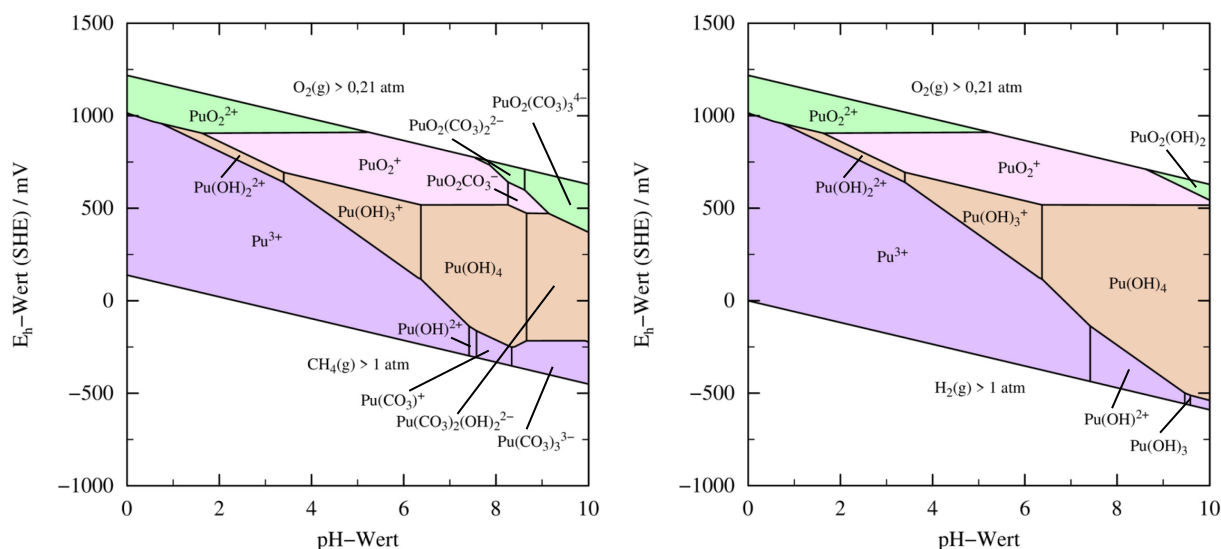


Abbildung 13 – E_h -pH-Diagramm für Plutonium ($[\text{Pu}] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) in MilliQ-Wasser unter aeroben Bedingungen ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$, links) und anaeroben Bedingungen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41].

Pu(IV), welches in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial für die Pu-Sorptionsexperimente genutzt wurde, besitzt aufgrund seiner hohen effektiven Ladung sowohl eine hohe Tendenz zur Hydrolyse, als auch zur Bildung von Eigenkolloiden [33]. Letzteres wird oberhalb einer mikromolaren Pu-Konzentration beobachtet und hängt stark von dieser und dem pH-Wert ab. Für drei- und vierwertiges Pu bilden sich bei der Hydrolyse unter Ausschluss von Carbonat positiv geladene bis neutrale Hydroxokomplexe, während sich für fünf- und sechswertiges

Plutonium Oxohydroxokomplexe bilden. Unter aeroben Bedingungen dominieren ungeachtet von der Oxidationsstufe des Plutoniums verschiedene Carbonatkomplexe die Speziation im alkalischen Bereich. Wie schon bei Thorium und Neptunium erwähnt, sorgen auch hier die anionischen Komplexe für eine erhöhte Löslichkeit des Actinids. In Abbildung 14 ist die Speziation für Pu(IV) unter aeroben und anaeroben Bedingungen gezeigt.

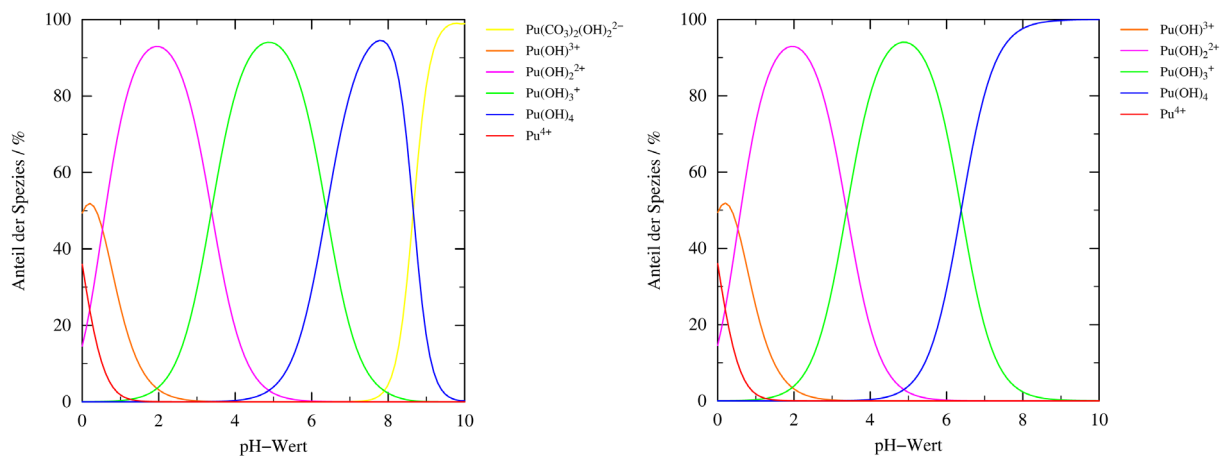
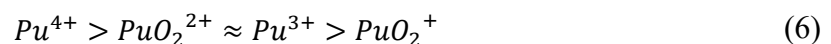


Abbildung 14 – Speziation von Plutonium ($[Pu(IV)] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts unter aeroben Bedingungen ($p_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$, links) und anaeroben Bedingungen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41].

Das Verhältnis aus Ladung und Ionenradius hat Einfluss auf die Stabilität von Komplexen und die Löslichkeit des Plutoniums. Demnach besitzt Pu(V) die geringste Tendenz zur Präzipitation sowie die niedrigsten Komplexbildungskonstanten (siehe Gleichung (6)) und ist somit die mobilste Oxidationsstufe [33]. Des Weiteren kann die Bildung von Eigenkolloiden die Löslichkeit des Plutoniums beeinflussen.



Auch im Falle des Plutoniums besitzt die Oxidationsstufe, sowohl für seine aquatische Chemie als auch bezüglich der Mobilität des Elements, eine große Bedeutung. Plutonium kann unter umweltrelevanten Bedingungen in vier Oxidationsstufen vorkommen, die auch nebeneinander vorliegen können. Hierbei liegen Pu(III) und Pu(IV) bei niedrigem pH-Wert und ohne komplexierende Liganden als Aquo-Ionen vor, bei denen 8 bis 10 Wassermoleküle koordiniert sein können. Im Falle von Pu(V) und Pu(VI) liegen, analog zu Neptunium, Dioxo-Einheiten vor [33]. Diese linearen Plutonyl-Einheiten senken die effektive Ladung des PuO_2^+ sowie des PuO_2^{2+} und erhöhen somit die Mobilität. Die Struktur der Aquo-Ionen ist in Abbildung 15

2.2 Chemische Eigenschaften von Thorium, Neptunium und Plutonium

gezeigt. Ferner ist in Lösung die exotischere und unter umweltrelevanten Bedingungen nicht stabile Oxidationsstufe Pu(VII) bekannt [33].

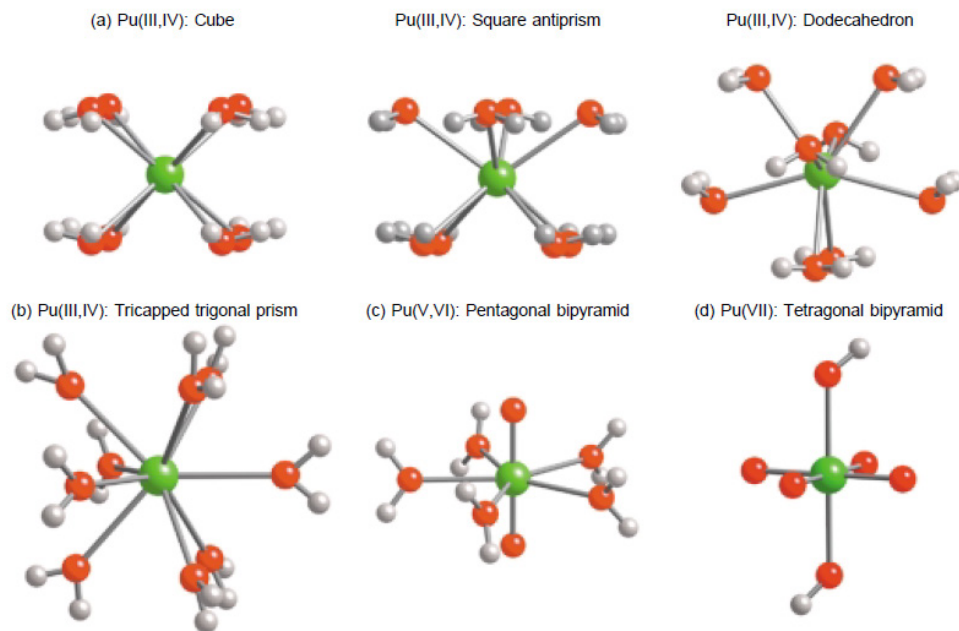


Abbildung 15 – Koordinationsgeometrie der Aquo-Ionen des Plutoniums in den Oxidationsstufen +III/+IV (a und b), +V/+VI (c) und +VII (d) [63].

Bei Pu-Konzentrationen im millimolaren Bereich weisen die Lösungen in Abhängigkeit von der Pu-Oxidationsstufe und der Art und Anzahl der Liganden verschiedene Farben auf (siehe Abbildung 16).

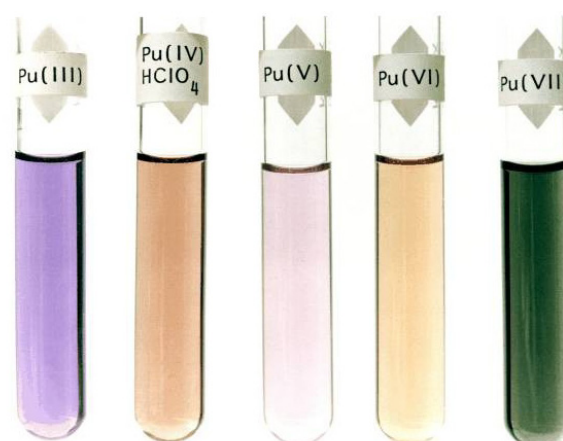


Abbildung 16 – Charakteristische Farben der verschiedenen Oxidationszustände des Plutoniums in wässriger Lösung. Die Farbe ist abhängig von der Art und Anzahl der Liganden sowie der Pu-Konzentration. Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) in 1 M HClO₄, Pu(V) in NaClO₄ (pH = 7) und Pu(VII) in 2,5 M NaOH [63].

Aufgrund der nahezu gleichen Redoxpotentiale zwischen verschiedenen Paarungen von Oxidationszuständen des Plutoniums von jeweils ungefähr 1 V (siehe Abbildung 17) und der somit zahlreichen sowie schwer vorhersagbaren oder kontrollierbaren Übergänge, stellt Plutonium in einem potentiellen Endlager ein komplexes System dar. So ist die Schwelle für die Reduktion oder Oxidation der einzelnen Oxidationsstufen so nahe beieinander, dass in vielen Systemen sehr einfache und schnelle Wechsel des Oxidationszustands auftreten können. Betrachtet man die Paare Pu(III)/(IV) und Pu(V)/(VI) untereinander, so sind hier schnelle und reversible Redoxreaktionen anzutreffen. Bei Reduktionen und Oxidationen zwischen den beiden Paaren sind die Prozesse aufgrund der Ausbildung oder des Aufbrechens der Plutonyl-Einheit beträchtlich langsamer.

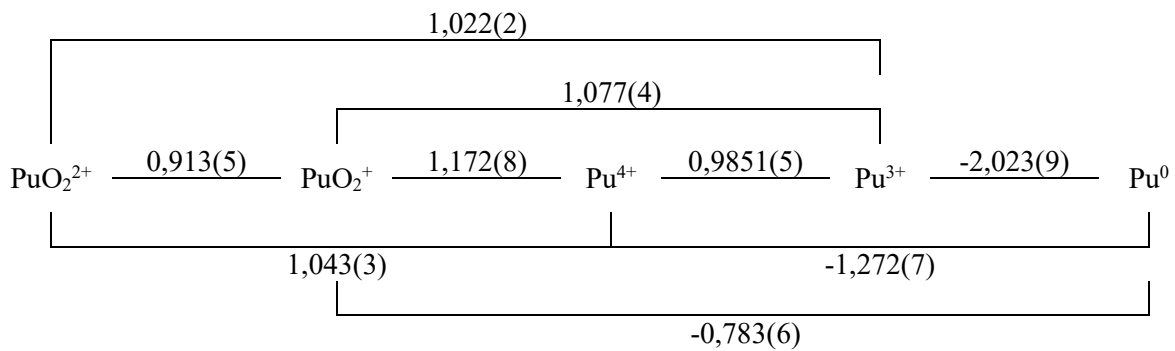
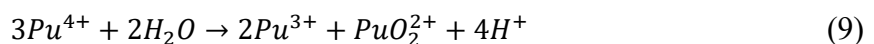
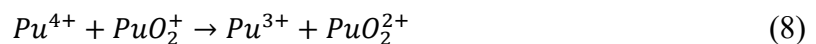
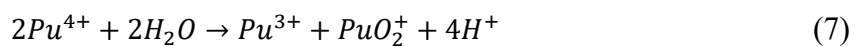
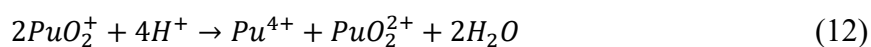
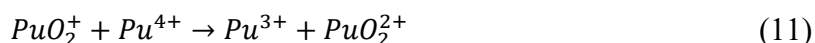
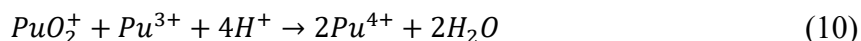


Abbildung 17 – Redoxpotentiale von Plutonium in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE) in 1 M HClO₄ in Volt bei 25 °C. Werte aus [33].

Pu(III) und Pu(VI) beschreiben die beiden langzeitstabilen Oxidationszustände des Plutoniums, während Pu(IV) und Pu(V) mit der Zeit der Disproportionierung unterliegen [33]. Hierbei sind sowohl die Konzentration des Plutoniums als auch pH-Wert der Lösung, Sauerstoffkonzentration, Medium, Ionenstärke und Temperatur Parameter, die das Eintreten und die Geschwindigkeit der Disproportionierung beeinflussen. Die Gesamtreaktion der Disproportionierung von Pu(IV) ist in Gleichung (9) zu sehen und kann in zwei Teilreaktionen (Gleichung (7) und (8)) aufgeteilt werden. Hierbei zeigt Gleichung (7) durch die Ausbildung der Plutonyl-Einheit bei der Oxidation von Pu(IV) zu Pu(V) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [33].



Die Disproportionierung von Pu(V) lässt sich ebenfalls durch zwei Redoxreaktionen (Gleichung (10) und (11)) darstellen. Hierbei zeigt Gleichung (10) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Es resultiert die Disproportionierung zu Pu(III) und Pu(VI) (Gleichung (12)) [33]. Dieses Gleichgewicht ist stark von der Konzentration an Wasserstoffionen abhängig, wodurch die äußerst schnelle Disproportionierung des Pu(V) in saurem Medium erklärt werden kann.



Auch die Autoradiolyse des Plutoniums beeinflusst die Oxidationsstufe, da die emittierten α -Teilchen einen ionisierenden Effekt auf die wässrige Lösung ausüben. Hierdurch entstehen Wasserstoff- und Hydroxidionen sowie Wasserstoffperoxid, die zu den Redoxreaktionen der Plutoniumspezies beitragen [33].

Die Herstellung von Lösungen mit reinen Oxidationsstufen kann analog zum Neptunium über Elektrolyse erfolgen. Der Nachweis wird hierbei, wie auch für den Oxidationszustand bei unbekanntem Pu-Lösungen mit hoher Konzentration ($\geq 0,1$ mM), mittels UV-Vis-Spektroskopie geführt. Zudem können weitere Methoden genutzt werden, die sich durch die Handhabung fester oder flüssiger Proben, den Umfang der Probenvorbereitung, die Verfügbarkeit der Messvorrichtung und ihre Nachweisgrenzen unterscheiden. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit genutzten Methoden erwähnt.

Aufgrund der einfachen Handhabung und Verfügbarkeit wird die UV-Vis-Spektroskopie besonders zur Herstellung von Stammlösungen mit einem definierten Oxidationszustand und hoher Pu-Konzentration genutzt. Eine Übersicht über die UV-Vis-Spektren von Pu(III) bis Pu(VII) und für kolloidales Pu(IV) sind in „The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements“ [33] zu finden. Die quantitative Analyse ist über die Intensität der jeweiligen Absorptionsbande und ihren Extinktionskoeffizienten möglich.

Des Weiteren kann eine Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) der Pu-Lösung erfolgen. Diese Methode trennt die Oxidationszustände aufgrund ihrer unterschiedlich guten Löslichkeit in wässrigen und verschiedenen organischen Lösungen [64]. Die Nachweisgrenze wird durch die

Analysemethode der resultierenden Lösungen, beispielsweise Flüssig-Szintillationsmessungen (LSC) begrenzt. Hiermit lässt sich die Oxidationsstufe des Plutoniums in Konzentrationen untersuchen, die unterhalb derer liegen, die für UV-Vis-Spektroskopie benötigt werden, jedoch kann das verwendete Aliquot nicht wiederverwendet werden.

Eine weitere Methode für flüssige Proben bietet die Kopplung zwischen Kapillarelektrophorese und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (CE-ICP-MS). Hierbei werden zunächst komplexierte Metallionen aufgrund ihres Ladungs-Radien-Verhältnisses elektrophoretisch getrennt und anschließend mittels Massenspektrometer analysiert [65, 66]. Auch hierbei liegt die Nachweisgrenze bei geringen Konzentrationen des Plutoniums. In Kapitel 3.2.2 wird genauer auf diese Methode eingegangen.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie bietet eine Möglichkeit, neben flüssigen Proben auch Feststoffe zu untersuchen. Hierbei lässt sich mittels XANES-Spektroskopie (X-ray Absorption Near Edge Structure) die Oxidationsstufe des Plutoniums anhand der Lage der Absorptionsbande und dem Vergleich mit Literaturspektren bestimmen [67, 68]. Alternativ kann mittels EXAFS-Messungen (Extended X-ray Absorption Fine Structure) die Oxidationsstufe über die Bestimmung des Pu-O-Abstands ermittelt werden [69]. Eine genauere Beschreibung dieser Methoden erfolgt in Kapitel 3.2.2.

Wechselwirkung von Plutonium mit Tonmineralien

In den vergangenen Jahren wurden einige Studien zur Sorption von Plutonium an mineralischen Oberflächen durchgeführt. Hierbei wurden auch Untersuchungen zur Sorption an Zweischicht-Tonmineralien, wie dem hier untersuchten Kaolinit, Dreischicht-Tonmineralien, wie Illit und Montmorillonit sowie Opalinuston durchgeführt [9, 37, 43, 70-72]. Trotz der hohen Relevanz des Plutoniums bezüglich seiner Radiotoxizität führt die Komplexität seiner Redoxchemie dazu, dass sich die bisher durchgeführten Untersuchungen in Grenzen halten. Besonders die Oxidationsstufe des Plutoniums beeinflusst das Sorptionsverhalten in hohem Maße.

Das Sorptionsverhalten von Plutonium an Kaolinit wurde ausgehend von Pu(III) von Buda et al. [37, 72] beschrieben. Mit initialem Pu(IV) wurden Experimente von Banik et al. [9] sowie Buda et al. [37] und theoretische Berechnungen von Marsac et al. [10] durchgeführt. Hierbei wurden für die zwei unterschiedlichen initialen Oxidationsstufen des Plutoniums die resultierende Oxidationsstufe des sorbierten Pu sowie der Einfluss des pH-Werts, der Pu-Konzentration, der Anwesenheit von CO₂ und der Anwesenheit von Huminstoffen bei

geringen Ionenstärken untersucht. Während bei der Verwendung von Pu(III) eine Sorptionskante im Bereich von pH 5,5 analog zu Am(III) gefunden wurde, wies Pu(IV) analog zu Th(IV) eine Sorptionskante bei pH 1 auf. Untersuchungen der Oxidationsstufe des sorbierten Pu mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ergaben für alle Proben vierwertiges Plutonium als vorliegende Spezies. Diese Erkenntnis weist in Verbindung mit der Sorptionskante des initialen Pu(III) auf eine Oxidation des dreiwertigen Plutoniums beim Sorptionsprozess hin. Für initiales Pu(IV) ist im pH-Bereich von pH 2 bis pH 7 eine um bis zu einem Drittel niedrigere Sorption als für sein redoxstabiles Analogon Th zu beobachten. Hierbei ist wiederum von einem Einfluss durch Änderung der Oxidationsstufe des Plutoniums vom am stärksten sorbierenden Pu(IV) zu drei- oder fünfwertigem Plutonium auszugehen. Reich et al. [69] beobachteten, dass unabhängig von der initialen Oxidationsstufe des Plutoniums an Kaolinit Pu(IV) innersphärisch sorbiert vorliegt.

Die Untersuchungen des Sorptionsverhalten von Pu(III – VI) an Opalinuston in Verbindung mit seinen redoxstabilen Analoga wiesen für drei- und vierwertiges Plutonium ein ähnliches Verhalten auf, während für sechswertiges Plutonium die Sorption um den Faktor 400 höher lag als für sein Analogon U(VI) [43]. Dies könnte auf eine Änderung der Oxidationsstufe während des Sorptionsprozesses hindeuten. Unterstützt wird diese Annahme durch Untersuchungen der Sorption in Fe(II)- oder Mn(II)-haltigen Mineralien. Ersteres ist Bestandteil des Opalinustons und bewirkt die Reduktion von Teilen des eingesetzten Pu(V) zu Pu(IV) oder Pu(III). In Studien zur Migration der vier umweltrelevanten Oxidationsstufen von Plutonium in rotem Tongestein wurde eine 90%ige Reduktion von Pu(V) und Pu(VI) in weniger als zwei Jahren beobachtet, für Pu(III) dauerte die Oxidation zu Pu(IV) wesentlich länger [73].

Des Weiteren wurde die Diffusion von Plutonium beispielsweise in verdichteten Sand-Bentonit-Mischungen [74] und in Opalinuston [75] untersucht. Hierbei wurde ein Zusammenhang zwischen Oxidation des initialen Pu(III) zu Pu(IV) und der Diffusionsstrecke festgestellt. Mit fortschreitender Oxidation verringert sich die Diffusionsstrecke. Somit sind sowohl für die Sorption als auch für die Diffusion der Oxidationszustand und die komplexe Redoxchemie des Plutoniums von großer Bedeutung.

3 Sorptionsexperimente und Speziationsuntersuchungen

3.1 Motivation und Zielsetzung

Plutonium stellt bezüglich der Radiotoxizität neben den Spaltprodukten den Hauptteil des Abbrands von Brennelementen aus Kernkraftwerken dar. Besonders im Zeitraum zwischen 1.000 und 100.000 Jahren dominiert die hohe Radiotoxizität des Plutoniums (siehe Abbildung 1), womit dieses Actinid eine äußerst wichtige Rolle in der Endlagerforschung und der Langzeitsicherheitsanalyse potentieller Endlagerstandorte darstellt. Neben den radiochemischen Eigenschaften liegt eine komplexe Redoxchemie vor, die dazu führt, dass Plutonium in bis zu vier verschiedenen Oxidationsstufen im aquatischen umweltrelevanten Bereich vorliegen kann. Die verschiedenen Pu-Spezies besitzen unterschiedliche Eigenschaften bezüglich ihrer Sorption an endlagerrelevanten Festphasen wie beispielweise Tonen und ihrer Löslichkeit im wässrigen System. Somit beeinflusst die vorliegende Pu-Oxidationsstufe maßgeblich die Rückhaltung des Plutoniums im Endlager. Um diesen komplexen Sachverhalt zu berücksichtigen, wurden Untersuchungen zur Sorption von Plutonium an Kaolinit unter Einbeziehung der Analyse der vorliegenden Plutonium Spezies durchgeführt. Des Weiteren wurden Studien unter Zusatz eines Reduktionsmittels durchgeführt, bei denen die Beeinflussung der Redoxspeziation des Plutoniums sowie der Verlauf der Sorption untersucht wurden. Hierbei stellt die Möglichkeit, die Oxidationsstufe des Plutoniums auf +IV, der am stärksten an Tonen sorbierenden Oxidationsstufe des Plutoniums, zu fixieren, ein Fernziel dar.

Ausgelöst wurden diese Untersuchungen durch die Arbeit von Banik et al. [9], die bei der Sorption von Plutonium an Kaolinit im pH-Bereich zwischen 2 und 7 nicht das für ein vierwertiges Actinid erwartete Sorptionsplateau beobachteten. Zur Analyse der vorliegenden Pu-Spezies wurden von ihnen Flüssig-Flüssig-Extraktionen durchgeführt, die für pH 4 Pu(V) als dominante Spezies in Lösung zeigten. Jedoch wurde das Redoxpotential der Überstandslösung der Proben nicht bestimmt, sodass hier lediglich theoretische Redoxpotentiale, die aus den über die Flüssig-Flüssig-Extraktion ermittelten Anteilen der Pu-Oxidationsstufen von Marsac et al. [10] berechnet wurden, vorliegen. Aufgrund dessen wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um einerseits den von Banik et al. [9] beobachteten Sorptionsverlauf zu verifizieren und andererseits den berechneten Redoxpotentialen von Marsac et al. [10] experimentelle Werte gegenüberzustellen.

Zur Ergründung der Ursache der verringerten Sorption im pH-Bereich zwischen pH 2 und 7 wurden in dieser Arbeit umfassendere Untersuchungen der Oxidationsstufe des Plutoniums sowohl an der Festphase als auch in Lösung durchgeführt. Hierdurch sind zudem Rückschlüsse auf die Mobilität des Plutoniums möglich.

Zunächst wurden zwei pH-Reihen zur Sorption von ^{234}Th an Kaolinit unter aeroben und anaeroben Bedingungen durchgeführt. Hierbei sollte einerseits ein Vergleichssystem des redoxstabilen Analogons Th(IV) für die folgenden Pu-Experimente untersucht und andererseits durch den Vergleich zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen der Einfluss von CO_2 auf die Sorption des Thoriums ermittelt werden. Bei letzterem wird im alkalischen Bereich unter aeroben Bedingungen die Ausbildung von Thoriumcarbonaten durch Speziationsuntersuchungen vorhergesagt, die eine Mobilisierung des Actinids zur Folge hätten. Dies wurde in der Arbeit von Banik et al. [9] jedoch nicht beobachtet und soll hier erneut überprüft werden.

Darauf aufbauend wurde eine pH-Reihe zur Sorption von initialem $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit durchgeführt und neben den Sorptionsdaten auch die Redoxpotentiale der Lösungen aufgenommen, um beide Datensätze mit den Arbeiten von Banik et al. [9] und Marsac et al. [10] in Verbindung zu setzen. Des Weiteren wurden Proben mit höherer ^{239}Pu -Anfangskonzentration hergestellt, die zur Analyse der Pu-Oxidationsstufen mit zusätzlichen Methoden genutzt wurden. Hierbei wurde ein pH-Wert von pH 4 gewählt, der dem von Banik et al. [9] gefundenen lokalen Sorptionsminimum entspricht. Die in der Überstandslösung vorliegende Pu-Oxidationsstufe wurde mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion sowie CE-ICP-MS ermittelt. Außerdem wurden Sorptionsproben für Untersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie hergestellt. Die hierbei genutzten Methoden bedingten die hohen eingesetzten ^{239}Pu -Konzentrationen und dienten einerseits zur Analyse der Pu-Oxidationsstufe an der Festphase, andererseits zur Charakterisierung der chemischen Umgebung. Zudem wurden Lösungen reiner Pu-Oxidationsstufen zur Erstellung von Referenzspektren für Teile der röntgenspektroskopischen Messungen hergestellt.

Zusätzlich wurde ein Experiment mit Plutonium in MilliQ-Wasser bei pH 4 durchgeführt, um durch die Messungen des Redoxpotentials und die Durchführung einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit anschließender Berechnung des Redoxpotentials die von Marsac et al. [10] verwendete Berechnungsmethode in einem möglichst einfachen System zu validieren. In einem weiteren Experiment wurde ebenfalls bei pH 4 die zeitliche Stabilität der vorliegenden

Oxidationsstufe des Plutoniums anhand von Flüssig-Flüssig-Extraktionen in verschiedenen Abständen zur Zugabe der Aktivität und der prinzipielle Einfluss von Natriumdithionit als Reduktionsmittel auf das Redoxpotential der Lösung sowie die Pu-Oxidationsstufe untersucht. Abschließend wurde aufbauend auf diesem Experiment eine pH-Reihe zur Sorption von initialem $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit unter Einfluss des Reduktionsmittels durchgeführt. Hierbei sollten neben der Beeinflussung des Redoxpotentials und der vorliegenden Pu-Oxidationsstufe ein möglicher Einfluss auf den Sorptionsverlauf und damit auf die Mobilität des Plutoniums betrachtet werden.

3.2 Materialien und analytische Methoden

Der folgende Abschnitt geht zunächst auf die in den Experimenten des Kapitels 3.3 verwendeten Materialien ein. Anschließend werden die zur Analyse der dort beschriebenen Proben verwendeten Methoden und Geräte beschrieben. Hierbei wird bezüglich der spezielleren Methoden der CE-ICP-MS und der Röntgenabsorptionsspektroskopie sowohl Prinzip als auch Aufbau ausführlicher dargestellt. Im Anschluss sind die Durchführung und die Ergebnisse der Sorptionsexperimente und Speziationsuntersuchungen gezeigt.

3.2.1 Materialien

Kaolinit

In dieser Arbeit wurde der Kaolinit KGa-1b aus dem Clay Minerals Society Source Clay Repository in Washington County (Georgia, USA) verwendet. Hierbei handelt es sich um einen Ton, der neben den Hauptbestandteilen SiO_2 und Al_2O_3 Spuren von TiO_2 und Fe_2O_3 als Nebenbestandteile besitzt [76]. Die Oberfläche wurde mittels N_2 -BET-Isothermen-Messung auf $11,7 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt [77]. Die Kationenaustauschkapazität des verwendeten Kaolinites beträgt $1,83 \text{ meq}/100 \text{ g}$ [78]. Somit weist der Kaolinit KGa-1b im Vergleich zum Opalinuston (siehe Kapitel 2.1.1) eine geringe spezifische Oberfläche und eine kleine Kationenaustauschkapazität auf.

Radionuklide

Das verwendete ^{234}Th wurde säulenchromatographisch von seiner Mutter ^{238}U abgetrennt. Die angewandte Prozedur wird in den jeweiligen Kapiteln erörtert und entspricht einer Abwandlung der Vorgehensweise von Albinsson et al. [79]. Das hierfür verwendete $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde aus dem Isotopenmagazin des Forschungsreaktors TRIGA Mainz bezogen.

Die Ursprungslösung des ^{239}Pu für die Proben der Messzeiten wurde aus dem Isotopenmagazin des Forschungsreaktors TRIGA Mainz erhalten. Hierbei handelte es sich um eine vermutlich salpetersaure Lösung von Pu(VI), die zunächst säulenchromatographisch von ihren Zerfallsprodukten gereinigt wurde (siehe Kapitel 3.3.4). Für die weiteren Experimente mit ^{239}Pu wurden ^{239}Pu -Stammlösungen genutzt, die bereits vor dieser Arbeit säulenchromatographisch gereinigt worden waren. Vor ihrer Verwendung wurde die Oxidationsstufe des Plutoniums eingestellt. Die genauen Vorgehensweisen sind in den jeweiligen Kapiteln beschrieben.

Elektrolyse

Der schematische Aufbau der zur Elektrolyse der ^{239}Pu -Stammlösungen genutzten Eigenbau-Elektrolysezelle ist in Abbildung 18 gezeigt. Hierbei fungiert ein Platinnetz als Arbeitselektrode und ein Platindraht als Gegenelektrode, während eine Silber/Silberchlorid-Elektrode als Referenz genutzt wird. Über eine Argon-Zufuhr wird der Kontakt mit Luftsauerstoff weitestgehend unterbunden. Zunächst wird das Ruhepotential über einen Potentiostaten (Wenking Pos 2, Bank Elektronik – Intelligent Controls GmbH, Pohlheim, Deutschland) bestimmt und ausgeglichen. Anschließend wird die zum Ausgleichen angelegte Spannung schrittweise auf das Potential der gewünschten Oxidationsstufe eingestellt. Hierbei fließt ein Strom zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode, der die Oxidation oder Reduktion des Plutoniums bewirkt. Dieser Strom muss stets kleiner als 1 mA sein, um die Zersetzung des Wassers zu vermeiden.

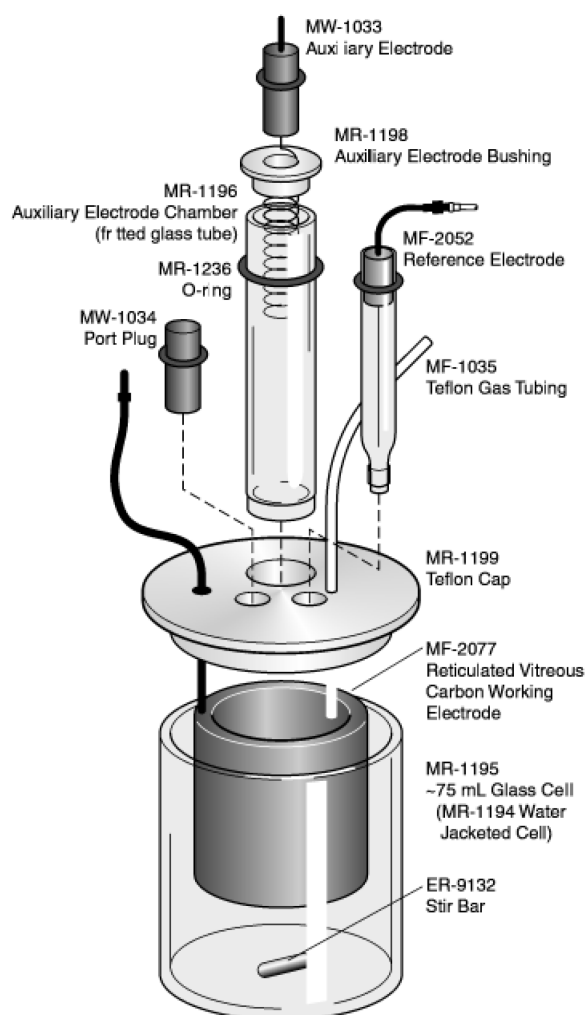


Abbildung 18 – Schematischer Aufbau der Eigenbau-Elektrolysezelle [80].

Hintergrundelektrolyt

Als Hintergrundelektrolyt wurde eine 0,1 M NaClO₄-Lösung verwendet. Für die aeroben Experimente wurde diese aus NaClO₄ · 2H₂O (Fluka) und MilliQ-Wasser (Synergy™ Millipore water system, Millipore GmbH, Schwalbach, Deutschland, $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) hergestellt. Für die anaeroben Experimente wurde das MilliQ-Wasser zuvor entgast und die Lösungen unter Ar-Atmosphäre angesetzt. In beiden Fällen wurden die Lösungen direkt vor dem Start der jeweiligen Experimente frisch hergestellt.

pH-Pufferlösungen

Für die Proben im pH-Bereich 5 bis 10 wurden die in Tabelle 3 aufgelisteten Substanzen zur Herstellung eines Puffersystems hinzugegeben. Hierbei wurden zunächst 0,1 M Lösungen in MilliQ-Wasser hergestellt und anschließend durch die Zugabe von 80 μL dieser Lösungen zu den Probenlösungen eine Pufferkonzentration von 1,0 mM erhalten.

Tabelle 3 – Zur Herstellung der Puffersysteme verwendete Substanzen, ihre Abkürzungen und ihr jeweiliger Pufferbereich [81].

Puffer	Abkürzung	pH-Bereich
Essigsäure > 99,8% (Riedel-de Haën)	AA	4,3 – 5,3
2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure (Merck)	MES	5,7 – 6,7
3-(N-Morpholino)propansulfonsäure (Fluka)	MOPS	6,8 – 7,7
Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (Merck)	TRIS	7,5 – 8,5
2-(Cyclohexylamino)ethansulfonsäure (Merck)	CHES	9,0 – 10,0

Sonstige Chemikalien

Die nicht radioaktiven Chemikalien, die im Rahmen der Experimente dieses Kapitels verwendet wurden, besaßen mindestens analytischen Grad und wurden von den Firmen Merck, Fluka, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar oder Carl Roth bezogen. Die verwendeten wässrigen Lösungen wurden mit MilliQ-Wasser hergestellt. Für die anaeroben Experimente wurde die Ar-Atmosphäre ($\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) in einer UNILab Handschuhbox (MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Garching, Deutschland) mittels Argon (99,996% Reinheit) der Westfalen AG (Münster, Deutschland) hergestellt. Alle Lösungen der anaeroben Experimente wurden mit entgastem MilliQ-Wasser hergestellt.

3.2.2 Analytische Methoden

pH- und E_h-Messungen

Zur Messung des pH-Werts wurde ein pH-Meter von inoLab mit einer pH-Elektrode (Blue Line pH 16, SI Analytics, Mainz, Deutschland) und einem Temperatursensor (TFK 150, WTW, Weilheim, Deutschland) genutzt. Die Kalibrierung des pH-Meters erfolgte regelmäßig über zertifizierte Pufferlösungen (pH 4,01 und 6,87 und 9,18 Schott, Merck und SI Analytics, Deutschland). Die Messungen des Redoxpotentials wurde über das gleiche Gerät, ausgestattet mit einer Redox-Elektrode (Blue Line 31 Rx, Referenzsystem: Ag/AgCl, SI Analytics, Mainz, Deutschland), durchgeführt. Hierbei wurde die Funktionstüchtigkeit der Elektrode und ihre Abweichung über die Messung einer Standardlösung mit bekanntem Redoxpotential (+220, +470 und +640 mV, Schott, Mainz, Deutschland) überprüft. Die gemessenen Redoxpotentiale wurden durch die Addition von 210 mV auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE) bezogen. Alle verwendeten Elektroden wurden mit 3 M NaCl-Lösung betrieben, um eine Ausfällung von KClO₄ beim Kontakt der üblicherweise verwendeten 3 M KCl-Lösung mit den Probenlösungen (0,1 M NaClO₄) zu verhindern. Auf eine A-Wert-Korrektur konnte aufgrund der geringen Ionenstärken verzichtet werden [82].

γ-Spektroskopie

Die Bestimmung der ²³⁴Th-Konzentration in Lösung erfolgte mittels γ-Spektroskopie. Hierzu wurde ein γ-Detektor aus hochreinem Germanium (HPGe detector, model GEM-13180-S, EG & G Ortec, USA) verwendet. Der Detektor wurde mit 0,5 mL der Referenzlösung QCY48 (Nr: R6/50/38, Amersham plc, Großbritannien) auf der für die Messung der Proben verwendeten Messposition kalibriert. Für die Auswertung wurde die γ-Linie bei 63,29 keV genutzt. Sie besitzt die größte Intensität der γ-Linien des ²³⁴Th und kann im Gegensatz zu den Linien bei 92,38 und 92,80 keV vom Detektor diskriminiert werden. Des Weiteren wurde nach der säulenchromatographischen Aufreinigung des ²³⁹Pu die Abtrennung des ²⁴¹Am über die γ-Linie bei 59,54 keV überprüft und die ²³⁹Pu-Konzentration der hochkonzentrierten Stammlösungen über die γ-Linien bei 38,66, 51,62, 94,66 und 129,30 keV ermittelt. Aufgrund der sehr geringen Emissionswahrscheinlichkeiten der Gammaquanten des ²³⁹Pu kann diese Bestimmung nur für hohe Konzentrationen angewandt werden. Alternativ wurde auf die Bestimmung mittels α-Spektroskopie, Flüssig-Szintillationszählung oder ICP-MS zurückgegriffen. Die Bestimmung der Aktivität A_γ der ausgewählten γ-Linien erfolgte mittels Gleichung (13). Hierbei entspricht ε_γ der Effizienz der jeweiligen γ-Linie, $n_\%$ der Übergangswahrscheinlichkeit dieser γ-Linie, T_l der Live-Messzeit und S_{Peak} der Nettopeakfläche, die

jeweils von der Auswertesoftware Genie 2000 (V. 3.0, Canberra Industries Inc., Meriden, Connecticut, USA) ausgegeben wurden. Anhand von Gleichung (14) wurde der Fehler der Aktivität berechnet. Hierbei wurde abweichend von der Auswertung im Handbuch der Auswertesoftware der relative Fehler der Peakfläche genutzt. Dies erfolgte, da bei der von der Auswertesoftware genutzten Formel der relative Fehler der Übergangswahrscheinlichkeit den Fehler der Aktivität dominiert und somit der Einfluss der Peakfläche äußerst gering wäre.

$$A_{\gamma} = \frac{S_{Peak}}{\varepsilon_{\gamma} \cdot n_{\%} \cdot T_l} \quad (13)$$

$$\Delta A_{\gamma} = \pm \frac{A_{\gamma} \cdot \Delta S_{Peak}}{S_{Peak}} \quad (14)$$

α -Spektroskopie

Die Konzentration und die Reinheit, der ^{239}Pu -Flüssigproben für die Messzeit 2019 wurden mittels α -Spektroskopie untersucht. Die Messungen erfolgten mittels Oberflächensperrschichtzähler (CR-SNA-450-100, ORTEC, Oak Ridge, Tennessee, USA), der eine aktive Fläche von 450 mm^2 , eine Auflösung von unter 25 keV bei 5,5 MeV und eine Effizienz von 16% besitzt. Die Kalibrierung des Detektors wird in regelmäßigen Abständen durch XXXXXXXXXX (JGU Mainz) über einen ^{241}Am -Standard durchgeführt. Die Herstellung der α -Präparate erfolgte durch die tröpfchenweise Aufgabe von 10 μL Probe auf eine Tantalfolie und anschließender Trocknung unter einer Wärmelampe. Über das Programm Transfer (Version 4.5, H.-O. Kling, JGU Mainz) wurden die Spektren grafisch dargestellt und ausgewertet. Die Aktivität und ihr Fehler wurden analog zur γ -Spektroskopie anhand von Gleichung (13) und (14) berechnet.

Flüssig-Szintillationszählung

Neben der Messung durch α -Spektroskopie kann die ^{239}Pu -Konzentration in Lösungen unter Zusatz eines Szintillationscocktails mittels Flüssig-Szintillationszählung (LSC, Liquid Scintillation Counting) direkt aus der Lösung bestimmt werden. Hierzu wurde ein Aliquot der Probenlösung mit 10 mL LSC-Cocktail (Ultima Gold XR, PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, USA) versetzt und mit dem Hidex 300 SL Flüssig-Szintillationszähler (Hidex, Turku, Finnland) vermessen. Neben wässrigen Lösungen, wie den ^{239}Pu -Stammlösungen, wurde auch die ^{239}Pu -Konzentration der resultierenden wässrigen und organischen Lösungen der Flüssig-Flüssig-Extraktion über diese Methode bestimmt. Die Aktivität des Aliquots und ihr Fehler wurden anhand von Gleichung (15) und (16) aus der von der Auswertesoftware

MikroWin 2000 (Version 4.44, Mikrotek Laborsysteme GmbH, Overath, Deutschland) ausgegeben Nettozählrate bestimmt.

$$A_{LSC} = \frac{\text{Nettozählrate}}{60} \quad (15)$$

$$\Delta A_{LSC} = \pm \frac{\sqrt{\text{Nettozählrate}}}{60} \quad (16)$$

UV-Vis-Spektroskopie

Mittels UV-Vis-Spektroskopie wurde die Oxidationsstufe des ^{239}Pu der Stammlösungen überprüft. Des Weiteren wurde die erfolgreiche Einstellung der Oxidationsstufe des Plutoniums in den Flüssigproben der Messzeit 2019 vor und nach dem Kontakt mit der Synchrotronstrahlung untersucht. Die Messung erfolgte in 70 μL UV-Polymer Mikroküvetten (Brand GmbH, Wertheim, Deutschland) mit dem UV-Vis-Spektrometer Tidas 100 (J&M Analytik AG, Essingen, Deutschland). Da die überwiegende Probenmatrix aus 1 M Perchlorsäure bestand, wurde die Untergrundmessung ebenfalls mit diesem Medium durchgeführt und automatisch vom Probenspektrum abgezogen. Die Literaturspektren, die zur Identifikation der Oxidationsstufen genutzt wurden, sind in „The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements“ zu finden [33]. Die Analyse des Oxidationszustands der Überstandslösungen der Sorptionsproben konnte aufgrund der zu geringen ^{239}Pu -Konzentration nicht mittels UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt werden.

Flüssig-Flüssig-Extraktion

Zur Bestimmung der vorliegenden Pu-Oxidationszustände im Überstand der Sorptionsproben für die Messzeit 2017 sowie von weiteren ausgewählten Proben mit hoher initialer ^{239}Pu -Konzentration wurden Flüssig-Flüssig-Extraktionen (LLE, Liquid-Liquid Extraktion) und anschließend eine Bestimmung der ^{239}Pu -Konzentration der einzelnen Phasen mittels LSC durchgeführt. Hierbei wird die unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Pu-Oxidationsstufen in wässrigen und verschiedenen organischen Medien zur Trennung dieser genutzt. Für die vollständige Übersicht über alle umweltrelevanten Oxidationsstufen ist die Extraktion der wässrigen Phase über zwei verschiedene organische Lösungen, jeweils einmal ohne und mit Kaliumdichromat-Zusatz, notwendig. Die Extraktion erfolgt in den nachstehenden Schritten.

3.2 Materialien und analytische Methoden

- Ansetzen der Lösungen P (0,025 M PMBP-Lösung (1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon) in Xylol), H (0,5 M HDEHP-Lösung (Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure) in Toluol) und K (0,02 M $K_2Cr_2O_7$ -Lösung mit 1 M HCl).
- Sättigen der organischen Lösungen H und P mit 1 M Salzsäure beziehungsweise 1 M Salzsäure und Lösung K für 1 h im Überkopffrotator unter Lichtausschluss und anschließende Zentrifugation für 5 min bei 5.000 rpm.
- Extraktionsschritt:
 - 1 mL der mit Salzsäure gesättigten organischen Lösungen H oder P wurde jeweils mit 0,9 mL 1 M HCl und 0,1 mL Probe versetzt, für 5 min geschüttelt und für 5 min bei 5.000 rpm zentrifugiert.
 - 1 mL der mit Salzsäure/Lösung K gesättigten organischen Lösungen H oder P wurde jeweils mit 0,45 mL 1 M HCl, 0,45 mL Lösung K und 0,1 mL Probe versetzt für 5 min geschüttelt und für 5 min bei 5.000 rpm zentrifugiert.
- 0,2 mL der wässrigen sowie der organischen Phase des Extraktionsschritts wurden jeweils mittels LSC analysiert.

In Abbildung 19 ist die Verteilung der Oxidationsstufen in den einzelnen Phasen schematisch und in Tabelle 4 die Berechnung der Aktivitäten der einzelnen Oxidationsstufen gezeigt. Diese Beziehungen ergeben sich aus der Arbeit von Nitsche et al. [83]. Die Fehler der Aktivitäten der Oxidationsstufen ergeben sich durch Addition der Fehler der Summanden, die zur Berechnung dieser Aktivität genutzt wurden.

Tabelle 4 – Übersicht der zur Berechnung der Anteile der Pu-Oxidationsstufen aus den Ergebnissen der Flüssig-Flüssig-Extraktion genutzten Beziehungen.

Oxidationsstufe	Berechnung aus den Extraktionsphasen
$A_{Pu(III)}$	$= A_{PKO} - A_{Pu(IV)}$
$A_{Pu(IV)}$	$= A_{PO}$
$A_{Pu(V)}$	$= A_{HW} - A_{Pu(III)} - A_{Pu(P)}$ $= A_{PW} - A_{Pu(III)} - A_{Pu(VI)} - A_{Pu(P)}$ $= A_{HKO} - A_{Pu(III)} - A_{Pu(IV)} - A_{Pu(VI)}$ $= A_{PKW} - A_{Pu(VI)} - A_{Pu(P)}$
$A_{Pu(VI)}$	$= A_{HO} - A_{Pu(IV)}$
$A_{Pu(P)}$	$= A_{HKW}$

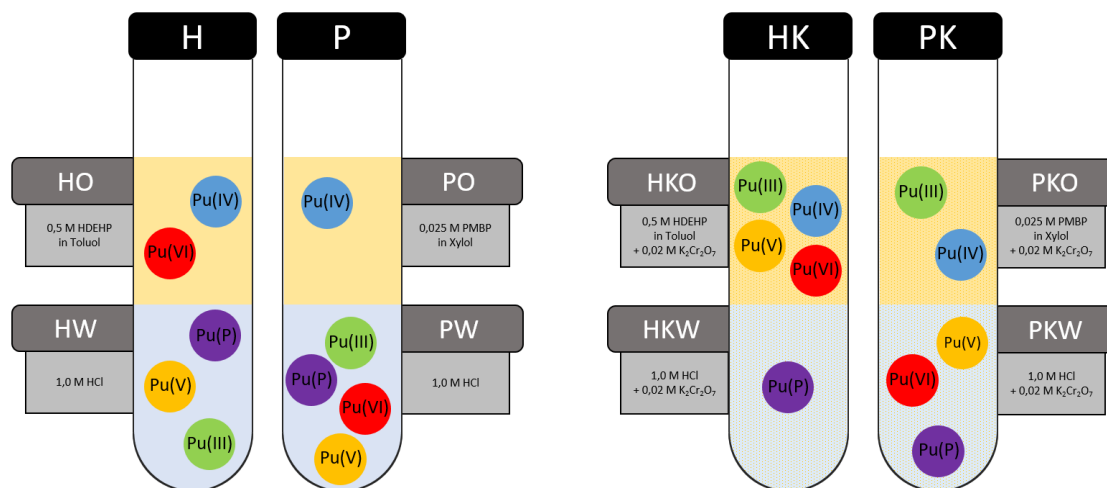


Abbildung 19 – Schematische Darstellung der Trennung der Pu-Oxidationsstufen mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion. Extraktionsschritt ohne $K_2Cr_2O_7$ (links) und mit $K_2Cr_2O_7$ (rechts) (H = HDEHP-Lösung, P = PMBP-Lösung, K = Kaliumdichromatlösung, O = organische Phase, W = wässrige Phase).

ICP-MS

Die Bestimmung der ^{239}Pu -Konzentration in den Überstandslösungen der pH-Reihe erfolgte mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Die hierbei verwendete ICP-MS Agilent 7500 ce (Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien, USA) zerlegt zunächst mittels Ar-Plasma Moleküle in ihre Bestandteile und ionisiert diese, bevor sie anhand ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses aufgeteilt und am Detektor analysiert werden. Dabei liegt die Nachweisgrenze niedriger als beim LSC. Hierdurch konnten in den Batchexperimenten sehr geringe und somit umweltrelevante ^{239}Pu -Konzentrationen realisiert werden. Die von der Auswertesoftware MassHunter Workstation (G7200B, Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien, USA) ausgegebenen Fehler der Zählrate (relative Standardabweichung der Messwerte) erscheinen als zu gering. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Quadratwurzel aus der Zählrate der entsprechenden Probe (siehe Gleichung (17)) als Fehler der Zählrate verwendet.

$$\Delta cps = \pm \sqrt{cps} \quad (17)$$

CE-ICP-MS

Über die Kopplung der Kapillarelektrophorese (CE, Capillary Electrophoresis) (7100 CE Instrument, Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien, USA) mit der ICP-MS (ICP-MS Agilent 7500 ce, Agilent Technologies, Santa Clara, Kalifornien, USA) wird die Trennung und anschließende massenspektrometrische Untersuchung von komplexierten Metallionen eines

Elements ermöglicht. Hierbei können neben der in dieser Arbeit genutzten Differenzierung zwischen verschiedenen Oxidationsstufen eines Elements auch Komplexbildungskonstanten bestimmt werden. In der CE werden die Metallkomplexe aufgrund ihres Ladungs-Radien-Verhältnisses getrennt. Nach Aufgabe der Probenlösung auf die Kapillare wird ein elektrisches Feld der Stärke E_{Feld} angelegt und die Trennung anhand der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten v_i des Analyten i genutzt (Gleichung (18)). Es resultiert eine zeitversetzte Elution von der Kapillaren. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist proportional zur Ladung der Ionen und antiproportional zu deren Radius. Häufig wird Essigsäure als Medium verwendet, wodurch die Ionen als Acetatkomplexe vorliegen.

$$v_i = \mu_e \cdot E_{Feld} \quad (18)$$

Die in Gleichung (18) enthaltene elektrophoretische Mobilität μ_e kann über Gleichung (19) mit der Ladung q_{eff} sowie dem Radius r des Komplexes und der Viskosität des Mediums η in Zusammenhang gebracht werden. Werden die elektrophoretischen Mobilitäten gewichtet mit ihrem prozentualen Anteil addiert, so wird die effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} erhalten. Diese stellt somit die Mischung aller Spezies einer Oxidationsstufe dar.

$$\mu_e = \frac{q_{eff}}{6\pi\eta r} \quad (19)$$

Kleine, ungeladene Moleküle werden als Marker für den elektroosmotischen Fluss (EOF) und somit für die Wanderungsgeschwindigkeit von neutralen Teilchen genutzt. Hierzu wurde in dieser Arbeit 2-Brompropan genutzt. In Abbildung 20 ist die Trennung anhand des Ladungs-Radien-Verhältnisses auf der Kapillare schematisch gezeigt.

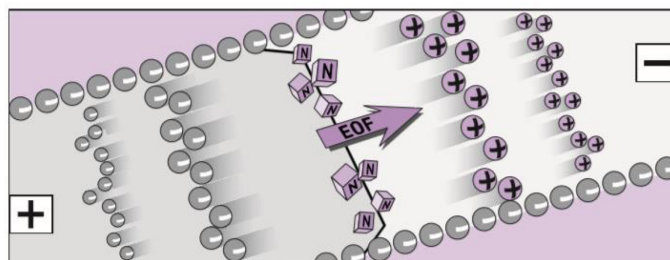


Abbildung 20 – Schematische Darstellung des Einflusses des Ladungs-Radien-Verhältnisses auf die Wanderungsgeschwindigkeit im Vergleich zum EOF [84].

Im Falle des Plutoniums können die vier umweltrelevanten Oxidationsstufen voneinander getrennt werden. Hierbei weist Pu(III) die höchste elektrophoretische Mobilität und somit frühe Elution von der Kapillare auf. Es folgen Pu(VI), Pu(V) und Pu(IV). Die geringe Nachweisgrenze der ICP-MS gepaart mit der Auftrennung der Oxidationsstufen mittels CE stellt einen großen Vorteil dar, da die Untersuchungen im Konzentrationsbereich durchgeführt werden können, der umweltrelevant ist. Zudem können alle Oxidationsstufen aus einer Messung ermittelt werden. Über eine mehrfache, zeitlich variierende Analyse können auch Redoxkinetiken mit Hilfe der CE-ICP-MS aufgenommen werden. Weiterführende Beschreibungen zur Funktionsweise der CE-ICP-MS und zu den hier verwendeten Geräten sind unter anderem bei Saskia Leidich [66] zu finden.

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, X-ray Absorption Spectroscopy) stellt einen Oberbegriff über verschiedene Messverfahren dar, die das Prinzip der Absorption von Röntgenstrahlung gemein haben. Über diese unterschiedlichen Verfahren lassen sich Rückschlüsse auf die lokale chemische Umgebung oder den Oxidationszustand von Ionen ziehen. Mittels XAS können gasförmige, flüssige und feste Proben untersucht werden, sodass auch Daten zu sorbierten Actiniden zugänglich sind. Die für die XAS-Messungen nötige Röntgenstrahlung ist an Synchrotronstrahlungsquellen wie dem Karlsruhe Research Accelerator (KARA) verfügbar. Trifft die durch die Ablenkung von beschleunigten Elektronen entstehende Synchrotronstrahlung auf die Probe, so wird ein Elektron des Absorberatoms durch die Energie des Röntgenquants von seiner ursprünglichen auf eine energiereichere Schale oder in das Kontinuum angeregt. Die hierzu benötigte Energie ist charakteristisch für das jeweilige Element. Der sprunghafte Anstieg der Absorption wird Absorptionskante genannt und gibt die Minimalenergie an, die zur Anregung des Elektrons benötigt wird. Anhand der ursprünglichen Schale des angeregten Elektrons wird die Absorptionskante mit dem Zusatz K-, L-, M-, ... versehen.

Bei ausreichender Energie der Röntgenstrahlung findet eine Emission eines kernnahen Elektrons des Absorberatoms als Photoelektron statt. Dieses Photoelektron trifft als primäre Kugelwelle auf ein Nachbaratom, welches als Rückstreuer wirkt. Hierdurch entsteht eine Sekundärwelle, die sich konstruktiv oder destruktiv mit der Primärwelle überlagert. Dies erzeugt die Feinstruktur des Spektrums, deren Oszillation zur Ermittlung der Koordinationsumgebung genutzt wird. In Abbildung 21 sind die Entstehung des Photoelektrons (a) sowie die

Wechselwirkung mit dem Nachbaratom und konstruktive beziehungsweise destruktive Interferenz (b) gezeigt.

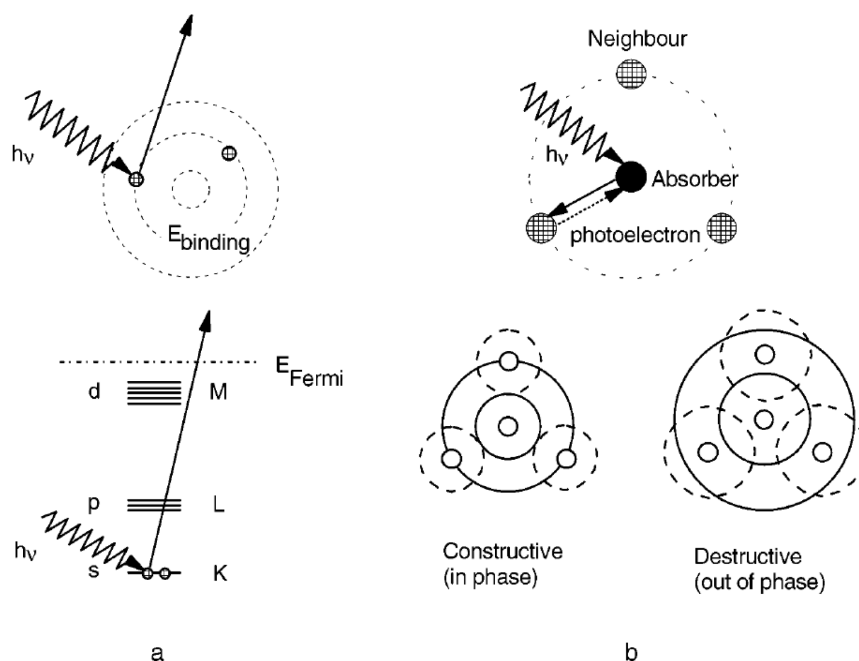


Abbildung 21 – Schematische Darstellung der Entstehung des Photoelektrons (a) sowie der Wechselwirkung des Photoelektrons mit dem Nachbaratom und von konstruktiver sowie destruktiver Interferenz (b) [85].

Die Messung der Röntgenabsorption ist sowohl in Transmission als auch in Fluoreszenz möglich. Im Transmissionsmodus wird der natürliche Logarithmus des Quotienten aus der Intensität der Röntgenstrahlung vor und nach der Probe gebildet und als Funktion der Energie der Röntgenstrahlung aufgetragen. Der Fluoreszenzmodus detektiert üblicherweise im 90° -Winkel zum eintreffenden Strahl Photonen, welche durch den Übergang eines Elektrons einer höheren Schale in den durch die Anregung erzeugten kernnahen Lochzustand ausgesandt werden. Diese Fluoreszenz ist bezüglich ihrer Energie elementspezifisch und proportional zum Absorptionskoeffizienten, in welchem die geometrische Anordnung der Nachbaratome, die Bindungen zwischen angeregtem Atom und seinen Nachbarn sowie die Besetzung von Energiezuständen des angeregten Atoms enthalten sind. Das Absorptionsspektrum weist die charakteristische Absorptionskante auf und kann in zwei Bereiche eingeteilt werden. Hierbei liegt der kantennahe Bereich (XANES, **X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure) ± 50 eV um die Absorptionskante, während sich der Bereich der kantenfernen Feinstruktur (EXAFS, **E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) daran anschließt und sich, je nach Signal-Untergrund-

Verhältnis, bis ca. +1000 eV erstreckt. In Abbildung 22 sind die beiden Bereiche in einem Absorptionsspektrum gekennzeichnet.

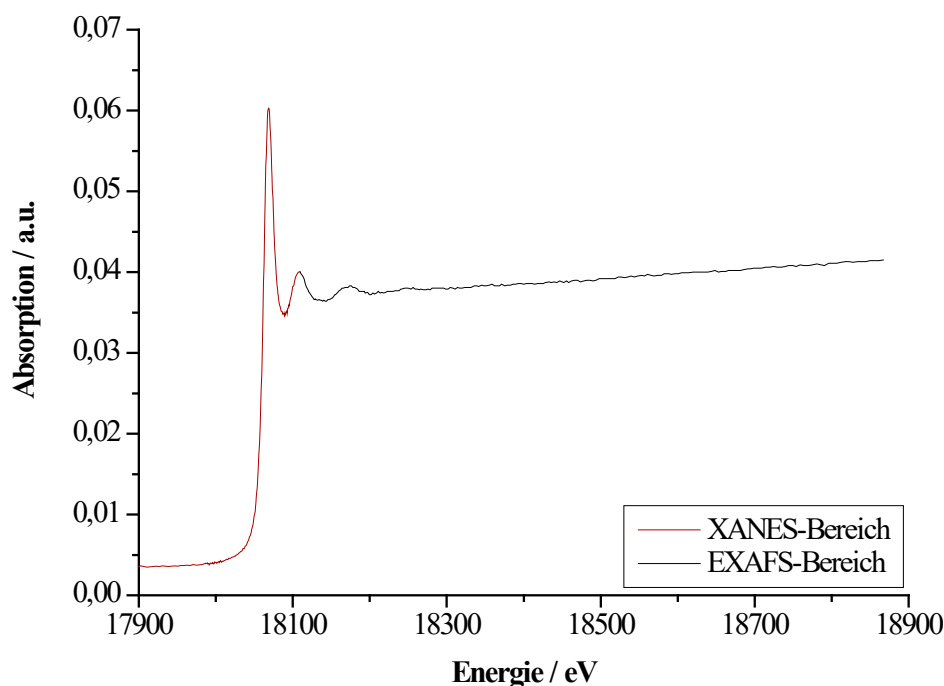


Abbildung 22 – Pu L₃-Kanten XAS-Spektrum gemessen in Fluoreszenz mit kantennahem Bereich (rot) und kantenferner Feinstruktur (schwarz).

XANES-Spektroskopie

Die XANES-Spektroskopie (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure) wird zur Aufklärung über die direkte chemische Umgebung und Elektronenkonfiguration des Absorberatoms genutzt. Das Signal kann hierbei sowohl durch die Mehrfachstreuungen der Elektronenwelle von emittierten Photoelektronen als auch durch die Anregung des Photoelektrons in gebundene elektronische Zustände nahe dem Kontinuum hervorgerufen werden. Der Vorteil gegenüber der UV-Vis-Spektroskopie ist, dass ebenfalls der Oxidationszustand in festen Proben untersucht werden kann.

Im Falle von Plutonium wird die Energie der Röntgenstrahlung üblicherweise so gewählt, dass ein Elektron des 2p_{3/2}-Niveaus in ein unbesetztes 6d-Niveau angeregt wird (L₃-Kante). Die Messung der Anregung eines 3d_{5/2}-Electrons in ein unbesetztes 5f-Niveau (M₅-Kante) ist weniger geeignet, da diese mit breiteren Signalen und einem höheren Untergrund einhergeht. Zudem besitzt die Synchrotronstrahlung bei der Anregung eines 3d_{5/2}-Electrons durch die geringere Energie ein geringeres Eindringvermögen in die Probe, wodurch dünnere Proben für die Transmission notwendig sind oder bei der Fluoreszenz lediglich eine dünnere Schicht nahe

der Oberfläche der Probe betrachtet werden kann. Des Weiteren können Elektronen mit niedrigerer Energie leichter durch das Material der Probe absorbiert werden. Die verschiedenen Oxidationsstufen des Plutoniums weisen unterschiedliche Besetzungen der 7s- und 5f-Orbitale auf. Je höher die Oxidationsstufe, desto höher ist die effektive Kernladung und somit die Bindungsenergie der verbleibenden Elektronen. Hierdurch erhöht sich die benötigte Absorptionsenergie und die Absorptionskante verschiebt sich bei zunehmender Oxidationsstufe zu höheren Energien. Über die Lage dieser oder des Maximums des intensivsten Absorptionspeaks (White Line) kann mittels Vergleichs zu Referenzen die Pu-Oxidationsstufe der Probe bestimmt werden. Es ist jedoch zu beachten, dass unterschiedliche Liganden oder größere Variationen in der Bindungslänge ebenfalls zu einer Verschiebung der energetischen Lage der Absorptionskante führen können.

Deutliche Unterschiede in den XANES-Spektren der verschiedenen Oxidationsstufen des Plutoniums werden zudem durch die doppelgebundenen Sauerstoffe der Plutonyl-Einheit von fünf- und sechswertigem Plutonium hervorgerufen. Sie erzeugen eine Schulter im Energiebereich oberhalb der Absorptionskante. Weiterhin erhöht die räumliche Nähe dieser Sauerstoffatome die Elektronendichte am Plutonium, wodurch eine Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigerer Energie resultiert. Dies führt zu einer energetisch sehr ähnlichen Lage der Absorptionskanten von Pu(IV) und Pu(V), die somit am einfachsten durch die Ab- oder Anwesenheit der Plutonyl-Schulter zu unterscheiden sind. In Abbildung 23 sind die L₃-Kanten XANES-Spektren von Pu(III – VI) in wässriger Lösung gezeigt. Für Pu(V) und Pu(VI) ist die Plutonyl-Schulter gut zu erkennen.

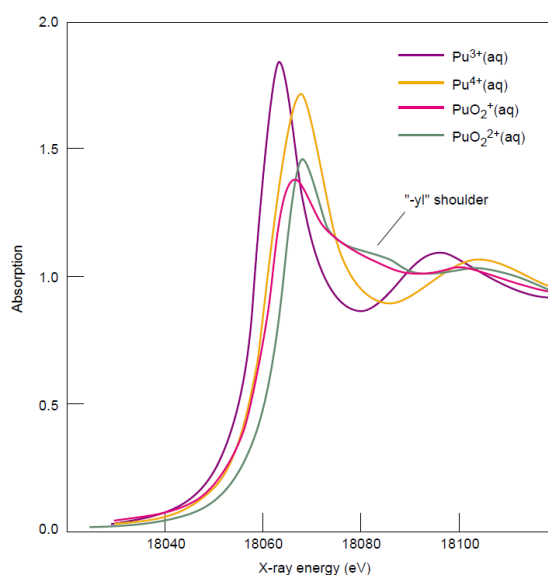


Abbildung 23 – L₃-Kanten XANES-Spektren von Pu(III – VI) in wässriger Lösung [86].

EXAFS-Spektroskopie

Die EXAFS-Spektroskopie (Extended X-ray Absorption Fine Structure) kann zur Bestimmung der Art und Anzahl der Nachbaratome des angeregten Atoms und der Bindungsabstände zu diesen herangezogen werden. Hierbei ist die Energie der Röntgenstrahlung so hoch, dass das Elektron in das Kontinuum angeregt wird und das entstehende Photoelektron mit den Nachbaratomen wechselwirken kann. Die Interferenz der elastisch gestreuten und der primären Elektronenwelle ruft die Feinstruktur im Energiebereich zwischen 50 und 1000 eV oberhalb der Absorptionskante hervor. Die Oszillation dieser Feinstruktur beschreibt den Abstand zwischen angeregtem Atom und seinen Nachbarn, während die Amplitude die Zuordnung der Art und Anzahl der Nachbaratome ermöglicht. Hierzu muss das Spektrum zunächst mittels Fourier-Transformation vom Energie- in den Abstandsraum überführt werden, wobei für unterschiedliche Oszillationen entsprechende Peaks bei diskreten Abständen auftreten. Diese können den Koordinationsschalen der Nachbaratome zugeordnet werden. Es ist zu beachten, dass die Energieskala der Spektren zunächst mittels bekannten Standards kalibriert werden muss.

Die Funktion der EXAFS Feinstruktur $\chi(E)$ ist nach Gleichung (20) definiert, wobei $\mu(E)$ dem gemessenen Absorptionskoeffizienten, $\mu_0(E)$ dem Absorptionskoeffizienten eines isolierten Atoms und $\Delta\mu_0(E)$ dem Unterschied der Absorption vor und nach der Absorptionskante des freien Atoms entspricht.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (20)$$

Um die strukturellen Daten aus dieser Gleichung zu extrahieren, muss die Energie in die Wellenzahl k überführt werden. Dies erfolgt durch die Dispersionsrelation, wobei ausgehend von der allgemeinen Definition der Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$ die De Broglie-Wellenlänge und die kinetische Energie des Photoelektrons genutzt werden und somit Gleichung (21) resultiert. Hierbei beschreibt m_e die Masse des Elektrons, \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum, E die Energie des Photons und E_0 den Energiewert der Absorptionskante.

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (21)$$

Die EXAFS-Gleichung stellt die Summe der von der Wellenzahl abhängigen Oszillationen der Rückstreuatome j da und ist in Gleichung (22) gezeigt.

$$\chi(k) = S_0^2(k) \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda_e(k)}}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad (22)$$

Hierbei ist N_j die Koordinationszahl der jeweiligen Schale, R_j der Abstand zwischen Absorberatom und den Atomen der jeweiligen Schale, σ^2 der Debye-Waller-Faktor, der die Abstandsverteilung innerhalb der Schale beschreibt, $f(k)$ die Rückstreuamplitude, $\delta(k)$ die Phasenverschiebung, λ_e die mittlere freie Weglänge des Elektrons und S_0^2 der Faktor, der die Abschwächung der Amplitude aufgrund von Mehrelektronenprozessen berücksichtigt.

Bei anhand einer FEFF-Kalkulation berechneten Rückstreuamplitude und Phasenverschiebung kann auf die Koordinationszahl, den Abstand und den Debye-Waller-Faktor geschlossen werden. Über die Abhängigkeit von $f(k)$ und $\delta(k)$ von der Ordnungszahl des Rückstreuers kann die Elementspezies des Nachbaratoms bestimmt werden. Die Abhängigkeit der Phasenverschiebung von der Wellenzahl und somit von der Energie führt dazu, dass die Peaks der Fourier-Transformation bei leicht verkürzten Abständen auftreten. Weiterreichende Theorie zur EXAFS-Spektroskopie ist beispielsweise in Koningsberger et al. [85] zu finden.

HR-XANES-Spektroskopie

Die HR-XANES-Spektroskopie (**H**igh Energy **R**esolution - **X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure) ist das moderne, hochauflösende und leistungsfähigere Pendant zur konventionellen XANES-Spektroskopie. Auch wenn beiden Methoden ein ähnliches Prinzip zugrunde liegt, unterscheiden sich die apparativen Aufbauten doch beträchtlich. Das Herzstück, welches die hohe Energieauflösung zugänglich macht, sind sphärisch gekrümmte Kristallanalytoren, die sich im Strahlengang zwischen Probe und Detektor auf der Bahn eines Rowland-Kreises befinden. Die Anordnung der Kristallanalytoren und des Detektors haben Einfluss auf das Signal. Am KARA wird die Anordnung im Johann-Typ genutzt, bei der sich Analysator und Detektor während der Messung bewegen und somit einen größeren Winkel abdecken und ein höheres Signal am Detektor hervorrufen können. Ein solcher Aufbau ist in Abbildung 24 schematisch dargestellt.

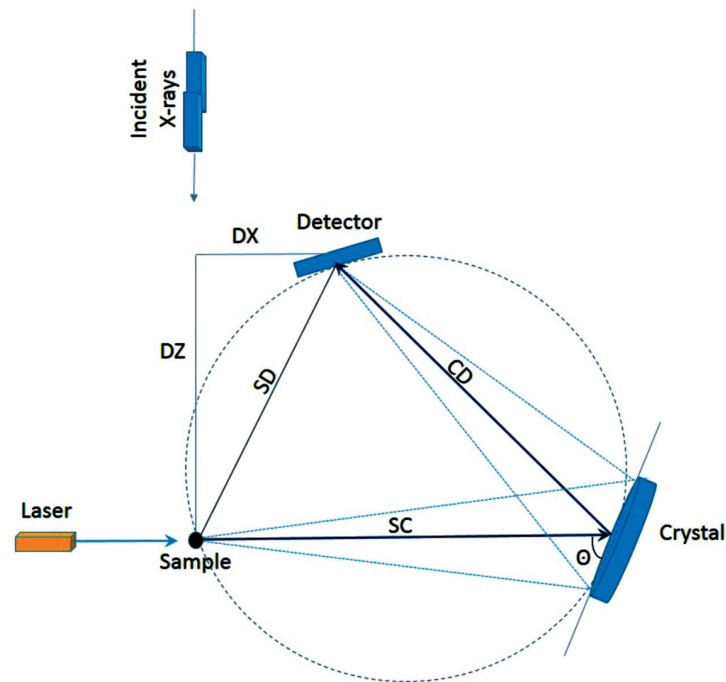


Abbildung 24 – Schematischer Aufbau des Johann-Typ Röntgenabsorptionsspektrometers [87].

Durch den gezeigten Aufbau werden bei der HR-XANES-Messung die emittierten Photonen anhand ihrer Energie aufgefächert und zu unterschiedlichen Zeitpunkten detektiert, während bei konventionellen XANES-Messungen das gesamte Energiespektrum zeitgleich aufgenommen wird. Zusätzlich zu diesem speziellen Aufbau sind ein hoher Photonenfluss und eine große Energiebandbreite bis hin zu harter Röntgenstrahlung zur Durchführung der HR-XANES-Spektroskopie notwendig. Der durch die selektive Detektion reduzierte Untergrund und die hohe Energieauflösung führen dazu, dass neben der Messung von L-Kanten auch die Messung an den M-Kanten mittels HR-XANES-Spektroskopie sinnvoll durchführbar ist. In Abbildung 25 sind Spektren der L_3 - und der M_5 -Kante für konventionelle und HR-XANES-Messungen von Plutonium gegenübergestellt.

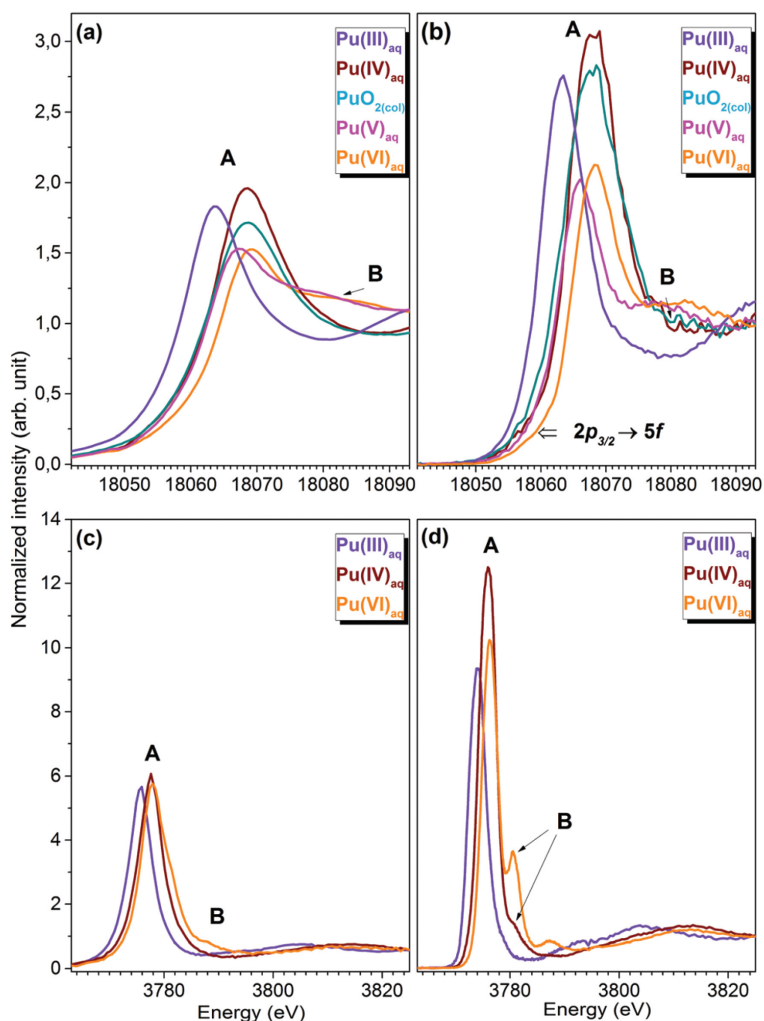


Abbildung 25 – Vergleich zwischen klassischer und hochauflösender XANES-Spektroskopie für die L₃-Kante ((a) klassisch, (b) hochauflösend) und die M₅-Kante ((c) klassisch, (d) hochauflösend) von Plutonium in verschiedenen Oxidationsstufen [68].

Die erzeugten Löcher in der M-Schale (Pu/Np: M₅-Schale bzw. 3d_{5/2}; U: M₄-Schale bzw. 3d_{3/2}) werden im Vergleich zur L-Schale langsamer besetzt, wodurch eine geringere Energieunschärfe und eine verbesserte Energieauflösung resultieren. Die im Vergleich zur L-Kante schmalen Signale der M-Kanten-Spektren sind besonders zur Untersuchung der in der energetischen Lage sehr ähnlichen Absorptionskanten des Plutoniums geeignet. Hierbei wird die HR-XANES-Messung der Pu-M₅-Kante zur Analyse des Oxidationszustands und der Zustandsdichte der unbesetzten 5f-Orbitale genutzt, während die HR-XANES-Messung der Pu-L₃-Kante eine Abschätzung der Bindungslänge beispielsweise in der Plutonyl-Einheit liefert [67, 68, 88, 89]. Ähnliche Untersuchungen wurden auch an Neptunium und Uran durchgeführt [88, 90, 91]. Analog zur konventionellen XANES-Spektroskopie weist auch die M₅-Kanten HR-XANES-Spektroskopie eine Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien bei höheren

Oxidationszuständen des Plutoniums und eine charakteristische Plutonyl-Schulter für fünf- sowie sechswertiges Plutonium auf.

RIXS-Spektroskopie

Die RIXS-Spektroskopie (**R**esonant **I**nelastic **X**-ray **S**cattering) ist eng mit der HR-XANES-Spektroskopie verbunden. Während bei letzterem die Absorption bei einer bestimmten Emissionsenergie unter Variation der Anregungsenergie aufgenommen wird, werden bei der RIXS-Messung sowohl Anregungs- als auch Emissionsenergie variiert. Somit stellt das HR-XANES-Spektrum einen Schnitt durch die zweidimensionale Auftragung einer RIXS-Messung dar. Im Falle der Actinide wird die RIXS-Spektroskopie als relativ junge Methode zur Bestimmung der Lokalisierung der 5f-Orbitale und ihrem Beitrag in den chemischen Bindungen genutzt. Bei den RIXS-Messungen von Plutonium handelt es sich um eine Anregung eines $3d_{5/2}$ -Elektrons in ein unbesetztes 5f-Orbital oder in das Kontinuum ($3d_{5/2} \rightarrow 5f/\text{Kontinuum}$ Pu M_5 -Absorptionskante) gefolgt von der Relaxation eines $4f_{7/2}$ Elektrons in das entstandene Loch ($4f_{7/2} \rightarrow 3d_{5/2}$ Pu M_α -Emission). Da es sich hierbei um einen kernnahen Anfangs- und Endzustand handelt, wird das erhaltene Spektrum als 3d4f core-to-core RIXS-Spektrum (3d4f CC-RIXS) bezeichnet. Beide Übergänge, die Anregung sowie die Emission, unterliegen der Auswahlregel für Dipolübergänge von $\Delta l = \pm 1$. Während sowohl bei der Anregung ($3d_{5/2} \rightarrow 5f$, $\Delta l = +1$) als auch bei der Emission ($4f_{7/2} \rightarrow 3d_{5/2}$, $\Delta l = -1$) erlaubte Übergänge genutzt werden und somit die gesamte Messung ermöglichen, ist der in der Summe resultierende Übergang der RIXS-Messung nicht erlaubt ($4f_{7/2} \rightarrow 5f$, $\Delta l = 0$). Somit ist der dipolverbotene Übergang über die Nutzung eines Anregungs-Emissions-Mechanismus zugänglich.

In Abbildung 26 ist ein RIXS-Spektrum von PuO_2 gezeigt. Hierbei ist die Absorption der resonanten Anregung des $3d_{5/2}$ Elektrons in den 5f-Zustand unterhalb von 3785,0 eV Anregungsenergie zu erkennen, während die nicht-resonante Anregung in das Kontinuum oberhalb dieser Anregungsenergie zu finden ist. In beiden Fällen folgt die M_α -Emission der Relaxation des $4f_{7/2}$ Elektrons in den entstandenen Lochzustand, wobei sich die Energie der emittierten Photonen abhängig von der Art der Anregung unterscheidet. Beide Prozesse sind schematisch ebenfalls in Abbildung 26 gezeigt.

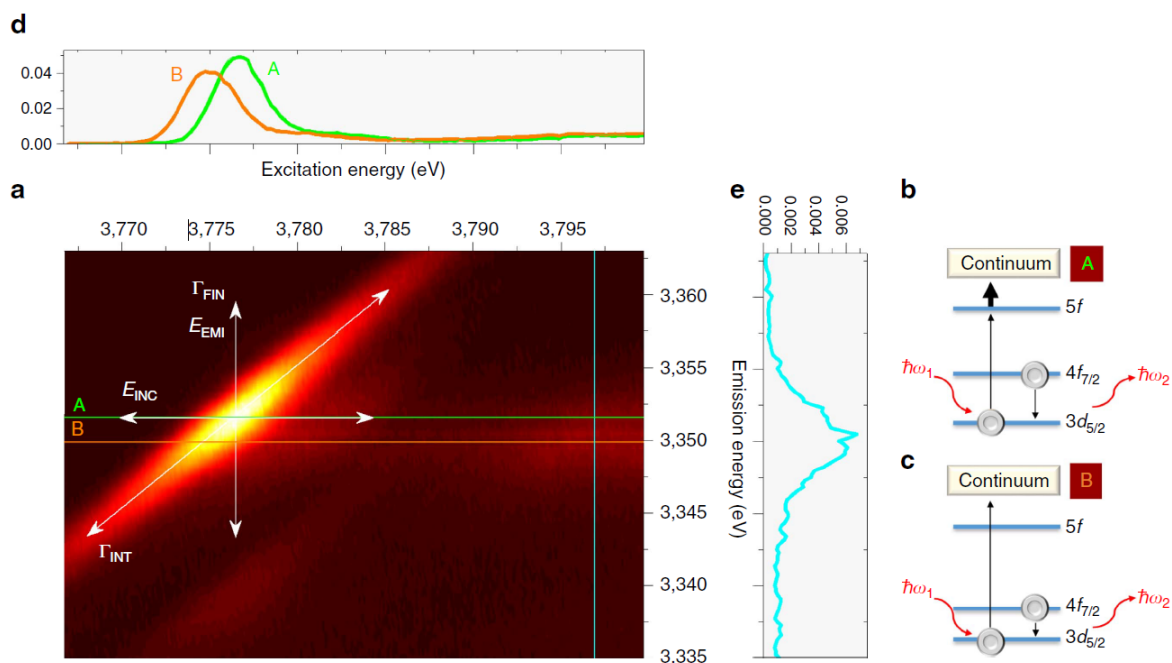


Abbildung 26 – (a) 3d4f RIXS-Spektrum von PuO_2 , (b) Anregungsschema der resonanten Anregung, (c) Anregungsschema der nicht-resonanten Anregung, (d) HR-XANES Spektren entlang der Linien A (resonante Emission) und B (normale Emission), (e) Emissionsspektrum der normalen Emission bei einer Anregungsenergie von 3797 eV [88].

Die Differenz in der Emissionsenergie wird durch die unterschiedliche Art der Anregung hervorgerufen. Das resonant angeregte Elektron im 5f-Orbital besitzt eine starke Wechselwirkung zum entstandenen Lochzustand, wodurch die energetische Lage beeinflusst wird und Photonen höherer Energie emittiert werden [88, 90]. Diese Emission nach der resonanten Anregung wird resonante Emission genannt. Für den ionisierten Zustand tritt keine Wechselwirkung auf, da das Elektron aus dem Atom herausgeschlagen wird. Durch die nicht vorhandene Beeinflussung der energetischen Lage der Elektronenniveaus werden hier Photonen mit niedrigerer Energie emittiert. Dieser Vorgang im Anschluss an die nicht-resonante Anregung wird als normale Emission bezeichnet. Anhand der Energiedifferenz zwischen resonanter und normaler Emission können Rückschlüsse auf die Lokalisierung der 5f-Niveaus des Actinids und somit für den kovalenten Charakter der Bindung gezogen werden. Hierbei kann unterschieden werden, ob die Zunahme des kovalenten Charakters der Bindung durch die Zunahme des Überlapps der Orbitale der Atome, eine erhöhte elektrische Ladung zwischen den Atomen oder eine höhere Übereinstimmung der energetischen Lage der Orbitale der Atome resultiert. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass auch Unterschiede in der Koordinationsumgebung oder im Oxidationszustand die Lage der 5f-Zustände beeinflussen und somit zur Energieverschiebung beitragen können.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Sofern nicht anders erwähnt, erfolgte die Durchführung der Sorptionsexperimente in 10 mL Ultrazentrifugenröhrchen aus Polycarbonat (Beckman Coulter, Brea, Kalifornien, USA). Hierbei wurden Überkopffrotatoren (SB3, Stuart Equipment, Cole-Parmer GmbH, Wertheim, Deutschland) bei einer Geschwindigkeit von 16 rpm genutzt. Die anaeroben Experimente fanden in einer Handschuhbox UNILab (MBraun Inertgas-Systeme GmbH, Garching, Deutschland) unter Ar-Atmosphäre und Ausschluss von CO₂ und O₂ statt (O₂ < 1 ppm).

Für das Abwiegen der Feststoffe wurde eine XT 120A Waage (Precisa Gravimetrics AG, Dietikon, Schweiz) mit einem Fehler von 0,1 mg genutzt. Zur Zugabe von Lösungen im Volumenbereich unter 10 mL wurden Eppendorf Pipetten (Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) genutzt. Der Fehler der Proben für die Analytik ergibt sich aus der Anzahl der Pipettiervorgänge jeweils multipliziert mit dem Fehler der Pipette. Für Proben, bei denen der pH-Wert eingestellt wurde, ist der Volumenfehler der einzelnen Zugaben gegenüber dem Verlust an Lösung durch das wiederholte Messen des pH-Werts zu vernachlässigen. Der Volumenfehler für diese Proben wurde auf 200 µL gesetzt.

Das für die säulenchromatographische Aufreinigung als stationäre Phase genutzte Harz Dowex 1X8 (100-200 Mesh, Cl-Form, Alfa Aesar, ThermoFisher GmbH, Kandel, Deutschland) wurde vor dem Packen der Chromatographiesäule durch zehnmaliges Waschen mit MilliQ-Wasser und jeweils anschließendes Dekantieren von leichten Schwebstoffen befreit.

Ein Schema der allgemeinen Durchführung der Sorptionsexperimente ist in Abbildung 27 gezeigt. Die Einstellung des pH-Werts der Proben erfolgte für alle Experimente mittels Natronlauge (5 M; 1 M; 0,1 M; 0,01 M) und Perchlorsäure (12 M; 5 M; 1 M; 0,1 M; 0,01 M). Bei jeder Zugabe einer Stammlösung erfolgte ebenfalls die Zugabe von Natronlauge, um die Änderung des pH-Werts der Proben durch die Zugabe der sauren Stammlösung möglichst gering zu halten. Volumen und Konzentration der Natronlauge wurden an die verwendete Stammlösung angepasst und sind im jeweiligen Kapitel aufgeführt.

Die Trennung von Feststoff und Überstandslösung der Suspensionen wurde durch Zentrifugieren für 7 min bei 5.000 rpm mit der Zentrifuge SIGMA 3K60 (Sigma Laborzentrifugen GmbH, Osterode am Harz, Deutschland) und anschließend für 1 h bei 30.000 rpm mit der Ultrazentrifuge Avanti J-301 der Firma (Beckman Coulter, Brea, Kalifornien, USA) erreicht.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Zur Messung der pH- und E_h -Werte wurden Aliquote der Überstandslösungen der Proben in ein 15 mL Zentrifugenröhrchen überführt, da sich die Öffnung der Ultrazentrifugenröhrchen als zu klein für die verwendeten E_h -Elektroden herausstellte.

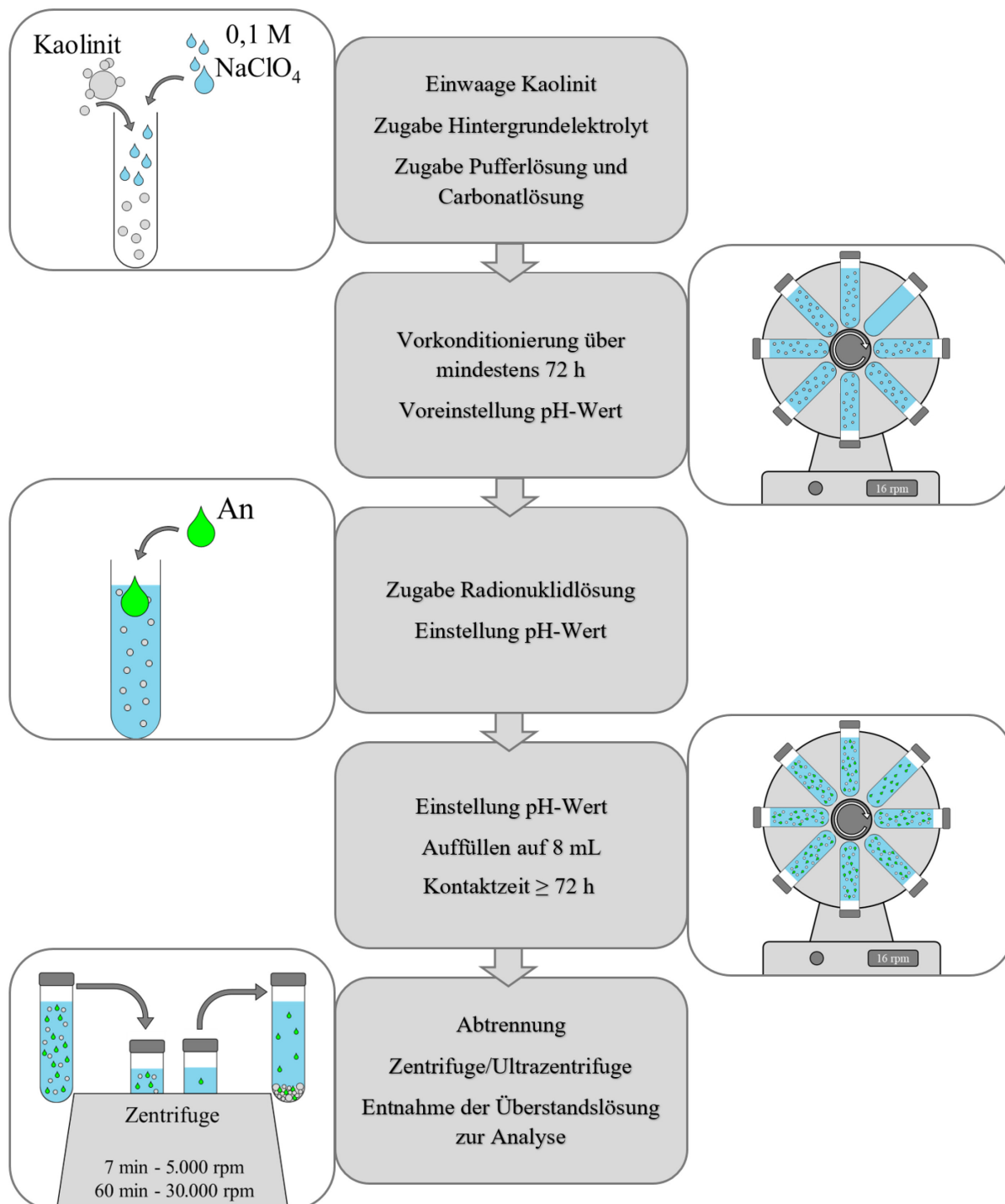


Abbildung 27 – Schematische Darstellung des Ablaufs eines Sorptionsexperiments.

3.3.1 Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit unter aeroben Bedingungen

Eine Übersicht der experimentellen Parameter der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit unter aeroben Bedingungen ist in Tabelle 5 gezeigt. Eine initiale ^{234}Th -Konzentration unter 10^{-12} M wurde gewählt um eine Ausfällung aufgrund der geringen Löslichkeit des Thoriums zu vermeiden und das Experiment analog zu Banik et al. [9] durchzuführen.

Tabelle 5 – Experimentelle Bedingungen der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit unter aeroben Bedingungen.

Parameter	Bedingung
$[^{234}\text{Th}]_0$	$6,6 \cdot 10^{-13}$ M
Initiale Oxidationsstufe ^{234}Th	+IV
Hintergrundelektrolyt	0,1 M NaClO_4
pH-Wert	0 – 10
Festphase	Kaolinit [KGa-1b], 4 g/L
Atmosphäre	Luft
Temperatur	21 – 23 °C
Vorkonditionierung	5 Tage
Kontaktzeit	4 Tage
Analysemethode	Redoxpotential, γ -Spektroskopie

3.3.1.1 Durchführung

Herstellung der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 1

Zur Herstellung der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 1 wurden 5,0 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 90 mL 8 M Salzsäure gelöst. Die Abtrennung des Urans erfolgte mittels Anionenaustauschchromatographie. Hierzu wurde eine auf 55 °C temperierte Chromatographiesäule (300 x 6 mm), gefüllt mit Dowex 1X8 als stationärer Phase verwendet. Zur Vorkonditionierung des Austauscherharzes wurde ein Zyklus aus zwei Spülungen mit heißem Wasser gefolgt von drei Spülungen mit 8 M Salzsäure dreimal durchlaufen.

Je 10 mL der Uranylнитratlösung wurden in zweimal 5 mL Portionen auf die Säule aufgetragen und nach dem Durchlaufen des 10 mL Volumens mit 3 mL 8 M HCl eluiert. Somit wurden jeweils ca. 12 mL einer farblosen Fraktion, der Thoriumfraktion, erhalten. Eine weitere, leicht gelbe Fraktion wurde durch die Elution von weiteren 15 mL 8 M Salzsäure erhalten. Anschließend wurde die Säule durch Spülen mit 0,5 M Salzsäure, heißem Wasser, 0,5 M Salzsäure und 8 M Salzsäure regeneriert und der Vorgang mit den nächsten 10 mL der

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Uranylнитratlösung wiederholt. Die leicht gelben zweiten Fraktionen der verschiedenen Säulendurchgänge wurden vereint, eingedampft, in 10 mL 8 M Salzsäure aufgenommen und erneut auf die Säule gegeben. Stichprobenartig wurde die Abwesenheit von ^{235}U (γ -Linie bei 185,72 keV) in 1 mL der Thoriumfraktionen mittels γ -Spektroskopie überprüft. Die Thoriumfraktionen wurden in einem Teflonbecher vereinigt, unter einer Infrarotlampe im 300 °C heißen Sandbad bis nahezu zur Trockene eingengt und in 1,20 mL 0,1 M Perchlorsäure aufgenommen. Zur Bestimmung der ^{234}Th -Konzentration wurde die γ -Spektroskopie genutzt. Es wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Kenndaten der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 1 erhalten. Die ^{234}Th -Konzentration $c_{234\text{Th}}$ und ihr Fehler wurde über Gleichung (23) und (24) berechnet. Hierbei entspricht A_γ der über die γ -Spektroskopie erhaltenen Aktivität der γ -Probe (siehe Tabelle 106 im Anhang), V_{Probe} ihrem Volumen, $a_{234\text{Th}} = 8,57 \cdot 10^{14}$ Bq/g der spezifischen Aktivität von ^{234}Th und $M_{234\text{Th}}$ der molaren Masse des ^{234}Th .

$$c_{234\text{Th}} = \frac{A_\gamma}{a_{234\text{Th}} \cdot V_{\text{Probe}} \cdot M_{234\text{Th}}} \quad (23)$$

$$\Delta c_{234\text{Th}} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta A_\gamma}{a_{234\text{Th}} \cdot V_{\text{Probe}} \cdot M_{234\text{Th}}}\right)^2 + \left(-\frac{A_\gamma \cdot \Delta V_{\text{Probe}}}{a_{234\text{Th}} \cdot M_{234\text{Th}} \cdot V_{\text{Probe}}^2}\right)^2} \quad (24)$$

Als Volumenfehler ΔV_{Probe} wurde aufgrund der doppelten Verwendung der doppelte Fehler der 1 mL Eppendorf Pipette von 6 μL angenommen.

Tabelle 6 – Kenndaten der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 1.

A_γ / Bq	V_{Probe} / L	$c_{234\text{Th}}$ / mol/L
$(1,745 \pm 0,005) \cdot 10^4$	$(1,200 \pm 0,012) \cdot 10^{-3}$	$(7,25 \pm 0,08) \cdot 10^{-11}$

pH-Reihe

Es wurden 32 mg Kaolinit in Ultrazentrifugenröhrchen eingewogen und mit 6 mL 0,1 M NaClO_4 -Lösung aufgefüllt. Hierbei sollte bei finalen 8 mL Probe ein Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis (S/L-Verhältnis) von 4 g/L erhalten werden. Diese Suspensionen wurden zur Vorconditionierung 5 Tage in einem Überkoprotator geschüttelt. Anschließend wurden 80 μL der in Tabelle 3 aufgeführten 0,1 M Pufferlösungen zugegeben, um eine Pufferkonzentration von

1 mmol/L zu erreichen. Die exakten Einwaagen und die jeweiligen Zugaben an Pufferlösungen sind in Tabelle 105 im Anhang gezeigt. Die pH-Werte der Proben wurden während der Vorkonditionierung mittels Natronlauge und Perchlorsäure auf einen Wert, der von dem Zielwert um maximal $\pm 0,02$ abwich, eingestellt. Anschließend wurde NaHCO_3 zu den Proben ab einem pH_{soll} -Wert von 7 zugegeben. Die Zugaben sind ebenfalls in Tabelle 105 im Anhang aufgeführt. Nach der Vorkonditionierung folgte die Zugabe von jeweils $73 \mu\text{L}$ $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ -Stammlösung 1 sowie $66 \mu\text{L}$ $0,1 \text{ M}$ Natronlauge zu den Proben. Hierbei fielen die pH-Werte der Proben im Bereich zwischen pH 4 und 9 auf einen Wert um pH 3 ab. Anschließend wurden die pH-Werte erneut eingestellt, bei den Proben 11, 12 und 13 abermals das gleiche Volumen an NaHCO_3 -Lösung zugegeben, das Probenvolumen mit $0,1 \text{ M}$ NaClO_4 -Lösung auf 8 mL aufgefüllt und die Proben fortan für 4 Tage im Überkoprotator bewegt, wobei mehrfach die pH-Werte überprüft wurden. Im Anschluss fand die Trennung von Feststoff und Überstandslösung mittels Zentrifuge und Ultrazentrifuge statt. Zur Bestimmung der Sorption wurde die Aktivität von 2 mL Überstandslösung der Proben mittels γ -Spektroskopie gemessen, während weitere 2 mL derselben zur Messung des pH- und des E_{h} -Werts entnommen wurden.

3.3.1.2 Ergebnisse und Diskussion

pH- und E_{h} -Messungen

In Tabelle 7 sind die kurz nach der Abtrennung des Feststoffs gemessenen pH- und E_{h} -Werte gegenübergestellt. Hierbei wurden die E_{h} -Werte für jeweils 15 min gemessen und gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) korrigiert. Die grafische Auftragung in einem E_{h} -pH-Diagramm ist in Abbildung 28 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der E_{h} -Wert der Lösung mit steigendem pH-Wert im Rahmen der Fehler linear abnimmt. Aufgrund dessen, dass Th(IV) die einzig stabile Oxidationsstufe des Thoriums in wässriger Lösung beschreibt, beeinflusst die Änderung des E_{h} -Werts die Speziation nicht. Die Messung der E_{h} -Werte erfolgte, um einen Vergleichsverlauf für die Messungen des E_{h} -Werts bei nicht in ihrer Oxidationsstufe stabilen Nukliden zu erhalten und gibt den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen pH- und E_{h} -Wert wieder.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 7 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.

Probe	pH-Wert	E_h -Wert (SHE) / mV
1	-0,18	841
2	0,11	843
3	0,76	818
4	1,33	786
5	1,85	756
6	2,38	705
7	2,89	690
8	3,95	646
9	4,91	608
10	5,90	577
11	6,97	527
12	7,96	462
13	9,05	410
14	9,90	361
15 (Blindprobe)	0,82	786

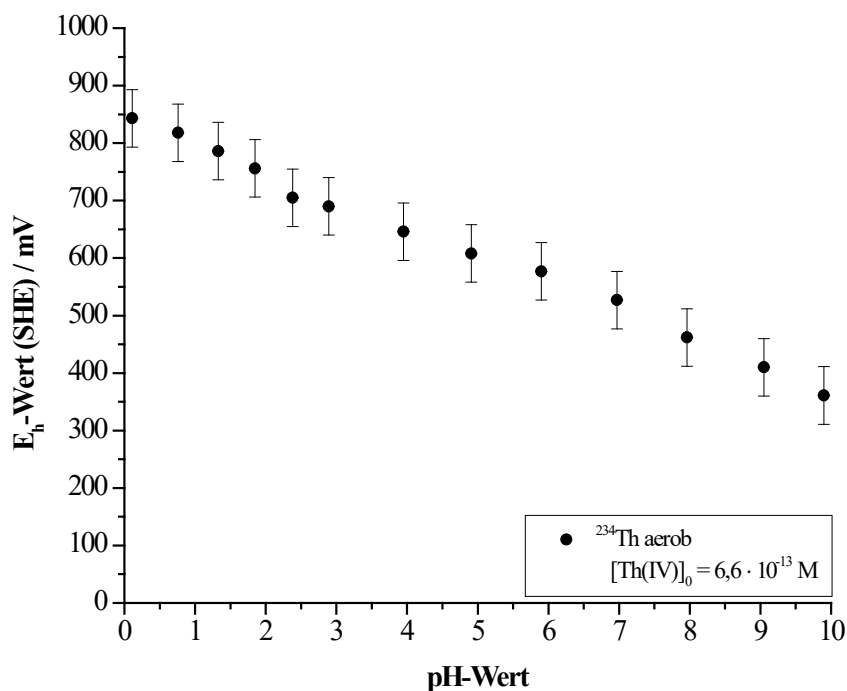


Abbildung 28 – E_h -pH-Diagramm der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen ($[\text{Th(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$).

Sorption

Die prozentuale Sorption S_i des Nuklids i wurde aus den Restaktivitäten der Überstandslösungen der Proben $A_\gamma(Probe)$ im Verhältnis zur Blindprobe $A_\gamma(Blind)$ (Aktivitätswerte siehe Tabelle 106 im Anhang) bestimmt. Die aus den Gleichungen (25) sowie (26) erhaltenen Werte und ihre jeweiligen Fehler sind in Tabelle 8 aufgeführt.

$$S_i = \left(1 - \frac{A_\gamma(Probe)}{A_\gamma(Blind)}\right) \cdot 100 \quad (25)$$

$$\Delta S_i = \pm 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta A_\gamma(Probe)}{A_\gamma(Blind)}\right)^2 + \left(-\frac{A_\gamma(Probe) \cdot \Delta A_\gamma(Blind)}{A_\gamma(Blind)^2}\right)^2} \quad (26)$$

Tabelle 8 – Prozentuale Sorption von $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) in Abhängigkeit des pH-Werts unter aeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$.

Probe	pH-Wert	$S_{234\text{Th}} / \%$	$\Delta S_{234\text{Th}} / \%$
1	-0,18	2,5	1,8
2	0,11	10,8	1,7
3	0,76	20,2	1,6
4	1,33	48,2	1,0
5	1,85	71,8	0,7
6	2,38	92,4	0,3
7	2,89	96,9	0,2
8	3,95	98,4	0,2
9	4,91	99,0	0,1
10	5,90	99,0	0,1
11	6,97	99,1	0,1
12	7,96	99,0	0,1
13	9,05	98,9	0,1
14	9,90	13,0	1,4

Eine grafische Auftragung der Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert ist in Abbildung 29 gezeigt. Zum Vergleich sind hier Literaturdaten eines Experiments unter vergleichbaren Bedingungen und bei gleicher initialer ^{234}Th -Konzentration von Banik et al. gegenübergestellt. Diese Daten wurden aus dem entsprechenden Graph der Literaturstelle abgelesen [9].

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Die Sorption steigt bereits im sauren Bereich stark an, sodass die Sorptionskante zwischen pH 1 und 2 liegt. Von pH 4 bis 9 wird ein Plateau von über 98% Sorption erreicht, bevor die Sorption bei pH 10 unter 15% fällt. Sowohl die frühe Sorptionskante, als auch das Plateau an hoher Sorption entsprechen den Erwartungen für die Sorption eines vierwertigen Actinids an Kaolinit. Die Verringerung der Sorption bei pH 10 ist der Bildung von Th(IV)-Carbonatkomplexen zuzuschreiben und bestätigt die Speziationsrechnung unter aeroben Bedingungen. In den Literaturdaten von Banik et al. liegt die Sorptionskante ebenfalls um pH 1 und bis pH 9 ist ein ähnlicher Verlauf zu beobachten. Die systematisch niedrigere Lage des Sorptionsplateaus in den Literaturdaten kann auf eine unzureichende Abtrennung feiner Partikel bei einer Zentrifugation mit lediglich 2.500 rpm zurückzuführen sein. Ein signifikanter Unterschied zu den Literaturdaten ist bei pH 10 zu sehen. Hier bleibt die erwartete Verringerung der Sorption bei Banik et al. [9] aus. Es ist zu vermuten, dass in der zitierten Literatur der Zusatz an Carbonat zu niedrig gewählt oder das CO₂ durch die Einstellung des pH-Werts wieder ausgetrieben wurde. Im Gesamten entspricht die Sorption in Abhängigkeit vom pH-Wert dem erwarteten Verlauf für ein vierwertiges Actinid an Kaolinit unter aeroben Bedingungen.

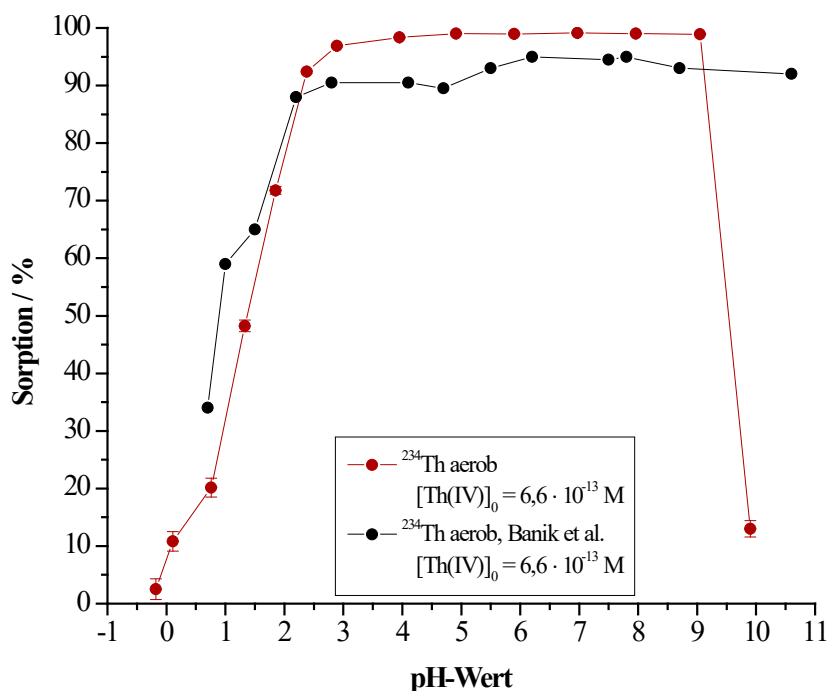


Abbildung 29 – Abhängigkeit der Sorption von ²³⁴Th(IV) an Kaolinit in 0,1 M NaClO₄ (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen vom pH-Wert (rot: [²³⁴Th(IV)]₀ = 6,6 · 10⁻¹³ M; schwarz: [²³⁴Th(IV)]₀ = 6,6 · 10⁻¹³ M [9]).

Verteilungskoeffizient

Der Verteilungskoeffizient R_D beschreibt das Verhältnis aus sorbiertem und in Lösung befindlichem Nuklid. Die Berechnung erfolgt ebenfalls aus den ermittelten Restaktivitäten der Überstandslösungen (siehe Tabelle 106 im Anhang) nach den Gleichungen (27) und (28). Hierbei sind das Gesamtvolumen der Proben V_{ges} , die eingewogene Masse an Kaolinit $m_{Kaolinit}$ sowie der summierte Pipettenfehler ΔV_{ges} und der Waagenfehler $\Delta m_{Kaolinit}$ Tabelle 105 im Anhang zu entnehmen. Die erhaltenen Werte und ihre jeweiligen Fehler sind in Tabelle 9 aufgeführt. Als Fehler für $\log(R_D)$ wurde analog zu Baeyens und Bradbury [92] ein Wert von $\pm 0,20 \log(\text{L/kg})$ angenommen.

$$R_D = \frac{A_Y(Blind) - A_Y(Probe)}{A_Y(Probe)} \cdot \frac{V_{ges}}{m_{Kaolinit}} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \Delta R_D = \pm \left[\left(-\frac{A_Y(Blind) \cdot \Delta A_Y(Probe)}{A_Y(Probe)^2} \cdot \frac{V_{ges}}{m_{Kaolinit}} \right)^2 \right. \\ + \left(\frac{A_Y(Blind) - A_Y(Probe)}{A_Y(Probe)} \cdot \frac{\Delta V_{ges}}{m_{Kaolinit}} \right)^2 \\ + \left(-\frac{A_Y(Blind) - A_Y(Probe)}{A_Y(Probe)} \cdot \frac{V_{ges} \cdot \Delta m_{Kaolinit}}{m_{Kaolinit}^2} \right)^2 \\ \left. + \left(\frac{\Delta A_Y(Blind)}{A_Y(Probe)} \cdot \frac{V_{ges}}{m_{Kaolinit}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (28) \end{aligned}$$

Abbildung 30 zeigt die grafische Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert. Auch hierbei ist zu erkennen, dass der Anteil an immobilisiertem Th(IV) von pH 0 bis in den neutralen Bereich steigt. Anschließend liegt das Th(IV) bis in den alkalischen pH-Bereich fast ausschließlich durch die Festphase immobilisiert vor. Erst die durch Zugabe von NaHCO_3 simulierte Aufnahme von in der Luft vorhandenem CO_2 führt zu einem kleineren Verteilungskoeffizienten bei pH 10.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 9 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$.

Probe	pH-Wert	$R_D / \text{L/kg}$	$\Delta R_D / \text{L/kg}$	$\log(R_D) / \log(\text{L/kg})$	$\Delta \log(R_D) / \log(\text{L/kg})$
1	-0,18	6,7	5,0	0,8	0,2
2	0,11	30,4	5,4	1,5	0,2
3	0,76	39,9	5,3	1,6	0,2
4	1,33	233,8	11,2	2,4	0,2
5	1,85	633,9	26,3	2,8	0,2
6	2,38	3036,4	149,3	3,5	0,2
7	2,89	7720,1	530,2	3,9	0,2
8	3,95	15198,3	1581,4	4,2	0,2
9	4,91	24651,7	3417,5	4,4	0,2
10	5,90	23624,7	2490,9	4,4	0,2
11	6,97	27869,4	2799,7	4,4	0,2
12	7,96	24824,4	3351,0	4,4	0,2
13	9,05	23030,2	2995,9	4,4	0,2
14	9,90	37,2	4,7	1,6	0,2

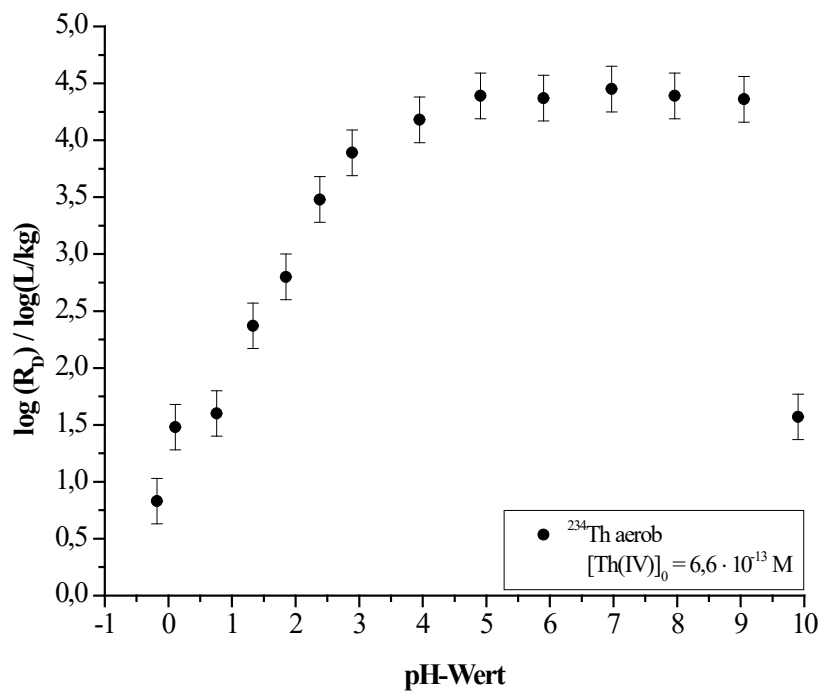


Abbildung 30 – Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen ($[\text{Th(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$).

3.3.2 Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen

Eine Übersicht der experimentellen Parameter der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen ist in Tabelle 10 gezeigt. Hierbei wurde analog zu Kapitel eine sehr geringe ^{234}Th -Konzentration unterhalb des picomolaren Bereichs gewählt.

Tabelle 10 – Experimentelle Bedingungen der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen.

Parameter	Bedingung
$[^{234}\text{Th}]_0$	$5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$
Initiale Oxidationsstufe ^{234}Th	+IV
Hintergrundelektrolyt	0,1 M NaClO_4
pH-Wert	0 – 10
Festphase	Kaolinit [KGa-1b], 4 g/L
Atmosphäre	Argon
Temperatur	22 – 24 °C
Vorkonditionierung	4 Tage
Kontaktzeit	3 Tage
Analysemethode	Redoxpotential, γ -Spektroskopie

3.3.2.1 Durchführung

Herstellung der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 2

Zur Herstellung der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 2 wurden 5,0 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 mL 8 M Salzsäure gelöst. Die Vorbereitung der Chromatographiesäule und die Abtrennung des ^{234}Th erfolgte analog zu Kapitel 3.3.1. Aufgrund der erhöhten Konzentration der Lösung wurden pro Zyklus lediglich 5 mL Uranylнитratlösung in zwei 2,5 mL Portionen aufgegeben und nach dem Durchlaufen mit weiteren 5 mL 8 M Salzsäure eluiert. Da die Trennung des Thoriums effektiver erfolgte, konnte hier auf die erneute Aufgabe der zweiten Fraktionen verzichtet werden. Vor dem Erreichen der Trockene wurde der Rückstand des Einengens der vereinigten Thoriumfraktionen in 1,2 mL 0,1 M Perchlorsäure aufgenommen, wovon 0,5 mL mittels γ -Spektroskopie analysiert wurden. Die anhand der Gleichungen (23) und (24) erhaltene ^{234}Th -Konzentration der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 2 ist in Tabelle 11 aufgeführt. Als Volumenfehler ΔV_{Probe} wurde hier der Fehler der 1 mL Eppendorf Pipette von 6 μL angenommen. Die Aktivität A_γ und ihr Fehler sind in Tabelle 108 im Anhang aufgeführt.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 11 – Kenndaten der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 2.

$A_{\text{Probe}} / \text{Bq}$	$V_{\text{Probe}} / \text{L}$	$c_{^{234}\text{Th}} / \text{mol/L}$
$(5,704 \pm 0,022) \cdot 10^3$	$(5,000 \pm 0,060) \cdot 10^{-4}$	$(5,69 \pm 0,07) \cdot 10^{-11}$

pH-Reihe

Die Durchführung erfolgte analog zur Durchführung in Kapitel 3.3.1, fand jedoch unter Ar-Atmosphäre in einer Handschuhbox statt. Die Zeit der Vorkonditionierung betrug lediglich vier, die Kontaktzeit drei Tage. Auf die Zugabe an NaHCO_3 -Lösung wurde aufgrund der Änderung zur CO_2 -freien Umgebung verzichtet. Die Volumina der Zugabe an $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 2 und 0,1 M Natronlauge betragen jeweils 70 μL . Die im Vergleich zum aeroben Experiment leicht abweichenden Werte für die Einwaage an Kaolinit und für das Gesamtvolumen der Proben sind in Tabelle 107 im Anhang aufgeführt.

3.3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

pH- und E_h -Messungen

Die Messung der pH- und E_h -Werte erfolgte analog zu Kapitel 3.3.1. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgeführt, wobei die E_h -Werte gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) korrigiert wurden. Eine grafische Auftragung ist in Abbildung 31 in einem E_h -pH-Diagramm gezeigt. Es ist eine nahezu lineare Abnahme des E_h -Werts mit abnehmendem pH-Wert zu erkennen. Lediglich das Redoxpotential der Probe bei geringstem pH-Wert liegt im Rahmen der Fehler über dem linearen Verlauf der weiteren Proben. Da die Blindproben (Probe 15 und 16) nahezu den gleichen pH-Wert besitzen wie Probe 1 und dem linearen Verlauf der E_h -Werte in Abhängigkeit des pH-Werts entsprechen, kann im Fall von Probe 1 von einem Messfehler ausgegangen werden. Die E_h -Werte unter anaeroben Bedingungen dienen dem Vergleich mit dem Experiment an Luft und mit nicht redoxstabilen Proben unter anaeroben Bedingungen. Ein Vergleich zur aeroben Messreihe ist in Kapitel 3.3.3 zu finden.

Tabelle 12 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.

Probe	pH-Wert	E_h -Wert (SHE) / mV
1	0,26	744
2	0,71	592
3	1,13	567
4	1,67	542
5	2,09	489
6	2,66	442
7	3,06	430
8	4,12	379
9	5,01	281
10	5,90	271
11	6,92	199
12	7,78	165
13	8,75	135
14	9,84	94
15 (Blindprobe)	0,29	626
16 (Blindprobe)	0,31	637

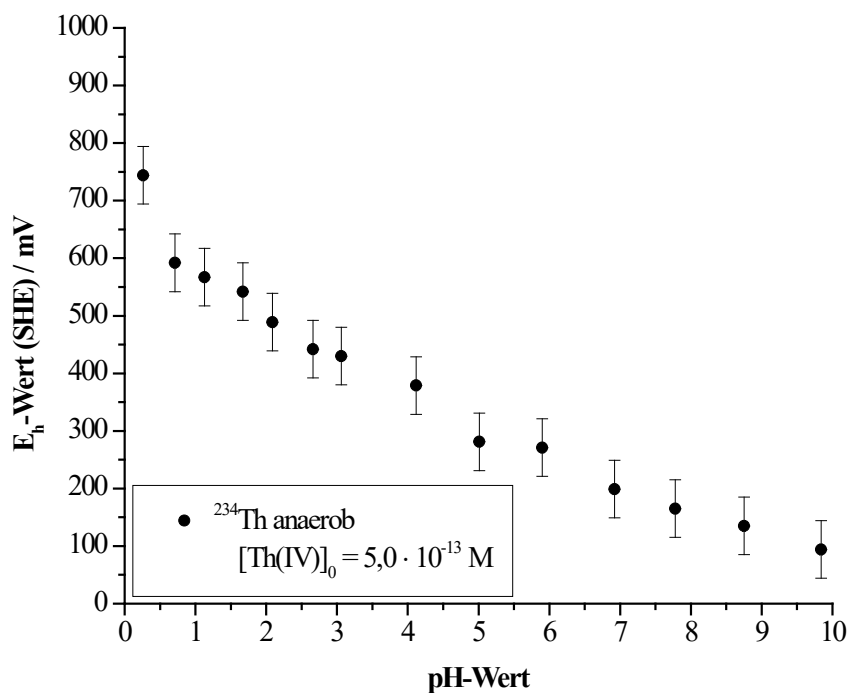


Abbildung 31 – E_h -pH-Diagramm der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen ($[\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$).

Sorption

Die Berechnung der Sorption und ihres Fehlers erfolgte ebenfalls analog zu Kapitel 3.3.1. Hierbei wurde der Mittelwert der Aktivitäten der Blindproben als $A_\gamma(\text{Blind})$ und der größere der beiden Fehler der Aktivität der Blindproben genutzt. Die der Berechnung zugrunde gelegten Aktivitäten sind in Tabelle 108 im Anhang und die erhaltenen Werte in Tabelle 13 aufgeführt. Eine grafische Auftragung der Sorption in Abhängigkeit des pH-Werts und der Vergleich mit Literaturdaten ist in Abbildung 32 gezeigt. Die Daten für den Literaturvergleich wurden aus dem entsprechenden Graph der Literaturstelle von Banik et al. abgelesen [44]. Der leicht negative Wert der Sorption für Probe 1 wird durch eine höhere Aktivität in der Überstandslösung dieser Probe im Vergleich zum Mittelwert der Blindproben erhalten. Hierbei könnte es sich einerseits um einen Fehler in der Zugabe der Stammlösung handeln, da bei diesen geringen Volumina und der geringen Sorption bereits ein überzähliger Tropfen einen solchen Unterschied hervorrufen kann. Andererseits könnte eine etwas andere Grenzziehung bei der Auswertung der γ -Spektren zu einer leichten Differenz führen. Jedoch liegt der Wert für Probe 1 im Rahmen der Fehler nahe Null, womit eine nicht vorhandene Sorption als Schlussfolgerung gezogen werden kann. Dies ist entsprechend des Verlaufs der Literaturdaten zu erwarten und würde mit der im sauren pH-Bereich stark positiven Oberflächenladung des Kaolinit, die eine Sorption des Th^{4+} verhindert, in Einklang stehen. Im weiteren Verlauf weist Thorium an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen eine Sorptionskante bei pH 1 auf, an die sich ein Plateau bis hin zu pH 10 anschließt, welches zwischen pH 4 und 10 über 96% Sorption liegt. Dies entspricht dem in den Literaturdaten beobachteten Verlauf.

Tabelle 13 – Prozentuale Sorption von $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) in Abhängigkeit des pH-Werts unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$.

Probe	pH-Wert	$S_{234\text{Th}} / \%$	$\Delta S_{234\text{Th}} / \%$
1	0,26	-5,5	4,7
2	0,71	9,8	4,2
3	1,13	77,1	1,9
4	1,67	86,8	1,1
5	2,09	91,3	1,1
6	2,66	93,6	0,8
7	3,06	94,2	0,7
8	4,12	96,2	0,4
9	5,01	96,5	0,4
10	5,90	96,5	0,4
11	6,92	96,4	0,6
12	7,78	96,7	0,4
13	8,75	96,9	0,4
14	9,84	97,0	0,3

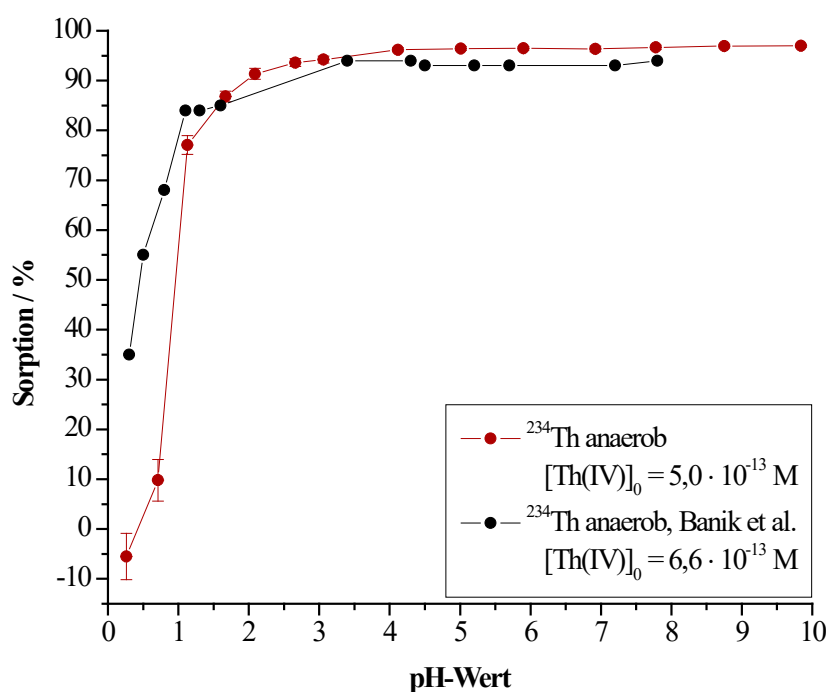


Abbildung 32 – Abhängigkeit der Sorption von $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen vom pH-Wert (rot: $[\text{Th}(\text{IV})]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$; schwarz: $[\text{Th}(\text{IV})]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$ [44]).

Verteilungskoeffizient

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten erfolgte analog zu Kapitel 3.3.1. Hierbei wurde wiederum der Mittelwert der Aktivitäten der Blindproben als $A_{\gamma}(Blind)$ und der größere der beiden Fehler der Aktivität der Blindproben verwendet. Die zur Berechnung genutzten Aktivitäten sind in Tabelle 108 im Anhang, das Gesamtvolumen der Proben V_{ges} , die eingewogene Masse an Kaolinit $m_{Kaolinit}$ sowie der summierte Pipettenfehler ΔV_{ges} und der Waagenfehler $\Delta m_{Kaolinit}$ in Tabelle 107 im Anhang gezeigt. In Tabelle 14 sind die berechneten Werte und die jeweiligen Fehler aufgeführt. Eine grafische Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert ist in Abbildung 33 gezeigt. Hier ist ebenfalls die weitgehende Immobilisierung des Th(IV) durch die Festphase zu erkennen. Ab einem pH-Wert von 2,5 wird ein Plateau von über 3,6 log(L/kg) erreicht, welches einer Sorption über 96% entspricht.

Tabelle 14 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO₄ (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$.

Probe	pH-Wert	$R_D /$ L/kg	$\Delta R_D /$ L/kg	$\log(R_D) /$ log(L/kg)	$\Delta \log(R_D) /$ log(L/kg)
1	0,26	-13,0	7,3	-	0,2
2	0,71	27,1	9,4	1,4	0,2
3	1,13	835,5	82,3	2,9	0,2
4	1,67	1639,2	136,2	3,2	0,2
5	2,09	2639,8	353,6	3,4	0,2
6	2,66	3638,6	454,7	3,6	0,2
7	3,06	4057,2	507,8	3,6	0,2
8	4,12	6340,5	626,0	3,8	0,2
9	5,01	6807,9	801,3	3,8	0,2
10	5,90	6862,2	735,3	3,8	0,2
11	6,92	6629,0	1094,0	3,8	0,2
12	7,78	7270,2	871,7	3,9	0,2
13	8,75	7862,9	1014,5	3,9	0,2
14	9,84	8111,0	845,9	3,9	0,2

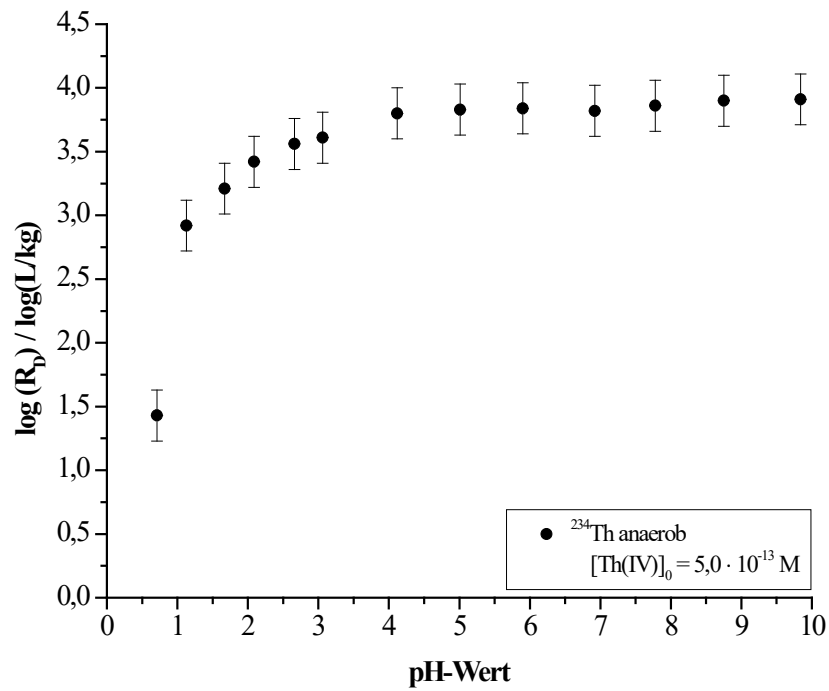


Abbildung 33 – Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen ($[\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$).

3.3.3 Vergleich der Thorium-Experimente

pH- und E_h-Messungen

Beim Vergleich der E_h-pH-Diagramme der beiden pH-Reihen zur Sorption von Thorium an Kaolinit ist zunächst festzuhalten, dass unter beiden Bedingungen ein nahezu linearer Verlauf des Redoxpotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert erhalten wird. Jedoch beschreiben die Werte unter anaeroben Bedingungen einen leicht steileren Verlauf und liegen im Allgemeinen auch bei niedrigeren Potentialen als unter aeroben Bedingungen (siehe Abbildung 34). Diese Unterschiede können durch den Einfluss des Sauerstoffs oder des gelösten CO₂ unter aeroben Bedingungen hervorgerufen werden. Aufgrund der geringen ²³⁴Th-Konzentrationen ist nicht auszuschließen, dass weitere Spezies, wie Sauerstoff, neben dem zu untersuchenden Thorium das Redoxpotential beeinflussen, selbst wenn diese nur in Spuren vorhanden sind. Des Weiteren könnte die Einstellung eines konstanten Potentials nach den zur Messung verwendeten 15 Minuten noch nicht abgeschlossen gewesen sein, wodurch ein systematischer Fehler entstanden sein könnte. Hier wäre eine längere Messdauer zu wählen gewesen. Ein Vergleich der hier gemessenen Redoxpotentiale mit Daten von Banik et al. [9, 44] ist nicht möglich, da entsprechende Messungen dort nicht durchgeführt wurden.

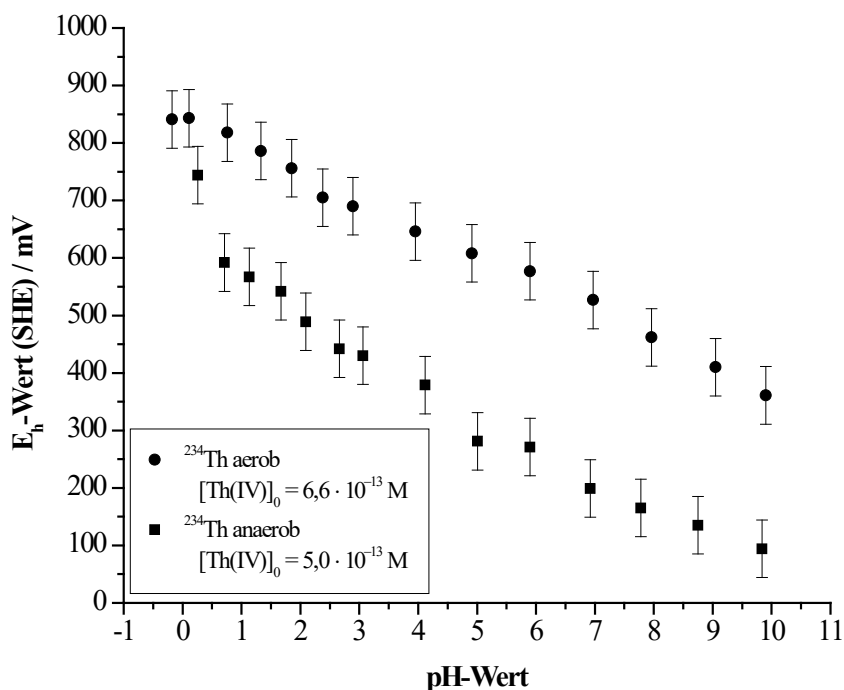


Abbildung 34 – Vergleich der Redoxpotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert unter aeroben Bedingungen (Kreis, [²³⁴Th(IV)]₀ = 6,6 · 10⁻¹³ M) und anaeroben Bedingungen (Viereck, [²³⁴Th(IV)]₀ = 5,0 · 10⁻¹³ M) für die Sorption von ²³⁴Th(IV) an Kaolinit in 0,1 M NaClO₄ (S/L = 4 g/L).

Verteilungskoeffizient und Sorption

In Abbildung 35 sind die Logarithmen der Verteilungskoeffizienten der beiden hier durchgeführten Th-Experimente grafisch gegenübergestellt. Ein Vergleich zeigt, dass sich die Kurven über weite Teile des pH-Bereichs im Rahmen der Fehler stark ähneln. Der größte Unterschied ist im Basischen bei einem pH-Wert von 10 zu finden. Hier sinkt der Wert unter aeroben Bedingungen stark ab, während der entsprechende Wert unter anaeroben Bedingungen weiterhin auf dem Niveau des Plateaus liegt. Dies kann dem unter aeroben Bedingungen vorhandenen CO_2 zugeschrieben werden. Es bilden sich negativ geladene Carbonatkomplexe, deren Löslichkeit erhöht und deren Sorption an der ebenfalls negativ geladenen Tonoberfläche stark vermindert ist.

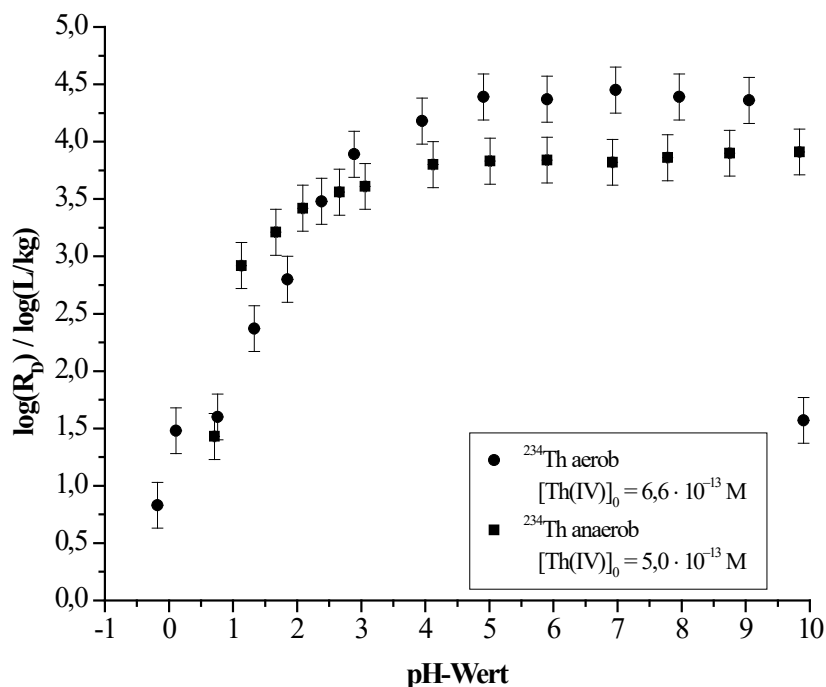


Abbildung 35 – Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 ($S/L = 4 \text{ g/L}$) unter aeroben Bedingungen (Kreis, $[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$) und anaeroben Bedingungen (Viereck, $[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$).

Der von Banik et al. [9, 44] gezeigte Verlauf der Sorption ist den experimentellen Daten der beiden hier durchgeführten ^{234}Th -Experimente in Abbildung 111 in Anhang grafisch gegenübergestellt. Im Grundsatz konnte der Verlauf bestätigt werden, obgleich die unter aeroben Bedingungen zu erwartende Abnahme der Sorption im alkalischen Bereich von Banik et al. nicht beobachtet wurde. Die Sorptionskante liegt unter anaeroben Bedingungen bei pH 1 und ist unter aeroben Bedingungen zu leicht höherem pH-Wert verschoben. Dieser Trend kann ebenfalls in den Literaturdaten beobachtet werden. Jedoch liegen die Sorptionskanten beider

3.3 *Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente*

Experimente dieser Arbeit im Vergleich zu den Literaturdaten bei etwas höheren pH-Werten. Dies kann auf eine erhöhte Wandsorption, aufgrund von Materialunterschieden bei den verwendeten Probengefäße zurückzuführen sein. Zudem sind die Sorptionsdaten in der Literatur nicht tabelliert und wurden bestmöglich aus der Abbildung abgelesen. Die somit potentiell nicht exakten Werte können ebenfalls die leichten Unterschiede zu den hier erhobenen Daten erklären. Das Sorptionsplateau wird unabhängig von den Bedingungen über pH 3,0 erreicht und liegt mit Werten über 95% Sorption leicht über dem Plateau der Literatur, was auf die Unterschiede im Abtrennverfahren zurückgeführt werden kann. In der Literatur erfolgte die Abtrennung lediglich über Zentrifugation bei 2.500 rpm, während in dieser Arbeit zusätzlich die Ultrazentrifuge bei 30.000 rpm genutzt wurde.

Zusammenfassend bestätigen die hier durchgeführten Experimente weitestgehend den von Banik et al. gefunden Verlauf der Sorption von Th(IV) an Kaolinit zwischen pH 0 und 10. Sie können im Gegensatz zur Literatur im alkalischen Milieu den durch Speziationsrechnungen vorhergesagten Unterschied der Sorption zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen experimentell belegen. Im weiteren Verlauf dienen die Experimente zur Sorption des redoxstabilen Thoriums als Vergleichswerte bei der Untersuchung der Sorption von initial vierwertigem Plutonium an Kaolinit.

3.3.4 Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen

Eine Übersicht der experimentellen Parameter der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen ist in Tabelle 15 gezeigt. Hierbei wurde eine initiale ^{239}Pu -Konzentration im nanomolaren Bereich gewählt, um eine Ausfällung aufgrund der geringen Löslichkeit des vierwertigen Plutoniums zu vermeiden (vergleiche Abbildung 9).

Tabelle 15 – Experimentelle Bedingungen der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen.

Parameter	Bedingung
$[^{239}\text{Pu}]_0$	$3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$
Initiale Oxidationsstufe ^{239}Pu	+IV
Hintergrundelektrolyt	0,1 M NaClO_4
pH-Wert	0 – 10
Festphase	Kaolinit [KGa-1b], 4 g/L
Atmosphäre	Argon
Temperatur	22 – 25 °C
Vorkonditionierung	3 Tage
Kontaktzeit	5 Tage
Analysemethode	Redoxpotential, ICP-MS

3.3.4.1 Durchführung

Herstellung der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 1

Die $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 1 wurde aus einer bestehenden ^{239}Pu -Stammlösung hergestellt. Diese wurde ungefähr sechs Monate vor der Herstellung der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 1 aus dem Isotopenmagazin des Forschungsreaktors TRIGA Mainz erhalten und zunächst von [REDACTED] und [REDACTED] (beide JGU Mainz, AK Reich) mittels Anionenaustauschchromatographie aufgereinigt. Hierbei wurde eine auf 55 °C temperierte Chromatographiesäule (150 x 4 mm), gefüllt mit Dowex 1X8 als stationäre Phase, zur Abtrennung der Zerfallsprodukte verwendet und mit 10 M HCl vorkonditioniert. Die Aufreinigung erfolgte nach folgender Prozedur.

Die aus dem Isotopenmagazin erhaltene ^{239}Pu -Lösung wurde unter Zugabe von 5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure eingedampft und in 4 mL 10 M Salzsäure aufgenommen. 2 mL der salzsauren ^{239}Pu -Lösung wurden auf die Säule gegeben. Nach dem Einsickern der Lösung wurde mit 5 mL 10 M Salzsäure nachgespült. Die Zerfallsprodukte und Verunreinigungen

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

wurden durch Spülen mit viermal 5 mL 8 M Salzsäure eluiert und in der Americiumfraktion gesammelt. Plutonium blieb dabei als gelber Ring sichtbar auf der Säule zurück. Anschließend wurde das Plutonium mit fünfmal 5 mL 0,5 M Salzsäure eluiert und somit die Plutoniumfraktion erhalten. Hierbei wurde ein leichter Ar-Strom durch die Säule geleitet, um die Prozedur zu beschleunigen. Beide gesammelten Fraktionen wurden mittels γ -Spektroskopie charakterisiert. Nach der Aufreinigung der ersten 2 mL der 10 M Lösung wurde die Säule dreimal mit einem Zyklus aus 10 mL warmen Wasser und 10 mL 10 M HCl gespült und das Vorgehen für die weiteren 2 mL der Lösung wiederholt. Die vereinigten ^{239}Pu -Fraktionen wurden bis fast zur Trockene eingengt und in 5 mL 1 M Perchlorsäure aufgenommen.

Diverse Aliquote der so erhaltenen ^{239}Pu -Stammlösung wurden für Experimente von Raphael Scholze genutzt. Sechs Monate nach der erfolgten Abtrennung des Americiums wurde die verbleibende Menge an ^{239}Pu -Stammlösung für das nachstehende Experiment eingesetzt, wobei zunächst die Pu-Oxidationsstufe eingestellt wurde.

Nach Zugabe einer μ -Spatelspitze Natriumfluorid sowie einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure wurde die Lösung in einem Teflonbecher abgeraucht und anschließend in 5 mL 1 M Perchlorsäure aufgenommen. Ohne erneute Zugabe der Zusätze wurde die erhaltene Lösung zwei weitere Male abgeraucht und erneut in 1 M Perchlorsäure aufgenommen. Der Oxidationszustand der erhaltenen $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Stammlösung 1 wurde wie nachfolgend beschrieben mittels Elektrolyse eingestellt.

Elektrolyse

Die Elektrolyse der gesamten 5 mL der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Stammlösung 1 erfolgte unverdünnt in der in Kapitel 3.2.1 gezeigten Eigenbau-Elektrolysezelle. Zur Gewährleistung einer nahezu inerten Atmosphäre wurde während der gesamten Elektrolyse Argon durch die Lösung geleitet. Zu Beginn der Elektrolyse wurde das Ruhepotential von -750 mV ausgeglichen und anschließend schrittweise eine Spannung bis hin zu 350 mV angelegt. Hierbei erfolgte die Reduktion von Pu(VI) zu Pu(III). Anschließend wurde erneut schrittweise eine Spannung angelegt, bis das Potential von -1050 mV erreicht wurde, wobei Pu(III) zu Pu(IV) oxidiert wurde und schlussendlich die $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 1 resultierte. Mittels UV-Vis-Spektroskopie wurde die Reinheit der Pu-Oxidationszustände in der Lösung vor und nach den jeweiligen Elektrolyseschritten überprüft, die Spektren sind in Abbildung 36 gezeigt.

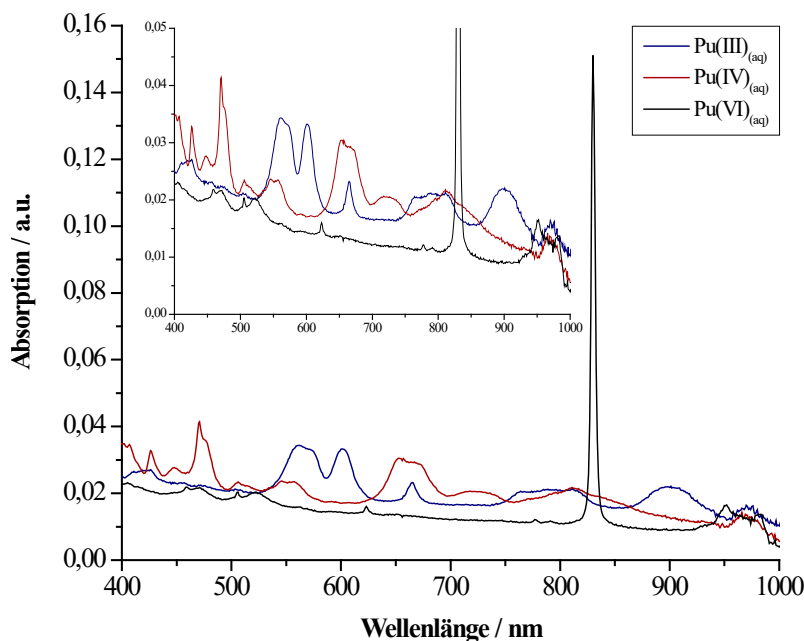


Abbildung 36 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 1 in 1 M HClO_4 ($c_{UV-vis} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ mol/L) vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(aq)}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $\text{Pu(III)}_{(aq)}$) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(aq)}$).

Die Bestimmung der Plutoniumkonzentration erfolgte mittels LSC, wobei 0,1 mL einer 1:1000 Verdünnung der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 1 mit 10 mL Ultima Gold XR Cocktail versetzt wurden. Es wurde die in Tabelle 16 aufgeführte ^{239}Pu -Konzentration $c_{239\text{Pu}}$ und ihr Fehler anhand von Gleichung (29) und (30) erhalten. Hierbei entspricht A_{Probe} der Aktivität der Probe, welche sich aus Gleichung (15) und (16) ergibt, V_{Probe} dem Probenvolumen, $a_{239\text{Pu}} = 2,3 \cdot 10^9$ Bq/g der spezifischen Aktivität von ^{239}Pu und $M_{239\text{Pu}}$ der molaren Masse des ^{239}Pu . Als Volumenfehler ΔV_{Probe} wurde der Fehler der 100 μL Eppendorf Pipette von 0,6 μL verwendet.

$$c_{239\text{Pu}} = \frac{A_{\text{Probe}}}{a_{239\text{Pu}} \cdot V_{\text{Probe}} \cdot M_{239\text{Pu}}} \quad (29)$$

$$\Delta c_{239\text{Pu}} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{\text{Probe}}}{a_{239\text{Pu}} \cdot V_{\text{Probe}} \cdot M_{239\text{Pu}}}\right)^2 + \left(-\frac{A_{\text{Probe}} \cdot \Delta V_{\text{Probe}}}{a_{239\text{Pu}} \cdot M_{239\text{Pu}} \cdot V_{\text{Probe}}^2}\right)^2} \quad (30)$$

Tabelle 16 – Kenndaten der Verdünnung der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 1.

Nettozählrate / cpm	A_{Probe} / Bq	V_{Probe} / L	$c_{239\text{Pu}}$ / mol/L
2382,0 ± 48,8	39,70 ± 0,81	(1,00 ± 0,06) · 10 ⁻⁴	(7,2 ± 0,5) · 10 ⁻⁷

pH-Reihe

Das Experiment erfolgte analog zu Kapitel 3.3.1, fand jedoch ab der Vorkonditionierung unter Ar-Atmosphäre in einer Handschuhbox statt. In Tabelle 109 im Anhang ist die Einwaage des Kaolinit aufgeführt. Bei den Proben mit stark saurem pH-Wert (Probe 1 – 3) und den Blindproben wurde von einer Vorkonditionierung abgesehen, um eine säurebedingte Auflösung des Tons zu vermeiden und die Probengefäße einen möglichst kurzen Zeitraum den stark sauren Bedingungen auszusetzen. Nach der dreitägigen Vorkonditionierung der Suspensionen der Proben 4 – 14 wurden zunächst 6 mL unterschiedlich konzentrierter Perchlorsäure zum Kaolinit der Proben 1 – 3 und in die Probengefäße der Blindproben (Probe 15 – 16) gegeben (siehe Tabelle 110 im Anhang). Somit lag in allen Proben außer den Blindproben eine Suspension aus der eingewogenen Menge Kaolinit und 6 mL Hintergrundelektrolyt vor. Es folgte für alle Proben zunächst die Zugabe von jeweils 33 µL 0,1 M Natronlauge und anschließend der gleichen Menge der 1:1000 Verdünnung der ²³⁹Pu(IV)-Stammlösung 1. Nach der erneuten Einstellung des pH-Werts wurde für fünf Tage im Überkopffrotator geschüttelt. Hierbei wurde der pH-Wert - sofern erforderlich - korrigiert und danach das Volumen auf 8 mL aufgefüllt (siehe Tabelle 110 im Anhang). Nach der Abtrennung des Feststoffs mittels Zentrifuge und Ultrazentrifuge wurden je 5 mL des Überstands zur Untersuchung mittels ICP-MS und je ca. 1,5 mL zur Messung des pH- und E_h-Werts entnommen. Zur Ermittlung der Restkonzentration im Überstand wurden pro Probe 3 mL der entnommenen Lösung mit 60 µL konzentrierter Salpetersäure und 10 µL ¹⁹³Ir-Standard (100 ppb) versetzt und mittels ICP-MS analysiert. Bei Ionenstärken *I* über 0,12 M (vergleiche Tabelle 109 im Anhang) wurden die Lösungen vor der Zugabe der Säure und des Standards so mit 2%iger HNO₃ verdünnt, dass die Ionenstärke bei etwa 0,1 M lag. Die Berechnung der Ionenstärke der Überstandslösungen erfolgte nach Gleichung (31), wobei *c_i* der Konzentration der einzelnen Ionen *i* und *z_i* ihrer Ladungszahl entspricht. Hierbei wurden sowohl der Hintergrundelektrolyt als auch die zur Einstellung des pH-Werts genutzten Säuren und Basen berücksichtigt.

$$I = 0,5 \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (31)$$

3.3.4.2 Ergebnisse und Diskussion

pH- und E_h-Werte

In Tabelle 17 sind die gemessenen E_h-Werte, korrigiert gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) in Abhängigkeit der pH-Werte gezeigt. Zur Bestimmung der E_h-Werte wurde eine

erste Messung kurz nach der Abtrennung für die Dauer von jeweils 15 Minuten und eine zweite Messung nach etwa 3 Wochen für die Dauer von jeweils 40 Minuten durchgeführt. Die längere Messzeit bei der zweiten Messreihe wurde gewählt, da vermutet wurde, dass aufgrund der geringen ^{239}Pu -Konzentration die Messung des Redoxpotentials eine längere Zeit als die üblichen und in der ersten Messreihe sowie in den Th-Experimenten genutzten 15 Minuten benötigt. Jedoch standen die Überstandslösungen vor der zweiten Messreihe mehrere Wochen nach der Abtrennung des Feststoffs. Des Weiteren sind die Literaturwerte von Marsac et al. [10] in Tabelle 17 aufgeführt. Hierbei handelt es sich um berechnete Werte für pH 1 und 4. Zur Berechnung wurden von Marsac et al. die mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion ermittelten Konzentrationen der verschiedenen Oxidationsstufen des Plutoniums in den Experimenten von Banik et al. [44] genutzt. Die berechneten Werte liegen erheblich über den hier experimentell bestimmten Werten. Da jedoch keine experimentellen Redoxpotentiale von Banik et al. vorliegen, ist kein direkter Vergleich mit gemessenen Werten möglich und die Abweichung zu den Daten von Marsac et al. könnte ebenso durch den Prozess der Flüssig-Flüssig-Extraktion oder die zur Berechnung genutzte Methode hervorgerufen worden sein. Die Werte der zweiten Messreihe liegen systematisch höher als die der ersten Messreihe. Einerseits zeigt die erste Messreihe die Werte der frisch abgetrennten Lösungen auf, andererseits könnten die bei höheren Potentialen liegenden Werte der zweiten Messreihe aufgrund der längeren Zeit zur Einstellung des Redoxpotentials näher an den tatsächlichen Werten liegen. Diese kann jedoch, besonders im Hinblick auf die schnell ablaufende Redoxchemie des Plutoniums, einen erheblichen Einfluss auf die Verteilung der Oxidationsstufen und somit das Redoxpotential der Lösung haben. Aufgrund des ähnlichen Verlaufs der beiden Messreihen beschreibt der Korridor zwischen den durchgeführten Messreihen vermutlich den Bereich, in dem die E_h -Wert der Proben liegen. Eine grafische Auftragung beider Messreihen und der Literaturwerte ist in Abbildung 37 in einem Pourbaix-Diagramm gezeigt, welches zusätzlich die Speziesverteilung des Plutoniums im relevanten pH-Bereich unter den experimentellen Bedingungen wiedergibt. Zur Berechnung des Pourbaix-Diagramms wurde die initiale ^{239}Pu -Konzentration von $3,0 \cdot 10^{-9}$ mol/L verwendet.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 17 – pH- und E_h-Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben der pH-Reihe zur Sorption von ²³⁹Pu(IV) an Kaolinit in 0,1 M NaClO₄ (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: ±0,02, Fehler des Redoxpotentials: ±50 mV.

Probe	pH-Wert	E _h -Wert _{1. Messung (SHE) / mV}	E _h -Wert _{2. Messung (SHE) / mV}
1	-0,18	657	704
2	0,35	617	683
3	0,87	611	682
4	1,49	554	665
5	1,95	399	646
6	2,48	380	502
7	2,97	320	470
8	3,95	298	422
9	4,94	270	403
10	5,93	239	400
11	6,92	177	398
12	7,99	155	365
13	8,92	102	426
14	9,91	71	233
15 (Blindprobe)	-0,24	711	741
16 (Blindprobe)	-0,21	663	708
Marsac et al. [10]	1,00	929	-
	4,00	686	-

Die beiden Messreihen der E_h-Werte weisen einen ähnlichen Verlauf auf. So sinkt in beiden Messreihen der E_h-Wert mit steigendem pH-Wert, jedoch liegen die Werte der späteren und längeren Messung über den Werten der ersten Messreihe. Vergleicht man die erhobenen Daten mit der Speziesverteilung des Pourbaix-Diagramms, so kann für beide Messreihen festgestellt werden, dass die Werte in Bereichen liegen, in denen Pu(III) oder Pu(IV) die vorherrschenden Spezies darstellen. Somit ist zu vermuten, dass die Überstandslösung für das enthaltene Plutonium die Oxidationsstufen +III und +IV aufweisen. Dies steht im Widerspruch zu den Berechnungen von Marsac et al. [10], die signifikant höhere E_h-Werte erhalten, sodass dort, besonders im für die Sorption interessanten pH-Bereich (pH 4), Pu(V) als dominante Spezies vermutet wird. Aufgrund der geringen ²³⁹Pu-Konzentration, des großen Fehlerbereichs der E_h-Messungen, der fehlenden experimentellen Datensätze von Banik et al. [9, 44] und der sehr engen und vielfältigen Spezies- und Oxidationszustandsverteilung des Plutoniums lässt sich

alleine anhand der Messung des Redoxpotentials keine eindeutige Aussage über die Oxidationsstufe des Plutonium in der Überstandslösung treffen.

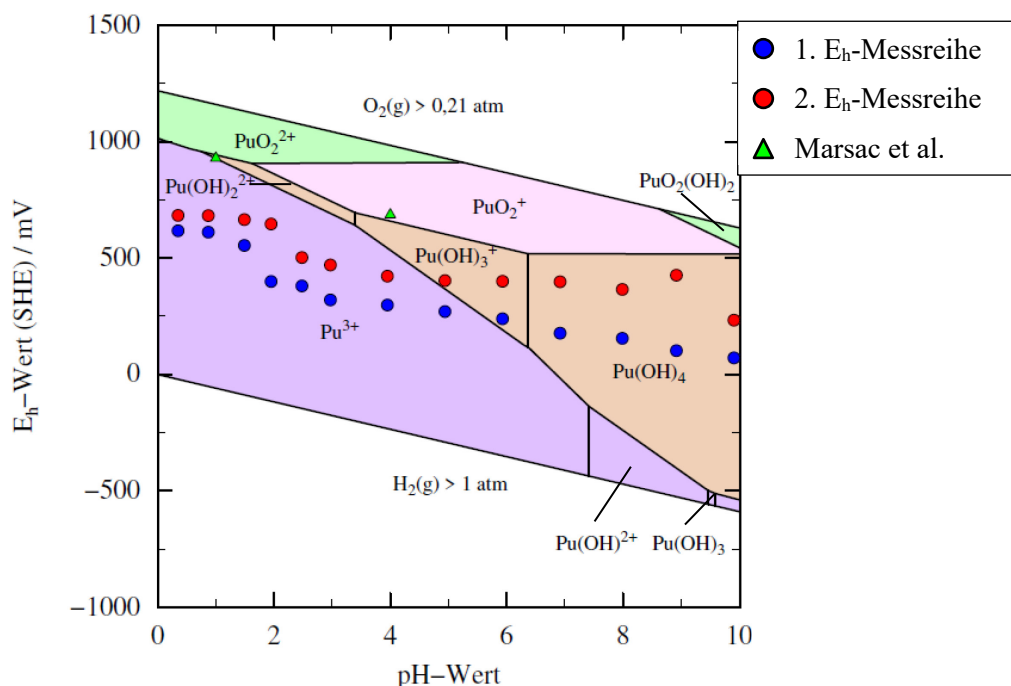


Abbildung 37 – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messreihen des Redoxpotentials der pH-Reihe zur Sorption von ^{239}Pu an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen. Messreihe 1 (blau), Messreihe 2 (rot) und berechnete Werte von Marsac et al. [10] (grün).

In Abbildung 38 ist der Vergleich des Redoxpotentials der pH-Reihen für die Sorption von Th(IV) sowie Pu(IV) unter anaeroben Bedingungen grafisch dargestellt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde hier die erste Messreihe des Plutoniums aufgetragen, da somit für beide Nuklide die Zeit zur Messung eines E_h -Werts 15 Minuten betrug und die Messung kurze Zeit nach der Abtrennung des Feststoffs erfolgte. Es ist zu erkennen, dass die Redoxpotentiale beider Nuklide bei nahezu identischen Werten liegen. Der ähnliche Verlauf der Redoxpotentiale der beiden Actinide legt nahe, dass es sich bei Plutonium besonders im stark sauren und im neutralen bis leicht basischen Bereich um den vierwertigen Oxidationszustand handelt. Der größte Unterschied der beiden Actinide liegt im Bereich zwischen pH 2 und 5 und somit genau im Bereich der niedrigeren Sorption. Da die Werte im Rahmen der Fehler jedoch übereinstimmen, kann kein abweichendes Verhalten des Redoxpotentials von Plutonium gegenüber dem redoxstabilen Analogon Th(IV) beobachtet werden.

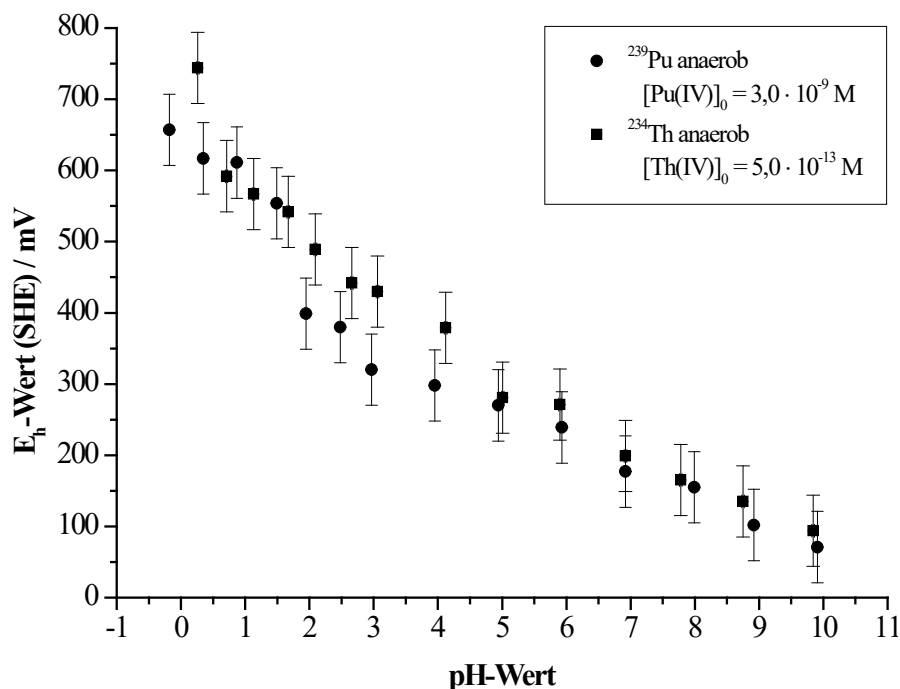


Abbildung 38 – Vergleich der Redoxpotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert für die pH-Reihen der Sorption von ^{239}Pu (Kreis, $[\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$) und ^{234}Th (Viereck, $[\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$) jeweils an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 ($S/L = 4 \text{ g/L}$) und unter anaeroben Bedingungen.

ICP-MS-Messung

Zur Bestimmung der für die Berechnung der Sorption und des Verteilungskoeffizienten notwendigen ^{239}Pu -Konzentration wurde die ICP-MS genutzt. Hierzu wurde zunächst für jede Probe ein Verhältnis aus der Zählrate des Plutoniums cps_{Analyt} und der Zählrate des als internen Standard (ISTD) cps_{ISTD} genutzten ^{193}Ir gebildet und eine Untergrundkorrektur durchgeführt. Hierbei wurde die zur Messung genutzte Verdünnung der ursprünglichen Proben anhand des Verdünnungsfaktors κ berücksichtigt. Die Berechnung dieses untergrundkorrigierten Verhältnisses R_{korrr} und seines Fehlers erfolgte nach den Gleichungen (32) sowie (33) anhand der Messwerte in Tabelle 111 im Anhang. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 18 gezeigt, wobei sich die korrigierten Signalverhältnisse der Proben 1 – 3 und 15 – 16 auf die unverdünnten Proben beziehen. Die Verdünnung der Proben 1 – 3 wurde aufgrund der hohen Ionenstärke durchgeführt. Hierzu wurde 2%ige HNO_3 genutzt und so verdünnt, dass die resultierende Ionenstärke unter 0,1 mol/L lag. Die Blindproben (Probe 15 und 16) wurden einerseits wegen ihrer erhöhten Ionenstärke, andererseits aufgrund der hohen ^{239}Pu -Konzentration 1:10 mit 0,1 M HClO_4 verdünnt. Um die Untergrundkorrektur durchzuführen, wurden verschiedene Hintergrundelektrolyte (BG) vermessen, da durch die Verdünnungsschritte verschiedene Probenmatrices vorlagen. Besonders das in den unverdünnten Proben

enthaltene Natrium der 0,1 M NaClO₄-Lösung quencht die Signale des Pu und des Ir. Eine Zuordnung der Hintergrundmessungen zu den entsprechenden Proben ist ebenfalls in Tabelle 111 im Anhang zu finden.

$$R_{korr} = \frac{cps_{Analyt}(Probe)}{\kappa \cdot cps_{ISTD}(Probe)} - \frac{cps_{Analyt}(BG)}{cps_{ISTD}(BG)} \quad (32)$$

$$\Delta R_{korr} = \pm \left[\left(\frac{\Delta cps_{Analyt}(Probe)}{\kappa \cdot cps_{ISTD}(Probe)} \right)^2 + \left(-\frac{cps_{Analyt}(Probe) \cdot \Delta cps_{ISTD}(Probe)}{\kappa \cdot cps_{ISTD}(Probe)^2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta cps_{Analyt}(BG)}{cps_{ISTD}(BG)} \right)^2 + \left(-\frac{cps_{Analyt}(BG) \cdot \Delta cps_{ISTD}(BG)}{cps_{ISTD}(BG)^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (33)$$

Tabelle 18 – Untergrundkorrigierte Verhältnisse der Zählraten der Proben der pH-Reihe zur Sorption von ²³⁹Pu(IV) an Kaolinit in 0,1 M NaClO₄ (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.

Probe	R_{korr}	ΔR_{korr}
1	2,799	0,035
2	2,621	0,024
3	2,083	0,014
4	0,033	0,001
5	0,074	0,002
6	0,130	0,003
7	0,278	0,004
8	0,650	0,006
9	0,488	0,005
10	0,191	0,003
11	0,020	0,001
12	0,005	0,001
13	0,001	0,001
14	0,002	0,001
15 (Blindprobe)	2,543	0,025
16 (Blindprobe)	2,642	0,026
Mittelwert der Blindproben	2,593	0,026

Sorption

Die Berechnung der prozentualen Sorption S_i des Nuklids i und ihres Fehlers erfolgte entsprechend der Gleichungen (34) und (35). Hierbei werden die korrigierten Verhältnisse der Zählraten der Proben $R_{korr}(Probe)$ und der Mittelwert der korrigierten Verhältnisse der Zählraten der Blindproben $\overline{R_{korr}(Blind)}$ aus Tabelle 18 genutzt. Zur Berechnung des Fehlers der Sorption wurden die entsprechenden Fehler der korrigierten Verhältnisse der Zählraten zugrunde gelegt, wobei für den Fehler der Blindproben mit dem Fehler von Probe 16 der größere der beiden Fehler herangezogen wurde. Die berechneten Werte und ihre jeweiligen Fehler sind in Tabelle 19, die grafische Auftragung der Sorption in Abhängigkeit vom pH-Wert in Abbildung 39 gezeigt. Der negative Wert der Sorption für Probe 1 wird durch eine höhere Aktivität in der Überstandslösung dieser Probe im Vergleich zur Blindprobe erhalten. Diese leicht erhöhte Aktivität kann anhand der in Kapitel 3.3.2 erwähnten Fehlerquellen hervorgerufen werden oder auch durch eine nicht ganz exakte Verdünnung der ICP-MS-Probe entstanden sein. Bei der hier vorliegenden geringen Sorption enthält die Überstandslösung den Hauptteil des Plutoniums, womit geringe Volumina bei der Verdünnung genutzt wurden und sich bereits kleine Ungenauigkeiten stark auswirken. Es kann geschlussfolgert werden, dass keine signifikante Sorption von ^{239}Pu an Kaolinit bei pH 0 vorliegt.

$$S_i = \left(1 - \frac{R_{korr}(Probe)}{\overline{R_{korr}(Blind)}} \right) \cdot 100 \quad (34)$$

$$\Delta S_i = \pm 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta R_{korr}(Probe)}{\overline{R_{korr}(Blind)}} \right)^2 + \left(-\frac{R_{korr}(Probe) \cdot \Delta R_{korr}(Blind)}{\overline{R_{korr}(Blind)}^2} \right)^2} \quad (35)$$

Tabelle 19 – Prozentuale Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) in Abhängigkeit des pH-Werts unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH-Wert	$S_{239\text{Pu}} / \%$	$\Delta S_{239\text{Pu}} / \%$
1	-0,18	-7,9	10,5
2	0,35	-1,1	10,1
3	0,87	19,8	9,0
4	1,49	98,7	1,1
5	1,95	97,1	1,7
6	2,48	95,0	2,2
7	2,97	89,3	3,3
8	3,95	74,9	5,0
9	4,94	81,2	4,3
10	5,93	92,6	2,7
11	6,92	99,2	0,9
12	7,99	99,8	0,4
13	8,92	100,0	0,2
14	9,91	99,9	0,3

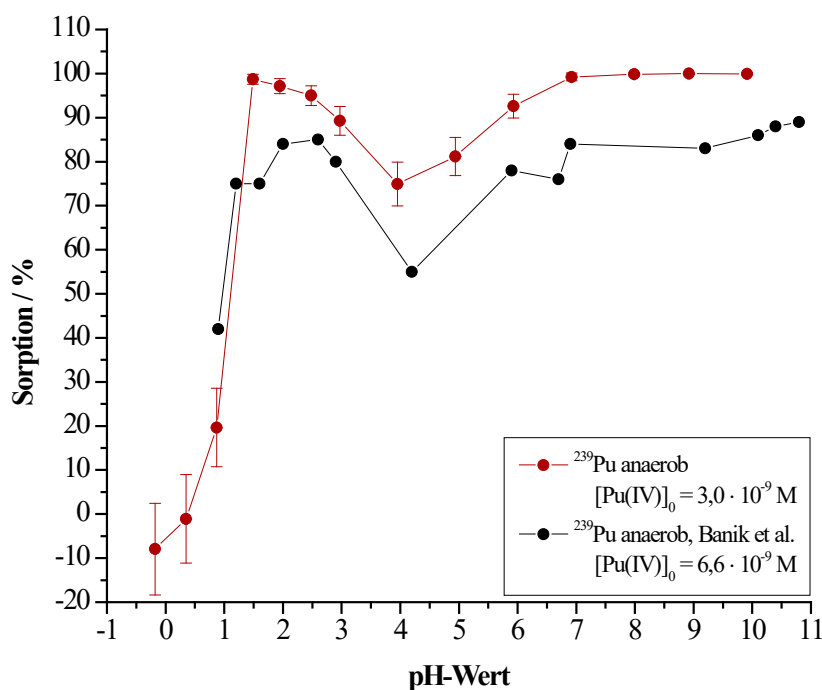


Abbildung 39 – Abhängigkeit der Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen vom pH-Wert (rot: $[\text{Pu}(\text{IV})]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; schwarz: $[\text{Pu}(\text{IV})]_0 = 6,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, [9]).

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Betrachtet man den Verlauf der Sorption über den gesamten pH-Bereich, zeigt sich zunächst ein ähnlicher Verlauf zwischen den Messwerten und den Literaturdaten [9], wobei oberhalb der Sorptionskante eine systematisch niedrigere Sorption in den Literaturdaten zu beobachten ist. Dies kann analog zu den Thorium-Experimenten an der unterschiedlichen Methodik zur Abtrennung des Feststoffs liegen (siehe Kapitel 3.3.1). Sowohl in den Messwerten, als auch in den Literaturdaten steigt die Sorption von niedrigen Werten um pH 0 stark an, wobei die Sorptionskante in beiden Fällen bei pH 1 liegt. Nach einer Sorption von über 95% in den Messungen dieser Arbeit fällt diese jedoch bei weiterer Erhöhung des pH-Werts hin zu pH 4 wieder bis auf 75% ab. Im weiteren Verlauf nimmt die Sorption wieder zu, bis sie ab pH 7 ein Plateau von über 99% erreicht. Somit wird das in der Literatur gezeigte Sorptionsminimum bei pH 4 bestätigt, wobei dort die Sorption auf ca. 55% abfällt.

In Abbildung 40 sind die Verläufe der Sorption von Th(IV) und Pu(IV) an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen einander gegenübergestellt.

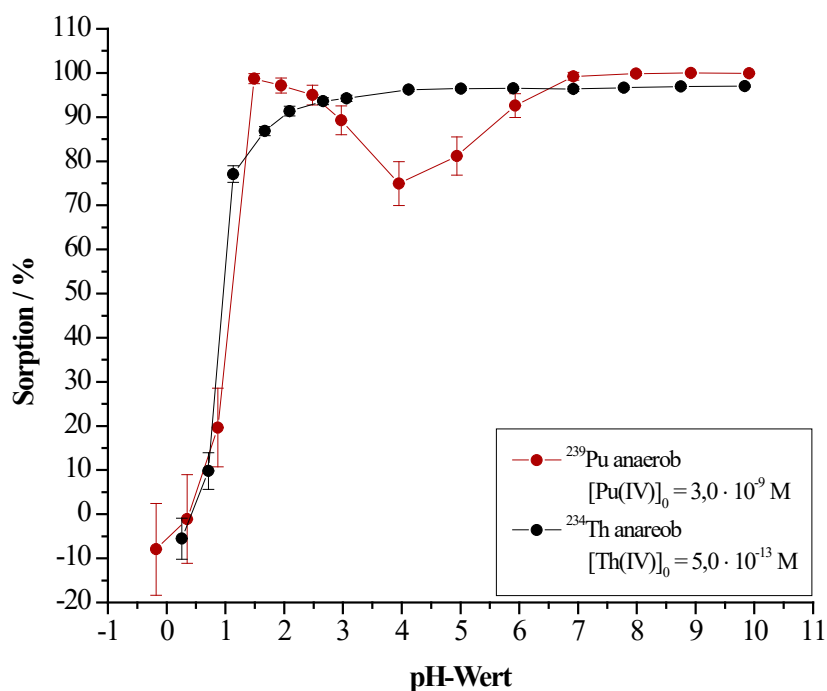


Abbildung 40 – Sorptionsverlauf der pH-Reihen zur Sorption von ^{239}Pu (rot: $[^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$) und ^{234}Th (schwarz: $[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$) jeweils an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.

Die Sorptionskante liegt sowohl für das redoxstabile Thorium als auch für das Plutonium bei nahezu pH 1, sodass davon ausgegangen werden kann, dass Pu bei stark saurem pH-Wert als Pu(IV) vorliegt. Die gleiche Aussage kann für den Bereich über pH 7 getroffen werden. Hier

gleicht sich der Verlauf der beiden Kurven, sodass auch hier von vierwertigem Pu ausgegangen werden kann. Zwischen pH 2 und 7 unterscheiden sich die Werte der Sorption stark voneinander. Da die jeweiligen Messreihen unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, ist davon auszugehen, dass der beobachtete Unterschied im Sorptionsverlauf durch eine Änderung der Oxidationsstufe des Plutoniums hervorgerufen wird. Sowohl dreiwertige als auch fünfwertige Actinide besitzen eine geringere Sorption im Vergleich zu den vierwertigen Vertretern. Für Am(III), als redoxstabiles Analogon zu Pu(III), liegt die Sorptionskante bei pH 5, während sie für Np(V), dem stabileren Analogon für Pu(V) bei pH 7 liegt. Aufgrund des wahrscheinlichen Auftretens einer Mischung von Pu(IV) mit vermutlich einem weiteren Oxidationszustand wird nur eine teilweise Verringerung der Sorption beobachtet und eine Zuordnung des vermutlich neben Pu(IV) auftretenden Oxidationszustands über die Sorptionskante ist nicht möglich. Somit kann hier nicht geklärt werden, um welchen weiteren Oxidationszustand des Plutoniums es sich handelt.

Verteilungskoeffizient

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten und seines Fehlers erfolgte anhand der Gleichungen (36) und (37), $\Delta \log(R_D)$ wurde analog zu Kapitel 3.3.1 auf $\pm 0,20 \log(\text{L/kg})$ festgesetzt. Die korrigierten Verhältnisse der Zählraten und ihre Fehler stammen aus Tabelle 18.

$$R_D = \left(\frac{\overline{R_{korr}(Blind)} - R_{korr}(Probe)}{R_{korr}(Probe)} \right) \cdot \frac{V_{ges}}{m_{Kaolinit}} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \Delta R_D = \pm \left[\left(-\frac{\overline{R_{korr}(Blind)} - \Delta R_{korr}(Probe)}{R_{korr}(Probe)^2} \cdot \frac{V_{ges}}{m_{Kaolinit}} \right)^2 \right. \\ + \left(\frac{\overline{R_{korr}(Blind)} - R_{korr}(Probe)}{R_{korr}(Probe)} \cdot \frac{\Delta V_{ges}}{m_{Kaolinit}} \right)^2 \\ + \left(-\frac{\overline{R_{korr}(Blind)} - R_{korr}(Probe)}{R_{korr}(Probe)} \cdot \frac{V_{ges} \cdot \Delta m_{Kaolinit}}{m_{Kaolinit}^2} \right)^2 \\ \left. + \left(\frac{\Delta R_{korr}(Blind)}{R_{korr}(Probe)} \cdot \frac{V_{ges}}{m_{Kaolinit}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (37) \end{aligned}$$

Für das Verhältnis der Blindproben wurde erneut der Mittelwert genutzt, während mit dem Fehler von Probe 16 der größere der beiden Fehler der Blindproben verwendet wurde. Die eingewogene Masse an Kaolinit $m_{Kaolinit}$ sowie der Waagenfehler $\Delta m_{Kaolinit}$ sind in

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 109, das Gesamtvolumen der Proben V_{ges} und der summierte Pipettenfehler ΔV_{ges} in Tabelle 110 jeweils im Anhang aufgeführt. In Tabelle 20 sind die berechneten Werte des Verteilungskoeffizienten, seines Logarithmus und die jeweiligen Fehler gezeigt.

Tabelle 20 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH-Wert	$R_D /$ L/kg	$\Delta R_D /$ L/kg	$\log(R_D) /$ $\log(\text{L/kg})$	$\Delta \log(R_D) /$ $\log(\text{L/kg})$
1	-0,18	-18,3	3,7	-	0,2
2	0,35	-2,7	3,4	-	0,2
3	0,87	61,7	4,1	1,8	0,2
4	1,49	19273,5	790,0	4,3	0,2
5	1,95	8536,8	332,3	3,9	0,2
6	2,48	4751,4	173,7	3,7	0,2
7	2,97	2081,8	66,5	3,3	0,2
8	3,95	745,0	23,1	2,9	0,2
9	4,94	1078,4	33,2	3,0	0,2
10	5,93	3163,8	102,0	3,5	0,2
11	6,92	32263,3	1846,6	4,5	0,2
12	7,99	129805,6	26248,5	5,1	0,2
13	8,92	643975,2	644460,2	5,8	0,2
14	9,91	322866,0	161794,7	5,5	0,2

Eine grafische Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert ist im Vergleich zu den Daten der Sorption von $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ unter anaeroben Bedingungen (Kapitel 3.3.2) in Abbildung 41 gezeigt. Hier ist ebenfalls zu erkennen, dass im pH-Bereich zwischen pH 2 und 7 ^{239}Pu zu einem geringeren Prozentsatz an der Festphase sorbiert ist. Über diesem Bereich erreicht der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten für Plutonium Werte über 5, was einer Sorption von über 99% entspricht und somit über dem Verteilungskoeffizient für Thorium liegt.

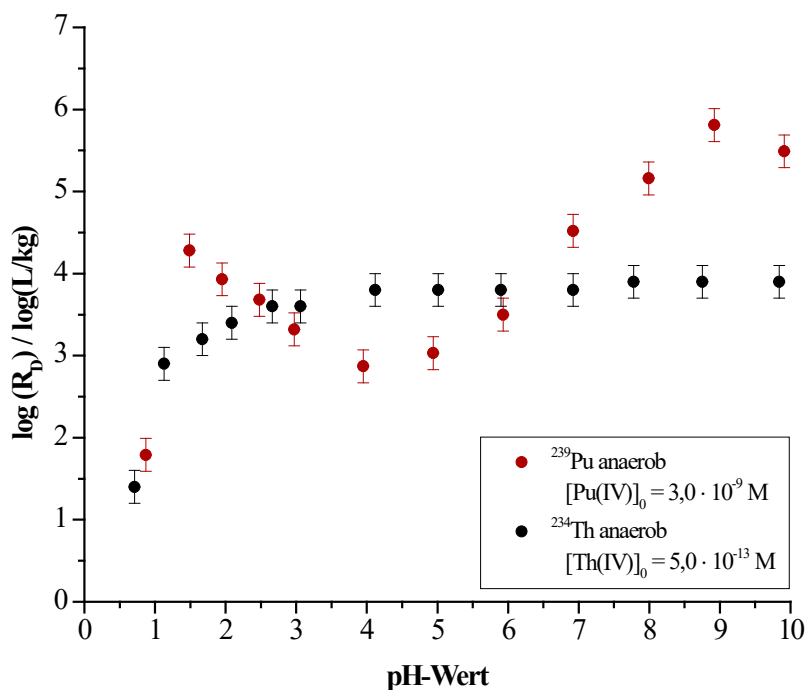


Abbildung 41 – Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ (rot, $[^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$) und $^{234}\text{Th(IV)}$ (schwarz, $[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$) an Kaolinit in $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ($S/L = 4 \text{ g/L}$) unter anaeroben Bedingungen.

Hinsichtlich der Vermutung, dass ein Wechsel der Oxidationsstufe des Plutoniums in Zusammenhang mit der verminderten Sorption im Bereich zwischen pH 2 und 7 steht, sind weitere Experimente für eine eindeutige Aussage notwendig. Ein Wechsel der Oxidationsstufe zu einer der geringer sorbierenden Spezies Pu(III) oder Pu(V) liegt zwar nahe, jedoch kann keine eindeutige Aussage über eine Reduktion oder Oxidation des initialen Pu(IV) getroffen werden. Neben der hier durchgeführten Untersuchung der Oxidationsstufe des in der Überstandslösung verbleibenden Plutoniums ist die Untersuchung der Oxidationsstufe des sorbierten Plutoniums ebenfalls von Interesse. Dies kann, wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit durchgeführt, beispielsweise anhand von Röntgenabsorptionsspektroskopie erfolgen und zur Klärung der Ursache der Sorptionsverringerng beitragen (siehe Kapitel 3.4).

3.3.5 Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen

Aufgrund der zeitlichen Verzögerung der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Überstandslösung der Feststoffprobe der Messzeit 2017 an der CAT-ACT-Beamline (siehe Kapitel 3.3.9), wurden zwei weitere Sorptionsproben mit hoher initialer ^{239}Pu -Konzentration hergestellt, um eine Wiederholung dieser Untersuchung zeitnah nach der Abtrennung durchzuführen. Hierbei wurde eine Probe mit einer ^{239}Pu -Ausgangskonzentration im mikromolaren Bereich (Probe 1) und eine weitere Probe mit einer um eine Größenordnung höheren initialen ^{239}Pu -Konzentration (Probe 2) analog zur Messzeit 2017 hergestellt. Eine Übersicht der experimentellen Parameter der beiden Proben ist in Tabelle 21 gezeigt.

Tabelle 21 – Experimentelle Bedingungen des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.

Parameter	Bedingung
$[^{239}\text{Pu}]_0$	$2,3 \cdot 10^{-5}$ M bzw. $2,3 \cdot 10^{-6}$ M
Initiale Oxidationsstufe ^{239}Pu	+IV
Hintergrundelektrolyt	0,1 M NaClO_4
pH-Wert	4
Festphase	Kaolinit [KGa-1b], 4 g/L
Atmosphäre	Argon
Temperatur	22 – 25 °C
Vorkonditionierung	5 Tage
Kontaktzeit	3 Tage
Analysemethode	Redoxpotential, LSC, LLE, CE-ICP-MS

3.3.5.1 Durchführung

Herstellung der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 2

Hierzu wurde eine ^{239}Pu -Lösung aus dem Isotopenmagazin des Forschungsreaktors TRIGA Mainz bezogen, eingedampft, in 5 mL 10 M Salzsäure aufgenommen und in 2,5 mL Portionen analog zu Kapitel 3.3.4 aufgereinigt. Es wurde die $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Stammlösung 2 mit einer durch γ -Spektroskopie bestimmten ^{239}Pu -Konzentration von $1,28 \pm 0,03 \cdot 10^{-3}$ mol/L erhalten.

1 mL der Pu(VI)-Stammlösung 2 wurde mit 1 M Perchlorsäure auf 3 mL verdünnt und analog zu Kapitel 3.3.4 zunächst zu Pu(III) und anschließend zu Pu(IV) elektrolysiert. Die UV-Vis-

Spektren der durch die Elektrolyse erhaltenen Oxidationsstufen des Plutoniums sind in Abbildung 112 im Anhang gezeigt und weisen eine vollständige Reduktion zu Pu(III) und eine anschließende vollständige Oxidation zu Pu(IV) auf. Die Bestimmung der ^{239}Pu -Konzentration der erhaltenen Stammlösung erfolgte mittels γ -Spektroskopie. Es wurden 0,5 mL der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 2 vermessen und die ^{239}Pu -Konzentration anhand von Gleichung (29) und (30) berechnet. Als Volumenfehler ΔV_{Probe} wurde der Fehler der 1 mL Eppendorf Pipette von 6 μL angenommen. In Tabelle 22 sind die Kenndaten der Stammlösung aufgeführt.

Tabelle 22 – Kenndaten der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 2.

$A_{\text{Probe}} / \text{Bq}$	$V_{\text{Probe}} / \text{L}$	$c_{^{239}\text{Pu}} / \text{mol/L}$
$(1,36 \pm 0,03) \cdot 10^5$	$(5,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$

Herstellung der Proben

Die Herstellung der Proben erfolgte analog zur Durchführung der pH-Reihe in Kapitel 3.3.4, wobei die Einwaage des Kaolinit, die Zugabe an $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 2 und die initiale ^{239}Pu -Konzentration der Proben c_0 in Tabelle 112 im Anhang aufgeführt sind. Letztere wurde mittels Gleichung (71) im Anhang aus der ^{239}Pu -Konzentration $c_{^{239}\text{Pu}}$ und dem Zugabevolumen $V_{^{239}\text{Pu-Stamm}}$ der Stammlösung sowie dem Gesamtvolumen der Probe V_{ges} berechnet. Ihr Fehler ergibt sich anhand von Gleichung (72) im Anhang aus dem Volumenfehler der Zugabe an Stammlösung $\Delta V_{^{239}\text{Pu-Stamm}}$, dem Fehler der ^{239}Pu -Konzentration der Stammlösung $\Delta c_{^{239}\text{Pu}}$ sowie dem Volumenfehler der Probe ΔV_{ges} , der sich wiederum aus den Pipettenfehlern zusammensetzt. Im Anschluss an die fünftägige Vorkonditionierung, die Zugabe an $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 2 sowie der gleichen Menge an 1 M Natronlauge und der Einstellung des pH-Werts wurden die Proben mit 0,1 M NaClO_4 -Lösung auf 8 mL aufgefüllt und für drei Tage im Überkopffrotator kontaktiert. Nach der Abtrennung wurden für jede Probe 2 mL des Überstands zur Untersuchung mittels LSC und CE-ICP-MS sowie weitere 2 mL zur Messung des pH- und E_{h} -Werts und zur Analyse mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion entnommen.

3.3.5.2 Ergebnisse und Diskussion

pH- und E_h -Werte

In Tabelle 23 sind die gemessenen pH- und E_h -Werte der beiden Proben gegenübergestellt. Hierbei wurde für die E_h -Werte je eine Messreihe mit 15 Minuten und mit 120 Minuten Messdauer aufgenommen und die Werte gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) korrigiert. Eine grafische Auftragung in einem Pourbaix-Diagramm ist in Abbildung 42 gezeigt, wobei mit PuO_2 (grau) die wahrscheinlichste Festphase des vorliegenden Systems zu erkennen ist. Es wurde eine Pu-Konzentration von $5,8 \cdot 10^{-6}$ mol/L zur Berechnung angenommen, die der Gleichgewichtskonzentration der Probe mit initialen $2,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L ^{239}Pu und einem S/L-Verhältnis von 4 g/L bei einem R_D -Wert von 741,4 L/kg entspricht. Dies wurde aufgrund des Verteilungskoeffizienten der Probe bei entsprechendem pH-Wert der pH-Reihe (Kapitel 3.3.4 Probe 8) von 745,1 L/kg zugrunde gelegt. Es ist zu erkennen, dass bei diesen hohen Pu-Konzentrationen eine Ausfällung als PuO_2 auftreten kann, da die ermittelten Werte des Redoxpotentials im Pourbaix-Diagramm im Bereich der Festphase liegen.

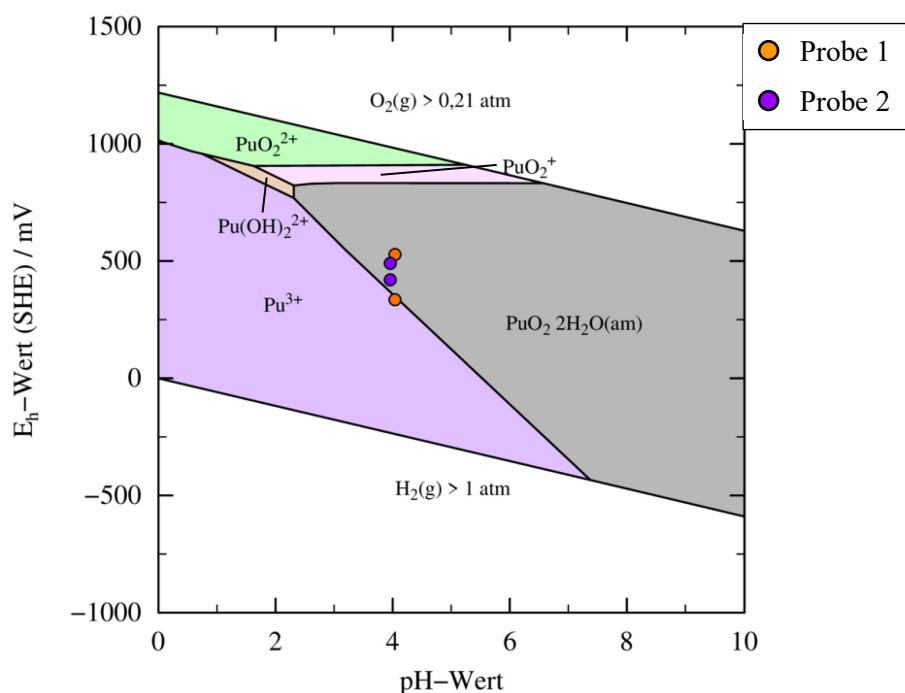


Abbildung 42 – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_{\text{GGW}} = 5,8 \cdot 10^{-6}$ M) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser unter Berücksichtigung der möglichen Festphasen des vorliegenden Systems, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messwerte des Redoxpotentials für Probe 1 (orange) und Probe 2 (violett) des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.

Tabelle 23 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.

Probe	pH-Wert	E_h -Wert _{1. Messung (SHE) / mV}	E_h -Wert _{2. Messung (SHE) / mV}
1	4,04	335	528
2	3,96	420	490

In Übereinstimmung zu den Messungen des Redoxpotentials in Kapitel 3.3.4 ist zu erkennen, dass sich die Messwerte der ersten und der zweiten Messreihe unterscheiden. Im aktuellen Experiment wurden die zwei Messreihen lediglich mit einem Tag Abstand aufgenommen, wodurch eine Beeinflussung des Redoxpotentials durch die Standzeit der Lösungen als sehr unwahrscheinlich angesehen werden kann. Somit könnte die Messdauer von 15 Minuten nicht zur Einstellung des Gleichgewichts ausreichen. Es ist zu erkennen, dass der Unterschied in den Redoxpotentialen der Proben für die geringer konzentrierte Probe (Probe 1) größer ausfällt als für die Probe mit höherer initialer ^{239}Pu -Konzentration (Probe 2). Der Wert für das Redoxpotential nach 15 Minuten der Probe mit niedriger ^{239}Pu -Konzentration gibt den entsprechenden Wert für die Probe der pH-Reihe bei $\text{pH}_{\text{soll}} 4$ (Kapitel 3.3.4 Probe 8) gut wieder. Aufgrund der unterschiedlichen Messdauer von 120 min für die Proben des aktuellen Experiments gegenüber 40 min für Probe 8, sind die Werte der zweiten Messreihe nur bedingt mit der pH-Reihe vergleichbar. Besonders das Redoxpotential von Probe 1 ist aufgrund des großen Unterschieds der beiden Messwerte in seiner Aussagekraft über die Oxidationsstufe und den exakten Wert begrenzt. Hier ist zu vermuten, dass die geringere ^{239}Pu -Konzentration der Probe 1 einen geringeren Einfluss auf das Redoxpotential hat oder sich durch die niedrige Konzentration die Einstellung des Redoxpotentials stark verlangsamt. Der tatsächliche Wert für das Redoxpotential der Überstandslösung bei pH 4 liegt vermutlich im Bereich um 450 mV.

Sorption

Die Berechnung der prozentualen Sorption und ihres Fehlers erfolgte anhand der Gleichungen (38) und (39). Hierzu wurden die Aktivitäten der Überstandslösungen mittels LSC-Messung bestimmt und anhand der Gleichungen (29) und (30) in die entsprechenden ^{239}Pu -Konzentrationen und ihre Fehler überführt. Die gemessenen Nettozählraten, die mittels Gleichungen (15) und (16) berechneten Aktivitäten und die daraus berechneten ^{239}Pu -Konzentrationen sind in Tabelle 113 im Anhang aufgeführt.

$$S_i = \left(1 - \frac{c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})}{c_0(\text{Probe})} \right) \cdot 100 \quad (38)$$

$$\Delta S_i = \pm 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})}{c_0(\text{Probe})} \right)^2 + \left(-\frac{c_{239\text{Pu}}(\text{Probe}) \cdot \Delta c_0(\text{Probe})}{c_0(\text{Probe})^2} \right)^2} \quad (39)$$

Die berechneten Werte der prozentualen Sorption und ihres Fehlers beziehen sich auf die initiale ^{239}Pu -Konzentration c_0 (siehe Tabelle 112 im Anhang) und sind in Tabelle 24 gezeigt.

Tabelle 24 – Prozentuale Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH-Wert	$S_{239\text{Pu}} / \%$	$\Delta S_{239\text{Pu}} / \%$
1	4,04	96,4	0,3
2	3,96	91,3	0,4

Eine grafische Auftragung der Sorption in Abhängigkeit vom pH-Wert der Proben dieses Experiments ist der Sorption der in Kapitel 3.3.4 durchgeführten pH-Reihe sowie den Daten von Banik et al. [9] in Abbildung 43 gegenübergestellt. Für die Proben mit initial hoher ^{239}Pu -Konzentration ist eine Sorption über 90% zu beobachten. Sie zeigen nicht die verringerte Sorption von 75%, die für die Probe bei pH 4 der pH-Reihe mit geringerer ^{239}Pu -Konzentration beobachtet wurde (siehe Kapitel 3.3.4). Dieser im Vergleich geringere prozentuale Anteil an Plutonium in der Überstandslösung kann in Übereinstimmung mit der im Pourbaix-Diagramm gezeigten Festphase einer Ausfällung des Plutoniums aufgrund der hohen initialen ^{239}Pu -Konzentration zugeordnet werden. Die resultierenden ^{239}Pu -Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Proben liegen mit $8,3 \cdot 10^{-7}$ mol/L sowie $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol/L an der oberen Grenze der Löslichkeit von vierwertigen Actiniden bei pH 4 (vergleiche Abbildung 9). Bei einer geringeren Sorption von unter 90% läge die in der Lösung verbleibende Menge an Plutonium über dem Löslichkeitslimit und das überschüssige Plutonium wird als Ausfällung der Lösung entzogen. Hieraus ergibt sich, dass die ^{239}Pu -Konzentration in der Überstandslösung erheblich geringer ist als bei der erwarteten Sorption von 75%.

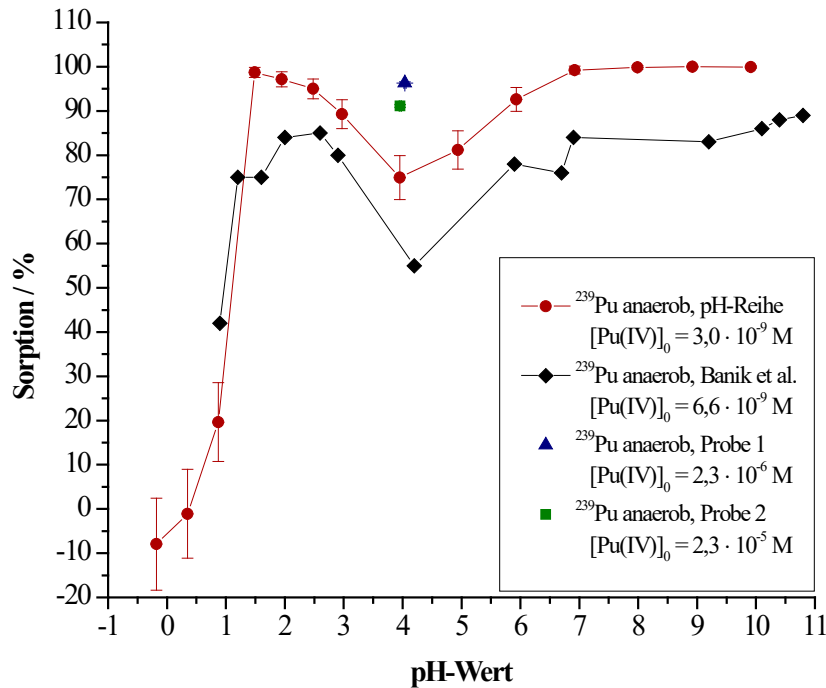


Abbildung 43 – Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ($S/L = 4 \text{ g/L}$) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen im Vergleich zur pH-Reihe des Kapitels 3.3.4 und zu den Literaturdaten von Banik et al. [9] (rot: pH-Reihe $[\text{Pu}(\text{IV})]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; schwarz: $[\text{Pu}(\text{IV})]_0 = 6,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ [9]; blau: $[\text{Pu}(\text{IV})]_0 = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; grün: $[\text{Pu}(\text{IV})]_0 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Verteilungskoeffizient

Die Berechnungen des Verteilungskoeffizienten und seines Fehlers erfolgten anhand der Gleichungen (40) und (41), der Fehler des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten $\Delta \log(R_D)$ wurde analog zu Kapitel 3.3.1 auf $\pm 0,20 \log(\text{L/kg})$ festgesetzt. Hierzu wurden analog zur Sorption die in Tabelle 113 im Anhang aufgeführten ^{239}Pu -Konzentrationen genutzt und in Bezug zu den initialen ^{239}Pu -Konzentrationen der Proben c_0 (siehe Tabelle 112 im Anhang) gesetzt. Das zur Berechnung verwendete Gesamtvolumen der Proben V_{ges} , die eingewogene Masse an Kaolinit $m_{Kaolinit}$ sowie der summierte Pipettenfehler ΔV_{ges} und der Waagenfehler $\Delta m_{Kaolinit}$ sind ebenfalls in Tabelle 112 im Anhang aufgeführt. In Tabelle 25 sind die berechneten Werte des Verteilungskoeffizienten, sein Logarithmus sowie die entsprechenden Fehler gezeigt.

$$R_D = \left(\frac{c_0(Probe) - c_{^{239}\text{Pu}}(Probe)}{c_{^{239}\text{Pu}}(Probe)} \right) \cdot \frac{V_{ges}}{m_{Kaolinit}} \quad (40)$$

$$\Delta R_D = \pm \left[\left(-\frac{c_0(\text{Probe}) \cdot \Delta c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})}{c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})^2} \cdot \frac{V_{\text{ges}}}{m_{\text{Kaolinit}}} \right)^2 + \left(\frac{c_0(\text{Probe}) - c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})}{c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})} \cdot \frac{\Delta V_{\text{ges}}}{m_{\text{Kaolinit}}} \right)^2 + \left(-\frac{c_0(\text{Probe}) - c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})}{c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})} \cdot \frac{V_{\text{ges}} \cdot \Delta m_{\text{Kaolinit}}}{m_{\text{Kaolinit}}^2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta c_0(\text{Probe})}{c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})} \cdot \frac{V_{\text{ges}}}{m_{\text{Kaolinit}}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (41)$$

Tabelle 25 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH-Wert	R_D / L/kg	ΔR_D / L/kg	$\log(R_D)$ / log(L/kg)	$\Delta \log(R_D)$ / log(L/kg)
1	4,04	6762,2	599,6	3,8	0,2
2	3,96	2633,2	144,0	3,4	0,2

Der Verteilungskoeffizient bestätigt die Berechnung der Sorption und liegt mit Werten zwischen 10^3 und 10^4 L/kg höher als der Verteilungskoeffizient der entsprechenden Probe der pH-Reihe (Kapitel 3.3.4 Probe 8).

Flüssig-Flüssig-Extraktion

Zur Bestimmung der Oxidationsstufenverteilung des Plutoniums in der Überstandslösung wurden Flüssig-Flüssig-Extraktionen nach der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. Über die in Tabelle 4 beschriebenen Beziehungen können die Anteile der Pu-Oxidationsstufen in der Probe berechnet werden. Um alle Oxidationsstufen des Plutoniums zu bestimmen, wurden für beide Proben jeweils alle vier Extraktionsvarianten durchgeführt. Die Aktivitäten der einzelnen Pu-Oxidationsstufen in den Proben und ihre Fehler sind in Tabelle 26 aufgeführt und wurden anhand der Aktivitäten aus den LSC-Messungen der wässrigen und organischen Phasen (siehe Tabelle 114 im Anhang) berechnet. Zudem sind in Tabelle 26 die Aktivitäten der Extraktionsvarianten, erhalten durch Addition der wässrigen und organischen Phase, der Gesamtaktivität der Proben gegenübergestellt.

Tabelle 26 – Anhand der Daten der Flüssig-Flüssig-Extraktion berechnete Aktivitäten der Pu-Oxidationsstufen der Proben des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 ($S/L = 4 \text{ g/L}$) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.

	Probe 1	Probe 2
$A_{\text{Pu(III)}} / \text{Bq}$	$-0,01 \pm 0,02$	$-0,15 \pm 0,06$
$A_{\text{Pu(IV)}} / \text{Bq}$	$0,02 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,05$
$A_{\text{Pu(V)}}^* / \text{Bq}$	$0,85 \pm 0,21$	$18,00 \pm 1,03$
$A_{\text{Pu(VI)}} / \text{Bq}$	$0,04 \pm 0,05$	$3,24 \pm 0,29$
$A_{\text{Pu(P)}} / \text{Bq}$	$0,02 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,08$
$A_{\text{Extraktion H}} / \text{Bq}$	$0,91 \pm 0,15$	$21,47 \pm 0,79$
$A_{\text{Extraktion P}} / \text{Bq}$	$0,92 \pm 0,14$	$20,97 \pm 0,64$
$A_{\text{Extraktion HK}} / \text{Bq}$	$0,90 \pm 0,14$	$23,24 \pm 0,70$
$A_{\text{Extraktion PK}} / \text{Bq}$	$0,90 \pm 0,13$	$20,99 \pm 0,60$
$A_{\text{Gesamtprobe}}^\dagger / \text{Bq}$	$9,06 \pm 0,39$	$217,85 \pm 1,91$

* Mittelwert der Aktivität der vier in Tabelle 4 gezeigten Berechnungsvarianten für Pu(V) sowie größter Fehler der Aktivität der vier Berechnungsvarianten.

† Aufgrund der Verdünnung der Probe im Verlauf der Extraktion ist die Aktivität der Gesamtprobe im Vergleich zur Aktivität der Extraktionsvarianten um eine Größenordnung erhöht. Die Nettozählrate der LSC-Messung ist in Tabelle 113 im Anhang aufgeführt.

Die Extraktionen beider Proben weisen Pu(V) als dominante Oxidationsstufe in der Überstandslösung der Proben aus. Während der prozentuale Anteil für Pu(V) in Probe 1 bei 93% liegt, liegt dieser für Probe 2 mit 82% etwas niedriger. Die negativen Aktivitäten für Pu(III) sind mathematischer Natur und nicht real erreichbar, womit eine Aktivität von null und somit kein Anteil an Pu(III) in den Proben angenommen werden kann. Der Vergleich der Gesamtaktivitäten der Extraktionsvarianten weist für jede Probe über alle vier Varianten ähnliche Werte auf, die unter Berücksichtigung der Verdünnung ebenfalls gut mit der Aktivität in der Gesamtprobe übereinstimmen. Somit kann Pu(V) anhand der Flüssig-Flüssig-Extraktion als dominierende Spezies des Plutoniums in der Überstandslösung angesehen werden. Für die Proben der pH-Reihe des Plutoniums stellt die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit anschließender LSC-Messung aufgrund der geringen Aktivitäten keine Möglichkeit dar, die Oxidationsstufenverteilung in den Überstandslösungen zu bestimmen.

CE-ICP-MS-Messungen der Überstandslösungen

Zur weiteren Überprüfung der Oxidationsstufe des in der Überstandslösung verbliebenen Plutoniums wurden CE-ICP-MS-Messungen durchgeführt. Hierzu wurden 200 µL Probe mit 1 µL 2-Brompropan als EOF-Marker versetzt und auf die Kapillare der CE gegeben. Die nach Gleichung (42) berechneten effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} und die zur Berechnung genutzten Retentionszeiten sind in Tabelle 27 gezeigt. Hierbei entspricht $t_{Retention, Probe}$ der Retentionszeit der Probe, $t_{Retention, EOF}$ der Retentionszeit des EOF-Markers, l_K der Länge der Kapillare (76 cm) und U der angelegten Spannung (25 kV). Die Berechnung von $\Delta\mu_{eff}$ erfolgte anhand von Gleichung (43), wobei 5 s als Fehler der Retentionszeiten, 0,3 cm als Fehler der Länge der Kapillaren Δl_K und 100 V als Fehler der angelegten Spannung ΔU zugrunde gelegt wurden. Die resultierenden Elektroferrogramme der beiden Proben sind in Abbildung 44 grafisch dargestellt.

$$\mu_{eff} = \left(\frac{1}{t_{Retention, Probe}} - \frac{1}{t_{Retention, EOF}} \right) \cdot \frac{l_K^2}{U} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{eff} = \pm & \left[\left(-\frac{\Delta t_{Retention, Probe}}{t_{Retention, Probe}^2} \cdot \frac{l_K^2}{U} \right)^2 + \left(-\frac{\Delta t_{Retention, EOF}}{t_{Retention, EOF}^2} \cdot \frac{l_K^2}{U} \right)^2 \right. \\ & + \left(2 \left(\frac{1}{t_{Retention, Probe}} - \frac{1}{t_{Retention, EOF}} \right) \cdot \frac{l_K \cdot \Delta l_K}{U} \right)^2 \\ & \left. + \left(-\left(\frac{1}{t_{Retention, Probe}} - \frac{1}{t_{Retention, EOF}} \right) \cdot \frac{l_K^2 \cdot \Delta U}{U^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (43) \end{aligned}$$

Tabelle 27 – Retentionszeiten und effektive elektrophoretische Mobilitäten der Proben (pH = 4) des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen. Hintergrundelektrolyt: 0,1 M NaClO_4 -Lösung, Fehler der Retentionszeit: ± 5 s.

Probe	$t_{Retention, Probe} / \text{s}$	$t_{Retention, EOF} / \text{s}$	$\mu_{eff} / (10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$
1	448	759	$2,11 \pm 0,06$
2	450	763	$2,11 \pm 0,06$

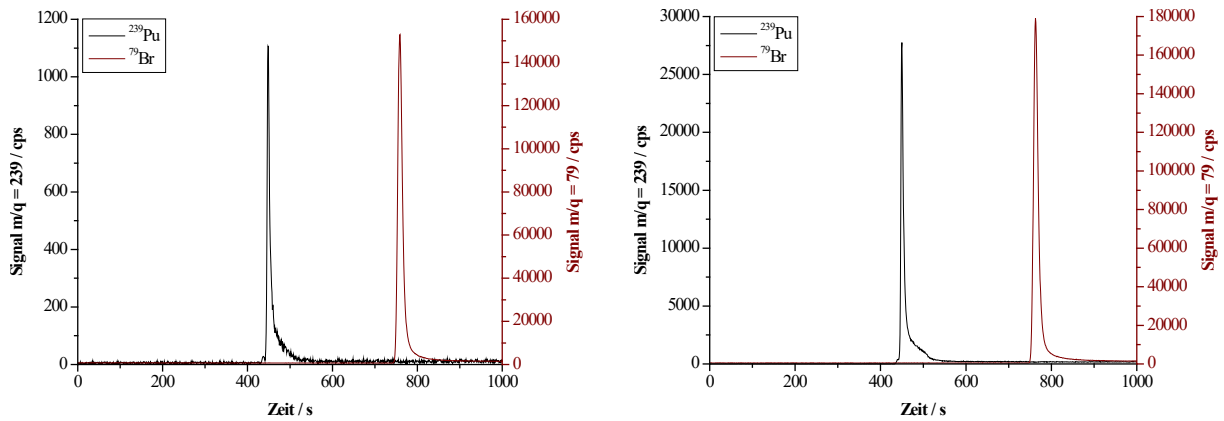


Abbildung 44 – Elektroferrogramme der Probe 1 links und der Probe 2 rechts, jeweils von ^{239}Pu (schwarz) und ^{79}Br (rot).

Die CE-ICP-MS-Messungen der Überstandslösungen weisen nur eine Pu-Spezies auf. Zur Zuordnung des Signals der Proben zu den Pu-Oxidationsstufen kann zunächst für jede einzelne Oxidationsstufe anhand der Anteile der Spezies dieser Oxidationsstufe (Anteil_ξ), gewichtet mit der Ladung der jeweiligen Spezies q_ξ die effektive Ladung q_{eff} der Oxidationsstufe für den entsprechenden pH-Wert berechnet werden (siehe Gleichung (44)). Hierzu wurde zunächst die Speziation der reinen Pu-Oxidationsstufen in Abhängigkeit vom pH-Wert mit PhreePlot [39-41] berechnet. Die erhaltenen Speziationsdiagramme sind in Abbildung 113 im Anhang gezeigt. Die verschiedenen vorliegenden Spezies der jeweiligen Pu-Oxidationsstufen sind mit ihrer jeweiligen Ladung und den Anteilen der Spezies bei pH 4 in Tabelle 28 aufgeführt. Die unter Verwendung dieser Daten und Gleichung (44) berechneten effektiven Ladungen der vier Pu-Oxidationsstufen sind in Tabelle 29 gezeigt.

$$q_{eff} = \sum_{\xi} \text{Anteil}_\xi \cdot q_\xi \quad (44)$$

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 28 – Vorliegende Pu-Spezies, ihre Ladung sowie die Speziesverteilung der Pu-Oxidationsstufen in MilliQ-Wasser bei pH 4.

Signal	Ladung	Anteil _{pH 4} / %
Pu(III)_(aq)		
Pu³⁺	3	99,96
Pu(OH)²⁺	2	0,04
Pu(OH)₂⁺	1	0,00
Pu(OH)_{3(aq)}	0	0,00
Pu(IV)_(aq)		
Pu⁴⁺	4	0,00
Pu(OH)³⁺	3	0,01
Pu(OH)₂²⁺	2	19,28
Pu(OH)₃⁺	1	80,38
Pu(OH)_{4(aq)}	0	0,33
Pu(V)_(aq)		
PuO₂⁺	1	100,00
PuO₂OH_(aq)	0	0,00
Pu(VI)_(aq)		
PuO₂²⁺	2	98,96
PuO₂(OH)⁺	1	1,04
PuO₂(OH)_{2(aq)}	0	0,00

Tabelle 29 – Anhand der Speziesverteilung berechnete effektive Ladung der Pu-Oxidationsstufen in MilliQ-Wasser bei pH 4.

Pu-Oxidationsstufe	$q_{eff, pH 4}$
Pu(III)_(aq)	3,00
Pu(IV)_(aq)	1,19
Pu(V)_(aq)	1,00
Pu(VI)_(aq)	1,99

Die effektive Ladung der Pu-Oxidationsstufen beeinflusst die effektive elektrophoretische Mobilität μ_{eff} dieser Oxidationsstufen. Anhand des Quotienten Q kann dieser Zusammenhang mathematisch ausgedrückt werden (siehe Gleichung (45)). Hierbei muss berücksichtigt werden, dass diese Näherung lediglich einen Zusammenhang zwischen Ladung der Spezies und der gemessenen Mobilität berücksichtigt, jedoch den effektiven Radius der Spezies vernachlässigt.

$$Q = \frac{q_{eff}}{\mu_{eff}} \quad (45)$$

Wird hierbei die experimentell erhaltene Mobilität mit der berechneten effektiven Ladung der verschiedenen Oxidationsstufen verglichen, liegt erfahrungsgemäß bei einem Quotienten von 0,50 eine gute Übereinstimmung der Mobilität des Signals mit der entsprechenden Pu-Oxidationsstufe vor. Die Berechnung des Quotienten der verschiedenen effektiven Ladungen (Tabelle 29) mit den experimentell bestimmten effektiven elektrophoretischen Mobilitäten der Proben (Tabelle 27) anhand von Gleichung (45) ergibt die in Tabelle 30 aufgeführten Werte. Es ist zu erkennen, dass für beide Proben fünfwertiges Plutonium die besten Übereinstimmung zu einem Quotienten von 0,50 aufweist. Somit kann die effektive elektrophoretische Mobilität der Proben am besten Pu(V) zugewiesen werden.

Tabelle 30 – Quotient aus effektiver Ladung und den experimentell bestimmten effektiven elektrophoretischen Mobilitäten der Proben.

Pu-Oxidationsstufe	$Q_{Probe\ 1}$	$Q_{Probe\ 2}$
Pu(III)_(aq)	1,42	1,42
Pu(IV)_(aq)	0,56	0,56
Pu(V)_(aq)	0,47	0,47
Pu(VI)_(aq)	0,94	0,94

CE-ICP-MS-Messungen der wässrigen Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktionen

Um zu untersuchen, ob die Kombination aus Flüssig-Flüssig-Extraktion und CE-ICP-MS-Messung der wässrigen Phasen dieser Extraktion einen weiteren Aufschluss liefert, wurde eine weitere Extraktion der Probe mit der höheren ²³⁹Pu-Konzentration (Probe 2) durchgeführt. Hierbei wurden für alle vier Extraktionsvarianten die im Vergleich zur Vorgehensweise in Kapitel 3.2.2 doppelten Volumina genutzt, um ausreichend Volumen für die CE-ICP-MS-Messung zu erhalten. Im Gegensatz zu den CE-ICP-MS-Messungen der unverdünnten Überstandslösungen wurde ein breites und verrauschtes Signal erhalten (siehe Abbildung 114 im Anhang). Dies führt dazu, dass keine Werte für die effektive elektrophoretische Mobilität ermittelt werden konnten. Es ist zu vermuten, dass diese Verbreiterung des Signals durch die 1 M Salzsäure als Probenmedium hervorgerufen wird.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Lediglich der Vergleich der verschiedenen Elektroferrogramme in Kombination mit den in den jeweiligen wässrigen Phasen vorliegenden Oxidationsstufen des Plutoniums lässt einen Schluss auf die vorliegende Oxidationsstufe zu. Somit findet nicht die erhoffte Auftrennung durch die CE statt und eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit anschließender LSC- oder ICP-MS-Messung liefert die gleichen Daten. Da drei der vier wässrigen Phasen ein Plutoniumsignal enthalten, kann unter Berücksichtigung der Verteilung der Oxidationsstufen in den Phasen (siehe Abbildung 19) Pu(V) als dominante Oxidationsstufe des Plutoniums in der Überstandslösung angenommen werden.

Zusammenfassend kann auch mit den weiteren, in diesem Kapitel genutzten Analysemethoden hinsichtlich der Oxidationsstufe des in der Überstandslösung befindlichen Plutoniums sowie des Ursprungs der geringeren Sorption des Plutoniums an Kaolinit zwischen pH 2 und 7 keine eindeutige Aussage getroffen werden. Die CE-ICP-MS-Messungen und die Flüssig-Flüssig-Extraktion zeigen in Übereinstimmung mit der Arbeit von Marsac et al. [10] eine Oxidation des Plutoniums zu Pu(V), während die Messung des Redoxpotentials eine Reduktion zu Pu(III) nahelegt. Durch die niedrige resultierende ^{239}Pu -Konzentration in der Überstandslösung liegt jedoch auch für Experimente mit hoher initialer ^{239}Pu -Konzentration nahe, dass das Redoxpotential nicht ausschließlich durch lediglich das Plutonium bestimmt wird. Somit ist eine Oxidation des initial vierwertigen Plutoniums wahrscheinlich.

3.3.6 Experiment zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und zur Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel

Durch dieses Experiment sollte einerseits die zeitliche Stabilität des Pu-Oxidationszustands in 0,1 M NaClO_4 -Lösung anhand der Kombination von Flüssig-Flüssig-Extraktion und LSC untersucht werden. Andererseits sollte gezeigt werden, ob der Zusatz eines Reduktionsmittels wie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ das Redoxpotential in der Probenlösung beeinflusst. Zu diesem Zweck wurden Proben ohne den Zusatz von Kaolinit als Sorbens mit 0,1 M NaClO_4 -Lösungen als Hintergrundelektrolyt hergestellt. Eine Übersicht der experimentellen Parameter der drei hergestellten Proben ist in Tabelle 31 gezeigt.

Tabelle 31 – Experimentelle Bedingungen des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und zur Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel.

Parameter	Bedingung
$[^{239}\text{Pu}]_0$	$3,5 \cdot 10^{-6}$ M
Initiale Oxidationsstufe ^{239}Pu	+IV
Hintergrundelektrolyt	0,1 M NaClO_4
pH-Wert	4
$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$	0; 0,050; 0,025 M
Festphase	-
Atmosphäre	Argon
Temperatur	22 – 25 °C
Vorkonditionierung	-
Kontaktzeit	bis zu 22 Tage
Analysemethode	Redoxpotential, LLE, LSC

3.3.6.1 Durchführung

Herstellung der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 3

Die bestehende ^{239}Pu -Stammlösung 2 wurde verwendet und aufgrund ihrer Standzeit und der dadurch möglicherweise entstandenen Mischung an Pu-Oxidationszuständen erneut analog zu Kapitel 3.3.4 durch Abrauchen mit 1 M HClO_4 in eine reine $^{239}\text{Pu}(\text{VI})$ -Stammlösung überführt. Anschließend wurde mittels Elektrolyse die $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 3 hergestellt. Die UV-Vis-Spektren der erhaltenen ^{239}Pu -Lösungen sind in Abbildung 115 im Anhang gezeigt.

Die Bestimmung der Aktivität der $^{239}\text{Pu}(\text{VI})$ -Stammlösung 3 erfolgte mittels γ -Spektroskopie anhand von 0,5 mL der Lösung. Die ^{239}Pu -Konzentration wurde anhand von Gleichung (29)

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

und (30) aus der Aktivität bestimmt. Als Volumenfehler ΔV_{Probe} wurde der Fehler der 1 mL Eppendorf Pipette von 6 μL angenommen. Es wurden die in Tabelle 32 aufgeführten Kenn-
daten erhalten.

Tabelle 32 – Kenndaten der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 3.

A_{Probe} / Bq	V_{Probe} / L	$c_{^{239}\text{Pu}} / \text{mol/L}$
$(1,93 \pm 0,04) \cdot 10^5$	$(5,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$(7,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$

Herstellung der Proben

Durch die Abwesenheit einer Festphase in den Proben konnte auf die Abtrennung mittels Ultrazentrifuge verzichtet werden. Die Experimente konnten somit in 15 mL Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen (VWR - Avantor, Radnor, Pennsylvania, USA) durchgeführt werden.

Zu 6 mL 0,1 M NaClO_4 -Lösung wurden die in Tabelle 33 aufgeführten Mengen an 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung sowie jeweils 40 μL der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 3 und 40 μL 1 M Natronlauge gegeben. Anschließend erfolgte die Einstellung des pH-Werts auf pH 4 mittels Natronlauge und Perchlorsäure. Nach dem Auffüllen der Proben auf 8 mL mit 0,1 M NaClO_4 -Lösung wurden die Proben im Überkopfrötator geschüttelt und nach 27, 73 und 192 h für alle drei Proben Aliquote zur Flüssig-Flüssig-Extraktion entnommen. Die Messung der resultierenden pH- und E_h -Werte der Lösungen erfolgte 22 Tage nach der Zugabe der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 3. Die Fehler der Zugabevolumina in Tabelle 33 ergeben sich durch die Verwendung der 200 μL Eppendorf Pipette mit einem Fehler von 1,20 μL .

Tabelle 33 – Zugabevolumina an 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung zu den Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH_{soll}	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} / \mu\text{L}$	$\Delta V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} / \mu\text{L}$
1	4,00	-	-
2	4,00	400,0	2,4
3	4,00	200,0	1,2

3.3.6.2 Ergebnisse und Diskussion

pH- und E_h -Werte

In Tabelle 34 sind die nach 22 Tagen gemessenen pH- und E_h -Werte gegenübergestellt. Die E_h -Werte wurden nach einer Messzeit von 30 Minuten aufgenommen und gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) korrigiert. Eine grafische Auftragung ist in Abbildung 45 in zwei Pourbaix-Diagrammen, ohne und mit Berücksichtigung der möglichen Festphasen gezeigt. Zur Berechnung dieser Diagramme wurde die initiale ^{239}Pu -Konzentration von $3,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L verwendet.

Tabelle 34 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.

Probe	pH-Wert	E_h -Wert (SHE) / mV
1	4,37	608
2	3,20	228
3	3,23	235

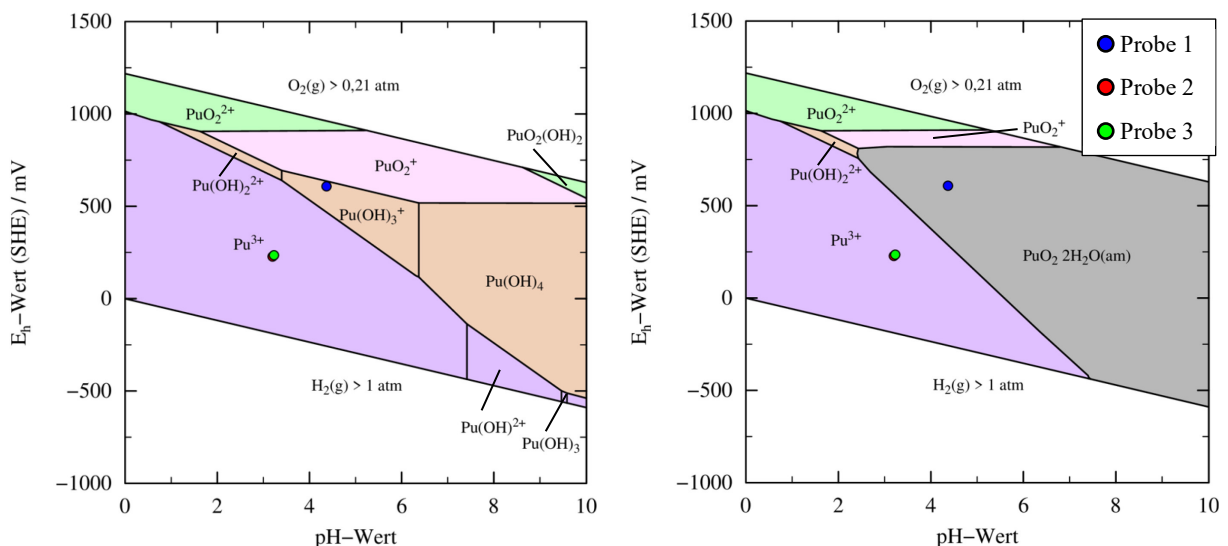


Abbildung 45 – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-6}$ M) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser, ohne Berücksichtigung von Festphasen (links) und unter Berücksichtigung der möglichen Festphasen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messdaten des Redoxpotentials für Probe 1 (blau), Probe 2 (rot) und Probe 3 (grün) des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.

Unter Vernachlässigung der Ausbildung fester Phasen für das Pourbaix-Diagramm, ist zu erkennen, dass der E_h -Wert für Probe 1 im Grenzbereich zwischen Pu(IV) und Pu(V) als dominante Spezies liegt. Im Gegensatz hierzu liegt unter Berücksichtigung der Ausbildung möglicher Festphasen das Redoxpotential für Probe 1 im Stabilitätsfeld der Festphase und eine Übersättigung der Lösung ist wahrscheinlich. Beim Vergleich mit den Werten der Proben mit Kaolinit als Sorbens (Tabelle 23) ist zu sehen, dass unter Zusatz des Feststoffs geringere Redoxpotentiale erhalten wurden. Im Vergleich zu den von Marsac et al. berechneten Redoxpotentialen [10] stimmt der für Probe 1 erhaltene E_h -Wert mit den Literaturdaten gut überein. Die Werte für die Proben 2 und 3, die 0,050 bzw. 0,025 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ enthalten, liegen in ihrem Redoxpotential signifikant niedriger als Probe 1 ohne den Zusatz des Reduktionsmittels und bezüglich der Pourbaix-Diagramme für beide Diagramme im Stabilitätsfeld für Pu^{3+} . Somit konnte gezeigt werden, dass $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel den gewünschten Effekt der Erniedrigung des Redoxpotentials in der Probenlösung hervorruft. Jedoch ist ebenfalls zu erkennen, dass der pH-Wert der Probe nicht stabil auf dem Sollwert von pH 4 gehalten werden konnte und ins Saure driftete. Die unterschiedlichen Konzentrationen des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ spielen in dem untersuchten Bereich keine Rolle bezüglich der resultierenden Lage des Redoxpotentials. Vermutlich ist der Überschuss in beiden Proben so groß, dass sich keine Unterschiede ergeben.

Flüssig-Flüssig-Extraktion

Zur Überprüfung, ob die Beeinflussung des Redoxpotentials durch das Reduktionsmittel einen Wechsel der vorliegenden Oxidationsstufen des Plutoniums nach sich zieht, wurde eine Bestimmung der Oxidationsstufenverteilung des Plutoniums in den entnommenen Aliquoten der Überstandslösungen der Proben mittels Flüssig-Flüssig-Extraktionen nach 27, 73 und 192 h nach der allgemeinen Vorgehensweise aus Kapitel 3.2.2 durchgeführt. Eine Addition der wässrigen und organischen Phase jeder der vier Extraktionsvarianten ist für alle Proben und Entnahmezeiten in Tabelle 35 der Aktivität in der Gesamtprobe gegenübergestellt. Diese Darstellung wurde gewählt, um eine Aussage über die Wiederfindung des Plutoniums in den Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion zu ermöglichen. Die aufgeführten Werte ergeben sich aus der Summation der Aktivitäten der einzelnen vermessenen Phasen, welche in Tabelle 115 im Anhang gezeigt sind. Analog wurde bezüglich der Fehler verfahren.

Tabelle 35 – Aktivitäten der Extraktionsvarianten und der Gesamtproben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.

Kontaktzeit	27 h	73 h	192 h
Probe 1			
$A_{\text{Extraktion H}} / \text{Bq}$	$22,1 \pm 0,8$	$22,7 \pm 0,7$	$24,5 \pm 0,8$
$A_{\text{Extraktion P}} / \text{Bq}$	$23,1 \pm 0,9$	$22,3 \pm 0,8$	$24,6 \pm 0,9$
$A_{\text{Extraktion HK}} / \text{Bq}$	$23,1 \pm 0,8$	$22,7 \pm 0,8$	$24,7 \pm 0,8$
$A_{\text{Extraktion PK}} / \text{Bq}$	$23,7 \pm 0,8$	$22,0 \pm 0,8$	$26,7 \pm 0,9$
$A_{\text{Gesamtprobe}}^* / \text{Bq}$	-	-	$27,4 \pm 0,7$
Probe 2			
$A_{\text{Extraktion H}} / \text{Bq}$	$47,7 \pm 1,2$	$47,1 \pm 1,3$	$22,4 \pm 0,9$
$A_{\text{Extraktion P}} / \text{Bq}$	$47,2 \pm 1,3$	$48,2 \pm 1,2$	$27,2 \pm 0,9$
$A_{\text{Extraktion HK}} / \text{Bq}$	$47,7 \pm 1,1$	$47,2 \pm 1,1$	$28,2 \pm 0,9$
$A_{\text{Extraktion PK}} / \text{Bq}$	$47,6 \pm 1,3$	$47,9 \pm 1,2$	$17,5 \pm 0,7$
$A_{\text{Gesamtprobe}}^* / \text{Bq}$	-	-	$47,4 \pm 0,9$
Probe 3			
$A_{\text{Extraktion H}} / \text{Bq}$	$48,2 \pm 1,2$	$47,1 \pm 1,2$	$48,6 \pm 1,3$
$A_{\text{Extraktion P}} / \text{Bq}$	$47,6 \pm 1,3$	$47,0 \pm 1,2$	$48,7 \pm 1,2$
$A_{\text{Extraktion HK}} / \text{Bq}$	$47,8 \pm 1,2$	$49,0 \pm 1,2$	$49,3 \pm 1,2$
$A_{\text{Extraktion PK}} / \text{Bq}$	$48,5 \pm 1,2$	$47,5 \pm 1,3$	$47,4 \pm 1,2$
$A_{\text{Gesamtprobe}}^* / \text{Bq}$	-	-	$46,7 \pm 0,9$

* Das Probenvolumen der LSC-Messung der Gesamtprobe betrug 20 μL , um die Verdünnung der Proben bei der Extraktion (200 μL Probenvolumen bei der LSC-Messung) auszugleichen. Die Nettozählraten der LSC-Messung sind in Tabelle 116 im Anhang aufgeführt.

Es ist zu erkennen, dass die Aktivitäten der Extraktionsvarianten im Allgemeinen gut die Aktivität der Gesamtprobe wiedergeben. In den Extraktionen von Probe 1 nach 27 und 73 h liegen die Aktivitätswerte der einzelnen Extraktionen etwas unterhalb des Werts für die Gesamtprobe. Für die Messung von Probe 2 nach 192 h sind hingegen große Abweichungen zu sehen, deren mögliche Ursache im weiteren Verlauf diskutiert wird.

Über die in Tabelle 4 beschriebenen Beziehungen können aus den in Tabelle 115 im Anhang aufgeführten Aktivitäten der einzelnen Extraktionsphasen und den jeweiligen Fehlern die

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Aktivitäten der Pu-Oxidationsstufen in den flüssigen Phasen berechnet werden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 117 im Anhang gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden aus diesen Werten die prozentualen Anteile der verschiedenen Oxidationsstufen und die jeweiligen Fehler anhand der Gleichungen (46) und (47) berechnet und sind in Tabelle 36 gezeigt.

$$\text{Anteil}_{\text{Oxidationsstufe}} = \frac{A_{\text{Oxidationsstufe}}}{A_{\text{Gesamtprobe}}} \quad (46)$$

$$\Delta\text{Anteil}_{\text{Oxidationsstufe}} = \pm \frac{\Delta A_{\text{Oxidationsstufe}}}{A_{\text{Gesamtprobe}}} \quad (47)$$

Übereinstimmend mit den in Tabelle 35 gezeigten Aktivitätswerten für die vier Extraktionsvarianten ist hierbei zu sehen, dass die Summe der Anteile der Pu-Oxidationsstufen für die Extraktionen der Probe 1 nach 27 und 73 h leicht niedriger, aber im Rahmen der berechneten Fehler liegt. Die Extraktion nach 192 h für Probe 2 weist auch in der Summe der Anteile der Pu-Oxidationsstufen einen um 50% erniedrigten Wert auf. Bei der Messung des E_h -Werts dieser Probe wurde ein farbloser Niederschlag in der Probe festgestellt. Hierbei kann es sich um einen systematischen Fehler bei der Probennahme oder um die Ausfällung von KClO_4 handeln. Letztere könnte durch die Verwendung einer neuen Redoxelektrode, bei der erst im Anschluss an dieses Experiment die serienmäßig als Elektrolyt genutzte 3 M KCl-Lösung gegen 3 M NaCl-Lösung ersetzt wurde, hervorgerufen worden sein. Die berechneten Prozentwerte (siehe Tabelle 36) weisen für jede Probe über den beobachteten Zeitraum einen meist ähnlichen Verlauf auf, jedoch zeigen die teilweise hohen negativen Prozentwerte, dass die quantitative Analyse der Flüssig-Flüssig-Extraktion in diesem Experiment nicht zuverlässig genutzt werden konnte. Diese negativen Prozentwerte sind rechnerischer Natur, da gemäß Tabelle 35 eine gute Wiederfindung der Aktivität an Plutonium in den einzelnen Extraktionsphasen vorliegt. Mögliche Ursachen können eine Disproportionierung des fünfwertigen Plutoniums in der 1 M HCl der Flüssig-Flüssig-Extraktion für Probe 1 sowie eine nicht vollständige Abtrennung des Dithionits und anschließende Bildung von schwefelbasierten Plutoniumkomplexen mit abweichender Löslichkeit in den verschiedenen Phasen für Probe 3 sein.

Tabelle 36 – Prozentuale Anteile der Pu-Oxidationsstufen in den Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.

Kontaktzeit	27 h	73 h	192 h
Probe 1			
<i>Anteil_{Pu(III)} / %</i>	39,1 ± 3,7	40,2 ± 2,9	39,8 ± 3,7
<i>Anteil_{Pu(IV)} / %</i>	30,3 ± 1,5	24,8 ± 1,1	32,5 ± 1,5
<i>Anteil_{Pu(V)}* / %</i>	-39,1 ± 11,0	-42,3 ± 9,5	-34,6 ± 11,0
<i>Anteil_{Pu(VI)} / %</i>	43,1 ± 3,7	53,3 ± 3,3	47,5 ± 3,7
<i>Anteil_{Pu(P)} / %</i>	10,6 ± 0,7	5,9 ± 0,7	6,6 ± 0,7
Σ <i>Anteil_i / %</i>	84,0 ± 20,5	81,9 ± 17,5	91,8 ± 20,5
Probe 2			
<i>Anteil_{Pu(III)} / %</i>	0,4 ± 2,5	0,4 ± 2,1	-10,1 ± 1,5
<i>Anteil_{Pu(IV)} / %</i>	40,1 ± 1,3	31,5 ± 1,1	24,9 ± 0,8
<i>Anteil_{Pu(V)}* / %</i>	61,1 ± 8,0	49,0 ± 7,4	29,4 ± 5,7
<i>Anteil_{Pu(VI)} / %</i>	-8,0 ± 2,3	13,5 ± 2,3	1,3 ± 1,9
<i>Anteil_{Pu(P)} / %</i>	6,8 ± 0,4	6,1 ± 0,4	4,9 ± 0,4
Σ <i>Anteil_i / %</i>	100,4 ± 14,6	100,5 ± 13,3	50,3 ± 10,3
Probe 3			
<i>Anteil_{Pu(III)} / %</i>	-9,2 ± 2,4	-11,1 ± 2,6	-35,6 ± 2,6
<i>Anteil_{Pu(IV)} / %</i>	47,6 ± 1,3	50,1 ± 1,3	66,4 ± 1,5
<i>Anteil_{Pu(V)}* / %</i>	70,1 ± 7,9	68,7 ± 8,1	86,2 ± 8,8
<i>Anteil_{Pu(VI)} / %</i>	-13,7 ± 2,4	-13,9 ± 2,4	-21,0 ± 2,8
<i>Anteil_{Pu(P)} / %</i>	8,1 ± 0,6	8,4 ± 0,6	7,9 ± 0,6
Σ <i>Anteil_i / %</i>	102,9 ± 14,6	102,1 ± 15,0	103,92 ± 16,3

* Mittelwert der Aktivität der vier in Tabelle 4 gezeigten Berechnungsvarianten für Pu(V) sowie größter Fehler der Aktivität der vier Berechnungsvarianten.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Proben aus Tabelle 36 mit der Lage der Redoxpotentiale im Pourbaix-Diagramm, weichen die ermittelten Daten stark voneinander ab. Das Redoxpotential von Probe 1 liegt auf der Grenzlinie der Stabilitätsfelder von PuO_2^+ und Pu^{4+} , die Flüssig-Flüssig-Extraktion weist hingegen drei-, vier- und sechswertiges Plutonium und kein Pu(V) für die Probe auf. Jedoch kann in der Überstandslösung eventuell vorliegendes Pu(V) durch das stark saure Milieu der Flüssig-Flüssig-Extraktion disproportionieren und somit nicht detektiert werden. Probe 2 und 3, deren Redoxpotentiale im Stabilitätsfeld von Pu^{3+} liegen, weisen kein dreiwertiges, sondern vier-, und fünfwertiges Plutonium auf. Hier scheint die Anwesenheit des Reduktionsmittels die Disproportionierung des fünfwertigen Plutoniums

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion zu verhindern. Der Unterschied zwischen der anhand des Redoxpotentials der Lösung und der anhand der Flüssig-Flüssig-Extraktion ermittelten Zusammensetzung könnte darin begründet sein, dass das zugegebene Reduktionsmittel bei ersterem das Redoxpotential bestimmt.

Das durchgeführte Experiment kann somit keine eindeutige Aussage über die Oxidationsstufenverteilung von Plutonium in 0,1 M NaClO₄-Lösung liefern. Jedoch ist festzuhalten, dass ein Einfluss des zugesetzten Reduktionsmittels sowohl bezüglich des Redoxpotentials als auch der Flüssig-Flüssig-Extraktion erkennbar ist. Die durch den Zusatz von Na₂S₂O₄ als Reduktionsmittel auftretende Verschiebung des Redoxpotentials der Lösung um über 300 mV zu niedrigeren Potentialen sollte sich durch eine veränderte Zusammensetzung der Pu-Oxidationsstufen in der Lösung äußern. Hierbei ist davon auszugehen, dass wahrscheinlich ein geringerer Anteil an stark oxidierten Spezies vorliegt. Dies ist im Vergleich der Flüssig-Flüssig-Extraktionen der Proben zu erkennen. Während Probe 1 ohne den Zusatz des Reduktionsmittels die durch die Änderung des pH-Werts von pH 0 der Stammlösung zu pH 4 in der Probe erwartete Disproportionierung von Pu⁴⁺ zu Pu³⁺ und PuO₂²⁺ zeigt, ist diese unter Zusatz des Reduktionsmittels nicht zu sehen. Mit dem Ausbleiben von sechswertigem Plutonium wird die am stärksten oxidierte wässrige Pu-Spezies durch das Reduktionsmittel unterbunden. In den beiden Proben mit Reduktionsmittel bilden fünf- und vierwertiges Plutonium die signifikanten Spezies in der Überstandslösung. Zudem ist zu erkennen, dass die Flüssig-Flüssig-Extraktionen der einzelnen Proben über den Zeitraum der Probennahmen ähnlich Anteile der Oxidationsstufen aufweisen. Somit sollte weiterführend der Einfluss eines Reduktionsmittels im ternären System, Actinid, Festphase, Reduktionsmittel untersucht werden.

3.3.7 Experiment zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts

Zur Überprüfung, ob die experimentell ermittelten Redoxpotentiale durch eine Berechnung analog zu Marsac et al. [10] wiedergegeben werden können, wurde eine Probe mit hoher ^{239}Pu -Konzentration ohne Festphase hergestellt. Eine Übersicht der experimentellen Parameter der hergestellten Probe ist in Tabelle 37 gezeigt.

Tabelle 37 – Experimentelle Bedingungen des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts.

Parameter	Bedingung
$[^{239}\text{Pu}]_0$	$1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
Initiale Oxidationsstufe ^{239}Pu	+IV
Hintergrundelektrolyt	MilliQ-Wasser
pH-Wert	4
Festphase	-
Atmosphäre	Argon
Temperatur	22 – 25 °C
Vorkonditionierung	-
Kontaktzeit	1 h
Analysemethode	Redoxpotential, LLE, LSC

3.3.7.1 Durchführung

Herstellung der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 4

Es wurde eine bestehende $^{239}\text{Pu(III)}$ -Stammlösung verwendet, die kurze Zeit vor der Durchführung dieses Experiments hergestellt worden war. Diese $^{239}\text{Pu(III)}$ -Stammlösung wurde analog zu Kapitel 3.3.4 zu Pu(IV) elektrolysiert. Die Vollständigkeit der Elektrolyse wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie überprüft. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 116 im Anhang gezeigt.

Die Bestimmung der Aktivität der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 4 wurde mittels LSC durchgeführt. Hierbei wurde die Stammlösung 1:100 mit 1 M Perchlorsäure verdünnt und von dieser Verdünnung 20 μL mit 10 mL Ultima Gold XR Cocktail versetzt. Anhand der Nettozählrate der LSC-Messung wurde die Aktivität der Probe mittels Gleichung (15) und (16) berechnet. Die ^{239}Pu -Konzentration wurde anhand von Gleichung (29) und (30) bestimmt und aufgrund der Verdünnung der Probe mit dem Faktor 100 multipliziert. Als Volumenfehler ΔV_{Probe} wurde der Fehler der 100 μL Eppendorf Pipette von 0,6 μL verwendet. Es wurden die in Tabelle 38 aufgeführten Kenndaten der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 4 erhalten. Hierbei beziehen sich

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Nettozählrate, Aktivität und Volumen auf die 1:100 verdünnte Probe und die ^{239}Pu -Konzentration auf die unverdünnte $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 4.

Tabelle 38 – Kenndaten der Verdünnung der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 4.

Nettozählrate / cpm	$A_{\text{Probe}} / \text{Bq}$	$V_{\text{Probe}} / \text{L}$	$c_{^{239}\text{Pu}}^* / \text{mol/L}$
$3650,2 \pm 60,4$	$60,837 \pm 1,007$	$(2,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$

* Die ^{239}Pu -Konzentration bezieht sich auf die unverdünnte Stammlösung.

Herstellung der Probe

Die Experimente erfolgten aufgrund der Abwesenheit eines Sorbens in 15 mL Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen (VWR - Avantor, Radnor, Pennsylvania, USA). 80 μL der hergestellten $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 4 wurden mittels Natronlauge und Perchlorsäure auf pH 4 eingestellt und anschließend mit MilliQ-Wasser auf 1 mL aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden nach einer Stunde pH- sowie E_{h} -Wert gemessen und die Aktivität der Probe mittels LSC-Messung bestimmt. Hierzu wurden 20 μL Lösung verwendet und analog zur $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 4 Aktivität und ^{239}Pu -Konzentration der Probe berechnet. Die Daten der LSC-Messung sowie die berechnete ^{239}Pu -Konzentration der Probe sind in Tabelle 39 aufgeführt.

Tabelle 39 – LSC-Daten und ^{239}Pu -Konzentration der Probe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_{h} -Werts.

Nettozählrate / cpm	$A_{\text{Probe}} / \text{Bq}$	$V_{\text{Probe}} / \text{L}$	$c_{^{239}\text{Pu}} / \text{mol/L}$
$8944,4 \pm 94,6$	$149,073 \pm 1,577$	$(2,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$

Hierbei ist zu beachten, dass die erhaltene ^{239}Pu -Konzentration der Probe ungefähr um den Faktor drei niedriger liegt als die durch die Zugabe der Stammlösung erwartete Konzentration. Neben fehlerhafter Zugabe kann auch die Ausfällung von Pu zu geringerer ^{239}Pu -Konzentration in der Probenlösung führen, jedoch wurde kein Niederschlag beobachtet. Um sicherzugehen, dass keine Ausfällung an Plutonium die weiteren Analysen der Lösung beeinflusst, wurde die Probe für 7 min bei 5.000 rpm mit der Zentrifuge SIGMA 3K60 (Sigma Laborzentrifugen GmbH, Osterode am Harz, Deutschland) zentrifugiert.

Zur theoretischen Bestimmung des E_h -Werts wird die Verteilung der Pu-Oxidationsstufen in der Lösung benötigt. Hierzu wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion anhand des in Kapitel 3.2.2 gezeigten Schemas durchgeführt. Da sich die hierdurch ermittelten Aktivitäten der Pu-Oxidationsstufen auf die tatsächliche ^{239}Pu -Konzentration beziehen, stellt die Abweichung zwischen erwarteter und tatsächlicher ^{239}Pu -Konzentration in der Probe für die weiteren Berechnungen keine Beeinträchtigung dar.

3.3.7.2 Ergebnisse und Diskussion

pH- und E_h -Werte

In Tabelle 40 sind die gemessenen pH- und E_h -Werte gegenübergestellt, wobei die E_h -Werte gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) korrigiert wurden. Für das Redoxpotential wurde eine Messung mit einer Minute und eine weitere mit 15 Minuten Messdauer aufgenommen.

Tabelle 40 – pH- und experimentelle E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Probe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.

pH-Wert	E_h -Wert _{1. Messung (SHE) / mV}	E_h -Wert _{2. Messung (SHE) / mV}
4,05	642	647

Die geringe Abweichung der beiden Messwerte zeigt, dass bereits nach kurzer Messdauer ein im Rahmen des Fehlers stabiles Redoxpotential der Probe vorliegt. Der gemessene E_h -Wert stimmt gut mit dem für Probe 1 des Kapitels 3.3.6 gemessenen Redoxpotential überein. Eine grafische Auftragung ist im Anschluss an die Flüssig-Flüssig-Extraktion und die daraus resultierende Berechnung des Redoxpotentials in Abbildung 47 gezeigt, wobei die initiale ^{239}Pu -Konzentration der Probe von $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L der Berechnung zugrunde gelegt wurde. Die experimentellen E_h -Werte liegen im Pourbaix-Diagramm im Stabilitätsfeld von Pu(V), jedoch nahe dem Trippelpunkt zwischen Pu(III), Pu(IV) und Pu(V) als dominante Phasen. Aufgrund der im Vergleich zur pH-Reihe hohen ^{239}Pu -Konzentration kann davon ausgegangen werden, dass das Redoxpotential im Wesentlichen durch die vorliegenden Pu-Oxidationsstufen beeinflusst wird. Im Folgenden wird der E_h -Wert der zweiten Messung verwendet, da die längere Messdauer einerseits im Einklang mit der Messdauer der pH-Reihen steht, andererseits eine bessere Einstellung des Gleichgewichts vermutet werden kann.

Flüssig-Flüssig-Extraktion

Über die in Tabelle 4 beschriebenen Beziehungen können die Anteile der Pu-Oxidationsstufen in der Probe berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 41 aufgeführt. Des Weiteren sind die Aktivitäten der vier Extraktionsvarianten, berechnet über die Addition der Aktivitäten der entsprechenden wässrigen und organischen Phase, sowie die Aktivität der Gesamtprobe gezeigt. Die zur Berechnung genutzten Nettozählraten sowie die resultierenden Aktivitäten der einzelnen Phasen der Extraktionsvarianten sind in Tabelle 118 im Anhang aufgeführt.

Tabelle 41 – Berechnete Aktivitäten der Pu-Oxidationsstufen in der Probe, der Extraktionsvarianten und der Gesamtprobe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts.

	Probe 1
$A_{Pu(III)} / \text{Bq}$	$31,4 \pm 2,8$
$A_{Pu(IV)} / \text{Bq}$	$100,2 \pm 1,3$
$A_{Pu(V)}^* / \text{Bq}$	$-7,2 \pm 8,4$
$A_{Pu(VI)} / \text{Bq}$	$24,1 \pm 2,7$
$A_{Pu(P)} / \text{Bq}$	$4,8 \pm 0,3$
$A_{\text{Extraktion H}} / \text{Bq}$	$153,6 \pm 2,1$
$A_{\text{Extraktion P}} / \text{Bq}$	$150,8 \pm 2,2$
$A_{\text{Extraktion HK}} / \text{Bq}$	$153,6 \pm 1,9$
$A_{\text{Extraktion PK}} / \text{Bq}$	$155,2 \pm 2,1$
$A_{\text{Gesamtprobe}}^\dagger / \text{Bq}$	$149,1 \pm 1,6$

* Mittelwert der Aktivität der vier in Tabelle 4 gezeigten Berechnungsvarianten für Pu(V) sowie größter Fehler der Aktivität der vier Berechnungsvarianten.

† Das Probenvolumen der LSC-Messung der Gesamtprobe betrug 20 μL , um die Verdünnung der Proben bei der Extraktion (200 μL Probenvolumen LSC-Messung) auszugleichen. Die Nettozählrate der LSC-Messung ist in Tabelle 118 im Anhang aufgeführt.

Die anhand der Gleichungen (46) und (47) berechnete prozentuale Zusammensetzung des Überstands der Probe hinsichtlich der Pu-Oxidationsstufen ist in Tabelle 42 gezeigt. Eine grafische Auftragung ist in Abbildung 46 als Balkendiagramm dargestellt.

Tabelle 42 – Prozentuale Anteile der Pu-Oxidationsstufen in der Probe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts.

	Probe 1
<i>Anteil_{Pu(III)} / %</i>	21,1 ± 1,9
<i>Anteil_{Pu(IV)} / %</i>	67,2 ± 0,9
<i>Anteil_{Pu(V)} / %</i>	-4,8 ± 5,6
<i>Anteil_{Pu(VI)} / %</i>	16,2 ± 1,8
<i>Anteil_{Pu(P)} / %</i>	3,2 ± 0,2
Σ <i>Anteil_i / %</i>	102,8 ± 10,4

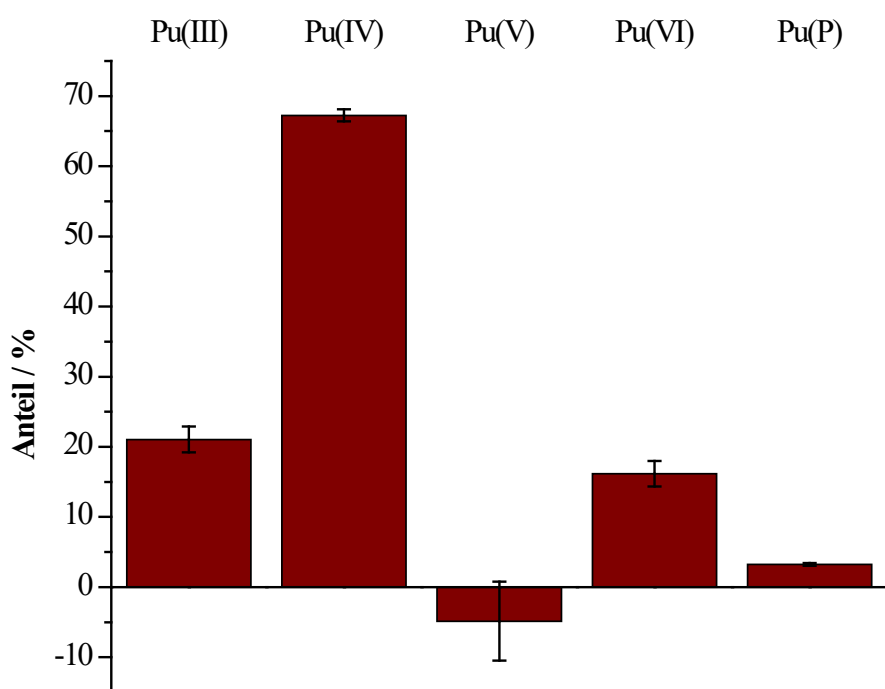


Abbildung 46 – Prozentuale Zusammensetzung der Probe zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts im Hinblick auf die in der Überstandslösung enthaltenen Pu-Oxidationszustände.

Durch die Flüssig-Flüssig-Extraktion konnte gezeigt werden, dass der Hauptanteil des Plutoniums nach der Einstellung des pH-Werts der Probe auf pH 4 weiterhin als Pu(IV) vorliegt. Des Weiteren liegen die Oxidationsstufen Pu(III) und Pu(VI) mit 21% und 16% in signifikanten Mengen vor. Diese beiden weiteren Oxidationsstufen resultieren aus der Disproportionierung des initialen Pu(IV) (siehe Gleichung (7) bis (9)). Hierbei wird auch Pu(V) gebildet, jedoch ist die sich anschließende Reaktion von Pu(V) zu Pu(III) und Pu(VI) im sauren Milieu schnell, wodurch die fünfwertige Oxidationsstufe nicht in den Ergebnissen der Extraktion wiedergefunden werden kann. Es besteht hierbei ebenfalls die Möglichkeit, dass

Pu(IV) und Pu(V) in der Überstandslösung vorliegen und das experimentelle Redoxpotential im Bereich von Pu(V) als dominante Phase ergeben, jedoch bei der Zugabe der Lösung in die 1 M HCl der Extraktion die Redoxreaktion wie in Gleichung (8) gezeigt eintritt und kein fünfwertiges Plutonium mehr vorliegt. Im Folgenden soll überprüft werden, ob die Berechnung des Redoxpotentials aus den Daten der Flüssig-Flüssig-Extraktion einen zum experimentellen Redoxpotential ähnlichen Wert ergibt.

Berechnung des E_h -Werts

Die Berechnung des E_h -Werts erfolgte anhand der Daten der Flüssig-Flüssig-Extraktion analog zur Vorgehensweise von Marsac et al. [10]. Da das theoretische Modell lediglich die Möglichkeit bietet, zwei Spezies zu berücksichtigen, jedoch in Bezug auf den Hauptanteil (Pu(IV)) ähnliche Anteile an Pu(III) und Pu(VI) vorliegen, wurde für die Redoxpaare Pu(III/IV) und Pu(IV/VI) jeweils ein E_h -Wert berechnet. Die neben den experimentellen Daten zur Berechnung benötigten Werte, wie beispielsweise die Gleichgewichtskonstante der entsprechenden Redoxreaktion, entstammen aus der Arbeit von Marsac et al. [10]. Die benötigten Parameter sind in Tabelle 43 aufgeführt. Dort sind zudem die anhand von Gleichung (51) und den Daten aus [10] berechneten Koeffizienten der Nebenreaktionen α_X der drei relevanten Oxidationsstufen des Plutoniums gezeigt. Den Berechnungen werden die Redoxreaktion der beiden beteiligten Oxidationsstufen (allgemein Gleichung (48)) sowie, für jede dieser Oxidationsstufen, die verschiedenen Hydrolysegleichgewichte (allgemein Gleichung (49)) zugrunde gelegt.

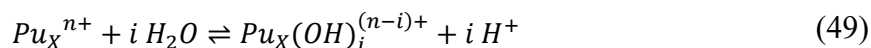
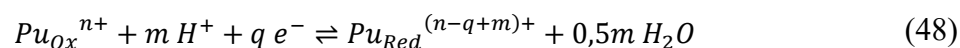


Tabelle 43 – Aufstellung der zur Berechnung der E_h -Werte der Probe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts genutzten Parameter.

Parameter	Wert
pH	4,05
$[H^+]$	$8,91 \cdot 10^{-5}$ mol/L
$Anteil_{Pu(III)}$	$0,211 \pm 0,019$
$Anteil_{Pu(IV)}$	$0,672 \pm 0,009$
$Anteil_{Pu(VI)}$	$0,162 \pm 0,018$
$\alpha_{Pu(III)}$	1,00
$\alpha_{Pu(IV)}$	$7,64 \cdot 10^9$
$\alpha_{Pu(VI)}$	1,04
$\log(K_{Pu(IV)/Pu(III)})$	17,69
$\log(K_{Pu(VI)/Pu(IV)})$	33,27
$q_{Pu(IV)/Pu(III)}$	1
$m_{Pu(IV)/Pu(III)}$	0
$q_{Pu(VI)/Pu(IV)}$	2
$m_{Pu(VI)/Pu(IV)}$	4

Die zur Berechnung genutzten mathematischen Beziehungen sind in Gleichungen (50) bis (54) gezeigt. Hierbei beschreibt $K_{Ox/Red}$ die Gleichgewichtskonstante der Redoxreaktion, q die Zahl der bei der Redoxreaktion übertragenen Elektronen, m die Zahl der an der Redoxreaktion beteiligten Wasserstoffionen, pH den experimentell bestimmten pH-Wert und α_{Red} beziehungsweise α_{Ox} die Koeffizienten der Nebenreaktionen für die reduzierte und oxidierte Spezies. Letztere beschreiben die Hydrolyse der jeweiligen Oxidationsstufe X und lassen sich aus den Gleichgewichtskonstanten dieser Hydrolyse $K_{X,i}$, der experimentellen Konzentration an Wasserstoffionen $[H^+]$ und der Anzahl der an der Hydrolyse beteiligten Wassermoleküle i berechnen. $[Pu_{Ox}]_{tot,aq}$ und $[Pu_{Red}]_{tot,aq}$ beschreiben die Konzentrationen der oxidierten sowie reduzierten Pu-Spezies in Lösung und können, wie in Gleichung (52) und (53) gezeigt, durch die mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion ermittelten Anteile der jeweiligen Spezies in der Überstandslösung der Probe ersetzt werden. Der erhaltene Wert für p_e , den negativen Logarithmus der Konzentration an Elektronen in der Lösung, kann anhand der Beziehung in Gleichung (54) in den E_h -Wert in Volt überführt werden.

$$pe = \frac{\log(K_{Ox/Red})}{q} + \frac{\log\left(\frac{[Pu_{Ox}]_{tot,aq} \cdot \alpha_{Red}}{[Pu_{Red}]_{tot,aq} \cdot \alpha_{Ox}}\right)}{q} - \frac{m}{q} \cdot pH \quad (50)$$

Mit:

$$\alpha_X = 1 + \sum_i \frac{K_{X,i}}{[H^+]^i} \quad (51)$$

$$[Pu_{Ox}]_{tot,aq} = Anteil_{Pu_{Ox}} \quad (52)$$

$$[Pu_{Red}]_{tot,aq} = Anteil_{Pu_{Red}} \quad (53)$$

$$E_h = \frac{pe}{16,9} \quad (54)$$

Die durch die Berechnung erhaltenen pe - und E_h -Werte sind in Tabelle 44 aufgeführt. Die große Diskrepanz zwischen den berechneten E_h -Werten der beiden zugrundegelegten Redoxpaare von nahezu 300 mV legt nahe, dass die Berücksichtigung von lediglich zwei Komponenten, dem Hauptbestandteil Pu(IV) sowie Pu(III) oder Pu(VI), eine große Beeinflussung auf das Redoxpotential besitzt. Bedingt durch die ähnlichen Anteile an Pu(III) und Pu(VI) stellen die beiden berechneten Werte vermutlich Grenzfälle des vorliegenden Redoxpotentials dar. Die Berücksichtigung aller drei signifikant vorhandenen Pu-Oxidationsstufen scheint notwendig, um das tatsächlich vorliegende Redoxpotential zu erhalten. Hierzu wurde aufgrund der nahezu gleichen Anteile an Pu(III) und Pu(VI) der Mittelwert der berechneten pe - und E_h -Werte gebildet. Dieser zeigt mit 636 mV eine gute Übereinstimmung zum experimentell bestimmten Wert von 647 mV und dem von Marsac et al. [10] für pH 4 berechneten Wert von 686 mV.

Tabelle 44 – Übersicht der experimentellen und berechneten pe- und E_h-Werte der Probe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h-Werts sowie der Literaturdaten von Marsac et al. [10]. Fehler des pH-Werts: ±0,02, Fehler des Redoxpotentials: ±50 mV.

Probe	pH-Wert	pe-Wert	E _h -Wert (SHE) / mV
Berechneter Wert Pu(IV)/Pu(III)	4,05	8,31	492
Berechneter Wert Pu(VI)/Pu(IV)	4,05	13,16	779
Mittelwert berechnete Werte	4,05	10,74	636
Experimenteller Wert (Messdauer 15 min)	4,05	10,93	647
Marsac et al. [10]	4,00	11,6	686

In Abbildung 47 sind die berechneten E_h-Werte der einzelnen Redoxpaare, ihr Mittelwert und das experimentell gemessene Redoxpotential in einem Pourbaix-Diagramm einander gegenübergestellt. Der für den pH-Wert von 4,0 berechnete Wert von Marsac et al. [10] ist ebenfalls dargestellt.

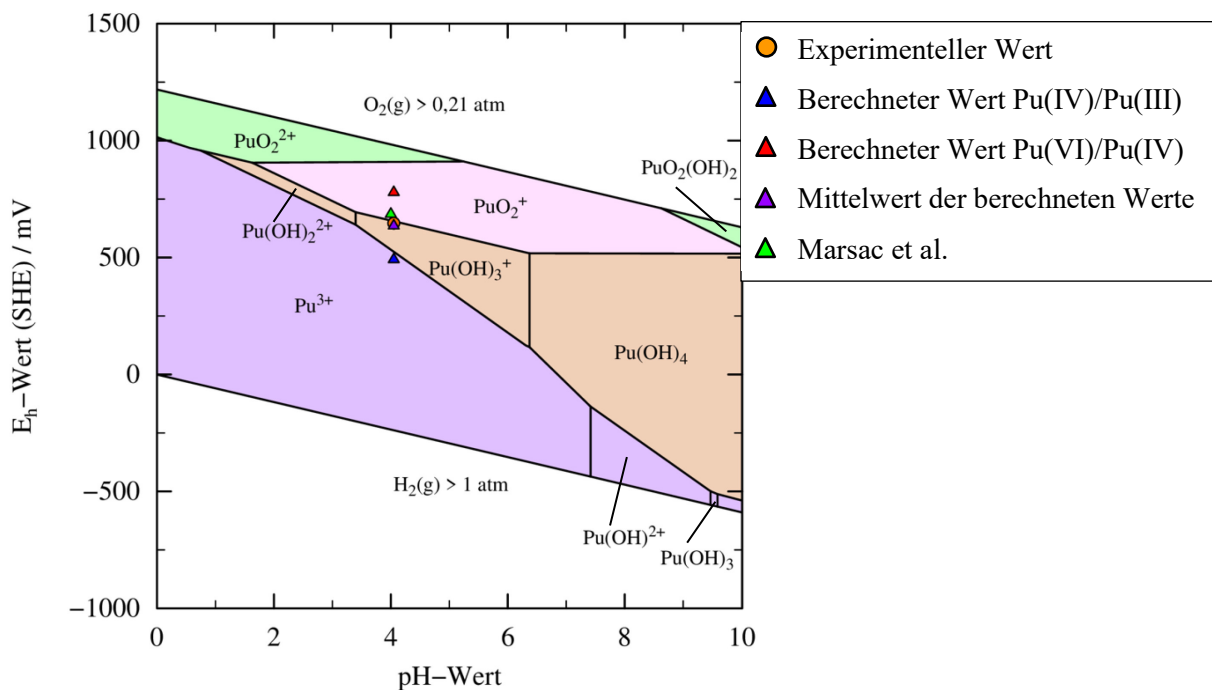


Abbildung 47 – Pourbaix-Diagramm für ²³⁹Pu ([Pu]₀ = 1,4 · 10⁻⁵ M) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messdaten des Redoxpotentials für Probe 1 (orange), der berechneten Werte des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h-Werts (blau, rot und violett) sowie des berechneten Werts von Marsac et al. [10] (grün).

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Auch grafisch ist die gute Übereinstimmung des Mittelwerts der Berechnung mit dem experimentellen Wert (Messdauer 15 min) wie auch dem Wert von Marsac et al. [10] zu erkennen. Die Werte legen durch ihre Lage nahe, dass Pu(V) als dominante Oxidationsstufe vorliegt. Die nicht ausreichende Beschreibung des experimentellen Werts durch ausschließlich Pu(IV) und Pu(III) oder Pu(VI) lässt vermuten, dass das experimentelle Redoxpotential durch Pu(IV) und Pu(V) hervorgerufen wird, letzteres jedoch bei der Zugabe zur Extraktionslösung in Pu(III) und Pu(VI) disproportioniert und somit beide Spezies zu berücksichtigen sind. Dies wird durch die Übereinstimmung zwischen dem Mittelwert der berechneten E_h -Werte und dem experimentellen Redoxpotential bestätigt und zeigt, dass nur der Mittelwert der einzelnen Berechnungen den experimentell beobachteten Wert hinreichend beschreibt.

3.3.8 Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen

Dieses Experiment diente der Untersuchung der Beeinflussung des Redoxpotentials, der vorliegenden Pu-Oxidationsstufe sowie des Sorptionsverlaufs und somit der Mobilität des Plutoniums durch den Zusatz eines Reduktionsmittels. Eine Übersicht der experimentellen Parameter der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen ist in Tabelle 45 gezeigt.

Tabelle 45 – Experimentelle Bedingungen der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.

Parameter	Bedingung
$[^{239}\text{Pu}]_0$	$3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$
Initiale Oxidationsstufe ^{239}Pu	+IV
Hintergrundelektrolyt	0,1 M NaClO_4
pH-Wert	0 – 10
$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$	0,025 M
Festphase	Kaolinit [KGa-1b], 4 g/L
Atmosphäre	Argon
Temperatur	22 – 25 °C
Vorkonditionierung	4 Tage
Kontaktzeit	5 Tage
Analysemethode	Redoxpotential, ICP-MS

3.3.8.1 Durchführung

Herstellung der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 5

Es wurde eine bestehende ^{239}Pu -Stammlösung verwendet, die zunächst analog zu Kapitel 3.3.4 durch Abrauchen mit 1 M Perchlorsäure in Pu(VI) und anschließend mittels Elektrolyse über Pu(III) zu Pu(IV) überführt wurde. Die Vollständigkeit der Elektrolyse wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie überprüft. Die Spektren sind in Abbildung 117 im Anhang gezeigt.

Die Bestimmung der Aktivität der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 5 erfolgte mittel LSC-Messung. Hierbei wurde die Stammlösung in zwei Schritten jeweils 1:20 mit 1 M Perchlorsäure verdünnt und von der zweiten Verdünnung 50 μL mit 10 mL Ultima Gold XR Cocktail versetzt. Die Aktivität der Probe wurde mittels Gleichung (15) und (16) aus der Nettozählrate der LSC-Messung berechnet. Anhand von Gleichung (29) und (30) wurde die ^{239}Pu -Konzentration der

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

zweiten Verdünnung der Stammlösung bestimmt. Als Volumenfehler ΔV_{Probe} wurde der Fehler der 100 μL Eppendorf Pipette von 0,6 μL verwendet. Die Kenndaten der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 5 sind in Tabelle 46 aufgeführt und beziehen sich auf die zweite Verdünnung der Stammlösung.

Tabelle 46 – Kenndaten der zweiten Verdünnung der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 5.

Nettozählrate / cpm	A_{Probe} / Bq	V_{Probe} / L	$c_{^{239}\text{Pu}}$ / mol/L
$1599,3 \pm 40,0$	$26,655 \pm 0,667$	$(5,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	$(9,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$

pH-Reihe

Die Herstellung der Proben erfolgte unter anaeroben Bedingungen analog zur Durchführung der pH-Reihe in Kapitel 3.3.4, wobei die Einwaage des Kaolinites, die Zugabe an Pufferlösungen und die nach Gleichung (31) berechneten Ionenstärken in Tabelle 119 im Anhang aufgeführt sind. Im Anschluss an die viertägige Vorkonditionierung und Einstellung der pH-Werte wurden zum vorgelegten Feststoff der Proben 1 – 3 und 17 – 18 je 6 mL unterschiedlich konzentrierte Perchlorsäure (siehe Tabelle 120 im Anhang) gegeben, bevor für alle Proben die Zugabe von jeweils 200 μL 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung gefolgt von 25 μL 0,1 M Natronlauge sowie der gleichen Menge der zweiten Verdünnung der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 5 erfolgte. Bedingt durch die Beobachtung eines farblosen Niederschlags während der Zugabe der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung zu Probe 17, wurde anstelle des Reduktionsmittels 200 μL MilliQ-Wasser zu Probe 18 hinzugegeben. Nach der zweifachen Nachstellung des pH-Werts wurden die Proben auf 8 mL aufgefüllt und für fünf Tage im Überkopffrotator geschüttelt. Die zum Auffüllen genutzten Lösungen und ihre Volumina sind in Tabelle 120 im Anhang aufgeführt.

Nach der Zentrifugation wurden für jede Probe 3 mL des Überstands zur Untersuchung mittels ICP-MS sowie weitere 2 mL zur Messung des pH- und E_h -Werts entnommen. Zur Ermittlung der Restkonzentration im Überstand wurden pro Probe 1 mL der entnommenen Lösung mittels ICP-MS analysiert. Bei Ionenstärken über 0,2 M wurden die Lösungen vor der Zugabe des Standards mit 0,1 M HClO_4 verdünnt. Zur späteren Untergrundkorrektur fand zusätzlich die Messung verschiedener Hintergrundlösungen statt. Da bei der testweisen Zugabe von konzentrierter HNO_3 ein Niederschlag auftrat, wurde auf das Ansäuern der unverdünnten Messlösungen mittels Salpetersäure verzichtet.

Sowohl in den Proben 1 – 3, als auch in Probe 17 konnte nach dem Ende der Kontaktzeit eine gelbliche Ablagerung an der Wand der Probengefäße beobachtet werden. Die Ursache hierfür konnte nicht abschließend geklärt werden, jedoch könnte im Laufe des Experiments in saurer wässriger Lösung die Disproportionierung des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zu Natriumhydrogensulfoxylat (NaHSO_2) und Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3) stattgefunden haben. Ersteres ist im sauren Milieu instabil und disproportioniert wiederum zu Schwefeldioxid und Schwefel. Der hierdurch entstehende Schwefel könnte die gelbliche Ablagerung im sauren Milieu erklären. Ebenfalls legt die Ablagerung für die Proben 1 – 3 analog zu Probe 17 die Entstehung eines farblosen Niederschlags bei der Zugabe des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ nahe. Aufgrund der Suspension des Kaolinites konnte jedoch kein Niederschlag in den Proben 1 – 3 beobachtet werden.

Zur Ergänzung der oben aufgeführten pH-Reihe wurden im pH-Bereich zwischen pH 3 und 4 je zwei weitere Proben bei pH 3 (Probe 7a/b) und bei pH 4 (Probe 9a/b) analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise hergestellt. Die Einwaagen, Volumen und Art der Auffüllsubstanzen, Gesamtvolumen sowie Ionenstärken dieser Proben sind in die Tabellen der ursprünglichen pH-Reihe im Anhang integriert.

3.3.8.2 Ergebnisse und Diskussion

pH- und E_h -Werte

Die pH-Werte der Proben wurden analog zu den zuvor durchgeführten Experimenten vor und nach der Abtrennung des Feststoffs gemessen, weisen für dieses Experiment jedoch große Unterschiede von bis zu einer pH-Einheit auf. Um die Vergleichbarkeit zu den übrigen Experimenten zu gewährleisten, wurden im weiteren Verlauf dieses Experiments analog zu den zuvor durchgeführten Experimenten die pH-Werte nach der Abtrennung zugrunde gelegt.

Die gemessenen E_h -Werte, korrigiert gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE), sind in Abhängigkeit der pH-Werte in Tabelle 47 gezeigt. Hierbei wurde eine Messdauer von 15 Minuten gewählt, da die Redoxpotentiale nach diesem Zeitraum im Rahmen des Fehlers stabil waren. Die schnelle Stabilität der E_h -Werte wurde vermutlich durch den Zusatz des Reduktionsmittels hervorgerufen. Eine grafische Auftragung der erhaltenen Werte ist in einem Pourbaix-Diagramm in Abbildung 48 dargestellt. Hierbei wurde die initiale ^{239}Pu -Konzentration der Proben von $3,0 \cdot 10^{-9}$ mol/L zur Berechnung des Pourbaix-Diagramms genutzt.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 47 – pH- und E_h-Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben der pH-Reihe zur Sorption von ²³⁹Pu(IV) an Kaolinit in 0,1 M NaClO₄ (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von Na₂S₂O₄ unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: ±0,02, Fehler des Redoxpotentials: ±50 mV.

Probe	pH-Wert vor Abtrennung	pH-Wert nach Abtrennung	E _h -Wert (SHE) / mV
1	-0,02	0,03	573
2	0,47	0,48	539
3	1,02	0,98	421
4	1,53	1,67	372
5	2,05	2,37	362
6	2,51	2,79	343
7	3,00	3,97	327
8	3,54	3,79	240
9	4,02	4,35	315
10	4,45	4,44	273
11	4,96	4,99	-237
12	6,02	5,92	-343
13	6,99	6,65	-380
14	7,98	6,94	-393
15	8,98	8,15	-418
16	10,01	9,57	-464
17 (Blindprobe)	-0,53	-0,39	642
18 (Blindprobe)	-0,52	-0,38	748
7a	4,19	4,98	275
7b	4,09	4,36	289
9a	3,08	3,55	295
9b	3,10	4,19	302

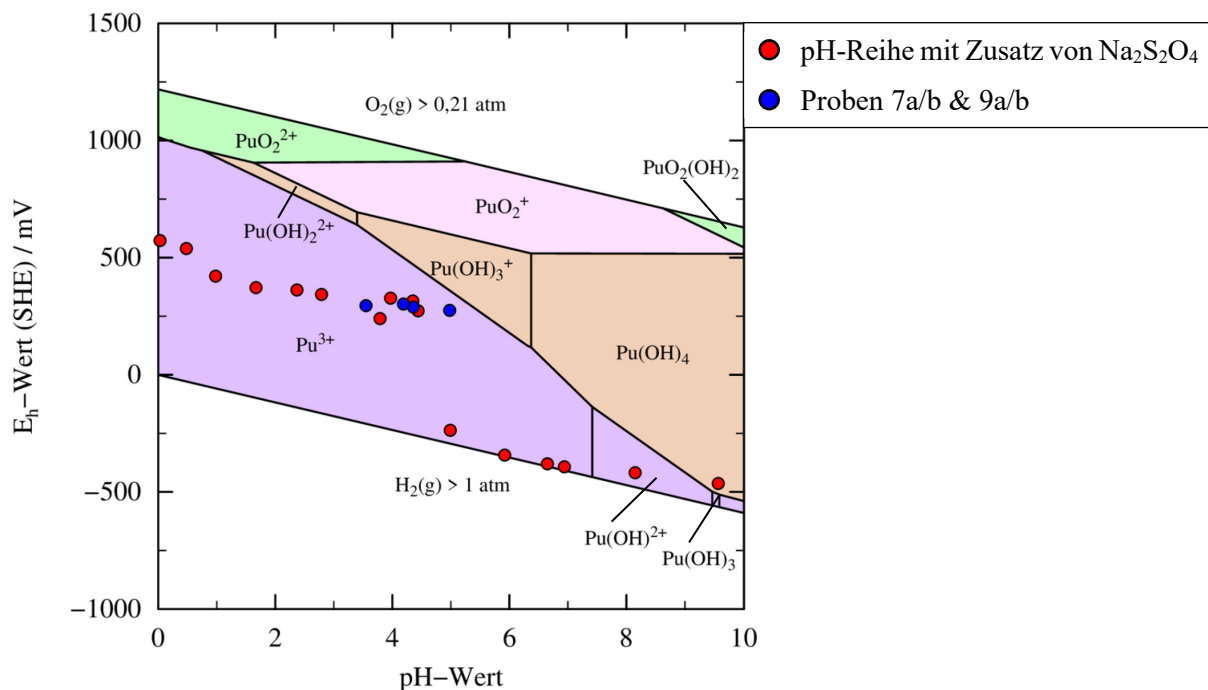


Abbildung 48 – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messreihe des Redoxpotentials der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von 0,025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (rot) und der Proben 7a/b & 9a/b (blau).

Es fällt auf, dass das Redoxpotential für die Proben 1 bis 10 unter Einbeziehung der Proben 7a/b und 9a/b einen nahezu linearen, leicht abfallenden Verlauf nimmt. Anschließend ist ein Sprung um über 500 mV zu niedrigerem Redoxpotential zu sehen, bevor die Proben 11 bis 16 ebenfalls einen linearen, leicht abfallenden Verlauf bei negativen Redoxpotentialen beschreiben.

Vergleicht man die erhaltenen Redoxpotentiale der Proben mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mit denen der Proben der pH-Reihe ohne den Zusatz eines Reduktionsmittels nach ebenfalls 15 Minuten (Kapitel 3.3.4), so ist für die Proben bis pH 4,5 ein ähnlicher Verlauf der Messwerte zu beobachten. Der starke Abfall der Redoxpotentiale ab pH 5 wird jedoch nur unter Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ beobachtet, während die Werte ohne Zusatz des Reduktionsmittels weiter dem linearen Verlauf der Proben im sauren Bereich gehorchen. Es stellt sich die Frage, warum das Redoxpotential der Proben im sauren pH-Bereich nicht durch die Zugabe des Reduktionsmittels beeinflusst wurde, obgleich dies in Kapitel 3.3.6 für pH 4 beobachtet wurde. Allerdings wurde in diesen Voruntersuchungen keine Festphase zugesetzt, die das Verhalten beeinflussen könnte. Da es sich bei den Proben mit negativem Redoxpotential ausschließlich um die Proben mit

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

pH-Puffern handelt, besteht auch die Möglichkeit, dass nur die Kombination aus pH-Puffer und Reduktionsmittel das Redoxpotential der Lösung in diesem Maße beeinflusst.

In einem zusätzlichen Experiment wurde das Redoxpotential der vereinfachten Systeme 0,1 M Natriumperchlorat/Kaolinit, 0,1 M Natriumperchlorat/0,025 M Natriumdithionit und einem System aus allen drei Bestandteilen untersucht, um das Verhalten des komplexen Systems aus allen drei Komponenten und Plutonium besser verstehen zu können. Hierbei wurden S/L-Verhältnisse und Konzentrationen analog zu den durchgeführten pH-Reihen mit ^{239}Pu gewählt. Es wurden für jedes System eine Probe bei pH 1, 4, 7 und 10 sowie eine Probe bei pH 7 und 10 unter Zusatz der bekannten pH-Puffer angesetzt. Zunächst konnte eine gelbliche Ablagerung der beiden Proben bei pH 1 unter Zusatz von Natriumdithionit beobachtet werden. Dies unterstützt die Vermutung der Disproportionierung des Natriumdithionits bei niedrigen pH-Werten zu Schwefel und ist durch das Auftreten der Ablagerung in der Probe des Systems 0,1 M Natriumperchlorat/0,025 M Natriumdithionit unabhängig von der Anwesenheit des Kaolinitis.

Des Weiteren wurden für das System 0,1 M Natriumperchlorat/Kaolinit E_h -pH-Wertepaare erhalten, die den Verlauf der 15 min Messung der pH-Reihe ohne Natriumdithionit (vergleiche Kapitel 3.3.4) gut wiedergeben. Somit liegt nahe, dass die Redoxpotentiale nicht durch das Nuklid, sondern durch die Suspension des Feststoffs festgesetzt werden. In den beiden Systemen unter Zusatz von Natriumdithionit wurden für die stark sauren Proben Redoxpotentiale im Bereich von 250 bis 300 mV gemessen, welche einer geringen Beeinflussung durch das Reduktionsmittel entsprechen und auf die Disproportionierung desselben zurückzuführen sind.

Alle weiteren Proben dieser beiden Systeme konnten in ihrem pH-Wert nach Zugabe des Reduktionsmittels trotz der Zugabe von mehreren hundert Mikrolitern Natronlauge innerhalb des Probenvolumens von 8 mL nicht auf die Sollwerte eingestellt werden. Auch unter Zusatz der pH-Puffer resultierten pH-Werte unter 4. Alle diese Proben weisen ein Redoxpotential unter -500 mV auf, welches jedoch außerhalb des berechneten Stabilitätsfelds im Pourbaix-Diagramm liegt, sodass die erhaltenen Redoxpotentiale als nicht vertrauenswürdig erscheinen. Da trotz der Zugabe eines Überschusses an NaOH der pH-Wert nicht auf 7 beziehungsweise 10 erhöht werden konnte, kann keine Aussage über den Einfluss der pH-Puffer bei den Systemen mit Natriumdithionit getroffen werden. Die im Vergleich zur pH-Reihe sehr niedrigen

Redoxpotentiale des Zusatzexperiments und die nicht mögliche Einstellung des pH-Werts für pH 7 und 10 legen nahe, dass bei der pH-Reihe eine geringere Konzentration an aktiven Natriumdithionit vorgelegen hat. Dies kann durch die Verwendung verschiedener Chargen des Reduktionsmittels und seiner Instabilität nach Öffnung des Gebindes und Lagerung unter eventuellem Zutritt von Wasser oder Sauerstoff hervorgerufen worden sein.

Schlussendlich sollten bei weiteren Untersuchungen zunächst die vereinfachten Systeme genauer betrachtet und so das passende Reduktionsmittel bestimmt werden, bevor Plutonium zu diesem System hinzugegeben wird. Alternativ wäre eine Beeinflussung des in der Lösung vorherrschenden Potentials auf elektrochemischen Weg eine Lösung, bei der auf die Zugabe von Fremdstoffen verzichtet werden könnte. Ein solches Setup wurde von Soltermann et al. [93] entwickelt und an Fe/Montmorillonit getestet. Erste Schritte zur Installation sowie Charakterisierung eines analogen Aufbaus in der Arbeitsgruppe wurden durch Moritz Maxeiner [94] durchgeführt und sind Bestandteil der aktuellen Forschung.

ICP-MS-Messung

Zur Bestimmung der Sorption und des Verteilungskoeffizienten wurden analog zu Kapitel 3.3.4 aufgrund der niedrigen ^{239}Pu -Konzentrationen ICP-MS-Messungen durchgeführt. Die zur Berechnung des untergrundkorrigierten Verhältnisses R_{korr} benötigten Zählraten des ^{239}Pu und des ^{193}Ir sowie die Verdünnungsfaktoren sind in Tabelle 121 im Anhang aufgeführt. Es wurden die Gleichungen (32) sowie (33) zur Berechnung genutzt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 48 gezeigt. Die Messdaten der zur Untergrundkorrektur verwendeten Hintergrundelektrolyte sowie eine Zuordnung zu den entsprechenden Proben sind in Teil 2 von Tabelle 121 zu finden.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 48 – Untergrundkorrigierte Verhältnisse der Zählraten der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.

Probe	R_{korr}	ΔR_{korr}
1	29,000	0,275
2	10,718	0,100
3	7,702	0,069
4	6,747	0,078
5	5,893	0,068
6	8,580	0,099
7	5,443	0,064
8	4,697	0,058
9	4,040	0,048
10	2,243	0,030
11	1,809	0,025
12	0,311	0,007
13	0,087	0,004
14	0,088	0,004
15	0,022	0,003
16	0,077	0,004
17 (Blindprobe)	78,900	0,566
18 (Blindprobe)	34,064	0,253
7a	2,885	0,031
7b	2,308	0,026
9a	4,291	0,044
9b	3,793	0,039

Sorption

Die Berechnung der prozentualen Sorption S_i des Nuklids i und ihres Fehlers erfolgte anhand der Gleichungen (34) und (35). Hierbei wurden statt der Aktivitäten die korrigierten Verhältnisse der Zählraten der Proben $R_{korr}(Probe)$, das korrigierte Verhältnis der Zählraten der Probe 18 als Blindprobe und die entsprechenden Fehler aus Tabelle 48 genutzt. Es wurde nur Probe 18 als Bezugssystem verwendet, da diese durch den Verzicht auf die Zugabe des Natriumdithionits die Blindprobe ohne eine beobachtete Ausfällung darstellt. Das im Vergleich zu Probe 18 erhöhte untergrundkorrigierte Verhältnis von Probe 17 wurde in wiederholten Messungen bestätigt. Dieser Effekt könnte auf eine Veränderung der Probenmatrix in Verbindung mit dem Niederschlag in Probe 17 zurückzuführen sein. Übereinstimmend ist in den Messungen der Aktivitäten der Gesamtproben in Kapitel 3.3.6 eine ungefähr doppelt so

hohe Aktivität der Proben mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ im Vergleich zur Probe ohne den Zusatz erkennbar. Eine gesicherte Ursache für diesen Unterschied konnte jedoch noch nicht gefunden werden. Die berechneten Werte der Sorption und ihre jeweiligen Fehler sind in Tabelle 49 aufgeführt. Abbildung 49 zeigt die grafische Auftragung der Sorption in Abhängigkeit vom pH-Wert im Vergleich zur pH-Reihe ohne den Zusatz des Reduktionsmittels (vergleiche Kapitel 3.3.4).

Tabelle 49 – Prozentuale Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH-Wert	$S_{239\text{Pu}} / \%$	$\Delta S_{239\text{Pu}} / \%$
1	0,03	14,9	8,0
2	0,48	68,5	4,8
3	0,98	77,4	4,1
4	1,67	80,2	3,8
5	2,37	82,7	3,6
6	2,79	74,8	4,3
7	3,97	84,0	3,5
8	3,79	86,2	3,2
9	4,35	88,1	3,0
10	4,44	93,4	2,2
11	4,99	94,7	2,0
12	5,92	99,1	0,8
13	6,65	99,7	0,4
14	6,94	99,7	0,4
15	8,15	99,9	0,2
16	9,57	99,8	0,4
7a	4,98	91,5	2,5
7b	4,36	93,2	2,2
9a	3,55	87,4	3,1
9b	4,19	88,9	2,9

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

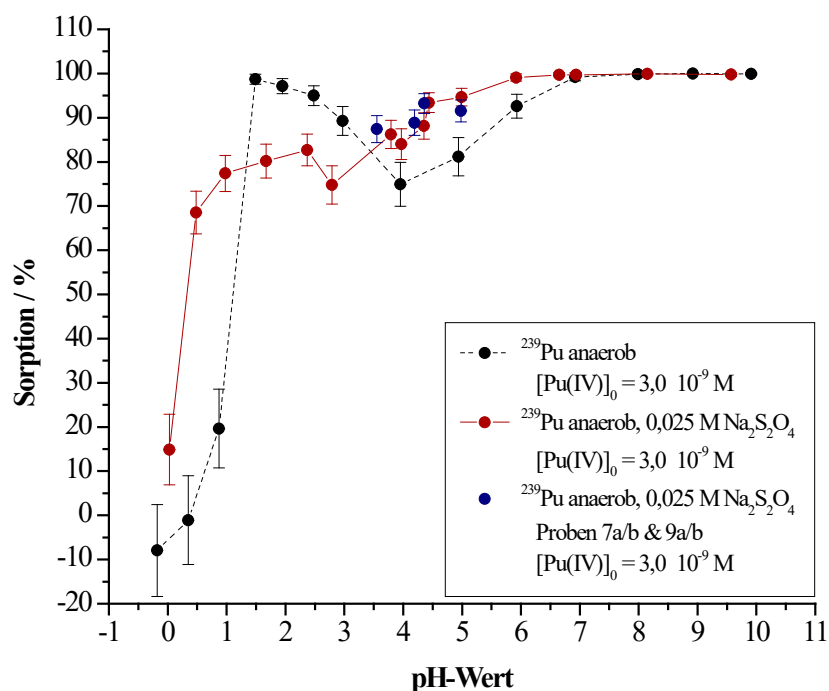


Abbildung 49 – Abhängigkeit der Sorption von ^{239}Pu an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen vom pH-Wert (schwarz: pH-Reihe, $[\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9}$ M; rot/blau: pH-Reihe, $[\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9}$ M, 0,025 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

Betrachtet man den Verlauf der Sorption im Vergleich zur pH-Reihe ohne den Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Kapitel 3.3.4), zeigt sich zunächst ein ähnlicher Verlauf der Messwerte. Die Sorptionskante liegt mit Zusatz von Natriumdithionit bei einem pH-Wert knapp über null und somit leicht niedriger als ohne Zusatz des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Im weiteren Verlauf steigt die Sorption mit Zusatz des Reduktionsmittels nicht so stark an wie ohne diesen. Es ist mit Zusatz des Natriumdithionits, unter der Annahme, dass der Sorptionswert bei pH 2,8 ein Ausreißer ist, eine nahezu gleichmäßige Zunahme der Sorption mit steigendem pH-Wert oberhalb der Sorptionskante zu sehen. Über pH 7 erreicht die Sorption für beide pH-Reihen ein Plateau über 99%. Ein weiterer Unterschied liegt im pH-Bereich zwischen pH 4 und 7. Die zu beobachtende Verringerung der Sorption ohne den Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ist mit Zusatz des Reduktionsmittels nicht so stark ausgeprägt, jedoch liegt auch keine so hohe Sorption wie für das redoxstabile Analogon Th(IV) vor (vergleiche Kapitel 3.3.2). Aufgrund des Verlaufs der Pu-Sorption mit Zusatz des Reduktionsmittels im sauren Bereich kann nicht entschieden werden, ob die nicht so hohe Sorption zwischen pH 4 und 7 der normale Anstieg der Sorption oder eine weniger starke Ausprägung der ohne Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ beobachteten Verringerung der Sorption darstellt.

Verteilungskoeffizient

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten und seines Fehlers erfolgte anhand der Gleichungen (36) und (37), $\Delta \log(R_D)$ wurde analog zu Kapitel 3.3.1 auf $\pm 0,20 \log(\text{L/kg})$ festgesetzt. Die genutzten korrigierten Verhältnisse der Zählraten und ihre Fehler sind in Tabelle 48 zu finden. Für das Verhältnis der Blindprobe und seinen Fehler wurde analog zur Sorption Probe 18 verwendet. Die eingewogene Masse an Kaolinit m_{Kaolinit} sowie der Waagenfehler $\Delta m_{\text{Kaolinit}}$ sind in Tabelle 119, das Gesamtvolumen der Proben V_{ges} und der summierte Pipettenfehler ΔV_{ges} in Tabelle 120 jeweils im Anhang aufgeführt. Die berechneten Werte des Verteilungskoeffizienten, seines Logarithmus und die jeweiligen Fehler sind in Tabelle 50 gezeigt.

Tabelle 50 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH-Wert	$R_D /$ L/kg	$\Delta R_D /$ L/kg	$\log(R_D) /$ log(L/kg)	$\Delta \log(R_D) /$ log(L/kg)
1	0,03	43,7	3,7	1,6	0,2
2	0,48	542,9	16,6	2,7	0,2
3	0,98	855,7	25,1	2,9	0,2
4	1,67	1012,2	30,8	3,0	0,2
5	2,37	1191,4	35,9	3,1	0,2
6	2,79	740,2	23,1	2,9	0,2
7	3,97	1318,7	39,8	3,1	0,2
8	3,79	1572,9	47,6	3,2	0,2
9	4,35	1863,7	55,5	3,3	0,2
10	4,44	3535,7	106,2	3,5	0,2
11	4,99	4457,6	134,4	3,6	0,2
12	5,92	26964,1	936,7	4,4	0,2
13	6,65	97941,1	5196,4	5,0	0,2
14	6,94	96222,0	5061,5	5,0	0,2
15	8,15	384448,2	53420,3	5,6	0,2
16	9,57	110693,3	6455,5	5,0	0,2
7a	4,98	2701,8	78,2	3,4	0,2
7b	4,36	3429,1	99,6	3,5	0,2
9a	3,55	1734,6	50,4	3,2	0,2
9b	4,19	1995,2	57,8	3,3	0,2

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

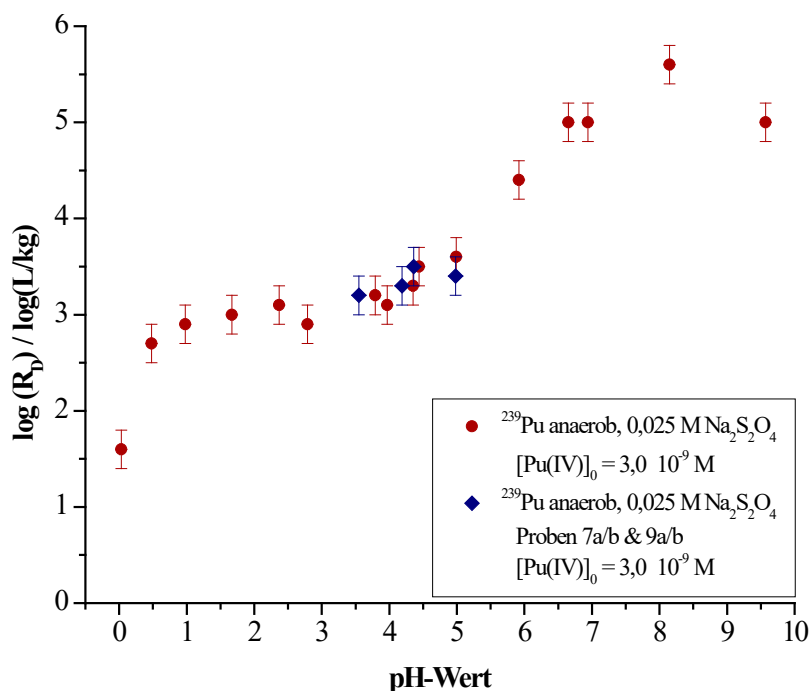


Abbildung 50 – Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert ($[\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9}$ M).

Abbildung 50 zeigt eine grafische Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert. Der Verlauf beschreibt zwei Stufen mit einem Zwischenplateau im Bereich von pH 2,5 bis 4,5. Im Vergleich zur pH-Reihe ohne Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (siehe Kapitel 3.3.4) liegt der Verteilungskoeffizient zwischen pH 1 und 2 mit Zusatz des Reduktionsmittels niedriger und im pH-Bereich zwischen 2 und 6 etwas höher. Somit ist im Verlauf des Verteilungskoeffizienten der pH-Reihe mit Zusatz des Reduktionsmittels keine signifikante Verringerung des Verteilungskoeffizienten mit steigendem pH-Wert zu beobachten. Dies beschreibt den größten Unterschied zur pH-Reihe ohne $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Im Vergleich zum Verlauf des redoxstabilen Th(IV) (siehe Kapitel 3.3.2) ist jedoch der R_d -Wert im Bereich zwischen pH 1 und 6 erheblich niedriger, wodurch vermutet werden kann, dass trotz des Zusatzes von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ kein reines vierwertiges Plutonium in der Überstandslösung vorliegt. Über pH 6,5 erreicht der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten Werte über 5, was einer Sorption von über 99% des Plutoniums entspricht und im Einklang mit der pH-Reihe ohne Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und der pH-Reihe zur Sorption von Th(IV) an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen steht.

Abschließend ist festzuhalten, dass sowohl das Redoxpotential als auch die Sorption mit dem Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ einen anderen Verlauf nehmen als ohne diesen Zusatz. Jedoch müssen

weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um diesen Effekt im Detail zu verstehen. So ist beispielsweise eine Untersuchung zur Stabilität von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösungen bei niedrigen pH-Werten und gegebenenfalls eine Anpassung der Konzentration des Reduktionsmittels von Interesse. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Vorkonditionierung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ anstelle der zeitgleichen Zugabe mit der ^{239}Pu -Stammlösung. Dies könnte eine Veränderung des pH-Werts bei der Zugabe der 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung umgehen. Auch die Wahl eines anderen Reduktionsmittels, beispielsweise Hydroxylaminhydrochlorid, stellt eine mögliche Variation des Experiments dar. Nicht zuletzt scheint die Einstellung des Redoxpotentials der Lösung über den elektrochemischen Weg die eleganteste Lösung darzustellen, um eine Beeinflussung der Sorption von Plutonium durch seine Oxidationsstufe zu untersuchen.

3.3.9 Probenherstellung der Feststoffprobe für die Messzeit 2017 an der CAT-ACT-Beamline des KARA

In diesem Kapitel wird die Herstellung der Feststoffprobe zur Ermittlung der Oxidationsstufe des sorbierten Plutoniums mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie in der Messzeit 2017 an der CAT-ACT-Beamline erläutert. Um die Untersuchung der erhaltenen Feststoffprobe anhand der röntgenspektroskopischen Methoden zu ermöglichen, musste eine hinreichend hohe initiale ^{239}Pu -Konzentration im Bereich von 10^{-5} mol/L gewählt werden. Hierbei ist festzuhalten, dass bei Gleichgewichtskonzentrationen im Bereich von 10^{-7} mol/L eine Übersättigung der Lösungen bezüglich PuO_2 vorliegen kann. Eine Übersicht der experimentellen Parameter der Sorptionsproben für die Messzeit 2017 ist in Tabelle 51 gezeigt.

Tabelle 51 – Experimentelle Bedingungen der Probenherstellung für die Messzeit 2017 (CAT-ACT-Beamline).

Parameter	Bedingung
$[^{239}\text{Pu}]_0$	$2,4 \cdot 10^{-5}$ M
Initiale Oxidationsstufe ^{239}Pu	+IV
Hintergrundelektrolyt	0,1 M NaClO_4
pH-Wert	4
Festphase	Kaolinit [KGa-1b], 4 g/L
Atmosphäre	Argon
Temperatur	22 – 25 °C
Vorkonditionierung	7 Tage
Kontaktzeit	4 Tage
Analysemethode	Redoxpotential, LSC, LLE, CE-ICP-MS

3.3.9.1 Durchführung

Herstellung der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 6

Es wurde eine neue ^{239}Pu -Lösung aus dem Isotopenmagazin des Forschungsreaktors TRIGA Mainz bezogen, eingedampft und anschließend in 5 mL 10 M Salzsäure aufgenommen. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte in 2,5 mL Portionen analog zu Kapitel 3.3.4. Auch die Elektrolyse von Pu(VI) über Pu(III) zu Pu(IV) fand analog zu der in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Vorgehensweise statt. Die UV-Vis-Spektren der erhaltenen Lösungen weisen jeweils reine Oxidationsstufen des Plutoniums aus und sind in Abbildung 118 im Anhang gezeigt.

Die Aktivität der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 6 wurde mittels γ -Spektroskopie, bei der 0,2 mL der Stammlösung vermessen wurden, bestimmt. Anhand von Gleichung (29) und (30) wurde die ^{239}Pu -Konzentration berechnet, wobei der Fehler der 200 μL Eppendorf Pipette von 1,2 μL als Volumenfehler ΔV_{Probe} angenommen wurde. In Tabelle 52 sind die Kenndaten der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 6 aufgeführt.

Tabelle 52 – Kenndaten der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 6.

$A_{\text{Probe}} / \text{Bq}$	$V_{\text{Probe}} / \text{L}$	$c_{^{239}\text{Pu}} / \text{mol/L}$
$(4,346 \pm 0,452) \cdot 10^4$	$(2,000 \pm 0,012) \cdot 10^{-4}$	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$

Herstellung der Proben

Die Herstellung der Proben erfolgte analog zur Durchführung der pH-Reihe in Kapitel 3.3.4. Es wurden zwei gleiche Proben in einem Doppelansatz hergestellt (10a und 10b). Die Vorconditionierung und pH-Wert Einstellung vor der Zugabe der Aktivität erstreckte sich über einen Zeitraum von sieben Tagen. Es folgte die Zugabe von 475 μL $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 6 sowie der gleichen Menge an 1 M Natronlauge. In Tabelle 122 im Anhang sind die Einwaagen an Kaolinit, die Volumina der Proben und die resultierende ^{239}Pu -Konzentration aufgeführt. Nach zweifacher Nachstellung des pH-Werts wurde mit 0,1 M NaClO_4 -Lösung auf 8 mL aufgefüllt und vier Tage im Überkoprotator kontaktiert. Anschließend wurde der Feststoff mittels Zentrifugation und Ultrazentrifugation abgetrennt und die gesamte Überstandslösung in der Handschuhbox entnommen. Hierbei wurden 2 mL der Überstandslösung für die spätere Messung der pH- und E_{h} -Werte und weitere 3 mL für die Aktivitätsmessung mittels LSC, die Flüssig-Flüssig-Extraktion und die CE-ICP-MS-Messung aufbewahrt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde drei Tage unter Ar-Atmosphäre getrocknet.

Montage des Messpräparats

Zur Montage des Messpräparats wurde zunächst das innere Kompartiment des Probenhalters vorbereitet, indem die 8 μm dicke Kaptonfolie (Advent Research Materials Ltd, Oxford, England) mittels Klebeband auf dem Metallring fixiert wurde und ein Klebebandring mit Aussparung für die Probe sowie Schutzfolie und Lasche zum Ablösen auf dem Probenhalter angebracht wurden. Aufnahmen der Bestandteile des Probenhalters und des zusammengesetzten inneren sowie äußeren Kompartiments sind in Abbildung 51 zu sehen. Eine Sprengzeichnung des Probenhalters wurde von XXXXXXXXXX (Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)) zur Verfügung gestellt und ist im Anhang in

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Abbildung 119 zeigt. Anschließend wurden die vormontierten Elemente des inneren Kompartiments in die Handschuhbox überführt.

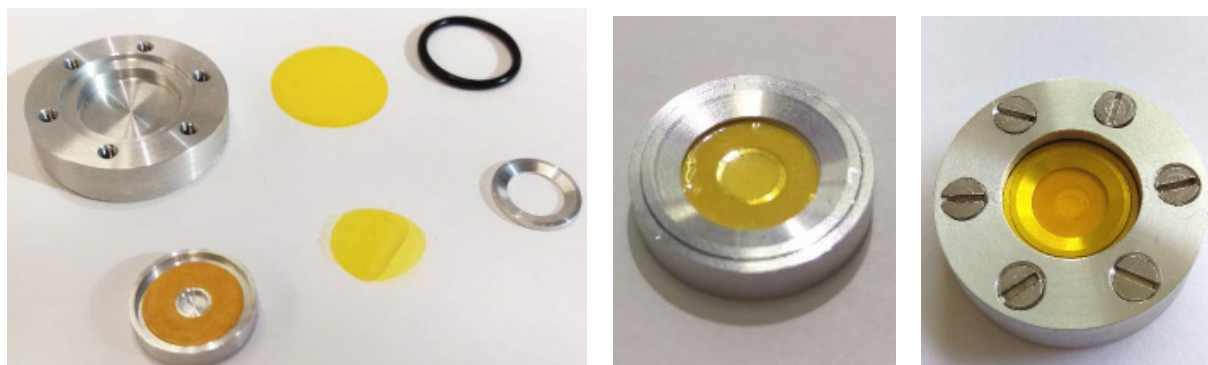


Abbildung 51 – Probenhalter für die Messung von Feststoffproben an der CAT-ACT-Beamline des KARA. Diverse Einzelteile der beiden Kompartimente (links), zusammengesetztes inneres Kompartiment (mittig) und vollständig zusammengesetzter Probenhalter (rechts).

Zur Herstellung des Messpräparats wurde aufgrund der zur Befüllung des Probenhalters benötigten geringen Feststoffmenge nur Probe JoGuPu17-10b des Doppelansatzes verwendet. Diese Probe wurde gewählt, da der niedrigere Sorptionswert (siehe Kapitel 3.3.9.2) näher an den Werten der pH-Reihe liegt. Der getrocknete Feststoff der Probe wurde unter Ar-Atmosphäre gemörsert und möglichst kompakt in die Vertiefung des Probentellers gefüllt. Nach dem Abziehen der Schutzfolie wurde der Metallring auf den Probenteller gesetzt und die Probe somit verschlossen. Mittels Differenzwägung zum unbefüllten Probenhalter wurde eine Beladung des Probenhalters mit 8,2 mg Probe festgestellt, deren ^{239}Pu -Gehalt 1324 ppm betrug. Die Montage des äußeren Kompartiments erfolgte in einer zweiten Handschuhbox, um eine mögliche äußere Kontamination des Probenhalters zu vermeiden. Nach der Freimessung durch den Strahlenschutz wurde das Messpräparat mit der Bezeichnung JoGuPu17-10 in einem Transportbehälter unter Ar-Atmosphäre (Druck 0,01 bar; Anaerobic jars, Schuett-biotec GmbH, Göttingen, Deutschland) gelagert und transportiert.

3.3.9.2 Ergebnisse und Diskussion

pH- und E_h -Werte

In Tabelle 53 sind die gemessenen pH- und E_h -Werte gegenübergestellt, wobei die E_h -Werte gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) korrigiert wurden. Eine grafische Auftragung ist in Abbildung 52 in einem Pourbaix-Diagramm unter Berücksichtigung der möglichen Festphasen gezeigt. Der Berechnung des Pourbaix-Diagramms wurde eine Pu-Konzentration

von $1,2 \cdot 10^{-6}$ mol/L zugrunde gelegt. Diese entspricht der Gleichgewichtskonzentration der Probe mit initialen $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L ^{239}Pu bei einem $\log(R_D)$ -Wert von 3,7 log(L/kg) (siehe folgende Seite). Es ist zu erkennen, dass bei diesen hohen, für die röntgenspektroskopischen Untersuchungen jedoch benötigten ^{239}Pu -Konzentrationen die Werte für das Redoxpotential der Proben knapp im Bereich der Festphase liegen. Das Redoxpotential der Probe JoGuPu17-10b liegt nahezu auf der Grenzlinie zwischen Pu^{3+} und der Festphase, sodass dies einen weiteren Grund darstellt diese Probe zur Herstellung des Messpräparats zu bevorzugen.

Tabelle 53 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben JoGuPu17-10a/b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline). Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.

Probe	pH-Wert	E_h -Wert (SHE) / mV
JoGuPu17-10a	4,44	480
JoGuPu17-10b	4,03	432

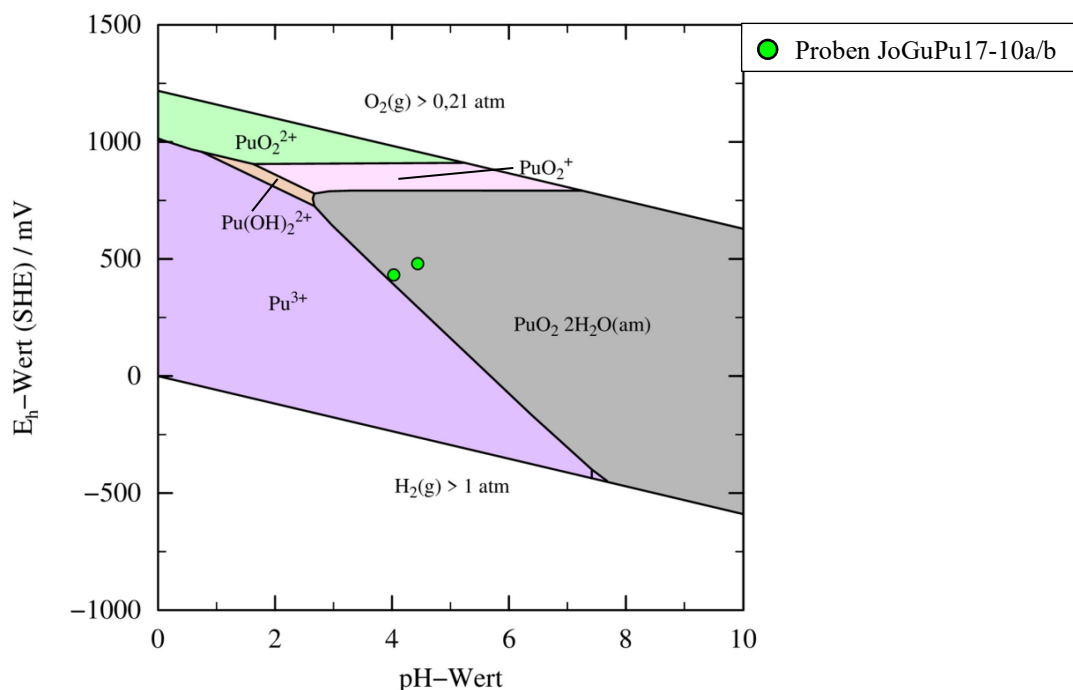


Abbildung 52 – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_{\text{GGW}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ M) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser unter Berücksichtigung der möglichen Festphasen, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messdaten des Redoxpotentials der Proben JoGuPu17-10a/b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline in grün).

Sorption

Die zur Berechnung der prozentualen Sorption (Gleichungen (38)) und ihres Fehlers (Gleichung (39)) genutzten ^{239}Pu -Konzentrationen der Überstandslösungen sind in Tabelle 123, die initiale ^{239}Pu -Konzentration in Tabelle 122 jeweils im Anhang aufgeführt. Erstere ergeben sich aus den Aktivitäten der Überstandslösungen anhand der Gleichungen (29) und (30), welche wiederum aus den mittels LSC gemessenen Nettozählraten über Gleichung (15) und (16) berechnet wurden. Die erhaltenen Sorptionswerte sind in Tabelle 54 aufgeführt, eine grafische Auftragung der Sorption der Proben dieses Experiments ist der Sorption der in Kapitel 3.3.4 durchgeführten pH-Reihe in Abbildung 53 gegenübergestellt.

Tabelle 54 – Prozentuale Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit der Proben JoGuPu17-10a/b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline).

Probe	pH-Wert	$S_{239\text{Pu}} / \%$	$\Delta S_{239\text{Pu}} / \%$
JoGuPu17-10a	4,44	98,0	0,3
JoGuPu17-10b	4,03	95,0	0,6

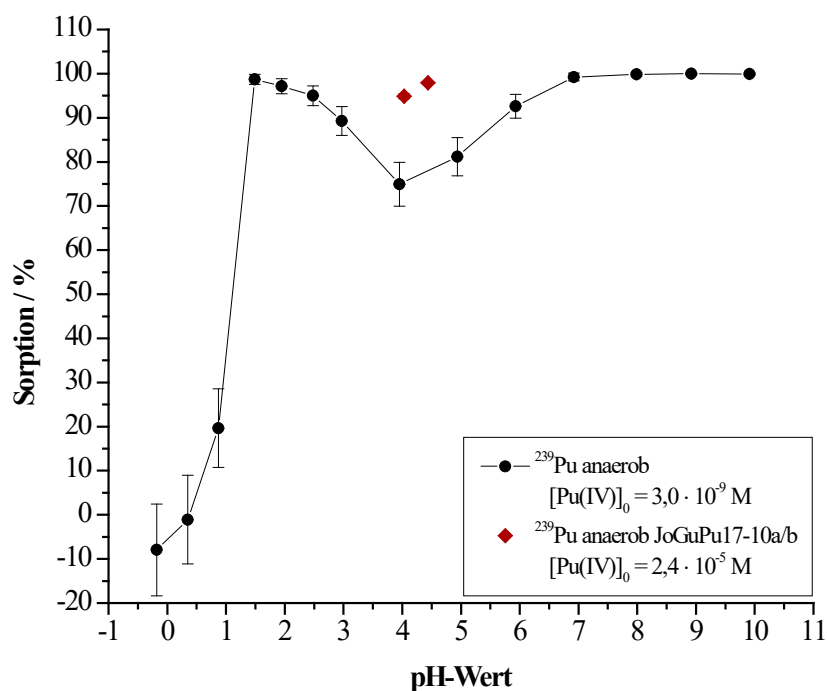


Abbildung 53 – Prozentuale Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit für die Proben der Messzeit 2017 (CAT-ACT-Beamline) im Vergleich zur pH-Reihe des Kapitels 3.3.4 (schwarz: pH-Reihe $[^{239}\text{Pu}(\text{IV})]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; rot: Proben JoGuPu17-10a/b $[^{239}\text{Pu}(\text{IV})]_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Für die Proben JoGuPu17-10a/b ist eine Sorption über 90% zu beobachten, was sich mit den Proben des Experiments in Kapitel 3.3.5 deckt. Beide Experimente zeigen nicht die verringerte Sorption von 75%, die für Probe 8 der pH-Reihe mit geringerer ^{239}Pu -Konzentration beobachtet wurde (vergleiche Abbildung 53). Diese, im Vergleich zur pH-Reihe erhöhte Sorption kann analog zu Kapitel 3.3.5 durch Ausfällung oder ausbleibende Reduktion beziehungsweise Oxidation des initial eingesetzten vierwertigen Plutoniums hervorgerufen worden sein. Aus der hohen Sorption oder teilweisen Ausfällung ergibt sich eine Beladung des Sorbens mit ^{239}Pu , die über den für die röntgenspektroskopischen Untersuchungen benötigten 1000 ppm liegt.

Verteilungskoeffizient

Die Berechnungen des Verteilungskoeffizienten und seines Fehlers erfolgten anhand der Gleichungen (40) und (41). Analog zur Sorption wurden hierfür die in Tabelle 123 im Anhang aufgeführten ^{239}Pu -Konzentrationen der Überstandslösungen und die initiale ^{239}Pu -Konzentration der Proben (siehe Tabelle 122 im Anhang) verwendet. Als Fehlers des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten wurden analog zu Kapitel 3.3.1 $\pm 0,20 \log(\text{L/kg})$ angenommen. In Tabelle 122 im Anhang sind zudem das Gesamtvolumen der Proben, die eingewogene Masse an Kaolinit und die zugehörigen Fehler aufgeführt. Die berechneten Werte des Verteilungskoeffizienten, sein Logarithmus sowie die entsprechenden Fehler sind in Tabelle 55 gezeigt. Sie liegen mit $\log(R_D)$ -Werten von 3,7 sowie 4,1 $\log(\text{L/kg})$ ebenfalls über den Werten der pH-Reihe für diesen pH-Wert (vergleiche Kapitel 3.3.4 Probe 8), jedoch im Bereich der Werte für die Proben in Kapitel 3.3.5.

Tabelle 55 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben JoGuPu17-10a/b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline).

Probe	pH-Wert	$R_D / \text{L/kg}$	$\Delta R_D / \text{L/kg}$	$\log(R_D) / \log(\text{L/kg})$	$\Delta \log(R_D) / \log(\text{L/kg})$
JoGuPu17-10a	4,44	11995,4	1314,6	4,1	0,2
JoGuPu17-10b	4,03	4720,5	532,1	3,7	0,2

Flüssig-Flüssig-Extraktion

Anhand der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Vorgehensweise wurde zur Bestimmung der Oxidationsstufenverteilung des Plutoniums in der Überstandslösung eine Flüssig-Flüssig-Extraktion der Probe JoGuPu17-10b durchgeführt, allerdings erfolgte diese Extraktion zwei Monate nach Abtrennung der Überstandslösung von der Festphase. Die über die in Tabelle 4 beschriebenen

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Beziehungen berechneten Aktivitäten der Oxidationsstufen in der Probe sind in Tabelle 56, die Aktivitäten der einzelnen Extraktionsphasen in Tabelle 124 im Anhang aufgeführt. Zudem sind in Tabelle 56 die durch Addition der wässrigen und organischen Phase erhaltenen Aktivitäten der vier Extraktionsvarianten sowie die Gesamtaktivität der Probe gegenübergestellt.

Es ist zu erkennen, dass Pu(IV) und Pu(V) die dominanten Oxidationsstufen in der Überstandslösung der Probe darstellen. Des Weiteren liegt noch Pu(VI) in signifikanten Mengen vor. Die negative Aktivität von Pu(III) lässt auf eine Aktivität von null und somit die Abwesenheit von Pu(III) in der Probe schließen. Im Vergleich hierzu liegt in den analog hergestellten Proben in Kapitel 3.3.5 nahezu ausschließlich Pu(V) vor. Es kann vermutet werden, dass durch die lange Standzeit der Überstandslösung ein Teil des vorhandenen Pu(V) zu Pu(IV) und Pu(VI) disproportionierte (vergleiche Gleichung (12)). Die Anwesenheit von Pu(V) bestätigt die von Banik et al. durchgeführte Flüssig-Flüssig-Extraktion [44].

Tabelle 56 – Anhand der Daten der Flüssig-Flüssig-Extraktion berechnete Aktivitäten der Pu-Oxidationsstufen der Probe JoGuPu17-10b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline).

JoGuPu17-10b	
$A_{Pu(III)} / \text{Bq}$	$-0,6 \pm 0,6$
$A_{Pu(IV)} / \text{Bq}$	$4,3 \pm 0,3$
$A_{Pu(V)}^* / \text{Bq}$	$5,0 \pm 1,9$
$A_{Pu(VI)} / \text{Bq}$	$1,6 \pm 0,6$
$A_{Pu(P)} / \text{Bq}$	$0,6 \pm 0,1$
$A_{\text{Extraktion H}} / \text{Bq}$	$10,7 \pm 0,6$
$A_{\text{Extraktion P}} / \text{Bq}$	$10,5 \pm 0,6$
$A_{\text{Extraktion HK}} / \text{Bq}$	$11,2 \pm 0,5$
$A_{\text{Extraktion PK}} / \text{Bq}$	$11,0 \pm 0,6$
$A_{\text{Gesamtprobe}}^\dagger / \text{Bq}$	$108,1 \pm 1,3$

* Mittelwert der Aktivität der vier in Tabelle 4 gezeigten Berechnungsvarianten für Pu(V) sowie größter Fehler der Aktivität der vier Berechnungsvarianten.

† Aufgrund der Verdünnung der Probe im Verlauf der Extraktion ist die Aktivität der Gesamtprobe im Vergleich zur Aktivität der Extraktionsvarianten um eine Größenordnung erhöht. Die Nettozählrate der LSC-Messung ist in Tabelle 124 im Anhang aufgeführt.

Die Gesamtaktivitäten der Extraktionsvarianten zeigen im Vergleich mit der Aktivität der Gesamtprobe unter Berücksichtigung der Verdünnung für alle vier Varianten eine gute Übereinstimmung. Die anhand der experimentellen Daten der Flüssig-Flüssig-Extraktion analog zu Kapitel 3.3.7 durchgeführte Berechnung des E_h -Werts ergibt einen Wert von 663 mV, der eine gute Übereinstimmung zur Berechnung von Marsac et al. (686 mV) [10] aufweist.

CE-ICP-MS-Messung

Eine weitere Analysemöglichkeit der Pu-Oxidationsstufen in der Überstandslösung wurde in Form einer CE-ICP-MS-Messungen genutzt allerdings erfolgte die Messung drei Monate nach Abtrennung der Überstandslösung von der Festphase. Hierfür wurden 200 μL Probe mit 1 μL 2-Brompropan als EOF-Marker versetzt und auf die Kapillare der CE gegeben. Die erhaltenen Retentionszeiten und die anhand von Gleichung (42) und (43) berechneten effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} sind in Tabelle 57 gezeigt. Das resultierende Elektroferrogramm der Probe ist in Abbildung 54 dargestellt.

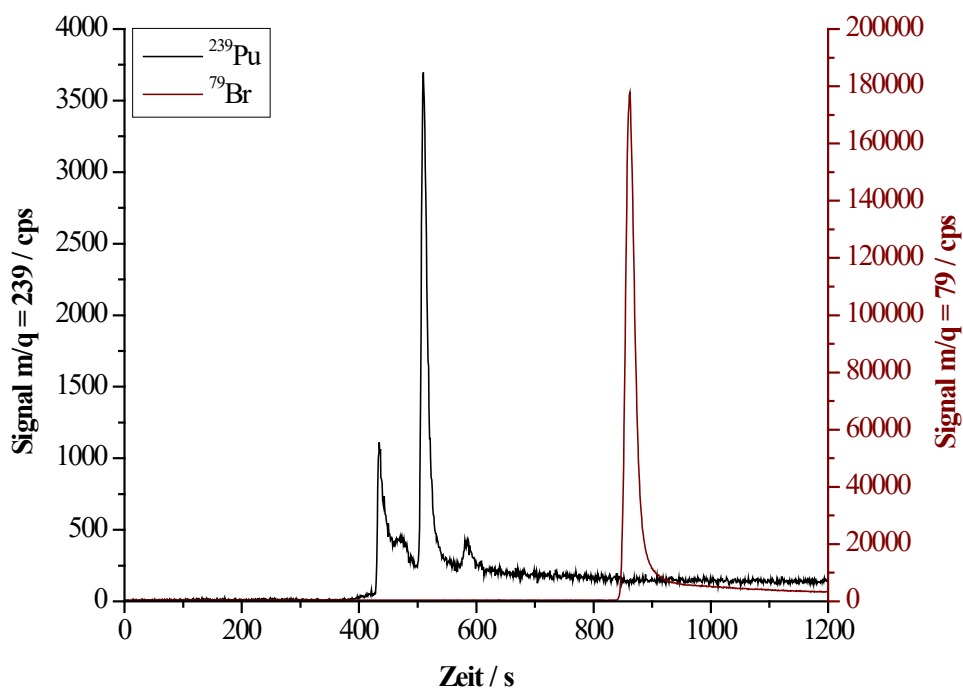


Abbildung 54 – Elektroferrogramm der Probe JoGuPu17-10b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline, ^{239}Pu (schwarz) und ^{79}Br (rot)).

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 57 – Retentionszeiten, effektive elektrophoretische Mobilitäten und Peakflächen der Signale der CE-ICP-MS-Messung der Probe JoGuPu17-10b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline). Hintergrundelektrolyt: 0,1 M NaClO₄-Lösung, Fehler der Retentionszeit: ±5 s.

Signal	$t_{Retention, Probe} / s$	$t_{Retention, EOF} / s$	$\mu_{eff} / (10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	S_{Peak}
1	435	864	$2,64 \pm 0,07$	11981 ± 110
2	509	864	$1,87 \pm 0,05$	43285 ± 208
3	586	864	$1,27 \pm 0,04$	3188 ± 57

Die Messung zeigt für ²³⁹Pu drei Signale mit unterschiedlichen Retentionszeiten. Die Berechnung des Quotienten der verschiedenen effektiven Ladungen (vergleiche Tabelle 29) mit den experimentell bestimmten effektiven elektrophoretischen Mobilitäten dieser drei Signale anhand von Gleichung (45) ergibt die in Tabelle 58 aufgeführten Werte. Es ist zu erkennen, dass für Signal 1 vierwertiges und für Signal 2 fünfwertiges Plutonium die besten Übereinstimmung zu einem Quotienten von 0,50 aufweist. Signal 3 lässt sich keiner Pu-Oxidationsstufe zuordnen. Zur quantitativen Analyse der mittels CE-ICP-MS erhaltenen Spezies können in erster Näherung die Peakflächen der Signale miteinander verglichen werden. Hierbei ist Pu(V) mit 74% der Hauptbestandteil der Probe, während Pu(IV) zu 21% und das nicht zuordenbare Signal zu 5% vorliegen. Somit weist die CE-ICP-MS in Übereinstimmung mit der Flüssig-Flüssig-Extraktion Pu(V) gefolgt von Pu(IV) als Hauptbestandteile der Probe auf. Jedoch zeigt die Flüssig-Flüssig-Extraktion eine nahezu gleichmäßige Verteilung der beiden Hauptbestandteile.

Tabelle 58 – Quotient aus effektiver Ladung und den experimentell bestimmten effektiven elektrophoretischen Mobilitäten der Probe JoGuPu17-10b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline).

Pu-Oxidationsstufe	$Q_{Signal 1}$	$Q_{Signal 2}$	$Q_{Signal 3}$
Pu(III) _(aq)	1,14	1,60	2,36
Pu(IV) _(aq)	0,45	0,64	0,94
Pu(V) _(aq)	0,38	0,53	0,79
Pu(VI) _(aq)	0,75	1,06	1,57

Hinsichtlich der Verteilung der Oxidationsstufen und des Ursprungs der geringeren Sorption von Plutonium an Kaolinit bei pH 4 weisen Flüssig-Flüssig-Extraktion, CE-ICP-MS-Messung und der berechnete E_h-Wert auf eine Oxidation des initialen Pu(IV) zu Pu(V) hin, während der

gemessene E_h -Wert eine Reduktion zu Pu(III) nahelegt. Das Ziel der Herstellung eines Messpräparats für die Untersuchung des Oxidationszustands des sorbierten Plutoniums konnte erreicht werden, die röntgenspektroskopische Untersuchung ist im Kapitel 3.4 gezeigt.

3.3.10 Probenherstellung der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 an der CAT-ACT- und der INE-Beamline des KARA

Dieses Kapitel beschreibt die Herstellung der Feststoffproben zur Ermittlung der Oxidationsstufe und der chemischen Umgebung des sorbierten Plutoniums mittels Röntgenspektroskopie in den Messzeiten 2019 an der CAT-ACT- & INE-Beamline. Hierbei wurde initial drei- sowie vierwertiges Plutonium genutzt und analog zu Kapitel 3.3.9 eine ^{239}Pu -Anfangskonzentration im Bereich von 10^{-5} mol/L gewählt, um die Untersuchung anhand der röntgenspektroskopischen Methoden zu ermöglichen. Es wurden neue Proben hergestellt, um einerseits eine Probe mit initial dreiwertigem Plutonium zu vermessen und andererseits, aufgrund der nicht sonderlich beständigen Oxidationsstufe des Plutoniums, ein zusätzliches und frisches Präparat mit initialem vierwertigem Plutonium zu untersuchen, das zudem den gleichen zeitlichen Abstand zur Messung wie die Probe mit dreiwertigem Plutonium besitzt und somit besser verglichen werden kann. Auch in diesem Fall ist eine Übersättigung der Lösungen bezüglich PuO_2 bei einer Gleichgewichtskonzentration im Bereich von 10^{-7} mol/L möglich. Eine Übersicht der experimentellen Parameter der Sorptionsproben für die Feststoffproben der Messzeiten 2019 ist in Tabelle 59 gezeigt.

Tabelle 59 – Experimentelle Bedingungen der Probenherstellung für die Feststoffproben der Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline).

Parameter	Bedingung
$[^{239}\text{Pu}]_0$	$2,2 \cdot 10^{-5}$ M
Initiale Oxidationsstufe ^{239}Pu	+III & +IV
Hintergrundelektrolyt	0,1 M NaClO_4
pH-Wert	4
Festphase	Kaolinit [KGa-1b], 4 g/L
Atmosphäre	Argon
Temperatur	22 – 25 °C
Vorkonditionierung	12 Tage
Kontaktzeit	4 Tage
Analysemethode	Redoxpotential, LSC, LLE, CE-ICP-MS

3.3.10.1 Durchführung

Herstellung der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Stammlösung 1 und der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 7

Die für die Herstellung der Proben genutzten Stammlösungen sind verdünnte Aliquote der für die Vorversuche der Probenherstellung der Flüssigproben hergestellten $^{239}\text{Pu(III)}$ - und

$^{239}\text{Pu(IV)}$ -Lösungen. Die Aufreinigung und Elektrolyse dieser Lösungen sind in Kapitel 3.3.11 beschrieben. In Abbildung 120 im Anhang sind die UV-Vis-Spektren der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Stammlösung 1 und der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 7 gegenübergestellt.

Die Aktivität der zur Probenherstellung genutzten Stammlösungen wurde mittels LSC-Messung bestimmt. Hierbei wurden jeweils 10 μL der Stammlösungen mit 10 mL Ultima Gold XR Cocktail versetzt. Mittels Gleichung (15) und (16) wurde aus der Nettozählrate der LSC-Messung die Aktivität berechnet, aus welcher wiederum die ^{239}Pu -Konzentration anhand von Gleichung (29) und (30) erhalten wurde. Es wurde der Fehler der 10 μL Eppendorf Pipette von 0,06 μL als Volumenfehler ΔV_{Probe} angenommen. In Tabelle 60 sind die Kenndaten der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Stammlösung 1 und der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 7 aufgeführt.

Tabelle 60 – Kenndaten der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Stammlösung 1 und der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 7.

Nettozählrate / cpm	$A_{\text{Probe}} / \text{Bq}$	$V_{\text{Probe}} / \text{L}$	$c_{^{239}\text{Pu}} / \text{mol/L}$
$^{239}\text{Pu(III)}$-Stammlösung 1			
642469 ± 802	$(1,0708 \pm 0,0013) \cdot 10^4$	$(1,000 \pm 0,006) \cdot 10^{-5}$	$(1,95 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$
$^{239}\text{Pu(IV)}$-Stammlösung 7			
641105 ± 801	$(1,0685 \pm 0,0013) \cdot 10^4$	$(1,000 \pm 0,006) \cdot 10^{-5}$	$(1,94 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$

Herstellung der Proben

Die Herstellung der Proben erfolgte analog zur Probenherstellung der Proben JoGuPu17-10a/b in Kapitel 3.3.9. Es wurden vier Proben, je zwei in einem Doppelansatz hergestellt, wobei die Proben JoGuPu19-05a/b initiales Pu(III) und die Proben JoGuPu19-06a/b initiales Pu(IV) enthielten. Nach einer zwölf-tägigen Vorkonditionierung und pH-Wert Einstellung erfolgte zunächst die Zugabe von 92 μL $^{239}\text{Pu(III)}$ -Stammlösung 1 zu den Proben JoGuPu19-05a/b sowie 92 μL $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 7 zu den Proben JoGuPu19-06a/b und anschließend die Zugabe der gleichen Menge an 1 M Natronlauge zu jeder der Proben. In Tabelle 125 im Anhang sind die Einwaagen an Kaolinit, die Volumen der Proben und die resultierenden ^{239}Pu -Konzentrationen aufgeführt. Nach zweifachem Nachstellen des pH-Werts wurden die Proben mit 0,1 M NaClO_4 -Lösung auf 8 mL aufgefüllt und vier Tage im Überkoprotator kontaktiert. Im Anschluss an die Zentrifugation und Ultrazentrifugation wurde die gesamte Überstandslösung in der Handschuhbox entnommen, wobei 3 mL der Überstandslösung für die

spätere Messung der pH- und E_h -Werte sowie die LSC-Messung aufbewahrt wurden. Der zurückgebliebene Feststoff wurde drei Tage unter Ar-Atmosphäre getrocknet.

Montage der Messpräparate

Die Probenmontage für die Messung an der CAT-ACT-Beamline erfolgte analog zur Messzeit 2017 (vergleiche Kapitel 3.3.9). Hierbei wurde der Feststoff der Proben JoGuPu19-05b und JoGuPu19-06a jeweils getrennt gemörsert und möglichst kompakt in die Vertiefung des jeweiligen Probenhalters gefüllt. Mittels Differenzwägung zu den unbefüllten Probenhaltern wurde eine Beladung der Probenhalter mit 6,8 mg mit einem ^{239}Pu -Gehalt von 1092 ppm für die Probe JoGuPu19-05b und mit 13,0 mg mit einem ^{239}Pu -Gehalt von 1300 ppm für die Probe JoGuPu19-06a festgestellt. Die fertigen Messpräparate (JoGuPu19-05 und JoGuPu19-06) wurden nach der Freimessung durch den Strahlenschutz in einem Transportbehälter unter Ar-Atmosphäre (Druck 0,01 bar; Anaerobic jars, Schuett-biotec GmbH, Göttingen, Deutschland) gelagert und transportiert.

Aufgrund dessen, dass die Messung der Zr-Referenz an der INE-Beamline in Transmission zur Probe erfolgt, mussten weitere Messpräparate für die EXAFS-Untersuchungen angefertigt werden. Hierfür wurden die in Abbildung 55 dargestellten Probenhalter aus Plexiglas anstelle der aus Aluminium gefertigten Probenhalter der CAT-ACT-Beamline verwendet und mit Kaptonklebeband (70 μm , Koch + Schröder GmbH, Neuss, Deutschland) verschlossen. Die neuen Messpräparate wurden fortlaufend benannt, wodurch Messpräparat JoGuPu19-07 aus dem Feststoff der Probe JoGuPu19-05b und Messpräparat JoGuPu19-08 aus dem Feststoff der Probe JoGuPu19-06a entstand. Das Befüllen mit den gemörserten Feststoffen und das Verschließen des Plexiglasprobenhalters mit dem Kaptonklebeband erfolgte unter Ar-Atmosphäre in der Handschuhbox. Es wurde eine Beladung der Probenhalter mit 5,4 mg mit einem ^{239}Pu -Gehalt von 1092 ppm für die Probe JoGuPu19-07 und mit 3,3 mg mit einem ^{239}Pu -Gehalt von 1300 ppm für die Probe JoGuPu19-08 mittels Differenzwägung zu den unbefüllten Probenhaltern ermittelt. Anschließend wurden die Probenhalter unter Einschluss von möglichst geringen Mengen Luft in eine Plastikfolie eingeschweißt, die das zweite Kompartiment darstellt. Nach der Freimessung durch den Strahlenschutz wurden die Präparate in einem Transportbehälter unter Ar-Atmosphäre (Druck 0,01 bar; Anaerobic jars, Schuett-biotec GmbH, Göttingen, Deutschland) gelagert und transportiert.

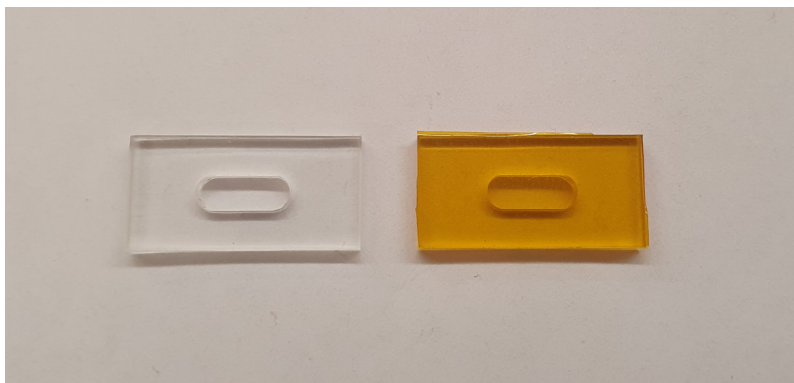


Abbildung 55 – Probenhalter für die Messung von Feststoffproben an der INE-Beamline des KARA. Ohne Kaptonklebeband (links) und mit Kaptonklebeband (rechts).

3.3.10.2 Ergebnisse und Diskussion

pH- und E_h -Werte

Die innerhalb der folgenden drei Tage nach der Abtrennung gemessenen pH- und E_h -Werte, letztere korrigiert gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE), sind einander in Tabelle 61 gegenübergestellt. Grafisch sind die erhaltenen Daten in Abbildung 56 in einem Pourbaix-Diagramm unter Berücksichtigung der möglichen Festphasen aufgetragen. Die der Berechnung des Pourbaix-Diagramms zugrunde gelegte Pu-Konzentration von $4,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L entspricht der Gleichgewichtskonzentration der Probe JoGuPu19-05b mit initialen $2,2 \cdot 10^{-5}$ mol/L ^{239}Pu bei einer Sorption von 82,3% (siehe folgende Seiten). Aufgrund dieser hohen, für die röntgenspektroskopischen Untersuchungen benötigten ^{239}Pu -Konzentrationen liegen die Werte für das Redoxpotential der Proben im Bereich der Festphase, sodass eine Ausfällung von PuO_2 in Betracht zu ziehen ist.

Die Redoxpotentiale der beiden Proben stimmen im Rahmen der Fehler gut überein, wodurch kein Einfluss des initialen Oxidationszustands des ^{239}Pu auf das Redoxpotential in der Überstandslösung beobachtet werden kann. Die Werte decken sich ebenfalls mit den Daten die für die Proben JoGuPu17-10a/b der Messzeit 2017 erhalten wurden.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 61 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline). Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.

Probe	pH-Wert	E_h -Wert (SHE) / mV
JoGuPu19-05a	4,11	460
JoGuPu19-05b	4,12	452
JoGuPu19-06a	4,03	522
JoGuPu19-06b	4,08	536
Blindprobe 05	0,39	715
Blindprobe 06	0,36	678

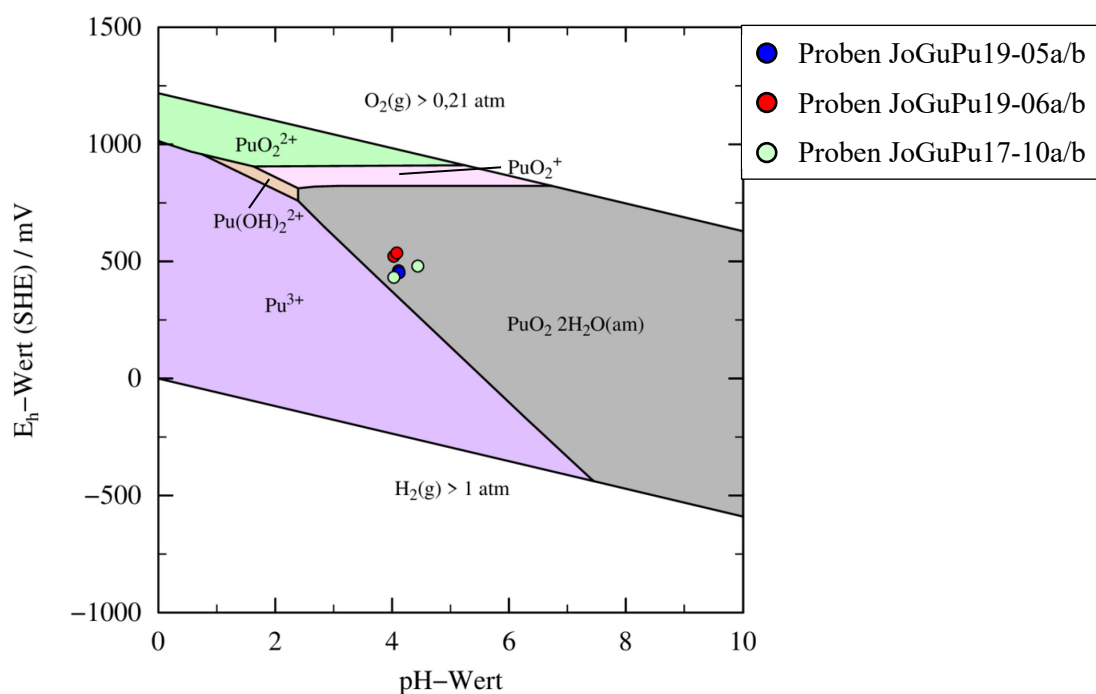


Abbildung 56 – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_{\text{GGW}} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser unter Berücksichtigung der möglichen Festphasen, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messdaten des Redoxpotentials der Proben JoGuPu19-05a/b (blau), JoGuPu19-06a/b (rot) und JoGuPu17-10a/b (hellgrün).

Sorption

Die prozentuale Sorption und ihr Fehler wurden anhand der Gleichungen (25) und (26) berechnet. In Tabelle 126 im Anhang sind die zur Berechnung verwendeten Aktivitäten der Überstandslösungen der Proben und ihrer entsprechenden Blindproben angegeben. Die resultierenden Sorptionswerte sind in Tabelle 62 aufgeführt. Eine grafische Auftragung der

Sorption der Proben JoGuPu19-05a/b und JoGuPu19-06a/b ist im Vergleich zur Sorption der in Kapitel 3.3.4 durchgeführten pH-Reihe in Abbildung 57 gezeigt.

Tabelle 62 – Prozentuale Sorption von ^{239}Pu an Kaolinit der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 (CAT- ACT- & INE-Beamline).

Probe	pH-Wert	$S_{239\text{Pu}} / \%$	$\Delta S_{239\text{Pu}} / \%$
JoGuPu19-05a	4,11	75,3	0,6
JoGuPu19-05b	4,12	82,4	0,5
JoGuPu19-06a	4,03	96,6	0,2
JoGuPu19-06b	4,08	91,1	0,4

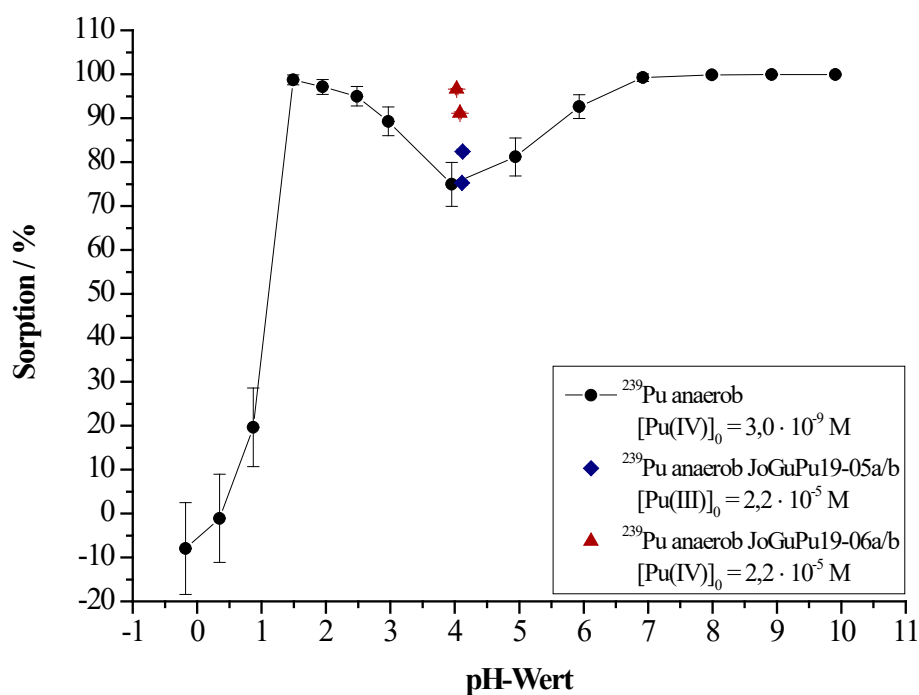


Abbildung 57 – Prozentuale Sorption von ^{239}Pu an Kaolinit für die Feststoffproben der Messzeiten 2019 (CAT- ACT- & INE-Beamline) im Vergleich zur pH-Reihe des Kapitels 3.3.4 (schwarz: pH-Reihe $[^{239}\text{Pu}(\text{IV})]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; blau: JoGuPu19-05a/b $[^{239}\text{Pu}(\text{III})]_0 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; rot: JoGuPu19-06a/b $[^{239}\text{Pu}(\text{IV})]_0 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Für die Proben JoGuPu19-06a/b ist eine Sorption über 90% zu beobachten, was sich mit den Proben JoGuPu17-10a/b der vorangegangenen Messzeit deckt (siehe Kapitel 3.3.9). Somit konnte die Probe der Messzeit 2017 erfolgreich wiederholt hergestellt werden und steht erneuten röntgenspektroskopischen Untersuchungen zur Verfügung. Im Gegensatz hierzu zeigen die Proben JoGuPu19-05a/b eine geringere Sorption, die besonders für die Probe

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

JoGuPu19-05a mit ca. 75% eine gute Übereinstimmung zum Sorptionswert für Probe 8 der pH-Reihe (siehe Kapitel 3.3.4) aufweist. Die Sorptionskante für Pu(III) ist jedoch bei einem pH-Wert im Bereich zwischen pH 5 und 5,5 zu finden [72], sodass bei pH 4 nahezu keine Sorption des Pu(III) zu erwarten wäre. Dies weist auf die Änderung der Oxidationsstufe des initial dreiwertigen Plutoniums durch die Wechselwirkung mit der Festphase hin. Eine Vermutung, die durch die an der CAT-ACT- und INE-Beamline durchgeführten Messungen zu validieren ist.

Verteilungskoeffizient

Analog zur Sorption wurde aus den in Tabelle 126 im Anhang aufgeführten Aktivitäten der Überstandslösungen der Verteilungskoeffizient und sein Fehler anhand der Gleichungen (27) und (28) berechnet. Der Fehler des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten wurde analog zu Kapitel 3.3.1 auf $\pm 0,20 \log(\text{L/kg})$ festgesetzt. Das Gesamtvolumen der Proben, die eingewogene Masse an Kaolinit sowie die zugehörigen Fehler sind in Tabelle 125 im Anhang aufgeführt. Tabelle 63 zeigt die Werte des Verteilungskoeffizienten, seinen Logarithmus sowie die entsprechenden Fehler. Auch für den Verteilungskoeffizienten zeigen die erhaltenen Werte der Proben mit initialem Pu(IV), JoGuPu19-06a/b, eine gute Übereinstimmung mit den Proben JoGuPu17-10a/b der Messzeit 2017, während die Proben mit initialem dreiwertigen Plutonium, JoGuPu19-05a/b geringere Verteilungskoeffizienten aufweisen.

Tabelle 63 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline).

Probe	pH-Wert	$R_D / \text{L/kg}$	$\Delta R_D / \text{L/kg}$	$\log(R_D) / \log(\text{L/kg})$	$\Delta \log(R_D) / \log(\text{L/kg})$
JoGuPu19-05a	4,11	765,9	33,8	2,9	0,2
JoGuPu19-05b	4,12	1157,2	48,1	3,1	0,2
JoGuPu19-06a	4,03	6973,9	539,7	3,8	0,2
JoGuPu19-06b	4,08	2541,5	123,2	3,4	0,2

3.3.11 Probenherstellung der Flüssigproben für die Messzeit 2019 an der CAT-ACT-Beamline des KARA

In diesem Kapitel standen zunächst verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung reiner $^{239}\text{Pu}(\text{III} - \text{VI})$ -Lösungen im Vordergrund. Besonders im Hinblick auf die Darstellung des fünfwertigen Plutoniums wurden verschiedene Wege der chemischen Herstellung in Betracht gezogen. Des Weiteren wurden die erhaltenen Lösungen bezüglich der zeitlichen Beständigkeit der vorliegenden Pu-Oxidationszustände untersucht und CE-ICP-MS-Messungen durchgeführt. Abschließend wurden die flüssigen Präparate für die Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline) hergestellt. Eine Übersicht der experimentellen Parameter der Lösungen für die Flüssigproben der Messzeit 2019 ist in Tabelle 64 gezeigt.

Tabelle 64 – Experimentelle Bedingungen der Probenherstellung für die Flüssigproben der Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline).

Parameter	Bedingung
$[^{239}\text{Pu}]$	$1,2 - 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
Initiale Oxidationsstufe ^{239}Pu	+III, +IV, +VI
Hintergrundelektrolyt	0,1 M HClO_4
pH-Wert	1
Festphase	-
Atmosphäre	Argon
Temperatur	22 – 25 °C
Vorkonditionierung	-
Kontaktzeit	-
Analysemethode	α -, γ -, UV-Vis-Spektroskopie, LSC, CE-ICP-MS

3.3.11.1 Voruntersuchung zur zeitlichen Beständigkeit der Pu-Oxidationszustände in 1 M Perchlorsäure

Aufreinigung der ^{239}Pu -Lösung aus dem Isotopenmagazin des TRIGA Mainz

Die aus dem Isotopenmagazin des Forschungsreaktors TRIGA Mainz erhaltene ^{239}Pu -Lösung (8 mL, $6,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, 26,9 MBq) wurde unter Zugabe von 5 Tropfen konzentrierter HNO_3 eingedampft und in 10 mL 10 M Salzsäure aufgenommen. Anschließend wurde die Lösung analog zu Kapitel 3.3.4 säulenchromatographisch aufgereinigt, wobei jeweils 2 mL Portionen der salzsauren ^{239}Pu -Lösung auf die Säule gegeben wurden. Es wurde eine auf 55 °C temperierte Chromatographiesäule (150 x 4 mm) mit Dowex 1X8 als stationäre Phase verwendet. Nach der Aufreinigung von 2 mL der salzsauren ^{239}Pu -Lösung wurde die Säule dreimal mit

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

dem Zyklus aus 10 mL warmen Wasser und 10 mL 10 M HCl gespült. Die gesammelten ^{241}Am - und ^{239}Pu -Fraktionen der fünf Portionen wurden jeweils mittels γ -Spektroskopie charakterisiert. Die ^{239}Pu -Fraktionen zeigten keinerlei messbare Spuren von Americium im γ -Spektrum, wohingegen die ^{241}Am -Fraktionen nur Americium, jedoch kein Plutonium aufwiesen. Somit konnte das ^{239}Pu erfolgreich abgetrennt werden.

Die vereinigten ^{239}Pu -Fraktionen wurden bis fast zur Trockene eingengt und in 5 mL 1 M Perchlorsäure aufgenommen. Hierbei wurde auf die Zugabe von Natriumfluorid verzichtet, um das Eintragen von Fremdstoffen in die Lösung zu vermeiden. Jedoch wurde mit 5 Tropfen HNO_3 angesäuert, um die Bildung von explosionsgefährlichen organischen Peroxiden zu verhindern. Die resultierende Lösung wurde auf der Heizplatte mit Wärmelampe bis fast zur Trockene abgeraucht und anschließend erneut in 5 mL 1 M Perchlorsäure aufgenommen. Dieser Vorgang wurde weitere dreimal durchgeführt, wobei der Rückstand des letzten Durchlaufs in 3,5 mL 1 M Perchlorsäure aufgenommen wurde.

Die Reinheit der Oxidationsstufe der erhaltenen $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Aufgrund einer Schulter bei 300 nm wurde die Probe erneut dreimal mit 5 mL 1 M Perchlorsäure abgeraucht, wobei im ersten Schritt eine μ -Spatelspitze Natriumfluorid hinzugegeben wurde. Diese diente der Zerstörung eventuell vorhandener Kolloide, jedoch konnte keine Veränderung im UV-Vis-Spektrum nach dem zweiten Abrauchen beobachtet werden.

Die Bestimmung der ^{239}Pu -Konzentration der nach dem zweiten Abrauchen erhaltenen $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 erfolgte mittels γ -Spektroskopie, wobei 10 μL vermessen wurden. Anhand von Gleichung (29) und (30) wurde die ^{239}Pu -Konzentration berechnet. Als Volumenfehler ΔV_{Probe} wurde der Fehler der 10 μL Eppendorf Pipette von 0,06 μL angenommen. In Tabelle 65 sind die Kenndaten der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung aufgeführt.

Tabelle 65 – Kenndaten der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 für die Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline).

$A_{\text{Probe}} / \text{Bq}$	$V_{\text{Probe}} / \text{L}$	$c_{^{239}\text{Pu}} / \text{mol/L}$
$(6,894 \pm 0,245) \cdot 10^4$	$(10,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$(1,25 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$

Elektrolyse

Zwei 250 μL Aliquote der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 wurden entnommen und unter Ar-Atmosphäre in der Handschuhbox gelagert. Ein Aliquot wurde zur Überprüfung der zeitlichen Stabilität der Oxidationsstufe des sechswertigen Plutoniums verwendet, das zweite wurde zur chemischen Herstellung von Pu(V) zurückgehalten (siehe Kapitel 3.3.11.2).

Die verbleibende $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 wurde analog zu Kapitel 3.3.4 durch Elektrolyse zunächst zu Pu(III) und anschließend zu Pu(IV) elektrolysiert. Hierbei wurde die Vollständigkeit der Elektrolyse mittels UV-Vis-Spektroskopie überprüft, für jede Oxidationsstufe ein 250 μL Aliquot entnommen und dieses unter Ar-Atmosphäre gelagert. Durch die hohen Konzentrationen konnte der Verlauf der Elektrolyse über den Farbwechsel von leicht rosa zu blauviolett im ersten Elektrolyseschritt und von blauviolett zu orange-braun im zweiten Elektrolyseschritt verfolgt werden. Zusätzlich wurden Aliquote der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Lösung 1 sowie der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Lösung 1 zur Herstellung der Feststoffproben der Messzeiten 2019 verwendet (siehe Kapitel 3.3.10). In Abbildung 121 im Anhang sind die UV-Vis-Spektren der beiden mittels Elektrolyse hergestellten ^{239}Pu -Lösungen dem Spektrum der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 gegenübergestellt.

UV-Vis-Untersuchung

Anhand der entnommenen Aliquote der drei ^{239}Pu -Lösungen konnte die Stabilität der Oxidationsstufen des Plutoniums in 1 M HClO_4 über mehrere Wochen mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Hierbei wurde untersucht, ob in dem UV-Vis-Spektrum der jeweiligen Lösung über die Zeit zusätzliche Banden einer weiteren Oxidationsstufe auftreten. Zusätzlich zu den direkt nach der Herstellung der Lösungen aufgenommenen Spektren wurden für jede Lösung ein Spektrum nach Lagerung der Lösungen für 20 Tagen unter Ar-Atmosphäre, und zwei weitere Spektren nach 69 Tagen gemessen. Für letztere wurde ein 70 μL Aliquot zur Messung nach 20 Tagen aus der Ar-Atmosphäre entnommen und anschließend unter Luft gelagert. Nach 69 Tagen wurden ein weiteres Aliquot der unter Ar-Atmosphäre gelagerten Lösung und das im Anschluss an die erste Messung unter Luft gelagerte Aliquot untersucht.

Die Spektren der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Lösung 1 sind in Abbildung 58 gezeigt. Beim Vergleich der frisch hergestellten Lösung mit der Messung nach 20 Tagen ist ein geringer Unterschied im Bereich zwischen 400 und 450 nm zu erkennen. Dies könnte auf die Ausbildung von Pu-Kolloiden hinweisen, jedoch sind keine Signale weiterer Oxidationsstufen neben dem dreiwertigen Plutonium zu sehen. Unabhängig von der Lagerung unter aeroben oder anaeroben Bedingungen

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

sind nach 69 Tagen mit den Signalen bei 479 und 653 nm die beiden prominentesten Signale für Pu(IV) auszumachen, wodurch ersichtlich ist, dass die Oxidationsstufe des dreiwertigen Plutoniums nach dieser Zeitspanne nicht stabil ist.

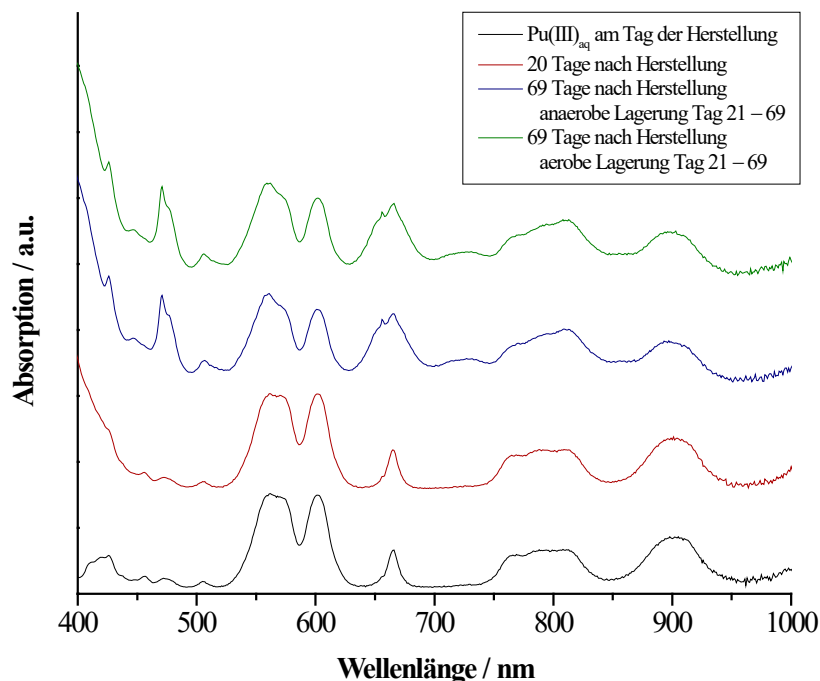


Abbildung 58 – UV-Vis-Spektren der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Lösung 1 in 1 M HClO_4 zur Überprüfung der Stabilität der Pu-Oxidationsstufe in Abhängigkeit von der Standzeit.

Die Spektren der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Lösung 1 sind in Abbildung 59 dargestellt. Bei den Spektren die nach einer Standzeit der Lösung von 20 sowie 69 Tagen aufgenommenen wurden ist ein Signal bei 830 nm zu sehen, welches in der frisch hergestellten Lösung nicht zu beobachten ist. Dieses Signal kann sechswertigem Plutonium zugeordnet werden und nimmt bei längerer Standzeit der Lösung zu. Aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten ist dieses Signal jedoch schon bei sehr geringen Konzentrationen an Pu(VI) zu beobachten. Das bei einer Disproportionierung des initialen Pu(IV) ebenfalls erwartete Pu(III) kann nicht in den Spektren aufgefunden werden. Möglicherweise liegen die Pu(III)-Signale aufgrund der geringen $^{239}\text{Pu(III)}$ -Konzentration, in Kombination mit dem im Gegensatz zum 830 nm Signal des Pu(VI) kleineren Extinktionskoeffizienten der Signale des dreiwertigen Plutoniums unterhalb der Detektionsgrenze. Somit ist für die $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Lösung 1 eine teilweise Oxidation des Plutoniums zu sechswertigem Plutonium schon nach der kurzen Standzeit von 20 Tagen zu beobachten.

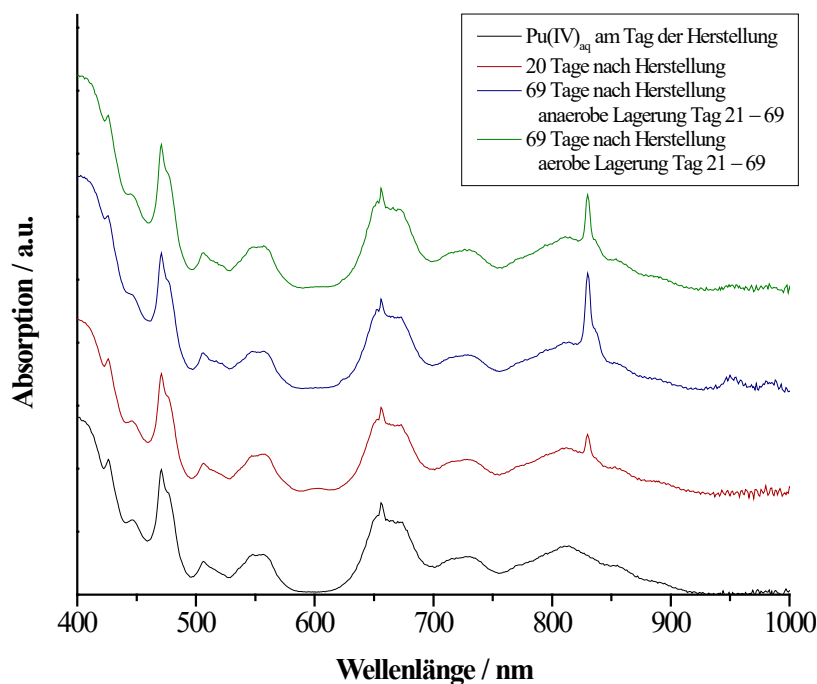


Abbildung 59 – UV-Vis-Spektren der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Lösung 1 in 1 M HClO_4 zur Überprüfung der Stabilität der Pu-Oxidationsstufe in Abhängigkeit von der Standzeit.

Die Spektren der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 sind in Abbildung 60 dargestellt. Hier weisen das Spektrum der frisch hergestellten Lösung und das Spektrum nach 20 Tagen Standzeit keine signifikanten Unterschiede auf. Nach einer Standzeit von 69 Tagen zeigen sowohl das Spektrum der aeroben als auch das der anaeroben Lagerung mit den Signalen bei 470 und 653 nm die Entstehung von vierwertigem Plutonium. Somit kann auf eine hinreichende Stabilität des sechswertigen Plutoniums über die Zeitspanne von 20 Tagen geschlossen werden. Bei der längeren Lagerzeit von 69 Tagen ist jedoch unabhängig von der Lagerung an Luft oder unter Ar-Atmosphäre eine teilweise Reduktion zu Pu(IV) klar zu erkennen.

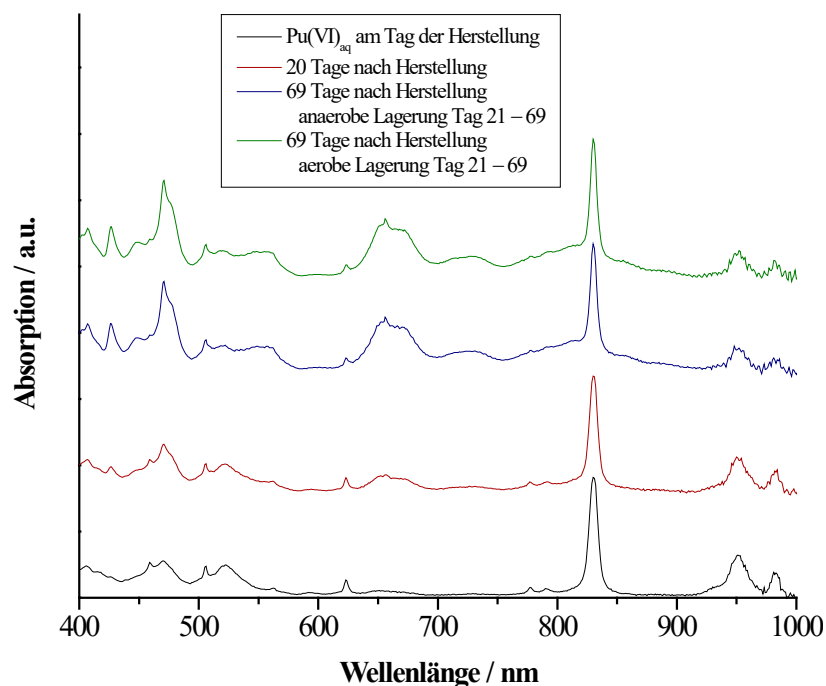


Abbildung 60 – UV-Vis-Spektren der $^{239}\text{Pu}(\text{VI})$ -Lösung 1 in 1 M HClO_4 zur Überprüfung der Stabilität der Pu-Oxidationsstufe in Abhängigkeit von der Standzeit.

Für alle drei ^{239}Pu -Lösungen lassen sich unter Berücksichtigung des hohen Extinktionskoeffizienten für Pu(VI) bei 830 nm keine bis geringe Unterschiede der Lösungen nach 20 Tagen Standzeit feststellen. Bei längerer Standzeit zeigen jedoch alle drei Lösungen Anteile weiterer Oxidationsstufen unabhängig von der Lagerung an Luft oder unter Ar-Atmosphäre. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass die Oxidationsstufen des Plutoniums in 1 M HClO_4 nur begrenzte Zeit stabil sind und somit die Herstellung der Messpräparate der Referenzlösungen zeitlich direkt vor der Messzeit erfolgen muss. Bei der Durchführung der Messungen der Präparate wenige Tage nach der Herstellung kann aufgrund der geringen Beeinflussung der Spektren nach 20 Tagen davon ausgegangen werden, dass hinreichend reine Referenzlösungen vorliegen.

CE-ICP-MS-Messung

Die drei hergestellten ^{239}Pu -Lösungen wurden des Weiteren genutzt, um CE-ICP-MS-Messungen durchzuführen. Hierbei sollten die Mobilitäten der reinen Pu-Oxidationsstufen in einer Perchloratmatrix ermittelt werden, um diese mit den in Kapitel 3.3.5 und 3.3.9 ermittelten Mobilitäten zu vergleichen. Zunächst wurde für jede Lösung ein 10 μL Aliquot 1:1000 und anschließend 1:100 mit 0,1 M HClO_4 verdünnt, wobei Proben mit pH 1 resultierten. Ein weiteres 10 μL Aliquot wurde 1:1000 sowie anschließend 1:100 mit 0,1 M NaClO_4 -Lösung

verdünnt und der pH-Wert durch Zugabe von 0,1 M NaOH auf pH 4 eingestellt. Die zweite Probenreihe wurde bei pH 4 in NaClO₄-Lösung durchgeführt, um die Bedingungen der Probe mit der geringsten Sorption aus Kapitel 3.3.4 zu Grunde zu legen. Die Verdünnung wurde durchgeführt, um einer Schädigung der Kapillare der CE bei hohen ²³⁹Pu-Konzentrationen vorzubeugen. Es resultierten Proben mit einer ²³⁹Pu-Konzentration im Bereich von $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Da bei der CE-ICP-MS-Messung von Pu(III) eine Oxidation des Plutoniums auftreten kann, wurden zudem Aliquote der zweiten Verdünnungen der ²³⁹Pu(III)-Lösung 1 vor der Messung mit 2 sowie 30 mg Hydroxylaminhydrochlorid ([NH₃OH]Cl) versetzt. Der Zusatz des Reduktionsmittels dient der Stabilisierung der Oxidationsstufe des Pu(III) [95].

Die Messungen der Proben mit pH 1 erfolgten aufgrund der hohen Ionenstärke bei 10 kV mit 0,1 M HClO₄ als Hintergrundelektrolyt, während die Messungen der Proben mit pH 4 bei 25 kV und 0,1 M NaClO₄-Lösung als Hintergrundelektrolyt durchgeführt wurden. Vor der Messung wurden jeweils 200 µL Probe mit 1 µL 2-Brompropan als EOF-Marker versetzt. Die erhaltenen Retentionszeiten und die anhand von Gleichung (42) und (43) berechneten effektiven elektrophoretischen Mobilitäten μ_{eff} sind in Tabelle 66 gezeigt. Zudem sind hier zur quantitativen Analyse die Peakflächen der Signale S_{Peak} sowie der auf die Gesamtfläche bezogene prozentuale Anteil aufgeführt. Die Berechnung der prozentualen Anteile erfolgte analog zu Gleichung (46) und (47), wobei die Peakfläche anstelle der Aktivität genutzt wurde. Die Elektroferrogramme der Proben sind in den Abbildungen 122 bis 126 im Anhang gezeigt.

Zunächst ist zu erkennen, dass die Retentionszeiten des EOF-Markers für die Messungen bei pH 4 im Vergleich zu den Retentionszeiten bei pH 1 bei allen Proben geringer sind. Dies ist auf den höheren pH-Wert, die geringere Ionenstärke und die höhere angelegte Spannung bei den Messungen der Proben mit pH 4 zurückzuführen. Zudem ist für die Hauptzahl der Proben mehr als ein Signal zu beobachten, womit auf das Vorliegen von verschiedenen Oxidationsstufen des Plutoniums in den Proben geschlossen werden kann. Als mögliche Ursache kann eine Beeinflussung der Pu-Oxidationsstufe durch die Verdünnung der Lösung oder durch die Messung der Probe auf der Kapillare der CE in Betracht gezogen werden. Somit gestaltet sich die Zuordnung der Mobilitäten zu den Pu-Oxidationsstufen schwieriger als angenommen, da nicht nur ein Signal pro Probe auftrat.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 66 – Retentionszeiten, effektive elektrophoretische Mobilitäten, Peakflächen und über die Peakfläche berechnete prozentuale Anteile der Signale der CE-ICP-MS-Messung der Verdünnungen der $^{239}\text{Pu(III)}$ -, $^{239}\text{Pu(IV)}$ - und $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1. pH 1: 0,1 M HClO_4 , 10 kV und pH 4: 0,1 M NaClO_4 -Lösung, 25 kV, Fehler der Retentionszeit: ± 5 s.

Signal	$t_{\text{Retention, Probe}} / \text{s}$	$t_{\text{Retention, EOF}} / \text{s}$	$\mu_{\text{eff}} / (10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	S_{Peak}	Anteil / %	Pu-Spezies
$^{239}\text{Pu(III)}$-Lösung 1 in 0,1 M HClO_4 (pH 1)						
1	497	958	$5,59 \pm 0,14$	22961 ± 152	$70,9 \pm 0,5$	III
2	674	958	$2,54 \pm 0,08$	9407 ± 97	$29,1 \pm 0,3$	IV
$^{239}\text{Pu(III)}$-Lösung 1 in 0,1 M NaClO_4 (pH 4)						
1	408	774	$2,68 \pm 0,08$	2589 ± 51	$90,4 \pm 1,8$	IV
2	781	774	$-0,03 \pm 0,03$	274 ± 17	$9,6 \pm 0,6$	col.
$^{239}\text{Pu(IV)}$-Lösung 1 in 0,1 M HClO_4 (pH 1)						
1	498	962	$5,59 \pm 0,14$	10225 ± 101	$49,9 \pm 0,5$	III
2	651	962	$2,87 \pm 0,08$	10283 ± 101	$50,1 \pm 0,5$	IV
$^{239}\text{Pu(IV)}$-Lösung 1 in 0,1 M NaClO_4 (pH 4)						
1	407	772	$2,68 \pm 0,08$	499 ± 22	$100,0 \pm 4,5$	IV
$^{239}\text{Pu(VI)}$-Lösung 1 in 0,1 M HClO_4 (pH 1)						
1	501	954	$5,47 \pm 0,14$	259 ± 16	$0,8 \pm 0,1$	III
2	578	954	$3,94 \pm 0,10$	23818 ± 154	$71,8 \pm 0,5$	VI
3	681	954	$2,43 \pm 0,08$	7922 ± 89	$23,9 \pm 0,3$	IV
4	933	954	$0,14 \pm 0,05$	1158 ± 34	$3,5 \pm 0,1$	col.
$^{239}\text{Pu(VI)}$-Lösung 1 in 0,1 M NaClO_4 (pH 4)						
1	325	750	$4,03 \pm 0,12$	1715 ± 41	$4,7 \pm 0,1$	VI
2	405	750	$2,62 \pm 0,08$	33229 ± 182	$91,4 \pm 0,5$	IV
3	770	750	$-0,08 \pm 0,03$	1418 ± 38	$3,9 \pm 0,1$	col.
$^{239}\text{Pu(III)}$-Lösung 1 in 0,1 M HClO_4 + 2 mg $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ (pH 1)						
1	370	947	$9,51 \pm 0,25$	11852 ± 109	$85,7 \pm 0,8$	
2	931	947	$0,10 \pm 0,05$	1974 ± 44	$14,3 \pm 0,3$	col.
$^{239}\text{Pu(III)}$-Lösung 1 in 0,1 M NaClO_4 + 2 mg $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ (pH 4)						
1	239	651	$6,12 \pm 0,21$	2398 ± 49	$35,6 \pm 0,7$	III
2	628	651	$0,13 \pm 0,04$	4340 ± 66	$64,4 \pm 1,0$	col.
$^{239}\text{Pu(III)}$-Lösung 1 in 0,1 M HClO_4 + 30 mg $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ (pH 1)						
1	336	982	$11,31 \pm 0,30$	9169 ± 96	$38,7 \pm 0,4$	
2	979	982	$0,02 \pm 0,04$	14504 ± 120	$61,3 \pm 0,5$	col.
$^{239}\text{Pu(III)}$-Lösung 1 in 0,1 M NaClO_4 + 30 mg $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ (pH 4)						
1	266	704	$5,40 \pm 0,17$	17646 ± 133	$71,9 \pm 0,5$	III
2	685	704	$0,09 \pm 0,03$	6883 ± 83	$28,1 \pm 0,3$	col.

Vergleicht man die Mobilitäten einer Probe bei pH 1 mit der korrespondierenden Probe bei pH 4, so ist für alle Paarungen zu sehen, dass die erhaltenen Mobilitäten der Signale der beiden Proben nicht übereinstimmen. Weiterhin weisen einige korrespondierende Probenpaare eine

unterschiedliche Zahl an Signalen auf. Auf Basis der erhaltenen Werte der Mobilitäten lässt sich nicht erkennen, ob die unterschiedlichen Mobilitäten zwischen pH 1 und pH 4 aufgrund anderer vorliegender Pu-Oxidationsstufen oder durch eine unterschiedliche Mobilität der Oxidationsstufe in dieser Matrix hervorgerufen werden. Letzteres könnte durch unterschiedliche Speziationen des Plutoniums bei den zwei verschiedenen pH-Werten ausgelöst werden.

Zur Zuordnung der Signale der Proben zu verschiedenen Oxidationsstufen des Plutoniums wurde neben der bereits in Kapitel 3.3.5 berechneten Speziation in Abhängigkeit vom pH-Wert in Wasser ebenfalls die Speziation in 0,14 M und 2,16 M HCl, welche einer Zugabe von 2 bzw. 30 mg $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ entspricht, mit PhreePlot [39-41] berechnet. Zusätzlich wurden für diese Berechnung die Daten der PuCl^{2+} -Spezies aus [96] verwendet. Die erhaltenen Speziationsdiagramme sind in den Abbildungen 113, 127 und 128 jeweils im Anhang gezeigt. Die verschiedenen vorliegenden Spezies der jeweiligen Pu-Oxidationsstufen sind mit ihrer jeweiligen Ladung und den Anteilen der Spezies bei pH 1 und pH 4 in Tabelle 67 für Wasser sowie in Tabelle 68 für die unterschiedlich konzentrierte Salzsäure aufgeführt.

Tabelle 67 – Vorliegende Pu-Spezies, ihre Ladung sowie die Speziesverteilung der Pu-Oxidationsstufen in MilliQ-Wasser bei pH 1 und 4.

Signal	Ladung	Anteil _{pH 1} / %	Anteil _{pH 4} / %
Pu(III)_(aq)			
Pu³⁺	3	100,00	99,96
Pu(OH)²⁺	2	0,00	0,04
Pu(OH)₂⁺	1	0,00	0,00
Pu(OH)_{3(aq)}	0	0,00	0,00
Pu(IV)_(aq)			
Pu⁴⁺	4	1,86	0,00
Pu(OH)³⁺	3	25,23	0,01
Pu(OH)₂²⁺	2	72,62	19,28
Pu(OH)₃⁺	1	0,19	80,38
Pu(OH)_{4(aq)}	0	0,00	0,33
Pu(V)_(aq)			
PuO₂⁺	1	100,00	100,00
PuO₂OH_(aq)	0	0,00	0,00
Pu(VI)_(aq)			
PuO₂²⁺	2	100,00	98,96
PuO₂(OH)⁺	1	0,00	1,04
PuO₂(OH)_{2(aq)}	0	0,00	0,00

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 68 – Vorliegende Pu-Spezies, ihre Ladung sowie die Speziesverteilung der Pu-Oxidationsstufen in chloridhaltigem Medium bei pH 1 und 4.

Signal	Ladung	<i>Anteil_{pH 1} / %</i>		<i>Anteil_{pH 4} / %</i>	
		0,14 M HCl	2,16 M HCl	0,14 M HCl	2,16 M HCl
Pu(III)					
Pu³⁺	3	81,22	45,69	78,22	41,21
Pu(OH)²⁺	2	0,00	0,00	0,03	0,01
PuCl²⁺	2	18,78	54,31	21,75	58,78
Pu(IV)					
Pu⁴⁺	4	1,81	1,30	0,00	0,00
Pu(OH)³⁺	3	24,55	16,82	0,01	0,01
PuCl³⁺	3	3,47	38,29	0,00	0,00
Pu(OH)₂²⁺	2	69,89	43,45	19,58	22,39
Pu(OH)₃⁺	1	0,38	0,15	80,08	77,29
Pu(OH)₄(aq)	0	0,00	0,00	0,33	0,31
Pu(V)					
PuO₂⁺	1	100,00	100,00	100,00	100,00
PuO₂OH_(aq)	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Pu(VI)					
PuO₂²⁺	2	95,46	59,47	94,31	58,67
PuO₂(OH)⁺	1	0,00	0,00	0,97	0,51
PuO₂Cl⁺	1	4,53	39,05	4,71	39,32
PuO₂Cl₂	0	0,01	1,48	0,01	1,50

Analog zu Kapitel 3.3.5 kann aus den in Tabelle 67 und 68 aufgeführten Daten die effektive Ladung der vier Pu-Oxidationsstufen berechnet werden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 69 gezeigt.

Tabelle 69 – Anhand der Speziesverteilung berechnete effektive Ladung der reinen Pu-Oxidationsstufen in Wasser und chloridhaltigem Medium bei pH 1 und 4.

Pu-Oxidationsstufe	$q_{eff, pH 1, H_2O}$	$q_{eff, pH 4, H_2O}$	$q_{eff, pH 1, Cl^-}$		$q_{eff, pH 4, Cl^-}$	
			0,14 M HCl	2,16 M HCl	0,14 M HCl	2,16 M HCl
Pu(III)	3,00	3,00	2,81	2,46	2,72	2,49
Pu(IV)	2,29	1,19	2,31	2,58	1,19	1,22
Pu(V)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Pu(VI)	2,00	1,99	1,95	1,58	1,94	1,57

Um die erhaltenen Mobilitäten der Proben den Pu-Oxidationsstufen zuzuordnen, wurden die effektiven elektrophoretischen Mobilitäten der einzelnen Pu-Oxidationsstufen anhand ihrer effektiven Ladungen und eines Quotienten von 0,5 mittels Gleichung (45) berechnet. In Tabelle 70 sind die erhaltenen effektiven elektrophoretischen Mobilitäten der beiden betrachteten pH-Werte für alle Pu-Oxidationsstufen gegenübergestellt.

Tabelle 70 – Anhand der Speziesverteilung berechnete effektive elektrophoretische Mobilitäten der Pu-Oxidationsstufen in Wasser und chloridhaltigem Medium bei pH 1 und 4.

Pu-Oxidationsstufe	$\mu_{eff, pH 1, H_2O} / (10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\mu_{eff, pH 4, H_2O} / (10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\mu_{eff, pH 1, Cl^-} / (10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$		$\mu_{eff, pH 4, Cl^-} / (10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	
			0,14 M HCl	2,16 M HCl	0,14 M HCl	2,16 M HCl
Pu(III)	6,00	6,00	5,62	4,92	5,44	4,98
Pu(IV)	4,58	2,38	4,62	5,16	2,38	2,44
Pu(V)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Pu(VI)	4,00	3,98	3,90	3,16	3,88	3,14

Beim Vergleich der berechneten effektiven elektrophoretischen Mobilitäten der Pu-Oxidationsstufen mit den Mobilitäten, die experimentell für die Proben erhalten wurden, können zunächst die Proben ohne Zusatz an Hydroxylaminhydrochlorid anhand der effektiven elektrophoretischen Vergleichsmobilitäten in Wasser zugeordnet werden (siehe Tabelle 66). Für die Proben der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Lösung 1 ohne Zusatz an Reduktionsmittel kann der Hauptteil bei pH 1 (71%) am ehesten der Mobilität von dreiwertigem Plutonium zugeordnet werden, während der Hauptteil bei pH 4 (90%) vierwertigem Plutonium entspricht. Die Probe der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Lösung 1 bei pH 1 weist zwei nahezu gleichverteilte Signale auf, von denen das erste dreiwertigem und das zweite vierwertigem Plutonium entspricht. Bei pH 4 weist die Probe lediglich ein Signal auf, welches am besten mit vierwertigem Plutonium übereinstimmt. Beide Proben der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 weisen eine Vielzahl von Signalen auf. Für pH 1 sind Signale die Pu(III) (1%), Pu(VI) (72%) und Pu(IV) (24%) zugeordnet werden können zu sehen, während die Probe bei pH 4 Pu(VI) (5%) und Pu(IV) (91%) beinhaltet. Effektive elektrophoretische Mobilitäten von annähernd null sind in allen Proben Pu Kolloiden zuzuschreiben. Die Proben unter Zusatz von $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ weisen jeweils kolloidales Plutonium und ein weiteres Signal auf. Dieses Signal muss aufgrund der Anwesenheit von Chlorokomplexen mit den Vergleichsmobilitäten für die entsprechende Chloridkonzentration verglichen werden. Bei pH 4 entspricht es dreiwertigem Plutonium und liegt für den Zusatz von 30 mg Reduktionsmittel zu 72% vor, während

es lediglich 36% bei der Zugabe von 2 mg Reduktionsmittel ausmacht. Für die Proben bei pH 1 besitzt dieses Signal eine sehr hohe Mobilität und kann keiner der Vergleichsmobilitäten zugewiesen werden. Eine solch hohe Mobilität lässt sich nicht durch eine der klassischen Plutoniumspezies darstellen, hier könnten mehrkernige Plutoniumchlorokomplexe auftreten. Die effektiven elektrophoretischen Mobilitäten für vierwertiges Plutonium bei pH 4 von $2,62 \cdot 10^{-4}$ und $2,68 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ stimmen gut mit dem in Kapitel 3.3.9 vierwertigem Plutonium zugeordneten Wert von $2,64 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ überein. Den in den Kapiteln 3.3.5 und 3.3.9 Pu(V) zugeordneten Mobilitäten von $2,11 \cdot 10^{-4}$ und $1,87 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ kann hier kein Vergleichswert gegenübergestellt werden.

3.3.11.2 Voruntersuchung zur chemischen Herstellung von Pu(V)_(aq)

Aufgrund der bekanntermaßen schwierigen Elektrolyse von Pu(VI) zu Pu(V) sowie des meist damit einhergehenden Auftretens von Pu(IV) als Nebenprodukt, wurde die chemische Herstellung von fünfwertigem Plutonium bevorzugt. Hierbei wurden verschiedene literaturbekannte Wege zur Reduktion von Pu(VI) getestet, jedoch gestaltete sich die Herstellung des Pu(V) auch auf diesen Wegen als nicht so geradlinig wie erhofft. Mittels UV-Vis-Spektroskopie wurde jeweils überprüft, ob fünfwertiges Plutonium hergestellt werden konnte. Hierzu wurde die charakteristische Absorptionsbande des fünfwertigen Plutoniums bei 569 nm herangezogen.

Zunächst wurde die Reduktion von Pu(VI) zu Pu(V) mittels H₂O₂ untersucht, da hier keine weiteren Fremdstoffe zur Lösung hinzugegeben werden [97].

In einem ersten Versuch wurden einige Tropfen 30%ige H₂O₂-Lösung zum zweiten Aliquot der ²³⁹Pu(VI)-Lösung 1 gegeben. Hierbei waren Gasentwicklung und die Entfärbung der Lösung zu beobachten. Direkt nach der Zugabe sowie 5, 10, 15, 20, 30 Minuten und 14 Tagen danach wurden UV-Vis-Spektren aufgenommen, um eine mögliche Änderung der Pu-Oxidationsstufe zu verfolgen. Die Spektren sind in Abbildung 129 im Anhang gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Spektren einen sehr hohen Untergrund besitzen und sehr verrauscht sind. Die Spektren nach 10 und 15 Minuten weisen kein Pu(VI)-Signal auf. Hier ist ein negatives Signal bei der Wellenlänge zu sehen, die Pu(V) zugeordnet werden könnte. Somit liegt die Vermutung nahe, dass eine gewisse Beteiligung der fünfwertigen Oxidationsstufe vorliegt. Zudem entsteht ein Signal bei ca. 650 nm, welches von der Wellenlänge am ehesten Pu(IV) zugeordnet werden kann. Nach 20 und 30 min ist erneut ausschließlich das Signal bei 830 nm und somit Pu(VI) zu

erkennen. Das Spektrum nach 14 Tagen weist Pu(IV) und Pu(VI) als Spezies auf. Da hierbei die $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 ohne Einstellung des pH-Werts von unter null auf einen höheren pH-Wert verwendet wurde, kann vermutet werden, dass eventuell erzeugtes Pu(V) direkt zu Pu(IV) und Pu(VI) disproportionierte und auf diesem Weg kein stabiles Pu(V) hergestellt werden kann.

In einem weiteren Versuch wurde nach der Entnahme der Aliquote der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Lösung 1 die restliche Lösung erneut durch dreifaches Abrauchen mit 1 M HClO_4 in Pu(VI) überführt und in 0,02 M HClO_4 aufgenommen. Der pH-Wert der resultierenden Lösung betrug 1,5, wodurch die Disproportionierung des Pu(V) langsamer verlaufen sollte als beim ersten Versuch. Bei der Zugabe eines Tropfens der 30%igen H_2O_2 -Lösung verfärbte sich die Lösung rot-bräunlich und nach weiterer Zugabe gelb-grünlich. Es war ebenfalls eine Gasentwicklung zu beobachten. Die Überprüfung der vorliegenden Oxidationsstufe des Plutoniums erfolgte direkt nach der Zugabe des Wasserstoffperoxids sowie 5, 10, 20, 30, 40 Minuten und einen Tag danach. In Abbildung 130 im Anhang sind die erhaltenen Spektren gezeigt. Die UV-Vis-Messung nach 5 Tagen lieferte aufgrund eines braunen Bodensatzes in der Lösung kein verwertbares Spektrum. Auch bei diesem Versuch lässt sich die charakteristische Absorptionsbande des fünfwertigen Plutoniums bei 569 nm nicht beobachten. Unmittelbar nach der Zugabe der H_2O_2 -Lösung treten neben den Signalen für Pu(VI) ebenfalls Signale für Pu(IV) auf. Beide Signale sind auch nach einem Tag noch vorhanden, jedoch mit geringerer Intensität, was an der beginnenden, aber noch nicht mit dem Auge sichtbaren Bildung des Niederschlags liegen kann. Aufgrund der Anwesenheit der Signale für Pu(IV) und Pu(VI) nach Zugabe der H_2O_2 -Lösung ist wiederum die Bildung von Pu(V) und anschließend die sofortige Disproportionierung ein möglicher Verlauf. Somit ließ sich über die Reduktion von Pu(VI) mit H_2O_2 in beiden Varianten kein fünfwertiges Plutonium herstellen.

Parallel zum zweiten Versuch der Reduktion von Pu(VI) mittels H_2O_2 wurden weitere Ansätze zur Herstellung von Pu(V) untersucht. Als Ausgangsmaterial wurden hierbei Aliquote der beim zweiten Versuch zur Reduktion mittels H_2O_2 verwendeten $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung genutzt.

Die spontane Reduktion von Pu(VI) nach der Zugabe zu 1 M NaClO_4 und der anschließenden Einstellung des pH-Werts auf pH 4 konnte nicht beobachtet werden. Durch Analyse des UV-Vis-Spektrums war zu erkennen, dass weiterhin $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$ und zusätzlich Pu-Kolloide

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

vorlagen. Da diese Methode laut Topin et al. [98] nur für geringe Konzentrationen geeignet ist, könnte die hohe ^{239}Pu -Konzentration hierfür verantwortlich sein.

Die Reduktion durch die Verdünnung von Pu(VI) in 1 M NaClO_4 bei pH 7,6 [99] oder in OPA-PW [65], welches einen ähnlichen pH-Wert besitzt (siehe Kapitel 2.1.1), zeigte in der zur Verfügung stehenden Zeitspanne ebenfalls keinen Einfluss auf die Pu-Oxidationsstufe. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Geschwindigkeit der Autoradiolyse stark von der Konzentration abhängt und bei der hier vorliegenden hohen ^{239}Pu -Konzentration sehr langsam verläuft.

Die Zugabe des sechswertigen Plutoniums zu 1 M Salpetersäure, gefolgt von der Einstellung des pH-Werts auf pH 3, der Zugabe von 30%iger H_2O_2 -Lösung und dem Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ nach Zhao et al. [100] erzeugte ebenfalls kein fünfwertiges Plutonium.

Da keine der aufgeführten chemischen Varianten zur Herstellung von Pu(V) erfolgreich war, wurde alternativ auf den elektrochemischen Weg zurückgegriffen. Die Elektrolyse sollte analog zu Vitova et al. [68] ausgehend von Pu(VI) durch Anlegen einer Spannung auf ein Potential von 600 mV erreicht werden. Hierzu wurde zunächst der pH-Wert der Lösung auf pH 4 eingestellt, wobei sich sowohl an Luft als auch unter Ar-Atmosphäre ein unerwarteter Niederschlag bildete. Somit konnte vorerst keine Elektrolyse durchgeführt werden.

Bei einem weiteren Versuch der Einstellung des pH-Werts, diesmal auf pH 3, trat kein Niederschlag auf, jedoch verfärbte sich die Lösung bräunlich. Nichtsdestotrotz wurde die Durchführbarkeit der Elektrolyse getestet. Hierbei musste die vorhandene Lösung zunächst mit 0,001 M HClO_4 auf 2,5 mL verdünnt werden, um ohne eine Veränderung des pH-Werts ein ausreichendes Volumen für die Verwendung der Eigenbau-Elektrolysezelle zu erhalten. Hierdurch verringerte sich die vorliegende ^{239}Pu -Konzentration, wodurch geringere Signale im UV-Vis-Spektrum zu erwarten waren. Während der Elektrolyse wurde eine Spannung angelegt bis ein Potential von 600 mV erreicht wurde. In Abbildung 131 im Anhang sind die UV-Vis-Spektren vor und nach der Elektrolyse gezeigt. Das Spektrum vor der Elektrolyse weist neben dem sechswertigen Plutonium einen Anstieg der Absorption unterhalb von 600 nm auf, was in Übereinstimmung mit der bräunlichen Verfärbung auf kolloidales Plutonium schließen lässt. Nach der Elektrolyse ist das Signal des sechswertigen Plutoniums bei 830 nm verschwunden und ein neues Signal bei 569 nm erschienen, welches aufgrund der geringen ^{239}Pu -Konzentration sehr schwach ausgeprägt ist, jedoch $\text{Pu(V)}_{(\text{aq})}$ zugeordnet werden kann. Aus Zeitgründen konnten keine weiteren Tests bezüglich einer Elektrolyse bei höheren Konzentrationen oder zur

Vermeidung der bräunlichen Verfärbung und somit der Kolloidbildung durch Variation des pH-Werts durchgeführt werden. Somit sollte bei der Herstellung des Messpräparats für $\text{Pu(V)}_{(\text{aq})}$ auf die Elektrolyse bei pH 3 zurückgegriffen werden.

3.3.11.3 Herstellung der Messpräparate

$\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$

In der Woche vor der Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline) erfolgte die Herstellung der Messpräparate. Hierbei wurden zunächst die verschiedenen ^{239}Pu -Lösungen der Voruntersuchungen vereinigt, um ein zur Elektrolyse ausreichendes Volumen einer ^{239}Pu -Lösung mit einer für die röntgenspektroskopische Untersuchung hinreichenden ^{239}Pu -Konzentration zu erhalten. Durch das dreifache Abrauchen der vereinigten Lösungen mit 1 M HClO_4 wurde das in der Lösung enthaltene Plutonium zu sechswertigem Plutonium oxidiert. Hierbei wurde auf die Zugabe von Natriumfluorid verzichtet, um keine weiteren Komponenten in die Lösung einzuführen. Im Anschluss wurde der pH-Wert der Lösung mittels Zugabe von Natronlauge auf pH 0 eingestellt, da der pH-Wert nach dem Abrauchen unter pH 0 lag. Ein 250 μL Aliquot der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 2 wurde für die Probe JoGuPu19-04 entnommen und während der Herstellung der weiteren Oxidationsstufen unter Ar-Atmosphäre in der Handschuhbox gelagert. Die erfolgreiche Herstellung der reinen $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 2 wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie überprüft. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 61 gezeigt.

$\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$

Nach Entnahme des Aliquots der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 2, wurde die restliche Lösung mittels Elektrolyse zunächst zu Pu(III) elektrolysiert. Hierbei wurde analog zur Elektrolyse in Kapitel 3.3.4 verfahren und die Vollständigkeit der Elektrolyse mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. Aufgrund der hohen ^{239}Pu -Konzentration benötigten die einzelnen Elektrolyseschritte ein Mehrfaches der bei der Herstellung der Stammlösungen der vorangegangenen Kapitel benötigten Zeit. Es wurde wiederum ein 250 μL Aliquot entnommen und unter Ar-Atmosphäre gelagert. Das UV-Vis-Spektrum ist ebenfalls in Abbildung 61 dargestellt und zeigt für die Probe JoGuPu19-01 reines Pu(III) .

$\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$

Im Anschluss sollte im zweiten Elektrolyseschritt analog zur Elektrolyse in Kapitel 3.3.4 reines vierwertiges Plutonium hergestellt werden. Nachdem sich der Elektrolysestrom abgebaut hatte, zeigte das UV-Vis-Spektrum der Lösung jedoch, dass neben vierwertigem auch drei- und

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

sechswertiges Plutonium vorlag. Aus diesem Grund wurde die Lösung zu Pu(III) zurück elektrolysiert, dies mittels UV-Vis-Spektroskopie überprüft und die Elektrolyse zu Pu(IV) erneut durchgeführt. Das nach der zweiten Elektrolyse zu Pu(IV) erhaltene UV-Vis-Spektrum unterschied sich allerdings nicht von dem der ersten Elektrolyse. Vermutlich ist das Vorliegen der nicht ausschließlich aus vierwertigem Plutonium bestehenden Lösung durch den pH-Wert zu begründen, da hier pH 0 eingestellt wurde und in den vorangegangenen Elektrolysen ein pH-Wert unter pH 0 vorherrschte. Das UV-Vis-Spektrum der somit erhaltenen Probe JoGuPu19-02 ist in Abbildung 61 den Spektren der bezüglich der Pu-Oxidationsstufe reinen Proben JoGuPu19-01 und -04 gegenübergestellt.

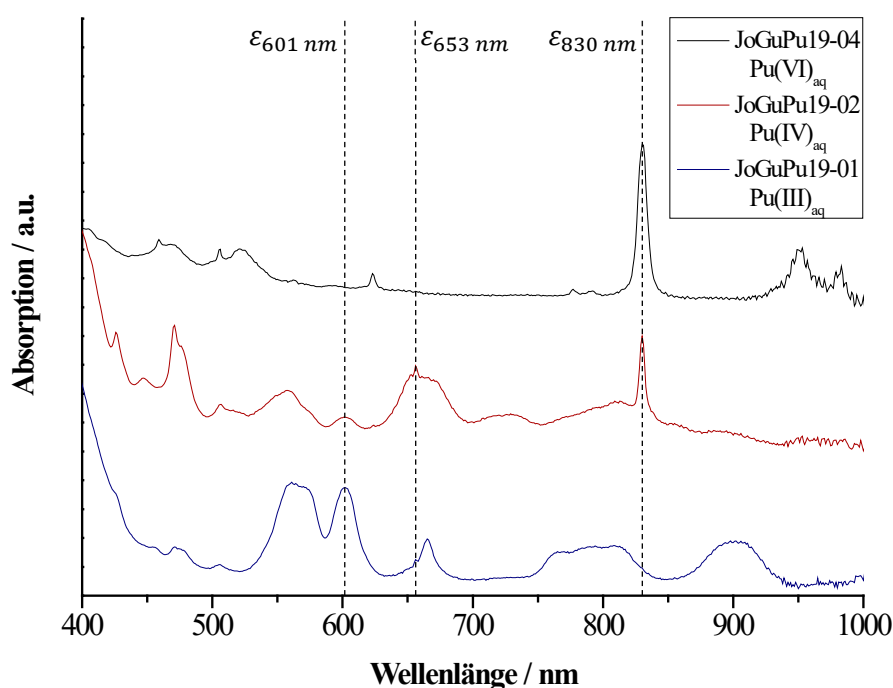


Abbildung 61 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Lösungen für die Flüssigproben der Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline) in 1 M HClO_4 . JoGuPu19-01 (blau/ $\text{Pu(III)}_{\text{aq}}$), JoGuPu19-02 (rot/ $\text{Pu(IV)}_{\text{aq}}$) und JoGuPu19-04 (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{\text{aq}}$).

Anhand des UV-Vis-Spektrums der Probe JoGuPu19-02 und dem dekadischen Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Signale der verschiedenen Pu-Oxidationsstufen kann die prozentuale Zusammensetzung der Oxidationsstufen dieser Probe ermittelt werden. Hierfür wird die Konzentration der einzelnen Oxidationsstufen durch das Lambert Beer'sche Gesetz (siehe Gleichung (55)) berechnet und in Bezug zur Pu-Gesamtkonzentration gesetzt. Hierbei entspricht Abs_1 der Absorption des Signals, Abs_0 der Absorption des Untergrunds, ϵ_λ dem dekadischen Extinktionskoeffizienten des Signals, d der Schichtdicke der genutzten Mikroküvetten von 1 cm und c_λ der Konzentration der Oxidationsstufe.

$$c_{\lambda} = \frac{Abs_1 - Abs_0}{\epsilon_{\lambda} \cdot d} \quad (55)$$

In Tabelle 71 sind sowohl die Daten zur Berechnung der Anteile der Oxidationsstufen als auch die erhaltenen prozentualen Anteile gezeigt. Es ist zu sehen, dass eine Lösung mit Pu(IV) als Hauptoxidationsstufe für die Probe JoGuPu19-02 hergestellt werden konnte.

Tabelle 71 – Zur Berechnung der Anteile der Pu-Oxidationsstufen in Probe JoGuPu19-02 genutzte Parameter und die erhaltenen Anteile der Oxidationsstufen.

Signal	λ / nm	ϵ_{λ} / (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹) [33]	<i>Abs</i> ₁	<i>Abs</i> ₀	Anteil / %
Pu(III)	601	38	0,119	0,086	11,4
Pu(IV)	653	35	0,298	0,079	82,2
Pu(VI)	830	555	0,400	0,129	6,4

Pu(V)_(aq)

Aufgrund der in den Voruntersuchungen nicht erfolgreichen Herstellung von fünfwertigem Plutonium auf chemischem Weg, sollte eine ²³⁹Pu(V)-Lösung mittels Elektrolyse analog zu Vitova et al. [68] hergestellt werden. Hierzu wurde zunächst die, nach der Entnahme des Aliquots für die Probe JoGuPu19-02 verbliebene ²³⁹Pu-Lösung durch erneutes Abrauchen in Pu(VI) überführt. Aufgrund der begrenzten Langzeitstabilität der Pu-Oxidationsstufen (siehe Kapitel 3.3.11.1), erfolgte die Herstellung der flüssigen Messpräparate zeitlich direkt vor der Messzeit. Durch einen unerwarteten eineinhalbtägigen Ausfall der Labore durch den Tausch des Notstromdiesels des ehemaligen Instituts für Kernchemie innerhalb dieser Zeitspanne, konnte jedoch die geplante Elektrolyse zur Herstellung einer ²³⁹Pu(V)-Lösung nicht durchgeführt werden.

Somit konnten lediglich drei Lösungen mit verschiedenen Oxidationsstufen des Plutoniums hergestellt und je 200 µL der Lösung unter Ar-Atmosphäre in die Flüssigprobenhalter gefüllt werden. Eine Darstellung des inneren Kompartiments des Flüssigprobenhalters ist in Abbildung 62 zu sehen.

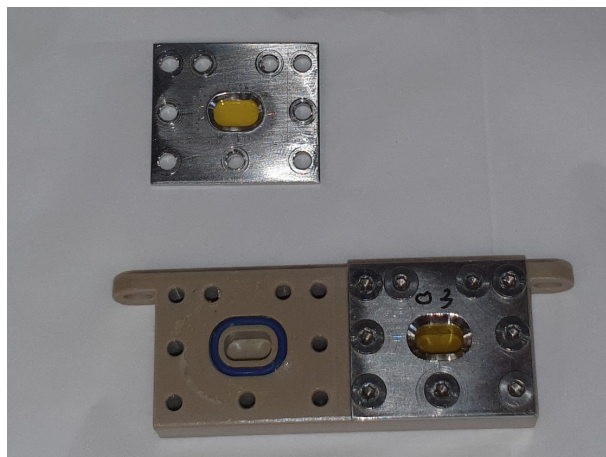


Abbildung 62 – Inneres Kompartiment des Probenhalters für die Messung von zwei Flüssigproben an der CAT-ACT-Beamline des KARA.

Die Flüssigprobenhalter wurden durch [REDACTED] (INE, KIT) im Kontrollbereich des INE unter N₂-Atmosphäre in das äußere Kompartiment gesetzt, da dieses aufgrund seiner Komplexität nur vor Ort verfügbar war. Eine schematische Darstellung der beiden Kompartimente für die Messung von Flüssigproben an der CAT-ACT-Beamline des KARA ist in Abbildung 132 im Anhang gezeigt.

Konzentration der Messpräparate

Neben der Überprüfung der Reinheit der Oxidationsstufe des Plutoniums in den Lösungen mittels UV-Vis-Spektroskopie wurden Aktivität und somit ²³⁹Pu-Konzentration der Lösungen der drei Proben mittels α - und γ -Spektroskopie sowie LSC-Messung bestimmt. Hierzu wurden Verdünnungen der verwendeten Lösungen angesetzt, um eine Beschädigung der Detektoren oder verfälschte Werte aufgrund hoher Totzeiten durch die hohen Aktivitäten der Originallösungen zu vermeiden.

Für die γ -Spektroskopie wurden 500 μ L einer 1:50-Verdünnung der Lösungen in 1 M HClO₄ verwendet, während für die LSC-Messung 100 μ L einer 1:5000-Verdünnung zu 10 mL Ultima Gold XR Cocktail gegeben wurden. Zur Messung mittels α -Spektroskopie wurden 10 μ L der 1:5000-Verdünnung auf eine Tantalfolie getropft und eingedampft. In Abbildung 133 im Anhang sind die erhaltenen α -Spektren gezeigt. Die anhand der drei verschiedenen Analysemethoden bestimmten Aktivitäten der Verdünnungen der Probenlösungen und die daraus anhand von Gleichung (29) und (30) berechneten ²³⁹Pu-Konzentrationen der Verdünnungen sind in den Tabellen 72 bis 74 gezeigt. Im Anhang sind in den Tabellen 127 bis 129 die Nettozählraten der einzelnen Messungen aufgeführt.

Tabelle 72 – Kenndaten der 1:50-Verdünnungen der Proben JoGuPu19-01, -02 und -04, bestimmt mittels γ -Spektroskopie.

Probe	A_{Probe} / Bq	V_{Probe} / L	$c_{239\text{Pu, verd.}} / \text{mol/L}$
JoGuPu19-01	$(9,02 \pm 0,19) \cdot 10^4$	$(500,0 \pm 6,0) \cdot 10^{-6}$	$(3,28 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$
JoGuPu19-02	$(8,15 \pm 0,18) \cdot 10^4$	$(500,0 \pm 6,0) \cdot 10^{-6}$	$(2,97 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$
JoGuPu19-04	$(6,73 \pm 0,17) \cdot 10^4$	$(500,0 \pm 6,0) \cdot 10^{-6}$	$(2,45 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$

Tabelle 73 – Kenndaten der 1:5000-Verdünnungen der Proben JoGuPu19-01, -02 und -04, bestimmt mittels LSC-Messung.

Probe	A_{Probe} / Bq	V_{Probe} / L	$c_{239\text{Pu, verd.}} / \text{mol/L}$
JoGuPu19-01	$171,9 \pm 1,7$	$(100,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(3,13 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$
JoGuPu19-02	$155,6 \pm 1,6$	$(100,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(2,83 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$
JoGuPu19-04	$138,2 \pm 1,5$	$(100,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(2,51 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$

Tabelle 74 – Kenndaten der 1:5000-Verdünnungen der Proben JoGuPu19-01, -02 und -04, bestimmt mittels α -Spektroskopie.

Probe	A_{Probe} / Bq	V_{Probe} / L	$c_{239\text{Pu, verd.}} / \text{mol/L}$
JoGuPu19-01	$14,1 \pm 0,1$	$(10,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$(2,57 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$
JoGuPu19-02	$14,6 \pm 0,1$	$(10,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$(2,66 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$
JoGuPu19-04	$13,6 \pm 0,1$	$(10,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$(2,47 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$

Eine Übersicht der anhand der drei verschiedenen Analysemethoden bestimmten ^{239}Pu -Konzentrationen der unverdünnten Lösungen für die drei Messpräparate ist in Tabelle 75 gezeigt. Übereinstimmend ist zu sehen, dass alle erhaltenen ^{239}Pu -Konzentrationen im Bereich von $1,2$ bis $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ liegen. Folglich konnten für $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$ und $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$ reine Messpräparate sowie für $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ ein zu 82% aus vierwertigem Plutonium bestehendes Messpräparat mit jeweils einer ^{239}Pu -Konzentration im Bereich von den zur röntgenspektroskopischen Untersuchung benötigten $0,01$ bis $0,03 \text{ mol/L}$ erfolgreich hergestellt werden. Somit können die hierdurch zugänglichen HR-XANES-Spektren als Referenzproben reiner Pu-Oxidationsstufen für den Vergleich mit den Feststoffproben genutzt werden.

3.3 Durchführung und Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Tabelle 75 – Vergleich der über γ -Spektroskopie, LSC-Messung und α -Spektroskopie ermittelten Pu-Konzentrationen der unverdünnten Proben JoGuPu19-01, -02 und -04.

Probe	$c_{239\text{Pu},\gamma} / \text{mol/L}$	$c_{239\text{Pu},\text{LSC}} / \text{mol/L}$	$c_{239\text{Pu},\alpha} / \text{mol/L}$
JoGuPu19-01	$(1,64 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,57 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,29 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
JoGuPu19-02	$(1,49 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,42 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,33 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
JoGuPu19-04	$(1,23 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,26 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,24 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$

Aufgrund der hohen ^{239}Pu -Konzentration in den Lösungen weisen diese eine für die jeweilige Oxidationsstufe des Plutoniums charakteristische Farbe auf. In Abbildung 63 sind die blau-violette Farbe des Pu^{3+} links, die orange-bräunliche Farbe des Pu^{4+} mittig und die leicht rosa Farbe des PuO_2^{2+} rechts zu sehen.

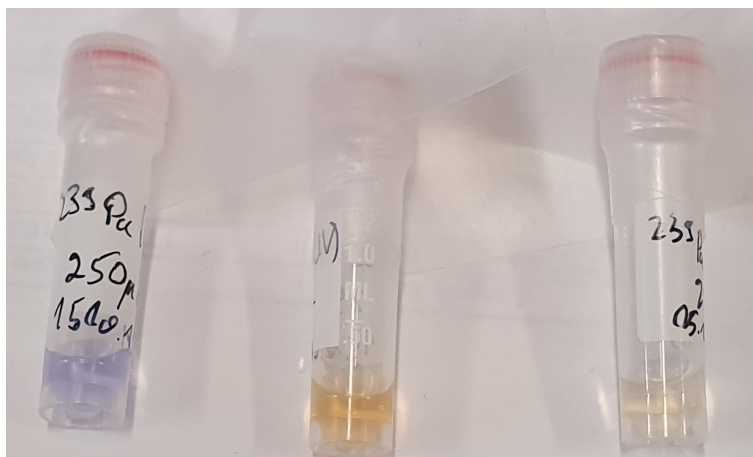


Abbildung 63 – Farbige ^{239}Pu -Lösungen (1 M HClO_4) der Proben JoGuPu19-01 (links), JoGuPu19-02 (mittig) und JoGuPu19-04 (rechts).

3.4 Durchführung und Ergebnisse der Messungen am Karlsruhe Research Accelerator (KARA)

3.4.1 Messungen an der CAT-ACT-Beamline des KARA

An der ACT-Station der CAT-ACT-Beamline fand die Messung von Pu M_5 -Kanten HR-XANES und RIXS-Spektren von flüssigen sowie festen Proben statt. Hierbei wurde zunächst eine Messzeit 2017 zur Messung eines HR-XANES-Spektrums einer festen Probe durchgeführt. In einer weiteren Messzeit 2019 wurden HR-XANES und RIXS-Spektren von zwei festen sowie drei flüssigen Proben aufgenommen. Bei den Proben handelt es sich um die Präparate, deren Herstellung in den Kapiteln 3.3.9 bis 3.3.11 erläutert wurde.

Zur Messung der Proben an der ACT-Station der CAT-ACT-Beamline wurde zunächst der primäre, durch den Teilchenbeschleuniger erhaltene Strahl durch einen blanken, zylindrisch gebogenen Si-Spiegel justiert, dann mittels Si(111) Doppel-Kristall-Monochromator (DCM) monochromatisiert und abschließend über einen Si-Ringspiegel auf eine Fläche von $500 \times 500 \mu\text{m}$ fokussiert. Um einen möglichst fokussierten Strahl zu erhalten und Streulicht abzufangen, wurde eine Lochblende mit der Aussparung von ebenfalls $500 \times 500 \mu\text{m}$ etwa 20 cm vor der Probe im Strahlengang positioniert. Die Messung der HR-XANES-Spektren erfolgte mit einem Röntgenemissionsspektrometer. Die Anordnung wird im Johann-Typ mit 1 m Rowland-Kreisdurchmesser betrieben. Hierbei beugen und fokussieren fünf sphärisch gebogene Si(220)-Analysatorkristalle (Saint-Gobain-Kristalle, Nemours, Frankreich) die charakteristische Pu M_α -Fluoreszenz (3339 eV) auf einen VITUS-Siliciumdriftdetektor mit einzelner Diode (KETEK, München, Deutschland). Die Kristalle wurden unter einem Bragg-Winkel von $75,22^\circ$ ausgerichtet. Die Proben und das Röntgenemissionsspektrometer befinden sich in einer mit Helium gefüllten Box, um die Absorption und Streuung der emittierten Röntgenphotonen zu minimieren. Bilder des apparativen Setups der ACT-Station der CAT-ACT-Beamline und des Strahlengangs sind in Abbildung 64 gezeigt. Detailliertere Information über die CAT-ACT-Beamline können den Arbeiten von Bahl et al. [67], Vitova et al. [88] und Zimina et al. [101, 102] entnommen werden.

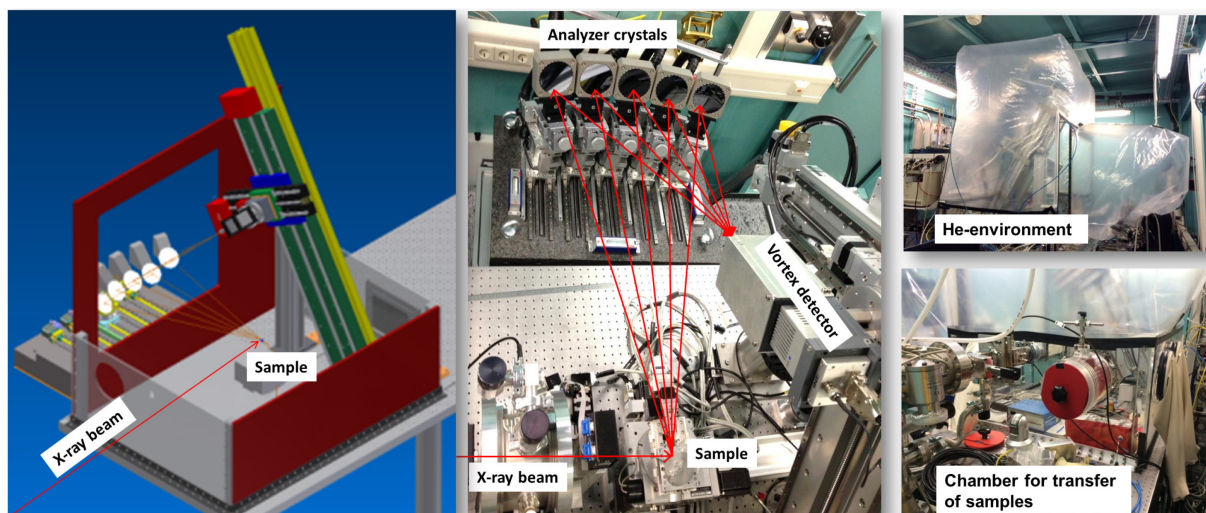


Abbildung 64 – Aufbau des HR-XANES-Spektrometers der ACT-Station der CAT-ACT-Beamline. Schematische Zeichnung (links), Strahlengang durch das Spektrometer (mittig), He-Box (rechts oben), Schleuse (rechts unten) [103].

Die Feststoffproben konnten direkt aus dem Transportbehälter in die He-Box der Beamline überführt werden, während die Flüssigproben von [REDACTED] (INE, KIT) unter N_2 -Atmosphäre in ein zweites Kompartiment eingesetzt und anschließend in die He-Box transferiert wurden. Nach dem Einbau der jeweiligen Proben in den motorisierten Probenhalter wurden die einzelnen Probenpositionen unter Zuhilfenahme zweier orthogonaler Laserdioden in den Strahlengang gefahren und bei einer Anregungsenergie von 3775 eV ein Übersichtsspektrum der Absorption in x-, y- und z-Richtung über die gesamte Probenfläche aufgenommen. Hierbei befand sich die Lochblende nicht im Strahlengang, um eine möglichst hohe Strahlintensität zu erreichen. Anhand dieser Übersichtsscans wurden für jede Probe und die PuO_2 -Referenz die Koordinaten eines Orts möglichst hoher ^{239}Pu -Konzentration für die anschließende Messung festgelegt. Anschließend wurde die Lochblende in den Strahlengang gefahren und die Anregungsenergie gescannt, um hier ebenfalls den optimalen Wert festzulegen.

Nach der Justierung der Proben folgte die HR-XANES-Messung, wobei für jede Probe mehrere Scans aufgenommen und im Nachgang gemittelt wurden. Die PuO_2 -Referenz wurde vor und nach den Scans jeder Probe gemessen. In der Messzeit 2017 wurde für die Messung der Referenz eine Integrationszeit von 1 s/Schritt genutzt, während diese für die Probe aufgrund der geringeren ^{239}Pu -Konzentration 20 s/Schritt betrug. Es wurde ein Anregungsenergiebereich zwischen 3760 – 3840 eV gemessen und die Schrittweite variiert (3760 – 3770 eV: Schrittweite 0,5 eV; 3770 – 3790 eV: 0,1 eV; 3790 – 3840 eV: 0,5 eV), um eine möglichst gute

Auflösung und genaue energetische Lage des Absorptionsmaximums (White Line) zu erhalten. Die Emissionsenergie wurde für die Messung der Probe JoGuPu17-10 auf 3351,2 eV festgesetzt.

In der Messzeit 2019 wurden nach der Justierung der Proben zusätzlich mehrere Quickscans durchgeführt, um zu überprüfen, dass durch die hohe Strahlintensität keine Strahlenschäden entstehen. Sowohl die Flüssig- als auch die Feststoffproben wurden anschließend mit einer Integrationszeit von 5 s/Schritt gemessen, während die Integrationszeit für die Referenz 7,6 s/eV betrug. Der Bereich der Anregungsenergie und die Schrittweite dieser Messungen wurden analog zur Messzeit 2017 gewählt. Die Emissionsenergie wurde auf 3351,2 eV für die Proben JoGuPu19-01 und -02 sowie auf 3351,3 eV für die Proben JoGuPu19-04 bis -06 festgesetzt.

Des Weiteren wurden in der Messzeit 2019 für die Flüssigproben und die Feststoffprobe mit höherer Beladung an Plutonium RIXS-Messungen durchgeführt. Hierbei wurde das Setup der Beamline im Vergleich zur Messung der HR-XANES-Spektren nicht verändert und ebenfalls die Lochblende zur Fokussierung des Strahls genutzt. Bei der Messung der RIXS-Spektren wurde die Emissionsenergie von 3348 – 3356 eV in 24 äquidistanten Schritten variiert und für jede dieser Emissionsenergien ein Absorptionsspektrum im Bereich der Anregungsenergie zwischen 3770 und 3785 eV mit einer Schrittgröße von 0,1 eV und einer Integrationszeit von 3 s/Schritt aufgenommen. In Tabelle 76 sind die Anzahl der einzelnen HR-XANES-Scans und der Anregungsenergiebereich der RIXS-Messungen für jede Probe aufgeführt.

Tabelle 76 – Anzahl der HR-XANES-Scans sowie Energiebereich der RIXS-Messungen der Proben der Pu M₅-Kanten HR-XANES- und RIXS-Spektroskopie.

Probe	Anzahl der HR-XANES-Scans	Anregungsenergiebereich RIXS-Messung
JoGuPu19-01 (Pu(III)_(aq))	2	3769,5 – 3781,5
JoGuPu19-02 (Pu(IV)_(aq))	2	3770,0 – 3784,0
JoGuPu19-04 (Pu(VI)_(aq))	3	3771,0 – 3784,0
JoGuPu19-05 (initiales Pu(III) an Kaolinit 2019)	4	Keine Messung
JoGuPu19-06 (initiales Pu(IV) an Kaolinit 2019)	2	3771,0 – 3784,0
JoGuPu17-10 (initiales Pu(IV) an Kaolinit 2017)	3	Keine Messung

Die Energiekalibrierung sowie die Untergrundsubtraktion der HR-XANES- und RIXS-Spektren wurde in Excel durchgeführt, die Mittelung der HR-XANES-Spektren erfolgte unter Verwendung der Software PyMca 5.5.3 [104]. Auf beides wird im jeweiligen Kapitel der Auswertung der zwei verschiedenen Messvarianten eingegangen.

3.4.2 Ergebnisse der Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektroskopie

Im Folgenden sind die Ergebnisse zur Untersuchung des Pu-Oxidationszustands des an Kaolinit sorbierten Plutoniums der Feststoffproben und der Flüssigproben mittels Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektroskopie gezeigt. Hierbei wird abweichend von der chronologischen Reihenfolge zunächst auf die Flüssigproben eingegangen, deren Spektren anschließend als Referenz für die Feststoffproben, die ein binäres System aus Plutonium und Kaolinit darstellen, dienen.

Flüssigproben

Die in Kapitel 3.3.11 hergestellten Flüssigproben von verschiedenen Pu-Oxidationsstufen wurden zur Erstellung von Referenzspektren vermessen. Nach der Mittelung der Scans jeder Oxidationsstufe (siehe Tabelle 76), bei der für die Probe JoGuPu19-04 die zweite Messung aufgrund von Schwankungen in der Energie der Synchrotronstrahlung nicht berücksichtigt wurde, wurden die Proben bezüglich ihrer energetischen Lage kalibriert. Hierzu wurden die PuO₂-Referenzspektren vor und nach den Scans jeder Probe herangezogen und ebenfalls gemittelt. Anschließend wurden die Energiewerte der PuO₂-Referenz anhand von Gleichung (56) in den zugehörigen Bragg-Winkel überführt, dieser so verschoben, dass das Absorptionsmaximum dem zu 3775,0 eV [104] zugehörigen Winkel entsprach und der nun kalibrierte Winkel wieder zurück in die korrespondierende Energie überführt. Das zu dem PuO₂-Referenzspektrum gehörende gemittelte Probenspektrum wurde um den gleichen Wert in seinem Bragg-Winkel verschoben. Zur Kalibrierung der Probe JoGuPu19-04 wurden vier PuO₂-Referenzspektren gemittelt, da die beiden verwendeten Scans nicht nacheinander erfolgten. Anschließend wurde analog zu den weiteren Proben verfahren. In den Abbildungen 65 bis 67 sind die resultierenden auf eine Absorption von 1 normierten Spektren sowie jeweils ein Vergleichsspektrum der gleichen Pu-Oxidationsstufe gezeigt. Die Vergleichsspektren für Pu(III)_(aq) und Pu(VI)_(aq) wurden von ██████████ (INE, KIT) zur Verfügung gestellt [105], für vierwertiges Plutonium wurden die Spektren des PuO₂ verwendet. In Gleichung (56) beschreibt n die Beugungsordnung (hier $n = 1$), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d_{hkl} den Abstand zwischen parallelen Gitterebenen, gekennzeichnet mit ihren Laue-Indizes h, k

sowie l und θ den Winkel zwischen der Röntgenstrahlung und den Gitterebenen, den Bragg-Winkel. Die Energie E kann anhand des Planckschen Wirkungsquantums h und der Lichtgeschwindigkeit c mit der Wellenlänge in Bezug gesetzt werden, wobei ν der Frequenz der Röntgenstrahlung entspricht. Der Abstand der parallelen Gitterebenen d_{hkl} kann im kubischen System anhand der Laue-Indizes der Ebenen h, k, l und der Gitterkonstante a erhalten werden.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (56)$$

$$\text{mit } E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad d_{hkl} = \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{und} \quad a_{\text{Si}_{111}} = 5,431 \text{ \AA}$$

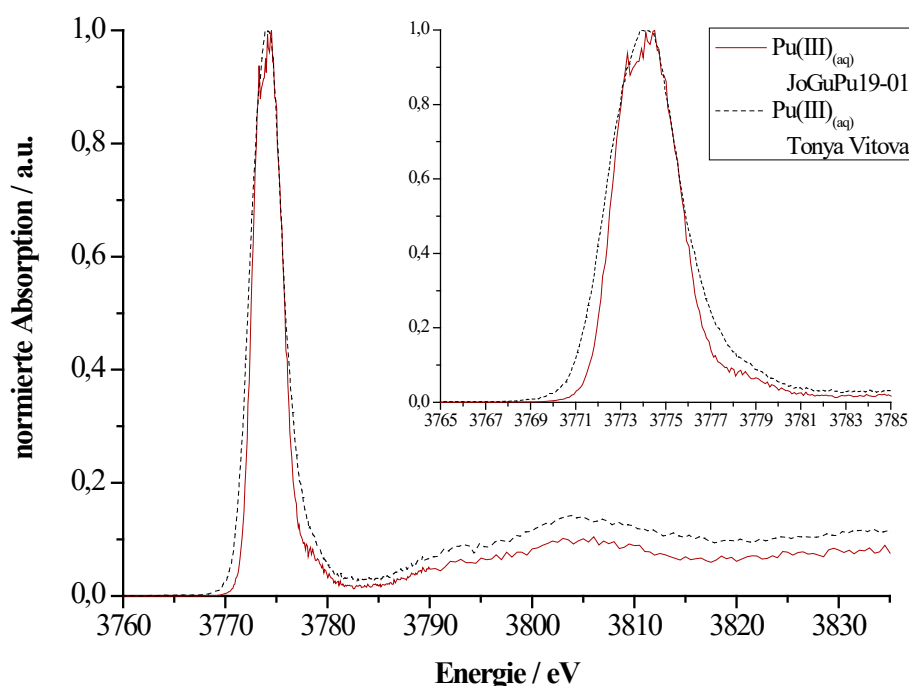


Abbildung 65 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-01 (rot) sowie Pu(III)_(aq)-Vergleichsspektrum von Tonya Vitova [105] (schwarz).

Das Spektrum der Probe JoGuPu19-01 (Pu(III)_(aq)) weist neben einem prominenten Absorptionsmaximum kein weiteres Signal auf. In Abbildung 65 ist zu sehen, dass die energetische Lage dieses Maximums gut mit der des Pu(III)_(aq)-Referenzspektrums übereinstimmt. Die Halbwertsbreite des in dieser Arbeit ermittelten Spektrums ist etwas

geringer als die des Referenzspektrums. Somit kann fortan Probe JoGuPu19-01 als Referenz für dreiwertiges Plutonium genutzt werden.

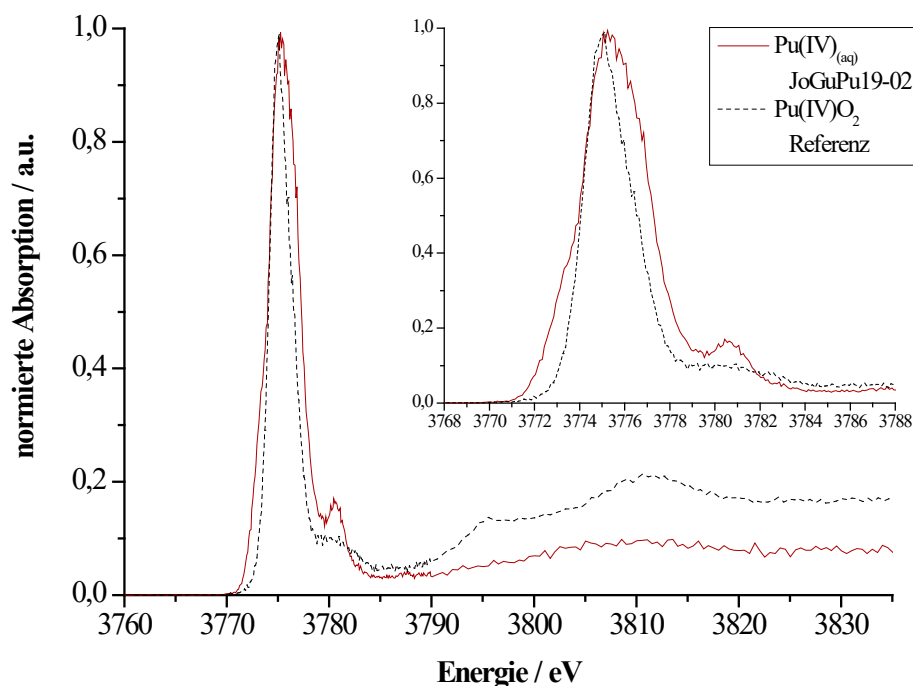


Abbildung 66 – Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-02 (rot) sowie PuO₂-Referenzspektrum (schwarz).

Das Spektrum der Probe JoGuPu19-02 (Pu(IV)_(aq)) ist im Vergleich zur PuO₂-Referenz in Abbildung 66 gezeigt. Die energetische Lage des Absorptionsmaximums ist gegenüber der PuO₂-Referenz zu leicht höheren Werten verschoben. Zudem besitzt das Signal eine größere Halbwertsbreite, die durch zwei Schultern hervorgerufen wird. Die Schulter, die auf der niederenergetischen Seite des Maximums der Probe auftritt, kann dem in Kapitel 3.3.11 mittels UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesenen Anteil an Pu(III)_(aq) (11,4% der Probe) zugeordnet werden. Sie beeinflusst jedoch nicht die energetische Lage des Absorptionsmaximums. Die Verbreiterung des Maximums zu höheren Energien und das weitere Signal bei ungefähr 3780,8 eV lässt sich durch den ebenfalls in Kapitel 3.3.11 nachgewiesenen Anteil an Pu(VI)_(aq) (6,4% der Probe) erklären. Ein im Vergleich zur kristallinen Referenz leicht verbreitertes Signal wäre jedoch aufgrund der nicht vorhandenen kristallinen Ordnung auch bei einer reinen Pu(IV)_(aq)-Probe zu erwarten gewesen. Durch die Gegenüberstellung mit PuO₂ konnte gezeigt werden, dass die energetische Lage des Absorptionsmaximums der Probe JoGuPu19-02, trotz der nicht ausschließlichen Anwesenheit von vierwertigem Plutonium, fortan neben PuO₂ als weitere Referenz für Pu(IV)_(aq) genutzt werden kann.

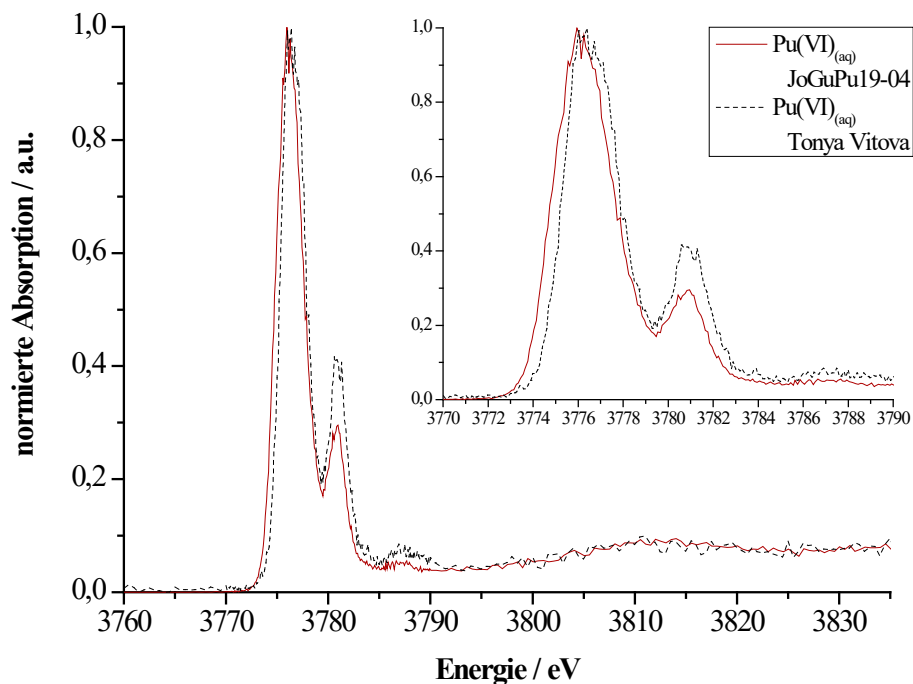


Abbildung 67 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-04 (rot) sowie Pu(VI)_(aq)-Vergleichsspektrum von Tonya Vitova [105] (schwarz).

Abbildung 67 zeigt den Vergleich zwischen der Probe JoGuPu19-04 (Pu(VI)_(aq)) und dem Pu(VI)_(aq)-Referenzspektrum. Das Absorptionsmaximum beider Spektren liegt bei nahezu der gleichen Energie. Neben diesem ist in beiden Spektren ein weiteres Signal zu erkennen. Dieses Signal ist dem Übergang eines Elektrons in ein σ -antibindendes Molekülorbital zuzuordnen und liegt für Pu(VI)O₂²⁺ als breites Signal bei ungefähr 3780,8 eV, während es für fünfwertiges Plutonium bei um 2 – 3 eV niedrigeren Energien zu erwarten wäre [106]. Weiterhin weisen die $M_{4,5}$ -Kanten HR-XANES-Spektren für U(VI)_(aq) und Np(VI)_(aq), die ihrerseits als Uranyl beziehungsweise Neptunyl vorliegen, ebenfalls ein solches Signal auf [88, 107], wodurch das Vorliegen einer Actinyl-Einheit bei Probe JoGuPu19-04 bestätigt werden kann. Somit konnte sowohl über die Anwesenheit des Plutonyl-Signals als auch über die ähnliche Lage des Absorptionsmaximums im Vergleich zur Referenz gezeigt werden, dass das erhaltene Spektrum als Referenzspektrum für sechswertiges Plutonium genutzt werden kann.

Die Energiewerte der Absorptionsmaxima der drei Flüssigproben und der ebenfalls an der CAT-ACT-Beamline gemessenen Literaturdaten von Vitova et al. [68] sind in Tabelle 77 aufgeführt.

3.4 Durchführung und Ergebnisse der Messungen am Karlsruhe Research Accelerator

Tabelle 77 – Energetische Lage der Absorptionsmaxima der Pu M₅-Kanten HR-XANES-Messungen der Proben JoGuPu19-01, -02 und -04 sowie des Plutonyl-Signals der Probe JoGuPu19-04 im Vergleich zu den entsprechenden Werten der Literatur [68].

Probe	E_{Probe} / eV	$E_{Referenz} / \text{eV}$
Pu(III)_(aq) Absorptionsmaximum	3774,2	3774,1
Pu(IV)_(aq) Absorptionsmaximum	3775,6	3776,0
Pu(VI)_(aq) Absorptionsmaximum	3776,3	3776,3
Pu(VI)_(aq) Plutonyl-Signal	3780,8	3780,5

Hierbei ist zu erkennen, dass die Absorptionsmaxima für drei- und für sechswertiges Plutonium, wie auch das Plutonyl-Signal in der energetischen Lage gut mit den Literaturdaten übereinstimmen. Beim vierwertigen Plutonium ist der Unterschied in der Lage der White Line mit 0,4 eV am größten. Übereinstimmend zur Arbeit von Vitova et al. [68] kann eine Beeinflussung der energetischen Lage des Absorptionsmaximums durch die Anwesenheit des sechswertigen Plutoniums vermutet werden und die im Vergleich zur PuO₂-Referenz (3775,0 eV) erhöhte energetische Lage des Absorptionsmaximums erklären. Eine dennoch niedrigere Lage der Probe JoGuPu19-02 gegenüber den Literaturdaten könnte durch die Anwesenheit des dreiwertigen Plutoniums in der Probe dieser Arbeit hervorgerufen werden.

In Abbildung 68 sind die drei gemessenen Proben einander gegenübergestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass sich die Energie des Absorptionsmaximums zwischen den Proben um jeweils nahezu 1 eV unterscheidet und somit eine klare Zuordnung der Pu-Oxidationsstufe einer unbekannt Probe anhand der drei Referenzen möglich ist. Des Weiteren ist in diesem Vergleich die in der Einzelanalyse der Probe JoGuPu19-02 schon beschriebene Anwesenheit von drei- und sechswertigem Plutonium in der Probenlösung der Probe JoGuPu19-02 zu erkennen und kann anhand der Gegenüberstellung zugeordnet werden.

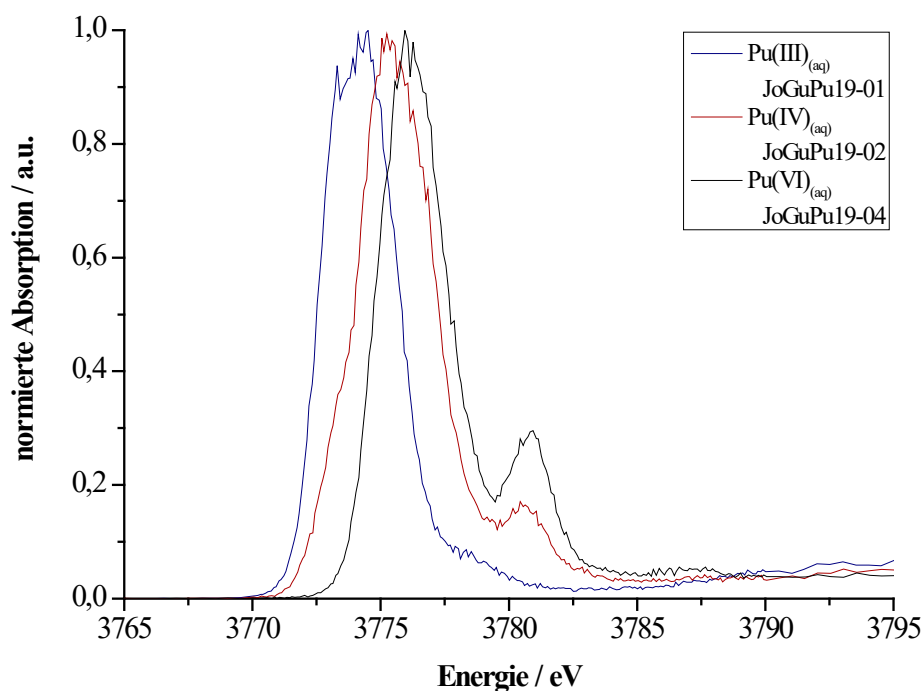


Abbildung 68 – Vergleich der Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektren der Flüssigproben JoGuPu19-01 (dunkelblau), JoGuPu19-02 (dunkelrot) und JoGuPu19-04 (schwarz).

Nach dem unter Ar-Atmosphäre erfolgten Rücktransport der Proben wurden erneut UV-Vis-Messungen durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Synchrotronstrahlung oder die seit der Herstellung der Proben vergangene Zeit einen Einfluss auf die Oxidationsstufe des Plutoniums haben. Hierzu sind in den Abbildungen 69 bis 71 für jede Probe die UV-Vis-Spektren vor (oben) und nach (unten) der Messzeit gegenübergestellt.

Sowohl für das dreiwertige (Abbildung 69) als auch für das sechswertige Plutonium (Abbildung 71) ist zu erkennen, dass keine weitere Oxidationsstufe des Plutoniums nach der Messzeit vorhanden ist. Die UV-Vis-Spektren dieser beiden Proben weisen jeweils keinen Unterschied vor und nach der Messzeit auf. Auch für das vierwertige Plutonium (Abbildung 70) weist das UV-Vis-Spektrum nach der Messzeit keine weiteren Signale auf, jedoch sind die schon vor der Messzeit vorhandenen Signale bei 601 nm sowie 830 nm, die $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$ und $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$ zugeordnet werden können, nach der Messzeit etwas stärker ausgeprägt. Die Anteile der Pu-Oxidationsstufen können analog zu Kapitel 3.3.11 berechnet werden und steigen für $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$ von 11,4% auf 18,8% sowie für $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$ von 6,4% auf 7,4%. Dieser Unterschied kann der in Kapitel 2.2.3 erwähnten zeitlichen Disproportionierung von $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ zugeschrieben werden. Somit kann ein Einfluss der Synchrotronstrahlung als unwahrscheinlich betrachtet werden.

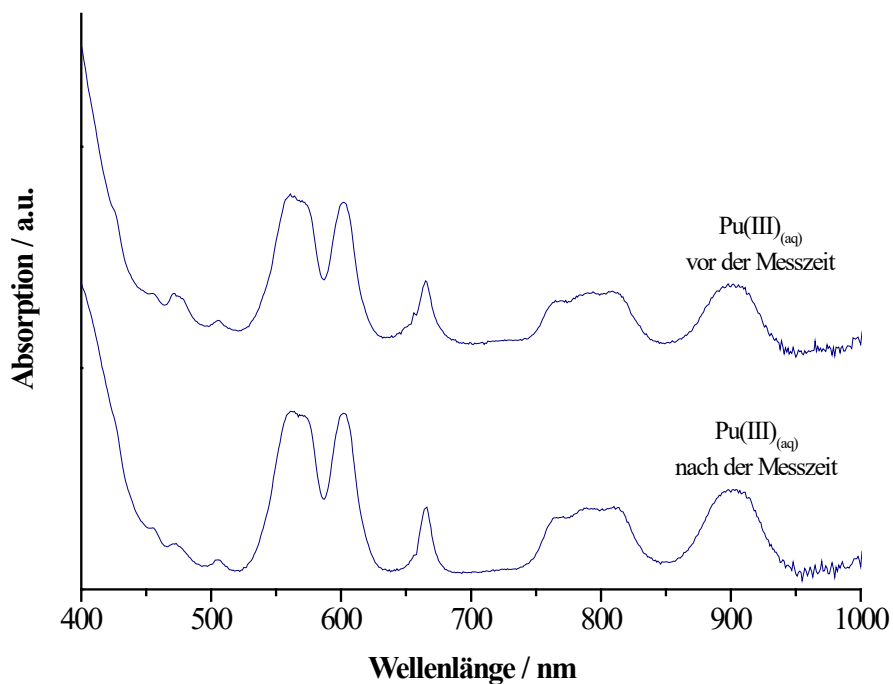


Abbildung 69 – UV-Vis-Spektrum der Probe JoGuPu19-01 (Pu(III)_(aq)) vor der Messzeit (oben) und nach der Messzeit (unten).

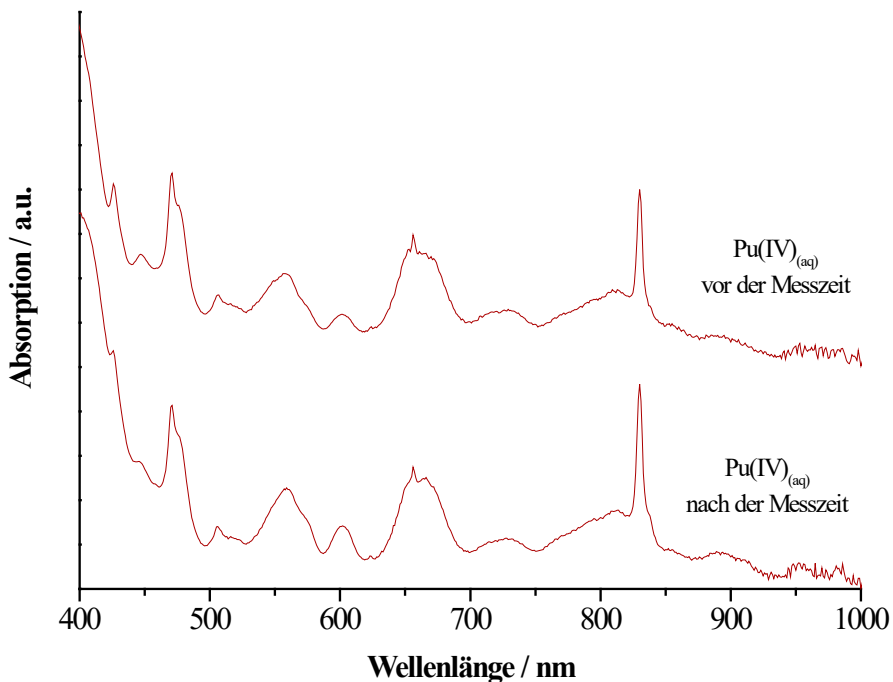


Abbildung 70 – UV-Vis-Spektrum der Probe JoGuPu19-02 (Pu(IV)_(aq)) vor der Messzeit (oben) und nach der Messzeit (unten).

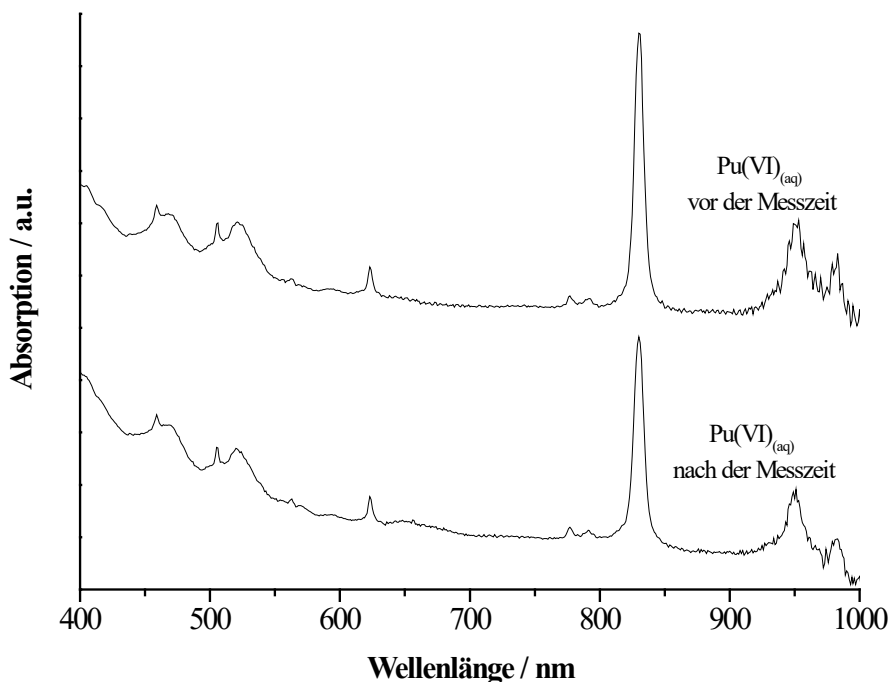


Abbildung 71 – UV-Vis-Spektrum der Probe JoGuPu19-04 ($\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$) vor der Messzeit (oben) und nach der Messzeit (unten).

Die durchgeführten UV-Vis-Messungen zeigen, dass für jede der drei Proben die entsprechende Hauptoxidationsstufe des Plutoniums im zeitlichen Rahmen der durchgeführten Messzeit hinreichend stabil ist.

Anhand der durch die nach der Messzeit durchgeführte UV-Vis-Messung der Probe JoGuPu19-02 bekannten Anteile an drei- und sechswertigem Plutonium (18,8% und 7,4%) (vergleiche Abbildung 70) und den HR-XANES-Spektren für $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$ und $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$ (vergleiche Abbildungen 65 und 67), konnte das HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-02 (vergleiche Abbildung 66) korrigiert werden. Hierzu wurden zunächst die HR-XANES-Spektren anhand ihrer jeweiligen ^{239}Pu -Konzentration (vergleiche Tabelle 75, γ -Messung) normiert und anschließend die anhand ihrer Anteile der UV-Vis-Messung gewichteten Spektren für drei- und sechswertiges Plutonium vom normierten Spektrum der Probe JoGuPu19-02 subtrahiert. Das erhaltene Spektrum wurde zum besseren Vergleich auf eine Absorption von eins normiert und ist dem unkorrigierten Spektrum der Probe in Abbildung 72 gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass eine vollständige Reduktion auf vierwertiges Plutonium nicht erreicht werden konnte. Während die Korrektur der durch die Anwesenheit des Pu(III) hervorgerufenen niederenergetischen Schulter erfolgreich war, ist weiterhin das Plutonyl-Signal bei 3780,8 eV zu erkennen. Somit ist zu vermuten, dass der anhand der UV-Vis-

Messung berechnete Anteil an sechswertigem Plutonium zu gering bestimmt wurde. Die Lage des energetischen Maximums nach der Korrektur ist unverändert zur Lage vor der Korrektur.

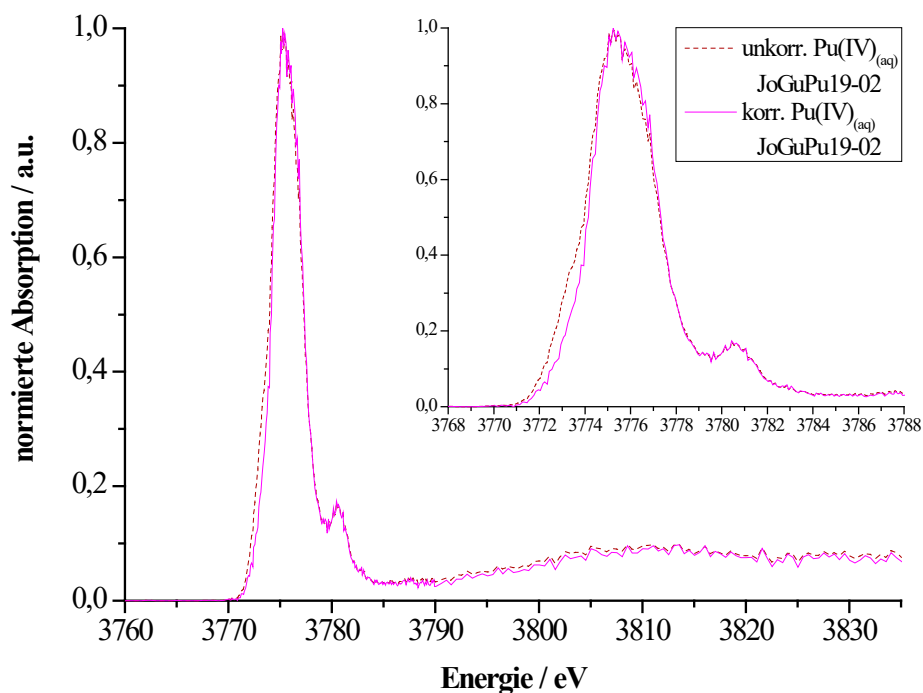


Abbildung 72 – Korrigiertes (magenta) sowie unkorrigiertes (rot) Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-02.

Um eine, durch das Verschwinden des Plutonyl-Signals, optisch hinreichende Reduktion des HR-XANES-Spektrums der Probe JoGuPu19-02 auf vierwertiges Plutonium zu erhalten, müsste ein Anteil von über 30% an sechswertigem Plutonium angenommen werden. Ein weiterhin um den experimentellen Anteil an der Referenz für Pu(III)_(aq) und einen theoretischen Anteil von 32% an der Referenz für Pu(VI)_(aq) reduziertes Spektrum der Probe JoGuPu19-02 ist der unkorrigierten Probe in Abbildung 73 gegenübergestellt. Hierbei verschiebt sich das Absorptionsmaximum in seiner energetischen Lage um 0,3 eV zu niedrigeren Werten und liegt somit mit 3375,3 eV erheblich näher an der PuO₂-Referenz als der Wert der unkorrigierten Probe. Eine so hohe Konzentration an sechswertigem Plutonium in der Probe JoGuPu19-02 ist jedoch aufgrund des im Vergleich zu seinem hohen molaren Extinktionskoeffizienten niedrigen Signals bei 830 nm (vergleiche Abbildung 70) unwahrscheinlich.

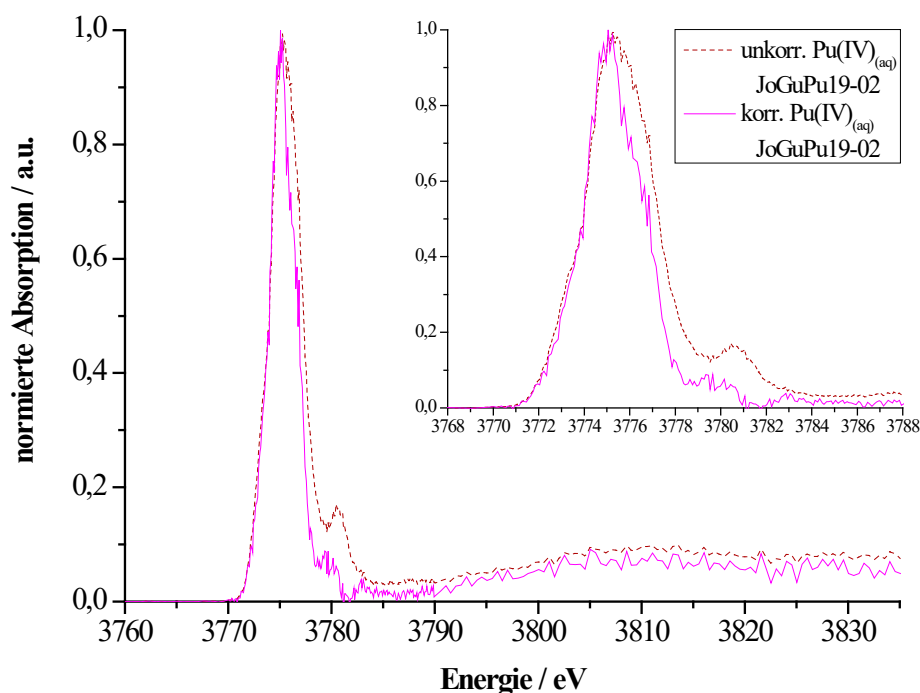


Abbildung 73 – Anhand des theoretischen Anteils von 32% $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$ und des experimentellen Anteils an $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$ korrigiertes (magenta) sowie unkorrigiertes (rot) Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-02.

Feststoffproben

Messzeit 2017

Zur Auswertung der Messdaten der in Kapitel 3.3.9 hergestellten Feststoffprobe JoGuPu17-10 wurden zunächst die Spektren der drei Scans gemittelt. Analog zu den Flüssigproben fand die Energiekalibrierung anhand der vor und nach der Messung der Probe gemessenen PuO_2 -Referenz statt. Anschließend wurde das gemittelte Spektrum untergrundkorrigiert und auf eine Absorption von eins normiert. Die Subtraktion des Untergrunds war in diesem Fall notwendig, da das in dieser Messzeit kurz nach der Inbetriebnahme der Beamline genutzte Setup der Beamline nicht vollständig optimiert war. In Abbildung 74 ist das gemittelte und kalibrierte Spektrum der Probe dargestellt. Zudem sind die als Referenzspektren gemessenen Flüssigproben der Messzeit 2019 für $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$, $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ und $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$ gezeigt. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, wurden alle Spektren bei der Auftragung anhand ihrer Absorption normiert.

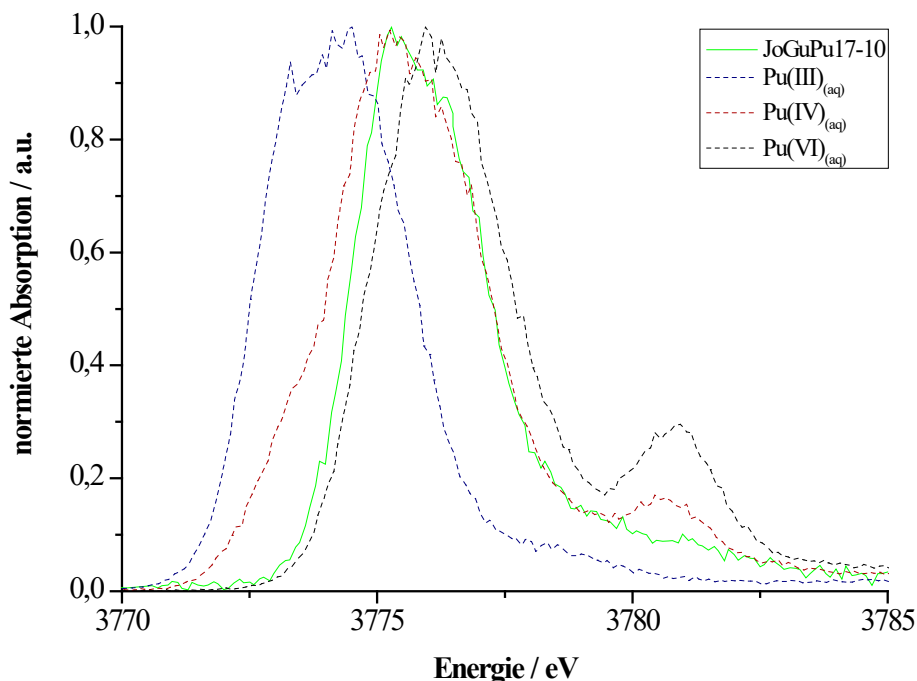


Abbildung 74 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu17-10 (grün) sowie die Referenzspektren für Pu(III)_(aq) (dunkelblau), Pu(IV)_(aq) (dunkelrot) und Pu(VI)_(aq) (schwarz).

Bei der Untersuchung der Oxidationsstufe des Plutoniums in der Probe kann zunächst die strukturelle Besonderheit der höher oxidierten Plutoniumspezies genutzt werden. Sowohl Pu(V) als auch Pu(VI) weisen, wie in der Analyse der Flüssigproben beschrieben, durch ihre Struktur als Plutonyl-Einheit ein charakteristisches weiteres Signal bei einer Energie oberhalb des Absorptionsmaximums auf. Aufgrund dessen Abwesenheit im Spektrum der Probe können der fünf- sowie der sechswertige Oxidationszustand des Plutoniums ausgeschlossen werden.

Um zu unterscheiden, ob Pu(III) oder Pu(IV) die vorherrschende Oxidationsstufe bei der Sorption an Kaolinit ist, muss die energetische Lage des Absorptionsmaximums der Probe mit den Absorptionsmaxima der Spektren der Flüssigproben verglichen werden. Hierbei ist zu erkennen, dass das Maximum der Probe mit 3775,8 eV um 0,2 eV über dem Maximum der Pu(IV)_(aq)-Referenz liegt. Die Pu(III)_(aq)-Referenz weist mit 3774,2 eV hingegen ein im Vergleich zur vierwertigen Referenz bei niedrigerer Energie liegendes Absorptionsmaximum auf. Somit kann davon ausgegangen werden, dass Pu(IV) die dominante Spezies an der Oberfläche des Kaolinitis darstellt.

Betrachtet man die Form des Absorptionsmaximums der Probe genau, so fällt im Vergleich zur PuO₂-Referenz eine minimale Schulter auf der energetisch höheren Flanke des Absorptionsmaximums auf (siehe Abbildung 134 im Anhang). Diese kann entweder durch eine weitere

Oxidationsstufe des Plutoniums, wie dem in der $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ -Referenz vorhandenen Pu(VI) oder durch verschiedene Bindungspartner des Plutoniums, wie beispielweise OH oder OH_2 , hervorgerufen werden [106]. Des Weiteren kann eine breitere Struktur des Signals darauf hindeuten, dass, im Gegensatz zur kristallinen PuO_2 -Referenz, Plutonium an der Oberfläche von Kaolinit keine geordneten kristallinen Phasen ausbildet. Dieser Effekt wird beispielsweise von Bahl et al. [67] für Spektren von in Borosilikatglas dispergiertem Plutonium beobachtet. Für kolloidales Pu(IV) können von Vitova et al. [68] lediglich konventionelle M_5 -Kanten XANES-Spektren zum Vergleich herangezogen werden, wobei hier kein signifikanter Unterschied zu $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ zu erkennen ist. Betrachtet man hierzu jedoch die UV-Vis-Spektren der Probe JoGuPu19-02 (siehe Abbildung 70) und vergleicht diese mit einem Spektrum für kolloidales Pu(IV) , beispielsweise aus „The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements“ [33], bleibt in den UV-Vis-Spektren der Probe der für Kolloide charakteristische Anstieg der Absorption unterhalb von 500 nm aus. Ebenfalls ist keine Verfärbung der Lösung von orange-bräunlich zur grünen Farbe einer $\text{Pu(IV)}_{(\text{col})}$ -Lösung erkennbar. Somit kann die Anwesenheit von kolloidalem vierwertigem Plutonium ausgeschlossen werden.

Messzeit 2019

Die Datenverarbeitung und Auswertung der in dieser Messzeit untersuchten und in Kapitel 3.3.10 hergestellten Feststoffproben fand analog zur Messzeit 2017 statt. Die Anzahl der aufgenommenen und im ersten Schritt gemittelten Scans betrug vier für die Probe JoGuPu19-05 und zwei für die Probe JoGuPu19-06. Aufgrund des besseren Setups der Beamline in der Messzeit 2019 konnte bei der Auswertung der Daten auf die Untergrundkorrektur im Anschluss an die Kalibrierung verzichtet werden. In den Abbildungen 75 und 76 sind die gemittelten und kalibrierten Spektren der Proben den als Referenzspektren gemessenen Flüssigproben von $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$, $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ und $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$ gegenübergestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren hier ebenfalls anhand ihrer Absorption normiert.

Analog zur Probe der Messzeit 2017 können sowohl fünf- als auch sechswertiges Plutonium durch die Abwesenheit des Plutonyl-Signals ausgeschlossen werden. Vergleicht man die energetische Lage des Absorptionsmaximums der Proben (3775,8 eV für JoGuPu19-05 und 3775,7 eV für JoGuPu19-06) mit den Referenzen für $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$ und $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$, so weicht dieses nur geringfügig von der $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ -Referenz ab (0,2 eV bzw. 0,1 eV). Somit kann, unabhängig von den für die Feststoffproben eingesetzten initialen Oxidationsstufen des Plutoniums (Pu(III) und Pu(IV)), vierwertiges Plutonium als dominante Spezies an Kaolinit identifiziert werden.

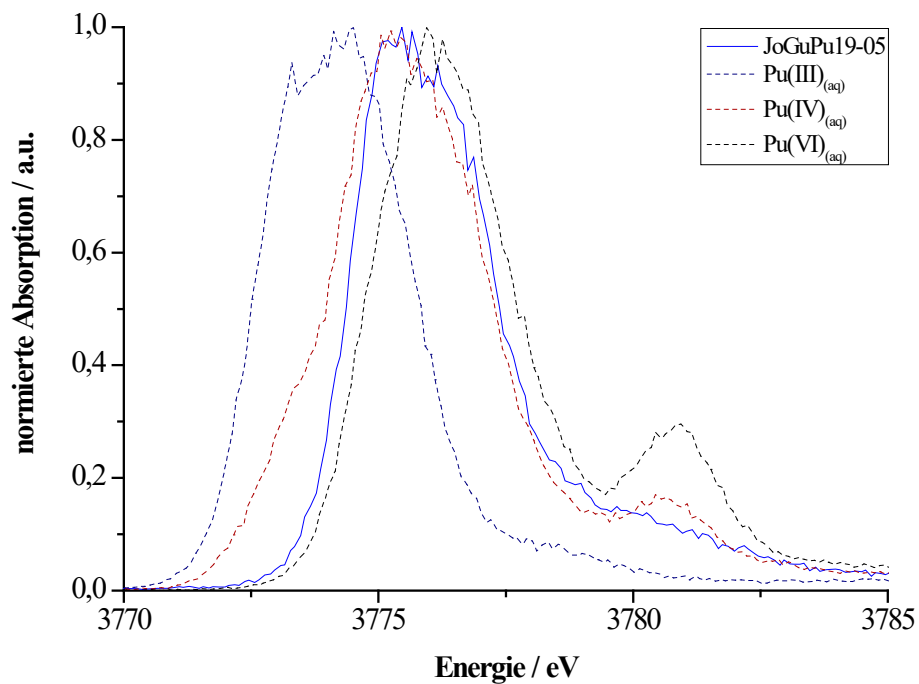


Abbildung 75 – Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-05 (blau) sowie die Referenzspektren für Pu(III)_(aq) (dunkelblau), Pu(IV)_(aq) (dunkelrot) und Pu(VI)_(aq) (schwarz).

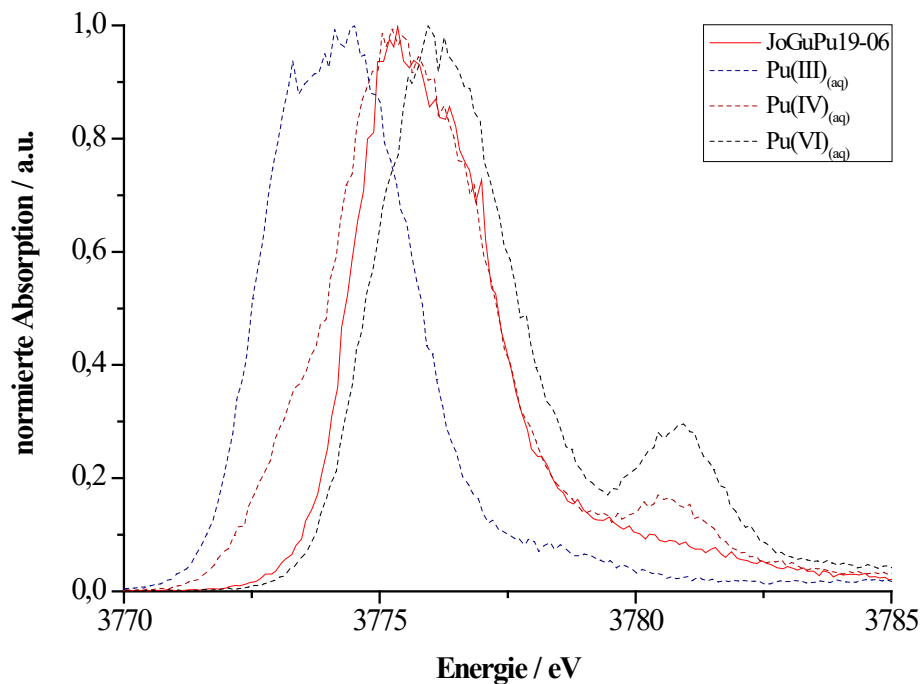


Abbildung 76 – Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-06 (rot) sowie die Referenzspektren für Pu(III)_(aq) (dunkelblau), Pu(IV)_(aq) (dunkelrot) und Pu(VI)_(aq) (schwarz).

Zur besseren Vergleichbarkeit der drei Feststoffproben untereinander, sind die auf eine Absorption von 1 normierten Spektren dieser und der $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ -Referenz in Abbildung 77 gegenübergestellt.

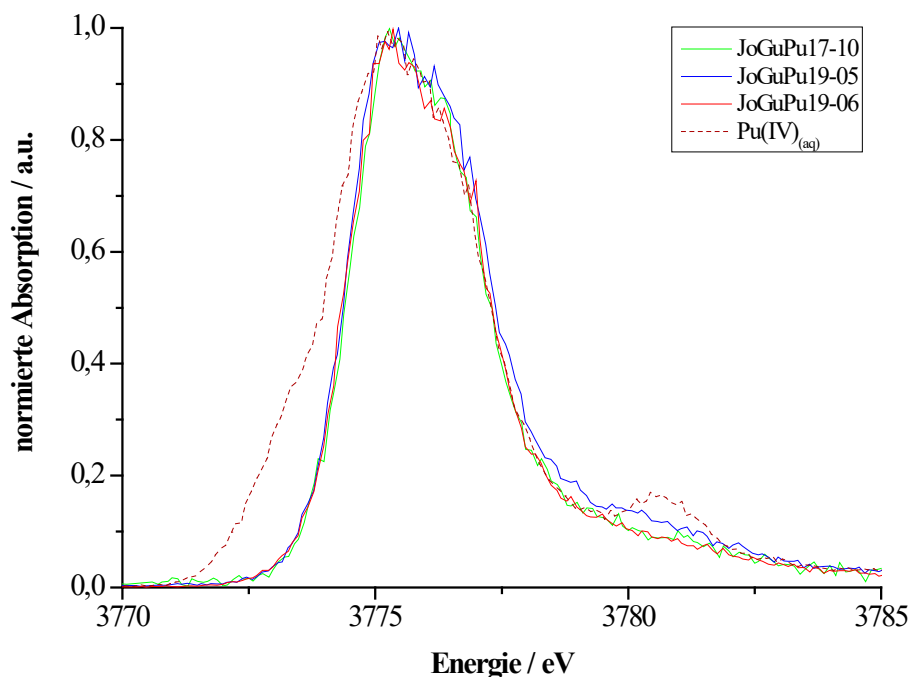


Abbildung 77 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektren der Feststoffproben JoGuPu17-10 (grün), JoGuPu19-05 (blau) und JoGuPu19-06 (rot) sowie das Referenzspektrum für $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ (dunkelrot).

Sowohl die Lage des Absorptionsmaximums als auch der Verlauf der Absorption stimmt für alle drei Proben gut überein. Die Übereinstimmung der analogen Proben JoGuPu17-10 und JoGuPu19-06 zeigt, dass die Untergrundkorrektur der Probe JoGuPu17-10 keinen Einfluss auf die energetische Lage des Absorptionsmaximums besitzt. Zudem legt der kongruierende Verlauf der Proben nahe, dass in allen drei Proben das gleiche System aus vierwertigem Plutonium an Kaolinit vorlag. Im Vergleich mit der $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ -Referenz ist an der niederenergetischen Schulter der Referenz zu erkennen, dass die Anwesenheit von dreiwertigem Plutonium in den Proben ausgeschlossen werden kann.

3.4.3 Ergebnisse der Pu M_5 -Kanten RIXS-Spektroskopie

Neben den Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Messungen wurden in der Messzeit 2019 zudem Pu M_5 -Kanten RIXS-Messungen durchgeführt. Hierbei wurden die drei Flüssigproben sowie die Feststoffprobe mit der höheren Beladung an Plutonium (JoGuPu19-06) untersucht. Der für jede Probe erhaltene Satz aus 25 Absorptionsspektren bei variierenden Emissionsenergien wurde zunächst sowohl für die Emissions- als auch für die Anregungsenergie kalibriert. Zur

Kalibrierung der Emissionsenergie wurde das Emissionsspektrum der HR-XANES-Messungen der jeweiligen Probe herangezogen. Die Energiewerte des Maximums des erhaltenen Spektrums sowie des Sollwerts (3351,0 eV [104]) wurden anhand von Gleichung (56) in die entsprechenden Bragg-Winkel überführt und die Abweichung von Ist- und Sollwert ermittelt. Anschließend wurden die Werte der Emissionsenergien der RIXS-Messungen ebenfalls in den Bragg-Winkel transformiert, um die ermittelte Abweichung des Maximums korrigiert und wieder zurück in die Energiewerte überführt. Die Kalibrierung der Anregungsenergie erfolgte anhand der vor und nach der RIXS-Messung gemessenen Absorptionsspektren der PuO₂-Referenz. Zunächst wurden die beiden Referenzspektren gemittelt und anschließend analog zur Kalibrierung der Emissionsenergie verfahren, wobei der Sollwert analog zur Kalibrierung der HR-XANES-Spektren 3775,0 eV betrug [104].

Nach der Kalibrierung wurden die in den Abbildungen 78 bis 81 gezeigten dreidimensionalen Auftragungen der Daten der RIXS-Messungen erstellt. Hierbei beschreibt die Anregungsenergie die x-Achse, die Emissionsenergie die y-Achse und die normierte Absorption ist anhand des Farbschemas entlang der z-Achse dargestellt. Die violette Linie stellt die Diagonale mit einer Steigung von 1 durch das Maximum der RIXS-Auftragung dar. Anhand der Projektion der Diagonalen auf die y-Achse sowie der Lage des Maximums dieser Projektion kann der Energiewert der resonanten Emission (grün) festgelegt werden. Hierbei handelt es sich um die resonante Anregung eines 3d_{5/2}-Elektrons in ein 5f-Niveau gefolgt von der Emission durch die Relaxation eines 4f_{7/2}-Elektrons in den entstandenen Lochzustand. Im Gegensatz hierzu zeigt der Schnitt entlang der orangefarbenen Linie die normale Emission auf. Diese beschreibt zwar den analogen Relaxationsprozess, jedoch zuvor die Anregung des 3d_{5/2}-Elektrons in das Kontinuum und liegt nach der Kalibrierung einheitlich bei 3351,0 eV Emissionsenergie. Oberhalb sowie rechts von den RIXS-Abbildungen sind die Projektionen der jeweiligen Schnitte gezeigt.

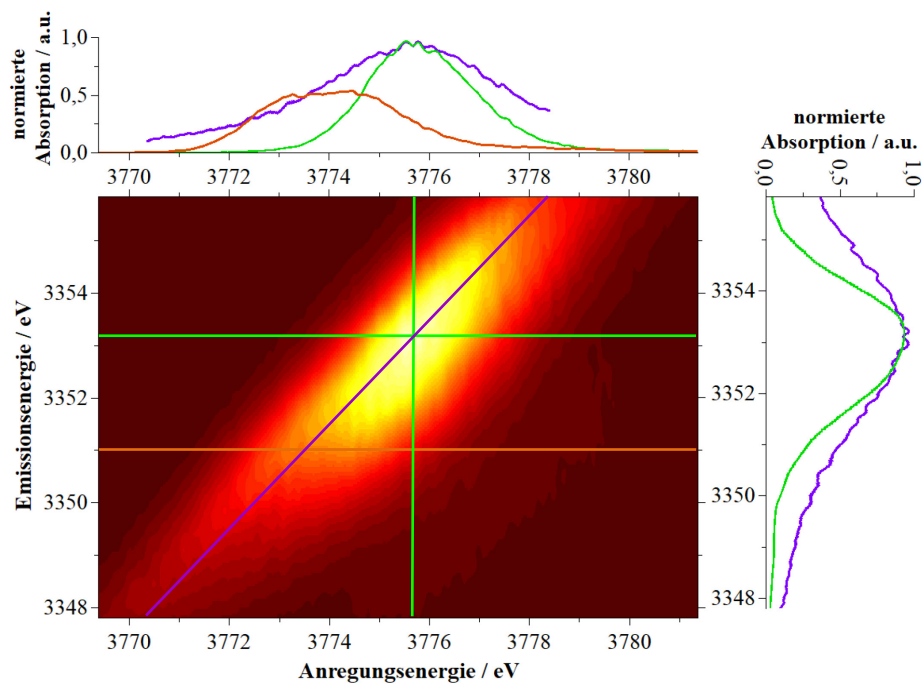


Abbildung 78 – Pu M_5 -Kanten RIXS-Spektrum der Probe JoGuPu19-01. Die Schnittebenen entlang der resonanten Emission (grün) und normalen Emission (orange) sowie der Diagonalen durch das Maximum des RIXS-Spektrums (violett) sind für die Anregungsenergie (oben) und für die Emissionsenergie (rechts) gezeigt.

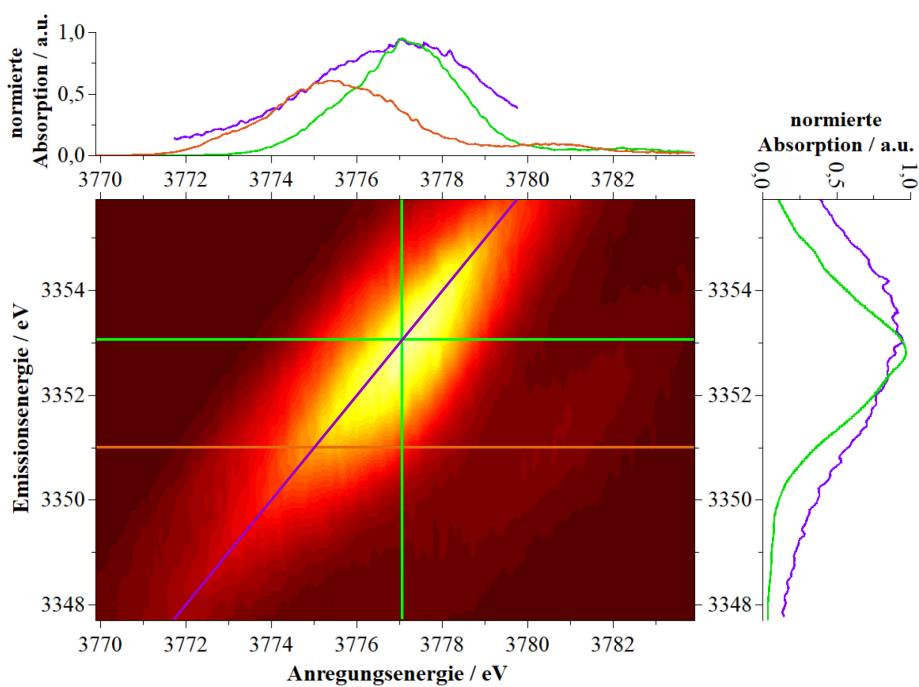


Abbildung 79 – Pu M_5 -Kanten RIXS-Spektrum der Probe JoGuPu19-02. Die Schnittebenen entlang der resonanten Emission (grün) und normalen Emission (orange) sowie der Diagonalen durch das Maximum des RIXS-Spektrums (violett) sind für die Anregungsenergie (oben) und für die Emissionsenergie (rechts) gezeigt.

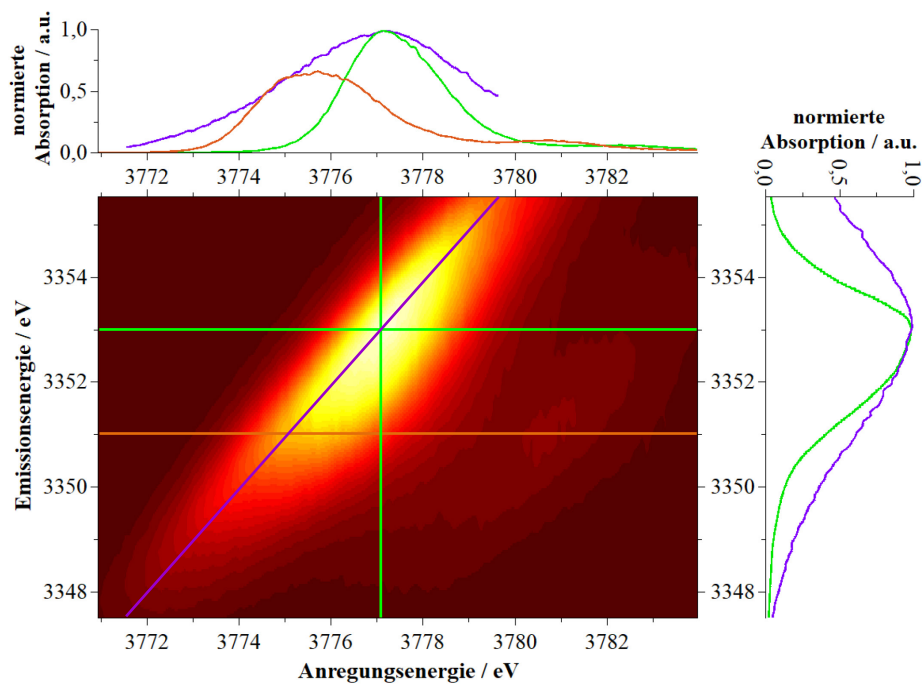


Abbildung 80 – Pu M_5 -Kanten RIXS-Spektrum der Probe JoGuPu19-04. Die Schnittebenen entlang der resonanten Emission (grün) und normalen Emission (orange) sowie der Diagonalen durch das Maximum des RIXS-Spektrums (violett) sind für die Anregungsenergie (oben) und für die Emissionsenergie (rechts) gezeigt.

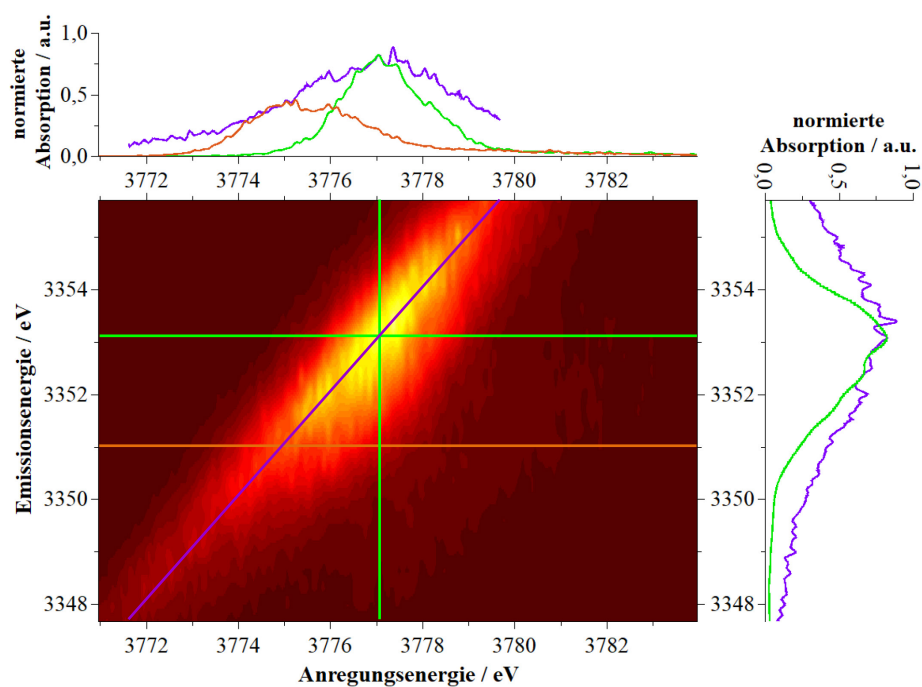


Abbildung 81 – Pu M_5 -Kanten RIXS-Spektrum der Probe JoGuPu19-06. Die Schnittebenen entlang der resonanten Emission (grün) und normalen Emission (orange) sowie der Diagonalen durch das Maximum des RIXS-Spektrums (violett) sind für die Anregungsenergie (oben) und für die Emissionsenergie (rechts) gezeigt.

Beim Vergleich der RIXS-Spektren fällt zunächst auf, dass das Spektrum der Feststoffprobe JoGuPu19-06 (Abbildung 81) aufgrund der gegenüber den Flüssigproben niedrigeren Beladung an Plutonium eine geringere Statistik und durch das schlechte Signal-Untergrund-Verhältnis verrauschte Daten aufweist. Hier wäre eine längere Messzeit für eine bessere Statistik und ein aussagekräftigeres Ergebnis ratsam gewesen. Sowohl bei der Auftragung der Probe JoGuPu19-02 (Abbildung 79) als auch bei der Probe JoGuPu19-04 (Abbildung 80) ist ein weiteres Signal bei einer Anregungsenergie über 3780,0 eV zu erkennen, welches durch die Plutonyl-Struktur des PuO_2^{2+} hervorgerufen wird. Des Weiteren weist die Probe JoGuPu19-02 bei einer Emissionsenergie im Bereich von 3353,3 eV und einer Anregungsenergie im Bereich von 3776,0 eV eine Verbreiterung des Signals des Absorptionsmaximums auf. Diese ist ebenfalls im Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe in Kapitel 3.4.2 zu erkennen und kann in beiden Fällen dreiwertigem Plutonium zugeordnet werden. Zusammenfassend weisen die RIXS-Messungen für die Proben JoGuPu19-01, -04 und -06 nur eine Pu-Spezies auf, während die Probe JoGuPu19-02 mit drei- und sechswertigem Plutonium weitere Pu-Oxidationsstufen in der Probenlösung zeigt. Beide Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen der HR-XANES-Messungen.

Der Vergleich der Spektren der horizontalen und vertikalen Schnitte mit den jeweiligen Projektionen des Schnittes entlang der Diagonalen zeigt sowohl für die Anregungsenergie (horizontale Schnitte) als auch für die Emissionsenergie (vertikale Schnitte), dass die energetische Lage der Maxima der Absorptionsspektren der resonanten Emission (grün) gut mit der energetischen Lage der Maxima der Schnitte entlang der Diagonalen (violett) übereinstimmt. Die Maxima der Spektren der Anregungsenergie der normalen Emission (orange) sind hingegen zu niedrigeren Energien verschoben und weisen eine geringere Intensität auf.

Die Verschiebung der Emissionsenergie zwischen normaler und resonanter Emission resultiert aus der Art der Anregung des $3d_{5/2}$ -Elektrons. Bei einer resonanten Anregung eines $3d_{5/2}$ -Elektrons in ein unbesetztes 5f-Niveau folgt die Emission eines $4f_{7/2}$ -Elektrons in den entstandenen $3d_{5/2}$ -Lochzustand, die als resonante Emission bezeichnet wird. Diese wird von der Lage des Maximums in der dreidimensionalen RIXS-Auftragung beschrieben. Der nicht resonanten Anregung eines $3d_{5/2}$ -Elektrons in das Kontinuum folgt ebenfalls die Emission eines $4f_{7/2}$ -Elektrons in den entstandenen $3d_{5/2}$ -Lochzustand, in diesem Fall die normale Emission, welche für Plutonium bei 3351,0 eV liegt. Somit sind die beiden Prozesse der Emission bezüglich der Elektronenniveaus identisch, senden jedoch Photonen unterschiedlicher Energie

3.4 Durchführung und Ergebnisse der Messungen am Karlsruhe Research Accelerator

aus, da die energetische Lage der Zustände verschieden ist. Im Gegensatz zum ionisierten Zustand tritt bei der resonanten Anregung eine starke Wechselwirkung zwischen dem angeregten Elektron im 5f-Niveau und dem entstandenen Lochzustand auf, wodurch bei der Emission Photonen höherer Energie emittiert werden [88, 90]. Die Energiedifferenz zwischen normaler und resonanter Emission liefert Rückschlüsse auf die Lokalisierung der 5f-Niveaus des Actinids und ist beispielsweise bei Uran und Neptunium für verschiedene Oxidationsstufen unterschiedlich stark ausgeprägt. In Tabelle 78 ist die energetische Lage der normalen sowie der resonanten Emission für die einzelnen Proben aufgeführt.

Tabelle 78 – Energetische Lage der normalen und der resonanten Emission, extrahiert aus der Pu M₅-Kanten RIXS-Messungen der Proben JoGuPu19-01, -02, -04 und -06.

Probe	$E_{\text{normale Emission}} / \text{eV}$	$E_{\text{resonante Emission}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{Emission}} / \text{eV}$
JoGuPu19-01 (Pu(III)_(aq))	3551,0	3553,1	2,1
JoGuPu19-02 (Pu(IV)_(aq))	3551,0	3553,0	2,0
JoGuPu19-04 (Pu(VI)_(aq))	3551,0	3553,0	2,0
JoGuPu19-06 (initiales Pu(IV) an Kaolinit 2019)	3551,0	3553,1	2,1

Es ist zu erkennen, dass die Differenzen der beiden Emissionsenergien (ΔE) bei allen Proben nahezu identisch sind. Dies stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Vitova et al. [88] überein, die eine Abweichung der Energiedifferenz für Plutonium von 0,05 eV beobachtet hat. Die geringe Abweichung innerhalb der hier durchgeführten Messungen sowie innerhalb der Literaturdaten zeigt in beiden Fällen, dass die Lokalisierung der f-Niveaus unabhängig von der vorliegenden Oxidationsstufe des Plutoniums ist. Der Vergleich der Werte der Energiedifferenzen mit der Literatur zeigt, dass die Werte von 2,0 – 2,1 eV etwas höher als der Literaturwert von 1,6 eV liegen. Dieser Unterschied kann durch die unterschiedlichen Rahmenbedingungen der Experimente hervorgerufen werden, da 3d4f-RIXS-Abbildungen von der Energieauflösung abhängig sind und somit nur dieselben experimentellen Bedingungen eine exakte Vergleichbarkeit ermöglichen [90]. Dies ist für die hier durchgeführten Experimente und die Daten von Vitova et al. [88] nicht der Fall. Nichtsdestotrotz zeigen Energiedifferenzen

von über 1,5 eV eine starke Lokalisierung der 5f-Niveaus unabhängig von der Pu-Oxidationsstufe. Diese Energiedifferenz und somit die Lokalisierung nimmt im Vergleich mit Uran (0,6 eV) und Neptunium (1,3 eV) den höchsten Wert ein [88].

Im Folgenden sind in den Abbildungen 82 bis 85 die horizontalen Schnitte durch die dreidimensionale RIXS-Abbildung für die normale und die resonante Emission jeder Probe vergrößert gezeigt. Durch diese beiden Schnitte werden zwei unterschiedliche HR-XANES-Spektren für jede Probe erhalten. Sie zeigen für beide Emissionsenergien den Verlauf der Anregungsenergie im Bereich der resonanten Anregung in ein unbesetztes 5f-Niveau. Es ist zu erkennen, dass bei allen vier Proben das Signal für die resonante Emission im Vergleich zur normalen Emission bei einer höheren Anregungsenergie liegt. Zudem zeigen die Absorptionsmaxima der resonanten Emission eine höhere Intensität als die der normalen Emission. Beide Beobachtungen spiegeln die Ergebnisse von Vitova et al. wider [88]. Das Signal der normalen Emission weist eine größere Breite als das der resonanten Emission auf. Diese wird durch experimentelle Effekte sowie unterschiedliche Kern-Lochzustands-Wechselwirkungen beeinflusst [88]. Für die Probe JoGuPu19-04, bei der sechswertiges Plutonium vorliegt, ist zu erkennen, dass die Anregung in das σ -antibindende Molekülorbital für die normale Emission prägnanter in Erscheinung tritt. Somit zeigen die HR-XANES-Spektren, dass zur Identifikation der vorliegenden Oxidationsstufen in unbekanntem Proben Messungen im Energiebereich der normalen Emission ratsam sind, da die unterschiedlichen Merkmale der verschiedenen Oxidationsstufen hier stärker ausgeprägt sind. Dies wurde bei den HR-XANES-Messungen in Kapitel 3.4.2 berücksichtigt. Hinzu kommt die bessere Vergleichbarkeit der Spektren bei der normalen Emission, die einen für alle Oxidationsstufen einheitlichen Energiewert liefert, während bei Elementen wie Uran oder Neptunium die resonante Emission je nach Oxidationsstufe bei verschiedenen Energiewerten auftritt [88].

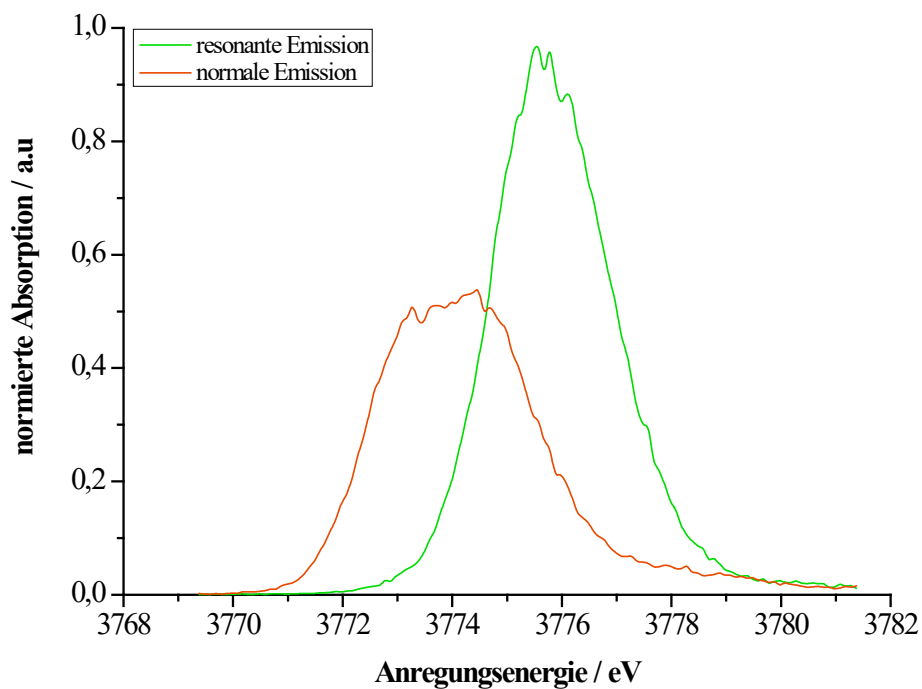


Abbildung 82 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der normalen (orange) sowie der resonanten (grün) Emission, extrahiert aus der Pu M_5 -Kanten RIXS-Messung der Probe JoGuPu19-01 entlang der Emissionsenergien von 3551,0 eV (orange) sowie 3353,1 eV (grün).

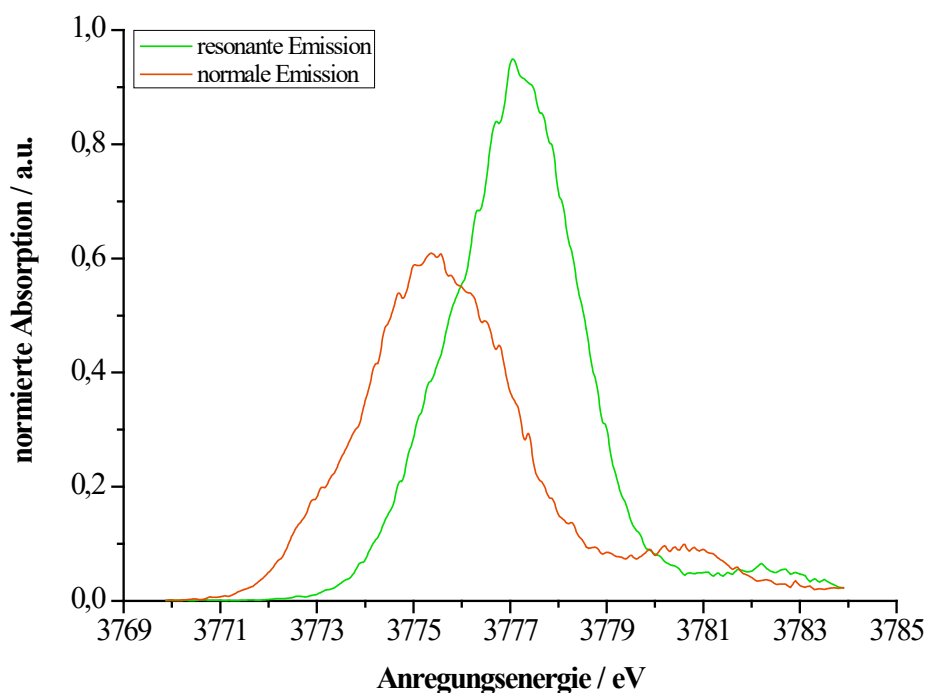


Abbildung 83 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der normalen (orange) sowie der resonanten (grün) Emission, extrahiert aus der Pu M_5 -Kanten RIXS-Messung der Probe JoGuPu19-02 entlang der Emissionsenergien von 3551,0 eV (orange) sowie 3353,0 eV (grün).

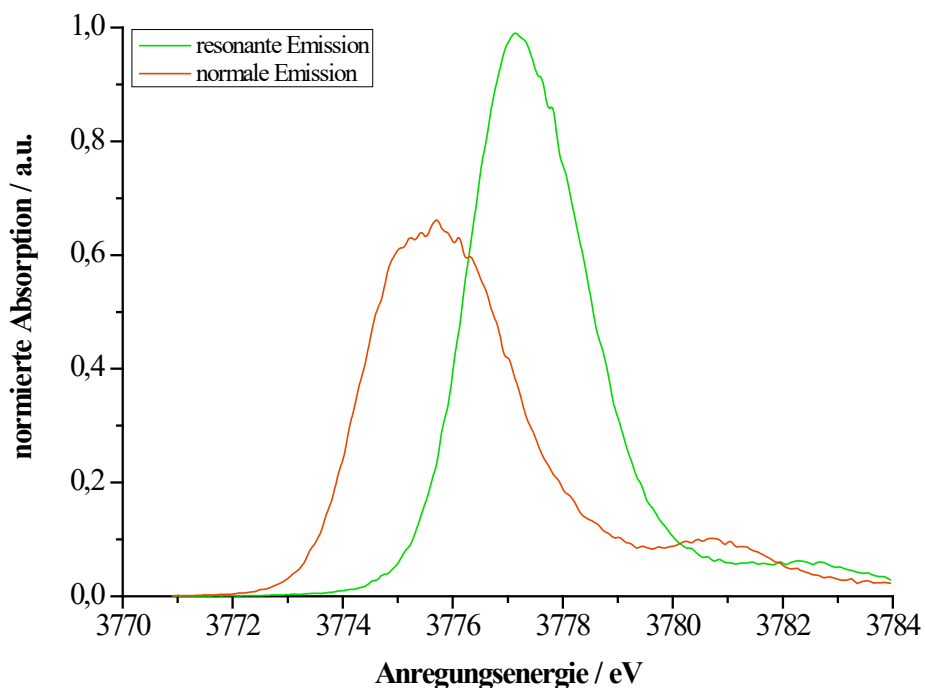


Abbildung 84 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der normalen (orange) sowie der resonanten (grün) Emission, extrahiert aus der Pu M_5 -Kanten RIXS-Messung der Probe JoGuPu19-04 entlang der Emissionsenergien von 3551,0 eV (orange) sowie 3353,0 eV (grün).

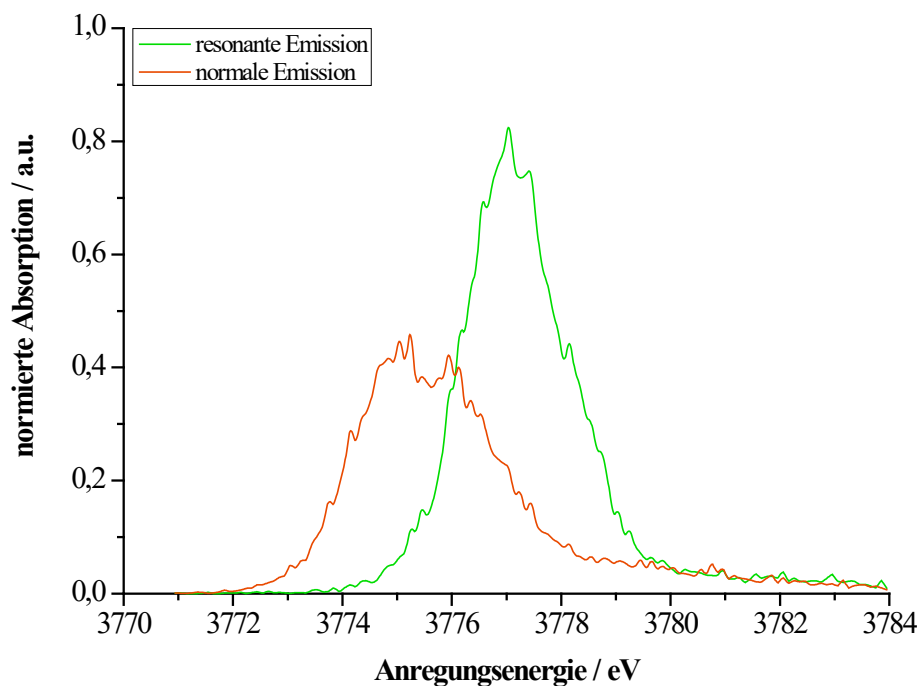


Abbildung 85 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der normalen (orange) sowie der resonanten (grün) Emission, extrahiert aus der Pu M_5 -Kanten RIXS-Messung der Probe JoGuPu19-06 entlang der Emissionsenergien von 3551,0 eV (orange) sowie 3353,1 eV (grün).

3.4.4 Messungen an der INE-Beamline des KARA

An der INE-Beamline wurden in einer zweiten Messzeit 2019 Pu L₃-Kanten EXAFS- und XANES-Messungen an zwei Feststoffproben bei Raumtemperatur durchgeführt.

Für die Messung dieser Feststoffproben wurde der primäre Strahl zunächst mit einem mit Rhodium beschichteten, zylindrisch gebogenen Si-Spiegel justiert, über einen Ge(422) Doppel-Kristall-Monochromator (DCM) monochromatisiert und abschließend durch einen mit Rhodium beschichteten Si-Ringspiegel auf eine Fläche von 500 x 500 µm fokussiert. Eine Zr-Referenzfolie wurde in Transmission zur Probe gemessen, um eine Kalibrierung der Probandaten zu ermöglichen. Mit Argon gefüllte Ionisationskammern mit unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren messen die Strahlintensität vor der Probe (IC1, 10⁷-fach), nach der Probe (IC2, 10⁸-fach) und nach der Referenz (IC3, 10⁸-fach). Der Mostab, eine Regeleinheit, welche den DCM stabilisiert, wurde auf 70% der Energie gesetzt, sodass Leistungsschwankungen im Primärstrahl ausgeglichen werden können. Zur Messung der Röntgenabsorption der Probe in Fluoreszenz wurden zwei Detektoren, ein 1 Element- und ein 4 Elementdetektor (SIINT Vortex EX-60 silicon drift (SDD), Hitachi, Kalifornien, USA) genutzt. Bilder des apparativen Setups der INE-Beamline sind in Abbildung 86 gezeigt. Detailliertere Information über die INE-Beamline können dem Übersichtsartikel von Rothe et al. entnommen werden [108].

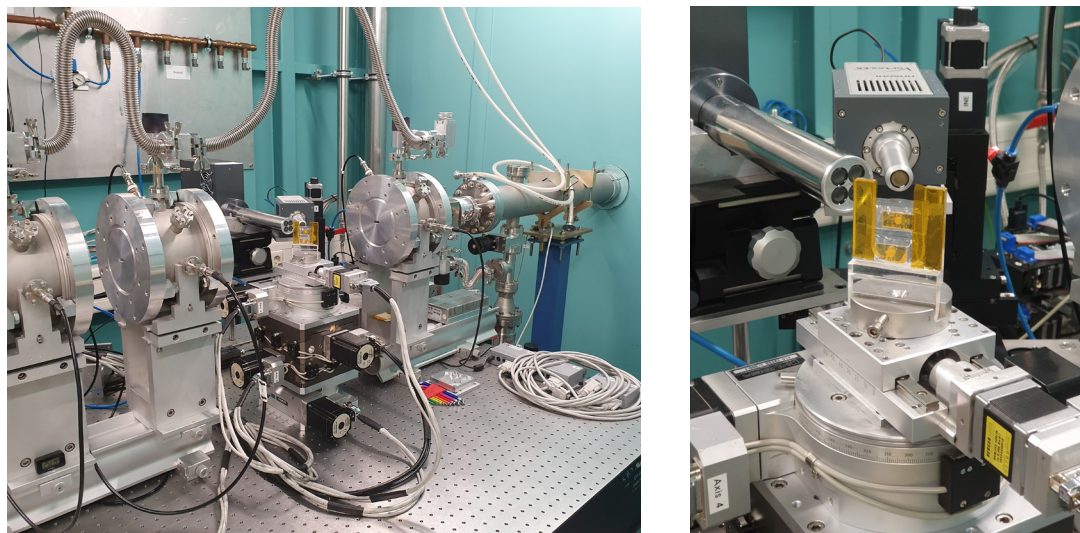


Abbildung 86 – Aufbau des XAS-Spektrometers der INE-Beamline. Gesamtüberblick (links), Vergrößerung der Messposition mit den beiden Proben und den genutzten Detektoren (rechts).

Die Feststoffproben wurden direkt aus dem Transportbehälter in den Kontrollbereich der Beamline überführt und dort in den motorisierten Probenhalter eingebaut. Nach der

Grobpositionierung der Proben mittels Laserdiode wurde die optimale Positionierung durch die Aufnahme von Übersichtsspektren der Absorption in x-, y- und z-Richtung über die gesamte Probenfläche jeder Probe bestimmt. Nach der Festlegung der Koordinaten für die Messung wurden die Proben und zeitgleich die Zr-Referenzfolie (17988 eV) in Transmission gemessen. Hierbei wurden die Spektren in einem Energiebereich von 17845 – 18866 eV (bis $14,5 \text{ \AA}^{-1}$) aufgenommen, wobei Schrittweite und Integrationszeit variiert wurden (17845 – 17985 eV: Schrittweite 4,0 eV, Integrationszeit 2 s/Schritt; 17985 – 18005 eV: 0,5 eV, 2 s/Schritt; 18005 – 18035 eV: 1,0 eV, 4 s/Schritt; 18035 – 18095 eV: 0,5 eV, 4 s/Schritt; 18095 – 18866 eV, $k = 0,05 \text{ \AA}^{-1}$, $4 \cdot \sqrt{k} \text{ s/Schritt}$). In Tabelle 79 sind die Anzahl der einzelnen XAS-Scans der beiden Proben aufgeführt.

Tabelle 79 – Anzahl der XAS-Scans der Proben der Pu L_3 -Kanten EXAFS- und XANES-Spektroskopie.

Probe	Anzahl der XAS-Scans
JoGuPu19-07 (initiales Pu(III) an Kaolinit)	15
JoGuPu19-08 (initiales Pu(IV) an Kaolinit)	15*

* Die erste Messung dieser Probe wurde in einem k -Bereich von 15 \AA^{-1} (bis 18914 eV) aufgenommen.

Die Energiekalibrierung der Einzelspektren wurde in Excel durchgeführt, die Normierung und die Mittelung der Spektren sowie die Modellierung der experimentellen Daten erfolgte unter Verwendung des Softwarepakets Athena und Artemis (Demeter 0.9.25, Ravel und Newville, 2005) [109]. Auf die exakte Vorgehensweise wird im jeweiligen Kapitel der Auswertung der EXAFS- und XANES-Spektren eingegangen.

3.4.5 Ergebnisse der Pu L_3 -Kanten XANES-Spektroskopie

Um eine Aussage über die Art der Wechselwirkungen zwischen dem Plutonium und der Festphase treffen zu können, wurden die Feststoffproben in einer zweiten Messzeit 2019 mittels Pu L_3 -Kanten XAS-Spektroskopie untersucht. Analog zur HR-XANES-Spektroskopie kann anhand des XANES-Bereichs der XAS-Messungen über die energetische Lage des Absorptionsmaximums die vorliegende Pu-Oxidationsstufe identifiziert werden. In Kapitel 3.4.6 wird anschließend auf die Auswertung des EXAFS-Bereichs der XAS-Messungen und somit die Wechselwirkung mit der Festphase eingegangen.

Im ersten Schritt wurden die 15 Scans jeder Probe bezüglich der Energie kalibriert, wobei jeweils die in Transmission zur Probe gemessene Zr-Referenz genutzt wurde. Hierbei wurde

die gemeinsame Energieskala des Pu- sowie des Zr-Spektrums zunächst anhand von Gleichung (56) in die entsprechenden Bragg-Winkel überführt, wobei für den verwendeten Ge_{422} -Kristall die Laue-Indizes 4, 2 und 2 sowie die Gitterkonstante $a_{\text{Ge}_{422}} = 5,658 \text{ \AA}$ zugrunde gelegt wurden. Anschließend wurden für jeden Scan die erhaltenen Bragg-Winkel so verschoben, dass der erste Wendepunkt der Absorptionskante der Zr-Referenz einem Winkel von $17,351^\circ$ (17998 eV [104]) entsprach. Danach wurden die verschobenen Winkel wieder in die entsprechende Energie überführt.

Der Vergleich der energiekalibrierten Scans einer Probe zeigt, dass bei Probe JoGuPu19-07 die Scans 1 und 2 sowie bei Probe JoGuPu19-08 die Scans 3 bis 8 in ihrem XAS-Signal eine Verschiebung gegenüber den restlichen Scans der jeweiligen Proben aufwiesen. Hierbei liegen die ersten Wendepunkte der Zr K-Kante aller Scans deckungsgleich auf 17998 eV , während der Verlauf der erwähnten Scans nach dem Zr-Absorptionsmaximum eine Verschiebung der Energiewerte in der EXAFS-Schwingung aufweist. Diese Verschiebung ist ebenfalls in den Spektren der Pu L_3 -Kante über den gesamten Energiebereich wiederzufinden. Die Kalibrierung des Probensignals anhand der Zr-Referenz konnte für diese Scans somit nicht erfolgreich durchgeführt werden. Als mögliche Ursache dieser Anomalie können ein systematischer apparativer Fehler oder Schwankungen im Primärstrahl während der Messung in Betracht gezogen werden. Unter Berücksichtigung der zeitlichen Abfolge der Scans, bei der die verschobenen acht Scans direkt aufeinander folgend gemessen wurden, erscheint ein systematischer apparativer Fehler als Ursprung der Anomalie als wahrscheinlich. Nach der Injektion des Synchrotrons mit Elektronen am Folgetag trat bei den sich anschließenden Scans der Effekt nicht erneut auf. Da die Verschiebung der Energiewerte der EXAFS-Schwingung auch im Zr-Signal zu erkennen ist, kann eine Veränderung der Probe durch den Strahl, sogenannte Strahlschäden, als Ursache für die Verschiebung ausgeschlossen werden. Die Verschiebung ist exemplarisch anhand der Zr-Referenzspektren der Scans 1 und 4 der Probe JoGuPu19-07 in Abbildung 87 gezeigt.

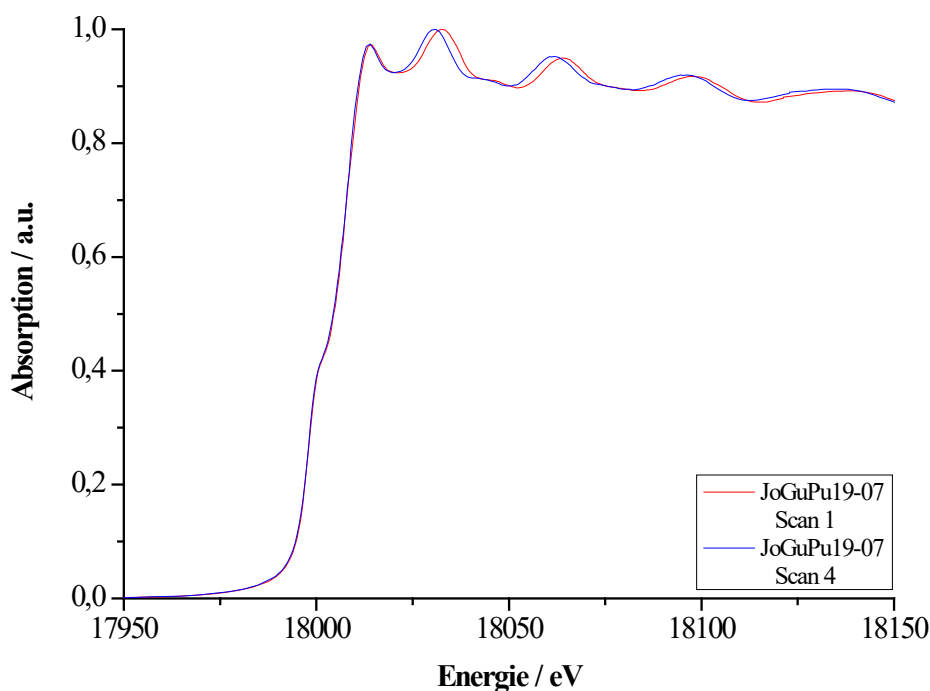


Abbildung 87 – Vergleich der kalibrierten Zr-Referenzspektren der Scans 1 und 4 der Probe JoGuPu19-07 zur Darstellung der Verschiebung der Energiewerte der EXAFS-Schwingung.

Die Scans, die keine Verschiebung der Energiewerte der Schwingung nach der Kalibrierung aufwiesen (JoGuPu19-07 3 – 15 und JoGuPu19-08 1 – 2 & 9 – 15), zeigen über den Bereich des Zr-Signals einen nahezu gleichen Verlauf und können somit anhand der Software Athena (Demeter 0.9.25, Ravel und Newville, 2005) [109] für jede Probe gemittelt werden. Der XANES-Bereich der gemittelten Spektren ist in Abbildung 88 dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass sich die beiden Proben nur sehr geringfügig in ihrer energetischen Lage und dem Verlauf der Spektren unterscheiden.

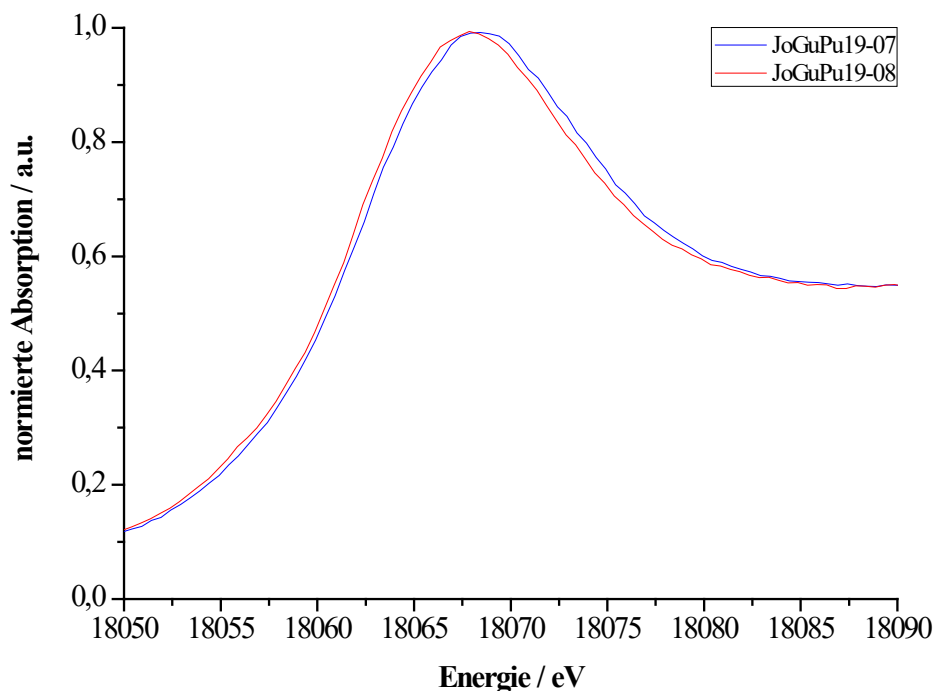


Abbildung 88 – Pu L₃-Kanten XANES-Spektren der Proben JoGuPu19-07 (blau) und -08 (rot), kalibriert gegen die Zr K-Kante.

Die energetische Lage der Absorptionsmaxima der beiden gemittelten Spektren wurde anhand der Nullstelle der ersten Ableitung bestimmt und mit Referenzwerten flüssiger Proben aus reinen Oxidationsstufen des Plutoniums verglichen. In Tabelle 80 sind die Absorptionsmaxima der Proben den ebenfalls an der INE-Beamline ermittelten Maxima der Referenzproben von Vitova et al. [68] gegenübergestellt. Hierbei wurden die Energiewerte der Absorptionsmaxima der Referenzproben aus den abgebildeten Spektren abgelesen, da sie nicht in der Literaturstelle angegeben waren. Der Verlauf der Probenspektren unterscheidet sich von dem Verlauf der beiden am höchsten oxidierten Pu-Referenzen, Pu(V)_(aq) und Pu(VI)_(aq), bei denen eine Schulter im höherenergetischen Bereich des Maximums zu erkennen ist (vergleiche Abbildung 25 (a)). Diese Schulter kann der Plutonyl-Einheit zugeordnet werden und ist nicht in den Probenspektren ersichtlich, wodurch fünf- und sechswertiges Plutonium ausgeschlossen werden können. Anhand der Lage des Absorptionsmaximums kann nun ermittelt werden, ob drei- oder vierwertiges Plutonium an der Oberfläche des Kaolinitis vorliegt. Während die Absorptionsmaxima beider Proben nur geringfügig von dem der Pu(IV)_(aq)-Referenz abweichen (< 1 eV), liegt das Absorptionsmaximum der Pu(III)_(aq)-Referenz über 4 eV bei niedrigerer Energie. Somit kann den Proben, unabhängig von der initial eingesetzten Oxidationsstufe des Plutoniums, vierwertiges Plutonium als vorliegende Oxidationsstufe zugeordnet werden.

Tabelle 80 – Energetische Lage des Absorptionsmaximums der Pu L₃-Kante der Proben JoGuPu19-07 und -08 sowie die entsprechenden Werte der Literatur [68].

Probe	Energie / eV
JoGuPu19-07 (initiales Pu(III) an Kaolinit 2019)	18068,4
JoGuPu19-08 (initiales Pu(IV) an Kaolinit 2019)	18068,0
Pu(III) _(aq) Vitova et al. [68]	18063,8
Pu(IV) _(aq) Vitova et al. [68]	18068,6
Pu(V) _(aq) Vitova et al. [68]	18067,4
Pu(VI) _(aq) Vitova et al. [68]	18069,2

3.4.6 Ergebnisse der Pu L₃-Kanten EXAFS-Spektroskopie

Anhand der Auswertung des EXAFS-Bereichs der XAS-Messungen können Informationen über die Art, die Anzahl und den Abstand der Nachbaratome des Plutoniums erhalten werden. Hierdurch können Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen dem Plutonium und dem als Festphase verwendeten Kaolinit gezogen werden.

Da die energetische Lage des Absorptionsmaximums für die hier durchgeführte Auswertung keine große Relevanz besitzt, sondern das Hauptaugenmerk auf der Frequenz und der Amplitude der Schwingung im Bereich nach dem Absorptionsmaximum liegt, können alle Scans der zwei Proben zur Auswertung genutzt werden. Besonders im hohen k-Bereich der Messung ist das Signal-Untergrund-Verhältnis der einzelnen Scans gering, wodurch eine möglichst große Zahl an Scans zu einer aussagekräftigen Auswertung ratsam ist. Zunächst wurden hierfür die Scans, welche die in Kapitel 3.4.5 beschriebene Energieverschiebung aufwiesen, anhand des Pu-Signals kalibriert. Hierzu wurde das Absorptionsmaximum der XANES-Spektren (vergleiche Tabelle 80) und die Energieskala der verschobenen Scans (JoGuPu19-07 1 – 2 und JoGuPu19-08 3 – 8) analog zu Kapitel 3.4.5 in die zugehörigen Bragg-Winkel überführt. Anschließend wurde jeweils die Differenz der Bragg-Winkel des Pu-Absorptionsmaximums der verschiedenen Scans mit dem Absorptionsmaximum des XANES-Spektrums dieser Probe gebildet und die Skala der Scans jeweils um den entsprechenden Wert verschoben. Im nächsten Schritt wurde die Kantenenergie des Plutoniums für alle Scans der Probe JoGuPu19-07 auf 18063 eV und für die Scans der Probe JoGuPu19-08 auf 18062 eV

festgesetzt. Beide Werte entsprechen hierbei dem Maximum der ersten Ableitung der XAS-Spektren und somit dem Wendepunkt der Absorptionskante. Anschließend wurden für Probe JoGuPu19-07 die in Kapitel 3.4.5 anhand der Zr-Referenz kalibrierten Scans 3 – 15 sowie die anhand des Pu-Signals kalibrierten Scans 1 und 2 gemittelt. Analog wurde mit den Scans 1, 2 und 9 – 15 (kalibriert anhand der Zr-Referenz, Kapitel 3.4.5) sowie den Scans 3 – 8 (kalibriert anhand des Pu-Signals) der Probe JoGuPu19-08 verfahren.

Von den gemittelten Pu L_3 -Kanten EXAFS-Spektren wurde ferner die Grundabsorption subtrahiert und die Spektren auf einen Kantensprung von eins normiert. Hierzu wurden die in Tabelle 81 aufgeführten Grenzen festgelegt und durch die Software Athena (Demeter 0.9.25, Ravel und Newville, 2005) [109] jeweils eine Funktion im Vor- und Nachkantenbereich des Pu L_3 -Kanten Spektrums an den Verlauf der Daten angepasst. Des Weiteren wurde anhand des R_{bkg} -Werts festgesetzt, unter welcher Distanz im R-Raum die Daten dem Untergrund zugeschrieben und somit verworfen werden konnten. Aufgrund der leichten Rückstreuatome wie Sauerstoff und Silicium wurde die EXAFS-Funktion für die Untergrundkorrektur mit dem Faktor k^3 gewichtet. Anschließend wurde der k -Bereich für die Fourier-Transformation in den R-Raum auf $1,5 - 8,0 \text{ \AA}^{-1}$ gesetzt. Auch diese Mittelung und Normierung der Spektren sowie die Festlegung der Parameter der Fourier-Transformation erfolgte mit der Software Athena.

Tabelle 81 – Übersicht der zur Normierung und Subtraktion des Untergrunds sowie zur Fourier-Transformation gewählten Parameter zur Analyse der EXAFS-Daten der Proben JoGuPu19-07 und -08.

Parameter	Wert
Anpassung im Vorkantenbereich	-210 – -110 eV
Anpassung im Nachkantenbereich	25 – 800 eV
R_{bkg} -Wert	1,0 \AA
k -Wichtung der Untergrundkorrektur	3
k -Bereich Fourier-Transformation	1,5 – 8,0 \AA^{-1} , $dk = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$
Fenster-Funktion	Hanning*

* Analog zu Bahl et al. [67].

Die gemittelten Spektren und die zur Anpassung der Grundabsorption genutzten Funktionen im Vor- und Nachkantenbereich sind grafisch in den Abbildungen 135 und 136 im Anhang gezeigt.

Anschließend folgte die Modellierung der experimentellen EXAFS-Daten der Proben anhand der Software Artemis (Demeter 0.9.25, Ravel und Newville, 2005) [109]. Die zur Modellierung

benötigten Streupfade und Rückstreuamplituden wurden unter Verwendung des in Artemis enthaltenen Programms FEFF 6 und einer im Arbeitskreis üblicherweise genutzten, modifizierten Kristallstruktur des Britholits $(\text{Ca}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Th}, \text{U})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ erstellt. Hierbei wurde zuvor von [REDACTED] (JGU Mainz, AK Reich) die Kristallstruktur in der Weise modifiziert, dass das vorhandene Thorium durch Plutonium ersetzt wurde [110]. Somit kann anhand der Wechselwirkung von Plutonium mit Sauerstoff und Silicium eine Wechselwirkung von Plutonium mit Kaolinit modelliert werden.

Beide Proben wurden durch die Verwendung von einem Sauerstoff Streupfad, zwei Silicium Streupfaden und einem Plutonium Streupfad modelliert, wobei es sich hier jeweils um Einfachstreupfade handelt. Mehrfachstreupfade fanden bei der Auswertung aufgrund ihrer geringen Relevanz im Ergebnis der FEFF-Berechnung der möglichen Streupfade keine Berücksichtigung. Die Modellierung erfolgte analog zur EXAFS-Auswertung von Bahl et al. [67] im R-Raum mit einer k-Wichtung von 1, 2 und 3 sowie dem Abschwächungsfaktor der Amplitude S_0^2 von 0,9.

Der erste FT-Peak wurde durch einen Pu-O-Streupfad modelliert. Hierbei wurden in einem R-Bereich von 1,0 – 2,4 Å zunächst der Abstand R, die Energieverschiebung ΔE_0 und der Debye-Waller-Faktor σ^2 variiert, während die Koordinationszahl N auf 9 festgesetzt wurde. In einem zweiten Durchlauf der Modellierung wurden die erhaltenen Werte des ersten Durchlaufs zugrunde gelegt, die Koordinationszahl freigegeben und die Energieverschiebung auf den Wert des ersten Durchlaufs fixiert. Zudem wurde für den zweiten Durchlauf ein Debye-Waller-Faktor des Pu-O-Streupfads von $0,015 \text{ \AA}^2$ genutzt. Die im ersten Durchlauf erhaltene Energieverschiebung wurde auch für die Anpassung der zweiten und dritten Koordinationschale verwendet. Nach der Modellierung der ersten Schale und der Erweiterung des R-Bereichs auf 1,0 – 3,3 Å wurde der zweite Peak angepasst. Hierbei wurden zwei Pu-Si-Streupfade genutzt, bei denen jeweils Abstand und Koordinationszahl variiert wurden, während die Debye-Waller-Faktoren der Si-Streupfade auf $0,020 \text{ \AA}^2$ festgesetzt wurden. In einem dritten Schritt erfolgte die Erweiterung des R-Bereichs bis 4,0 Å und anschließend die Modellierung des dritten Peaks durch einen Pu-Pu-Streupfad. Analog zur Modellierung der zweiten Schale wurden Abstand und Koordinationszahl variiert, während der Debye-Waller-Faktor des Pu-Pu-Streupfads auf $0,015 \text{ \AA}^2$ gesetzt wurde.

3.4 Durchführung und Ergebnisse der Messungen am Karlsruhe Research Accelerator

Abschließend wurden die experimentellen Daten erneut über den Bereich von 1,0 – 4,0 Å mit den vier beschriebenen Streupfaden modelliert. Hierbei wurde für jeden Streupfad der zugehörige Debye-Waller-Faktor auf den in Tabelle 82 aufgeführten Wert fixiert und das Zusammenspiel aus den Abständen und Koordinationszahlen sowie der Energieverschiebung optimiert, indem diese Parameter für alle genutzten Streupfade freigegeben wurden. Die Güte der Modelle wurde anhand des R-Faktors bestimmt, der die Abweichung zwischen den experimentellen Daten und dem Modell wiedergibt. Die strukturellen Parameter des abschließenden Durchlaufs der Modellierung sowie die festgesetzte Energieverschiebung und der R-Faktor des Modells sind für beide Proben in Tabelle 82 gegenübergestellt. In Abbildung 89 sind die experimentellen Daten sowie die angepassten Modelle der beiden Proben im k- und im R-Raum gezeigt.

Tabelle 82 – Anhand der EXAFS-Spektroskopie ermittelte strukturelle Parameter der Proben JoGuPu19-07 und -08.

Koordinations- schale	<i>N</i>	<i>R</i> / Å	σ^2 / Å ²	ΔE_0 / eV	R-Faktor / %
JoGuPu19-07 (initiales Pu(III) an Kaolinit 2019)					
O	9,5 ± 0,6	2,30 ± 0,02	0,015*	1,9 ± 1,1	0,8
Si₁	3,1 ± 2,6	3,20 ± 0,07	0,020*		
Si₂	4,6 ± 4,0	3,60 ± 0,07	0,020*		
Pu	7,3 ± 2,6	3,74 ± 0,04	0,015*		
JoGuPu19-08 (initiales Pu(IV) an Kaolinit 2019)					
O	10,0 ± 0,8	2,31 ± 0,02	0,015*	2,9 ± 1,3	1,3
Si₁	4,9 ± 3,4	3,20 ± 0,05	0,020*		
Si₂	7,5 ± 5,0	3,60 ± 0,06	0,020*		
Pu	7,4 ± 3,4	3,76 ± 0,05	0,015*		

* Die Debye-Waller-Faktoren wurden während der Modellierung auf die aufgeführten Werte festgesetzt.

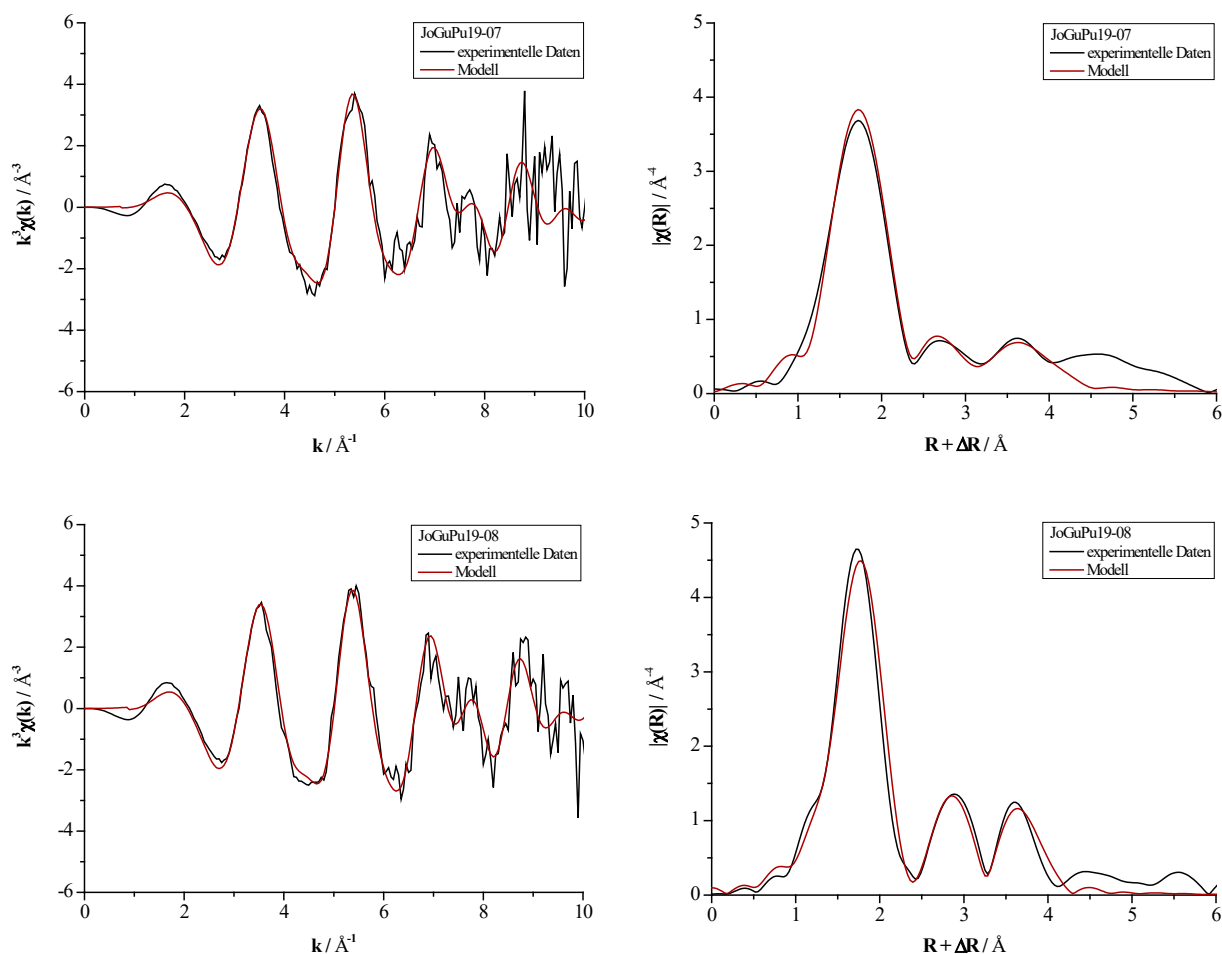


Abbildung 89 – Experimentelle Daten und berechnetes Modell des k^3 gewichteten Pu L_3 -Kanten EXAFS-Spektrums (links) und des Betrags der Fourier-Transformation (rechts) der Probe JoGuPu19-07 (oben) und JoGuPu19-08 (unten).

Bereits der Vergleich der grafischen Darstellungen der beiden Proben zeigt sowohl im k -Raum als auch im R -Raum einen sehr ähnlichen Verlauf der Daten. Die leicht unterschiedliche Höhe der Peaks zwei und drei im R -Raum weist hier den größten Unterschied auf. Die erste Koordinationsschale besteht aus 9 – 10 Sauerstoffatomen, was gut mit der Zahl der Wasseratome für Aquo-Ionen von drei- und vierwertigem Plutonium übereinstimmt. Die ermittelten Pu-O-Abstände von 2,30 sowie 2,31 Å liegen in dem in der Literatur aufgeführten Bereich für vierwertiges Plutonium von 2,27 – 2,31 Å [69] und weisen somit Pu(IV) als vorliegende Oxidationsstufe des Plutoniums an der Oberfläche von Kaolinit aus. Demnach findet für die Probe JoGuPu19-07 eine Oxidation des initialen Pu(III) statt. In der Literatur von Reich et al. [69] wurden ähnliche Proben, die ebenfalls initiales drei- und vierwertiges Plutonium enthielten, untersucht und mit einer Pu-O-Koordinationsschale mit vergleichbaren Abständen und einer Koordinationszahl von acht Atomen modelliert. Hier wurde ebenfalls die Oxidation des dreiwertigen Plutoniums zu Pu(IV) beobachtet.

Im Unterschied zur Literatur von Reich et al. [69] wurde das zweite Signal mit zwei statt einem Pu-Si-Streupfad modelliert. Hierbei wurden zwei Koordinationsschalen erhalten, die aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Elemente dem im Kaolinit enthaltenen Silicium und Aluminium zugeordnet werden können. Für die Probe JoGuPu19-07 liegen die erhaltenen Koordinationszahlen etwas niedriger als die der Probe JoGuPu19-08, wobei beide Proben mehr Atome als die von Reich et al. zugrunde gelegten zwei aufweisen. Die Abstände der beiden Koordinationsschalen stimmen im Vergleich der beiden Proben gut überein und die zweite Koordinationsschale weist mit 3,60 Å eine gute Übereinstimmung zu den 3,62 Å der Literatur auf. Aufgrund des erhaltenen Abstands kann für die Proben von einer innersphärischen Koordination des vierwertigen Plutoniums ausgegangen werden [69]. Das dritte Signal wurde analog zur Literatur einer Pu-Koordinationsschale zugeordnet und weist durch die Pu-Pu-Wechselwirkung auf die Anwesenheit von polynuklearen Pu(IV)-Spezies hin. Die Koordinationszahl liegt bei beiden Proben bei sieben Atomen und der Abstand von 3,74 – 3,76 Å liegt geringfügig über dem Abstand von 3,7 Å von Reich et al. Die R-Faktoren von ungefähr 1% weisen für beide Modelle eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus.

Zusammenfassend kann für beide Proben die Anwesenheit von polynuklearem vierwertigem Plutonium innersphärisch sorbiert an Kaolinit festgehalten werden. In der Literatur weisen die Daten der Probe mit initialem Pu(III) (pH 6, 10 µM Pu) leichte Abweichung auf, die dazu führen, dass diese Probe, abweichend zu den übrigen Proben der Literatur (pH 4 und 9, 10 µM Pu(IV)), mit einem zweiten Pu-O-Streupfad anstelle des Pu-Si-Streupfads angepasst wurde. Diese Abweichung trat in den hier durchgeführten Messungen nicht auf, sodass beide Proben mit dem gleichen Satz an Streupfaden modelliert werden konnten und eine ähnliche Umgebung des Plutoniums für beide Proben angenommen werden kann. Da in dieser Arbeit beide Proben unter den gleichen Bedingungen (pH 4, 22 µM Pu) hergestellt wurden und sich lediglich in der initialen Oxidationsstufe des Plutoniums unterscheiden, sind diese untereinander vergleichbarer. Der Unterschied in der Anpassung der beiden Proben mit initial dreiwertigem Plutonium kann durch kleine Abweichungen in den EXAFS-Spektren verursacht werden, die wiederum durch die unterschiedlichen pH-Werte oder die in dieser Arbeit in etwa doppelt so hohe Pu-Konzentration hervorgerufen werden.

Somit weisen die vier genutzten Varianten der Röntgenabsorptionsspektroskopie vierwertiges Plutonium als die vorliegende Oxidationsstufe des Plutoniums an Kaolinit aus.

3.5 Zusammenfassung der Sorptionsexperimente und Speziationsuntersuchungen

Abschließend können die folgenden Ergebnisse zu den bezüglich der Sorption und der Speziation von Actiniden an Tonmineralien, hier Thorium und Plutonium an Kaolinit, durchgeführten Experimenten festgehalten werden.

Zunächst wurden Untersuchungen zur Sorption von Thorium an Kaolinit unter aeroben und anaeroben Bedingungen in einem pH-Bereich zwischen pH 0 und 10 durchgeführt. Diese Messreihen dienten zum einen der Analyse des Einflusses der experimentellen Bedingungen, besonders im Hinblick auf mögliche Effekte aufgrund des anwesenden CO₂. Zum anderen sollte dieses System als redoxstabiles Vergleichssystem für die im weiteren Verlauf der Arbeit durchgeführten Experimente mit Plutonium dienen. Beide ²³⁴Th(IV) pH-Reihen bestätigen in ihrem allgemeinen Verlauf weitgehend die Ergebnisse von Banik et al. [9, 44]. Insbesondere die charakteristische Sorptionskante bei pH 1 und das sich daran anschließende Sorptionsplateau (> 95%) sind in den pH-Reihen wiederzufinden. Zudem tritt in den ²³⁴Th-Experimenten der vorliegenden Arbeit im alkalischen Milieu der erwartete und durch die Speziationsrechnungen vorhergesagte Unterschied der Sorption zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen auf. Dieser ist auf den Einfluss des CO₂ auf die Speziation des Thoriums unter aeroben Bedingungen zurückzuführen und verringert die Sorption an Luft im alkalischen Bereich erheblich, während sie unter Ar-Atmosphäre auch im stark alkalischen Bereich über 95% liegt. Somit können die Sorption und die Redoxpotentiale der anaeroben Messreihe als Vergleichswerte für die ebenfalls unter anaeroben Bedingungen durchgeführten Untersuchungen der Sorption von Plutonium an Kaolinit herangezogen werden.

Der Hauptteil der Sorptionsexperimente und Speziationsuntersuchungen beschäftigte sich mit der Sorption von Plutonium an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen. Hierbei wurde zunächst eine pH-Reihe zwischen pH 0 und 10 erstellt, bevor weitere Untersuchungen zur zeitlichen Stabilität der Pu-Oxidationsstufen, dem Einfluss eines Reduktionsmittels sowie der Pu-Speziation in Lösung und an der Festphase durchgeführt wurden. Letztere fanden im Rahmen von Messzeiten an einem Synchrotron durch röntgenspektroskopische Methoden statt.

Anhand der pH-Reihe wurde die Sorption von Plutonium an Kaolinit im pH-Bereich zwischen pH 0 und 10 unter anaeroben Bedingungen untersucht, wobei der Sorptionsverlauf dem der Literatur von Banik et al. [9] ähnelt. Im Einklang mit der Literatur konnte eine Sorptionskante

bei pH 1 sowie ein Sorptionsplateau oberhalb von pH 7 beobachtet werden. Beide zeigen zudem eine gute Übereinstimmung zum Sorptionsverlauf der pH-Reihe des Thoriums. Somit wird die Annahme der Anwesenheit von vierwertigem Plutonium für diesen pH-Bereich bestätigt. Auch die in der Literatur beschriebene Abnahme der Sorption zwischen pH 2 und 7 ist mit einem Minimum von 75% Sorption bei pH 4 zu beobachten. Diese Verringerung stellt einen signifikanten Unterschied zum Verlauf der pH-Reihe des Thoriums dar. Es kann vermutet werden, dass dies auf eine möglicherweise partielle Änderung der Pu-Oxidationsstufe zurückzuführen ist. Um einen Hinweis auf die Oxidationsstufe des Plutoniums in der Lösung zu erhalten, wurde das Redoxpotential jeder Probe der pH-Reihe gemessen. Diese können aufgrund fehlender experimenteller Daten von Banik et al. nicht mit der Literatur verglichen werden. Ihre Lage im Pourbaix-Diagramm weist auf die Anwesenheit von dreiwertigem Plutonium hin. Dies steht im Widerspruch zur theoretischen Berechnung von Marsac et al. [10], der eine Oxidation zu Pu(V) vermutet. Schlussendlich liegt ein Wechsel der Pu-Oxidationsstufe als Ursache für die Abnahme der Sorption zwischen pH 2 und 7 nahe. Um zu entscheiden, ob drei- oder fünfwertiges Plutonium vorliegt, wurden weitere Untersuchungen bezüglich der vorliegenden Oxidationsstufe durchgeführt. Für diese weiteren Experimente wurde der pH-Wert von pH 4 gewählt, da hier der Effekt der Verringerung der Sorption am deutlichsten in Erscheinung trat.

Zur Überprüfung der Aussagekraft der Berechnungen von Marsac et al. [10] wurde eine Probe ohne Festphase mit erhöhter initialer ^{239}Pu -Konzentration bei pH 4 hergestellt. Die zur Grundlage der Berechnung durchgeführte Flüssig-Flüssig-Extraktion wies neben dem Hauptbestandteil Pu(IV) ähnliche Anteile an Pu(III) und Pu(VI) auf. Die berechneten Redoxpotentiale für die Kombination des Hauptbestandteils mit jeweils einer der weiteren Pu-Oxidationsstufen wichen vom experimentell erhaltenen Wert ab und beschreiben vermutlich lediglich Grenzfälle. Unter Bildung des Mittelwerts dieser berechneten Potentiale konnte die Berücksichtigung aller drei Oxidationsstufen realisiert und eine gute Übereinstimmung zum experimentell bestimmten Redoxpotential erhalten werden. Somit konnte gezeigt werden, dass die theoretische Berechnung des Redoxpotentials anhand der Daten der Flüssig-Flüssig-Extraktion schlüssige Ergebnisse liefert und eine sinnvolle ergänzende Methode darstellt. Es liegt nahe, dass in der Lösung bei pH 4 vier- und fünfwertiges Plutonium das Redoxpotential bestimmen, jedoch eine Disproportionierung bei der nachfolgenden Flüssig-Flüssig-Extraktion erfolgt, womit kein Pu(V), sondern drei- und sechswertiges Plutonium detektiert werden.

Des Weiteren wurden Proben zur Ermittlung der zeitlichen Stabilität und für erste Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses eines Reduktionsmittels hergestellt. Hierbei wurde wie zuvor ein pH-Wert von 4 gewählt und auf den Zusatz der Festphase verzichtet. Bezüglich der zeitlichen Stabilität der Pu-Oxidationsstufen wurden Flüssig-Flüssig-Extraktionen zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Zugabe der Aktivität durchgeführt. Hierbei erwies sich die Verteilung der Pu-Oxidationsstufen in den jeweiligen Proben über den betrachteten Zeitraum von 22 Tagen als näherungsweise stabil. Der Zusatz von 0,025 sowie 0,050 mol/L Natriumdithionit als Reduktionsmittel bewirkte eine Verringerung des Redoxpotentials der Proben um mehr als 300 mV. Bezüglich der Anteile der Pu-Oxidationsstufen in den Überstandslösungen der Proben ist festzuhalten, dass ohne Zusatz des Reduktionsmittels die erwartete Disproportionierung des initialen vierwertigen Plutoniums zu drei- und sechswertigem Plutonium bei pH 4 auftritt. Die Proben mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ weisen hingegen kein sechswertiges Plutonium auf, hier stellen fünf- sowie vierwertiges Plutonium die beiden signifikanten Spezies in der Überstandslösung dar. Somit kann über die Zugabe eines Reduktionsmittels neben dem Redoxpotential auch die Zusammensetzung der Pu-Oxidationsstufen beeinflusst und das stark oxidierte sechswertige Plutonium unterdrückt werden.

Im Anschluss wurde der Einfluss des Natriumdithionits auf die Sorption des Plutoniums an Kaolinit in einer pH-Reihe zwischen pH 0 und 10 untersucht. Hierbei zeigte das Redoxpotential im Vergleich zur pH-Reihe ohne Reduktionsmittel erst über pH 4,5 niedrigere Werte, obwohl eine Beeinflussung über den gesamten pH-Bereich erwartet worden war. Für $\text{pH} \leq 1$ wurde eine gelbe Ablagerung beobachtet, die durch eine Zersetzung des Dithionits unter anderem zu Schwefel erklärt werden kann, wodurch keine Beeinflussung des Redoxpotentials beobachtet wurde. Bezüglich der Ursache der nicht beeinflussten Redoxpotentiale für Proben im pH-Bereich zwischen pH 1 und 4,5 sind weitere Untersuchungen notwendig. Der Verlauf der Sorptionsdaten zeigte sich gegenüber dem Verlauf der pH-Reihe ohne Reduktionsmittel verändert. Sowohl der Anstieg der Sorptionskante als auch die Verringerung der Sorption im Bereich zwischen pH 4 und 7 waren nicht so stark ausgeprägt. Allerdings wurde auch nicht der Sorptionsverlauf des Vergleichssystems mit Thorium erhalten, wodurch zu erkennen ist, dass die Oxidationsstufe des initialen Pu(IV) nicht als ausschließlich vierwertige Spezies fixiert werden konnte. Somit werden weder der Verlauf des binären Plutonium/Kaolinit-Systems noch der $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ pH-Reihe erhalten. Ein prinzipieller Einfluss von Reduktionsmitteln auf die Oxidationsstufe des Plutoniums und somit auf die Sorption und die Rückhaltung konnte gezeigt werden, jedoch sind in der Zukunft weitere Experimente von Nöten, um ein tieferes Verständnis

zu erlangen. Hierbei sollten zunächst weitere Untersuchungen mit Natriumdithionit durchgeführt werden, um die hier gefundenen Ergebnisse zu validieren. Außerdem können alternative Reduktionsmittel, wie beispielsweise Hydroxylaminhydrochlorid oder ein elektrochemisches Setup in Anlehnung an Soltermann et al. [93] und Moritz Maxeiner [94] zur Beeinflussung des Redoxpotentials der Lösung genutzt werden, wovon letzteres den Vorzug eines apparativ exakt einstellbaren Potentials und einer nicht notwendigen Zugabe von Fremdstoffen bietet.

Zur Ermittlung der vorliegenden Oxidationsstufe und der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen der Festphase und Plutonium wurden röntgenspektroskopische Messungen an der CAT-ACT- und der INE-Beamline des KARA durchgeführt. Hierzu wurden einerseits Sorptionsproben an Kaolinit andererseits ^{239}Pu -Lösungen mit reinen Pu-Oxidationsstufen als Referenzproben hergestellt. Mit einer ^{239}Pu -Konzentration im Bereich von $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L wiesen die Feststoffproben infolge der benötigten Beladung der Messpräparate eine im Vergleich zu den pH-Reihen erhöhte ^{239}Pu -Konzentrationen auf. Für die Messzeit 2017 wurde ein Präparat mit initialem vierwertigem Plutonium angefertigt. Aufgrund des zeitlichen Abstands zwischen der Abtrennung der Festphase und der Untersuchung der Überstandslösung dieser Probe, wurden im Anschluss an diese Untersuchungen analoge Proben zur Analyse der Überstandslösung ohne zeitliche Verzögerung hergestellt. Bezüglich des Redoxpotentials und der Sorption zeigen beide Ansätze gleiches Verhalten. Das Redoxpotential liegt im Dominanzbereich der Festphase und die Sorption mit über 90% über der Sorption der pH-Reihe. Beides weist in Zusammenhang mit der erhöhten ^{239}Pu -Konzentration auf die Möglichkeit einer Ausfällung neben der Sorption an der Festphase hin. Bei der Analyse der Überstandslösung bezüglich der Pu-Oxidationsstufe weisen die Flüssig-Flüssig-Extraktionen sowie die CE-ICP-MS-Messungen der Lösungen, die mit zeitlichem Abstand zur Abtrennung analysiert wurden, zwei Hauptspezies auf, die vier- und fünfwertigem Plutonium zugeordnet werden können. Im Gegensatz dazu ist in den direkt nach der Abtrennung entsprechend analysierten Lösungen nahezu ausschließlich Pu(V) enthalten. Die analog zu Marsac et al. [10] durchgeführten Berechnung des E_h -Werts der Proben anhand der Daten der Flüssig-Flüssig-Extraktion ergaben einen E_h -Wert im Dominanzbereich des fünfwertigen Plutoniums. Somit kann auf fünfwertiges Plutonium in der Überstandslösung geschlossen werden.

Für die Messzeiten 2019 wurden Feststoffproben analog zur Messzeit 2017 hergestellt, wobei eine Probe initiales dreiwertiges Plutonium, die andere vierwertiges Plutonium enthielt. Aus

organisatorischen Gründen konnten hier nur das Redoxpotential und die Sorption untersucht und keine weiterführenden Analysen der Überstandslösungen durchgeführt werden. Bezüglich des Redoxpotentials stimmen beide Proben untereinander und im Vergleich mit der Probe der Messzeit 2017 gut überein und es ist kein Einfluss der initialen Pu-Oxidationsstufe zu erkennen. Die Probe mit initialem vierwertigem Plutonium liegt bezüglich ihrer Sorption analog zur Probe der Messzeit 2017 über 90%, während die Probe mit initialem dreiwertigem Plutonium eine Sorption knapp über 75% aufweist. Für dreiwertiges Plutonium als Spezies in der Überstandslösung wäre jedoch bei pH 4 nahezu keine Sorption zu erwarten [72]. Des Weiteren wurden für diese Messzeit Pu(III)_(aq)⁻, Pu(IV)_(aq)⁻ und Pu(VI)_(aq)-Referenzproben hergestellt. Auf die Herstellung und Analyse der ²³⁹Pu(V)-Lösung musste aufgrund der nicht gegebenen Verfügbarkeit der Labore in den Tagen vor der Messzeit verzichtet werden.

Anhand der HR-XANES- und RIXS-Messungen der Flüssigproben konnten erfolgreich Referenzspektren aufgenommen werden, die als Grundlage zur Auswertung der Sorptionsproben dienen. Zudem konnte die in der Literatur gefundene starke Lokalisierung der 5f-Orbitale des Plutoniums unabhängig von seiner Oxidationsstufe bestätigt werden [88]. Die HR-XANES- und XANES-Spektren der Feststoffproben zeigten anhand des Vergleichs mit den Referenzproben und im Einklang mit der Literatur unabhängig von der initialen Pu-Oxidationsstufe, dass vierwertiges Plutonium an Kaolinit vorliegt. Für die höher konzentrierte Feststoffprobe der Messzeiten 2019 wurde eine RIXS-Messung durchgeführt, welche die starke Lokalisierung der 5f-Orbitale in Übereinstimmung zu den Referenzproben bestätigt. Auch die EXAFS-Spektren belegen durch den Pu-O-Abstand die Anwesenheit des vierwertigen Plutoniums. Zudem kann unabhängig von der initialen Oxidationsstufe des Plutoniums anhand der zur Modellierung genutzten Streupfade auf polynukleares vierwertiges Plutonium in einer innersphärischen Sorption an Kaolinit geschlossen werden. Dies deckt sich ebenfalls mit den Literaturdaten [69].

Über alle Experimente zusammengefasst zeigt sich hinsichtlich der Oxidationsstufe des Plutoniums an der Festphase vierwertiges Plutonium, während die Oxidationsstufe in der Überstandslösung durch eine Mischung zweier Pu-Oxidationsstufen dargestellt werden kann. Aufgrund der mit dem redoxstabilen Analogon Th(IV) übereinstimmenden Lage der Sorptionskante kann im sauren Milieu von vierwertigem Plutonium ausgegangen werden, welches vermutlich auch bei höheren pH-Werten eine der Plutoniumspezies darstellt.

Ob die weitere Spezies, welche die Verringerung der Sorption im Bereich zwischen pH 2 und 7 begründet, auf eine partielle Reduktion oder Oxidation des initialen Pu(IV) zurückzuführen ist, wurde über verschiedene Methoden untersucht. Die CE-ICP-MS-Messungen, die Flüssig-Flüssig-Extraktionen und die Berechnung der E_h -Werte weisen für alle Versuche auf eine Oxidation des Plutoniums in Übereinstimmung mit der Arbeit von Marsac et al. [10] hin. Im Gegensatz hierzu legt die Lage des Redoxpotentials im Pourbaix-Diagramm bei niedrigen ^{239}Pu -Konzentrationen eine Reduktion zu Pu(III) nahe, während das Redoxpotential bei erhöhten ^{239}Pu -Konzentrationen im Stabilitätsfeld der Festphase liegt. Die niedrigen ^{239}Pu -Konzentrationen in den Überstandslösungen führen jedoch zu der Vermutung, dass das vorliegende Redoxpaar des Plutoniums nicht alleinig das Redoxpotential bestimmt und somit die Lage im Pourbaix-Diagramm nicht verlässlich ist. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Methoden und Ergebnisse liegt der Schluss nahe, dass die verringerte Sorption durch die Oxidation zu fünfwertigem Plutonium hervorgerufen wird und zwischen pH 2 und 7 an der Festphase vierwertiges Plutonium vorliegt, während in der Überstandslösung ein Gemisch aus vier- und fünfwertigem Plutonium vorherrscht. Bezüglich der Möglichkeit die vorliegende Pu-Spezies und somit die Sorption durch ein Reduktionsmittel zu beeinflussen, wurde gezeigt, dass die Zugabe eines Reduktionsmittels einen Einfluss auf die Speziesverteilung und die Sorption besitzt, jedoch sind weitere Untersuchungen erforderlich, um ein tieferes Verständnis zu erlangen.

4 Diffusionsexperimente

4.1 Motivation und Zielsetzung

Ein weiteres Mittel zur Bestimmung der Mobilität von Spaltprodukten in endlagerrelevanten Gesteinen stellt die Diffusion dar. Aufgrund ihrer großen Ähnlichkeit zu im Endlager relevanten Prozessen sind Diffusionsuntersuchungen eine wichtige Komponente in der Langzeitsicherheitsanalyse für mögliche Endlagerstandorte. Das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit liegt auf Opalinuston als Festphase, einem Tongestein, das bei den bisherigen Untersuchungen in Deutschland im Mittelpunkt stand. Da die Porenräume des Materials eine entscheidende Rolle spielen und im natürlichen Opalinustonkern stark von denen eines kompaktierten Kaolinitpulvers abweichen können, wurde die Vereinfachung des Systems bezüglich der Festphase hin zu Kaolinit nicht in Betracht gezogen. Um dennoch die Komplexität des Systems zu reduzieren, wurde Neptunium anstelle von Plutonium als Nuklid verwendet, da letzteres durch seine vielfältige Redoxchemie und die damit verbundenen unterschiedlichen Mobilitäten ein schwer vorhersagbares Verhalten aufweisen kann. Zudem wurden in der Vergangenheit bereits Diffusionsexperimente mit Neptunium in Opalinuston durchgeführt, wodurch Vergleichsdaten für das System Opalinuston/Neptunium verfügbar sind. Somit wurde aufbauend auf die Untersuchungen von Wu et al. [59] und Sebastian Zeisel [11] das Diffusionsverhalten von Np(V) sowohl als Referenzversuch im klassischen Setup als auch im schlauch- und filterfreien Setup untersucht, wobei bei letzterem die Wechselwirkung von Actiniden mit den Filtern vermieden wurde. In Zukunft soll darauf aufbauend eine Ausweitung der Experimente mit diesem neuen Setup auf Plutonium als Nuklid und Zement als Festphase angestrebt werden.

Zunächst wurden analog zu Wu et al. [59] die HTO-Durch- und Ausdiffusion sowie die ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle durchgeführt, wobei im Gegensatz zur Literatur die Diffusion parallel zur Schichtung des Opalinustons untersucht wurde, da diese die schnellere und somit relevantere Diffusionsrichtung beschreibt. Hierbei wurden einerseits die Diffusionsparameter des in dieser Arbeit verwendeten Opalinuston durch die HTO-Diffusion bestimmt, andererseits ein Referenzprofil der Diffusion von Neptunium im klassischen Setup erhalten. Aufgrund der nicht vorhandenen Möglichkeit der Durchdiffusion in dem in dieser Arbeit verwendeten schlauch- und filterfreien Setup sowie der Verwendung einer nicht charakterisierten Toncharge war dieses Referenzexperiment für eine Auswertung der

weiteren Experimente unabdingbar. Anschließend wurde das von Sebastian Zeisel [11] hergestellte und mit Cs^+ getestete schlauch- und filterfreie Setup für die ^{237}Np -Eindiffusion genutzt. Hierbei wurde das nicht deutbare Np-Eindiffusionsexperiment von Sebastian Zeisel wiederholt, wobei vier Proben simultan mit der ^{237}Np -Lösung kontaktiert wurden, von denen jeweils zwei die gleiche Diffusionsdauer besaßen. Somit sollten die ersten Daten für das neue Setup mit stark sorbierenden Actiniden erfasst und mit dem klassischen Setup verglichen werden.

4.2 Materialien und analytische Methoden

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die verwendeten Materialien und anschließend die zur Analyse der Proben verwendeten Methoden und Geräte beschrieben. Hierbei wird zudem der Aufbau der Diffusionszellen dargestellt. Im Anschluss sind die Durchführung und die Ergebnisse der Diffusionsexperimente gezeigt.

4.2.1 Materialien

Opalinuston

Als Festphase für die Diffusionsexperimente wurden Kerne aus Opalinuston gewählt, der aus dem Felslabor Mont Terri (Schweiz) bezogen wurde. Im Gegensatz zu vorangegangenen Experimenten in dieser Arbeitsgruppe konnten keine Diffusionskerne aus charakterisierten Bohrkern-Proben hergestellt werden, da sämtliche Bohrkern-Proben bereits in Verwendung waren. Somit wurde ein Tonstück verwendet, aus dem die benötigten Kerne herausgedreht wurden. Hierbei wurde eine zur späteren Diffusionsrichtung parallele Schichtung des Tons gewählt. Aufgrund der Verwendung des Tonstücks liegt für diese Charge keine Charakterisierung vor, wodurch auf die Analysen der verwandten Bohrkern-Proben zurückgegriffen werden musste. Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) ergaben die Zusammensetzung dieser Bohrkern-Proben hinsichtlich ihrer Haupt- und Spurenelemente. Für verschiedene Tonchargen wurden hierbei ähnliche Zusammensetzungen ermittelt [111], wodurch angenommen werden kann, dass das verwendete Tonstück eine entsprechende Zusammensetzung besitzt. Die allgemeine Zusammensetzung von Opalinuston aus dem Felslabor Mont Terri sowie die für den Bohrkern BHE 24/1 bestimmte spezifische Oberfläche und Kationenaustauschkapazität sind in Kapitel 2.1.1 beschrieben.

Radionuklide

Für die Diffusionsexperimente mit ^3H wurde tritiiertes Wasser (HTO) genutzt. Hierzu wurde das von der Firma PerkinElmer (Rodgau, Deutschland) bezogene T_2O zunächst mit MilliQ-Wasser auf 1 mL aufgefüllt und anschließend ein Aliquot zur Zugabe in das Reservoir der Diffusionszelle entnommen.

Die ^{237}Np -Stammlösung wurde ausgehend von einer bestehenden ^{237}Np -Probe einer im Jahre 2009 durchgeführten Messzeit von [REDACTED] (JGU Mainz) hergestellt. Für die Experimente der vorliegenden Arbeit wurde diese Lösung zunächst säulenchromatographisch

gereinigt und anschließend die Oxidationsstufe des Neptuniums eingestellt. Die genaue Vorgehensweise wird in Kapitel 4.3 beschrieben.

Hintergrundelektrolyt

Als Hintergrundelektrolyt wurde das in Kapitel 2.1.1 beschriebene synthetische OPA-PW verwendet. Hierfür wurden die in Tabelle 83 aufgeführten Salze in MilliQ-Wasser unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbads gelöst. Das Natriumazid wurde hierbei zugesetzt, um das Algenwachstum während der langen Dauer des Experiments zu unterbinden. Anschließend wurde der pH-Wert der Lösung durch die Zugabe von Natronlauge oder Salzsäure auf pH 7,6 eingestellt.

Tabelle 83 – Einwaage zur Herstellung des synthetischen OPA-Porenwassers nach [16].

Substanz	β / g/L
NaCl	12,380
KCl	0,120
MgCl ₂ · 6H ₂ O	3,457
CaCl ₂ · 2H ₂ O	3,793
SrCl ₂ · 6H ₂ O	0,136
Na ₂ SO ₄	2,000
NaHCO ₃	0,040
NaN ₃	0,195

Sonstige Chemikalien

Die im Rahmen der Diffusionsexperimente verwendeten nicht radioaktiven Chemikalien wurden von den Firmen Merck, Fluka, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar oder Carl Roth bezogen und besaßen mindestens analytischen Grad. Zur Herstellung der wässrigen Lösungen wurde MilliQ-Wasser (Synergy™ Millipore water system, Millipore GmbH, Schwalbach, Deutschland, $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) genutzt.

Klassisches Setup der Diffusionszelle

Für die Diffusion in und durch Tonminerale wurde in früheren Experimenten das klassische Setup der Diffusionszelle verwendet. Eine schematische Abbildung des von Van Loon et al. konzipierten Aufbaus [112] sowie ein Bild der in Betrieb befindlichen Diffusionszelle ist in Abbildung 90 gezeigt. Das Setup besteht aus einem Zellkörper aus Edelstahl, in dem als Diffusionskern ein zylindrischer Opalinustonkern eingebaut wurde. An beiden Grundflächen

des Zylinders ist jeweils ein Edelstahlfilter (316L, Porendurchmesser: 10 μm , Mott industrial division, Farmington, USA) platziert, der ein Aufquellen des Tons beim Zutritt der Lösung sowie das Abtragen von Tonschichten durch diese Lösung verhindern soll. Hierbei besitzt die zylindrische Opalinustonprobe eine Länge von ungefähr 11 mm und einen Durchmesser von etwa 25 mm. Dieses Setup bietet die Möglichkeit, Ein-, Durch- und Ausdiffusion durchzuführen und ermöglicht das Arbeiten mit verschiedenen Nukliden mit unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit dem Tonkern. Die Zirkulation der Lösung, sowohl im primären als auch im sekundären Kreislauf, wird durch eine peristaltische Pumpe erzeugt.

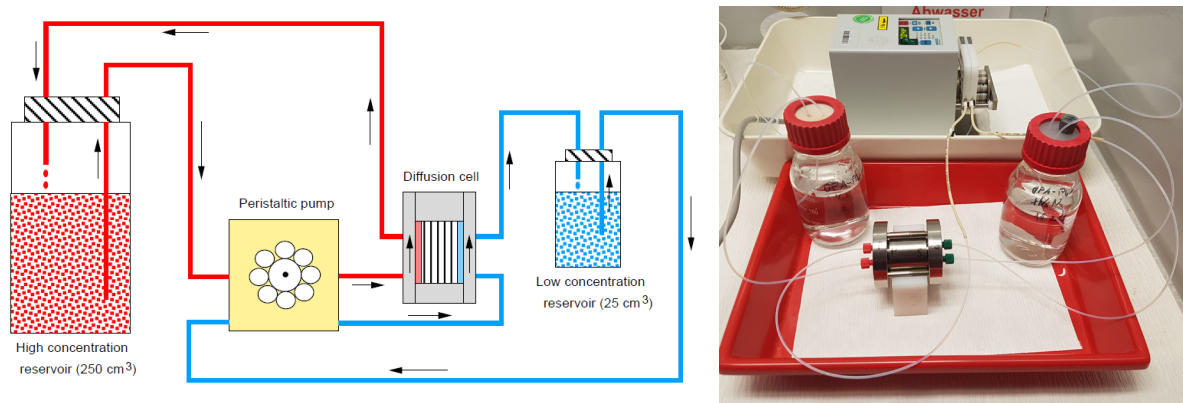




Abbildung 90 – Schematische Darstellung des klassischen Setups für Diffusionsexperimente von van Loon et al. [112] (links), experimenteller Aufbau (rechts).

Es können Experimente mit verschiedenen Diffusionsarten, in Abhängigkeit von den gewählten Nukliden durchgeführt werden. Bei der Durchdiffusion wird ein nicht oder nur schwach wechselwirkende Spezies, wie HTO, im Primärreservoir (Abbildung 90 links: rot) vorgelegt und diffundiert durch die Opalinustonprobe. Nach einem Zeitraum, der abhängig von der Wechselwirkung zwischen Spezies und Festphase sowie dem Porenraum des Feststoffs ist, tritt Aktivität im Sekundärreservoir (Abbildung 90 links: blau) aus. Die diffundierte Aktivität erreicht im weiteren Verlauf des Experiments ein Plateau, welches eine gleichmäßige Diffusion durch den Kern kennzeichnet. Das sich anschließende Experiment, bei dem das im Kern befindliche Nuklid aus diesem herausdiffundiert, wird als Ausdiffusion bezeichnet. Hierbei besitzen Primär- und Sekundärreservoir zu Beginn keine Aktivität, nehmen jedoch die Aktivität aus den Porenräumen des Opalinustonskerns mit der Zeit auf. Die Analyse beider genannten Diffusionsarten findet über die Lösung der Reservoire, im Falle von HTO durch LSC-Messung, statt. Hierbei wird die Lösung des Sekundärreservoirs der Durchdiffusion beziehungsweise beider Reservoire bei der Ausdiffusion in zeitlichen Intervallen ersetzt und ihre Aktivität

bestimmt. Nach der Ausdiffusion kann die Diffusion weiterer Nuklide am selben Opalinustonkern untersucht werden.

Bei der Eindiffusion handelt es sich um Nuklide mit starker Wechselwirkung mit der Festphase, beispielsweise ^{237}Np . Das Vorgehen ist analog zur Durchdiffusion, jedoch erreicht das Nuklid aufgrund der starken Wechselwirkung im gewählten Zeitraum, meist ein bis mehrere Monate, nicht das Sekundärreservoir. Zur Analyse wird die Diffusion abgebrochen, der Kern ausgebaut, getrocknet und anschließend schichtweise abgetragen. Hierzu wird die von Van Loon et al. [113] beschriebene Methode des schichtweisen Abschleifens verwendet. Die erhaltenen Schleifproben können danach auf ihre Aktivität untersucht und somit eine Aussage über die Diffusionsstrecke des Nuklids in dem gewählten Zeitraum getroffen werden.

Schlauch- und filterfreies Setup der Diffusionszelle

Da bei der Diffusion von stark sorbierenden Nukliden im klassischen Setup eine starke Wechselwirkung zwischen dem Nuklid und den Filtern auftreten und somit das Nuklid am Erreichen der Feststoffprobe gehindert werden kann [61], wurden schlauch- und filterfreie Setups entwickelt, um diese Problematik zu umgehen. Neben den Filtern wurde hierbei zudem auf die Schläuche verzichtet, da in der Arbeitsgruppe bei Experimenten mit Zementkernen aufgrund der hohen Salzfracht und des hohen pH-Werts Ausfällungen sowie Verstopfungen des klassischen Setups auftraten. Es wurden zwei aus Plexiglas bestehende Setups durch  und  (beide JGU Mainz) in Anlehnung an Diffusionszellen von Tits et al. [114] und Van Loon et al. [61, 115] hergestellt. In beiden Fällen findet ein direkter Kontakt der Lösung des Reservoirs mit der Grundfläche des Probenzylinders statt.

Die beiden Setups sind in Abbildung 91 gezeigt. Setup 1 (links) unterscheidet sich neben dem Verzicht auf Schläuche und Filter lediglich durch die halb so große Dicke der Probenkerne vom klassischen Setup und ermöglicht ebenfalls alle drei Diffusionsarten. Bei der Verwendung dieses Setups mit Tonmineralien besteht die Möglichkeit der Abtragung des Tons an der Grundfläche durch den direkten Kontakt mit der Lösung und die relativ große Kontaktfläche. Im Setup 2 (mittig und rechts) werden Proben mit kleiner Grundfläche genutzt, wodurch die Abtragung des Tons als nicht so wahrscheinlich erscheint. Zudem können hier vier Proben gleichzeitig untersucht werden, bei denen beispielsweise die Diffusionszeit variiert wird. Nachteilig ist hier, dass aufgrund des Fehlens eines Sekundärreservoirs ausschließlich der Prozess der Eindiffusion betrachtet werden kann.



Abbildung 91 – Schlauch- und filterfreie Diffusionszellen: Setup 1 (links), Einzelteile des Setup 2 (mittig), zusammengesetztes Setup 2 (rechts).

Aufgrund der von Sebastian Zeisel erfolgreich durchgeführten Experimente zur Diffusion von Cs^+ in Opalinuston und seinen Versuchen zur ^{237}Np -Eindiffusion [11], wurde folgend das Setup 2 für die Untersuchung der Diffusion von ^{237}Np in Opalinuston gewählt. Zur Auswertung wurde auf die ebenfalls von Sebastian Zeisel hergestellte Mikro-Schleifapparatur zurückgegriffen, die sich an die Arbeit von Van Loon et al. anlehnt [61]. Hierbei wurden in dieser Arbeit die Backen des Schleifschlittens modifiziert, um eine stabilere Handhabung zu ermöglichen. Ein Bild der modifizierten Mikro-Schleifapparatur ist in Abbildung 92 gezeigt.

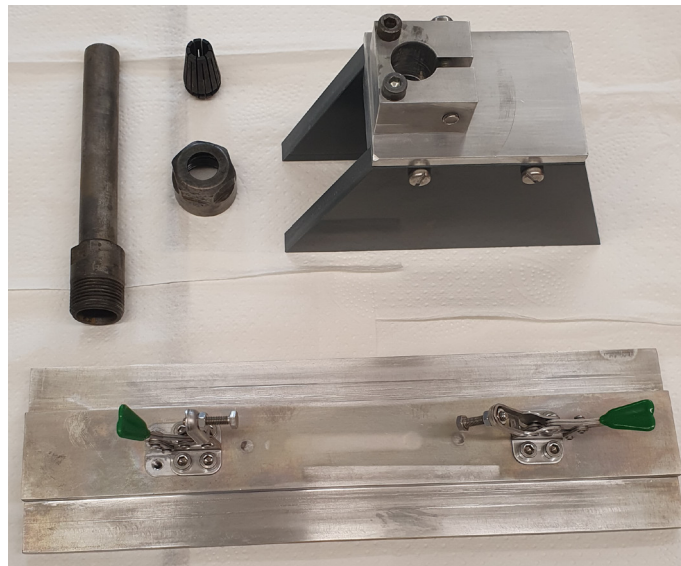


Abbildung 92 – Bestandteile der modifizierten Mikro-Schleifapparatur.

4.2.2 Analytische Methoden

pH-Messungen

Zur Messung des pH-Werts der Reservoirs wurde ein pH-Meter von inoLab mit einer pH-Elektrode (Blue Line pH 16, SI Analytics, Mainz, Deutschland) und einem Temperatursensor (TFK 150, WTW, Weilheim, Deutschland) genutzt. Die Kalibrierung des pH-Meters erfolgte anhand von zertifizierten Pufferlösungen (pH 4,01 und 6,87 und 9,18 Schott, Merck und SI Analytics, Deutschland). Die verwendete Elektrode wurde mit der ab Werk enthaltenen 3 M KCl-Lösung betrieben, da bei dem als Hintergrundelektrolyt genutzten OPA-PW die Problematik der Ausfällung von KClO_4 nicht gegeben ist. Aufgrund der geringen Ionenstärke konnte auf eine A-Wert-Korrektur verzichtet werden [82].

γ -Spektroskopie

Die Bestimmung der Aktivität an ^{237}Np in den Abschläffen der ^{237}Np -Eindiffusion erfolgte mittels γ -Spektroskopie. Zur Analyse der Schleifproben des klassischen Setups wurde ein γ -Detektor aus hochreinem Germanium (HPGe detector, model GEM-13180-S, EG & G Ortec, USA) verwendet. Die Messung der Schleifproben des schlauch- und filterfreien Setups erfolgte an einem zweiten γ -Detektor aus hochreinem Germanium (HPGe detector, model GR-9023, EG & G Ortec, USA), der eine höhere Effizienz besaß, welche aufgrund der geringeren Mengen an abgeschliffener Festphase benötigt wurde. Beide Detektoren wurden zuvor mit 0,5 mL der Referenzlösung QCY48 (Nr: R6/50/38, Amersham plc, Großbritannien) auf der für die Messung der Proben verwendeten Messposition kalibriert. Während der erste Detektor mit der Lösung als Flüssigkeit kalibriert wurde, wurde beim zweiten Detektor aufgrund der großen Fläche der Schleifpapierproben die Referenzlösung auf einen entsprechend großen Schleifpapierstreifen aufgetropft. Für die Auswertung wurde die γ -Linie bei 86,48 keV genutzt. Sie besitzt nur die zweithöchste Intensität der γ -Linien des ^{237}Np , liegt jedoch im Gegensatz zur intensivsten Linie (29,37 keV) im Energiebereich der Kalibrierung. Des Weiteren wurde die säulenchromatographische Aufreinigung des ^{237}Np anhand der Messung von Aliquoten der Fraktionen überprüft, wobei die verbliebene Konzentration des Tochternuklids ^{233}Pa anhand der γ -Linie bei 311,90 keV und die ^{237}Np -Konzentration der Stammlösung über die γ -Linie bei 86,48 keV ermittelt wurde. Zur Bestimmung der Aktivität A_γ und ihres Fehlers der jeweiligen γ -Linien wurden die Gleichungen (57) und (58) genutzt. Hierbei entspricht ε_γ der Effizienz, $n_\%$ der Übergangswahrscheinlichkeit, T_l der Live-Messzeit und S_{Peak} der Nettopeakfläche, die jeweils von der Auswertesoftware Genie 2000 (V. 3.0, Canberra Industries Inc., USA) ausgegeben wurden.

$$A_{\gamma} = \frac{S_{Peak}}{\varepsilon_{\gamma} \cdot n_{\%} \cdot T_l} \quad (57)$$

$$\Delta A_{\gamma} = \pm \frac{A_{\gamma} \cdot \Delta S_{Peak}}{S_{Peak}} \quad (58)$$

Flüssig-Szintillationszählung

Die Aktivität der Lösungen in den Reservoiren der HTO-Durch- und Ausdiffusion wurde mittels Flüssig-Szintillationszählung (LSC, Liquid Scintillation Counting) bestimmt. Hierzu wurde ein 2 mL Aliquot der Lösung des Reservoirs mit 10 mL LSC-Cocktail (Ultima Gold XR, PerkinElmer, USA) versetzt und mit dem Beckman LS6800 Flüssig-Szintillationszähler (Beckman Coulter, USA) analysiert. Anhand von Gleichung (59) und (60) werden aus der von der Auswertesoftware MikroWin 2000 (Version 4.44, Mikrotek Laborsysteme GmbH, Overath, Deutschland) ausgegeben Nettozählrate die Aktivität und ihr Fehler bestimmt.

$$A_{LSC} = \frac{\text{Nettozählrate}}{60} \quad (59)$$

$$\Delta A_{LSC} = \frac{\sqrt{\text{Nettozählrate}}}{60} \quad (60)$$

UV-Vis-Spektroskopie

Die Oxidationsstufe des Neptuniums der für die Eindiffusion verwendeten ^{237}Np -Stammlösung wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie überprüft. Hierbei erfolgte die Messung in 70 μL UV-Polymer Mikroküvetten (Brand GmbH, Wertheim, Deutschland) mit dem UV-Vis-Spektrometer (Tidas 100, J&M Analytik AG, Essingen, Deutschland). Zur Untergrundkorrektur wurde eine Probe aus 1 M Perchlorsäure gemessen und automatisch vom Probenspektrum abgezogen. Die zur Identifikation der Np-Oxidationsstufen genutzten Literaturspektren sind in „The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements“ [33] zu finden.

4.3 Herstellung der $^{237}\text{Np(V)}$ -Stammlösung

Die $^{237}\text{Np(V)}$ -Stammlösung wurde aus einer bestehenden ^{237}Np -Probe hergestellt. Da es sich hierbei um eine bereits aufgereinigte Lösung einer ^{237}Np L_3 -Kanten XAS-Messung handelte, musste lediglich das seit der Aufreinigung entstandene ^{233}Pa sowie dessen Tochter ^{233}U abgetrennt werden. Hierzu wurde zunächst ein 200 μL Aliquot aus der Probe entnommen, in einem Teflonbecher eingedampft und in 5 mL 9 M Salzsäure aufgenommen.

Zur anschließenden Abtrennung der Zerfallsprodukte mittels Säulenchromatographie wurde eine auf 55 °C temperierte Chromatographiesäule (150 x 4 mm), gefüllt mit Dowex 1X8 (100-200 Mesh, Cl-Form, Alfa Aesar, ThermoFisher GmbH, Kandel, Deutschland) als stationäre Phase, verwendet. Hierbei wurde ein leichter Ar-Strom durch die Säule geleitet, um die Prozedur zu beschleunigen. Durch das Spülen mit 9 M HCl und heißem MilliQ-Wasser wurde die Säule vorkonditioniert. Nach der Aufgabe der salzsauren ^{237}Np -Lösung wurde mit zweimal 10 mL 9 M Salzsäure nachgespült, wobei das Neptunium auf der stationären Phase festgehalten wurde. Durch das Spülen mit sechsmal 5 mL 5 M HCl wurde anschließend das ^{237}Np eluiert. Mittels γ -Spektroskopie wurde die Abtrennung der Zerfallsprodukte überprüft. Aufgrund von Spuren an ^{233}Pa in den ^{237}Np -Fraktionen wurden die ersten fünf Fraktionen vereinigt, eingedampft und erneut säulenchromatographisch gereinigt.

Die erhaltenen ersten vier ^{237}Np -Fraktionen der zweiten Aufreinigung wurden vereinigt, bis zur Trockene eingedampft und in 1 M Perchlorsäure aufgenommen. Da fünfwertiges Neptunium in den folgenden Experimenten eingesetzt werden sollte, wurde zunächst Np(VI) durch das dreimalige Abrauchen in 1 M HClO_4 hergestellt, wobei beim ersten Abrauchen 3 Tropfen konzentrierte Salpetersäure hinzugegeben wurden. Anschließend wurde der Rückstand in 120 μL 1 M HClO_4 aufgenommen und durch die Zugabe von NaNO_2 fünfwertiges Np erhalten. Die Einstellung der Oxidationsstufe des Neptuniums wurde anhand von UV-Vis-Spektroskopie, deren Spektren in Abbildung 93 gezeigt sind, überprüft. Das im $^{237}\text{Np(V)}_{\text{aq}}$ -Spektrum auftretende Signal zwischen 300 und 400 nm ist dem zugesetzten NaNO_2 zuzuordnen [116].

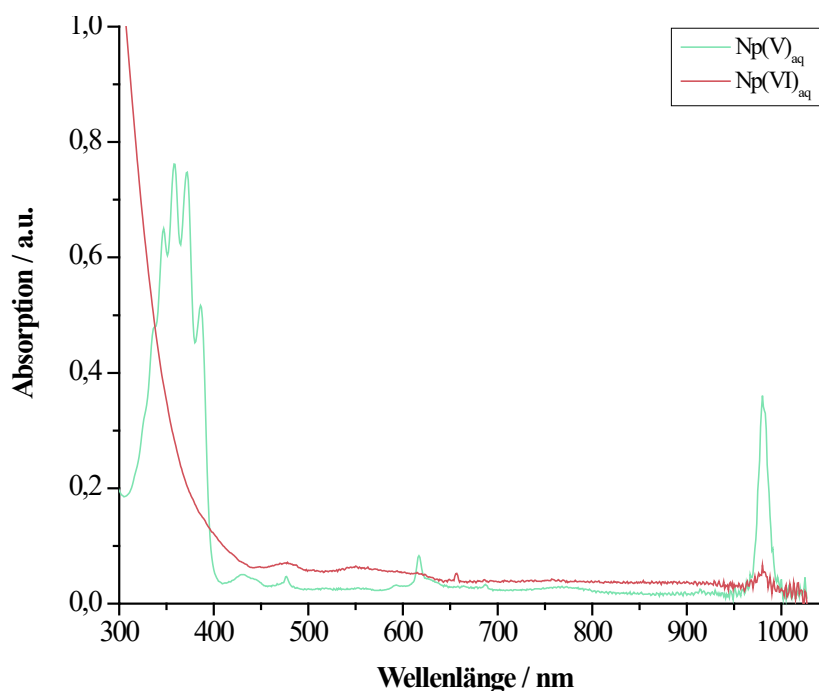


Abbildung 93 – UV-Vis-Spektren der ^{237}Np -Stammlösung in 1 M HClO_4 vor der Zugabe des Natriumnitrits (rot/ $\text{Np(VI)}_{\text{aq}}$) sowie nach der Zugabe des Natriumnitrits (grün/ Np(V)_{aq}).

Die Aktivität der $^{237}\text{Np(V)}$ -Stammlösung wurde mittels γ -Spektroskopie bestimmt, wobei 10 μL der Stammlösung auf 500 μL verdünnt und anschließend vermessen wurden. Anhand von Gleichung (61) und (62) wurde die ^{237}Np -Konzentration und ihr Fehler berechnet. Hierbei entspricht A_{Probe} der Aktivität der Probe, V_{Probe} dem Probenvolumen, $a_{237\text{Np}} = 2,6 \cdot 10^7 \text{ Bq/g}$ der spezifischen Aktivität von ^{237}Np und $M_{237\text{Np}}$ der molaren Masse des ^{237}Np . Als Volumenfehler ΔV_{Probe} wurde der Fehler der 10 μL Eppendorf Pipette von 0,06 μL angenommen. In Tabelle 84 sind die Kenndaten der $^{237}\text{Np(V)}$ -Stammlösung aufgeführt.

$$c_{237\text{Np}} = \frac{A_{\text{Probe}}}{a_{237\text{Np}} \cdot V_{\text{Probe}} \cdot M_{237\text{Np}}} \quad (61)$$

$$\Delta c_{237\text{Np}} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{\text{Probe}}}{a_{237\text{Np}} \cdot V_{\text{Probe}} \cdot M_{237\text{Np}}}\right)^2 + \left(-\frac{A_{\text{Probe}} \cdot \Delta V_{\text{Probe}}}{a_{237\text{Np}} \cdot M_{237\text{Np}} \cdot V_{\text{Probe}}^2}\right)^2} \quad (62)$$

Tabelle 84 – Kenndaten der $^{237}\text{Np(V)}$ -Stammlösung.

$A_{\text{Probe}} / \text{Bq}$	$V_{\text{Probe}} / \text{L}$	$c_{237\text{Np}} / \text{mol/L}$
$(4,354 \pm 0,021) \cdot 10^3$	$(10,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$(7,07 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$

4.4 Klassisches Setup der Diffusionszelle

4.4.1 Herstellung des Opalinustonkerns

Für die Diffusionsexperimente wurde Opalinuston aus dem Mont Terri Felslabor verwendet. Durch die nicht mehr gegebene Verfügbarkeit von definierten Bohrkernen wurde ein großes Opalinustonstück verwendet, aus dem die Proben herausgeschnitten wurden. Eine detaillierte chemische Charakterisierung dieses Opalinustonstücks liegt nicht vor.

Zunächst wurde ein Stück des Tons abgetrennt und zur besseren Handhabung in Epoxidharz eingegossen. Dazu wurde ein UV-beständiges glasklares Epoxidharz und der entsprechende Härter (Resinpal 1717, Resinpal, Deutschland) im Gewichtsverhältnis von 100:45 gemischt und, wie in der Produktbeschreibung erörtert, verarbeitet. Das Tonstück wurde so abgetrennt, dass nach optischen Gesichtspunkten eine parallele Schichtung zur späteren Diffusionsrichtung erhalten wurde. Der so erhaltene Zylinder wurde parallel zur Grundfläche in zwei Teile geteilt, von denen einer für die hier beschriebenen Experimente des klassischen Setups genutzt wurde. Verschiedene Stadien der Herstellung des Opalinustonkerns sind in Abbildung 94 gezeigt.

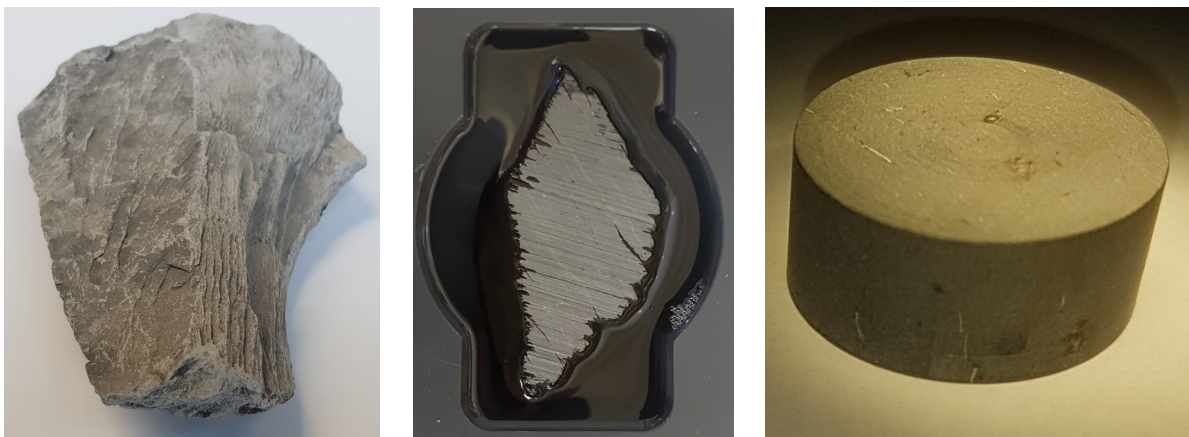


Abbildung 94 – Ausgangsstück aus Opalinuston (links), in Epoxidharz eingegossenes Teilstück (mittig), Opalinustonkern für die Diffusionsexperimente mit dem klassischen Setup der Diffusionszelle (rechts).

Nach dem Abdrehen des Zylinderstücks auf die benötigte Größe wurden die beiden Grundflächen jeweils dreimal mit sanftem Druck über ein Siliciumcarbid Sandpapier der Körnung P800 (Matador Silicon Carbide Paper P800, Starcke GmbH & Co. KG, Melle, Deutschland) gezogen, alle Flächen mit MilliQ-Wasser abgespült und mit einem fusselfreien Tuch abgetrocknet. In Tabelle 85 sind die Kenndaten des Opalinustonkerns für die Diffusionsexperimente mit dem klassischen Setup der Diffusionszelle aufgeführt.

Tabelle 85 – Kenndaten des Opalinustonkerns für das klassische Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Bedingung
Kern	Opalinuston (parallele Schichtung)
Durchmesser	25,00 ± 0,25 mm
Länge	11,00 ± 0,11 mm
Gewicht	12,8975 ± 0,0001 g

4.4.2 Durchführung der Diffusionsexperimente

Es wurde das in Kapitel 4.2.1 beschriebene klassische Setup der Diffusionszelle an Luft verwendet. Der in Kapitel 4.4.1 hergestellte Opalinustonkern wurde zwischen zwei Edelstahlfilter platziert, entlang der Mantelfläche mit einer Lage Teflonband umwickelt und in das Zellgehäuse montiert. Hierbei wurden die Stirnseiten des Zellgehäuses mit einem Drehmoment von 0,9 Nm angezogen, was einem Umgebungsdruck auf die Probe von 9 MPa entspricht [112]. Die allgemeinen Parameter des verwendeten Aufbaus sind in Tabelle 86 gezeigt. Zur Vorkonditionierung wurden das Primär- und das Sekundärreservoir mit OPA-PW befüllt und dieses an den jeweiligen Endflächen des Opalinustonkerns vorbeigeleitet. Nach vier Wochen wurde die Vorkonditionierung beendet und die Reservoire gegen Reservoire mit frischem OPA-PW getauscht. Anschließend erfolgten die HTO Durch- und Ausdiffusion sowie die ^{237}Np -Eindiffusion. Ein Schema der allgemeinen Durchführung der Diffusionsexperimente mit dem klassischen Setup der Diffusionszelle ist in Abbildung 95 gezeigt.

Tabelle 86 – Allgemeine experimentelle Parameter der Diffusionsexperimente im klassischen Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Bedingung
Material der Zelle	Edelstahl
Filter	Edelstahl
Atmosphäre	Luft
Temperatur	20 °C
Drehmoment	0,9 Nm
Umgebungsdruck	9 MPa

4.4 Klassisches Setup der Diffusionszelle

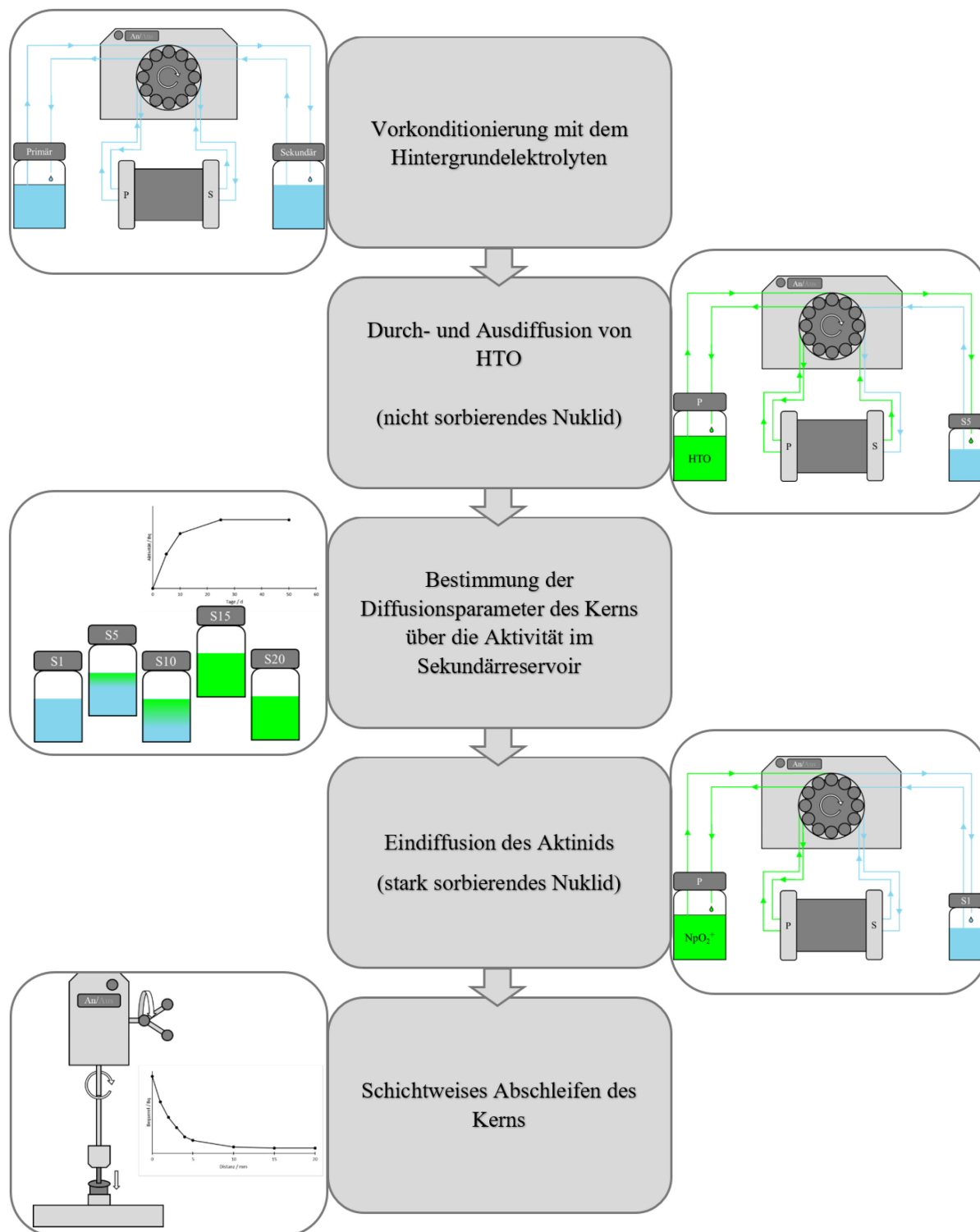


Abbildung 95 – Schematische Darstellung des Ablaufs der Diffusionsexperimente im klassischen Setup der Diffusionszelle.

HTO-Durchdiffusion

Zur Charakterisierung der Tonproben wurde zunächst eine Durchdiffusion mit HTO als nicht sorbierendem Nuklid durchgeführt. Hierzu wurde im Primärreservoir (210 mL) HTO in OPA-PW vorgelegt und das Sekundärreservoir (20 mL, OPA-PW) während des Fortgangs des Experiments wiederkehrend gewechselt (siehe Tabelle 130 im Anhang). Ausgehend von LSC-Messungen der Lösungen der Sekundärreservoire erfolgte die Bestimmung der Diffusionsparameter des Kerns. Nachdem sich ein konstanter Fluss eingestellt hatte, wurde die HTO-Durchdiffusion beendet. In Tabelle 87 sind die experimentellen Parameter der HTO-Durchdiffusion gezeigt.

Tabelle 87 – Experimentelle Parameter der HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Bedingung
c(Nuklid) _{Primärreservoir}	HTO: $1,3 \cdot 10^{-9}$ M
Hintergrundelektrolyt	OPA-PW
Zeitraum	40 Tage
Analysemethode	LSC-Messung

HTO-Ausdiffusion

Nach der HTO-Durchdiffusion wurden beide Reservoire gegen 20 mL Reservoire mit OPA-PW getauscht. Diese Reservoire wurden regelmäßig gewechselt (siehe Tabelle 131 im Anhang) und somit fortlaufend nuklidfreie Lösung an den Kern herangeführt, wodurch die in den Porenräumen des Kerns befindliche HTO/OPA-PW-Lösung aus dem Kern diffundierte. Als keine signifikante Aktivität mehr aus dem Kern austrat wurde die Ausdiffusion beendet und die ^{237}Np -Eindiffusion in denselben Kern vorbereitet. Die experimentellen Parameter der HTO-Ausdiffusion sind in Tabelle 88 gezeigt.

Tabelle 88 – Experimentelle Parameter der HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Bedingung
c(Nuklid)	-
Hintergrundelektrolyt	OPA-PW
Zeitraum	63 Tage
Analysemethode	LSC-Messung

²³⁷Np-Eindiffusion

An die HTO-Ausdiffusion schloss sich die ²³⁷Np-Eindiffusion an, wobei im Primärreservoir (210 mL) ²³⁷Np(V) in OPA-PW vorgelegt und eine ²³⁷Np-Konzentration analog zu Wu et al. [59] angestrebt wurde. Hierzu wurden 27,5 µL der ²³⁷Np(V)-Stammlösung zum vorgelegten OPA-PW gegeben. Das Sekundärreservoir (20 mL, OPA-PW) wurde in zeitlich größeren Abständen gewechselt, da aufgrund der starken Wechselwirkung des Neptuniums mit dem Opalinuston nicht von einem Durchbruch der Aktivität auszugehen war. Der Verlauf der ²³⁷Np-Konzentration im Primärreservoir wurde durch die regelmäßige γ-Messung eines Aliquots der Lösung (0,5 mL) bestimmt. Anschließend wurde das Aliquot wieder zurück in das Reservoir überführt.

Nach einer Diffusionszeit von 45 Tagen wurde die ²³⁷Np-Eindiffusion beendet, der Opalinustonkern aus der Zelle ausgebaut, getrocknet und mit der Sekundärseite auf einem Probenhalter montiert. Anschließend wurde die Auswertung der Eindiffusion des ²³⁷Np anhand des schichtweisen Abschleifens des Kerns analog zu Van Loon et al. [113] durchgeführt. Hierbei wurde P220 Sandpapier (Vitex Siliziumcarbid-Papier P220, VSM AG, Hannover, Deutschland) verwendet. Die Länge und das Gewicht des Opalinustonkerns wurden vor dem Schleifvorgang und jeweils nach dem Abtragen von fünf Schleifproben mittels Mikrometerbügelmessschraube (IP 65 0 – 25 mm Mitutoyo Deutschland GmbH, Neuss, Deutschland) an vier fixierten, möglichst gleich verteilten Positionen der Kernoberfläche sowie mit der Waage (XT 120A, Precisa Gravimetrics AG, Dietikon, Schweiz) bestimmt. Der Mittelwert der vier Messpositionen wurde im Anschluss durch fünf geteilt und somit für jede Probe der Abstand zur Eindiffusionsfläche und die Schichtdicke erhalten. Durch eine Differenzwägung der Schleifpapiere vor und nach dem Schleifvorgang wurde die abgeschliffene Menge an Ton für jede Schleifprobe bestimmt. In Tabelle 89 sind die experimentellen Parameter der ²³⁷Np-Eindiffusion aufgeführt.

Tabelle 89 – Experimentelle Parameter der ²³⁷Np-Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Bedingung
c(Nuklid)_{Primärreservoir}	²³⁷ Np(V): 9,3 · 10 ⁻⁶ M
Hintergrundelektrolyt	OPA-PW
Zeitraum	45 Tage
Analysemethode	γ-Spektroskopie

4.4.3 Ergebnisse der Diffusionsexperimente

HTO-Durchdiffusion

Aus den Daten der LSC-Messung der Lösungen des Sekundärreservoirs wurden die Diffusionsparameter des Opalinustonkerns bestimmt. Die Anhand der LSC-Messung bestimmten Zählraten und Effizienzen der Proben sowie der Zeitpunkt der Probennahme und die Messzeit der Proben sind in Tabelle 130 im Anhang aufgeführt. Hieraus können die akkumulierte diffundierte Aktivität und der Fluss bestimmt werden. Die zur Berechnung dieser Größen und ihrer Fehler genutzten Gleichungen sind den Arbeiten von Van Loon et al. [112, 115] zu entnehmen. Für diese Berechnungen werden die Daten der LSC-Messung sowie die Parameter aus Tabelle 90 zugrunde gelegt. Hierbei beschreibt V_{Probe} das Volumen der Probe der LSC-Messung, V_L das Volumen des Sekundärreservoirs, V_{tot} das Totvolumen (Volumen der Schläuche und Filter), $c_0(HTO)$ die initiale HTO-Konzentration im Primärreservoir, l die Länge des Opalinustonkerns und d den Durchmesser des Opalinustonkerns.

Tabelle 90 – Für die Modellierung verwendete experimentelle Parameter der HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Wert
V_{Probe}	$2,0 \pm 0,1$ ml
V_L	$20,0 \pm 0,2$ ml
V_{tot}	$1,59 \pm 0,16$ ml
$c_0(HTO)$	$(1,44 \pm 0,07) \cdot 10^9$ Bq·m ⁻³
l	$25,00 \pm 0,25$ mm
d	$11,00 \pm 0,11$ mm

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 91 gezeigt und beschreiben die experimentell ermittelten Daten. Hierbei stellt der Fluss $J_L^{\Delta t_A}$ den durchschnittlichen Fluss im Zeitintervall Δt_A dar und wird somit auf die Mitte des letzten Zeitintervalls, genannt t_j , bezogen, während sich die akkumulierte diffundierte Aktivität $A_{dif, cum}^{t_A}$ auf die vom Start des Experiments bis zur Probenahme vergangene Zeit t_A (Ende des Zeitintervalls) bezieht.

4.4 Klassisches Setup der Diffusionszelle

Tabelle 91 – Akkumulierte diffundierte Aktivität und Fluss der Proben der HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle. Fehler der Zeit: 2%.

Probe	t_A / d	$A_{\text{dif, cum}}^{t_A} / \text{Bq}$	t_J / d	$J_L^{\Delta t_A} / (\text{Bq} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$
S1	0,27	2,4 ± 0,4	0,14	1,8 ± 0,3
S2	0,97	143,7 ± 8,1	0,62	41,1 ± 2,5
S3	1,28	243,5 ± 10,2	1,13	65,6 ± 4,4
S4	1,95	486,0 ± 17,4	1,62	73,7 ± 4,6
S5	2,92	850,3 ± 27,7	2,44	76,5 ± 4,8
S6	3,11	921,8 ± 28,4	3,02	76,6 ± 6,9
S7	5,94	1964,0 ± 65,9	4,53	75,0 ± 4,6
S8	6,26	2084,0 ± 67,2	6,10	76,4 ± 8,7
S9	7,03	2383,4 ± 69,5	6,64	80,3 ± 5,1
S10	7,28	2487,0 ± 69,9	7,15	81,1 ± 6,1
S11	7,95	2746,6 ± 71,5	7,61	80,1 ± 5,0
S12	8,27	2874,2 ± 72,0	8,11	78,8 ± 5,5
S13	8,94	3133,9 ± 73,6	8,61	80,2 ± 5,0
S14	9,27	3267,6 ± 74,1	9,10	82,5 ± 5,7
S15	10,09	3583,1 ± 76,4	9,68	78,4 ± 4,9
S16	13,02	4703,1 ± 100,0	11,56	78,1 ± 4,8
S17	14,00	5092,5 ± 103,7	13,51	80,1 ± 5,9
S18	15,00	5498,1 ± 106,6	14,50	83,5 ± 5,4
S19	16,00	5899,9 ± 109,4	15,50	81,0 ± 5,3
S20	16,97	6288,4 ± 111,9	16,49	81,6 ± 5,3
S21	19,93	7426,4 ± 129,9	18,45	78,3 ± 4,9
S22	21,28	7943,4 ± 134,3	20,61	78,0 ± 5,5
S23	23,23	8689,1 ± 141,5	22,26	77,9 ± 5,0
S24	27,95	10481,8 ± 175,8	25,59	77,4 ± 4,8
S25	31,01	11658,1 ± 190,7	29,48	78,3 ± 5,2
S26	34,00	12758,8 ± 202,2	32,50	75,0 ± 4,9
S27	37,07	13918,3 ± 214,0	35,53	76,9 ± 5,0
S28	40,96	15296,6 ± 229,4	39,01	72,2 ± 4,6

Unter Zuhilfenahme der in Tabelle 91 aufgeführten Wertepaare aus t_A und $A_{\text{dif, cum}}^{t_A}$ können mittels Gleichung (63) die Porosität ε und der Diffusionskoeffizient D_e , des verwendeten Opalinustonkerns bestimmt werden. Hierbei beschreibt S die anhand seines Durchmessers berechnete Grundfläche des Kerns. Die Porosität ε entspricht bei nicht sorbierenden Nukliden, wie HTO ($K_d = 0$), dem Kapazitätsfaktor des Materials α . Zur Anpassung der Parameter eines

theoretischen Verlaufs mit möglichst geringer Abweichung zu den experimentellen Daten wurden ein Computercode und Wolfram Mathematica 12.2 (Wolfram Research Inc., Großbritannien) genutzt. Eine Herleitung der verwendeten Gleichung ist in den Arbeiten von Van Loon et al. zu finden [112, 115].

$$A_{dif}^t = S \cdot L \cdot c_0 \cdot \left(\frac{D_e \cdot t}{L^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2 \cdot \alpha}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot e^{-\frac{D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{L^2 \cdot \alpha}} \right) \quad (63)$$

Die erhaltenen Diffusionsparameter sind in Tabelle 92 aufgeführt. Sie liegen etwas höher als die Literaturwerte, die ebenfalls in dieser Tabelle aufgeführt sind, stimmen jedoch in ihrer Größenordnung gut mit den Werten von Van Loon et al. überein ([112], Tabelle 12 MT, parallele Schichtung). Die Unterschiede können einerseits durch die unterschiedlichen Tonchargen hervorgerufen werden. Andererseits wurde in dieser Arbeit der Umgebungsdruck von 9 MPa entlang der Schichtung des Tons und somit der Diffusionsrichtung angelegt, während in der Literatur ein radiales Diffusionssetup genutzt wurde, bei dem ein Umgebungsdruck von 7 MPa senkrecht zur Diffusionsrichtung und zur Schichtung des Tons angelegt wurde.

Tabelle 92 – Diffusionsparameter der HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle im Vergleich zu den Literaturdaten.

Parameter	klassisches Setup	Literatur [112]
D_e	$(6,91 \pm 0,01) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$(5,39 - 5,42) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
ε	$0,21 \pm 0,01$	$0,15 - 0,17$

Im Anschluss können diese Parameter genutzt werden, um den theoretischen zeitlichen Verlauf der akkumulierten diffundierten Aktivität und des Flusses (in $\text{Bq} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) nach den Gleichungen (63) sowie (64) zu berechnen.

$$J_L^t = \frac{1}{100^2 \cdot S} \cdot \frac{\partial A_{dif}^t}{\partial t} \quad (64)$$

In Abbildung 96 sind die experimentellen Daten der akkumulierten diffundierten Aktivität und des Flusses zusammen mit dem jeweiligen, anhand der angepassten Diffusionsparameter ermittelten, theoretischen Verlauf gezeigt. Es ist zu erkennen, dass für beide Größen der

theoretische Verlauf im Rahmen der Fehler sehr gut die experimentellen Daten beschreibt und somit die Diffusionsparameter erfolgreich bestimmt werden konnten.

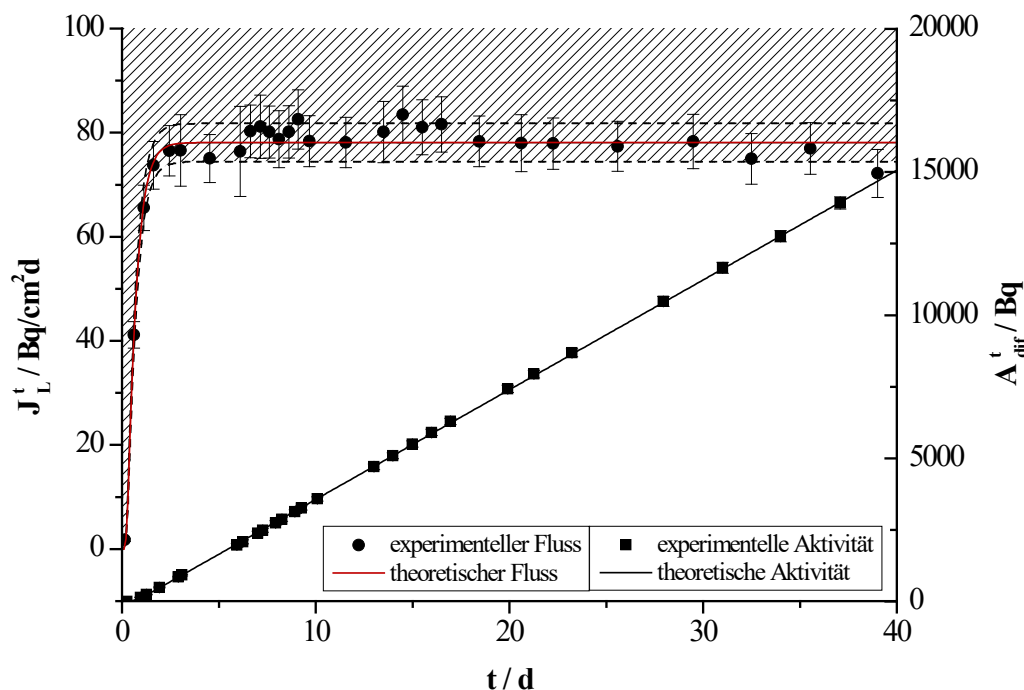


Abbildung 96 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der akkumulierten diffundierten Aktivität und des Flusses mit dem zeitlichen Fortgang der HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.

HTO-Ausdiffusion

Aus den Daten der LSC-Messung der Lösungen der beiden Reservoirs (siehe Tabelle 131 im Anhang) und den Parametern in Tabelle 93 wurden analog zur HTO-Durchdiffusion die akkumulierte diffundierte Aktivität und der Fluss sowohl für die Primär- als auch für die Sekundärseite berechnet. Hierbei beschreibt V_{probe} das Volumen der Probe der LSC-Messung, V_0 und V_L das Volumen des Primär- sowie Sekundärreservoirs, V_{tot} das Totvolumen, $c_1(HTO)$ die HTO-Konzentration im Primärreservoir am Ende der Durchdiffusion, $c_n(HTO)$ die HTO-Konzentration in der letzten Probe des Sekundärreservoirs der Durchdiffusion, f_{c_1} die Effizienz der LSC-Messung von $c_1(HTO)$, l die Länge des Opalinustonkerns (Diffusionsstrecke) und d den Durchmesser des Opalinustonkerns.

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 94 aufgeführt und beschreiben den experimentellen Verlauf des Flusses für beide Seiten des Opalinustonkerns. Hierbei beziehen sich die Flüsse $J_X^{\Delta t_A}$ auf den durchschnittlichen Fluss im Zeitintervall Δt_A und somit auf die zeitliche Mitte der entsprechenden Probennahme t_j . $J_0^{\Delta t_A}$ stellt den Fluss auf der Seite des Primärreservoirs und

$J_L^{\Delta t_A}$ den Fluss auf der Seite des Sekundärreservoirs dar. Es ist zu beachten, dass der erste Wert des Primärreservoirs üblicherweise eine erhöhte Aktivität und somit einen erhöhten Fluss wiedergibt, da direkt zuvor das Primärreservoir mit einer hohen HTO-Konzentration für die Durchdiffusion angeschlossen war.

Tabelle 93 – Für die Modellierung verwendete experimentelle Parameter der HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Wert
V_{Probe}	$2,0 \pm 0,1$ ml
V_0	$20,0 \pm 0,2$ ml
V_L	$20,0 \pm 0,2$ ml
V_{tot}	$1,59 \pm 0,16$ ml
$c_1(HTO)$	$(1,32 \pm 0,02) \cdot 10^9$ Bq·m ⁻³
$c_n(HTO)$	$1464,6 \pm 27,1$ Bq·m ⁻³
f_{c_1}	$0,41 \pm 0,03$
l	$25,00 \pm 0,25$ mm
d	$11,00 \pm 0,11$ mm

Tabelle 94 – Fluss der Proben der HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle auf der Primär- und der Sekundärseite. Fehler der Zeit: 2%.

Probe	t_j / d	$J_0^{\Delta t_A} / (\text{Bq} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	$J_L^{\Delta t_A} / (\text{Bq} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$
P1/S29	0,15	$150,206 \pm 194,973$	$75,303 \pm 10,752$
P2/S31	0,66	$37,257 \pm 6,800$	$36,157 \pm 2,485$
P3/S32	1,16	$10,572 \pm 2,097$	$9,972 \pm 1,217$
P4/S33	1,71	$3,407 \pm 0,268$	$3,148 \pm 0,541$
P5/S34	2,54	$0,746 \pm 0,111$	$0,646 \pm 0,106$
P6/S35	3,48	$0,154 \pm 0,072$	$0,252 \pm 0,076$
P7/S36	5,54	$0,071 \pm 0,024$	$0,079 \pm 0,024$
P8/S37	8,58	$0,023 \pm 0,024$	$0,038 \pm 0,025$
P9/S38	12,06	$0,001 \pm 0,017$	$0,001 \pm 0,018$
P10/S39	19,54	$0,001 \pm 0,007$	$0,001 \pm 0,007$

Zunächst wurde der theoretische Verlauf der Ausdiffusion anhand der Gleichungen (65) und (66) unter Verwendung der Diffusionsparameter der HTO-Durchdiffusion (siehe Tabelle 92) berechnet. Hierbei stellt Gleichung (65) die Berechnung des Flusses der Primärseite und (66)

der Sekundärseite dar. Die Herleitung der verwendeten Gleichungen ist in der Arbeit von Van Loon et al. zu finden [112]. In Abbildung 97 ist der Verlauf der über die Parameter der Durchdiffusion berechneten theoretischen Daten dem der experimentellen Daten der Ausdiffusion gegenübergestellt.

$$J_0^t = 2 \cdot c_1 \cdot \frac{D_e}{L} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \cdot \frac{D_e}{\alpha} \cdot t} \quad (65)$$

$$J_L^t = 2 \cdot c_1 \cdot \frac{D_e}{L} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \cdot \frac{D_e}{\alpha} \cdot t} \quad (66)$$

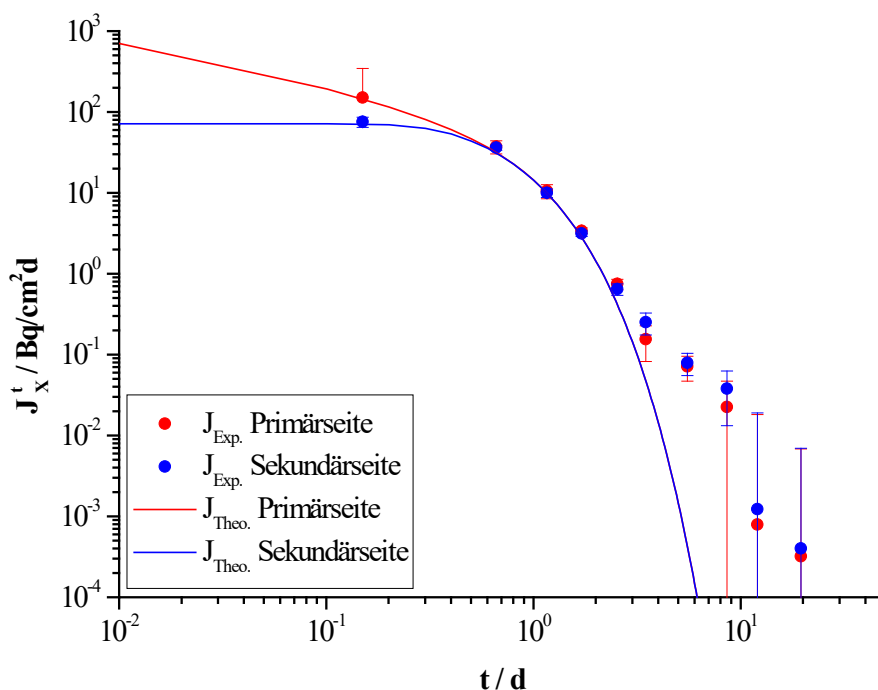


Abbildung 97 – Experimenteller und anhand der Diffusionsparameter der HTO-Durchdiffusion berechneter theoretischer Verlauf des Flusses der HTO-Ausdiffusion mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments im klassischen Setup der Diffusionszelle.

Es ist zu erkennen, dass der theoretische Verlauf die ersten fünf Punkte für beide Seiten des Opalinustonkerns gut beschreibt. Für die Punkte 6 bis 10 entfernt sich jedoch die theoretische Kurve der Ausdiffusion zunehmend von den Messwerten. Im Folgenden wurde versucht, trotz der bei geringer Aktivität steigenden prozentualen Fehler der experimentellen Werte einen theoretischen Verlauf zu erstellen, der auch die experimentellen Daten bei längerer Laufzeit der Ausdiffusion beschreibt.

Hierzu wurden erneut Diffusionsparameter des Kerns bestimmt, wobei dieses Mal die in Tabelle 94 aufgeführten Wertepaare der HTO-Ausdiffusion aus t_j und $J_0^{\Delta t_A}$ beziehungsweise $J_L^{\Delta t_A}$ sowie die Gleichungen (65) und (66) verwendet wurden. Die Anpassung der Parameter eines theoretischen Verlaufs mit möglichst geringer Abweichung zu den experimentellen Daten erfolgte über einen zweiten Computercode und Wolfram Mathematica 12.2 (Wolfram Research Inc., Großbritannien). Die erhaltenen Diffusionsparameter sind in Tabelle 95 aufgeführt und unterscheiden sich nur geringfügig von den anhand der Daten der HTO-Durchdiffusion bestimmten Parametern.

Tabelle 95 – Diffusionsparameter der HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle
(Modellierung für eine Porosität).

Parameter	Primärseite	Sekundärseite
D_e	$(6,71 \pm 0,140) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$(7,33 \pm 0,08) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
ε	$0,23 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$

Unter Verwendung dieser Parameter konnte erneut der theoretische Verlauf des Flusses mit der Zeit anhand der Gleichungen (65) und (66) berechnet werden. Dieser ist in Abbildung 137 im Anhang dargestellt. In Abbildung 98 ist der Unterschied im theoretischen Verlauf des Flusses zwischen den Parametern aus der HTO-Durchdiffusion und der HTO-Ausdiffusion für beide Seiten des Opalinustonkerns gezeigt.

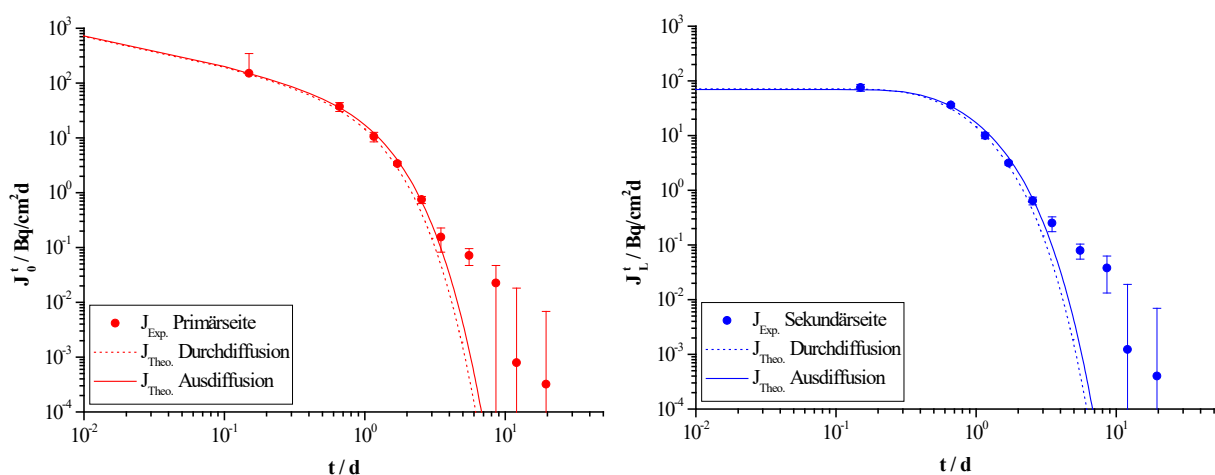


Abbildung 98 – Theoretischer Verlauf des Flusses der Primärseite (links) und der Sekundärseite (rechts) mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments unter Variation der Diffusionsparameter für die HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup.

Es ist zu erkennen, dass die beiden theoretischen Verläufe des Flusses nur eine geringe Abweichung aufweisen. Die Punkte 6 bis 10 konnten allerdings auch über die Bestimmung der Diffusionsparameter anhand der Daten der Ausdiffusion nur unwesentlich besser dargestellt werden.

Die Abweichung der experimentellen Daten vom erwarteten theoretischen Verlauf wurde ebenfalls von Van Loon et al. beobachtet und einer zweiten, im Opalinuston vorliegenden Porosität für HTO zugeschrieben [117]. In Anlehnung an die von Van Loon et al. genutzte Anpassung der Berechnung des theoretischen Verlaufs des Flusses wurde folgend eine Modellierung für zwei verschiedene Porositäten durchgeführt. Dabei wurden die Diffusionsparameter anhand der experimentellen Daten der Punkte 1 bis 5 sowie 6 bis 10 (siehe Tabelle 94) für beide Seiten des Opalinustons getrennt voneinander mittels Gleichung (65) und (66) bestimmt. Somit wurden je Seite zwei Porositäten und zwei Diffusionskoeffizienten erhalten, die in Tabelle 96 aufgeführt sind. Hierbei ist zu erkennen, dass sich die Parameter aus dem Fit der Punkte 1 bis 5 aufgrund der geringeren Datenlage nur in ihren Fehlern von den Parametern aller Punkte (siehe Tabelle 95) unterscheiden. Die Parameter der Proben 6 bis 10 weisen hingegen um zwei Größenordnungen niedrigere Werte und stark erhöhte prozentuale Fehler auf.

Tabelle 96 – Diffusionsparameter der HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung für zwei Porositäten).

Parameter	Primärseite	Sekundärseite
D_{e1}	$(6,71 \pm 0,23) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$(7,33 \pm 0,12) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
ϵ_1	$0,23 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$
D_{e2}	$(2,74 \pm 0,22) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$(6,99 \pm 1,59) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
ϵ_2	$(5,10 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$	$(9,79 \pm 1,10) \cdot 10^{-3}$

Als theoretischer Verlauf des Flusses mit der Zeit konnten anhand dieser Parameter und Gleichung (65) und (66) für beide Seiten zwei Kurven erhalten werden, deren Verlauf je Seite in den Abbildungen 138 und 139 im Anhang gezeigt ist.

Analog zu Van Loon et al. konnte je Seite aus den beiden Kurven eine lineare Superposition erstellt werden, die den Verlauf über alle zehn Punkte beschreibt. In Abbildung 99 ist zu erkennen, dass die Superposition sowohl mit dem experimentellen Verlauf der Daten der

Proben 1 bis 5 weiterhin gut übereinstimmt als auch zusätzlich den Bereich zwischen Probe 6 und 10 im Rahmen der Fehler gut beschreibt. Somit konnte das Vorliegen einer zweiten Porosität für HTO im Opalinuston bestätigt werden. Hierbei ist zu vermuten, dass die erste, höhere Porosität der Lösung zwischen den Partikeln des Tons zugeordnet werden kann, während die zweite, kleiner Porosität durch die Lösung im Zwischenraum der einzelnen Schichtpakete der Illit/Smektit Wechsellagerung des Opalinustons hervorgerufen wird [117, 118]. Es ist bekannt, dass die Mobilität von Wasser in den Zwischenräumen der Schichtpakete mindestens dreimal geringer ist als im frei zwischen den Partikeln vorliegenden Wasser [118]. Die geringe Porosität und somit geringe Mobilität der Nuklide und die im Verhältnis zu den Werten großen Fehler des zweiten Parametersatzes weisen den ersten Parametersatz als bestimmende Eigenschaften des Opalinustonkerns bezüglich Mobilitätsuntersuchungen und Langzeitsicherheitsanalysen aus, wodurch im Folgenden auf die Diffusionsparameter der HTO-Durchdiffusion zurückgegriffen wird.

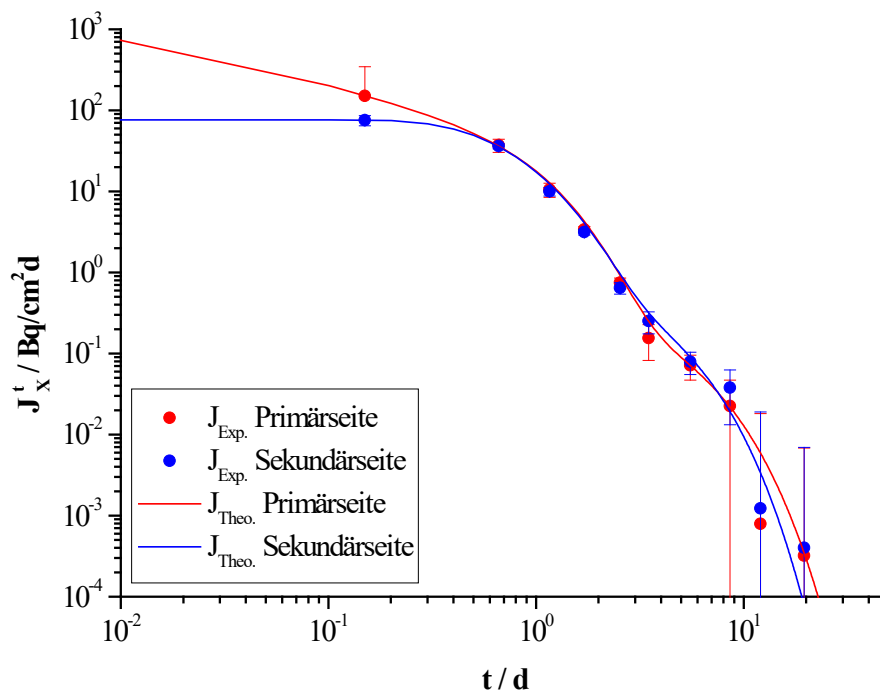


Abbildung 99 – Experimenteller und theoretischer Verlauf des Flusses mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle. Der theoretische Verlauf entspricht der linearen Superposition der anhand der Diffusionsparameter der HTO-Ausdiffusion (Modellierung für zwei Porositäten) berechneten Verläufe.

²³⁷Np-Eindiffusion

Nach dem Abschluss der Eindiffusion wurde der Opalinustonkern aus der Zelle ausgebaut und an Luft getrocknet. Anschließend wurde er mit der Sekundärseite auf einem Probenhalter

montiert und analog zu Van Loon et al. [113] schichtweise abgetragen. Zuvor wurde ein Loch in die Mitte des Kerns gebohrt, um einem Überstehen des Zentrums bei der kreisförmigen Abschleifbewegung vorzubeugen. In Abbildung 100 ist der Opalinustonkern mit Loch zwischen den Schleifvorgängen gezeigt. Die Aktivität der einzelnen Schleifproben wurde mittels γ -Spektroskopie bestimmt. In Tabelle 132 im Anhang sind die erhaltenen Aktivitäten pro Masse und in Tabelle 133 ebenfalls im Anhang die ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir im Laufe des Experiments aufgeführt. Aus diesen Daten und den Parametern in Tabelle 97 können die Diffusionsparameter der Eindiffusion berechnet werden. Hierbei beschreibt t die Dauer des Experiments, $c_0(^{237}\text{Np})$ die initiale ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir, V_0 das Volumen des Primärreservoirs, m die Masse des Opalinustonkerns, l die Länge des Opalinustonkerns, d den Durchmesser des Opalinustonkerns, d_h den Durchmesser des Lochs im Opalinustonkern, ε die anhand der HTO-Durchdiffusion ermittelte Porosität des Opalinustonkerns und p_f die Permeabilität des Filters für das entsprechende Nuklid.

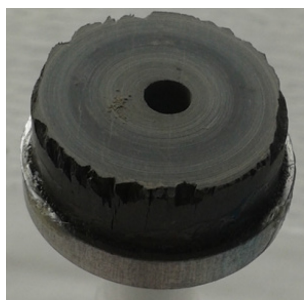


Abbildung 100 – Opalinustonkern nach der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle mit Loch im Zentrum zwischen den Schleifvorgängen.

Tabelle 97 – Für die Modellierung verwendete experimentelle Parameter der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Wert
t	$3888000 \pm 700 \text{ s}$
$c_0(^{237}\text{Np})$	$(56,8 \pm 0,6) \cdot 10^6 \text{ Bq m}^{-3}$
V_0	$210 \pm 2 \text{ mL}$
m	$12,8975 \pm 0,0001 \text{ g}$
l	$11,00 \pm 0,11 \text{ mm}$
d	$25,00 \pm 0,25 \text{ mm}$
d_h	$2,25 \pm 0,10 \text{ mm}$
p_f	$(3,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$
ε	$0,21 \pm 0,01$

Der Diffusionskoeffizient D_e und der Verteilungskoeffizient K_d können anhand der Gleichung (67) ermittelt werden, wobei die Filter nicht als sorbierende Phase berücksichtigt werden. Hierbei wird ein theoretischer Verlauf der Aktivität an ^{237}Np im Opalinustonkern AC_r mit möglichst geringer Abweichung zu den experimentellen Daten anhand eines Computercodes und Wolfram Mathematica 12.2 (Wolfram Research Inc., Großbritannien) bestimmt. V_{pw} stellt das Volumen der Porenräume, m_{korr} die um die Masse des Lochs korrigierte Masse des Opalinustonkerns, H_f die Kapazität des Primäreservoirs und x die abgeschliffene Strecke des Opalinustonkerns und somit den Schleiffortschritt dar. Eine Herleitung der verwendeten Gleichung ist in der Arbeit von Van Loon et al. zu finden [113].

$$AC_r = \frac{V_{pw} + m_{korr}K_d}{m_{korr}} \cdot c_0 \cdot e^{\alpha \cdot \frac{x}{H_f} + \frac{D_e \alpha}{H_f^2} \cdot t} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{\frac{D_e t}{\alpha}}} + \frac{\sqrt{D_e \alpha}}{H_f} \right) \quad (67)$$

$$\text{mit } V_{pw} = \varepsilon \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot l, \quad H_f = \frac{V_0}{\pi \cdot \frac{d^2}{4}}, \quad \alpha = \varepsilon + \frac{m}{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot l} \cdot K_d$$

$$\text{und } m_{korr} = \frac{m}{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot l} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d^2}{4} - \frac{d_h^2}{4} \right) \cdot l$$

Die erhaltenen Diffusionsparameter sind in Tabelle 98 aufgeführt. Sie sind nicht direkt mit den Literaturwerten vergleichbar, da dort einerseits die Diffusion senkrecht zur Schichtung des Opalinustons durchgeführt wurde und andererseits bei der Auswertung die Wechselwirkung zwischen dem Neptunium und den Filtern berücksichtigt wurde. Insbesondere der Verteilungskoeffizient und der Kapazitätsfaktor des Materials weisen starke Abweichungen auf. Im weiteren Verlauf sollen die hier bestimmten Werte zum Vergleich mit dem schlauch- und filterfreien Setup herangezogen sowie Parameter unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Filter und Nuklid bestimmt werden.

Tabelle 98 – Diffusionsparameter der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).

Parameter	klassisches Setup	Literatur [59]
D_e	$(1,41 \pm 0,03) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$(6,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
K_d	$(1,60 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	$0,10 \pm 0,01 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$
α	$38,4 \pm 0,8$	234 ± 4

4.4 Klassisches Setup der Diffusionszelle

Unter Verwendung dieser Parameter ist der theoretische Verlauf der ^{237}Np -Aktivität im Opalinustonkern AC_r und der theoretische zeitliche Verlauf der ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir c_t nach den Gleichungen (67) sowie (68) zugänglich.

$$c_t = c_0 \cdot 10^{12} \cdot e^{\alpha \cdot \frac{x}{H_f} + \frac{D_e \alpha}{H_f^2} \cdot t} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{\frac{D_e t}{\alpha}}} + \frac{\sqrt{D_e \alpha}}{H_f} \right) \quad (68)$$

In den Abbildungen 101 und 102 sind sowohl für AC_r als auch für c_t die experimentellen Daten den anhand der angepassten Diffusionsparameter ermittelten theoretischen Verläufen gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass für beide Größen der theoretische Verlauf im Rahmen der Fehler gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

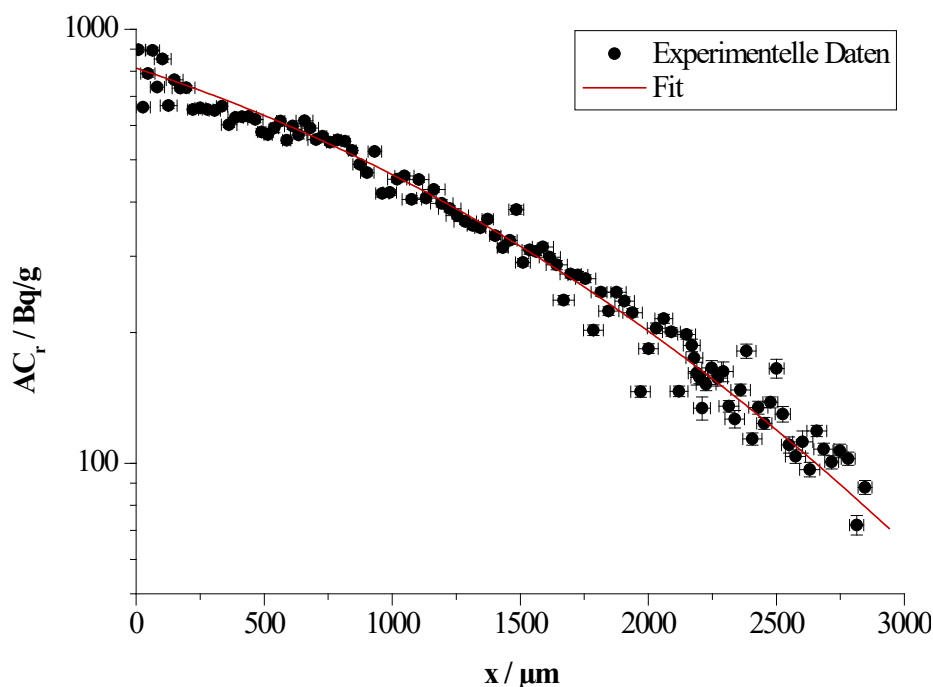


Abbildung 101 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Aktivität im Opalinustonkern der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).

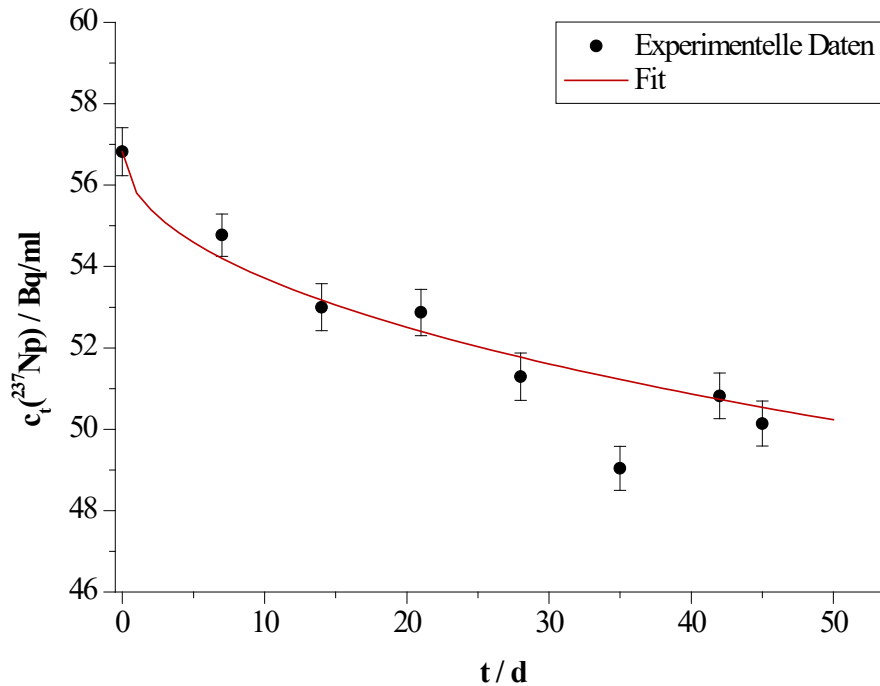


Abbildung 102 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).

Durch Van Loon et al. [61] wurde beobachtet, dass die Wechselwirkung zwischen stark sorbierendem Nuklid und Filter sehr ausgeprägt sein kann. Aufgrund dessen wurden im Folgenden die Diffusionsparameter unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen dem eingesetzten Neptunium und den Filtern ermittelt. Hierbei wurden wiederum die experimentellen Daten aus Tabelle 132 im Anhang und die Parameter in Tabelle 97 verwendet.

Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen dem Nuklid und dem Filter können der Diffusionskoeffizient D_e und der Verteilungskoeffizient K_d anhand der Gleichung (69) ermittelt werden. Hierbei stellt V_{pw} das Volumen der Porenräume und m_{korrr} die korrigierte Masse des Opalinustonkerns dar. Die charakteristische Zeit t_{ch} beschreibt die Zeit, die zur Erhöhung der Nuklidkonzentration an der Kontaktfläche zwischen Filter und Ton auf die Hälfte der Ausgangskonzentration im Primärreservoir benötigt wird. Die Schichtdicke des Tons mit einer Permeabilität die der des Filters entspricht wird als charakteristische Länge l_c bezeichnet. Des Weiteren werden mit τ und ξ dimensionslose Variablen für x und t eingeführt. Eine Herleitung und weitgehendere Beschreibung der verwendeten Gleichung ist in der Arbeit von Yaroshchuk et al. zu finden [119]. Die Diffusionsparameter werden mit möglichst geringer Abweichung des theoretischen Verlaufs der Aktivität an ^{237}Np im Opalinustonkern AC_r zu den

experimentellen Daten anhand eines Computercodes und Wolfram Mathematica 12.2 (Wolfram Research Inc., Großbritannien) bestimmt.

$$AC_r = \frac{V_{pw} + m_{korr}K_d}{m_{korr}} \cdot c_0 \cdot \frac{e^{-\frac{\xi^2}{4\tau}}}{\sqrt{1-4k}} \cdot \left\{ eerfc \left[\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + (1 - \sqrt{1-4k}) \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right] - eerfc \left[\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + (1 + \sqrt{1-4k}) \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right] \right\} \quad (69)$$

$$\text{mit } V_{pw} = \varepsilon \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot l, \quad m_{korr} = \frac{m}{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot l} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d^2}{4} - \frac{d_h^2}{4} \right) \cdot l, \quad \alpha = \varepsilon + \frac{m}{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot l} \cdot K_d,$$

$$k = \frac{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot p_f}{V_0} \cdot t_{ch}, \quad t_{ch} = \frac{\alpha \cdot D_e}{p_f^2}, \quad l_c = \frac{D_e}{p_f} \quad \tau = \frac{t}{t_{ch}}, \quad \xi = \frac{x}{l_c}$$

$$\text{und } eerfc(z) = e^{z^2} \cdot erfc(z)$$

In Tabelle 99 sind die erhaltenen Parameter aufgeführt. Da sowohl bei der Ermittlung dieser Parameter als auch bei den Literaturdaten die Wechselwirkung zwischen dem Neptunium und den Filtern berücksichtigt wurde, sind die Werte vergleichbar. Es ist zu erkennen, dass der Diffusionskoeffizient in dem hier durchgeführten Experiment höher liegt als in den Literaturdaten. Dies war zu erwarten und kann auf die unterschiedliche Ausrichtung der Schichtung des Tons zur Diffusionsrichtung zurückgeführt werden. Die Werte für den Verteilungskoeffizienten und den Kapazitätsfaktor des Materials liegen niedriger als bei Wu et al. [59], wodurch eine geringere Wechselwirkung zwischen Festphase und Nuklid zu erkennen ist. Aus dieser geringeren Wechselwirkung resultiert eine höhere Diffusionsdistanz von ungefähr 3 mm im Vergleich zu ca. 1 mm bei Wu et al., jedoch zeigt der erhaltene Wert für den Verteilungskoeffizienten eine gute Übereinstimmung zu dem anhand von Sorptionsexperimenten ermittelten Verteilungskoeffizienten von $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ [59]. Der im Gegensatz hierzu erhöhte Verteilungskoeffizient der ^{237}Np -Eindiffusion von Wu et al. wird auf eine partielle Reduktion des initial fünfwertigen Neptuniums zurückgeführt. Die hier erhaltenen Parameter und Verläufe weisen zwar keine gute Übereinstimmung mit den Daten von Wu et al. auf, liegen jedoch unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Schichtungen des Tons und der in der Literatur vermuteten teilweisen Reduktion des $^{237}\text{Np(V)}$ bei den Diffusionsexperimenten sowie dem Vergleich mit den Sorptionsexperimenten durchaus in einem als realistisch zu betrachtenden Bereich.

Tabelle 99 – Diffusionsparameter der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle
(Modellierung unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).

Parameter	klassisches Setup	Literatur [59]
D_e	$(2,36 \pm 0,07) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$(6,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
K_d	$(2,10 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	$0,10 \pm 0,01 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$
α	$50,37 \pm 1,05$	234 ± 4

Anhand der erhaltenen Parameter ist der theoretische Verlauf der ^{237}Np -Aktivität im Opalinustonkern AC_r und der theoretische zeitliche Verlauf der ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir c_t unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern nach den Gleichungen (69) sowie (70) zugänglich.

$$c_t = c_0 \cdot 10^{12} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{1-4k}} \cdot \left\{ (1 + \sqrt{1-4k}) \cdot \text{erfc} \left[(1 - \sqrt{1-4k}) \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right] - (1 - \sqrt{1-4k}) \cdot \text{erfc} \left[(1 + \sqrt{1-4k}) \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right] \right\} \quad (70)$$

Die anhand der angepassten Diffusionsparameter ermittelten theoretischen Verläufe für AC_r und c_t sind in den Abbildungen 103 und 104 im Vergleich zu den experimentellen Daten gezeigt. In beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass der theoretische Verlauf im Rahmen der Fehler gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Jedoch liegt der theoretische Verlauf unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen ^{237}Np und dem Filter in den ersten 20 Tagen des Experiments geringfügig über dem Verlauf ohne die Berücksichtigung. Im Vergleich mit den experimentellen Daten bilden beide Sätze von Parametern diese gut ab und es ist besonders bezüglich des theoretischen Verlaufs der ^{237}Np -Aktivität im Opalinustonkern kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Aufgrund der von Van Loon et al. beobachteten Wechselwirkung zwischen stark sorbierenden Nukliden und den Filtern [61] erscheint der Parametersatz unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkung als zutreffender für dieses Experiment.

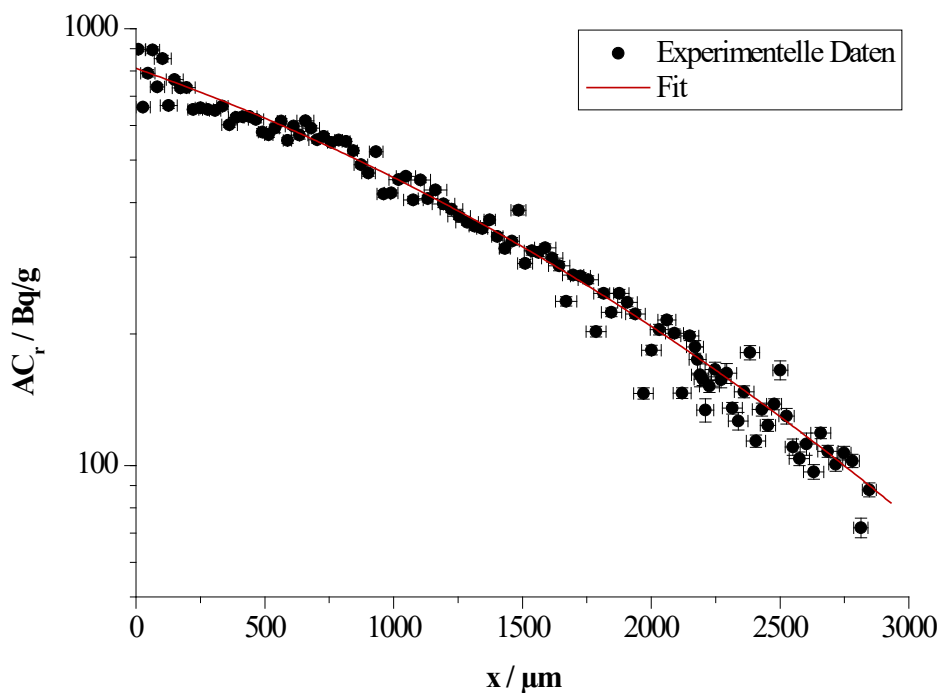


Abbildung 103 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Aktivität im Opalinustonkern der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).

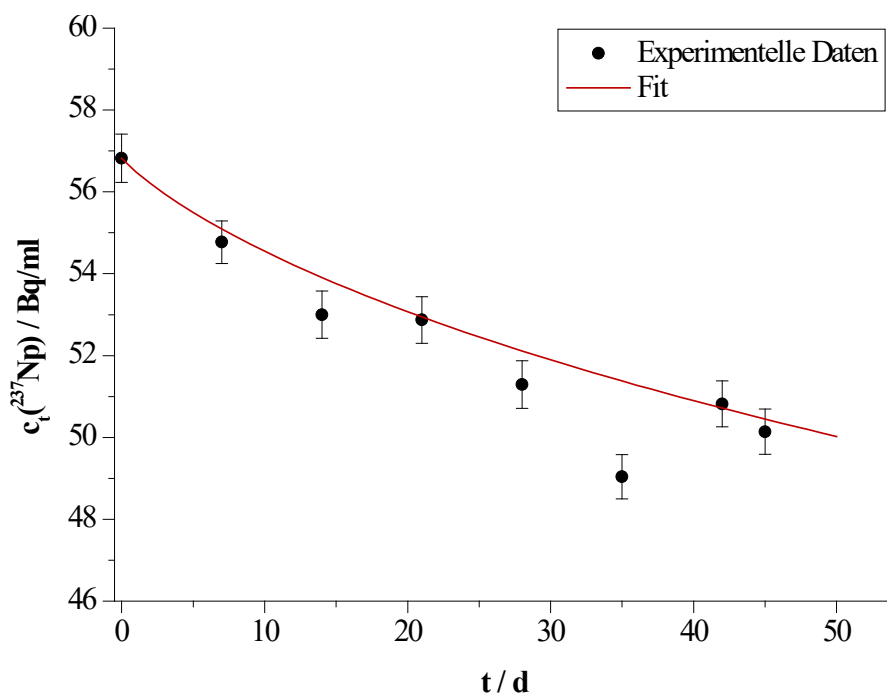


Abbildung 104 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).

4.5 Schlauch- und filterfreies Setup der Diffusionszelle

4.5.1 Herstellung der Opalinustonprobe

Zur Herstellung der Opalinustonproben für die Diffusionsexperimente im schlauch- und filterfreien Setup wurde der zweite Opalinustonkern aus Kapitel 4.4.1 genutzt. Aus diesem wurden parallel zur Schichtung des Tons Opalinustonstifte unter Verwendung eines Hohlbohrkopfs mit einem Innendurchmesser von 5,55 mm herausgedreht. Am Ende des Bohrvorgangs brachen die Proben aus der verbliebenen dünnen Schicht aus. Diese breitere Stelle des Zylinders wurde abgedreht, wodurch die Länge der Stifte etwas reduziert wurde. In Tabelle 100 sind die Kenndaten der vier hergestellten Opalinustonstifte gezeigt.

Tabelle 100 – Kenndaten der Opalinustonstifte des schlauch- und filterfreien Setups der Diffusionszelle.

Parameter	Kern 1	Kern 2	Kern 3	Kern 4
Kern	Opalinuston (parallele Schichtung)			
Durchmesser	$5,10 \pm 0,06$ mm	$5,10 \pm 0,06$ mm	$4,70 \pm 0,06$ mm	$4,70 \pm 0,06$ mm
Länge	$12,60 \pm 0,12$ mm	$11,50 \pm 0,12$ mm	$11,50 \pm 0,12$ mm	$11,50 \pm 0,12$ mm

Die Opalinustonstifte wurden mit der bereits in Kapitel 4.4.1 verwendeten Epoxidharz/Härter-Mischung in die PMMA-Probenhalter eingeklebt. Hierzu wurden zwei Tropfen Epoxidharz am Grund der Aussparung der Probenhalter vorgelegt, die mit Epoxidharz bedeckte Probe eingebracht und ein weiterer Tropfen Epoxidharz auf der Oberseite aufgebracht. In Abbildung 105 sind die Opalinustonstifte unmontiert und in die Probenhalter montiert gezeigt.



Abbildung 105 – Tonkern und herausgedrehte Opalinustonstifte (links), in PMMA-Probenhalter eingeklebte Opalinustonstifte (rechts).

4.5 Schlauch- und filterfreies Setup der Diffusionszelle

Nach 48 h Aushärten des Epoxidharzes wurden die eingebauten Proben so abgedreht, dass der Opalinuston an der Eindiffusionsfläche wieder frei lag und anschließend mit Siliciumcarbid Sandpapier der Körnung P800 (Matador Silicon Carbide Paper P800, Starcke GmbH & Co. KG, Melle, Deutschland) eine möglichst ebene und saubere Eindiffusionsfläche geschaffen.

4.5.2 Durchführung des Diffusionsexperiments

Vorkonditionierung der Opalinustonproben und des Reservoirs

Die in den Probenhaltern montierten Opalinustonproben wurden mit OPA-PW abgespült, mit einem fusselfreien Zellstofftuch abgetupft und zur Vorkonditionierung für vier Wochen in OPA-PW gelagert. Da sich aus der Eindiffusionsfläche der Proben durch das leichte Aufquellen des Tons Tonstücke lösten und keine ebene Fläche mehr gegeben war (siehe Abbildung 106), wurden erneut einige Mikrometer abgedreht, die Proben gereinigt und analog Vorkonditioniert. Hierbei trat aufgrund der schon vorgequollenen Proben nur eine geringe Beeinflussung der Eindiffusionsfläche der Proben auf. Das gereinigte Reservoir (siehe Kapitel 4.2.1) wurde mit 450 mL OPA-PW befüllt und bei 150 rpm des Magnetrührers an Luft bei Raumtemperatur für vier Wochen vorkonditioniert. Danach wurde das Reservoir entleert und an Luft getrocknet. In Tabelle 101 sind die allgemeinen Parameter des Diffusionsexperiments im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle aufgeführt.



Abbildung 106 – Zerklüftete Eindiffusionsfläche nach der ersten Vorkonditionierung der Opalinustonproben.

Tabelle 101 – Allgemeine experimentelle Parameter des Diffusionsexperiments im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Bedingung
Material der Zelle	Plexiglas (PMMA)
Filter	-
Atmosphäre	Luft
Temperatur	20 °C

²³⁷Np-Eindiffusion

Für die ²³⁷Np-Eindiffusion wurden 450 mL OPA-PW im Reservoir mit Probenhalterkreuz vorgelegt und 58,8 µL der ²³⁷Np(V)-Stammlösung zugegeben, um eine ²³⁷Np-Konzentration im Bereich der Konzentration des Experiments mit dem klassischen Setup zu erhalten. Nach 72 h zur Homogenisierung und zur Untersuchung der Wandsorption wurden die vier vorkonditionierten Proben in die vier Aussparungen gesetzt und für 48 beziehungsweise 79 Tage bei 150 rpm kontaktiert. Durch die regelmäßige γ-Messung eines Aliquots (0,5 mL) der Lösung des Reservoirs wurde der Verlauf der ²³⁷Np-Konzentration überwacht. Im Anschluss an die Messung wurde das Aliquot wieder zurück in das Reservoir gegeben. Nach einer Diffusionszeit von 48 Tagen (Probe 1 und 2) sowie 79 Tagen (Probe 3 und 4) wurde die Diffusion beendet, indem die Proben aus ihren Positionen im Probenhalterkreuz entfernt und für mindestens 7 Tage an Luft getrocknet wurden. Auch nach der ²³⁷Np-Eindiffusion lag keine ebene Eindiffusionsfläche mehr vor. Die erneute Zerklüftung der ursprünglich planaren Fläche kann einen Einfluss auf die Eindiffusion sowie auf die abgetragene Masse an Ton, besonders in den ersten Schleifdurchgängen haben. In Abbildung 107 ist eine der Proben in der Spannzange der Mikro-Schleifapparatur vor dem Abschleifen gezeigt.



Abbildung 107 – Zerklüftete Eindiffusionsfläche nach der ²³⁷Np-Eindiffusion.

Durch schichtweises Abschleifen des Kerns mit der modifizierten Mikro-Schleifapparatur (siehe Kapitel 4.2.1) wurde nun das Eindiffusionsprofil ermittelt. Hierbei wurde P800 Sandpapier (Matador Siliziumcarbid-Papier P800, Starcke GmbH & Co. KG, Melle, Deutschland) verwendet. Der Probenhalter mit montierter Opalinustonprobe wurde hierfür in die Spannzange der Mikro-Schleifapparatur eingelegt und durch handfestes Anziehen der Überwurfmutter befestigt. Bei jedem Schleifvorgang wurden drei Doppelbahnen entlang des Schleifpapiers gezogen, wobei nach jeder Doppelbahn das Schleifpapier leicht verschoben und die Probe um 120° im Uhrzeigersinn gedreht wurde, um eine gleichmäßige Abtragung zu erhalten.

Die Länge des jeweiligen Opalinustonkerns wurde vor dem Schleifprozess und nach jedem Schleifvorgang mittels Mikrometerbügelmessschraube (IP 65 0 – 25 mm Mitutoyo Deutschland GmbH, Neuss, Deutschland) an vier fixierten, möglichst gleich verteilten Positionen der Eindiffusionsfläche bestimmt. Durch eine Wägung der Probe vor dem Schleifprozess und nach jedem Schleifvorgang mit der Waage (XT 120A, Precisa Gravimetrics AG, Dietikon, Schweiz) wurde die abgeschliffene Menge an Ton für jede Schleifprobe ermittelt. Diese und die akkumulierte Schichtdicke der Schleifproben sind in Tabelle 134 im Anhang und die experimentellen Parameter der ^{237}Np -Eindiffusion in Tabelle 102 gezeigt. Die Aktivität der einzelnen Schleifproben wurde mittels γ -Spektroskopie bestimmt.

Tabelle 102 – Experimentelle Parameter der ^{237}Np -Eindiffusion im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Bedingung
c(Nuklid)	$^{237}\text{Np(V)}$: $9,2 \cdot 10^{-6}$ M
Hintergrundelektrolyt	OPA-PW
Zeitraum	48/79 Tage
Analysemethode	γ -Spektroskopie

4.5.3 Ergebnisse des Diffusionsexperiments

^{237}Np -Eindiffusion

Die mittels γ -Spektroskopie bestimmte Aktivität der einzelnen Schleifproben wurde auf die Masse an Ton der jeweiligen Schleifprobe normiert. Hierbei wurde eine Massenkorrektur aufgrund des gleichzeitigen Abschleifens von Probenhalter und Probe vorgenommen. Die gesamte abgeschliffene Masse wurde um die Masse an PMMA-Probenhalter, berechnet anhand des Außendurchmessers des Probenhalters: 8 mm, des Innendurchmessers des Probenhalters: 6 mm, der Dichte des PMMA: $1,18 \text{ g cm}^{-3}$ und der abgeschliffenen Strecke, sowie der Masse an Epoxidharz, berechnet aus der Differenz zwischen Innendurchmesser des Probenhalters und Durchmesser des Kerns, der Dichte des Harzes: $1,20 \text{ g cm}^{-3}$ und der abgeschliffenen Strecke korrigiert. Im Anhang sind die Aktivitäten pro korrigierte Massen in Tabelle 134 und die ^{237}Np -Konzentration im Reservoir in Tabelle 135 gezeigt. Die experimentellen Parameter der ^{237}Np -Eindiffusion sind in Tabelle 103 aufgeführt. Hierbei beschreibt $c_0(^{237}\text{Np})$ die initiale ^{237}Np -Konzentration im Reservoir, V_0 das Volumen des Reservoirs, ρ_{OPA} die Dichte des verwendeten Opalinustons, t die Dauer des Experiments, l die Länge der Opalinustonkerne,

d den Durchmesser der Opalinustonkerne und ε die anhand der HTO-Durchdiffusion des klassischen Setups der Diffusionszelle ermittelte Porosität des verwendeten Opalinustons.

Tabelle 103 – Für die Modellierung verwendete experimentelle Parameter der ^{237}Np -Eindiffusion der Proben im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
$c_0(^{237}\text{Np})$	$(61,2 \pm 0,7) \cdot 10^6 \text{ Bq m}^{-3}$			
V_0	$450,0 \pm 8,1 \text{ mL}$			
ρ_{OPA}	$(2,39 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$			
ε	$0,21 \pm 0,01$			
t	$4147200 \pm 830 \text{ s}$		$6825600 \pm 1365 \text{ s}$	
d	$5,52 \pm 0,12 \text{ mm}$	$5,46 \pm 0,11 \text{ mm}$	$5,22 \pm 0,10 \text{ mm}$	$5,30 \pm 0,11 \text{ mm}$
l	$11,55 \pm 0,24 \text{ mm}$	$11,40 \pm 0,22 \text{ mm}$	$11,45 \pm 0,22 \text{ mm}$	$11,12 \pm 0,22 \text{ mm}$

Analog zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D_e und des Verteilungskoeffizienten K_d der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung des Neptuniums mit den Filtern (siehe Kapitel 4.4.3) können mittels Gleichung (67) diese Parameter für die Proben des schlauch- und filterfreien Setups der Diffusionszelle ermittelt werden und sind in Tabelle 104 aufgeführt. Hierbei konnten die erhaltenen experimentellen Daten nur für die Proben 1 und 4 anhand der verwendeten Gleichung modelliert werden, für die weiteren beiden Proben konnte aufgrund des nicht abfallenden Verlaufs der experimentellen Daten (siehe Abbildung 108) kein Parametersatz erhalten werden. Durch die erste Verwendung dieses Setups für die Eindiffusion von Neptunium stehen keine Referenzdaten zur Verfügung, jedoch können die Parameter des klassischen Setups (siehe Kapitel 4.4.3) herangezogen werden.

Es ist zu erkennen, dass die Parameter der Proben 1 und 4 untereinander leichte Abweichungen aufweisen, jedoch in der Größenordnung übereinstimmen. Diese Abweichungen können einerseits durch die unterschiedliche Diffusionszeit andererseits durch die zerklüftete Eindiffusionsfläche hervorgerufen werden. Besonders letzteres beeinflusst die Diffusion in den ersten Millimetern des Opalinustonkerns und somit in dem Bereich, in welchem die Hauptmenge an Neptunium detektiert wird. Im Vergleich mit der ^{237}Np -Eindiffusion des klassischen Setups der Diffusionszelle sind große Unterschiede der erhaltenen Parameter zu erkennen. Sowohl für die Auswertung ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung mit den

4.5 Schlauch- und filterfreies Setup der Diffusionszelle

Filtern als auch unter Berücksichtigung dieser liefert das klassische Setup Diffusionskoeffizienten, die zwei Größenordnungen über den hier erhaltenen Koeffizienten liegen. Der Verteilungskoeffizient und die Porosität von Probe 1 liegt leicht unterhalb der Werte, die für das klassische Setup ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung mit den Filtern erhalten wurden, während Probe 4 leicht oberhalb liegt. Die entsprechenden Parameter des klassischen Setups unter Berücksichtigung der Wechselwirkung liegen jeweils erheblich höher. Somit kann keine eindeutige Übereinstimmung der mit den beiden Setups ermittelten Daten erhalten werden. Auf die Ursachen dieser Unterschiede wird im Anschluss an den Vergleich der Aktivitätsverläufe genauer eingegangen.

Tabelle 104 – Diffusionsparameter der Proben 1 und 4 der ^{237}Np -Eindiffusion im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.

Parameter	Probe 1	Probe 4
D_e	$(5,7 \pm 3,9) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
K_d	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$
α	$33,7 \pm 7,9$	$40,8 \pm 0,8$

Anhand der ermittelten Parameter kann der theoretische Verlauf der ^{237}Np -Aktivität im Opalinustonkern AC_r für die Proben 1 und 4 sowie der theoretische zeitliche Verlauf der ^{237}Np -Konzentration im Reservoir c_t nach den Gleichungen (67) sowie (68) berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen werden. In Abbildung 108 sind die experimentellen Daten der vier Proben und der theoretische Verlauf der ^{237}Np -Aktivität im Opalinustonkern für die Proben 1 und 4 gezeigt. Zur einfacheren Vergleichbarkeit der Abbildungen wurde hier auf eine logarithmische Auftragung verzichtet. Die experimentellen Daten der Proben 2 und 3 können anhand der zugrunde gelegten mathematischen Beziehungen nicht modelliert werden. Sie beschreiben im Gegensatz zu den Proben 1 und 4 keinen annähernd abfallenden Verlauf mit vorschreitender Diffusionsstrecke. Dies könnte an den sehr geringen abgeschliffenen Mengen Probe in Kombination mit der zerklüfteten Eindiffusionsfläche liegen. Der theoretische Verlauf der Aktivität in Probe 1 beschreibt die experimentellen Daten dieser Probe aufgrund der großen Varianz der experimentellen Werte nicht ausreichend. Der allgemeine Trend ist erkennbar, jedoch können die Werte nicht als verlässlich eingeordnet werden. Für Probe 4 ist die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und dem theoretischen Verlauf gegeben. Sie scheint die vertrauenswürdigste Aussage zu liefern, ist jedoch aufgrund des

unterschiedlichen Zeitraums der Eindiffusion nur bedingt mit dem klassischen Setup der Diffusionszelle vergleichbar.

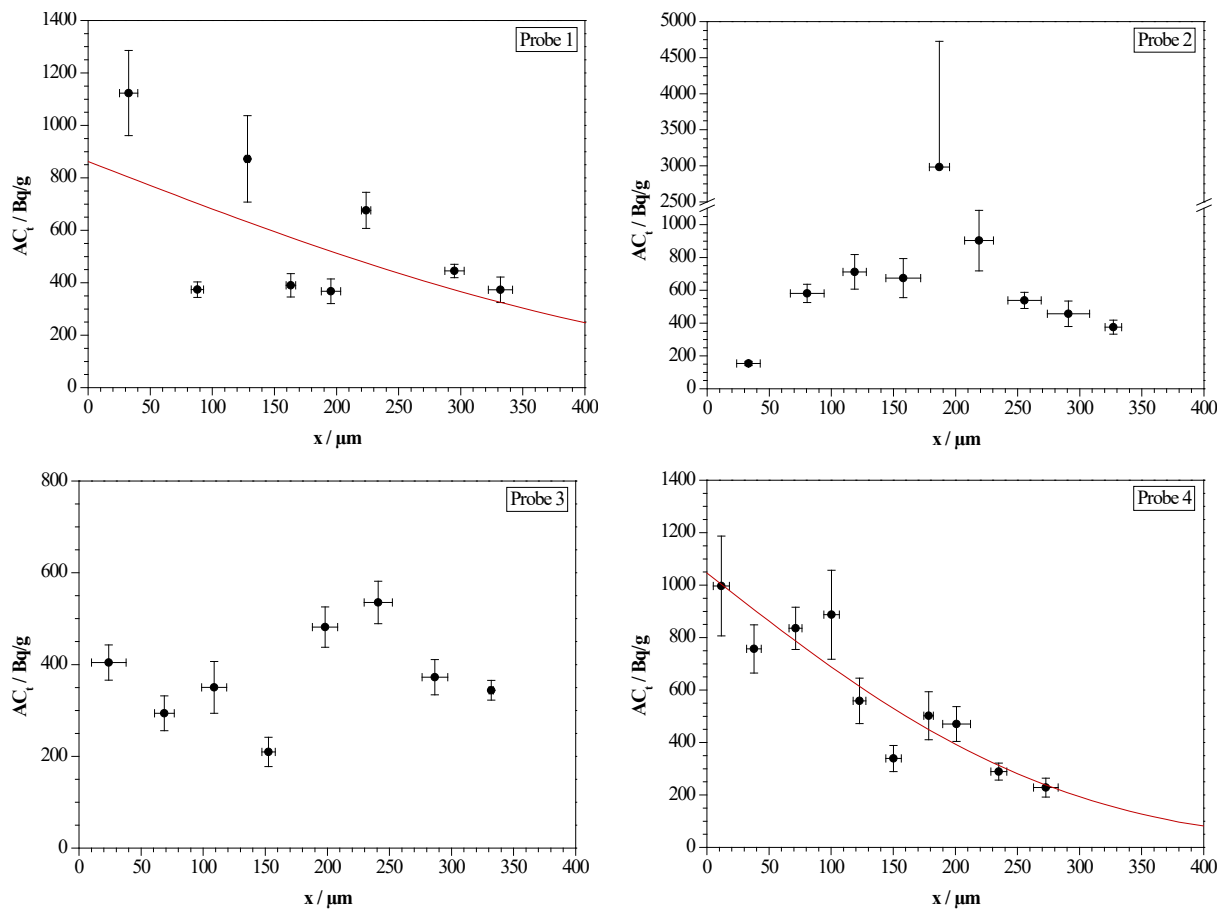


Abbildung 108 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Aktivität in den Opalinustonproben der ^{237}Np -Eindiffusion im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.

Der anhand der Parameter von Probe 4 berechnete theoretische zeitliche Verlauf der ^{237}Np -Konzentration im Reservoir ist den experimentellen Daten in Abbildung 109 gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die Aktivität im Reservoir nahezu einen konstanten Verlauf beschreibt und der theoretische Verlauf die experimentellen Werte gut abbildet. Im Gegensatz hierzu nimmt die Aktivität des Primärreservoirs der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle besonders zu Beginn signifikant ab. Hierbei ist zu vermuten, dass aufgrund des mehr als doppelt so großen Reservoirs, der sehr kleinen Eindiffusionsflächen und den nicht vorhandenen Schläuchen und Filtern, an denen ebenfalls das Nuklid sorbieren kann, die Abnahme der Aktivität der Lösung im schlauch- und filterfreien Setup nicht beobachtet wird.

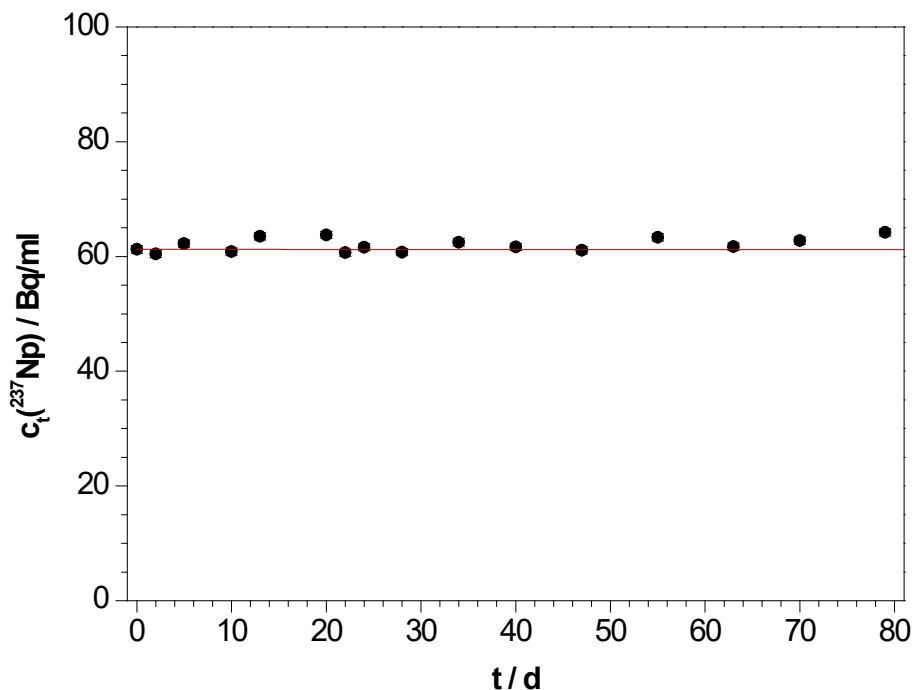


Abbildung 109 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir des schlauch- und filterfreien Setups der Diffusionszelle mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die ^{237}Np -Eindiffusion.

In Abbildung 110 ist ein Vergleich der Proben 1 und 4 des schlauch- und filterfreien Setups mit der Probe des klassischen Setups der Diffusionszelle gezeigt. Zur einfacheren Vergleichbarkeit der Abbildungen wurde hier ebenfalls auf eine logarithmische Auftragung verzichtet. Im Vergleich der Daten ist zu erkennen, dass im Allgemeinen ein ähnlicher Verlauf vorliegt, bei dem mit steigender Diffusionsstrecke weniger Aktivität pro Masse detektiert wird. In den ersten 100 μm der drei Proben liegen die Aktivitätswerte auf einem ähnlichen Niveau, bevor die Verläufe der beiden Proben aus dem schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle einen rapideren Abfall aufweisen. Ab einer Distanz von ungefähr 300 μm lag die Aktivität dieser Proben unterhalb der Nachweisgrenze des Detektors, während für die Probe des klassischen Setups noch bis hin zu einer Diffusionsstrecke von mehreren Millimetern Werte erhalten wurden. Als Gründe für den schnelleren Abfall der Aktivität pro Masse in den Proben des schlauch- und filterfreien Setups können verschiedene Punkte angeführt werden. Einerseits ist die Kontaktfläche viel kleiner als beim klassischen Setup, und besonders bei der aufgetretenen Zerklüftung dieser ist eine gleichmäßige und über die gesamte Kontaktfläche stattfindende Eindiffusion nicht garantiert. Andererseits ist die Diffusion im schlauch- und filterfreien Setup gegen die Gravitation gerichtet und es wird durch das einfache Zirkulieren der Lösung an der Kontaktfläche der Proben ein viel kleinerer hydrostatischer Druck aufgebaut als es beim

klassischen Setup der Fall ist. Weiterhin ist die abgeschliffene Masse pro Schleifvorgang im klassischen Setup mehr als eine Größenordnung höher als bei Gebrauch der Mikro-Schleifapparatur. Zudem muss bei letzterem die Zusammensetzung des Abschliffs aus Probe und Probenhalter berücksichtigt werden und ist besonders zu Beginn des Schleifens aufgrund der Zerklüftung nicht exakt bestimmbar. Diese geringen Massen führen zu großen Fehlerbereichen bei den Proben des schlauch- und filterfreien Setups. Durch die Zerklüftung der Proben und die im Vergleich zum klassischen Setup beobachtete geringere Diffusionsstrecke konnte noch nicht eindeutig geklärt werden, ob sich das schlauch- und filterfreie Setup für die Experimente eignet und für die Diffusion von Actiniden das klassische Setup ersetzen kann. Um hier eine verlässliche Aussage zu ermöglichen, sind weitere Experimente im Vergleich zum klassischen Setup der Diffusionszelle notwendig. Die prinzipielle Möglichkeit der Verwendung dieses schlauch- und filterfreien Setups der Diffusionszelle wurde erbracht, jedoch besteht Optimierungsbedarf, um belastbare und vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

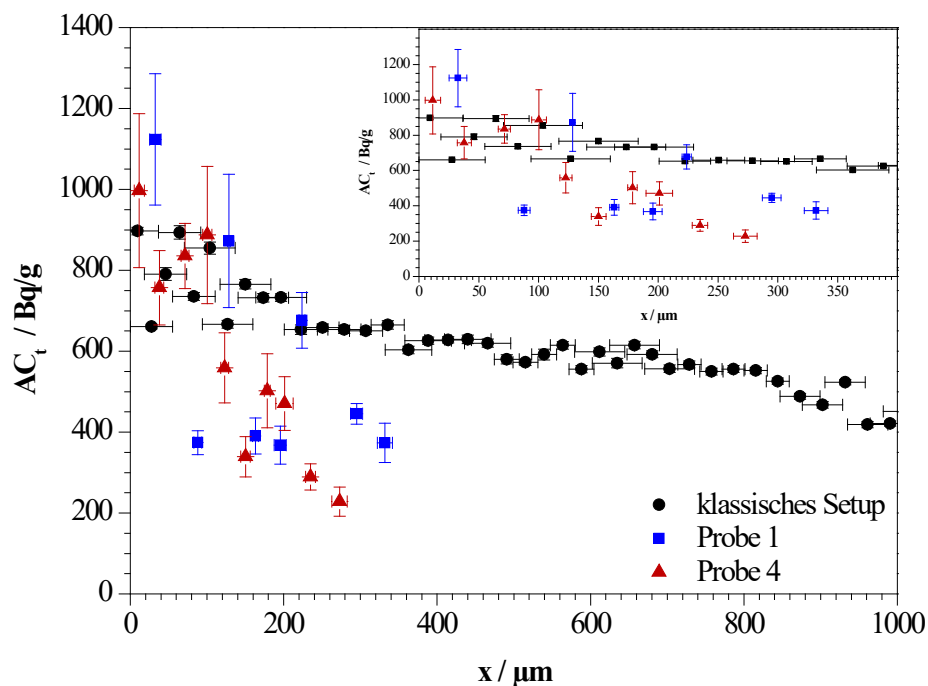


Abbildung 110 – Experimenteller Verlauf der ^{237}Np -Aktivität in der Opalinustonprobe der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup und den Proben 1 und 4 des schlauch- und filterfreien Setups der Diffusionszelle.

4.6 Zusammenfassung der Diffusionsexperimente

Es kann festgehalten werden, dass in den hier durchgeführten Experimenten aufgrund der nicht charakterisierten Toncharge die Bestimmung der Diffusionsparameter des Kerns durch HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup notwendig war. Dies ist bei den Experimenten mit dem hier genutzten schlauch- und filterfreien Setup für jede Charge an Feststoff mindestens einmal erforderlich, da keine Durchdiffusion erfolgen kann, jedoch die Porosität der verwendeten Toncharge bekannt sein muss. Besonders bei natürlichen Materialien wie Ton kann es hierbei zu Ungenauigkeiten kommen, da nicht derselbe Kern in den beiden Setups genutzt wird.

Betrachtet man die Ergebnisse des klassischen Setups der Diffusionszelle so zeigen HTO-Durch- und Ausdiffusion den erwarteten Verlauf und auch die erhaltenen Diffusionsparameter sind unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Tonchargen mit der Literatur in guter Übereinstimmung. Zudem konnte das Vorliegen einer zweiten, jedoch von ihrem Fluss untergeordneten Porosität im Opalinuston analog zu Van Loon et al. [117] bestätigt werden. Sowohl der Verlauf der Aktivität im Kern und somit die Diffusionsstrecke als auch die erhaltenen Parameter der ^{237}Np -Eindiffusion weichen von den Literaturdaten ab. Die hier erhaltene längere Diffusionsstrecke und folglich ein höherer Diffusionskoeffizient waren jedoch zu erwarten, da in der vorliegenden Arbeit die Diffusion parallel zur Schichtung des Tons untersucht wurde, während in der Literatur [59] die Diffusion senkrecht zur Schichtung des Tons erfolgte. Die ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup kann als Vergleichsexperiment für die ^{237}Np -Eindiffusion im schlauch- und filterfreien Setup genutzt werden, da es sich um Opalinuston der gleichen Charge handelt.

Das Experiment im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle wies hingegen einige Schwierigkeiten auf. Zunächst konnte eine Zerklüftung der Eindiffusionsfläche aufgrund der nicht vorhandenen Filter beobachtet werden, wodurch keine ebene Fläche mehr vorlag. Hierdurch kann der Kontakt der Probe zur Lösung beeinträchtigt und somit eine geringere Diffusion hervorgerufen werden. Zudem kann dies zu einem nicht exakt lokalisierten Startpunkt der Diffusion führen. Resultierend aus dieser Problematik wurden zwei Proben erhalten, deren Diffusionsprofil nicht den erwarteten Abfall der Aktivität zeigten und verworfen werden mussten. Als mögliche Ursache für die Zerklüftungen können einerseits ein unerwartet starkes Quellen des Tons, gefolgt von Spannungen im Material an der Eindiffusionsfläche, andererseits eine nicht exakt parallel zur Diffusionsrichtung liegende Schichtung des Tons gesehen werden. Filter hätten eventuell das Herausbrechen der Tonstücke verhindern können,

sollten jedoch aufgrund ihrer Wechselwirkung mit den Actiniden vermieden werden. Somit scheint die filterfreie Diffusion für härtere Materialien wie Zement besser geeignet, da diese nicht so stark zu einer mechanischen Zersetzung neigen. Die beiden verbleibenden Proben zeigten trotz alledem einen zu der Probe des klassischen Setups der Diffusionszelle ähnlichen Verlauf. Jedoch sank die Aktivität pro Masse in den Proben des schlauch- und filterfreien Setups schneller ab und es wurde eine kürzere Diffusionsdistanz erreicht, obwohl eine im Vergleich zum klassischen Setup ähnliche sowie eine längere Diffusionsdauer gewählt wurden. Die erhaltenen Parameter liegen zwar im Bereich der Parameter, die für die Probe im klassischen Setup bestimmt wurden, zeigen jedoch keine zuverlässige Übereinstimmung.

Ein weiterer Punkt, der die Auswertung der Diffusion im schlauch- und filterfreien Setup erschwert, ist die geringe Menge an abgeschliffener Probe, die weniger als ein Zentel der Masse an Abschleif des klassischen Setups beträgt. Hierdurch besitzen die einzelnen Abschleife eine sehr geringe Aktivität und zudem eine komplexe Geometrie, wodurch schon bei geringen Diffusionsdistanzen die Nachweisgrenze des Detektors erreicht wird. Hierbei könnte das Ablösen der Aktivität von den Schleifabschnitten und anschließendes Messen der Lösung die komplexe Geometrie vereinfachen. Die geringe Masse an Probe ist den im Durchmesser sehr kleinen Tonkernen geschuldet. Bei einer Verwendung von Proben mit größerer Eindiffusionsfläche ist jedoch zu befürchten, dass die Beständigkeit der ebenen Fläche gegenüber der Lösung geringer ist und somit eine noch stärkere Zerklüftung auftreten könnte.

Schlussendlich müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um eine belastbare Aussage über die Möglichkeit eines zuverlässigen Gebrauchs des schlauch- und filterfreien Setups der Diffusionszelle für die Diffusion von Actiniden in Opalinuston treffen zu können.

5 **Fazit und Ausblick**

Im Hinblick auf die Endlagerforschung konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Redoxspeziation der Actinide einen Einfluss auf deren Sorptionsverhalten und somit auf die Immobilisierung besitzt. Besonders Plutonium stellt einerseits durch seine Relevanz als eines der Hauptbestandteile des radioaktiven Abbrands von Brennelementen aus Kernkraftwerken im Zeitraum zwischen 1.000 und 100.000 Jahren, andererseits durch seine komplexe Redoxchemie das Actinid dar, für welches der Einfluss und die Beeinflussung der Redoxspeziation von großer Bedeutung bezüglich der Langzeitsicherheitsanalyse von potentiellen Endlagerstandorten ist. Im pH-Bereich zwischen pH 2 und 7 sind hierbei sowohl Änderungen der Oxidationsstufe in Lösung als auch im Sorptionsverhalten von Plutonium beobachtbar. Somit beeinflusst die vorliegende Pu-Oxidationsstufe maßgeblich die Rückhaltung des Plutoniums in der geologischen Barriere eines Endlagers. Für zukünftige Untersuchungen wäre hier die Änderung der Festphase von Kaolinit hin zu komplexerem Opalinuston eine Möglichkeit realistischere Bedingungen darzustellen, wobei besonders die eisenhaltigen Bestandteile des Opalinustons zusätzlich einen Einfluss auf die Oxidationsstufe des Plutoniums ausüben könnten. Die Studien zur Beeinflussung der Redoxspeziation des Plutoniums sowie des Sorptionsverlaufs von Plutonium anhand des Zusatzes eines Reduktionsmittels zeigen, dass die Zugabe eines Reduktionsmittels einen Einfluss auf die Speziesverteilung und die Sorption besitzt und somit die Rückhaltung der Actiniden verbessert werden kann. Es sind weitere Untersuchungen erforderlich, um diesbezüglich ein tiefergehendes Verständnis zu erlangen, wobei die Wahl des Reduktionsmittels bis hin zur elektrochemischen Beeinflussung des Redoxpotentials der Lösung Parameter darstellen, die Optimierungspotential besitzen.

Die Diffusion von Np(V) in Opalinuston wurde in verschiedenen Setups der Diffusionszelle durchgeführt. Diese Art der Untersuchung stellt besonders durch die große Ähnlichkeit zu im Endlager relevanten Prozessen eine wichtige Komponente in der Langzeitsicherheitsanalyse für mögliche Endlagerstandorte dar, jedoch weist das klassische Setup der Diffusionszelle aufgrund der hohen Sorption der Actinide an den Filtern nur begrenzte Tauglichkeit zur Analyse des Migrationsverhaltens von Actiniden auf. Es konnte gezeigt werden, dass sich das in dieser Arbeit verwendete schlauch- und filterfreie Setup prinzipiell für solche Diffusionsversuche eignet, jedoch müssen weitere Studien durchgeführt werden, um eine belastbare Aussage über einen zuverlässigen Gebrauch des neuartigen Setups treffen zu können. Hierbei sollten weitere Optimierungen des Aufbaus und der Vorgehensweise vorgenommen werden.

Beispielsweise kann analog zur klassischen Zelle eine Diffusion in der Horizontalen gewählt werden. Außerdem kann, durch das Auflösen des Tons und somit der sorbierten Nuklide der einzelnen Schleifproben anhand von Säure, die anspruchsvolle Messgeometrie der Schleifproben hin zu der Geometrie von etatmäßigen γ -Proben vereinfacht werden.

Im Allgemeinen konnte der Einfluss der vorliegenden Oxidationsstufe des Actinids auf sein Sorptionsverhalten und somit seine Immobilisierung gezeigt werden, jedoch verlangt besonders die Beeinflussung der Speziation über das Redoxpotential der Lösung weitgehendere Untersuchungen, da dieser Einfluss einen wichtigen Bestandteil zur sicheren Endlagerung der Actiniden darstellt.

6 Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

AA	Essigsäure, Acetic Acid
ACT	Actinide, actinide
AtG	Atomgesetz
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BG	Hintergrund, background
BGE	Bundesgesellschaft für Endlagerung
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit
bzw.	beziehungsweise
CAT	Katalyse, catalysis
CC	Kern-zu-Kern, core-to-core
CE	Kapillarelektrophorese, capillary electrophoresis
CEC	Kationenaustauschkapazität, cation exchange capacity
CE-ICP-MS	Kapillarelektrophorese gekoppelt an ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma, capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometer
CHES	2-(Cyclohexylamino)ethansulfonsäure
col.	kolloidal, colloidal
DCM	Doppelkristall-Monochromator, double crystal monochromator
EOF	elektroosmotischer Fluss, electroosmotic flux
EXAFS	erweiterte Röntgen-Absorptions-Feinstruktur, extended X-ray absorption fine structure
HDEHP	Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphat
HPGe	Hochreines Germanium, high purity Germanium
HR-XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Struktur mit hoher Energieauflösung, high energy resolution X-ray absorption near edge structure

ICP-MS	Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma, inductively coupled plasma mass spectrometer
INE	Institut für Nukleare Entsorgung
ISTD	Interner Standard
JGU	Johannes Gutenberg-Universität
KARA	Karlsruhe Research Accelerator
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion, liquid liquid extraction
LSC	Flüssig-Szintillationszählung, liquid scintillation counting
MES	2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure
MOPS	3-(N-Morpholino)propansulfonsäure
OPA	Opalinuston
OPA-PW	Opalinuston-Porenwasser
PMBP	Bis(4-methylbenzoyl)peroxide
PMMA	Polymethylmethacrylat (Plexiglas)
PZC	Nullladungspotential, point of zero charge
RIXS	resonante unelastische Röntgenstreuung, resonant inelastic X-ray scattering
S/L-Verhältnis	Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis, solid-to-liquid ratio
SHE	Standardwasserstoffelektrode, standard hydrogen electrode
StandAG	Standortauswahlgesetz
TRIGA	Training, Research, Isotopes, General Atomic (Forschungsreaktor-Typ)
TRIS	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan
UV-Vis	ultraviolettes und sichtbares Licht
USA	Vereinigten Staaten von Amerika, United States of America
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Struktur, X-ray absorption near edge structure
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie, X-ray absorption spectroscopy

7 **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1 – Zeitliche Entwicklung der Radiotoxizität einer Tonne Abbrand eines modernen Druckwasserreaktors bezüglich Ingestion (Anreicherungsgrad: 4% ²³⁵ U; Abbrand: 40 GWd/t) [5].	10
Abbildung 2 – Schematische Darstellung des Multibarrierensystems für die tiefengeologische Endlagerung [6].	12
Abbildung 3 – Übersicht der Teilgebiete die nach §13 Standortauswahlgesetz (StandAG) „eine günstige geologische Voraussetzungen für die sichere Endlagerung radioaktiver Abfälle erwarten lassen“ [17, 18].	16
Abbildung 4 – Mineralogische Zusammensetzung des Opalinustons (die Prozentangaben beziehen sich auf die Gesamtmenge des Opalinustons). Daten aus [13].	17
Abbildung 5 – Kristallstruktur des Kaolinit, blau: SiO ₄ -Tetraederschicht, rot: [Al(O,OH) ₆]-Oktaederschicht. Generiert mit CrystalMaker (Version 1.3, CrystalMaker Software Limited, Begbroke, Großbritannien) [21].	19
Abbildung 6 – Übersicht über die verschiedenen Wechselwirkungsformen von Ionen mit Festphasen (a) außersphärische Sorption, (b) innersphärische Sorption, (c) Adsorption/Einbau des Ions durch Substitution, (d) Bildung eines Oberflächenpolymers, (e und e') Adsorption an einer Sorptionskante, (f) Einbau von Oberflächenpolymeren, (g) desorbiertes Ion, (1) Adsorption, (2) Aufbrechen der Hydrathülle, (3) Diffusion in das Kristallgitter, (4 und 5) Diffusion im Kristallgitter, (6) Desorption, beispielsweise durch ein dynamisches Gleichgewicht oder durch Redoxreaktionen des Ions hervorgerufen, (7) Bildung von organischen und mineralischen Komplexen [24].	21
Abbildung 7 – Einfluss des pH-Werts auf die Oberflächenladung ausgewählter Feststoffe. Die Oberflächenladung von 0 C/m ² stellt den pH _{PZC} dar [26].	22
Abbildung 8 – Schematische Darstellung der Diffusion durch anisotropen Opalinuston. Es sind die Diffusion senkrecht und parallel zur Schichtung gezeigt [28].	23
Abbildung 9 – Allgemeiner Verlauf der Löslichkeit von Actiniden in unterschiedlichen Oxidationsstufen in Abhängigkeit des pH-Werts [34].	25

- Abbildung 10** – Speziation von Thorium ($[\text{Th(IV)}] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ M}$) in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts unter aeroben Bedingungen ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$, links) und anaeroben Bedingungen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41]..... 26
- Abbildung 11** – E_h -pH-Diagramm für Neptunium ($[\text{Np}] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) in MilliQ-Wasser unter aeroben Bedingungen ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$, links) und anaeroben Bedingungen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41]. 28
- Abbildung 12** – Speziation von Neptunium ($[\text{Np(V)}] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts unter aeroben Bedingungen ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$, links) und anaeroben Bedingungen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41]..... 29
- Abbildung 13** – E_h -pH-Diagramm für Plutonium ($[\text{Pu}] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) in MilliQ-Wasser unter aeroben Bedingungen ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$, links) und anaeroben Bedingungen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41]..... 32
- Abbildung 14** – Speziation von Plutonium ($[\text{Pu(IV)}] = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts unter aeroben Bedingungen ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$, links) und anaeroben Bedingungen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41]..... 33
- Abbildung 15** – Koordinationsgeometrie der Aquo-Ionen des Plutoniums in den Oxidationsstufen +III/+IV (a und b), +V/+VI (c) und +VII (d) [63]. 34
- Abbildung 16** – Charakteristische Farben der verschiedenen Oxidationszustände des Plutoniums in wässriger Lösung. Die Farbe ist abhängig von der Art und Anzahl der Liganden sowie der Pu-Konzentration. Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) in 1 M HClO_4 , Pu(V) in NaClO_4 ($\text{pH} = 7$) und Pu(VII) in 2,5 M NaOH [63]..... 34
- Abbildung 17** – Redoxpotentiale von Plutonium in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE) in 1 M HClO_4 in Volt bei 25 °C. Werte aus [33]. 35
- Abbildung 18** – Schematischer Aufbau der Eigenbau-Elektrolysezelle [80]. 43
- Abbildung 19** – Schematische Darstellung der Trennung der Pu-Oxidationsstufen mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion. Extraktionsschritt ohne $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (links) und mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (rechts) (H = HDEHP-Lösung, P = PMBP-Lösung, K = Kaliumdichromatlösung, O = organische Phase, W = wässrige Phase)..... 49
- Abbildung 20** – Schematische Darstellung des Einflusses des Ladungs-Radien-Verhältnisses auf die Wanderungsgeschwindigkeit im Vergleich zum EOF [84]. 50

Abbildung 21 – Schematische Darstellung der Entstehung des Photoelektrons (a) sowie der Wechselwirkung des Photoelektrons mit dem Nachbaratom und von konstruktiver sowie destruktiver Interferenz (b) [85].	52
Abbildung 22 – Pu L ₃ -Kanten XAS-Spektrum gemessen in Fluoreszenz mit kantennahem Bereich (rot) und kantenferner Feinstruktur (schwarz).	53
Abbildung 23 – L ₃ -Kanten XANES-Spektren von Pu(III – VI) in wässriger Lösung [86].	54
Abbildung 24 – Schematischer Aufbau des Johann-Typ Röntgenabsorptionsspektrometers [87].	57
Abbildung 25 – Vergleich zwischen klassischer und hochauflösender XANES-Spektroskopie für die L ₃ -Kante ((a) klassisch, (b) hochauflösend) und die M ₅ -Kante ((c) klassisch, (d) hochauflösend) von Plutonium in verschiedenen Oxidationsstufen [68].	58
Abbildung 26 – (a) 3d4f RIXS-Spektrum von PuO ₂ , (b) Anregungsschema der resonanten Anregung, (c) Anregungsschema der nicht-resonanten Anregung, (d) HR-XANES Spektren entlang der Linien A (resonante Emission) und B (normale Emission), (e) Emissionsspektrum der normalen Emission bei einer Anregungsenergie von 3797 eV [88].	60
Abbildung 27 – Schematische Darstellung des Ablaufs eines Sorptionsexperiments.	62
Abbildung 28 – E _h -pH-Diagramm der pH-Reihe zur Sorption von ²³⁴ Th(IV) an Kaolinit in 0,1 M NaClO ₄ (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen ($[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$).	66
Abbildung 29 – Abhängigkeit der Sorption von ²³⁴ Th(IV) an Kaolinit in 0,1 M NaClO ₄ (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen vom pH-Wert (rot: $[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$; schwarz: $[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$ [9]).	68
Abbildung 30 – Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Sorption von ²³⁴ Th(IV) an Kaolinit in 0,1 M NaClO ₄ (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen ($[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$).	70
Abbildung 31 – E _h -pH-Diagramm der pH-Reihe zur Sorption von ²³⁴ Th(IV) an Kaolinit in 0,1 M NaClO ₄ (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen ($[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$).	73
Abbildung 32 – Abhängigkeit der Sorption von ²³⁴ Th(IV) an Kaolinit in 0,1 M NaClO ₄ (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen vom pH-Wert (rot: $[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$; schwarz: $[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ M}$ [44]).	75

- Abbildung 33** – Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen ($[\text{}^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ M). 77
- Abbildung 34** – Vergleich der Redoxpotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert unter aeroben Bedingungen (Kreis, $[\text{}^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13}$ M) und anaeroben Bedingungen (Viereck, $[\text{}^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ M) für die Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L). 78
- Abbildung 35** – Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen (Kreis, $[\text{}^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-13}$ M) und anaeroben Bedingungen (Viereck, $[\text{}^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ M). 79
- Abbildung 36** – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 1 in 1 M HClO_4 ($c_{\text{UV-Vis}} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ mol/L) vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$). 83
- Abbildung 37** – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9}$ M) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messreihen des Redoxpotentials der pH-Reihe zur Sorption von ^{239}Pu an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen. Messreihe 1 (blau), Messreihe 2 (rot) und berechnete Werte von Marsac et al. [10] (grün). 87
- Abbildung 38** – Vergleich der Redoxpotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert für die pH-Reihen der Sorption von ^{239}Pu (Kreis, $[\text{}^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9}$ M) und ^{234}Th (Viereck, $[\text{}^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ M) jeweils an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) und unter anaeroben Bedingungen. 88
- Abbildung 39** – Abhängigkeit der Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen vom pH-Wert (rot: $[\text{}^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9}$ M; schwarz: $[\text{}^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-9}$ M, [9]). 91
- Abbildung 40** – Sorptionsverlauf der pH-Reihen zur Sorption von ^{239}Pu (rot: $[\text{}^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9}$ M) und ^{234}Th (schwarz: $[\text{}^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ M) jeweils an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen. 92
- Abbildung 41** – Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ (rot, $[\text{}^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9}$ M) und $^{234}\text{Th(IV)}$

(schwarz, $[^{234}\text{Th(IV)}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ M}$) an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.	95
Abbildung 42 – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_{\text{GGW}} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser unter Berücksichtigung der möglichen Festphasen des vorliegenden Systems, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messwerte des Redoxpotentials für Probe 1 (orange) und Probe 2 (violett) des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.	98
Abbildung 43 – Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen im Vergleich zur pH-Reihe des Kapitels 3.3.4 und zu den Literaturdaten von Banik et al. [9] (rot: pH-Reihe $[^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; schwarz: $[^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 6,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ [9]; blau: $[^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; grün: $[^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).	101
Abbildung 44 – Elektroferrogramme der Probe 1 links und der Probe 2 rechts, jeweils von ^{239}Pu (schwarz) und ^{79}Br (rot).	105
Abbildung 45 – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser, ohne Berücksichtigung von Festphasen (links) und unter Berücksichtigung der möglichen Festphasen (rechts) berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messdaten des Redoxpotentials für Probe 1 (blau), Probe 2 (rot) und Probe 3 (grün) des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.	111
Abbildung 46 – Prozentuale Zusammensetzung der Probe zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts im Hinblick auf die in der Überstandslösung enthaltenen Pu-Oxidationszustände.	121
Abbildung 47 – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_0 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messdaten des Redoxpotentials für Probe 1 (orange), der berechneten Werte des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts (blau, rot und violett) sowie des berechneten Werts von Marsac et al. [10] (grün).	125

- Abbildung 48** – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messreihe des Redoxpotentials der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ($\text{S/L} = 4 \text{ g/L}$) mit Zusatz von $0,025 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (rot) und der Proben 7a/b & 9a/b (blau). ... 131
- Abbildung 49** – Abhängigkeit der Sorption von ^{239}Pu an Kaolinit in $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ($\text{S/L} = 4 \text{ g/L}$) unter anaeroben Bedingungen vom pH-Wert (schwarz: pH-Reihe, $[\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; rot/blau: pH-Reihe, $[\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$, $0,025 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).
..... 136
- Abbildung 50** – Auftragung des Logarithmus des Verteilungskoeffizienten der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ($\text{S/L} = 4 \text{ g/L}$) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert ($[\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$).
..... 138
- Abbildung 51** – Probenhalter für die Messung von Feststoffproben an der CAT-ACT-Beamline des KARA. Diverse Einzelteile der beiden Kompartimente (links), zusammengesetztes inneres Kompartiment (mittig) und vollständig zusammengesetzter Probenhalter (rechts). 142
- Abbildung 52** – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_{\text{GGW}} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser unter Berücksichtigung der möglichen Festphasen, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messdaten des Redoxpotentials der Proben JoGuPu17-10a/b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline in grün). 143
- Abbildung 53** – Prozentuale Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit für die Proben der Messzeit 2017 (CAT-ACT-Beamline) im Vergleich zur pH-Reihe des Kapitels 3.3.4 (schwarz: pH-Reihe $[\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; rot: Proben JoGuPu17-10a/b $[\text{Pu(IV)}]_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$). 144
- Abbildung 54** – Elektroferrogramm der Probe JoGuPu17-10b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline, ^{239}Pu (schwarz) und ^{79}Br (rot)). 147
- Abbildung 55** – Probenhalter für die Messung von Feststoffproben an der INE-Beamline des KARA. Ohne Kaptonklebeband (links) und mit Kaptonklebeband (rechts). 153
- Abbildung 56** – Pourbaix-Diagramm für ^{239}Pu ($[\text{Pu}]_{\text{GGW}} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) unter anaeroben Bedingungen in MilliQ-Wasser unter Berücksichtigung der möglichen Festphasen, berechnet mit PhreePlot [39-41]. Auftragung der Messdaten des Redoxpotentials der Proben JoGuPu19-05a/b (blau), JoGuPu19-06a/b (rot) und JoGuPu17-10a/b (hellgrün). 154

Abbildung 57 – Prozentuale Sorption von ^{239}Pu an Kaolinit für die Feststoffproben der Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline) im Vergleich zur pH-Reihe des Kapitels 3.3.4 (schwarz: pH-Reihe $[\text{}^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; blau: JoGuPu19-05a/b $[\text{}^{239}\text{Pu(III)}]_0 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; rot: JoGuPu19-06a/b $[\text{}^{239}\text{Pu(IV)}]_0 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).	155
Abbildung 58 – UV-Vis-Spektren der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Lösung 1 in 1 M HClO_4 zur Überprüfung der Stabilität der Pu-Oxidationsstufe in Abhängigkeit von der Standzeit.....	160
Abbildung 59 – UV-Vis-Spektren der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Lösung 1 in 1 M HClO_4 zur Überprüfung der Stabilität der Pu-Oxidationsstufe in Abhängigkeit von der Standzeit.....	161
Abbildung 60 – UV-Vis-Spektren der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 in 1 M HClO_4 zur Überprüfung der Stabilität der Pu-Oxidationsstufe in Abhängigkeit von der Standzeit.....	162
Abbildung 61 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Lösungen für die Flüssigproben der Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline) in 1 M HClO_4 . JoGuPu19-01 (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$), JoGuPu19-02 (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$) und JoGuPu19-04 (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$).	172
Abbildung 62 – Inneres Kompartiment des Probenhalters für die Messung von zwei Flüssigproben an der CAT-ACT-Beamline des KARA.....	174
Abbildung 63 – Farbige ^{239}Pu -Lösungen (1 M HClO_4) der Proben JoGuPu19-01 (links), JoGuPu19-02 (mittig) und JoGuPu19-04 (rechts).....	176
Abbildung 64 – Aufbau des HR-XANES-Spektrometers der ACT-Station der CAT-ACT-Beamline. Schematische Zeichnung (links), Strahlengang durch das Spektrometer (mittig), He-Box (rechts oben), Schleuse (rechts unten) [103].	178
Abbildung 65 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-01 (rot) sowie $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$ -Vergleichsspektrum von Tonya Vitova [105] (schwarz).....	181
Abbildung 66 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-02 (rot) sowie PuO_2 -Referenzspektrum (schwarz).	182
Abbildung 67 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-04 (rot) sowie $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$ -Vergleichsspektrum von Tonya Vitova [105] (schwarz).	183
Abbildung 68 – Vergleich der Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektren der Flüssigproben JoGuPu19-01 (dunkelblau), JoGuPu19-02 (dunkelrot) und JoGuPu19-04 (schwarz).....	185
Abbildung 69 – UV-Vis-Spektrum der Probe JoGuPu19-01 ($\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) vor der Messzeit (oben) und nach der Messzeit (unten).	186

Abbildung 70 – UV-Vis-Spektrum der Probe JoGuPu19-02 (Pu(IV)_(aq)) vor der Messzeit (oben) und nach der Messzeit (unten). 186

Abbildung 71 – UV-Vis-Spektrum der Probe JoGuPu19-04 (Pu(VI)_(aq)) vor der Messzeit (oben) und nach der Messzeit (unten). 187

Abbildung 72 – Korrigiertes (magenta) sowie unkorrigiertes (rot) Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-02. 188

Abbildung 73 – Anhand des theoretischen Anteils von 32% Pu(VI)_(aq) und des experimentellen Anteils an Pu(III)_(aq) korrigiertes (magenta) sowie unkorrigiertes (rot) Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-02. 189

Abbildung 74 – Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu17-10 (grün) sowie die Referenzspektren für Pu(III)_(aq) (dunkelblau), Pu(IV)_(aq) (dunkelrot) und Pu(VI)_(aq) (schwarz). 190

Abbildung 75 – Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-05 (blau) sowie die Referenzspektren für Pu(III)_(aq) (dunkelblau), Pu(IV)_(aq) (dunkelrot) und Pu(VI)_(aq) (schwarz). 192

Abbildung 76 – Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektrum der Probe JoGuPu19-06 (rot) sowie die Referenzspektren für Pu(III)_(aq) (dunkelblau), Pu(IV)_(aq) (dunkelrot) und Pu(VI)_(aq) (schwarz). 192

Abbildung 77 – Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektren der Feststoffproben JoGuPu17-10 (grün), JoGuPu19-05 (blau) und JoGuPu19-06 (rot) sowie das Referenzspektrum für Pu(IV)_(aq) (dunkelrot). 193

Abbildung 78 – Pu M₅-Kanten RIXS-Spektrum der Probe JoGuPu19-01. Die Schnittebenen entlang der resonanten Emission (grün) und normalen Emission (orange) sowie der Diagonalen durch das Maximum des RIXS-Spektrums (violett) sind für die Anregungsenergie (oben) und für die Emissionsenergie (rechts) gezeigt. 195

Abbildung 79 – Pu M₅-Kanten RIXS-Spektrum der Probe JoGuPu19-02. Die Schnittebenen entlang der resonanten Emission (grün) und normalen Emission (orange) sowie der Diagonalen durch das Maximum des RIXS-Spektrums (violett) sind für die Anregungsenergie (oben) und für die Emissionsenergie (rechts) gezeigt. 195

Abbildung 80 – Pu M₅-Kanten RIXS-Spektrum der Probe JoGuPu19-04. Die Schnittebenen entlang der resonanten Emission (grün) und normalen Emission (orange) sowie der Diagonalen

durch das Maximum des RIXS-Spektrums (violett) sind für die Anregungsenergie (oben) und für die Emissionsenergie (rechts) gezeigt.	196
Abbildung 81 – Pu M ₅ -Kanten RIXS-Spektrum der Probe JoGuPu19-06. Die Schnittebenen entlang der resonanten Emission (grün) und normalen Emission (orange) sowie der Diagonalen durch das Maximum des RIXS-Spektrums (violett) sind für die Anregungsenergie (oben) und für die Emissionsenergie (rechts) gezeigt.	196
Abbildung 82 – Pu M ₅ -Kanten HR-XANES-Spektrum der normalen (orange) sowie der resonanten (grün) Emission, extrahiert aus der Pu M ₅ -Kanten RIXS-Messung der Probe JoGuPu19-01 entlang der Emissionsenergien von 3551,0 eV (orange) sowie 3353,1 eV (grün).	200
Abbildung 83 – Pu M ₅ -Kanten HR-XANES-Spektrum der normalen (orange) sowie der resonanten (grün) Emission, extrahiert aus der Pu M ₅ -Kanten RIXS-Messung der Probe JoGuPu19-02 entlang der Emissionsenergien von 3551,0 eV (orange) sowie 3353,0 eV (grün).	200
Abbildung 84 – Pu M ₅ -Kanten HR-XANES-Spektrum der normalen (orange) sowie der resonanten (grün) Emission, extrahiert aus der Pu M ₅ -Kanten RIXS-Messung der Probe JoGuPu19-04 entlang der Emissionsenergien von 3551,0 eV (orange) sowie 3353,0 eV (grün).	201
Abbildung 85 – Pu M ₅ -Kanten HR-XANES-Spektrum der normalen (orange) sowie der resonanten (grün) Emission, extrahiert aus der Pu M ₅ -Kanten RIXS-Messung der Probe JoGuPu19-06 entlang der Emissionsenergien von 3551,0 eV (orange) sowie 3353,1 eV (grün).	201
Abbildung 86 – Aufbau des XAS-Spektrometers der INE-Beamline. Gesamtüberblick (links), Vergrößerung der Messposition mit den beiden Proben und den genutzten Detektoren (rechts).	202
Abbildung 87 – Vergleich der kalibrierten Zr-Referenzspektren der Scans 1 und 4 der Probe JoGuPu19-07 zur Darstellung der Verschiebung der Energiewerte der EXAFS-Schwingung.	205
Abbildung 88 – Pu L ₃ -Kanten XANES-Spektren der Proben JoGuPu19-07 (blau) und -08 (rot), kalibriert gegen die Zr K-Kante.	206

- Abbildung 89** – Experimentelle Daten und berechnetes Modell des k^3 gewichteten Pu L₃-Kanten EXAFS-Spektrums (links) und des Betrags der Fourier-Transformation (rechts) der Probe JoGuPu19-07 (oben) und JoGuPu19-08 (unten). 211
- Abbildung 90** – Schematische Darstellung des klassischen Setups für Diffusionsexperimente von van Loon et al. [112] (links), experimenteller Aufbau (rechts). 223
- Abbildung 91** – Schlauch- und filterfreie Diffusionszellen: Setup 1 (links), Einzelteile des Setup 2 (mittig), zusammengesetztes Setup 2 (rechts). 225
- Abbildung 92** – Bestandteile der modifizierten Mikro-Schleifapparatur. 225
- Abbildung 93** – UV-Vis-Spektren der ²³⁷Np-Stammlösung in 1 M HClO₄ vor der Zugabe des Natriumnitrits (rot/Np(VI)_(aq)) sowie nach der Zugabe des Natriumnitrits (grün/Np(V)_(aq)). 229
- Abbildung 94** – Ausgangsstück aus Opalinuston (links), in Epoxidharz eingegossenes Teilstück (mittig), Opalinustonkern für die Diffusionsexperimente mit dem klassischen Setup der Diffusionszelle (rechts). 230
- Abbildung 95** – Schematische Darstellung des Ablaufs der Diffusionsexperimente im klassischen Setup der Diffusionszelle. 232
- Abbildung 96** – Experimenteller und theoretischer Verlauf der akkumulierten diffundierten Aktivität und des Flusses mit dem zeitlichen Fortgang der HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle. 238
- Abbildung 97** – Experimenteller und anhand der Diffusionsparameter der HTO-Durchdiffusion berechneter theoretischer Verlauf des Flusses der HTO-Ausdiffusion mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments im klassischen Setup der Diffusionszelle. 240
- Abbildung 98** – Theoretischer Verlauf des Flusses der Primärseite (links) und der Sekundärseite (rechts) mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments unter Variation der Diffusionsparameter für die HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup. 241
- Abbildung 99** – Experimenteller und theoretischer Verlauf des Flusses mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle. Der theoretische Verlauf entspricht der linearen Superposition der anhand der Diffusionsparameter der HTO-Ausdiffusion (Modellierung für zwei Porositäten) berechneten Verläufe. 243
- Abbildung 100** – Opalinustonkern nach der ²³⁷Np-Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle mit Loch im Zentrum zwischen den Schleifvorgängen. 244

Abbildung 101 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Aktivität im Opalinustonkern der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).	246
Abbildung 102 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).	247
Abbildung 103 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Aktivität im Opalinustonkern der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).	250
Abbildung 104 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).	250
Abbildung 105 – Tonkern und herausgedrehte Opalinustonstifte (links), in PMMA-Probenhalter eingeklebte Opalinustonstifte (rechts).....	251
Abbildung 106 – Zerklüftete Eindiffusionsfläche nach der ersten Vorkonditionierung der Opalinustonproben.	252
Abbildung 107 – Zerklüftete Eindiffusionsfläche nach der ^{237}Np -Eindiffusion.....	253
Abbildung 108 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Aktivität in den Opalinustonproben der ^{237}Np -Eindiffusion im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.	257
Abbildung 109 – Experimenteller und theoretischer Verlauf der ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir des schlauch- und filterfreien Setups der Diffusionszelle mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die ^{237}Np -Eindiffusion.	258
Abbildung 110 – Experimenteller Verlauf der ^{237}Np -Aktivität in der Opalinustonprobe der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup und den Proben 1 und 4 des schlauch- und filterfreien Setups der Diffusionszelle.....	259
Abbildung 111 – Vergleich der Sorption von $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) in Abhängigkeit vom pH-Wert unter aeroben Bedingungen (Kreis) und anaeroben	

Bedingungen (Viereck). Gezeigter Verlauf von Daten dieser Arbeit (rot) und Literaturdaten (schwarz, [9, 44]).	302
Abbildung 112 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 2 in 1 M HClO_4 vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$).....	302
Abbildung 113 – Speziation der einzelnen Pu-Oxidationsstufen ($[\text{Pu}] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts unter anaeroben Bedingungen berechnet mit PhreePlot [39-41]. $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$ links oben, $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$ rechts oben, $\text{Pu(V)}_{(\text{aq})}$ links unten und $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$ rechts unten.	303
Abbildung 114 – Elektroferrogramme der wässrigen Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion von Probe 2 des Experiments zur Bestimmung der ^{239}Pu -Oxidationsstufe in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.....	304
Abbildung 115 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 3 in 1 M HClO_4 vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$).....	304
Abbildung 116 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 4 in 1 M HClO_4 vor der Elektrolyse (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) und nach der Elektrolyse (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$).	305
Abbildung 117 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 5 in 1 M HClO_4 vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$).....	305
Abbildung 118 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 6 in 1 M HClO_4 vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$).....	306
Abbildung 119 – Sprengzeichnung des Probenhalters für die Messung von Feststoffproben an der CAT-ACT-Beamline – 1) Unterteil äußeres Kompartiment (Aluminium), 2) Oberteil äußeres Kompartiment (Aluminium) mit Kaptonfolie an der Unterseite (Dicke: 12,5 μm , Advent Research Materials Ltd, Oxford, England), 3) Probenteller inneres Kompartiment (Aluminium), 4) Metallring inneres Kompartiment (Aluminium) mit Kaptonfolie an der Unterseite (Dicke: 8 μm , Advent Research Materials Ltd, Oxford, England), 5) Plexiglasdeckel	

zur besseren Handhabung beim Verschrauben, 6) Senkkopfschrauben mit Feingewinde (Edelstahl, Gewindedurchmesser 2,5 mm) [120].	306
Abbildung 120 – UV-Vis-Spektren der Stammlösungen für die Feststoffproben der Messzeiten 2019 in 1 M HClO ₄ vor der Elektrolyse (schwarz/Pu(VI) _(aq)), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ ²³⁹ Pu(III)-Stammlösung 1) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ ²³⁹ Pu(IV)-Stammlösung 7).	307
Abbildung 121 – UV-Vis-Spektren der ²³⁹ Pu(III)-Lösung 1 (blau), der ²³⁹ Pu(IV)-Lösung 1 (rot) und der ²³⁹ Pu(VI)-Lösung 1 (schwarz) jeweils in 1 M HClO ₄ .	307
Abbildung 122 – Elektroferrogramme der Verdünnung der ²³⁹ Pu(III)-Lösung 1 bei pH 1 (links) und pH 4 (rechts) jeweils von ²³⁹ Pu (schwarz) und ⁷⁹ Br (rot).	308
Abbildung 123 – Elektroferrogramme der Verdünnung der ²³⁹ Pu(IV)-Lösung 1 bei pH 1 (links) und pH 4 (rechts) jeweils von ²³⁹ Pu (schwarz) und ⁷⁹ Br (rot).	308
Abbildung 124 – Elektroferrogramme der Verdünnung der ²³⁹ Pu(VI)-Lösung 1 bei pH 1 (links) und pH 4 (rechts) jeweils von ²³⁹ Pu (schwarz) und ⁷⁹ Br (rot).	308
Abbildung 125 – Elektroferrogramme der Verdünnung der ²³⁹ Pu(III)-Lösung 1 mit Zusatz von 30 mg [NH ₃ OH]Cl bei pH 1 (links) und pH 4 (rechts) jeweils von ²³⁹ Pu (schwarz) und ⁷⁹ Br (rot).	309
Abbildung 126 – Elektroferrogramme der Verdünnung der ²³⁹ Pu(III)-Lösung 1 mit Zusatz von 2 mg [NH ₃ OH]Cl bei pH 1 (links) und pH 4 (rechts) jeweils von ²³⁹ Pu (schwarz) und ⁷⁹ Br (rot).	309
Abbildung 127 – Speziation der einzelnen Pu-Oxidationsstufen ([Pu] = 1,0 · 10 ⁻⁷ M) in 0,14 M HCl in Abhängigkeit des pH-Werts unter anaeroben Bedingungen berechnet mit PhreePlot [39-41, 96]. Pu(III) _(aq) links oben, Pu(IV) _(aq) rechts oben, Pu(V) _(aq) links unten und Pu(VI) _(aq) rechts unten.	310
Abbildung 128 – Speziation der einzelnen Pu-Oxidationsstufen ([Pu] = 1,0 · 10 ⁻⁷ M) in 2,16 M HCl in Abhängigkeit des pH-Werts unter anaeroben Bedingungen berechnet mit PhreePlot [39-41, 96]. Pu(III) _(aq) links oben, Pu(IV) _(aq) rechts oben, Pu(V) _(aq) links unten und Pu(VI) _(aq) rechts unten.	311
Abbildung 129 – UV-Vis-Spektren des ersten Versuchs zur Herstellung von Pu(V) _(aq) durch die Reduktion von Pu(VI) _(aq) mittels H ₂ O ₂ .	312

Abbildung 130 – UV-Vis-Spektren des zweiten Versuchs zur Herstellung von Pu(V)_(aq) durch die Reduktion von Pu(VI)_(aq) mittels H₂O₂..... 313

Abbildung 131 – UV-Vis-Spektren des Versuchs zur Herstellung von Pu(V)_(aq) auf elektrochemischem Weg ausgehend von Pu(VI)_(aq). 314

Abbildung 132 – Sprengzeichnung der Inertgaszelle für die Messung von Flüssigproben an der CAT-ACT-Beamline [68]. 314

Abbildung 133 – α -Spektren der Proben JoGuPu19-01, -02 und -04. 315

Abbildung 134 – Pu M₅-Kanten HR-XANES-Spektren der Feststoffproben JoGuPu17-10 (grün), JoGuPu19-05 (blau) und JoGuPu19-06 (rot) sowie der PuO₂-Referenz (schwarz)... 315

Abbildung 135 – Pu L₃-Kanten EXAFS-Spektrum der Probe JoGuPu19-07 sowie die zur Untergrundsubtraktion gewählten Funktionen im Vorkantenbereich (rot) und Nachkantenbereich (blau). 316

Abbildung 136 – Pu L₃-Kanten EXAFS-Spektrum der Probe JoGuPu19-08 sowie die zur Untergrundsubtraktion gewählten Funktionen im Vorkantenbereich (rot) und Nachkantenbereich (blau). 316

Abbildung 137 – Experimenteller sowie anhand der Diffusionsparameter der HTO-Ausdiffusion berechneter theoretischer Verlauf des Flusses mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle. 317

Abbildung 138 – Experimenteller Verlauf des Flusses der Primärseite mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle sowie die ermittelten theoretischen Verläufe für die Anpassung der Fitparameter mit zwei Porositäten. 317

Abbildung 139 – Experimenteller Verlauf des Flusses der Sekundärseite mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle sowie die ermittelten theoretischen Verläufe für die Anpassung der Fitparameter mit zwei Porositäten. 318

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 – Halbwertszeit, Aktivität in einer Tonne Abbrand sowie Radiotoxizität bezüglich Ingestion für langlebige Nuklide des Abbrands [5].	11
Tabelle 2 – Zusammensetzung des synthetischen Opalinuston-Porenwassers sowie sein pH-Wert und seine Ionenstärke [16].	18
Tabelle 3 – Zur Herstellung der Puffersysteme verwendete Substanzen, ihre Abkürzungen und ihr jeweiliger Pufferbereich [81].	44
Tabelle 4 – Übersicht der zur Berechnung der Anteile der Pu-Oxidationsstufen aus den Ergebnissen der Flüssig-Flüssig-Extraktion genutzten Beziehungen.	48
Tabelle 5 – Experimentelle Bedingungen der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit unter aeroben Bedingungen.	63
Tabelle 6 – Kenndaten der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 1.	64
Tabelle 7 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.	66
Tabelle 8 – Prozentuale Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) in Abhängigkeit des pH-Werts unter aeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$	67
Tabelle 9 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$	70
Tabelle 10 – Experimentelle Bedingungen der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen.	71
Tabelle 11 – Kenndaten der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 2.	72
Tabelle 12 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.	73
Tabelle 13 – Prozentuale Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) in Abhängigkeit des pH-Werts unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$	75

Tabelle 14 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$	76
Tabelle 15 – Experimentelle Bedingungen der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit unter anaeroben Bedingungen.....	81
Tabelle 16 – Kenndaten der Verdünnung der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 1.	83
Tabelle 17 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.....	86
Tabelle 18 – Untergrundkorrigierte Verhältnisse der Zählraten der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.....	89
Tabelle 19 – Prozentuale Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) in Abhängigkeit des pH-Werts unter anaeroben Bedingungen.	91
Tabelle 20 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.	94
Tabelle 21 – Experimentelle Bedingungen des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.....	96
Tabelle 22 – Kenndaten der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 2.	97
Tabelle 23 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.	99
Tabelle 24 – Prozentuale Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.	100
Tabelle 25 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.....	102

Tabelle 26 – Anhand der Daten der Flüssig-Flüssig-Extraktion berechnete Aktivitäten der Pu-Oxidationsstufen der Proben des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.	103
Tabelle 27 – Retentionszeiten und effektive elektrophoretische Mobilitäten der Proben (pH = 4) des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen. Hintergrundelektrolyt: 0,1 M NaClO_4 -Lösung, Fehler der Retentionszeit: ± 5 s.	104
Tabelle 28 – Vorliegende Pu-Spezies, ihre Ladung sowie die Speziesverteilung der Pu-Oxidationsstufen in MilliQ-Wasser bei pH 4.....	106
Tabelle 29 – Anhand der Speziesverteilung berechnete effektive Ladung der Pu-Oxidationsstufen in MilliQ-Wasser bei pH 4.	106
Tabelle 30 – Quotient aus effektiver Ladung und den experimentell bestimmten effektiven elektrophoretischen Mobilitäten der Proben.	107
Tabelle 31 – Experimentelle Bedingungen des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und zur Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel.	109
Tabelle 32 – Kenndaten der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 3.	110
Tabelle 33 – Zugabevolumina an 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung zu den Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.....	110
Tabelle 34 – pH- und E_{h} -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.....	111
Tabelle 35 – Aktivitäten der Extraktionsvarianten und der Gesamtproben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.....	113

Tabelle 36 – Prozentuale Anteile der Pu-Oxidationsstufen in den Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.....	115
Tabelle 37 – Experimentelle Bedingungen des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts.	117
Tabelle 38 – Kenndaten der Verdünnung der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 4.	118
Tabelle 39 – LSC-Daten und ^{239}Pu -Konzentration der Probe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts.....	118
Tabelle 40 – pH- und experimentelle E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Probe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.	119
Tabelle 41 – Berechnete Aktivitäten der Pu-Oxidationsstufen in der Probe, der Extraktionsvarianten und der Gesamtprobe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts.	120
Tabelle 42 – Prozentuale Anteile der Pu-Oxidationsstufen in der Probe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts.	121
Tabelle 43 – Aufstellung der zur Berechnung der E_h -Werte der Probe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts genutzten Parameter.	123
Tabelle 44 – Übersicht der experimentellen und berechneten pe- und E_h -Werte der Probe des Experiments zur theoretischen Berechnung des E_h -Werts sowie der Literaturdaten von Marsac et al. [10]. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.....	125
Tabelle 45 – Experimentelle Bedingungen der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.	127
Tabelle 46 – Kenndaten der zweiten Verdünnung der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 5.....	128
Tabelle 47 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen. Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.	130

Tabelle 48 – Untergrundkorrigierte Verhältnisse der Zählraten der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.	134
Tabelle 49 – Prozentuale Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.	135
Tabelle 50 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.	137
Tabelle 51 – Experimentelle Bedingungen der Probenherstellung für die Messzeit 2017 (CAT-ACT-Beamline).	140
Tabelle 52 – Kenndaten der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 6.	141
Tabelle 53 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Proben JoGuPu17-10a/b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline). Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.	143
Tabelle 54 – Prozentuale Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit der Proben JoGuPu17-10a/b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline).	144
Tabelle 55 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Proben JoGuPu17-10a/b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline).	145
Tabelle 56 – Anhand der Daten der Flüssig-Flüssig-Extraktion berechnete Aktivitäten der Pu-Oxidationsstufen der Probe JoGuPu17-10b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline).	146
Tabelle 57 – Retentionszeiten, effektive elektrophoretische Mobilitäten und Peakflächen der Signale der CE-ICP-MS-Messung der Probe JoGuPu17-10b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline). Hintergrundelektrolyt: 0,1 M NaClO_4 -Lösung, Fehler der Retentionszeit: ± 5 s.	148
Tabelle 58 – Quotient aus effektiver Ladung und den experimentell bestimmten effektiven elektrophoretischen Mobilitäten der Probe JoGuPu17-10b (Messzeit 2017, CAT-ACT-Beamline).	148
Tabelle 59 – Experimentelle Bedingungen der Probenherstellung für die Feststoffproben der Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline).	150
Tabelle 60 – Kenndaten der $^{239}\text{Pu}(\text{III})$ -Stammlösung 1 und der $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 7.	151

Tabelle 61 – pH- und E_h -Werte (korrigiert gegen SHE) der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline). Fehler des pH-Werts: $\pm 0,02$, Fehler des Redoxpotentials: ± 50 mV.....	154
Tabelle 62 – Prozentuale Sorption von ^{239}Pu an Kaolinit der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline).	155
Tabelle 63 – Verteilungskoeffizient, sein Logarithmus und die jeweiligen Fehler der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline).	156
Tabelle 64 – Experimentelle Bedingungen der Probenherstellung für die Flüssigproben der Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline).	157
Tabelle 65 – Kenndaten der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 für die Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline).	158
Tabelle 66 – Retentionszeiten, effektive elektrophoretische Mobilitäten, Peakflächen und über die Peakfläche berechnete prozentuale Anteile der Signale der CE-ICP-MS-Messung der Verdünnungen der $^{239}\text{Pu(III)}$ -, $^{239}\text{Pu(IV)}$ - und $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1. pH 1: 0,1 M HClO_4 , 10 kV und pH 4: 0,1 M NaClO_4 -Lösung, 25 kV, Fehler der Retentionszeit: ± 5 s.	164
Tabelle 67 – Vorliegende Pu-Spezies, ihre Ladung sowie die Speziesverteilung der Pu-Oxidationsstufen in MilliQ-Wasser bei pH 1 und 4.	165
Tabelle 68 – Vorliegende Pu-Spezies, ihre Ladung sowie die Speziesverteilung der Pu-Oxidationsstufen in chloridhaltigem Medium bei pH 1 und 4.....	166
Tabelle 69 – Anhand der Speziesverteilung berechnete effektive Ladung der reinen Pu-Oxidationsstufen in Wasser und chloridhaltigem Medium bei pH 1 und 4.....	166
Tabelle 70 – Anhand der Speziesverteilung berechnete effektive elektrophoretische Mobilitäten der Pu-Oxidationsstufen in Wasser und chloridhaltigem Medium bei pH 1 und 4.....	167
Tabelle 71 – Zur Berechnung der Anteile der Pu-Oxidationsstufen in Probe JoGuPu19-02 genutzte Parameter und die erhaltenen Anteile der Oxidationsstufen.	173
Tabelle 72 – Kenndaten der 1:50-Verdünnungen der Proben JoGuPu19-01, -02 und -04, bestimmt mittels γ -Spektroskopie.	175
Tabelle 73 – Kenndaten der 1:5000-Verdünnungen der Proben JoGuPu19-01, -02 und -04, bestimmt mittels LSC-Messung.	175

Tabelle 74 – Kenndaten der 1:5000-Verdünnungen der Proben JoGuPu19-01, -02 und -04, bestimmt mittels α -Spektroskopie.....	175
Tabelle 75 – Vergleich der über γ -Spektroskopie, LSC-Messung und α -Spektroskopie ermittelten Pu-Konzentrationen der unverdünnten Proben JoGuPu19-01, -02 und -04.	176
Tabelle 76 – Anzahl der HR-XANES-Scans sowie Energiebereich der RIXS-Messungen der Proben der Pu M ₅ -Kanten HR-XANES- und RIXS-Spektroskopie.....	179
Tabelle 77 – Energetische Lage der Absorptionsmaxima der Pu M ₅ -Kanten HR-XANES-Messungen der Proben JoGuPu19-01, -02 und -04 sowie des Plutonyl-Signals der Probe JoGuPu19-04 im Vergleich zu den entsprechenden Werten der Literatur [68].	184
Tabelle 78 – Energetische Lage der normalen und der resonanten Emission, extrahiert aus der Pu M ₅ -Kanten RIXS-Messungen der Proben JoGuPu19-01, -02, -04 und -06.	198
Tabelle 79 – Anzahl der XAS-Scans der Proben der Pu L ₃ -Kanten EXAFS- und XANES-Spektroskopie.	203
Tabelle 80 – Energetische Lage des Absorptionsmaximums der Pu L ₃ -Kante der Proben JoGuPu19-07 und -08 sowie die entsprechenden Werte der Literatur [68].	207
Tabelle 81 – Übersicht der zur Normierung und Subtraktion des Untergrunds sowie zur Fourier-Transformation gewählten Parameter zur Analyse der EXAFS-Daten der Proben JoGuPu19-07 und -08.	208
Tabelle 82 – Anhand der EXAFS-Spektroskopie ermittelte strukturelle Parameter der Proben JoGuPu19-07 und -08.	210
Tabelle 83 – Einwaage zur Herstellung des synthetischen OPA-Porenwassers nach [16]. ...	222
Tabelle 84 – Kenndaten der ²³⁷ Np(V)-Stammlösung.	229
Tabelle 85 – Kenndaten des Opalinustonkerns für das klassische Setup der Diffusionszelle.	231
Tabelle 86 – Allgemeine experimentelle Parameter der Diffusionsexperimente im klassischen Setup der Diffusionszelle.	231
Tabelle 87 – Experimentelle Parameter der HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.	233
Tabelle 88 – Experimentelle Parameter der HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.	233

Tabelle 89 – Experimentelle Parameter der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.	234
Tabelle 90 – Für die Modellierung verwendete experimentelle Parameter der HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.	235
Tabelle 91 – Akkumulierte diffundierte Aktivität und Fluss der Proben der HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle. Fehler der Zeit: 2%.	236
Tabelle 92 – Diffusionsparameter der HTO-Durchdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle im Vergleich zu den Literaturdaten.	237
Tabelle 93 – Für die Modellierung verwendete experimentelle Parameter der HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.	239
Tabelle 94 – Fluss der Proben der HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle auf der Primär- und der Sekundärseite. Fehler der Zeit: 2%.	239
Tabelle 95 – Diffusionsparameter der HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung für eine Porosität).	241
Tabelle 96 – Diffusionsparameter der HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung für zwei Porositäten).	242
Tabelle 97 – Für die Modellierung verwendete experimentelle Parameter der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.	244
Tabelle 98 – Diffusionsparameter der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).	245
Tabelle 99 – Diffusionsparameter der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle (Modellierung unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des ^{237}Np mit den Filtern).	249
Tabelle 100 – Kenndaten der Opalinustonstifte des schlauch- und filterfreien Setups der Diffusionszelle.	251
Tabelle 101 – Allgemeine experimentelle Parameter des Diffusionsexperiments im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.	252
Tabelle 102 – Experimentelle Parameter der ^{237}Np -Eindiffusion im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.	254

Tabelle 103 – Für die Modellierung verwendete experimentelle Parameter der ^{237}Np -Eindiffusion der Proben im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.....	255
Tabelle 104 – Diffusionsparameter der Proben 1 und 4 der ^{237}Np -Eindiffusion im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.	256
Tabelle 105 – Einwaage des Kaolinitis, pH_{soll} -Werte, Volumen der Pufferzugabe und der Zugabe an NaHCO_3 sowie Gesamtvolumen der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen.	319
Tabelle 106 – Mittels γ -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit des ^{234}Th -Signals bei 63,29 keV und die jeweiligen Fehler sowie anhand von Gleichung (13) und (14) berechnete Aktivität der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 1 und der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen.	320
Tabelle 107 – Einwaage des Kaolinitis, pH_{soll} -Werte, Volumen der Pufferzugabe sowie Gesamtvolumen der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.....	321
Tabelle 108 – Mittels γ -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit des ^{234}Th -Signals bei 63,29 keV und die jeweiligen Fehler sowie die anhand von Gleichung (13) und (14) berechnete Aktivität der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 2 und der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.	322
Tabelle 109 – Einwaage des Kaolinitis, pH_{soll} -Werte, Volumen der Pufferzugabe sowie Ionenstärke der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.....	323
Tabelle 110 – Volumen sowie Konzentration und Art der für die Vorkonditionierung und das Auffüllen der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen genutzten Lösungen sowie das Gesamtvolumen der Proben.....	324
Tabelle 111 – Verdünnungsfaktoren und Zählraten der ICP-MS-Messung der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.	325

- Tabelle 112** – Einwaage des Kaolinitis, Volumen der Zugabe an $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 2, Gesamtvolumen sowie anhand von Gleichung (71) und (72) berechnete initiale ^{239}Pu -Konzentration der Proben des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen..... 326
- Tabelle 113** – Nettozählrate und Volumen der LSC-Messung der Überstandslösungen des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen sowie die anhand der Gleichungen (15) und (16) berechnete Aktivität und die mittels Gleichung (29) und (30) bestimmte ^{239}Pu -Konzentration in der Überstandslösung. 326
- Tabelle 114** – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Proben des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen..... 327
- Tabelle 115** – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen..... 328
- Tabelle 116** – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Gesamtproben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen..... 330
- Tabelle 117** – Berechnete Aktivitäten der Pu-Oxidationsstufen in den Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen. Die Fehler der Aktivität ergeben sich aus den Daten der LSC-Messungen anhand von Gleichung (16). 330
- Tabelle 118** – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion sowie der Gesamtprobe des Experiments zur theoretischen Bestimmung des E_h -Werts. 331

Tabelle 119 – Einwaage des Kaolinitis, pH_{soll} -Werte, Volumen der Pufferzugabe sowie Ionenstärke der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.	332
Tabelle 120 – Volumen sowie Konzentration und Art der für die Vorkonditionierung und das Auffüllen der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen genutzten Lösungen sowie das Gesamtvolumen der Proben.	333
Tabelle 121 – Verdünnungsfaktoren und Zählraten der ICP-MS-Messung der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.	334
Tabelle 122 – Einwaage des Kaolinitis, Volumen der Zugabe an $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 6, Gesamtvolumen sowie anhand von Gleichung (71) und (72) berechnete initiale ^{239}Pu -Konzentration der Proben für die Messzeit 2017 (CAT-ACT-Beamline).	335
Tabelle 123 – Nettozählraten und Volumen der LSC-Messung der Überstandslösungen der Proben für die Messzeit 2017 (CAT-ACT-Beamline) sowie die anhand der Gleichungen (15) und (16) berechnete Aktivität und die mittels Gleichung (29) und (30) bestimmte ^{239}Pu -Konzentration der Überstandslösungen.	335
Tabelle 124 – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Probe JoGuPu17-10b.	336
Tabelle 125 – Einwaage des Kaolinitis, Volumen der Zugabe an ^{239}Pu -Stammlösung, Gesamtvolumen sowie anhand von Gleichung (71) und (72) berechnete initiale ^{239}Pu -Konzentration der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline).	337
Tabelle 126 – Nettozählraten und Volumen der LSC-Messung der Überstandslösungen der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline) sowie ihre anhand der Gleichungen (15) und (16) berechnete Aktivität und die mittels Gleichung (29) und (30) bestimmte ^{239}Pu -Konzentration.	337
Tabelle 127 – Mittels γ -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit der Flüssigproben für die Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline) sowie die anhand von Gleichung (13) und (14) berechnete Aktivität und ihr Fehler. Verdünnungsfaktor für die Messung 1:50.	338

Tabelle 128 – Nettozählraten der LSC-Messung der Flüssigproben für die Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline) sowie die anhand der Gleichungen (15) und (16) berechnete Aktivität der Lösungen. Verdünnungsfaktor für die Messung 1:5000.....	339
Tabelle 129 – Mittels α -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit der Flüssigproben für die Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline) sowie die anhand von Gleichung (13) und (14) berechnete Aktivität und ihr Fehler. Verdünnungsfaktor für die Messung 1:5000.	339
Tabelle 130 – Zählrate, Effizienz und Messzeit der Proben der HTO-Durchdiffusion durch Opalinuston im klassischen Setup der Diffusionszelle. Fehler der Zeit t_N und t_{mess} : $\pm 2\%$, Fehler der Effizienz f : $\pm 3\%$	340
Tabelle 131 – Zählrate, Effizienz und Messzeit der Proben der HTO-Ausdiffusion aus Opalinuston im klassischen Setup der Diffusionszelle. Fehler der Zeit t_N und t_{mess} : $\pm 2\%$, Fehler der Effizienz f : $\pm 3\%$	341
Tabelle 132 – Masse an abgeschliffenem Ton, akkumulierte Schleifstrecke, Aktivität der Schleifabschnitte und Aktivität an ^{237}Np im Opalinustonkern der ^{237}Np -Eindiffusion in OPA im klassischen Setup der Diffusionszelle. Fehler der Masse m_{Ton} : $\pm 0,1$ mg, Fehler der akkumulierten Strecke x_{akk} : Standardabweichung der vier Messpositionen des jeweiligen Abschliffs.	342
Tabelle 133 – Mittels γ -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit des ^{237}Np -Signals bei 86,48 keV und die jeweiligen Fehler sowie anhand von Gleichung (57) und (58) berechnete Aktivität und ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.	345
Tabelle 134 – Masse an abgeschliffenem Ton, akkumulierte Schleifstrecke, Aktivität der Schleifabschnitte und Aktivität an ^{237}Np der vier Tonproben der ^{237}Np -Eindiffusion in OPA im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle. Fehler der Masse $m_{Abschliff}$: $\pm 0,1$ mg, Fehler der akkumulierten Strecke x_{akk} : Standardabweichung der vier Messpositionen des jeweiligen Abschliffs.....	346
Tabelle 135 – Mittels γ -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit des ^{237}Np -Signals bei 86,48 keV und die jeweiligen Fehler sowie anhand von Gleichung (57) und (58) berechnete Aktivität und ^{237}Np -Konzentration im Reservoir der ^{237}Np -Eindiffusion in OPA im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.	348

9 Literaturverzeichnis

1. §7 Atomgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 15. Juli 1985 (BGBl. I S. 1565), das zuletzt durch Artikel 239 der Verordnung vom 19. Juni 2020 (BGBl. I S. 1328) geändert worden ist. In AtG, 2020.
2. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU). *Verzeichnis radioaktiver Abfälle (Bestand zum 31. Dezember 2017 und Prognose)*. 2018 [aufgerufen am 05.12.2020].
3. Bundesgesellschaft für Endlagerung (BGE). *Pressemitteilung Nr. 01/18 - Fertigstellung des Endlagers Konrad verzögert sich*. 2018 [aufgerufen am 05.12.2020].
4. Brasser, T., Droste, J., Müller-Lyda, I., Neles, J., Sailer, M., Schmidt, G., und Steinhoff, M., *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland*. GRS Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH, 2008.
5. Gompper, K., *Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide*. Radioaktivität und Kernenergie. 2000, 153-167.
6. Appel, D., et al. *Auswahlverfahren für Endlagerstandorte - Abschlussbericht des AkEnd*. 2002.
7. Lommerzheim, A. und Jobmann, M., *Projekt ANSICHT - Endlagerkonzept sowie Verfüll- und Verschlusskonzept für das Standortmodell NORD*. 2014, DBE Technology GmbH.
8. Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe. *Abschlussbericht: Verantwortung für die Zukunft - Ein faires und transparentes Verfahren für die Auswahl eines nationalen Endlagerstandortes*. 2016.
9. Banik, N. L., Buda, R. A., Bürger, S., Kratz, J. V., und Trautmann, N., *Sorption of tetravalent plutonium and humic substances onto kaolinite*. Radiochimica Acta, 2007, **95** (10), 569-575.
10. Marsac, R., Banik, N. L., Lützenkirchen, J., Buda, R. A., Kratz, J. V., und Marquardt, C. M., *Modeling plutonium sorption to kaolinite: Accounting for redox equilibria and the stability of surface species*. Chem. Geol., 2015, **400**, 1-10.
11. Zeisel, S., *Diffusion von Neptunium und Caesium in Tongestein*, Institut für Kernchemie, 2018, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
12. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR). *Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands – Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potenziell geeigneten Wirtsgesteinsformationen*. 2007 [aufgerufen am 16.11.2019].
13. Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (Nagra), *Projekt Opalinuston - Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse*. Nagra Technischer Bericht 02-03 (in German), 2002.
14. Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) *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, 2006.

15. Nationale Einrichtung für radioactive Abfälle und angereicherte Spaltmaterialien (ONDRAF/NIRAS) *SAFIR 2: Safety assessment and feasibility interim report*. NIROND-2001-06 E. 2001.
16. Pearson, F. J., *Opalinus Clay experimental water: A1 type*. PSI technical report TM, 1998. **44-98-07**.
17. Bundesgesellschaft für Endlagerung (BGE). *Zwischenbericht Teilgebiete gemäß § 13 StandAG*. 2020.
18. Bundesgesellschaft für Endlagerung (BGE). *Karte Teilgebiete gemäß § 13 Standortauswahlgesetz*. 2020 [aufgerufen am 05.12.2020]; https://www.bge.de/fileadmin/user_upload/Standortsuche/Wesentliche_Unterlagen/Zwischenbericht_Teilgebiete/Karte_Teilgebiete_A4.jpg.
19. Joseph, C., Schmeide, K., Sachs, S., Brendler, V., Geipel, G., und Bernhard, G., *Sorption of uranium(VI) onto Opalinus Clay in the absence and presence of humic acid in Opalinus Clay pore water*. Chemical Geology, 2011, **284** (3-4), 240-250.
20. Jasmund, K. und Lagaly, G., *Tonminerale und Tone*. 1993, Darmstadt, Steinkopff Verlag Darmstadt.
21. Wyckoff, R. W. G., *Miscellaneous inorganic compounds, silicates, and basic structural information*, in *Crystal Structures 2nd edition*. 1968, Wiley, New York.
22. Geckeis, H., Lützenkirchen, J., Polly, R., Rabung, T., und Schmidt, M., *Mineral-water interface reactions of actinides*. Chemical Reviews, 2013, **113** (2), 1016-1062.
23. Butt, H. J., Graf, K., und Kappl, M., *Physics and chemistry of interfaces*. 2006, Weinheim, Wiley VCH.
24. Panfili, F., *Etude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par phytostabilisation*, 2004, Université de Provence - Aix-Marseille I, Marseille.
25. Lützenkirchen, J., Boily, J.-F., Lövgren, L., und Sjöberg, S., *Limitations of the potentiometric titration technique in determining the proton active site density of goethite surfaces*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, **66** (19), 3389-3396.
26. Stumm, W. und Morgan, J. J., *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*, Vol. 3rd Edition, 1995, Wiley.
27. Oscarson, D. W., *Surface diffusion; is it an important transport mechanism in compacted clays?* Clays and Clay Minerals, 1994, **42** (5), 534-543.
28. Van Loon, L. und Soler, J., *Diffusion of HTO, ³⁶Cl, ¹²⁵I and ²²Na⁺ in Opalinus Clay: Effect of confining pressure, sample orientation, sample depth and temperature*, PSI Report 04-03. Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz, 2004.
29. Grolimund, D., Wang, H. A. O., Van Loon, L. R., Marone, F., Diaz, N., Kaestner, A., und Jakob, A., *Microscopic chemical imaging: A key to understand ion mobility in tight formations*. The Clay Minerals Society Workshop Lectures Series, 2016, **21**.
30. Van Loon, L. R., Glaus, M. A., und Müller, W., *Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion*. Applied Geochemistry, 2007, **22** (11), 2536-2552.
31. Börner, P. J. B., *Sorption and diffusion of neptunium in Opalinus Clay*, Institut für Kernchemie, 2017, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.

-
32. Altmaier, M., Gaona, X., und Fanghänel, T., *Recent advances in aqueous actinide chemistry and thermodynamics*. Chemical Reviews, 2013, **113** (2), 901-943.
 33. Morss, L. R., Edelstein, N. M., und Fuger, J., *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. 2008, Dordrecht, Springer.
 34. Geckeis, H., Röhlig, K.-J., und Mengel, K., *Endlagerung radioaktiver Abfälle*. Chemie in unserer Zeit, 2012, **46** (5), 282-293.
 35. Berzelius, J. J., in *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, L.R. Morss, N.M. Edelstein, and J. Fuger, 2008, Dordrecht, Springer.
 36. International Atomic Energy Agency (IAEA), *International Atomic Energy Agency - Nuclear Data Services*, 2020.
 37. Buda, R., Banik, N. L., Kratz, J. V., und Trautmann, N., *Studies of the ternary systems humic substances – kaolinite – Pu(III) and Pu(IV)*. Radiochimica Acta, 2008, **96** (9-11), 657-665.
 38. Onosov, V. N., in *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, L.R. Morss, N.M. Edelstein, and J. Fuger, Dordrecht, Springer.
 39. Kinniburgh, D. G. und Cooper, D. M. *PhreePlot Version 1.0: Creating graphical output with PhreeQC*. 2011.
 40. Parkhurst, D. und Appelo, C. *PHREEQC Version 3.4.1 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. 2018.
 41. ThermoChimie Partners, *Thermodynamic database ANDRA/RWM - ThermoChimie database Version 9.b.0*, 2015.
 42. Banik, N. L., Marsac, R., Lützenkirchen, J., Diascorn, A., Bender, K., Marquardt, C. M., und Geckeis, H., *Sorption and redox speciation of plutonium at the illite surface*. Environ. Sci. Technol., 2016, **50** (4), 2092-2098.
 43. Amayri, S., Fröhlich, D. R., Kaplan, U., Trautmann, N., und Reich, T., *Distribution coefficients for the sorption of Th, U, Np, Pu, and Am on Opalinus Clay*. Radiochimica Acta, 2016, **104** (1), 33-40.
 44. Banik, N. L., *Speciation of tetravalent plutonium in contact with humic substances and kaolinite under environmental conditions*, Institut für Kernchemie, 2006, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
 45. Allard, B., Olofsson, U., und Torstenfelt, B., *Environmental actinide chemistry*. Inorganica Chimica Acta, 1984, **94** (4), 205-221.
 46. Sachs, S., Schmeide, K., Reich, T., Brendler, V., Heise, K. H., und Bernhard, G., *EXAFS study on the neptunium(V) complexation by various humic acids under neutral pH conditions*. Radiochimica Acta, 2005, **93** (1), 17-25.
 47. Seibert, A., Mansel, A., Christian, M. M., Keller, H., Jens Volker, K., und Trautmann, N., *Complexation behaviour of neptunium with humic acid*. Radiochimica Acta, 2001, **89** (8), 505-510.
 48. Schmeide, K., Reich, T., Sachs, S., Brendler, V., Heise, K., und Bernhard, G., *Neptunium(IV) complexation by humic substances studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy*. Radiochimica Acta, 2005, **93**, 187-196.

49. Tochiyama, O., Yoshino, H., Kubota, T., Sato, M., Tanaka, K., Niibori, Y., und Mitsugashira, T., *Complex formation of Np(V) with humic acid and polyacrylic acid*. Radiochimica Acta, 2000, **88** (9-11), 547-552.
50. Schmeide, K. und Bernhard, G., *Sorption of Np(V) and Np(IV) onto kaolinite: Effects of pH, ionic strength, carbonate and humic acid*. Applied Geochemistry, 2010, **25**, 1238-1247.
51. Mironenko, M. V., Malikov, D. A., Kulyako, Y. M., und Myasoedov, B. F., *Sorption of Np(V) on kaolinite from solutions of MgCl₂ and CaCl₂*. Radiochemistry, 2006, **48** (1), 62-68.
52. Amayri, S., Jermolajev, A., und Reich, T., *Neptunium(V) sorption on kaolinite*. Radiochimica Acta, 2011, **99**, 349-357.
53. Nagasaki, S., Riddoch, J., Goguen, J., Walker, A., Takumi, S., und Yang, T. T., *Sorption behaviour of Np(IV) on illite, shale and MX-80 in high ionic strength solutions*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, **313** (1), 1-11.
54. Turner, D. R., Pabalan, R. T., und Bertetti, F. P., *Neptunium(V) sorption on montmorillonite: An experimental and surface complexation modeling study*. Clays and Clay Minerals, 1998, **46** (3), 256-269.
55. Bradbury, M. H. und Baeyens, B., *Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, **69** (4), 875-892.
56. Bradbury, M. H. und Baeyens, B., *Modelling sorption data for the actinides Am(III), Np(V) and Pa(V) on montmorillonite*. Radiochimica Acta, 2006, **94** (9-11), 619-625.
57. Fröhlich, D. R., *Sorption of Neptunium on clays and clay minerals – A Review*. Clays and Clay Minerals, 2015, **63** (4), 262-276.
58. Tachi, Y., et al., *Diffusion and sorption of neptunium(V) in compacted montmorillonite: Effects of carbonate and salinity*. Radiochimica Acta, 2010, **98** (9-11), 711-718.
59. Wu, T., Amayri, S., Drebert, J., Van Loon, L. R., und Reich, T., *Neptunium(V) sorption and diffusion in Opalinus Clay*. Environ. Sci. Technol., 2009, **43**, 6567-6571.
60. Reich, T., Amayri, S., Börner, P. J. B., Drebert, J., Fröhlich, D. R., Grolimund, D., und Kaplan, U., *Speciation of neptunium during sorption and diffusion in natural clay*. Journal of Physics / Conference Series, 2016, **712** (1).
61. Van Loon, L. R. und Müller, W., *A modified version of the combined in-diffusion/abrasive peeling technique for measuring diffusion of strongly sorbing radionuclides in argillaceous rocks: A test study on the diffusion of caesium in Opalinus Clay*. Applied Radiation and Isotopes, 2014, **90**, 197-202.
62. Runde, W., *The chemical interactions of actinides in the environment*. Los Alamos Science, 2000, **26**, 392-411.
63. Clark, D. L., *The chemical complexities of Plutonium*. Los Alamos Science, 2000, **26**, 364-381.
64. Nitsche, H., Lee, S. C., und Gatti, R. C., *Determination of plutonium oxidation states at trace levels pertinent to nuclear waste disposal*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1988, **124** (1), 171-185.

-
65. Willberger, C., *Study of complexation and redox reactions using capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS)*, Institut für Kernchemie 2019, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
 66. Leidich, S., *Untersuchung von Komplexbildungs- und Redoxreaktionen von Actiniden mittels der Kopplung aus Kapillarelektrophorese und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (CE-ICP-MS)*, Institut für Kernchemie 2020, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
 67. Bahl, S., et al., *Pu coexists in three oxidation states in a borosilicate glass: Implications for Pu solubility*. Inorg. Chem., 2017, **56** (22), 13982-13990.
 68. Vitova, T., et al., *Exploring the electronic structure and speciation of aqueous and colloidal Pu with high energy resolution XANES and computations*. Chemical Communications, 2018, **54** (91), 12824-12827.
 69. Reich, T., et al., *Application of XAFS spectroscopy to actinide environmental science*. AIP Conf. Proc., 2007, **882**, 179-183.
 70. Marsac, R., Banik, N. I., Lützenkirchen, J., Diascorn, A., Bender, K., Marquardt, C. M., und Geckeis, H., *Sorption and redox speciation of plutonium at the illite surface under highly saline conditions*. J. Colloid Interface Sci, 2017, **485**, 59-64.
 71. Begg, J. D., Zavarin, M., Zhao, P., Tumey, S. J., Powell, B., und Kersting, A. B., *Pu(V) and Pu(IV) sorption to montmorillonite*. Environ Sci Technol, 2013, **47** (10), 5146-5153.
 72. Buda, R. A., *Speciation of Pu(III) in the environmental system humic substances-groundwater-kaolinite*, Institut für Kernchemie 2006, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
 73. Kaplan, D. I., Demirkanli, D. I., Gumapas, L., Powell, B. A., Fjeld, R. A., Molz, F. J., und Serkiz, S. M., *Eleven-Year field study of Pu migration from Pu III, IV, and VI sources*. Environ Sci Technol, 2006, **40** (2), 443-448.
 74. Yamaguchi, T., Nakayama, S., Nagao, S., und Kizaki, M., *Diffusive transport of neptunium and plutonium through compacted sand-bentonite mixtures under anaerobic conditions*. Radiochimica Acta, 2007, **95**, 115-125.
 75. Kaplan, U., *Speziation von Plutonium bei der Sorption und Diffusion in Opalinuston*, Institut für Kernchemie 2013, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
 76. Moll, W. F., *Baseline studies of the clay minerals society source clays: Geological origin*. Clays and Clay Minerals, 2001, **49** (5), 374-380.
 77. Pruet, R. J. und Webb, H. L., *Sampling and analysis of KGa-1B well-crystallized kaolin source clay*. Clays and Clay Minerals, 1993, **41** (4), 514-519.
 78. Křepelová, A., Sachs, S., und Bernhard, G., *Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid*. Radiochimica Acta, 2006, **94** (12), 825-833.
 79. Albinsson, Y., Ekberg, C., Holgersson, S., Jakobsson, A. M., Lendgren, A., und Skarnemark, G., *A method for preparation and purification of ^{234}Th* . Applied Radiation and Isotopes, 2002, **56** (5), 681-684.
 80. Bioanalytical Systems Inc. 2021 [aufgerufen am 21.02.2021], <https://www.basinc.com/products/ec/bulk>.
-

81. Baeyens, B. und Bradbury, M. H., *PSI Bericht Nr. 95-10, A quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Na-montmorillonite. Part II: Sorption measurements*, in *Technical Report 1995*, Paul Scherrer Institut, Villigen.
82. Altmaier, M., Metz, V., Neck, V., Müller, R., und Fanghänel, T., *Solid-liquid equilibria of $Mg(OH)_2(cr)$ and $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O(cr)$ in the system Mg-Na-H-OH-O-Cl- H_2O at 25°C*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67** (19), 3595-3601.
83. Nitsche, H., et al., *Long term plutonium solubility and speciation studies in a synthetic brine*. *Radiochimica Acta*, 1994, **66-67** (s1), 3-8.
84. Agilent Technologies und Heiger, D., *High performance capillary electrophoresis: An introduction*. 2000.
85. Koningsberger, D. C., Mojet, B. L., van Dorssen, G. E., und Ramaker, D. E., *XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis*. *Topics in Catalysis*, 2000, **10** (3), 143-155.
86. Conradson, S. D., Clark, D. L., Neu, M. P., Runde, W. H., und Tait, C. D., *Characterizing the plutonium aquo ions by XAFS spectroscopy*. Los Alamos Science, 2000, **26**, 418-421.
87. Kvashnina, K. O. und Scheinost, A. C., *A Johann-type X-ray emission spectrometer at the Rossendorf beamline*. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2016, **23** (3), 836-841.
88. Vitova, T., et al., *The role of the 5f valence orbitals of early actinides in chemical bonding*. *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 16053.
89. Kvashnina, K. O., et al., *A novel metastable pentavalent plutonium solid phase on the pathway from aqueous plutonium(VI) to PuO_2 nanoparticles*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58** (49), 17558-17562.
90. Vitova, T., et al., *Competitive reaction of neptunium(V) and uranium(VI) in potassium–sodium carbonate-rich aqueous media: Speciation study with a focus on high-resolution X-ray spectroscopy*. *Inorganic Chemistry*, 2020, **59** (1), 8-22.
91. Vitova, T., et al., *Actinide and lanthanide speciation with high-energy resolution X-ray techniques*. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, **430**, 012117.
92. Baeyens, B. und Bradbury, M. H., *A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1997, **27** (3), 199-222.
93. Soltermann, D., Baeyens, B., Bradbury, M. H., und Fernandes, M. M., *Fe(II) uptake on natural montmorillonites. II: Surface complexation modeling*. *Environ Sci Technol*, 2014, **48** (15), 8698-8705.
94. Maxeiner, M., *Development and characterization of an electrochemical cell for sorption experiments*, Institut für Kernchemie 2020, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
95. Willberger, C., Amayri, S., Häußler, V., Scholze, R., und Reich, T., *Investigation of the electrophoretic mobility of the actinides Th, U, Np, Pu, and Am in different oxidation states*. *Analytical Chemistry*, 2019, **91** (18), 11537-11543.
96. Thoenen, T., Hummel, W., Berner, U., und Curti, E., *PSI/Nagra Thermochemical Database Version 12/07 - LAST MOD. 11-JUN-2015*, 2015, Nuclear Energy and Safety Research Department Laboratory for Waste Management (LES): Paul Scherrer Institut, Villigen PSI, Schweiz.

97. Romanchuk, A. Y., et al., *Redox-mediated formation of plutonium oxide nanoparticles*. Dalton Trans, 2018, **47** (32), 11239-11244.
98. Topin, S., Aupiais, J., und Baglan, N., *Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np(V) and Pu(V) using CE-ICP-MS*. Radiochimica Acta, 2010, **98** (2), 71-75.
99. Wunderlich, T., *Anwendung der CE-ICP-MS und RIMS sowie Entwicklung und Anwendung der CE-RIMS auf Umweltproben*, Institut für Kernchemie 2009, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
100. Zhao, P., et al., *Plutonium(IV) and (V) sorption to goethite at sub-femtomolar to micromolar concentrations: Redox transformations and surface precipitation*. Environ Sci Technol, 2016, **50** (13), 6948-6956.
101. Zimina, A., et al., *The CAT-ACT Beamline at ANKA: A new high energy X-ray spectroscopy facility for CAtalysis and ACTinide research*. J. Phys. Conf. Ser., 2016, **712**, 012019.
102. Zimina, A., et al., *CAT-ACT - A new highly versatile X-ray spectroscopy beamline for catalysis and radionuclide science at the KIT synchrotron light facility ANKA*. Rev. Sci. Instrum., 2017, **88** (11), 113113.
103. Institut für Nukleare Entsorgung (INE). *The High Resolution X-ray Spectroscopy Group - Instrumentation*, 2021 [aufgerufen am 07.04.2021], https://www.ine.kit.edu/img/spectrometer_last.png.
104. Solé, V. A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, P., und Susini, J., *A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra*. Spectrochim. Acta Part B 2007, **62**, 63-68.
105. Vitova, T., *Pu M₅-edge HR-XANES reference spectra of Pu(III)_(aq) and Pu(VI)_(aq)*, persönliche Kommunikation 2019.
106. Häußler, V., Amayri, S., Beck, A., Platte, T., Stern, T. A., Vitova, T., und Reich, T., *Uptake of actinides by calcium silicate hydrate (C-S-H) phases*. Applied Geochemistry, 2018, **98**, 426-434.
107. Podkovyrina, Y., Pidchenko, I., Prüßmann, T., Bahl, S., Göttlicher, J., Soldatov, A., und Vitova, T., *Probing covalency in the UO₃ polymorphs by U M₄ edge HR-XANES*. J. Phys.: Conf. Ser., 2016, **712**, 012092.
108. Rothe, J., et al., *The INE-Beamline for actinide science at ANKA*. Review of Scientific Instruments, 2012, **83** (4), 043105.
109. Ravel, B. und Newville, M., *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. J. Synchrotron Radiat., 2005, **12**, 537-541.
110. Meyer, C.-C. B., *Rückhaltung von Plutonium an Zementalterationsphasen - Einfluss von Gluconat auf das Sorptionsverhalten von Plutonium im Zementssystem*, Institut für Kernchemie 2018, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
111. Fröhlich, D., *Speziation von Neptunium bei der Migration in Tongestein*, Institut für Kernchemie 2011, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.
112. Van Loon, L. R. und Soler, J. M., *Diffusion of HTO, ³⁶Cl, ¹²⁵I and ²²Na⁺ in Opalinus Clay: Effect of confining pressure, sample orientation, sample depth and temperature, NTB 03-07*. Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland, 2003.

113. Van Loon, L. R. und Eikenberg, J., *A high-resolution abrasive method for determining diffusion profiles of sorbing radionuclides in dense argillaceous rocks*. Applied Radiation and Isotopes, 2005, **63** (1), 11-21.
114. Tits, J., Jakob, A., Wieland, E., und Spieler, P., *Diffusion of tritiated water and $^{22}\text{Na}^+$ through non-degraded hardened cement pastes*. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, **61** (1), 45-62.
115. Van Loon, L. R., Soler, J. M., und Bradbury, M. H., *Diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{125}\text{I}^-$ in Opalinus Clay samples from Mont Terri*. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, **61** (1-4), 73-83.
116. Riordan, E., Minogue, N., Healy, D., O'Driscoll, P., und Sodeau, J. R., *Spectroscopic and optimization modeling study of nitrous acid in aqueous solution*. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, **109** (5), 779-786.
117. Van Loon, L. R. und Jakob, A., *Evidence for a second transport porosity for the diffusion of tritiated water (HTO) in a sedimentary rock (Opalinus Clay - OPA): Application of through- and out-diffusion techniques*. Transport in Porous Media, 2005, **61** (2), 193-214.
118. Tertre, E., Savoye, S., Hubert, F., Prêt, D., Dabat, T., und Ferrage, E., *Diffusion of water through the dual-porosity swelling clay mineral vermiculite*. Environ Sci Technol, 2018, **52** (4), 1899-1907.
119. Yaroshchuk, A. E. und Van Loon, L. R., *Improved interpretation of in-diffusion measurements with confined swelling clays*. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, **97** (1), 67-74.
120. Vitova, T., *Probenhalter für die Messung von Feststoffproben an der CAT-ACT-Beamline*, persönliche Kommunikation 2017.

10 Anhang

10.1 Abbildungen

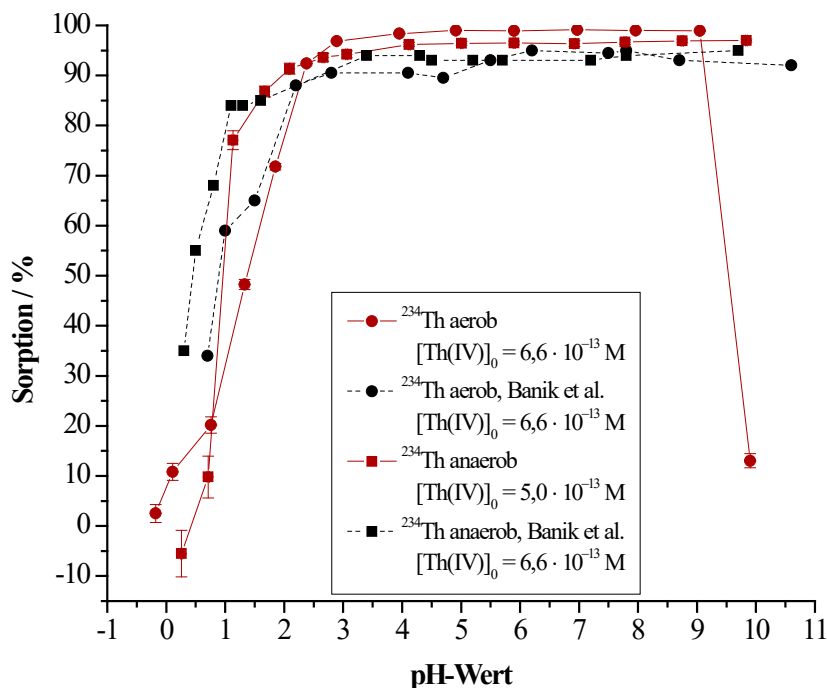


Abbildung 111 – Vergleich der Sorption von $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ an Kaolinit in $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ($\text{S/L} = 4 \text{ g/L}$) in Abhängigkeit vom pH-Wert unter aeroben Bedingungen (Kreis) und anaeroben Bedingungen (Viereck). Gezeigter Verlauf von Daten dieser Arbeit (rot) und Literaturdaten (schwarz, [9, 44]).

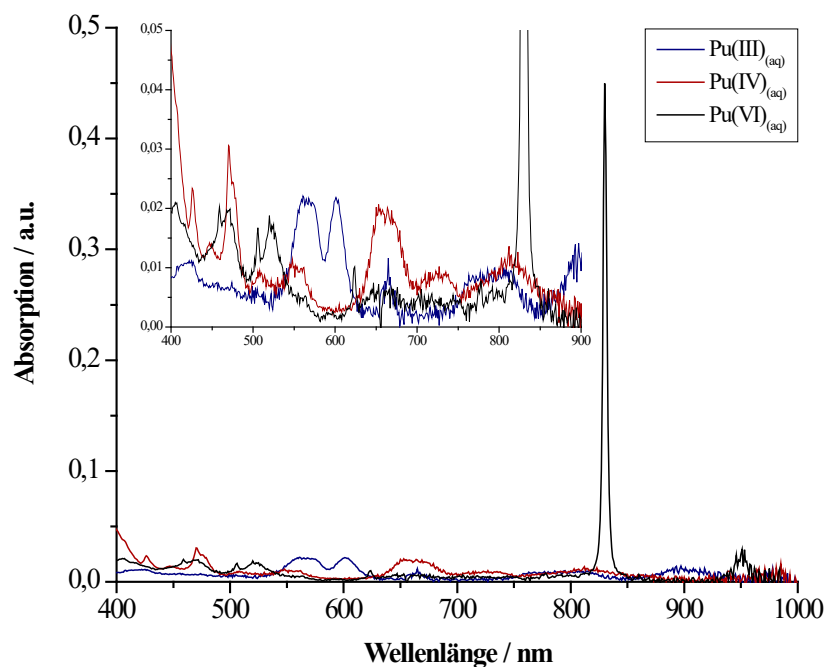


Abbildung 112 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 2 in 1 M HClO_4 vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu}(\text{VI})_{(\text{aq})}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $\text{Pu}(\text{III})_{(\text{aq})}$) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $\text{Pu}(\text{IV})_{(\text{aq})}$).

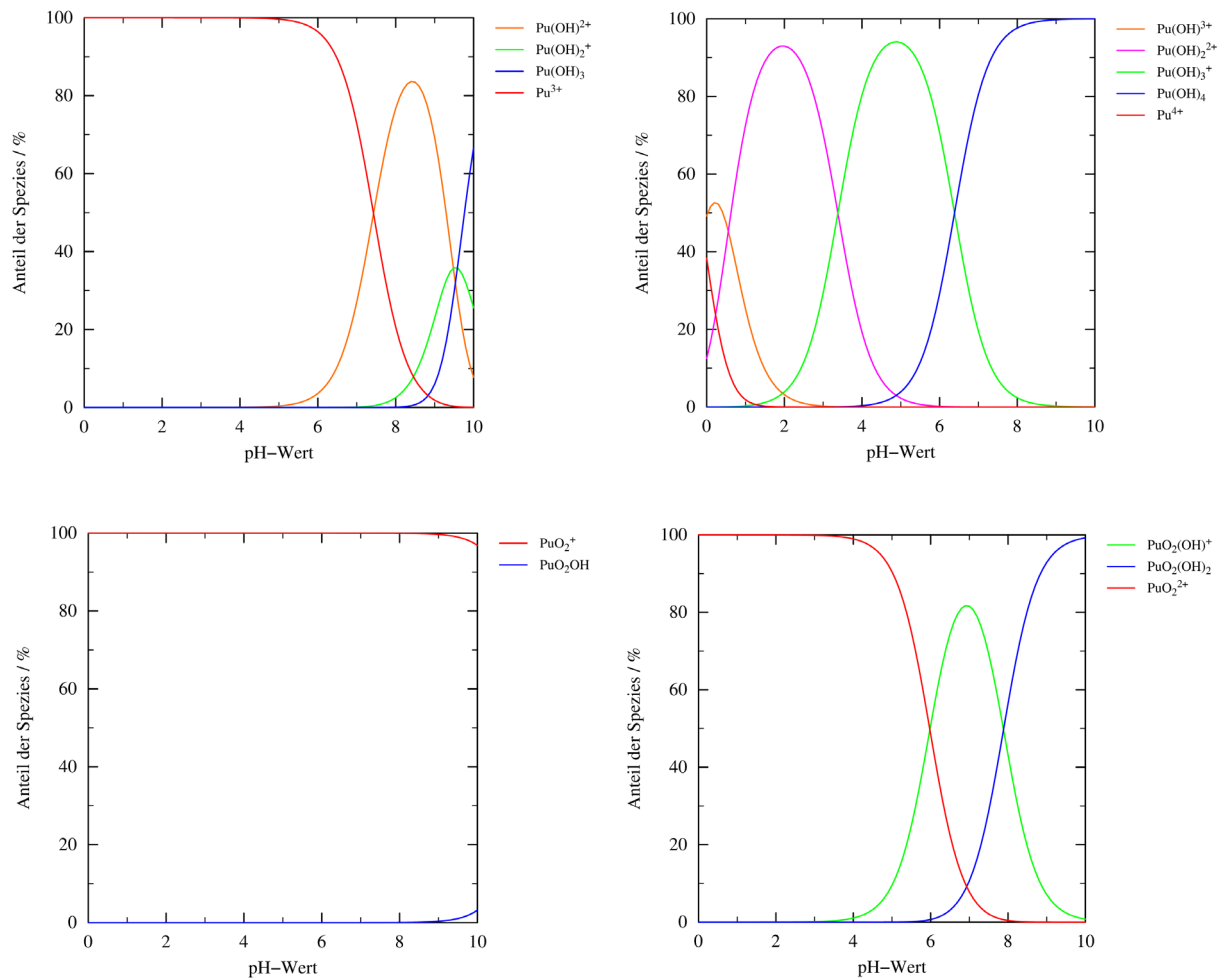


Abbildung 113 – Speziation der einzelnen Pu-Oxidationsstufen ($[\text{Pu}] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Werts unter anaeroben Bedingungen berechnet mit PhreePlot [39-41].
 $\text{Pu}(\text{III})_{(\text{aq})}$ links oben, $\text{Pu}(\text{IV})_{(\text{aq})}$ rechts oben, $\text{Pu}(\text{V})_{(\text{aq})}$ links unten und $\text{Pu}(\text{VI})_{(\text{aq})}$ rechts unten.

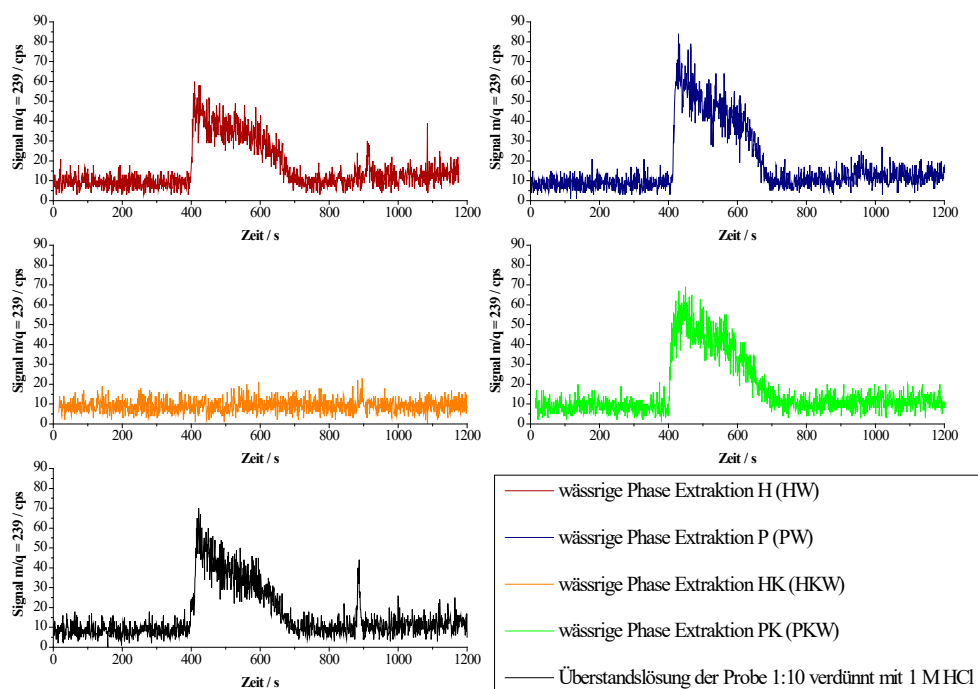


Abbildung 114 – Elektroferrogramme der wässrigen Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion von Probe 2 des Experiments zur Bestimmung der ^{239}Pu -Oxidationsstufe in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in $0,1\text{ M NaClO}_4$ ($S/L = 4\text{ g/L}$) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.

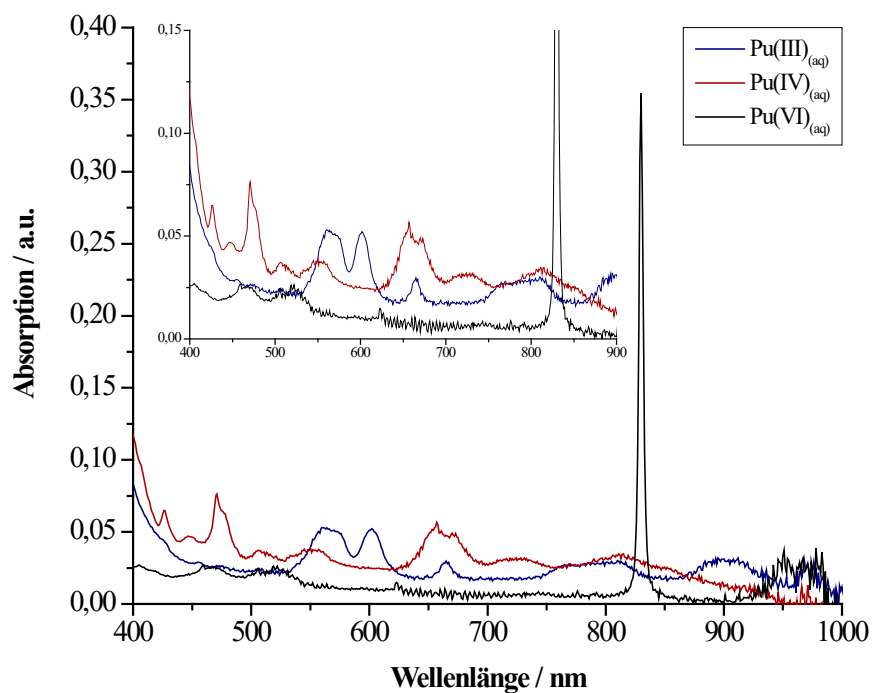


Abbildung 115 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 3 in 1 M HClO_4 vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$).

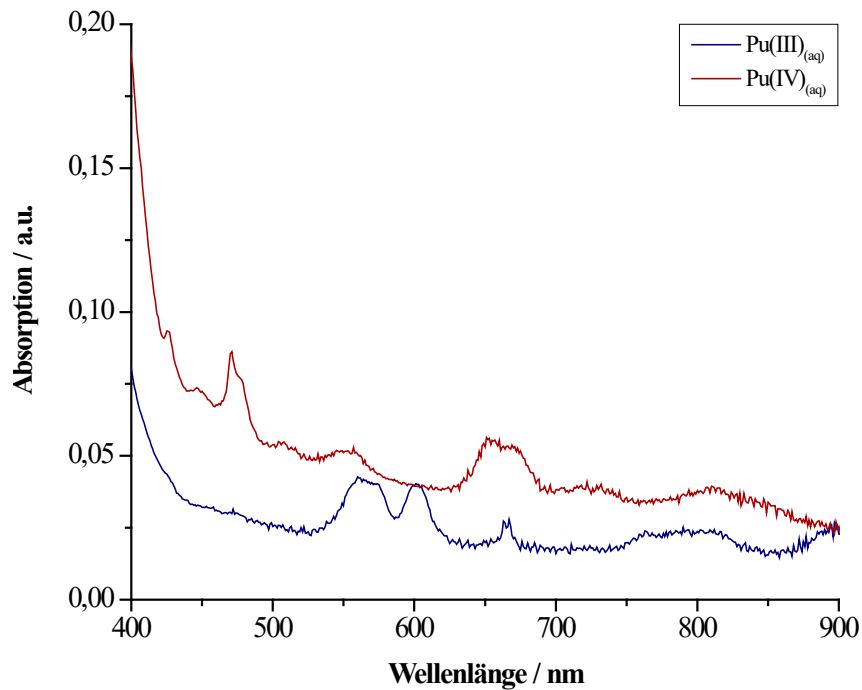


Abbildung 116 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 4 in 1 M HClO_4 vor der Elektrolyse (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) und nach der Elektrolyse (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$).

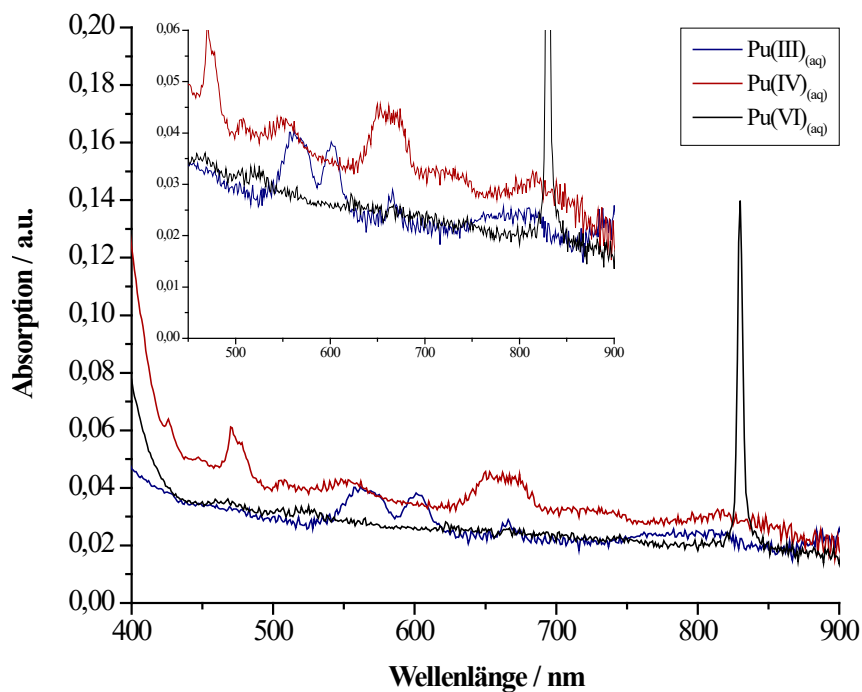


Abbildung 117 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 5 in 1 M HClO_4 vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$).

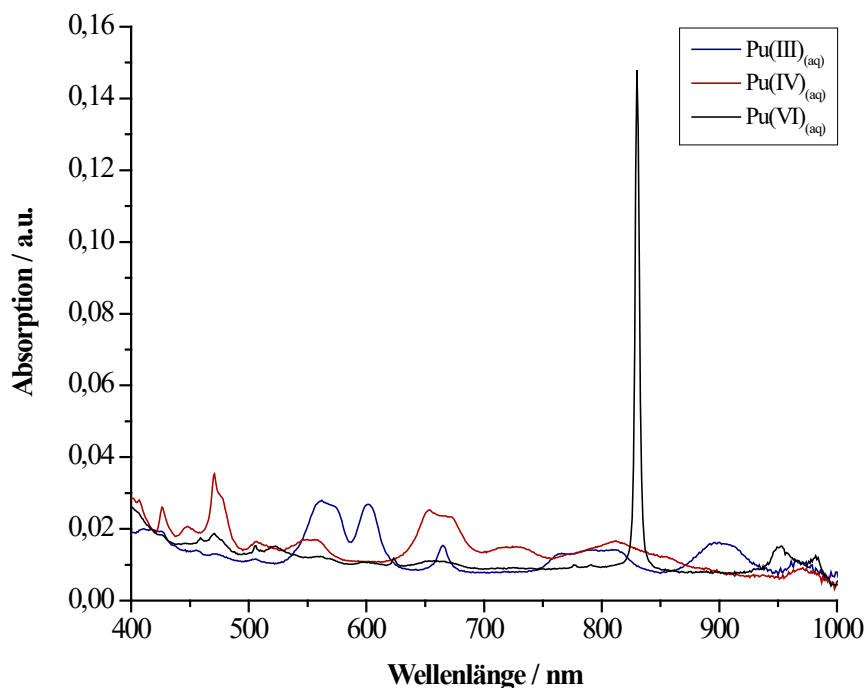


Abbildung 118 – UV-Vis-Spektren der ^{239}Pu -Stammlösung 6 in 1 M HClO_4 vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $\text{Pu(III)}_{(\text{aq})}$) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $\text{Pu(IV)}_{(\text{aq})}$).

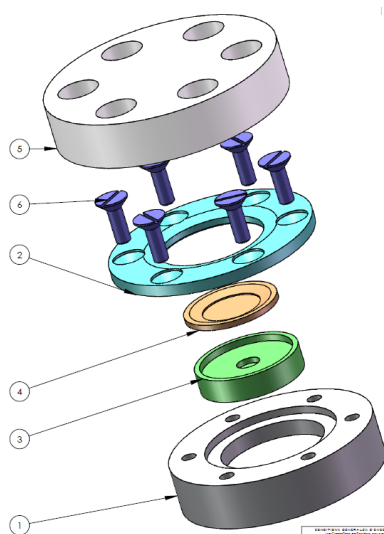


Abbildung 119 – Sprengzeichnung des Probenhalters für die Messung von Feststoffproben an der CAT-ACT-Beamline – 1) Unterteil äußeres Kompartiment (Aluminium), 2) Oberteil äußeres Kompartiment (Aluminium) mit Kaptonfolie an der Unterseite (Dicke: $12,5\ \mu\text{m}$, Advent Research Materials Ltd, Oxford, England), 3) Probenteller inneres Kompartiment (Aluminium), 4) Metallring inneres Kompartiment (Aluminium) mit Kaptonfolie an der Unterseite (Dicke: $8\ \mu\text{m}$, Advent Research Materials Ltd, Oxford, England), 5) Plexiglasdeckel zur besseren Handhabung beim Verschrauben, 6) Senkkopfschrauben mit Feingewinde (Edelstahl, Gewindedurchmesser $2,5\ \text{mm}$) [120].

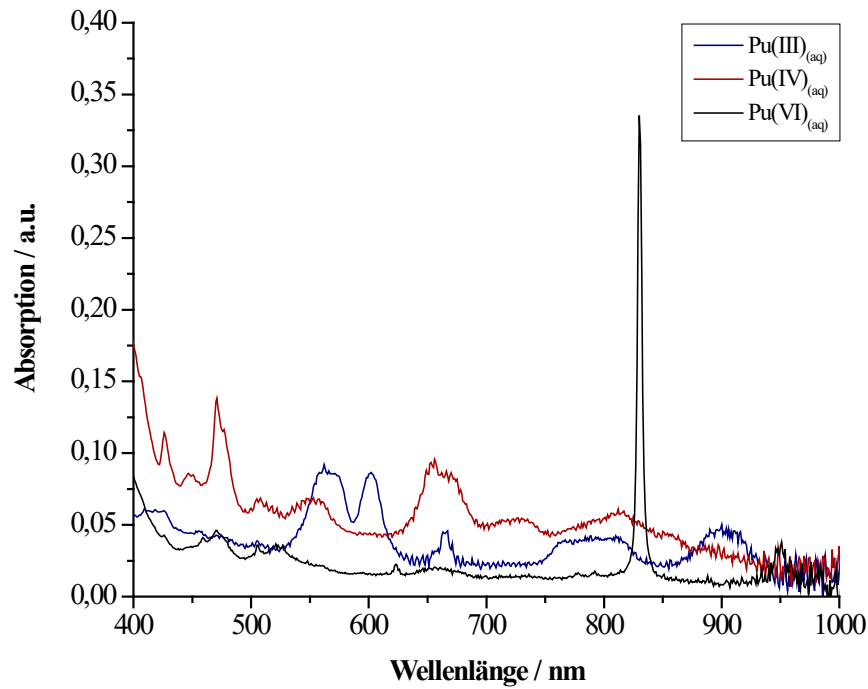


Abbildung 120 – UV-Vis-Spektren der Stammlösungen für die Feststoffproben der Messzeiten 2019 in 1 M HClO₄ vor der Elektrolyse (schwarz/ $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$), nach dem ersten Elektrolyseschritt (blau/ $^{239}\text{Pu(III)}$ -Stammlösung 1) und nach dem zweiten Elektrolyseschritt (rot/ $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Stammlösung 7).

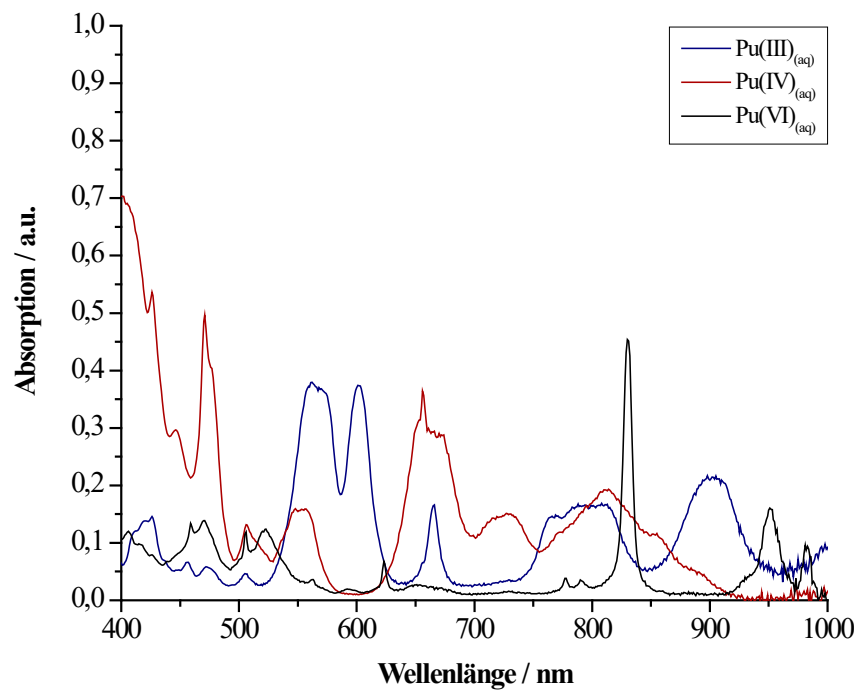


Abbildung 121 – UV-Vis-Spektren der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Lösung 1 (blau), der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Lösung 1 (rot) und der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 (schwarz) jeweils in 1 M HClO₄.

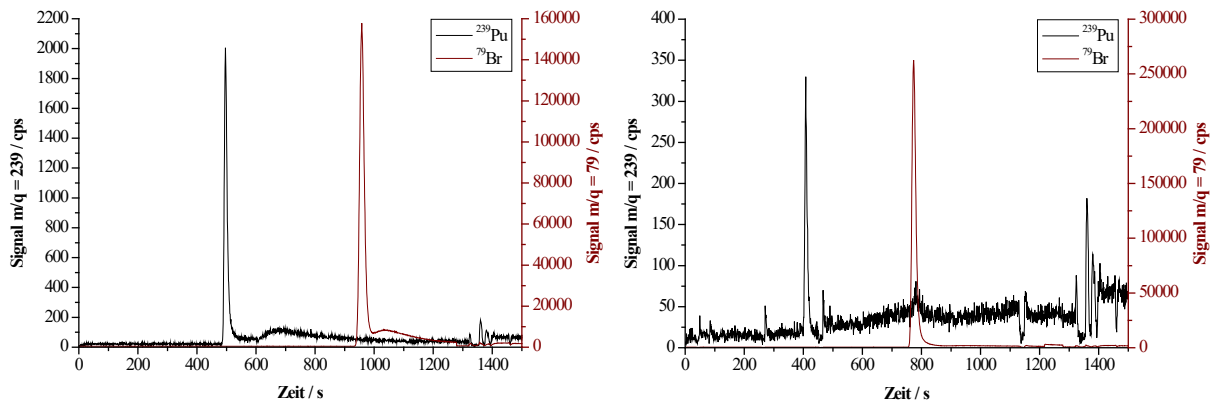


Abbildung 122 – Elektroferrogramme der Verdünnung der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Lösung 1 bei pH 1 (links) und pH 4 (rechts) jeweils von ^{239}Pu (schwarz) und ^{79}Br (rot).

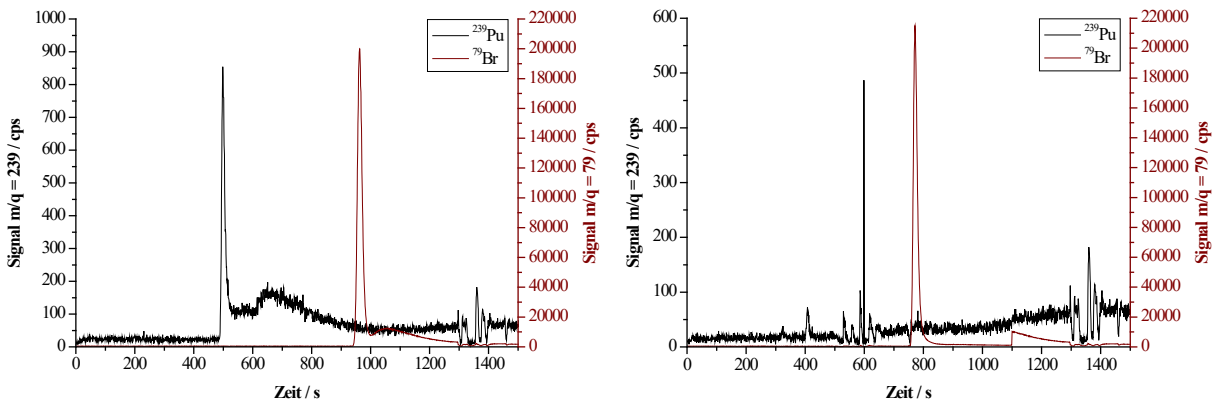


Abbildung 123 – Elektroferrogramme der Verdünnung der $^{239}\text{Pu(IV)}$ -Lösung 1 bei pH 1 (links) und pH 4 (rechts) jeweils von ^{239}Pu (schwarz) und ^{79}Br (rot).

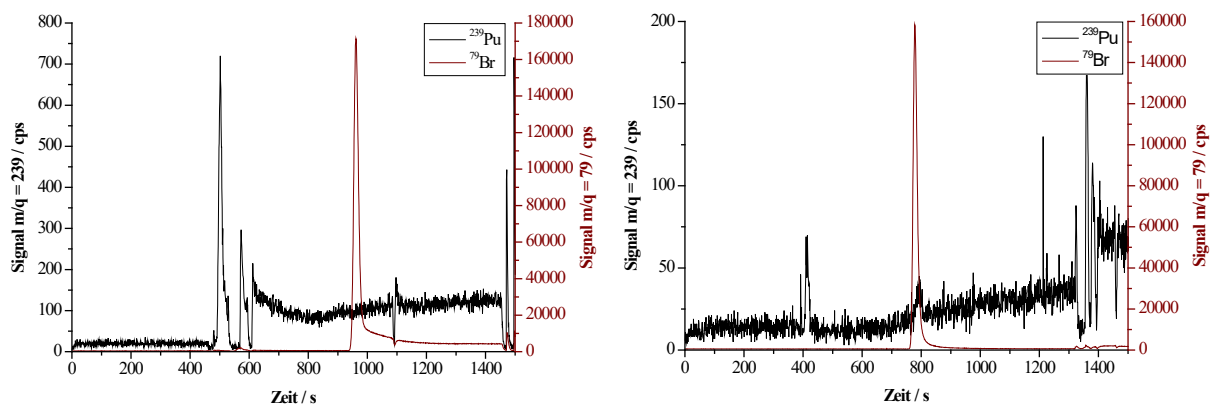


Abbildung 124 – Elektroferrogramme der Verdünnung der $^{239}\text{Pu(VI)}$ -Lösung 1 bei pH 1 (links) und pH 4 (rechts) jeweils von ^{239}Pu (schwarz) und ^{79}Br (rot).

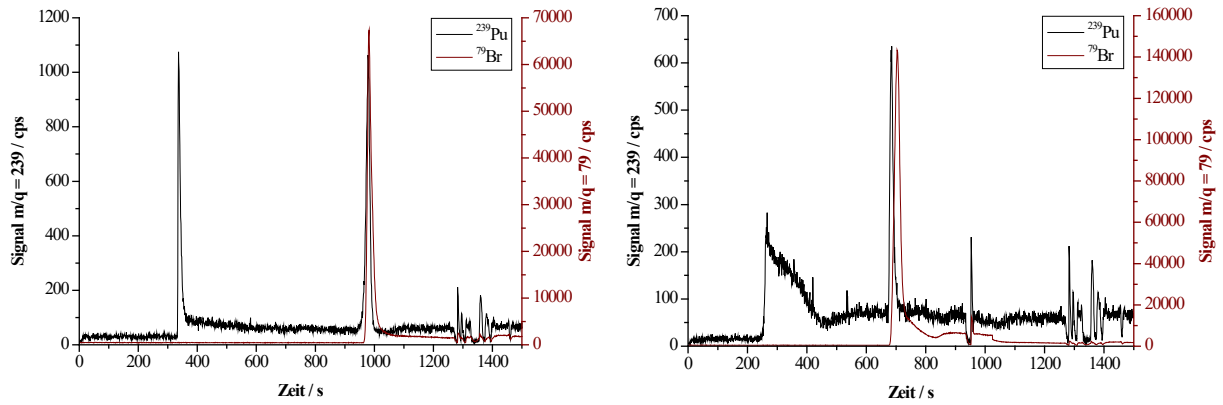


Abbildung 125 – Elektroferrogramme der Verdünnung der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Lösung 1 mit Zusatz von 30 mg $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ bei pH 1 (links) und pH 4 (rechts) jeweils von ^{239}Pu (schwarz) und ^{79}Br (rot).

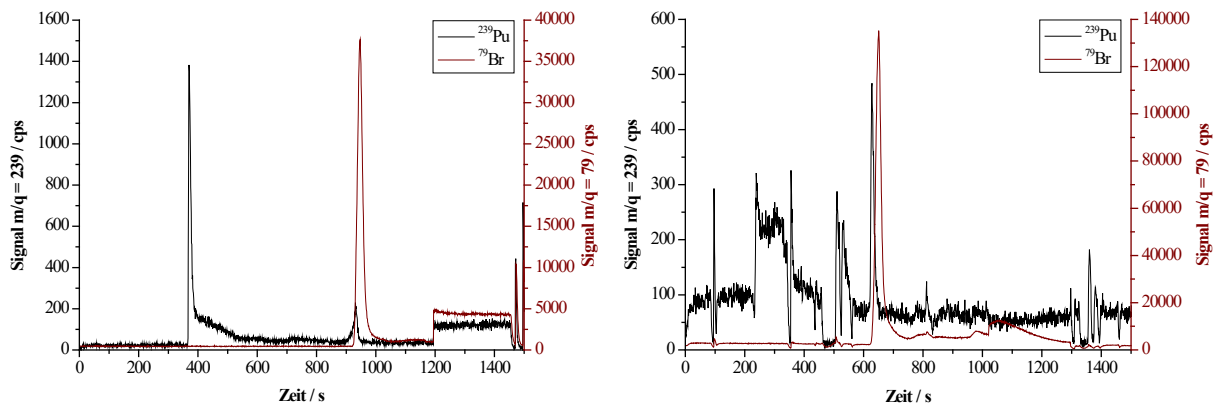


Abbildung 126 – Elektroferrogramme der Verdünnung der $^{239}\text{Pu(III)}$ -Lösung 1 mit Zusatz von 2 mg $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ bei pH 1 (links) und pH 4 (rechts) jeweils von ^{239}Pu (schwarz) und ^{79}Br (rot).

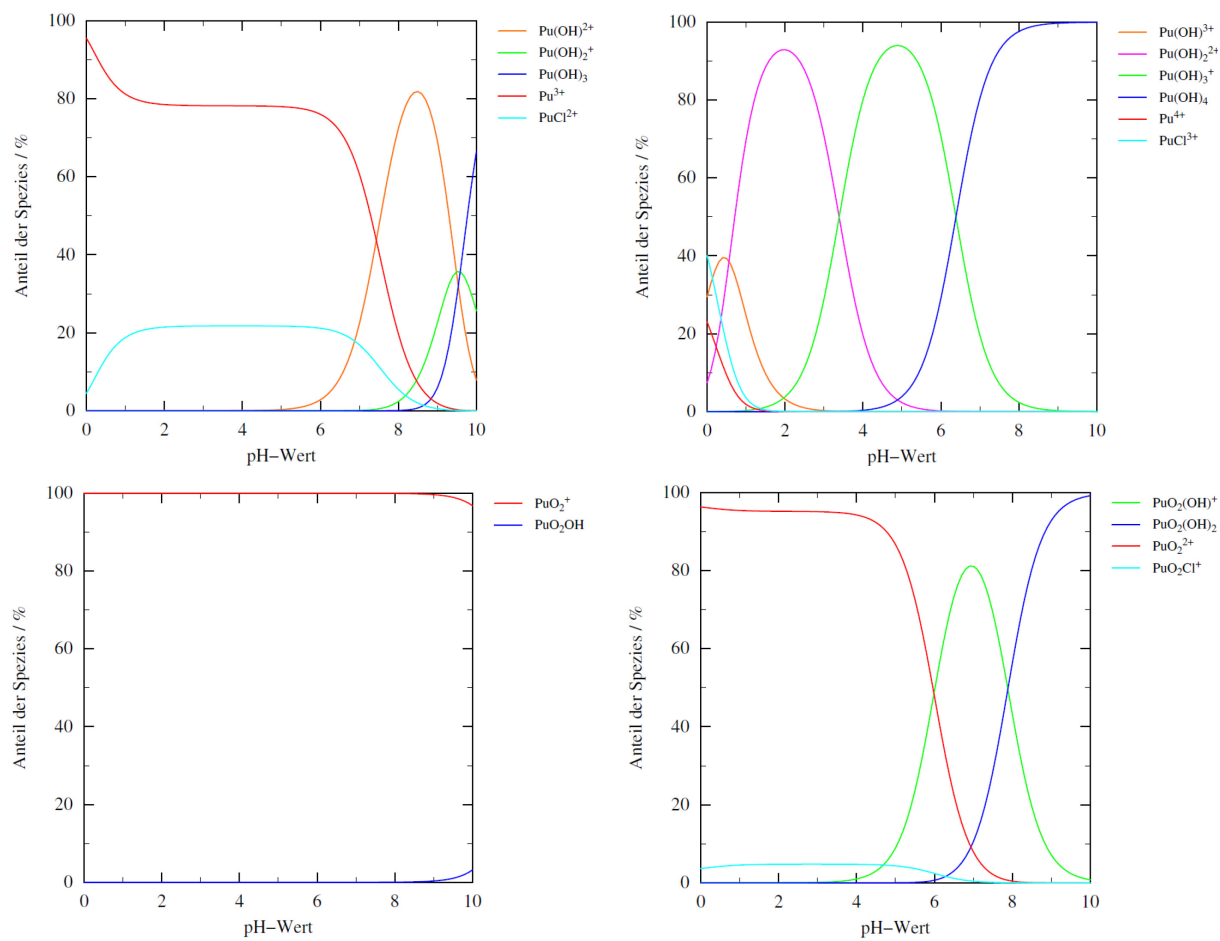


Abbildung 127 – Speziation der einzelnen Pu-Oxidationsstufen ($[\text{Pu}] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in 0,14 M HCl in Abhängigkeit des pH-Werts unter anaeroben Bedingungen berechnet mit PhreePlot [39-41, 96].
 $\text{Pu}(\text{III})_{(\text{aq})}$ links oben, $\text{Pu}(\text{IV})_{(\text{aq})}$ rechts oben, $\text{Pu}(\text{V})_{(\text{aq})}$ links unten und $\text{Pu}(\text{VI})_{(\text{aq})}$ rechts unten.

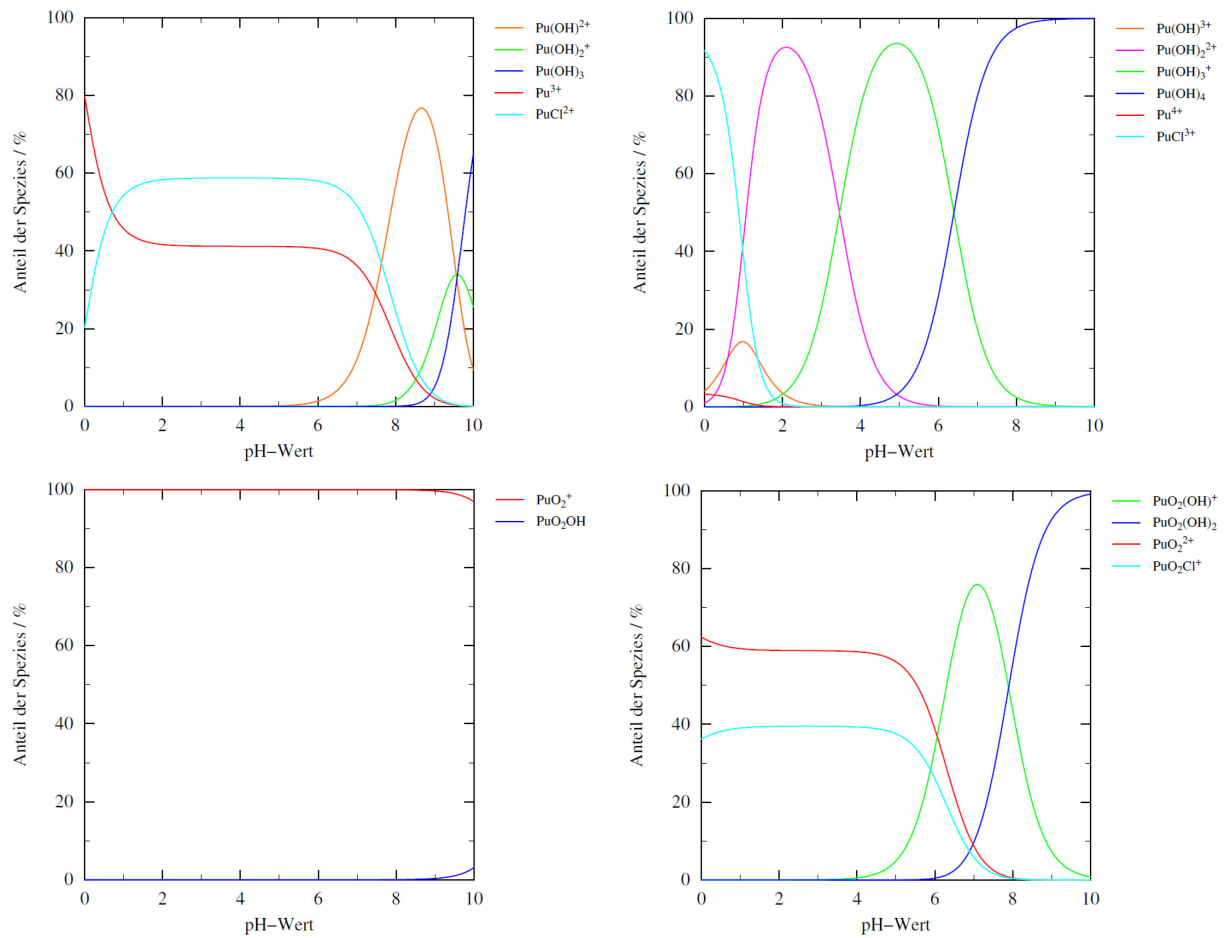


Abbildung 128 – Speziation der einzelnen Pu-Oxidationsstufen ($[\text{Pu}] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in 2,16 M HCl in Abhängigkeit des pH-Werts unter anaeroben Bedingungen berechnet mit PhreePlot [39-41, 96].
 Pu(III)_(aq) links oben, Pu(IV)_(aq) rechts oben, Pu(V)_(aq) links unten und Pu(VI)_(aq) rechts unten.

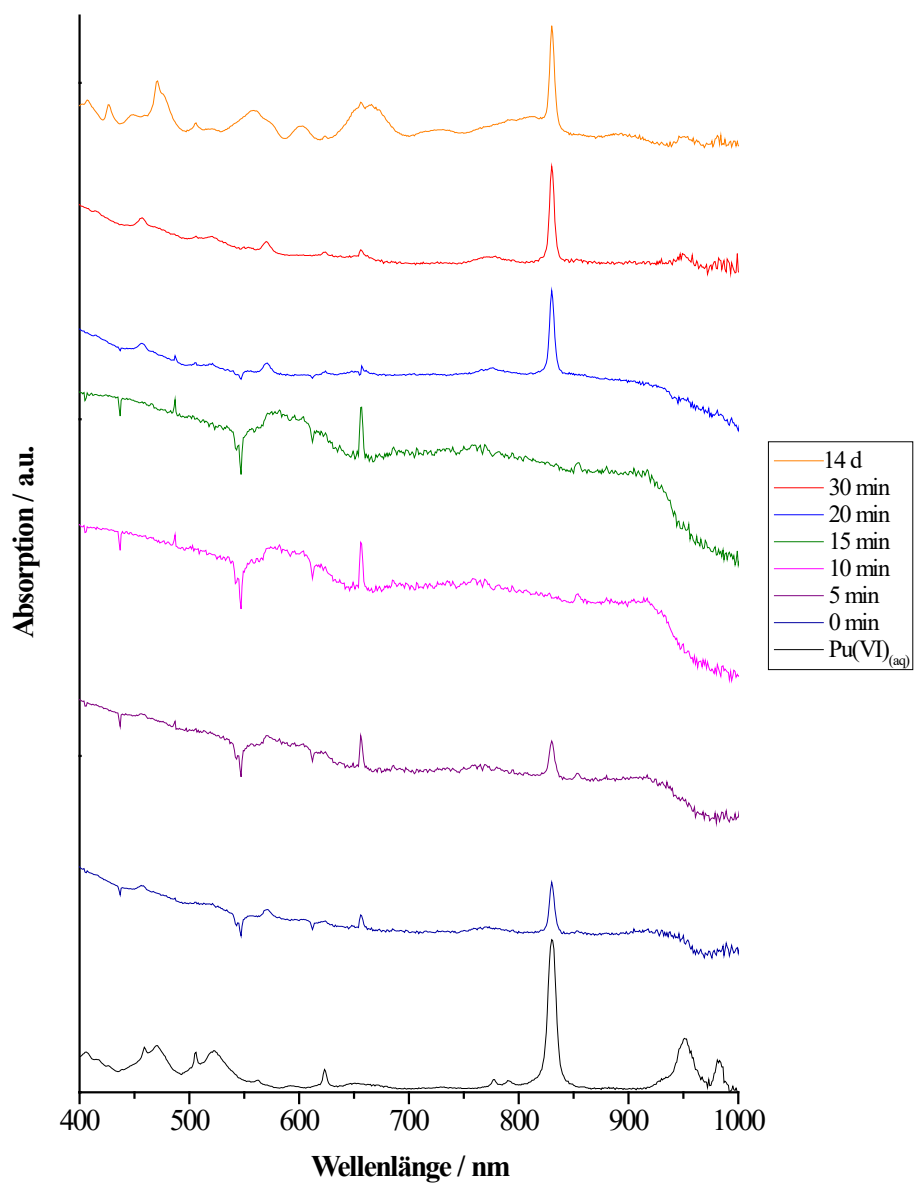


Abbildung 129 – UV-Vis-Spektren des ersten Versuchs zur Herstellung von Pu(V)_(aq) durch die Reduktion von Pu(VI)_(aq) mittels H₂O₂.

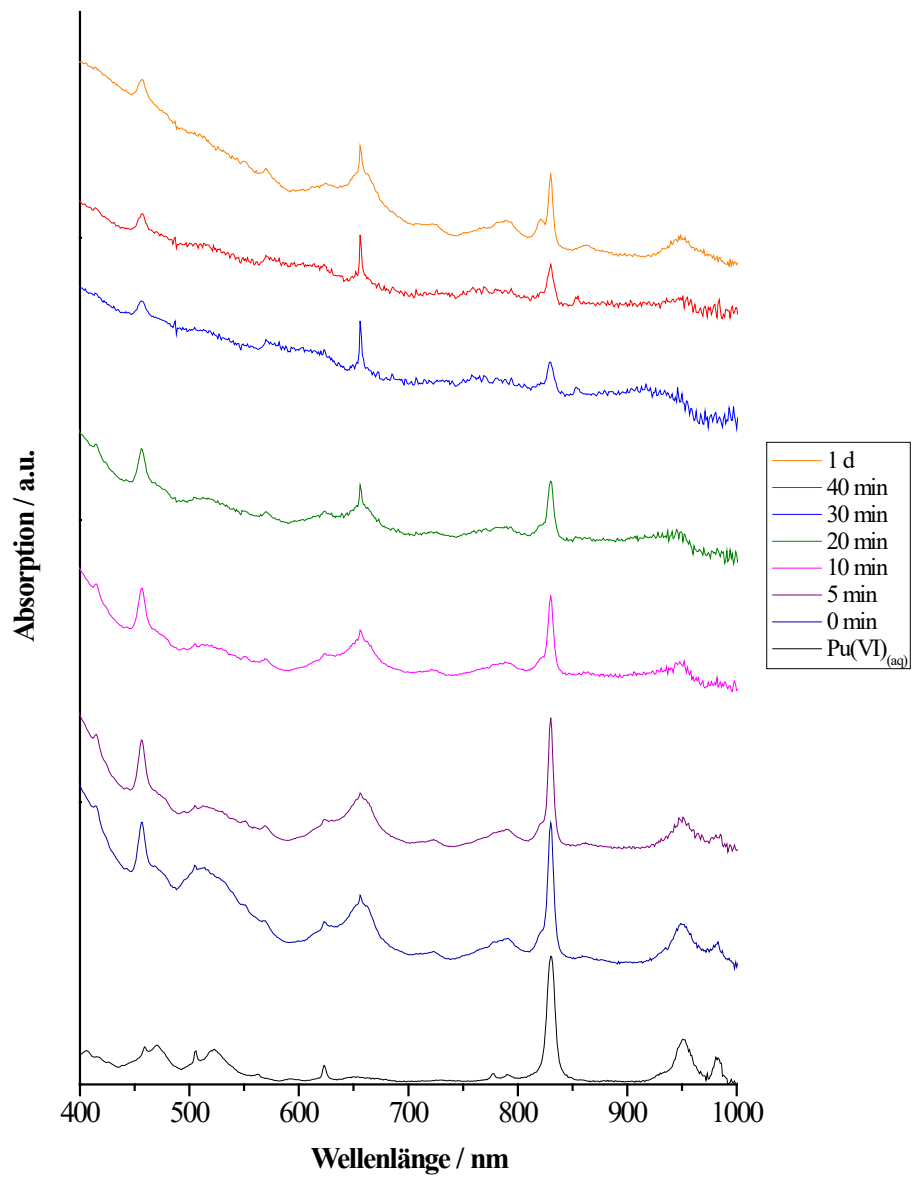


Abbildung 130 – UV-Vis-Spektren des zweiten Versuchs zur Herstellung von Pu(V)_(aq) durch die Reduktion von Pu(VI)_(aq) mittels H₂O₂.

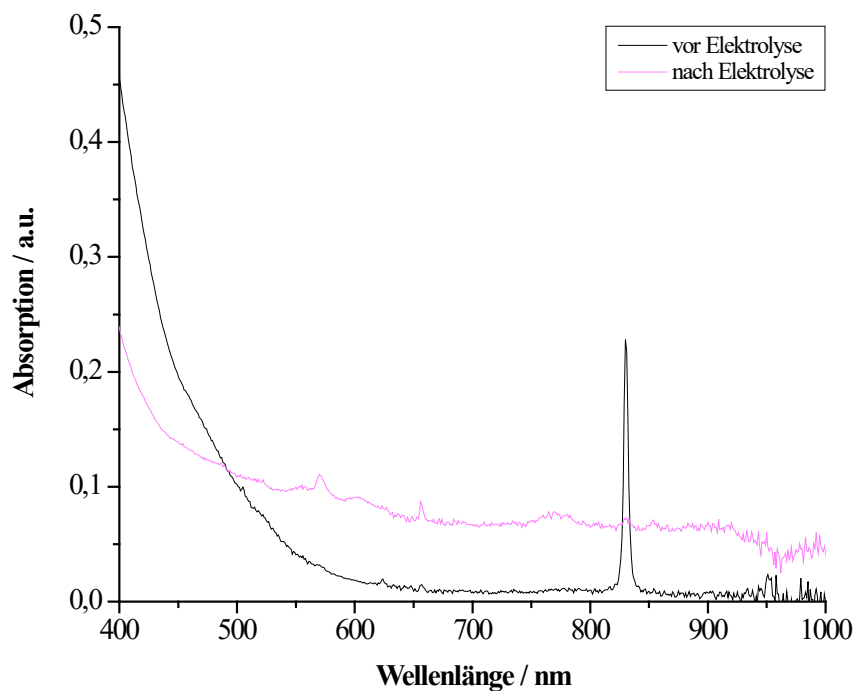


Abbildung 131 – UV-Vis-Spektren des Versuchs zur Herstellung von $\text{Pu(V)}_{(\text{aq})}$ auf elektrochemischem Weg ausgehend von $\text{Pu(VI)}_{(\text{aq})}$.

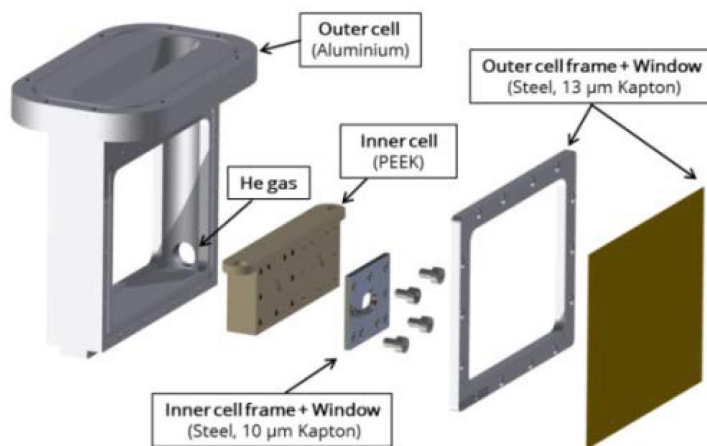


Abbildung 132 – Sprengzeichnung der Inertgaszelle für die Messung von Flüssigproben an der CAT-ACT-Beamline [68].

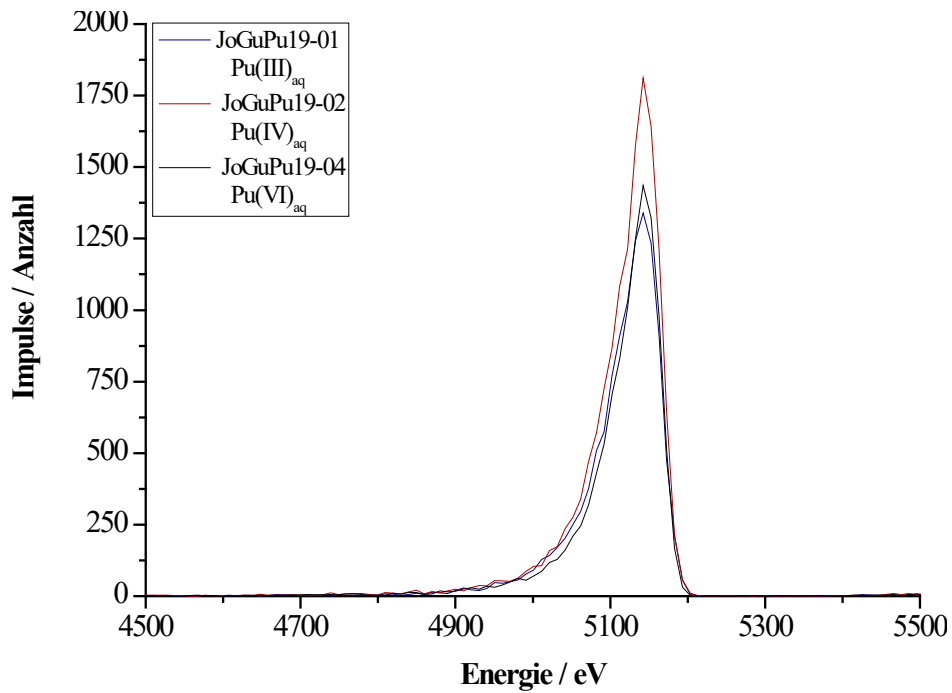


Abbildung 133 – α -Spektren der Proben JoGuPu19-01, -02 und -04.

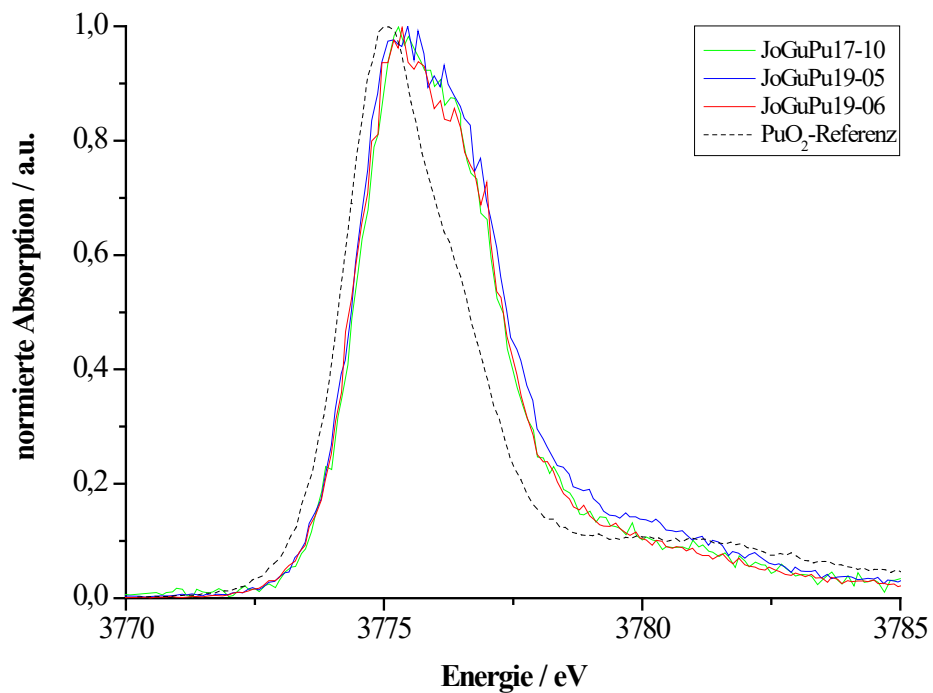


Abbildung 134 – Pu M_5 -Kanten HR-XANES-Spektren der Feststoffproben JoGuPu17-10 (grün), JoGuPu19-05 (blau) und JoGuPu19-06 (rot) sowie der PuO₂-Referenz (schwarz).

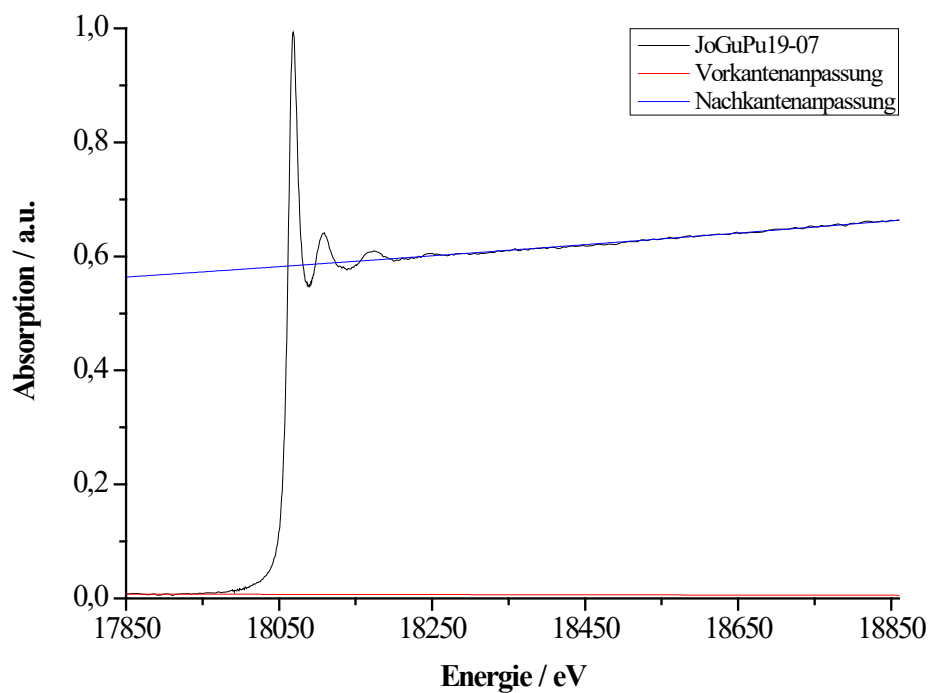


Abbildung 135 – Pu L₃-Kanten EXAFS-Spektrum der Probe JoGuPu19-07 sowie die zur Untergrundsubtraktion gewählten Funktionen im Vorkantenbereich (rot) und Nachkantenbereich (blau).

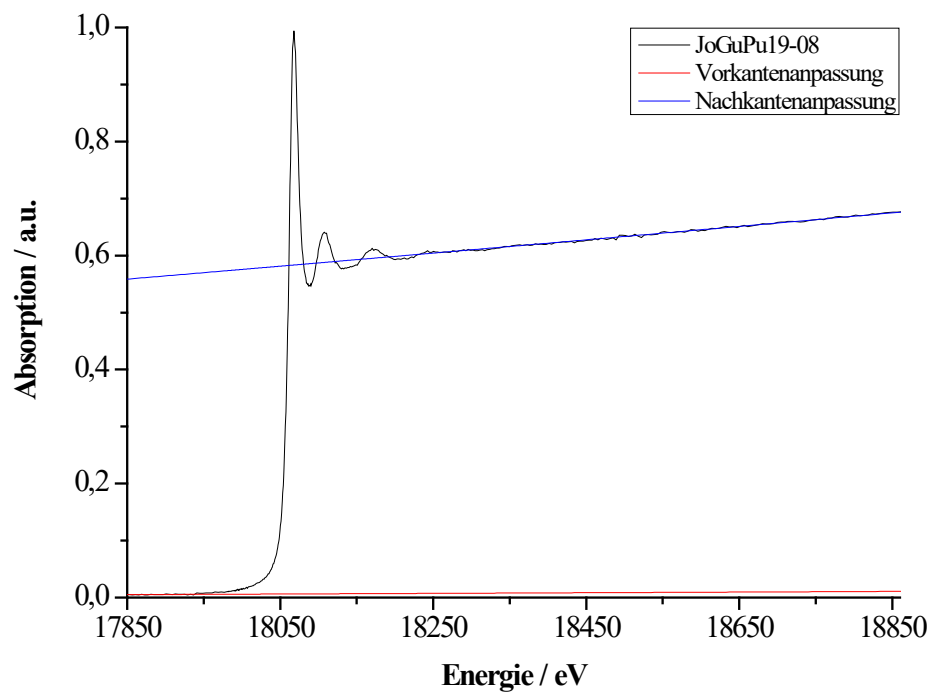


Abbildung 136 – Pu L₃-Kanten EXAFS-Spektrum der Probe JoGuPu19-08 sowie die zur Untergrundsubtraktion gewählten Funktionen im Vorkantenbereich (rot) und Nachkantenbereich (blau).

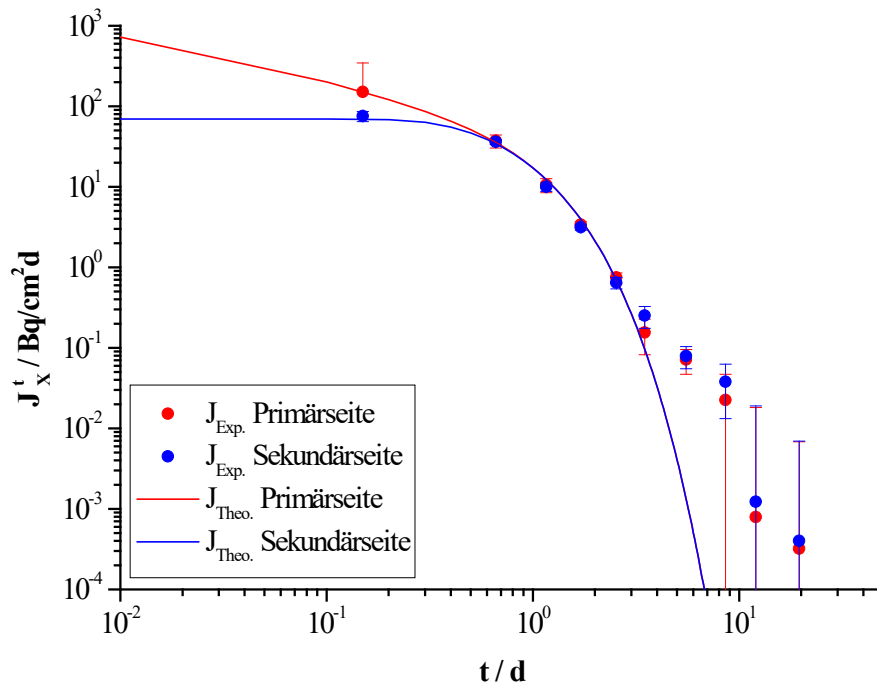


Abbildung 137 – Experimenteller sowie anhand der Diffusionsparameter der HTO-Ausdiffusion berechneter theoretischer Verlauf des Flusses mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.

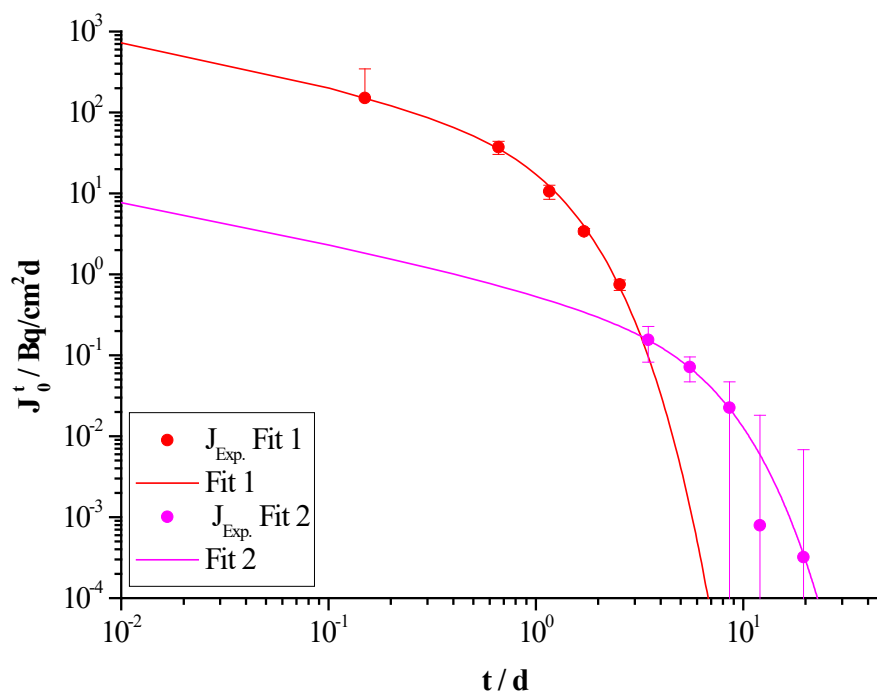


Abbildung 138 – Experimenteller Verlauf des Flusses der Primärseite mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle sowie die ermittelten theoretischen Verläufe für die Anpassung der Fitparameter mit zwei Porositäten.

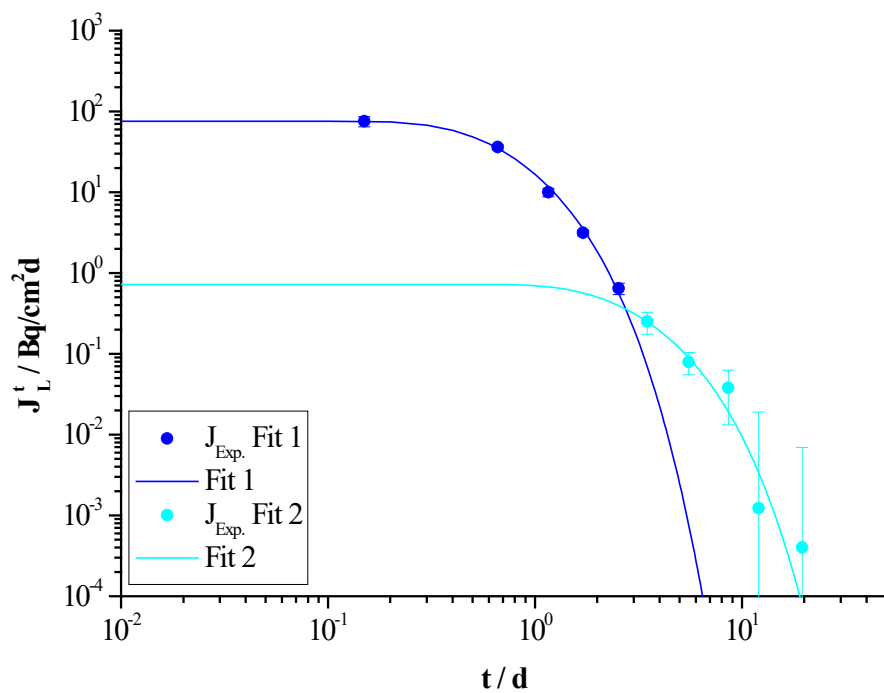


Abbildung 139 – Experimenteller Verlauf des Flusses der Sekundärseite mit dem zeitlichen Fortgang des Experiments für die HTO-Ausdiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle sowie die ermittelten theoretischen Verläufe für die Anpassung der Fitparameter mit zwei Porositäten.

10.2 Tabellen

Tabelle 105 – Einwaage des Kaolinitis, pH_{soll} -Werte, Volumen der Pufferzugabe und der Zugabe an $NaHCO_3$ sowie Gesamtvolumen der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}Th(IV)$ an Kaolinit in 0,1 M $NaClO_4$ (S/L = 4 g/L) unter aeroben Bedingungen.

Probe	pH_{soll}	$m_{Kaolinit}$ / mg	$\Delta m_{Kaolinit}$ / mg	V_{Puffer} / μL	V_{NaHCO_3} / μL	m_{NaHCO_3} / mg	V_{ges} / mL	ΔV_{ges} / mL
1	0,0	32,0	0,1	-	-	-	8,4	0,2
2	0,5	31,9	0,1	-	-	-	8,0	0,2
3	1,0	32,2	0,1	-	-	-	8,0	0,2
4	1,5	31,9	0,1	-	-	-	8,0	0,2
5	2,0	32,1	0,1	-	-	-	8,0	0,2
6	2,5	32,0	0,1	-	-	-	8,0	0,2
7	3,0	32,0	0,1	-	-	-	8,0	0,2
8	4,0	31,9	0,1	-	-	-	8,0	0,2
9	5,0	32,0	0,1	80,0 (0,1 M AA)	-	-	8,0	0,2
10	6,0	32,1	0,1	80,0 (0,1 M MES)	-	-	8,0	0,2
11	7,0	32,0	0,1	80,0 (0,1 M MOPS)	2 · 7,2 (0,1 M)*	-	8,0	0,2
12	8,0	32,1	0,1	80,0 (0,1 M TRIS)	2 · 6,3 (1,0 M)*	-	8,0	0,2
13	9,0	32,0	0,1	80,0 (0,1 M CHES)	2 · 71,0 (1,0 M)*	-	8,0	0,2
14	10,0	32,2	0,1	80,0 (0,1 M CHES)	-	121,5	8,0	0,2
15 (Blindprobe)	< 1,0	-	-	-	-	-	8,0	0,2

* Das Volumen wurde zweimal zugegeben. Die Zugabe erfolgte zur Ausgangslösung, vor der Zugabe der $^{234}Th(IV)$ -Stammlösung 1 und nach der Einstellung des pH-Werts, nach der Zugabe der Aktivität.

Tabelle 106 – Mittels γ -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit des ^{234}Th -Signals bei 63,29 keV und die jeweiligen Fehler sowie anhand von Gleichung (13) und (14) berechnete Aktivität der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 1 und der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 ($S/L = 4 \text{ g/L}$) unter aeroben Bedingungen.

Probe	S_{Peak}	ΔS_{Peak}	$n_{\%} / \%$	$\Delta n_{\%} / \%$	ϵ_{γ}	$\Delta \epsilon_{\gamma}$	T_I / s	A_{γ} / Bq	$\Delta A_{\gamma} / \text{Bq}$
$^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 1	156200,0	433,7	0,045	0,010	0,1105	0,0028	1800,0	17451,54	48,45
1	6989,0	92,6	0,045	0,010	0,1105	0,0028	7200,0	195,21	2,58
2	6393,0	88,1	0,045	0,010	0,1105	0,0028	7200,0	178,57	2,46
3	6519,0	89,2	0,045	0,010	0,1105	0,0028	7053,2	185,87	2,55
4	5710,0	83,7	0,045	0,010	0,1105	0,0028	11081,8	103,62	1,52
5	3129,0	62,2	0,045	0,010	0,1105	0,0028	11138,2	56,50	1,12
6	1048,0	38,4	0,045	0,010	0,1105	0,0028	13837,3	15,23	0,56
7	449,5	27,2	0,045	0,010	0,1105	0,0028	14400,0	6,28	0,38
8	232,9	22,6	0,045	0,010	0,1105	0,0028	14400,0	3,25	0,32
9	143,9	19,0	0,045	0,010	0,1105	0,0028	14400,0	2,01	0,27
10	224,4	23,0	0,045	0,010	0,1105	0,0028	21600,0	2,09	0,21
11	318,0	30,3	0,045	0,010	0,1105	0,0028	36000,0	1,78	0,17
12	142,5	18,8	0,045	0,010	0,1105	0,0028	14400,0	1,99	0,26
13	154,3	19,6	0,045	0,010	0,1105	0,0028	14400,0	2,15	0,27
14	12470,0	122,7	0,045	0,010	0,1105	0,0028	14400,0	174,15	1,71
15 (Blindprobe)	7168,0	93,3	0,045	0,010	0,1105	0,0028	7200,0	200,21	2,60

Tabelle 107 – Einwaage des Kaolinitis, pH_{soll} -Werte, Volumen der Pufferzugabe sowie Gesamtvolumen der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH_{soll}	$m_{\text{Kaolinit}} / \text{mg}$	$\Delta m_{\text{Kaolinit}} / \text{mg}$	$V_{\text{Puffer}} / \mu\text{L}$	$V_{\text{ges}} / \text{mL}$	$\Delta V_{\text{ges}} / \text{mL}$
1	0,0	32,2	0,1	-	8,0	0,2
2	0,5	32,0	0,1	-	8,0	0,2
3	1,0	32,2	0,1	-	8,0	0,2
4	1,5	32,2	0,1	-	8,0	0,2
5	2,0	32,0	0,1	-	8,0	0,2
6	2,5	32,2	0,1	-	8,0	0,2
7	3,0	32,2	0,1	-	8,0	0,2
8	4,0	31,9	0,1	-	8,0	0,2
9	5,0	31,9	0,1	80,0 (0,1 M AA)	8,0	0,2
10	6,0	32,2	0,1	80,0 (0,1 M MES)	8,0	0,2
11	7,0	31,9	0,1	80,0 (0,1 M MOPS)	8,0	0,2
12	8,0	31,9	0,1	80,0 (0,1 M TRIS)	8,0	0,2
13	9,0	31,9	0,1	80,0 (0,1 M CHES)	8,0	0,2
14	10,0	32,0	0,1	80,0 (0,1 M CHES)	8,0	0,2
15 (Blindprobe)	< 1,0	-	-	-	8,0	0,2
16 (Blindprobe)	< 1,0	-	-	-	8,0	0,2

Tabelle 108 – Mittels γ -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit des ^{234}Th -Signals bei 63,29 keV und die jeweiligen Fehler sowie die anhand von Gleichung (13) und (14) berechnete Aktivität der $^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 2 und der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{234}\text{Th(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 ($S/L = 4 \text{ g/L}$) unter anaeroben Bedingungen.

Probe	S_{Peak}	ΔS_{Peak}	$n_{\%} / \%$	$\Delta n_{\%} / \%$	ε_{γ}	$\Delta \varepsilon_{\gamma}$	T_I / s	A_{γ} / Bq	$\Delta A_{\gamma} / \text{Bq}$
$^{234}\text{Th(IV)}$ -Stammlösung 2	81150,0	315,4	0,045	0,010	0,1081	0,0028	2924,6	5704,06	22,25
1	1498,0	46,6	0,045	0,010	0,0368	0,0028	7200,0	125,64	3,91
2	1263,0	42,9	0,045	0,010	0,0368	0,0028	7101,0	107,40	3,65
3	325,4	24,6	0,045	0,010	0,0368	0,0028	7200,0	27,29	2,07
4	387,6	28,1	0,045	0,010	0,0368	0,0028	14934,8	15,67	1,13
5	188,3	23,1	0,045	0,010	0,0368	0,0028	11041,4	10,30	1,26
6	225,2	26,3	0,045	0,010	0,0368	0,0028	17877,9	7,61	0,89
7	235,5	27,8	0,045	0,010	0,0368	0,0028	20694,1	6,87	0,81
8	430,6	41,2	0,045	0,010	0,0368	0,0028	57405,1	4,53	0,43
9	394,4	44,3	0,045	0,010	0,0368	0,0028	56240,0	4,23	0,48
10	446,3	45,9	0,045	0,010	0,0368	0,0028	64800,0	4,16	0,43
11	195,8	31,0	0,045	0,010	0,0368	0,0028	27229,2	4,34	0,69
12	408,4	47,4	0,045	0,010	0,0368	0,0028	62111,3	3,97	0,46
13	365,5	45,3	0,045	0,010	0,0368	0,0028	60029,0	3,68	0,46
14	509,1	52,2	0,045	0,010	0,0368	0,0028	86400,0	3,56	0,36
15 (Blindprobe)	1468,0	44,6	0,045	0,010	0,0368	0,0028	7200,0	123,12	3,74
16 (Blindprobe)	1371,0	44,3	0,045	0,010	0,0368	0,0028	7200,0	114,99	3,71
Mittelwert	-	-	-	-	-	-	-	119,06	3,74*
Blindproben	-	-	-	-	-	-	-	119,06	3,74*

* größter Fehler der Aktivität der Blindproben.

Tabelle 109 – Einwaage des Kaolinit, pH_{sol} -Werte, Volumen der Pufferzugabe sowie Ionenstärke der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 ($S/L = 4 \text{ g/L}$) unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH_{soll}	$m_{\text{Kaolinit}} / \text{mg}$	$\Delta m_{\text{Kaolinit}} / \text{mg}$	$V_{\text{Puffer}} / \mu\text{L}$	$I / \text{mol/L}$
1	0,0	32,2	0,1	-	1,46
2	0,5	32,0	0,1	-	0,59
3	1,0	32,0	0,1	-	0,15
4	1,5	32,2	0,1	-	0,12
5	2,0	31,9	0,1	-	0,11
6	2,5	31,9	0,1	-	0,11
7	3,0	32,0	0,1	-	0,11
8	4,0	32,1	0,1	-	0,11
9	5,0	32,0	0,1	80,0 (0,1 M AA)	0,11
10	6,0	31,8	0,1	80,0 (0,1 M MES)	0,11
11	7,0	31,9	0,1	80,0 (0,1 M MOPS)	0,10
12	8,0	31,9	0,1	80,0 (0,1 M TRIS)	0,10
13	9,0	32,2	0,1	80,0 (0,1 M CHES)	0,10
14	10,0	32,1	0,1	80,0 (0,1 M CHES)	0,11
15 (Blindprobe)	< 1,0	-	-	-	1,00
16 (Blindprobe)	< 1,0	-	-	-	1,00

Tabelle 110 – Volumen sowie Konzentration und Art der für die Vorkonditionierung und das Auffüllen der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ($S/L = 4 \text{ g/L}$) unter anaeroben Bedingungen genutzten Lösungen sowie das Gesamtvolumen der Proben.

Probe	pH_{soll}	$V_{\text{Zugabe}} / \text{mL}$	Substanz _{Zugabe}	$V_{\text{Auffüllen}} / \text{mL}$	Substanz _{Auffüllen}	$V_{\text{ges}} / \text{mL}$	$\Delta V_{\text{ges}} / \text{mL}$
1	0,0	6,00*	1,0 M HClO ₄	1,00	1,0 M HClO ₄	8,0	0,2
2	0,5	2,55 + 3,45*	1,0 M HClO ₄ MilliQ-Wasser	0,50 + 1,12	1,0 M HClO ₄ MilliQ-Wasser	8,0	0,2
3	1,0	6,00*	0,1 M HClO ₄	1,76	0,1 M HClO ₄	8,0	0,2
4	1,5	5,50	0,1 M NaClO ₄	2,34	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
5	2,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,83	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
6	2,5	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,85	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
7	3,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,82	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
8	4,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,78	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
9	5,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,73	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
10	6,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,80	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
11	7,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,66	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
12	8,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,63	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
13	9,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,54	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
14	10,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,71	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
15 (Blindprobe)	< 1,0	6,00*	1,0 M HClO ₄	1,94	1,0 M HClO ₄	8,0	0,2
16 (Blindprobe)	< 1,0	6,00*	1,0 M HClO ₄	1,94	1,0 M HClO ₄	8,0	0,2

* Zugabe erst unmittelbar vor der Zugabe der Aktivität.

Tabelle 111 – Verdünnungsfaktoren und Zählraten der ICP-MS-Messung der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) unter anaeroben Bedingungen.

Probe	Verdünnungsfaktor	$\text{cps}_{\text{STD}} / \text{cps}$	$\Delta\text{cps}_{\text{STD}} / \text{cps}^*$	$\text{cps}_{\text{Analyt}} / \text{cps}$	$\Delta\text{cps}_{\text{Analyt}} / \text{cps}^*$
1	1:15	40105,26	200,26	7490,86	86,55
2	1:6	39635,53	199,09	17334,27	131,66
3	1:2	42533,75	206,24	44361,56	210,62
4	-	27384,43	165,48	1169,55	34,20
5	-	27560,49	166,01	2314,20	48,11
6	-	26624,54	163,17	3715,16	60,95
7	-	27263,62	165,12	7836,65	88,52
8	-	27556,54	166,00	18173,31	134,81
9	-	27308,73	165,25	13579,54	116,53
10	-	27417,82	165,58	5508,66	74,22
11	-	27187,37	164,89	799,51	28,28
12	-	27661,18	166,32	392,24	19,81
13	-	27562,06	166,02	292,79	17,11
14	-	27197,41	164,92	320,02	17,89
15 (Blindprobe)	1:10	50213,73	224,08	12784,29	113,07
16 (Blindprobe)	1:10	50442,93	224,60	13339,37	115,50
BG 1: Proben 1 – 3 2% HNO_3	-	44642,43	211,29	132,79	16,19
BG 2: Proben 4 – 14 0,1 M NaClO_4	-	27129,99	164,71	262,24	6,99
BG 3: Proben 15 – 16 0,1 M HClO_4	-	50388,70	224,47	143,34	11,97

* anhand von Gleichung (17) berechnet.

Tabelle 112 – Einwaage des Kaolinitis, Volumen der Zugabe an $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 2, Gesamtvolumen sowie anhand von Gleichung (71) und (72) berechnete initiale ^{239}Pu -Konzentration der Proben des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH_{soll}	m_{Kaolinit} / mg	$\Delta m_{\text{Kaolinit}}$ / mg	$V_{^{239}\text{Pu-Stamm}}$ / μL	$\Delta V_{^{239}\text{Pu-Stamm}}$ / μL	V_{ges} / mL	ΔV_{ges} / mL	c_0 / mol/L	Δc_0 / mol/L
1	4,0	32,0	0,1	36,0	0,6	8,0	0,2	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$
2	4,0	31,9	0,1	360,0	6,0	8,0	0,2	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$

$$c_0 = \frac{c_{^{239}\text{Pu}} \cdot V_{^{239}\text{Pu-Stamm}}}{V_{\text{ges}}} \quad (71)$$

$$\Delta c_0 = \sqrt{\left(\frac{V_{^{239}\text{Pu-Stamm}} \cdot \Delta c_{^{239}\text{Pu}}}{V_{\text{ges}}} \right)^2 + \left(\frac{c_{^{239}\text{Pu}} \cdot \Delta V_{^{239}\text{Pu-Stamm}}}{V_{\text{ges}}} \right)^2} + \left(- \frac{c_{^{239}\text{Pu}} \cdot V_{^{239}\text{Pu-Stamm}}}{V_{\text{ges}}^2} \cdot \Delta V_{\text{ges}} \right)^2 \quad (72)$$

Tabelle 113 – Nettozählrate und Volumen der LSC-Messung der Überstandslösungen des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen sowie die anhand der Gleichungen (15) und (16) berechnete Aktivität und die mittels Gleichung (29) und (30) bestimmte ^{239}Pu -Konzentration in der Überstandslösung.

Probe	pH	Nettozählrate / cpm	A_{Probe} / Bq	ΔA_{Probe} / Bq	V_{LSC} / μL	ΔV_{LSC} / μL	$c_{^{239}\text{Pu}}(\text{Probe})$ / mol/L	$\Delta c_{^{239}\text{Pu}}(\text{Probe})$ / mol/L
1	4,04	543,6	23,3	9,06	0,39	200,0	$1,2$	$8,2 \cdot 10^{-8}$
2	3,96	13070,7	114,3	217,85	1,91	200,0	$1,2$	$2,0 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 114 – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Proben des Experiments zur Bestimmung der Oxidationsstufe von ^{239}Pu in der Überstandslösung bei der Sorption an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 ($S/L = 4 \text{ g/L}$) bei hohen initialen ^{239}Pu -Konzentrationen unter anaeroben Bedingungen.

Extraktionsphase	Nettozählrate _{Probe 1} / cpm	$A_{\text{Probe 1}}$ / Bq	Nettozählrate _{Probe 2} / cpm	$A_{\text{Probe 2}}$ / Bq
HO	$3,5 \pm 1,9$	$0,058 \pm 0,032$	$204,0 \pm 14,3$	$3,400 \pm 0,238$
HW	$51,1 \pm 7,1$	$0,852 \pm 0,118$	$1084,3 \pm 32,9$	$18,072 \pm 0,548$
PO	$1,0 \pm 1,0$	$0,017 \pm 0,017$	$9,5 \pm 3,1$	$0,158 \pm 0,052$
PW	$54,3 \pm 7,4$	$0,905 \pm 0,123$	$1248,7 \pm 35,3$	$20,812 \pm 0,588$
HKO	$53,1 \pm 7,3$	$0,885 \pm 0,122$	$1369,3 \pm 37,0$	$22,822 \pm 0,617$
HKW	$1,1 \pm 1,0$	$0,018 \pm 0,017$	$25,3 \pm 5,0$	$0,422 \pm 0,083$
PKO	$0,2 \pm 0,4$	$0,003 \pm 0,007$	$0,5 \pm 0,7$	$0,008 \pm 0,012$
PKW	$53,9 \pm 7,3$	$0,898 \pm 0,122$	$1258,8 \pm 35,5$	$20,980 \pm 0,592$

Tabelle 115 Teil 1 – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.

Extraktionsphase	Nettozählrate _{27 h} / cpm	$A_{27 h}$ / Bq	Nettozählrate _{73 h} / cpm	$A_{73 h}$ / Bq	Nettozählrate _{192 h} / cpm	$A_{192 h}$ / Bq
	Probe 1					
HO	1206,7 ± 34,7	20,1 ± 0,6	1284,1 ± 35,8	21,4 ± 0,6	1312,5 ± 36,2	21,9 ± 0,6
HW	117,7 ± 10,8	2,0 ± 0,2	76,2 ± 8,7	1,3 ± 0,1	153,2 ± 12,4	2,6 ± 0,2
PO	499,4 ± 22,3	8,3 ± 0,4	407,7 ± 20,2	6,8 ± 0,3	532,6 ± 23,1	8,8 ± 0,4
PW	889,0 ± 29,8	14,8 ± 0,5	929,7 ± 30,5	15,5 ± 0,5	944,6 ± 30,7	15,7 ± 0,5
HKO	1209,2 ± 34,8	20,2 ± 0,6	1263,5 ± 35,5	21,1 ± 0,6	1371,6 ± 37,0	22,9 ± 0,6
HKW	173,6 ± 13,2	2,9 ± 0,2	97,1 ± 9,9	1,6 ± 0,2	107,7 ± 10,4	1,8 ± 0,2
PKO	1142,0 ± 33,8	19,0 ± 0,6	1065,3 ± 32,6	17,8 ± 0,5	1189,7 ± 34,5	19,8 ± 0,6
PKW	279,3 ± 16,7	4,7 ± 0,3	249,8 ± 15,8	4,2 ± 0,3	415,3 ± 20,1	6,9 ± 0,3
Probe 2						
HO	909,9 ± 30,2	15,2 ± 0,5	1275,2 ± 35,7	21,3 ± 0,6	744,8 ± 27,3	12,4 ± 0,5
HW	1949,6 ± 44,2	32,5 ± 0,7	1550,8 ± 39,4	25,8 ± 0,7	597,2 ± 24,4	10,0 ± 0,4
PO	1138,9 ± 33,7	19,0 ± 0,6	895,5 ± 29,9	14,9 ± 0,5	708,4 ± 26,6	11,8 ± 0,4
PW	1693,6 ± 41,2	28,2 ± 0,7	1995,4 ± 44,7	33,3 ± 0,7	924,7 ± 30,4	15,4 ± 0,5
HKO	2668,6 ± 51,7	44,5 ± 0,9	2660,2 ± 51,6	44,3 ± 0,9	1554,7 ± 39,4	25,9 ± 0,7
HKW	189,1 ± 13,8	3,2 ± 0,2	174,6 ± 13,2	2,9 ± 0,2	139,5 ± 11,8	2,3 ± 0,2
PKO	1149,6 ± 33,9	19,2 ± 0,6	904,2 ± 30,1	15,1 ± 0,5	421,2 ± 20,5	7,0 ± 0,3
PKW	1705,5 ± 41,3	28,4 ± 0,7	1970,0 ± 44,4	32,8 ± 0,7	628,3 ± 25,1	10,5 ± 0,4

Tabelle 115 Teil 2 – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.

Extraktionsphase	Nettozählrate _{27 h} / cpm	$A_{27 h}$ / Bq	Nettozählrate _{73 h} / cpm	$A_{73 h}$ / Bq	Nettozählrate _{192 h} / cpm	$A_{192 h}$ / Bq
	Probe 3					
HO	947,6 ± 30,8	15,8 ± 0,5	1016,8 ± 31,9	16,9 ± 0,5	1272,1 ± 35,7	21,2 ± 0,6
HW	1945,6 ± 44,1	32,4 ± 0,7	1810,2 ± 42,5	30,2 ± 0,7	1641,6 ± 40,5	27,4 ± 0,7
PO	1333,6 ± 36,5	22,2 ± 0,6	1405,1 ± 37,5	23,4 ± 0,6	1860,9 ± 43,1	31,0 ± 0,7
PW	1525,6 ± 39,1	25,4 ± 0,7	1416,6 ± 37,6	23,6 ± 0,6	1060,5 ± 32,6	17,7 ± 0,5
HKO	2638,8 ± 51,4	44,0 ± 0,9	2703,1 ± 52,0	45,1 ± 0,9	2736,3 ± 52,3	45,6 ± 0,9
HKW	228,7 ± 15,1	3,8 ± 0,3	233,7 ± 15,3	3,9 ± 0,3	224,7 ± 15,0	3,7 ± 0,3
PKO	1075,9 ± 32,8	17,9 ± 0,5	1091,5 ± 33,0	18,2 ± 0,6	864,8 ± 29,4	14,4 ± 0,5
PKW	1834,9 ± 42,8	30,6 ± 0,7	1758,9 ± 41,9	29,3 ± 0,7	1977,9 ± 44,5	33,0 ± 0,7

Tabelle 116 – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Gesamtproben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen.

Probe	Nettozählrate / cpm	Δ Nettozählrate / cpm	A / Bq	Δ A / Bq
1	1642,4	40,5	27,4	0,7
2	2843,0	53,3	47,4	0,9
3	2799,9	52,9	46,7	0,9

Tabelle 117 – Berechnete Aktivitäten der Pu-Oxidationsstufen in den Proben des Experiments zur zeitlichen Stabilität des Oxidationszustands von ^{239}Pu und der Beeinflussung des Redoxpotentials durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 0,1 M NaClO_4 unter anaeroben Bedingungen. Die Fehler der Aktivität ergeben sich aus den Daten der LSC-Messungen anhand von Gleichung (16).

Spezies	$A_{27\text{ h}}$ / Bq	$\Delta A_{27\text{ h}}$ / Bq	$A_{73\text{ h}}$ / Bq	$\Delta A_{73\text{ h}}$ / Bq	$A_{192\text{ h}}$ / Bq	$\Delta A_{192\text{ h}}$ / Bq
Probe 1						
Pu(III)	10,7	1,0	11,0	0,8	10,9	1,0
Pu(IV)	8,3	0,4	6,8	0,3	8,9	0,4
Pu(V)*	-10,7	3,0	-11,6	2,6	-9,5	3,0
Pu(VI)	11,8	1,0	14,6	0,9	13,0	1,0
Pu(P)	2,9	0,2	1,6	0,2	1,8	0,2
Probe 2						
Pu(III)	0,2	1,2	0,2	1,0	-4,8	0,7
Pu(IV)	19,0	0,6	14,9	0,5	11,8	0,4
Pu(V)*	29,0	3,8	23,2	3,5	13,9	2,7
Pu(VI)	-3,8	1,1	6,4	1,1	0,6	0,9
Pu(P)	3,2	0,2	2,9	0,2	2,3	0,2
Probe 3						
Pu(III)	-4,3	1,1	-5,2	1,2	-16,6	1,2
Pu(IV)	22,2	0,6	23,4	0,6	31,0	0,7
Pu(V)*	32,7	3,7	32,1	3,8	40,2	4,1
Pu(VI)	-6,4	1,1	-6,5	1,1	-9,8	1,3
Pu(P)	3,8	0,3	3,9	0,3	3,7	0,3

* Mittelwert der Aktivität der vier in Tabelle 4 gezeigten Berechnungsvarianten für Pu(V) sowie größter Fehler der Aktivität der vier Berechnungsvarianten.

Tabelle 118 – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion sowie der Gesamtprobe des Experiments zur theoretischen Bestimmung des E_h -Werts.

Extraktionsphase	Nettozählrate / cpm	A / Bq
HO	7460,2 ± 86,4	124,3 ± 1,4
HW	1758,8 ± 41,9	29,3 ± 0,7
PO	6014,8 ± 77,6	100,2 ± 1,3
PW	3038,3 ± 55,1	50,6 ± 0,9
HKO	8925,9 ± 94,5	148,8 ± 1,6
HKW	290,9 ± 17,1	4,8 ± 0,3
PKO	7897,2 ± 88,9	131,6 ± 1,5
PKW	1413,0 ± 37,6	23,6 ± 0,6
Gesamtprobe	8944,4 ± 94,6	149,1 ± 1,6

Tabelle 119 – Einwaage des Kaolinitis, pH_{sol} -Werte, Volumen der Pufferzugabe sowie Ionenstärke der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 ($S/L = 4 \text{ g/L}$) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.

Probe	pH_{sol}	$m_{\text{Kaolinit}} / \text{mg}$	$\Delta m_{\text{Kaolinit}} / \text{mg}$	$V_{\text{Puffer}} / \mu\text{L}$	$I / \text{mol/L}$
1	0,0	32,0	0,1	-	1,09
2	0,5	32,1	0,1	-	0,62
3	1,0	32,0	0,1	-	0,19
4	1,5	32,0	0,1	-	0,25
5	2,0	32,1	0,1	-	0,20
6	2,5	32,1	0,1	-	0,19
7	3,0	31,9	0,1	-	0,19
8	3,5	31,8	0,1	-	0,19
9	4,0	31,9	0,1	-	0,19
10	4,5	32,1	0,1	-	0,18
11	5,0	32,0	0,1	80,0 (0,1 M AA)	0,18
12	6,0	32,2	0,1	80,0 (0,1 M MES)	0,18
13	7,0	31,9	0,1	80,0 (0,1 M MOPS)	0,18
14	8,0	32,1	0,1	80,0 (0,1 M TRIS)	0,18
15	9,0	32,2	0,1	80,0 (0,1 M CHES)	0,18
16	10,0	31,9	0,1	80,0 (0,1 M CHES)	0,18
17 (Blindprobe)	< 1,0	-	-	-	0,85
18 (Blindprobe)	< 1,0	-	-	-	0,78
7a	3,0	32,0	0,1	-	0,18
7b	3,0	32,1	0,1	-	0,18
9a	4,0	32,0	0,1	-	0,18
9b	4,0	32,0	0,1	-	0,18

Tabelle 120 – Volumen sowie Konzentration und Art der für die Vorkonditionierung und das Auffüllen der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ($S/L = 4 \text{ g/L}$) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen genutzten Lösungen sowie das Gesamtvolumen der Proben.

Probe	pH_{soil}	$V_{\text{Zugabe}} / \text{mL}$	Substanz _{Zugabe}	$V_{\text{Auffüllen}} / \text{mL}$	Substanz _{Auffüllen}	$V_{\text{ges}} / \text{mL}$	$\Delta V_{\text{ges}} / \text{mL}$
1	0,0	6,00*	1,0 M HClO ₄	1,00	1,0 M HClO ₄	8,0	0,2
2	0,5	2,55 + 3,45*	1,0 M HClO ₄ MilliQ-Wasser	0,40 + 0,96	1,0 M HClO ₄ MilliQ-Wasser	8,0	0,2
3	1,0	6,00*	0,1 M HClO ₄	1,63	0,1 M HClO ₄	8,0	0,2
4	1,5	5,50	0,1 M NaClO ₄	1,37	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
5	2,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,56	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
6	2,5	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,52	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
7	3,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,47	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
8	3,5	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,47	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
9	4,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,20	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
10	4,5	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,44	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
11	5,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,46	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
12	6,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,41	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
13	7,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,47	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
14	8,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,44	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
15	9,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,37	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
16	10,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,46	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
17 (Blindprobe)	< 1,0	6,00*	1,0 M HClO ₄	1,75	1,0 M HClO ₄	8,0	0,2
18 (Blindprobe)	< 1,0	6,00*	1,0 M HClO ₄	1,75	1,0 M HClO ₄	8,0	0,2
7a	3,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,38	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
7b	3,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,50	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2
9a	4,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,48	0,1 M HClO ₄	8,0	0,2
9b	4,0	6,00	0,1 M NaClO ₄	1,44	0,1 M NaClO ₄	8,0	0,2

* Zugabe erst unmittelbar vor der Zugabe der Aktivität.

Tabelle 121 Teil 1 – Verdünnungsfaktoren und Zählraten der ICP-MS-Messung der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu(IV)}$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 (S/L = 4 g/L) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.

Probe	Verdünnungsfaktor	$\text{cps}_{\text{STD}} / \text{cps}$	$\Delta\text{cps}_{\text{STD}} / \text{cps}^*$	$\text{cps}_{\text{Analyt}} / \text{cps}$	$\Delta\text{cps}_{\text{Analyt}} / \text{cps}^*$
1	1:15	16829,39	129,73	32545,36	180,40
2	1:6	17795,19	133,40	31811,37	178,36
3	-	14139,96	118,91	109232,61	330,50
4	-	8601,53	92,74	58238,05	241,33
5	-	8867,28	94,17	52462,46	229,05
6	-	8429,76	91,81	72525,35	269,31
7	-	8542,62	92,43	46700,52	216,10
8	-	8018,36	89,55	37849,84	194,55
9	-	8820,02	93,91	35835,42	189,30
10	-	8302,44	91,12	18815,53	137,17
11	-	8326,90	91,25	15258,86	123,53
12	-	8382,49	91,56	2801,54	52,93
13	-	7974,44	89,30	882,85	29,71
14	-	7702,58	87,76	859,51	29,32
15	-	7719,29	87,86	352,80	18,78
16	-	7979,44	89,33	798,39	28,26
17 (Blindprobe)	1:10	21932,27	148,10	173062,83	416,01
18 (Blindprobe)	1:10	23522,90	153,37	80147,95	283,10
7a	-	11801,41	108,63	34213,33	184,97
7b	-	11879,81	108,99	27582,30	166,08
9a	-	11835,31	108,79	50952,37	225,73
9b	-	12279,09	110,81	46744,35	216,20

* anhand von Gleichung (17) berechnet.

Tabelle 121 Teil 2 – Verdünnungsfaktoren und Zählraten der ICP-MS-Messung der Proben der pH-Reihe zur Sorption von $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ an Kaolinit in 0,1 M NaClO_4 ($S/L = 4 \text{ g/L}$) mit Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ unter anaeroben Bedingungen.

Probe	Verdünnungsfaktor	$\text{cps}_{\text{ISTD}} / \text{cps}$	$\Delta\text{cps}_{\text{ISTD}} / \text{cps}^*$	$\text{cps}_{\text{Analyt}} / \text{cps}$	$\Delta\text{cps}_{\text{Analyt}} / \text{cps}^*$
BG 1: Proben 1 – 2 & 17 – 18 0,1 M HClO_4	-	25831,28	160,72	205,01	14,32
BG 2: Proben 3 – 16 0,1 M NaClO_4	-	11646,25	107,92	272,23	16,50
BG 3: Proben 7a/b & 9a/b 0,1 M NaClO_4	-	14943,71	122,24	205,01	14,32

* anhand von Gleichung (17) berechnet.

Tabelle 122 – Einwaage des Kaolinitis, Volumen der Zugabe an $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung 6, Gesamtvolumen sowie anhand von Gleichung (71) und (72) berechnete initiale ^{239}Pu -Konzentration der Proben für die Messzeit 2017 (CAT-ACT-Beamline).

Probe	pH_{sol}	$m_{\text{Kaolinit}} / \text{mg}$	$\Delta m_{\text{Kaolinit}} / \text{mg}$	$V_{^{239}\text{Pu-Stamm 6}} / \mu\text{L}$	$\Delta V_{^{239}\text{Pu-Stamm 6}} / \mu\text{L}$	$V_{\text{ges}} / \text{mL}$	$\Delta V_{\text{ges}} / \text{mL}$	$c_0 / \text{mol/L}$	$\Delta c_0 / \text{mol/L}$
JoGuPu17-10a	4,0	32,2	0,1	475,0	6,0	8,0	0,2	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$
JoGuPu17-10b	4,0	32,2	0,1	475,0	6,0	8,0	0,2	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 123 – Nettozählraten und Volumen der LSC-Messung der Überstandslösungen der Proben für die Messzeit 2017 (CAT-ACT-Beamline) sowie die anhand der Gleichungen (15) und (16) berechnete Aktivität und die mittels Gleichung (29) und (30) bestimmte ^{239}Pu -Konzentration der Überstandslösungen.

Probe	pH	Nettozählrate / cpm	$\Delta\text{Nettozählrate} / \text{cpm}$	$A_{\text{Probe}} / \text{Bq}$	$\Delta A_{\text{Probe}} / \text{Bq}$	$V_{\text{LSC}} / \mu\text{L}$	$\Delta V_{\text{LSC}} / \mu\text{L}$	$c_{^{239}\text{Pu}}(\text{Probe}) / \text{mol/L}$	$\Delta c_{^{239}\text{Pu}}(\text{Probe}) / \text{mol/L}$
JoGuPu17-10a	4,04	16061,3	126,7	267,7	2,1	1000,0	6,0	$4,87 \cdot 10^{-7}$	$0,04 \cdot 10^{-7}$
JoGuPu17-10b	3,96	39644,0	199,1	660,7	3,3	1000,0	6,0	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 124 – Nettozählrate und mittels Gleichung (15) und (16) berechnete Aktivität der Phasen der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Probe JoGuPu17-10b.

Extraktionsphase	Nettozählrate / cpm	A / Bq
HO	353,0 ± 18,8	5,9 ± 0,3
HW	287,0 ± 16,9	4,8 ± 0,3
PO	258,5 ± 16,1	4,3 ± 0,3
PW	371,7 ± 19,3	6,2 ± 0,3
HKO	637,5 ± 25,2	10,6 ± 0,4
HKW	37,7 ± 6,1	0,6 ± 0,1
PKO	224,3 ± 15,0	3,7 ± 0,3
PKW	435,4 ± 20,9	7,3 ± 0,3
Gesamtprobe	6486,7 ± 80,5	108,1 ± 1,3

Tabelle 125 – Einwaage des Kaolinitis, Volumen der Zugabe an ^{239}Pu -Stammlösung, Gesamtvolumen sowie anhand von Gleichung (71) und (72) berechnete initiale ^{239}Pu -Konzentration der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline).

Probe	pH_{soll}	m_{Kaolinit} / mg	$\Delta m_{\text{Kaolinit}}$ / mg	$V_{239\text{Pu-Stamm}}$ / μL	$\Delta V_{239\text{Pu-Stamm}}$ / μL	V_{ges} / mL	ΔV_{ges} / mL	c_0 / mol/L	Δc_0 / mol/L
JoGuPu19-05a	4,0	32,2	0,1	92,0	0,6	8,0	0,2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$
JoGuPu19-05b	4,0	32,3	0,1	92,0	0,6	8,0	0,2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$
JoGuPu19-06a	4,0	31,8	0,1	92,0	0,6	8,0	0,2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$
JoGuPu19-06b	4,0	32,3	0,1	92,0	0,6	8,0	0,2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$
Blindprobe 05	< 1,0	-	-	92,0	0,6	8,0	0,2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$
Blindprobe 06	< 1,0	-	-	92,0	0,6	8,0	0,2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 126 – Nettozählraten und Volumen der LSC-Messung der Überstandslösungen der Feststoffproben für die Messzeiten 2019 (CAT-ACT- & INE-Beamline) sowie ihre anhand der Gleichungen (15) und (16) berechnete Aktivität und die mittels Gleichung (29) und (30) bestimmte ^{239}Pu -Konzentration.

Probe	pH	Nettozählrate / cpm	Δ Nettozählrate / cpm	A_{Probe} / Bq	ΔA_{Probe} / Bq	V_{LSC} / μL	ΔV_{LSC} / μL	$c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})$ / mol/L	$\Delta c_{239\text{Pu}}(\text{Probe})$ / mol/L
JoGuPu19-05a	4,11	2026,7	45,0	33,8	0,8	10,00	0,06	$6,15 \cdot 10^{-6}$	$0,17 \cdot 10^{-6}$
JoGuPu19-05b	4,12	1448,4	38,1	24,1	0,6	10,00	0,06	$4,38 \cdot 10^{-6}$	$0,14 \cdot 10^{-6}$
JoGuPu19-06a	4,03	260,5	16,1	4,3	0,3	10,00	0,06	$7,82 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$
JoGuPu19-06b	4,08	664,7	25,8	11,1	0,4	10,00	0,06	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$0,12 \cdot 10^{-6}$
Blindprobe 05	0,39	8199,2	90,5	136,7	1,5	10,00	0,06	$2,49 \cdot 10^{-5}$	$0,03 \cdot 10^{-5}$
Blindprobe 06	0,36	7500,3	86,6	125,0	1,4	10,00	0,06	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$0,03 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 127 – Mittels γ -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit der Flüssigproben für die Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline) sowie die anhand von Gleichung (13) und (14) berechnete Aktivität und ihr Fehler. Verdünnungsfaktor für die Messung 1:50.

Energie / eV	S_{Peak}	ΔS_{Peak}	$n_{\%} / \%$	$\Delta n_{\%} / \%$	ε_{γ}	$\Delta \varepsilon_{\gamma}$	T_I / s	A_{γ} / Bq	$\Delta A_{\gamma} / Bq$
JoGuPu19-01									
38,66	7038,0	107,5	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	0,1036	0,0024	7200	$8,99 \cdot 10^4$	$0,14 \cdot 10^4$
51,62	19640,0	150,6	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$0,27 \cdot 10^{-4}$	0,1095	0,0026	7200	$9,19 \cdot 10^4$	$0,07 \cdot 10^4$
94,66	2627,0	56,7	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$0,38 \cdot 10^{-5}$	0,1078	0,0017	7200	$8,91 \cdot 10^4$	$0,19 \cdot 10^4$
129,30	3828,0	65,2	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$0,63 \cdot 10^{-5}$	0,0939	0,0020	7200	$8,99 \cdot 10^4$	$0,15 \cdot 10^4$
Mittelwert								$9,02 \cdot 10^4$	$0,19 \cdot 10^4$
JoGuPu19-02									
38,66	6567,0	102,1	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	0,1036	0,0024	7200	$8,38 \cdot 10^4$	$0,13 \cdot 10^4$
51,62	17160,0	141,7	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$0,27 \cdot 10^{-4}$	0,1095	0,0026	7200	$8,03 \cdot 10^4$	$0,07 \cdot 10^4$
94,66	2363,0	54,1	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$0,38 \cdot 10^{-5}$	0,1078	0,0017	7200	$8,01 \cdot 10^4$	$0,18 \cdot 10^4$
129,30	3485,0	62,6	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$0,63 \cdot 10^{-5}$	0,0939	0,0020	7200	$8,18 \cdot 10^4$	$0,15 \cdot 10^4$
Mittelwert								$8,15 \cdot 10^4$	$0,18 \cdot 10^4$
JoGuPu19-04									
38,66	5204,0	92,6	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	0,1036	0,0024	7200	$6,64 \cdot 10^4$	$0,12 \cdot 10^4$
51,62	14410,0	129,8	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$0,27 \cdot 10^{-4}$	0,1095	0,0026	7200	$6,74 \cdot 10^4$	$0,06 \cdot 10^4$
94,66	1995,0	49,4	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$0,38 \cdot 10^{-5}$	0,1078	0,0017	7200	$6,76 \cdot 10^4$	$0,17 \cdot 10^4$
129,30	2883,0	56,7	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$0,63 \cdot 10^{-5}$	0,0939	0,0020	7200	$6,77 \cdot 10^4$	$0,13 \cdot 10^4$
Mittelwert								$6,73 \cdot 10^4$	$0,17 \cdot 10^4$

Tabelle 128 – Nettozählraten der LSC-Messung der Flüssigproben für die Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline) sowie die anhand der Gleichungen (15) und (16) berechnete Aktivität der Lösungen. Verdünnungsfaktor für die Messung 1:5000.

Probe	Nettozählrate / cpm	Δ Nettozählrate / cpm	A / Bq	ΔA / Bq
JoGuPu19-01	10311,8	101,5	171,9	1,7
JoGuPu19-02	9337,8	96,6	155,6	1,6
JoGuPu19-04	8293,0	91,1	138,2	1,5

Tabelle 129 – Mittels α -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit der Flüssigproben für die Messzeit 2019 (CAT-ACT-Beamline) sowie die anhand von Gleichung (13) und (14) berechnete Aktivität und ihr Fehler. Verdünnungsfaktor für die Messung 1:5000.

Probe	S_{Peak}	ΔS_{Peak}	$n_{\%}$ / %	$\Delta n_{\%}$ / %	ϵ_{α}	$\Delta \epsilon_{\alpha}$	T_I / s	A / Bq	ΔA / Bq
JoGuPu19-01	11493	107	100	1	0,160	0,002	5081	14,1	0,1
JoGuPu19-02	14199	119	100	1	0,160	0,002	6092	14,6	0,1
JoGuPu19-04	11108	105	100	1	0,160	0,002	5113	13,6	0,1

Tabelle 130 – Zählrate, Effizienz und Messzeit der Proben der HTO-Durchdiffusion durch Opalinuston im klassischen Setup der Diffusionszelle. Fehler der Zeit t_N und t_{mess} : $\pm 2\%$, Fehler der Effizienz f : $\pm 3\%$.

Probe	t_N / d	N^{t_N} / cpm	$f / \%$	t_{mess} / min
BG	0,00	42,4 ± 6,5	35,2	120,00
S1	0,27	47,4 ± 6,9	38,0	120,00
S2	0,70	321,0 ± 17,9	35,4	31,53
S3	0,31	259,8 ± 16,1	35,5	39,03
S4	0,67	538,2 ± 23,2	35,6	19,03
S5	0,97	793,9 ± 28,2	35,3	13,03
S6	0,19	237,1 ± 15,4	35,1	43,03
S7	2,83	2101,8 ± 45,8	35,3	5,03
S8	0,32	430,8 ± 20,8	35,5	23,53
S9	0,76	655,2 ± 25,6	35,1	15,53
S10	0,26	285,6 ± 16,9	34,4	35,53
S11	0,66	565,3 ± 23,8	35,0	18,03
S12	0,33	332,0 ± 18,2	35,4	30,53
S13	0,66	564,7 ± 23,8	34,7	18,03
S14	0,33	341,0 ± 18,5	35,0	30,03
S15	0,82	692,1 ± 26,3	35,8	14,53
S16	2,92	2287,9 ± 47,8	35,3	4,57
S17	0,99	969,6 ± 31,1	35,2	10,53
S18	0,99	895,4 ± 29,9	34,8	11,53
S19	1,01	875,7 ± 29,6	34,5	11,53
S20	0,97	842,3 ± 29,0	34,2	12,03
S21	2,96	2308,8 ± 48,1	34,9	4,57
S22	1,35	1200,7 ± 34,7	34,5	8,53
S23	1,95	1570,0 ± 39,6	34,8	6,53
S24	4,72	3622,5 ± 60,2	34,8	2,82
S25	3,06	2561,8 ± 50,6	34,5	4,15
S26	2,99	2405,9 ± 49,1	35,6	4,57
S27	3,07	2472,2 ± 49,7	35,0	4,15
S28	3,89	2971,6 ± 54,5	35,9	3,42

Tabelle 131 – Zählrate, Effizienz und Messzeit der Proben der HTO-Ausdiffusion aus Opalinuston im klassischen Setup der Diffusionszelle. Fehler der Zeit t_N und t_{mess} : $\pm 2\%$, Fehler der Effizienz f : $\pm 3\%$.

Probe	t_N / d	N^{t_N} / cpm	f / %	t_{mess} / min
BG	0,00	$39,6 \pm 6,3$	38,7	120,00
P1	0,31	$4346,2 \pm 65,9$	34,8	2,32
P2	0,70	$610,1 \pm 24,7$	35,6	16,53
P3	0,30	$112,4 \pm 10,6$	35,5	89,03
P4	0,80	$72,7 \pm 8,5$	37,3	120,00
P5	0,86	$48,7 \pm 7,0$	37,8	120,00
P6	1,02	$42,0 \pm 6,5$	39,2	120,00
P7	3,09	$42,1 \pm 6,5$	38,2	120,00
P8	3,00	$40,5 \pm 6,4$	38,3	120,00
P9	3,97	$39,7 \pm 6,3$	40,2	120,00
P10	11,00	$39,6 \pm 6,3$	38,9	120,00
S29	0,31	$478,3 \pm 21,9$	35,0	21,03
S30	0,70	$315,0 \pm 17,8$	35,2	32,03
S31	0,30	$89,6 \pm 9,5$	36,4	111,53
S32	0,80	$68,8 \pm 8,3$	37,1	120,00
S33	0,86	$47,5 \pm 6,9$	37,8	120,00
S34	1,02	$42,8 \pm 6,6$	37,7	120,00
S35	3,09	$42,4 \pm 6,5$	38,6	120,00
S36	3,00	$41,0 \pm 6,4$	38,1	120,00
S37	3,97	$39,7 \pm 6,3$	39,2	120,00
S38	11,00	$39,7 \pm 6,3$	38,6	120,00

Tabelle 132 Teil 1 – Masse an abgeschliffenem Ton, akkumulierte Schleifstrecke, Aktivität der Schleifabschnitte und Aktivität an ^{237}Np im Opalinustonkern der ^{237}Np -Eindiffusion in OPA im klassischen Setup der Diffusionszelle. Fehler der Masse m_{Ton} : $\pm 0,1$ mg, Fehler der akkumulierten Strecke x_{akk} : Standardabweichung der vier Messpositionen des jeweiligen Abschiffs.

Probe	m_{Ton} / mg	x_{akk} / μm	A / Bq	ΔC_r / Bq/g
1	36,8	$18,4 \pm 27,7$	$33,00 \pm 0,33$	$896,8 \pm 9,4$
2	72,7	$36,8 \pm 27,7$	$48,04 \pm 0,41$	$660,8 \pm 5,8$
3	14,1	$55,2 \pm 27,7$	$11,15 \pm 0,20$	$790,7 \pm 15,5$
4	13,6	$73,6 \pm 27,7$	$12,15 \pm 0,21$	$893,5 \pm 16,8$
5	28,1	$92,0 \pm 27,7$	$20,67 \pm 0,26$	$735,6 \pm 9,7$
6	16,2	$115,3 \pm 33,1$	$13,85 \pm 0,23$	$854,7 \pm 14,9$
7	27,8	$138,5 \pm 33,1$	$18,53 \pm 0,26$	$666,6 \pm 9,7$
8	21,6	$161,8 \pm 33,1$	$16,53 \pm 0,25$	$765,4 \pm 12,0$
9	27,1	$185,0 \pm 33,1$	$19,84 \pm 0,27$	$731,9 \pm 10,3$
10	32,7	$208,3 \pm 33,1$	$23,96 \pm 0,29$	$732,7 \pm 9,2$
11	19,9	$236,6 \pm 21,6$	$13,00 \pm 0,22$	$653,4 \pm 11,7$
12	33,2	$264,9 \pm 21,6$	$21,86 \pm 0,28$	$658,4 \pm 8,8$
13	26,3	$293,2 \pm 21,6$	$17,19 \pm 0,25$	$653,7 \pm 9,9$
14	29,6	$321,5 \pm 21,6$	$19,24 \pm 0,26$	$650,1 \pm 9,2$
15	23,9	$349,8 \pm 21,6$	$15,89 \pm 0,24$	$665,0 \pm 10,5$
16	28,2	$375,6 \pm 30,3$	$17,00 \pm 0,25$	$603,0 \pm 9,2$
17	31,5	$401,4 \pm 30,3$	$19,71 \pm 0,27$	$625,8 \pm 8,8$
18	42,2	$427,2 \pm 30,3$	$26,50 \pm 0,31$	$627,9 \pm 7,5$
19	24,0	$453,0 \pm 30,3$	$15,10 \pm 0,24$	$629,1 \pm 10,2$
20	22,7	$478,8 \pm 30,3$	$14,07 \pm 0,23$	$619,8 \pm 10,4$
21	19,2	$503,1 \pm 16,2$	$11,13 \pm 0,21$	$579,7 \pm 11,1$
22	34,2	$527,5 \pm 16,2$	$19,57 \pm 0,27$	$572,2 \pm 8,0$
23	13,7	$551,8 \pm 16,2$	$8,10 \pm 0,18$	$591,6 \pm 13,6$
24	29,3	$576,2 \pm 16,2$	$18,00 \pm 0,26$	$614,2 \pm 9,1$
25	25,8	$600,5 \pm 16,2$	$14,23 \pm 0,22$	$551,6 \pm 8,9$
26	24,7	$623,3 \pm 32,5$	$14,77 \pm 0,23$	$598,0 \pm 9,8$
27	17,6	$646,1 \pm 32,5$	$10,04 \pm 0,20$	$570,4 \pm 11,7$
28	27,9	$668,9 \pm 32,5$	$17,16 \pm 0,25$	$614,9 \pm 9,3$
29	29,9	$691,7 \pm 32,5$	$17,71 \pm 0,25$	$592,3 \pm 8,7$
30	29,5	$714,5 \pm 32,5$	$16,42 \pm 0,27$	$556,5 \pm 9,5$
31	29,3	$743,3 \pm 15,1$	$16,61 \pm 0,25$	$567,0 \pm 8,6$
32	28,0	$772,1 \pm 15,1$	$15,38 \pm 0,24$	$549,4 \pm 8,7$
33	28,9	$800,9 \pm 15,1$	$16,06 \pm 0,24$	$555,7 \pm 8,7$
34	32,0	$829,7 \pm 15,1$	$17,67 \pm 0,24$	$552,1 \pm 7,8$
35	31,5	$858,5 \pm 15,1$	$16,56 \pm 0,24$	$525,7 \pm 7,9$
36	34,7	$887,9 \pm 26,2$	$16,94 \pm 0,25$	$488,3 \pm 7,3$
37	27,5	$917,2 \pm 26,2$	$12,85 \pm 0,22$	$467,1 \pm 8,1$

Tabelle 132 Teil 2 – Masse an abgeschliffenem Ton, akkumulierte Schleifstrecke, Aktivität der Schleifabschnitte und Aktivität an ^{237}Np im Opalinustonkern der ^{237}Np -Eindiffusion in OPA im klassischen Setup der Diffusionszelle. Fehler der Masse m_{Ton} : $\pm 0,1$ mg, Fehler der akkumulierten Strecke x_{akk} : Standardabweichung der vier Messpositionen des jeweiligen Abschliffs.

Probe	m_{Ton} / mg	x_{akk} / μm	A / Bq	$\Delta A C_r$ / Bq/g
38	46,0	$946,6 \pm 26,2$	$24,05 \pm 0,30$	$522,9 \pm 6,5$
39	25,2	$975,9 \pm 26,2$	$10,54 \pm 0,20$	$418,2 \pm 8,0$
40	34,6	$1005,3 \pm 26,2$	$14,56 \pm 0,23$	$420,8 \pm 6,8$
41	29,9	$1033,8 \pm 37,8$	$13,49 \pm 0,22$	$451,1 \pm 7,6$
42	36,3	$1062,3 \pm 37,8$	$16,68 \pm 0,25$	$459,4 \pm 7,0$
43	26,1	$1090,8 \pm 37,8$	$10,59 \pm 0,19$	$405,6 \pm 7,6$
44	41,8	$1119,3 \pm 37,8$	$18,83 \pm 0,26$	$450,6 \pm 6,4$
45	32,3	$1147,8 \pm 37,8$	$13,19 \pm 0,22$	$408,4 \pm 7,0$
46	36,3	$1178,2 \pm 43,9$	$15,52 \pm 0,23$	$427,7 \pm 6,6$
47	27,4	$1208,7 \pm 43,9$	$10,88 \pm 0,20$	$397,2 \pm 7,6$
48	35,4	$1239,1 \pm 43,9$	$13,66 \pm 0,22$	$385,8 \pm 6,3$
49	33,1	$1269,6 \pm 43,9$	$12,31 \pm 0,21$	$372,0 \pm 6,4$
50	39,9	$1300,0 \pm 43,9$	$14,39 \pm 0,23$	$360,7 \pm 5,8$
51	28,9	$1329,3 \pm 21,5$	$10,20 \pm 0,20$	$353,0 \pm 7,1$
52	28,7	$1358,5 \pm 21,5$	$10,01 \pm 0,20$	$348,6 \pm 6,9$
53	34,9	$1387,8 \pm 21,5$	$12,75 \pm 0,22$	$365,3 \pm 6,4$
54	28,8	$1417,0 \pm 21,5$	$9,64 \pm 0,20$	$334,6 \pm 6,9$
55	24,8	$1446,3 \pm 21,5$	$7,79 \pm 0,18$	$314,1 \pm 7,2$
56	27,3	$1472,1 \pm 28,9$	$8,90 \pm 0,18$	$326,1 \pm 6,8$
57	19,4	$1497,9 \pm 28,9$	$7,44 \pm 0,17$	$383,7 \pm 9,0$
58	31,9	$1523,7 \pm 28,9$	$9,26 \pm 0,19$	$290,3 \pm 6,0$
59	25,1	$1549,5 \pm 28,9$	$7,79 \pm 0,17$	$310,3 \pm 7,0$
60	29,5	$1575,3 \pm 28,9$	$9,06 \pm 0,18$	$307,2 \pm 6,2$
61	30,9	$1602,3 \pm 41,0$	$9,73 \pm 0,20$	$315,0 \pm 6,4$
62	31,5	$1629,3 \pm 41,0$	$9,39 \pm 0,19$	$298,2 \pm 6,2$
63	25,4	$1656,3 \pm 41,0$	$7,27 \pm 0,18$	$286,4 \pm 7,0$
64	29,5	$1683,3 \pm 41,0$	$7,01 \pm 0,17$	$237,5 \pm 5,8$
65	31,6	$1710,3 \pm 41,0$	$8,62 \pm 0,18$	$272,7 \pm 5,7$
66	35,0	$1740,4 \pm 39,0$	$9,49 \pm 0,20$	$271,2 \pm 5,7$
67	33,8	$1770,5 \pm 39,0$	$9,00 \pm 0,19$	$266,2 \pm 5,7$
68	27,2	$1800,6 \pm 39,0$	$5,51 \pm 0,15$	$202,7 \pm 5,7$
69	31,9	$1830,7 \pm 39,0$	$7,91 \pm 0,18$	$248,0 \pm 5,6$
70	37,5	$1860,8 \pm 39,0$	$9,54 \pm 0,19$	$254,3 \pm 5,2$
71	37,5	$1891,9 \pm 37,8$	$9,29 \pm 0,19$	$247,8 \pm 5,1$
72	33,8	$1923,1 \pm 37,8$	$7,99 \pm 0,18$	$236,4 \pm 5,3$
73	33,4	$1954,2 \pm 37,8$	$7,43 \pm 0,17$	$222,3 \pm 5,2$
74	34,4	$1985,4 \pm 37,8$	$5,03 \pm 0,15$	$146,2 \pm 4,3$

Tabelle 132 Teil 3 – Masse an abgeschliffenem Ton, akkumulierte Schleifstrecke, Aktivität der Schleifabschnitte und Aktivität an ^{237}Np im Opalinustonkern der ^{237}Np -Eindiffusion in OPA im klassischen Setup der Diffusionszelle. Fehler der Masse m_{Ton} : $\pm 0,1$ mg, Fehler der akkumulierten Strecke x_{akk} : Standardabweichung der vier Messpositionen des jeweiligen Abschiffs.

Probe	m_{Ton} / mg	x_{akk} / μm	A / Bq	ΔC_r / Bq/g
75	34,6	2016,5 \pm 37,8	6,36 \pm 0,16	183,7 \pm 4,7
76	26,4	2046,2 \pm 34,6	5,40 \pm 0,15	204,7 \pm 5,9
77	35,2	2075,8 \pm 34,6	7,58 \pm 0,18	215,2 \pm 5,1
78	37,2	2105,5 \pm 34,6	7,47 \pm 0,17	200,8 \pm 4,6
79	35,9	2135,1 \pm 34,6	5,26 \pm 0,15	146,6 \pm 4,1
80	36,1	2164,8 \pm 34,6	7,14 \pm 0,17	197,9 \pm 4,8
81	20,5	2174,8 \pm 33,2	3,83 \pm 0,13	187,0 \pm 6,2
82	7,3	2184,8 \pm 33,2	1,28 \pm 0,09	174,8 \pm 12,2
83	10,1	2194,8 \pm 33,2	1,63 \pm 0,10	161,2 \pm 9,8
84	25,6	2204,8 \pm 33,2	4,03 \pm 0,13	157,5 \pm 5,2
85	11,4	2214,8 \pm 33,2	1,53 \pm 0,09	133,8 \pm 8,2
86	30,3	2237,0 \pm 38,8	4,60 \pm 0,14	151,8 \pm 4,8
87	17,8	2259,3 \pm 38,8	2,95 \pm 0,11	165,9 \pm 6,3
88	17,8	2281,5 \pm 38,8	2,80 \pm 0,12	157,2 \pm 6,6
89	12,1	2303,8 \pm 38,8	1,97 \pm 0,10	162,6 \pm 8,4
90	35,7	2326,0 \pm 38,8	4,83 \pm 0,14	135,2 \pm 4,1
91	19,6	2349,0 \pm 37,7	2,48 \pm 0,12	126,4 \pm 5,9
92	29,6	2372,0 \pm 37,7	4,37 \pm 0,14	147,6 \pm 4,6
93	18,7	2395,0 \pm 37,7	3,39 \pm 0,13	181,3 \pm 6,8
94	36,9	2418,0 \pm 37,7	4,20 \pm 0,14	113,8 \pm 3,8
95	30,3	2441,0 \pm 37,7	4,07 \pm 0,14	134,4 \pm 4,6
96	33,9	2465,1 \pm 29,2	4,19 \pm 0,13	123,6 \pm 3,9
97	37,9	2489,1 \pm 29,2	5,23 \pm 0,15	138,1 \pm 4,1
98	12,7	2513,2 \pm 29,2	2,10 \pm 0,10	165,3 \pm 8,3
99	22,5	2537,2 \pm 29,2	2,92 \pm 0,12	129,8 \pm 5,3
100	22,6	2561,3 \pm 29,2	2,49 \pm 0,11	110,2 \pm 4,8
101	34,8	2588,9 \pm 39,2	3,61 \pm 0,13	103,6 \pm 3,7
102	14,4	2616,6 \pm 39,2	1,61 \pm 0,09	112,0 \pm 6,5
103	32,2	2644,2 \pm 39,2	3,11 \pm 0,12	96,7 \pm 3,7
104	40,1	2671,9 \pm 39,2	4,76 \pm 0,14	118,7 \pm 3,6
105	43,2	2699,5 \pm 39,2	4,66 \pm 0,15	107,8 \pm 3,4
106	34,7	2732,1 \pm 27,2	3,49 \pm 0,12	100,6 \pm 3,5
107	34,6	2764,7 \pm 27,2	3,70 \pm 0,13	106,8 \pm 3,9
108	36,0	2797,3 \pm 27,2	3,69 \pm 0,13	102,5 \pm 3,5
109	25,6	2829,9 \pm 27,2	1,84 \pm 0,10	72,0 \pm 3,7
110	36,6	2862,5 \pm 27,2	3,22 \pm 0,12	88,0 \pm 3,3

Tabelle 133 – Mittels γ -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit des ^{237}Np -Signals bei 86,48 keV und die jeweiligen Fehler sowie anhand von Gleichung (57) und (58) berechnete Aktivität und ^{237}Np -Konzentration im Primärreservoir der ^{237}Np -Eindiffusion im klassischen Setup der Diffusionszelle.

Zeit / d	S_{Peak}	$n_{\%}$ / %	ϵ_{γ}	T_I / s	A / Bq	c / Bq/mL
0	10900 ± 114	12,40 ± 0,33	0,1074 ± 0,0019	28800	28,4 ± 0,3	56,8 ± 0,6
7	10510 ± 110	12,40 ± 0,33	0,1074 ± 0,0019	28800	27,4 ± 0,3	54,8 ± 0,6
14	10170 ± 112	12,40 ± 0,33	0,1074 ± 0,0019	28800	26,5 ± 0,3	53,0 ± 0,6
21	10140 ± 109	12,40 ± 0,33	0,1074 ± 0,0019	28800	26,4 ± 0,3	52,9 ± 0,6
28	9838 ± 111	12,40 ± 0,33	0,1074 ± 0,0019	28800	25,7 ± 0,3	51,3 ± 0,6
35	9567 ± 105	12,40 ± 0,33	0,1074 ± 0,0019	28800	24,9 ± 0,3	49,9 ± 0,5
42	9913 ± 107	12,40 ± 0,33	0,1074 ± 0,0019	28800	25,4 ± 0,3	50,8 ± 0,6
45	9781 ± 106	12,40 ± 0,33	0,1074 ± 0,0019	28800	25,1 ± 0,3	50,1 ± 0,6

Tabelle 134 Teil 1 – Masse an abgeschliffenem Ton, akkumulierte Schleifstrecke, Aktivität der Schleifabschnitte und Aktivität an ^{237}Np der vier Tonproben der ^{237}Np -Eindiffusion in OPA im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle. Fehler der Masse $m_{\text{Abschliff}}$: $\pm 0,1$ mg, Fehler der akkumulierten Strecke x_{akk} : Standardabweichung der vier Messpositionen des jeweiligen Abschliffs.

Nr.	$m_{\text{Abschliff}}$ / mg	x_{akk} / μm	A / Bq	ΔAC_r / Bq/g
Probe 1				
1	1,8	$32,6 \pm 7,3$	$0,88 \pm 0,06$	$1123,4 \pm 162,6$
2	4,4	$88,0 \pm 5,0$	$1,00 \pm 0,07$	$373,9 \pm 29,7$
3	1,9	$128,4 \pm 1,7$	$0,56 \pm 0,06$	$872,5 \pm 165,0$
4	2,7	$163,3 \pm 3,8$	$0,63 \pm 0,06$	$390,5 \pm 44,4$
5	2,5	$195,5 \pm 7,8$	$0,55 \pm 0,06$	$367,9 \pm 47,1$
6	2,2	$223,9 \pm 3,8$	$0,89 \pm 0,06$	$676,4 \pm 68,7$
7	2,8	$256,9 \pm 5,4$	$0,56 \pm 0,06$	$316,1 \pm 38,3$
8	3,3	$295,0 \pm 7,8$	$0,94 \pm 0,03$	$445,1 \pm 25,4$
9	2,6	$332,0 \pm 9,8$	$0,54 \pm 0,06$	$373,2 \pm 48,8$
Probe 2				
1	6,5	$33,3 \pm 9,5$	$0,84 \pm 0,07$	$154,3 \pm 13,2$
2	3,0	$80,5 \pm 13,6$	$0,87 \pm 0,06$	$580,7 \pm 55,7$
3	2,1	$118,8 \pm 9,5$	$0,63 \pm 0,06$	$712,4 \pm 105,3$
4	2,0	$157,9 \pm 13,9$	$0,51 \pm 0,06$	$674,1 \pm 119,3$
5	1,1	$187,0 \pm 8,1$	$0,52 \pm 0,06$	$2982,5 \pm 1744,9$
6	1,6	$218,9 \pm 11,7$	$0,53 \pm 0,06$	$903,0 \pm 184,7$
7	2,8	$255,5 \pm 13,4$	$0,88 \pm 0,06$	$537,9 \pm 49,3$
8	2,0	$290,9 \pm 17,0$	$0,40 \pm 0,05$	$456,8 \pm 77,3$
9	2,8	$327,0 \pm 6,7$	$0,62 \pm 0,06$	$375,3 \pm 42,8$
Probe 3				
1	2,7	$24,0 \pm 13,9$	$0,76 \pm 0,06$	$404,4 \pm 38,5$
2	3,3	$68,8 \pm 7,9$	$0,52 \pm 0,06$	$293,8 \pm 37,8$
3	2,6	$108,9 \pm 10,1$	$0,43 \pm 0,06$	$350,2 \pm 56,6$
4	3,5	$152,6 \pm 5,4$	$0,42 \pm 0,06$	$209,6 \pm 31,7$
5	3,3	$198,1 \pm 10,1$	$0,84 \pm 0,06$	$481,7 \pm 44,1$
6	3,2	$241,0 \pm 11,4$	$0,93 \pm 0,06$	$535,3 \pm 46,4$
7	3,4	$286,6 \pm 10,3$	$0,69 \pm 0,06$	$372,3 \pm 38,4$
8	4,0	$332,0 \pm 1,7$	$0,84 \pm 0,04$	$343,9 \pm 21,6$

Tabelle 134 Teil 2 – Masse an abgeschliffenem Ton, akkumulierte Schleifstrecke, Aktivität der Schleifabschnitte und Aktivität an ^{237}Np der vier Tonproben der ^{237}Np -Eindiffusion in OPA im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle. Fehler der Masse $m_{\text{Abschliff}}$: $\pm 0,1$ mg, Fehler der akkumulierten Strecke x_{akk} : Standardabweichung der vier Messpositionen des jeweiligen Abschliffs.

Nr.	$m_{\text{Abschliff}} / \text{mg}$	$x_{\text{akk}} / \mu\text{m}$	A / Bq	$\Delta AC_r / \text{Bq/g}$
Probe 4				
1	1,0	$11,6 \pm 6,6$	$0,61 \pm 0,06$	$997,3 \pm 190,3$
2	2,0	$37,9 \pm 5,9$	$0,85 \pm 0,07$	$756,8 \pm 91,8$
3	2,4	$71,4 \pm 5,2$	$1,07 \pm 0,06$	$835,3 \pm 80,3$
4	1,6	$100,4 \pm 6,2$	$0,56 \pm 0,06$	$887,1 \pm 169,7$
5	1,7	$122,9 \pm 5,2$	$0,53 \pm 0,06$	$558,8 \pm 86,5$
6	2,3	$150,3 \pm 6,2$	$0,47 \pm 0,06$	$339,2 \pm 49,8$
7	1,8	$178,5 \pm 3,6$	$0,43 \pm 0,06$	$502,2 \pm 91,4$
8	1,9	$201,0 \pm 11,2$	$0,54 \pm 0,06$	$470,2 \pm 66,4$
9	2,9	$235,0 \pm 6,4$	$0,51 \pm 0,05$	$289,1 \pm 32,7$
10	2,8	$272,9 \pm 10,0$	$0,35 \pm 0,05$	$228,0 \pm 35,8$

Tabelle 135 – Mittels γ -Spektroskopie erhaltene Peakfläche, Übergangswahrscheinlichkeit, Effizienz und Messzeit des ^{237}Np -Signals bei 86,48 keV und die jeweiligen Fehler sowie anhand von Gleichung (57) und (58) berechnete Aktivität und ^{237}Np -Konzentration im Reservoir der ^{237}Np -Eindiffusion in OPA im schlauch- und filterfreien Setup der Diffusionszelle.

Zeit / d	S_{Peak}	$n_{\%} / \%$	ϵ_{γ}	T_I / s	A / Bq	c / Bq/mL
0	11105 ± 129	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	28,5 ± 0,3	61,2 ± 0,7
2	11790 ± 124	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	30,2 ± 0,3	60,4 ± 0,6
5	12140 ± 124	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	31,1 ± 0,3	62,2 ± 0,6
10	11870 ± 123	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	30,4 ± 0,3	60,8 ± 0,6
13	12390 ± 124	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	31,8 ± 0,3	63,5 ± 0,6
20	12440 ± 122	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	31,9 ± 0,3	63,8 ± 0,6
22	11830 ± 121	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	30,3 ± 0,3	60,7 ± 0,6
24	12020 ± 121	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	30,8 ± 0,3	61,6 ± 0,6
28	11850 ± 121	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	30,4 ± 0,3	60,8 ± 0,6
34	12190 ± 124	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	31,3 ± 0,3	62,5 ± 0,6
40	12025 ± 122	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	30,8 ± 0,3	61,6 ± 0,6
47	11615 ± 118	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	30,5 ± 0,3	61,1 ± 0,6
55	12351 ± 126	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	31,7 ± 0,3	63,3 ± 0,6
63	12034 ± 123	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	30,9 ± 0,3	61,7 ± 0,6
70	12244 ± 125	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	31,4 ± 0,3	62,8 ± 0,6
80	12520 ± 124	12,40 ± 0,33	0,1093 ± 0,0020	28800	32,1 ± 0,3	64,2 ± 0,6