
**Untersuchungen zum Einfluss
geochemischer Parameter auf die Sorption
und Desorption von Lanthanoiden und
Uran an Opalinuston als potentielles
Wirtsgestein einer Endlagerstätte**

Dissertation

**zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes**

vorgelegt von

Dipl. Chem. Christina Möser

Saarbrücken, 2010

Tag des Kolloquiums: _____

Dekan: _____

Prüfungsvorsitzender: _____

Berichterstatter: _____

DANKSAGUNG

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. P. Beck sehr herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit das Saarland und seine Reize kennenzulernen. Zudem möchte ich mich für die besondere Ziel- und Aufgabenstellung im Rahmen des vom BMWi geförderten Verbundprojektes *„Actinidenmigration im natürlichen Tongestein: Wechselwirkungen und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika“* bedanken. Prof. Beck ermöglichte mir die Teilnahme an mehreren internationalen Konferenzen und Workshops im Rahmen des Projekt-Verbundes. Diese Tagungen haben immer wieder neue Anregungen und Aspekte für diese Arbeit geliefert.

Sehr dankbar bin ich auch Herrn Prof. Hegetschweiler, da er großes Interesse an dieser Arbeit zeigte und sich ihrer als Zweitgutachter angenommen hat.

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD. Dr. Ralf Kautenburger für die intensive Betreuung und die vielen anregenden Gespräche, zudem für die Durchsicht dieser Arbeit. Nicht zuletzt natürlich auch für die vielen Hilfestellungen im Umgang mit meinen Freunden, der CE und der ICP-MS.

Bei dem Projektträger PTKA-WTE und bei unserem Finanzträger, dem BMWi, bedanke ich mich für die Förderung des Projektes *„Actinidenmigration im natürlichen Tongestein: Wechselwirkungen und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika“* in dessen Rahmen diese Arbeit angefertigt wurde.

Zudem bedanke ich mich bei den restlichen Mitarbeitern des AK Beck, die immer zusammen gehalten haben und bei denen man bei allen Problemen ein offenes Ohr antreffen konnte. Zudem möchte ich mich bei dem neuen AK Kickelbick für das angenehme Arbeitsklima, die Hilfsbereitschaft von allen Seiten und die, wenn auch seltener gewordenen, fröhlichen Mittagspausen bedanken.

Last but not least bedanke ich mich bei meinen Eltern für die jahrelange Unterstützung und bei meinem Kerl Philipp, der meinen Launen beim Anfertigen dieser Arbeit unbarmherzig ausgeliefert war und mir trotzdem jederzeit zur Seite stand.

Kurzzusammenfassung

Die Entwicklung von Endlagerstätten von radioaktiven Abfällen in tiefen geologischen Formationen, ist eine wichtige Aufgabe für die Zukunft. Um eine Sicherheit für mehrere hundert Tausend Jahre zu gewährleisten, müssen die Prozesse der Wechselwirkung zwischen den eingelagerten Stoffen und der umgebenden Formation verstanden und eingeschätzt werden. Diese Arbeit leistet ihren Beitrag zu diesem Verständnis, in dem sie Wechselwirkungen zwischen den Lanthanoiden Europium, Gadolinium und Terbium (Homologe zu den Actiniden Americium, Curium und Berkelium) sowie Uran zum Wirtsgestein Opalinuston unter dem Einfluss von Organik darstellt und interpretiert. Die Wechselwirkungen des sehr komplexen Systems aus Aquifer, Opalinuston und Metall-Ionen wird in drei binäre Systeme unterteilt.

- Wechselwirkungen zwischen Lanthanoiden / Uran und Organik
- Wechselwirkungen zwischen Lanthanoiden / Uran und Ton
- Wechselwirkungen zwischen Organik und Ton

Durch geochemische Parameter (pH, Ionenstärke, Konkurrenzkationen) können diese stark beeinflusst werden. Die Untersuchung der Lanthanoide und ihrer Sorption / Desorption am Ton erfolgt mit Hilfe der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. Wechselwirkungen zwischen den Lanthanoiden und der Organik werden über eine Kopplung aus Kapillarelektrophorese und ICP-MS untersucht. Unter den gewählten Bedingungen fördert die Modellorganik Huminsäure die Sorption und damit den Rückhalt der Metalle, während die kleineren organischen Verbindungen im Opalinuston zu einer Mobilisierung der Lanthanoide führen. Da die Organik im Opalinuston durch kleine organische Verbindungen dominiert wird, werden die Metall-Ionen hier schlechter vom Ton zurück gehalten und können sich so ausbreiten.

Abstract

The development of a disposal in deep geological formations for radioactive waste is a very important task for the future. The safety assessment for more than a hundred thousand years needs a full understanding of all processes of interaction between the radioactive waste and the surrounded formations. This work contributes to this understanding. The interaction between lanthanides (homologues of the actinides americium, curium and berkelium) / uranium and the host rock opalinus clay under influence of organic substances (NOM) have been analyzed and discussed. The complex system was split into 3 binary basic systems with the following interactions

- Interactions between lanthanides / uranium and NOM
- Interactions between lanthanides / uranium and the opalinus clay
- Interactions between NOM and opalinus clay

All binary systems can be influenced by geological parameters like pH, ion strength and competing cations. The sorption / desorption of the lanthanides onto the opalinus clay is analyzed via inductively coupled plasma mass spectrometry. For the investigation of the complexation behavior of metals with NOM we used capillary electrophoresis coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry.

Under these conditions the chosen model organic humic acid affected the sorption of the lanthanides onto opalinus clay favorably. The smaller organic compounds, which dominate in the composition of the clay organics, remobilized the metals after sorption onto clay and the sorption can be inhibited by NOM. Due to the reduced metal sorption onto Opalinus clay by NOM, a migration through the clay may be possible.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG.....	1
1. 1. ZIEL- UND AUFGABENSTELLUNG.....	2
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2. 1. ÜBERBLICK ÜBER DIE ENDLAGERPROBLEMATIK IN DEUTSCHLAND.....	4
2. 2. ENDLAGERUNG IN DEUTSCHLAND NACH DEM MEHRBARRIEREN-KONZEPT.....	8
2. 3. POTENTIELLE WIRTSGESTEINE UND IHRE EIGENSCHAFTEN.....	10
2. 3. 1 Steinsalz-Formationen	12
2. 3. 2 Ton-Formationen	13
2. 3. 3 Kristalline Gesteine (Granit, Gneis)	15
2. 4. OPALINUSTON ALS WIRTSGESTEIN EINER LAGERSTÄTTE.....	16
2. 4. 1 Mineralogie.....	17
2. 4. 2 Genese.....	18
2. 4. 3 Eigenschaften.....	19
2. 5. PORENWASSER ALS NATÜRLICHES MEDIUM	20
2. 5. 1 Gewinnung von Porenwässern	22
2. 6. NATÜRLICHE TONORGANIKA UND HUMINSTOFFE ALS MODELL-ORGANIK	25
2. 6. 1 Huminstoffe als Modellorganika.....	25
2. 6. 2 Natürliche Tonorganika.....	29
2. 7. EU, GD UND TB ALS HOMOLOGE ZU AM, CM UND BK	32
2. 8. URAN ALS RADIONUKLID.....	34
2. 9. EINFÜHRUNG IN DAS VERWENDETE MODELLSYSTEM.....	37
2. 10. SORPTIONSMODELLE UND KOMPLEXBILDUNG	39
2. 10. 1 Sorptionsprozesse.....	39
2. 10. 2 Sorptionsmodelle	41
2. 10. 3 Komplexbildung.....	47

3. EXPERIMENTELLER TEIL	52
3. 1. GRUNDLAGEN UNTERSCHIEDLICHER MESSPRINZIPIEN	52
3. 1. 1 Einblick in mögliche Messmethoden	52
3. 1. 2 Theoretische Grundlagen der Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	53
3. 1. 3 Theoretische Grundlagen der Kapillarelektrophorese	57
3. 1. 4 Grundlagen zur Kopplung von CE und ICP- MS	63
3. 1. 5 Quantitative Analyse von HA und NOM	67
3. 2. BATCHEXPERIMENTE	72
3. 2. 1 Untersuchungen mit Modellcharakter	72
3. 2. 2 Ansetzen einer Huminsäure-Stammlösung	73
3. 2. 3 Vorkonditionierung des Opalinustons	76
3. 2. 4 Zugabe weiterer Reagenzien	76
3. 2. 5 Phasentrennung der konditionierten Proben durch Zentrifugation	79
3. 2. 6 Probenaufbereitung für die ICP-MS	80
3. 2. 7 Probenhandhabung bei Desorptionsexperimenten	81
3. 3. EXTRAKTION VON NATÜRLICHER ORGANIK AUS OPALINUSTON	82
3. 3. 1 Batch-Extraktionen	82
3. 3. 2 Säulenextraktionen	83
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	84
4. 1. KOMPLEXIERUNGSUNTERSUCHUNGEN VON EUROPIUM UND URANYL DURCH NOM (BINÄRES SYSTEM LN / U-NOM)	84
4. 1. 1 Aufbau und Überprüfung der CE-ICP-MS-Kopplung	85
4. 1. 2 Metallspeziation in Gegenwart von HA	92
4. 1. 3 Metallspeziation in Gegenwart von Lactat	105
4. 1. 4 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Metallmigration und Endlagersicherheit	108

4. 2. SORPTIONSUNTERSUCHUNGEN VON HUMINSÄURE AN OPALINUSTON (BINÄRES SYSTEM HA-OPA)	109
4. 2. 1 Untersuchungen zur Ausfällung und Sorption von HA in Natriumperchlorat und synthetischem Porenwasser	110
4. 2. 2 pH-Einfluss auf die HA-Sorption in Natriumperchlorat und synthetischem Porenwasser	113
4. 2. 3 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Einflussnahme der HA auf die Metallmigration und die Endlagersicherheit	117
4. 3. SORPTIONSUNTERSUCHUNGEN VON LANTHANOIDEN UND URAN AN OPALINUSTON (BINÄRES SYSTEM LN-OPA)	118
4. 3. 1 Sorptionsisothermen mit Lanthanoiden.....	119
4. 3. 2 Einfluss des im Porenwassers des Opalinustons natürlich vorkommenden pH-Wertes (pH 7,6) auf die Sorption	126
4. 3. 3 Einfluss von synthetischem Porenwasser auf die Sorption.....	128
4. 3. 4 pH-Reihen	130
4. 3. 5 Vergleichende Ergebnisse mit Uran.....	134
4. 3. 6 Einfluss des CO ₂ aus der Luft auf die Sorption.....	137
4. 3. 7 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Endlager-Sicherheit.....	147
4. 4. DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN VON LANTHANOIDEN UND URAN AN OPALINUSTON (BINÄRES SYSTEM)	149
4. 4. 1 Einfluss der pH-Werte auf die Desorption	150
4. 4. 2 Einfluss von synthetischem Porenwasser auf die Desorption	151
4. 4. 3 Vergleiche mit Kaolinit.....	153
4. 4. 4 Vergleichende Ergebnisse mit Uran.....	156
4. 4. 5 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Remobilisierung von Metallen und die Endlagersicherheit.....	159
4. 5. SORPTIONSUNTERSUCHUNGEN VON LANTHANOIDEN AN OPALINUSTON BEEINFLUSST DURCH NOM UND MODELLOORGANIK (TERNÄRES SYSTEM)	161
4. 5. 1 Einfluss von Huminsäure auf die Lanthanoid-Sorption.....	162
4. 5. 2 Einfluss von Huminsäure auf die pH-abhängige Sorption (pH-Reihen)	175
4. 5. 3 Charakterisierung von Tonextrakten	182

4. 5. 4 NOM - Komplexierung von Lanthanoiden und Einfluss auf die Sorption.....	186
4. 5. 5 Einfluss von NOM auf die pH-abhängige Sorption.....	191
4. 5. 6 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Migration von Metallen unter Einfluss von Organika.....	194
4. 6. DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN VON LANTHANOIDEN AN OPALINUSTON BEEINFLUSST DURCH NOM UND MODELLOORGANIK (TERNÄRES SYSTEM).....	196
4. 6. 1 Einfluss von Huminsäure auf die Remobilisierung von Lanthanoiden (Desorptionsuntersuchungen).....	196
4. 6. 2 Vergleichender Einfluss von NOM auf die Remobilisierung von Lanthanoiden (Desorptionsuntersuchungen).....	203
4. 6. 3 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Remobilisierung von Metallen unter Einfluss von Organika.....	207
4. 7. ABSCHLIEßENDE BEWERTUNG DER METALLMIGRATION IN BEZUG AUF DIE ENDLAGERSICHERHEIT.....	208
5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	211
6. LITERATURVERZEICHNIS	215
7. ANHANG.....	I
7. 1. ERGEBNISTABELLEN	I
7. 2. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XV
7. 3. VERZEICHNIS VERWENDETER CHEMIKALIEN.....	XVII

1. EINLEITUNG

Die umweltgerechte Entsorgung radioaktiver Abfälle, welche nicht nur aus Betrieb und Stilllegung von Kernkraftwerken anfallen, sondern auch aus Forschung, Medizin und industriellen Anwendungen, hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einem kontrovers diskutierten Thema in Politik und Gesellschaft entwickelt. Hauptkriterium ist dabei die sichere Entsorgung, um zukünftige Generationen vor den schädlichen Einwirkungen radioaktiver Strahlung zu schützen [EF06a]. Der Begriff „Entsorgung“ fasst hierbei mehrere Behandlungsschritte zusammen. Neben dem Atommülltransport, der auf Grund von Demonstrationen in regelmäßigen Abständen in das Gedächtnis der Bevölkerung gerufen wird, wird die Zwischenlagerung, Konditionierung und abschließende Endlagerung unter Entsorgung verstanden.

Die in Deutschland anfallenden radioaktiven Abfälle werden in Abfälle mit Wärmeentwicklung und vernachlässigbarer Wärmeentwicklung unterteilt. Zu ersterem gehören vor allem die hochradioaktiven Abfälle (HAW), die eine sehr hohe Radiotoxizität besitzen, während zu den Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung die schwach- (LAW) oder mittelradioaktiven Abfälle (MAW) gehören. Für sie ist nur eine geringe Abschirmung notwendig, so dass sie auch in oberflächennahen, geologischen Formationen endgelagert werden könnten. Obwohl die HAW's nur einen geringen Teil der gesamten Masse an radioaktiven Abfällen ausmachen (< 10 %), besitzen sie den meisten Gehalt an radioaktiven Materialien. Sie bestehen vor allem aus abgebrannten Brennelementen aus Atomkraftwerken oder aus Lösungen, die bei der Wiederaufbereitung von Brennelementen anfallen. Abfälle vernachlässigbarer Wärmeentwicklung entstehen beim Betrieb, der Stilllegung, oder dem Abbau von Atomkraftwerken. Zu ihnen zählen auch die Abfälle aus der Anwendung von Radioisotopen in Forschung, Industrie und Medizin (Filter, Spritzen, Schrott, Schlämme etc.) [Bfs07a, Bfs07b].

Hauptproduzenten der HAW's sind zur Zeit die 439 Atomreaktoren weltweit. Davon produziert jeder jährlich im Schnitt 27 Tonnen. So entstehen Jahr für Jahr ungefähr 12 000 Tonnen hoch radioaktiven Abfälle, Tendenz steigend. 300 000 Tonnen sind es bis heute schon und noch niemand weiß, wohin damit in der Zukunft. Diese Fakten belegen

deutlich die Wichtigkeit der Untersuchung potentieller Wirtsgesteine zur Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen.

1. 1. ZIEL- UND AUFGABENSTELLUNG

Da die Zeiträume für den Nachweis der Langzeitsicherheit von Endlagern für radioaktive Abfälle weit über den normalerweise betrachteten Zeitraum hinausgehen, ist die Erforschung von Endlagern eine wissenschaftliche Herausforderung. Neben Laborversuchen ist hier vor allem das Verständnis komplexer Zusammenhänge und Wechselwirkungen notwendig. Vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) wurde ein Projekt ins Leben gerufen, welches es sich zur Aufgabe gemacht hat, zu untersuchen unter welchen Bedingungen ein Endlager entwickelt werden kann, so dass eine möglichst hohe Langzeitsicherheit (> 100 000 Jahre) gewährleistet wird [EF06a, FR02]. Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Projektes „Wechselwirkung und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika“ angefertigt. Im Vorgängerprojekt „Migration von Actiniden im System Ton, Huminstoff, Aquifer“ wurde das Tonmineral Kaolinit als Referenz-Geomatrix gewählt. Beide Projekte sind vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie auf dem Gebiet der „Entsorgung gefährlicher Abfälle in tiefen geologischen Formationen“ gefördert worden.

Im Verlauf dieser Arbeit sollten die Untersuchungen, die bislang nur an Modellkaolinit durchgeführt wurden auf natürliche Tongesteine übertragen werden. Als Geomatrix wurde das feinkörnige Sedimentgestein Opalinuston (OPA) ausgewählt, welches sich aus mehreren Tonmineralien zusammensetzt und in der Schweiz bereits als Wirtsgestein von Endlagern für radioaktive Abfälle gehandelt wird. Im Vordergrund steht vor allem die Aufklärung des geochemischen Verhaltens von Actiniden im natürlichen Tongestein. Da die Radiochemie an der Universität des Saarlandes bereits vor Jahren geschlossen wurde und die Arbeit mit radioaktiven Verbindungen nur beschränkt möglich ist, wird im Rahmen dieser Arbeit mit Lanthanoiden als Homologe zu den Actiniden gearbeitet (Eu→Am; Gd→Cm; Tb→Bk). Die Arbeit mit Uran als 6wertigem Uranyl-Kation bildet hier die Ausnahme. Mit ihm können ähnliche Untersuchungen zu denen der Lanthanoide durchgeführt werden, ohne auf die aufwendigen Sicherheitsmaßnahmen bei der Arbeit mit radioaktiven Stoffen zurückgreifen zu müssen. Als einer der wichtigsten Einflussfaktoren

wird die im Opalinuston vorhandene Organik gewertet. Gerade Huminsäure kann als organischer Komplexbildner dienen und endgelagerte Stoffe mobilisieren, die evtl. nach Korrosion der Behälter im Laufe der Zeit freigesetzt würden. Für die Arbeit als interessant erwiesen haben sich vor allem der pH-Wert und der Einfluss des im OPA vorkommenden, natürlichen Porenwassers. Auch der Vergleich von Porenwasser und der bereits im Vorgängerprojekt verwendeten 10 mM Natriumperchlorat-Lösung als Begleitmedium ermöglicht ein besseres Verständnis der Prozesse, die im Ton ablaufen können. Um die komplexen Zusammenhänge des ternären Systems, bestehend aus Metall, OPA und natürlicher Organik (NOM), besser verstehen zu können, werden zuerst die binären Systeme genauestens untersucht. Zum Zweck der Metall-Analyse wird vor allem auf die ICP-MS zurückgegriffen. Als leistungsfähige Speziationsanalytik zur Trennung und Quantifizierung von freiem und huminsäurekomplexiertem Metall wurde eine Kombination aus Kapillarelektrophorese (CE) und ICP-MS verwendet, die bereits im Vorgängerprojekt aufgebaut und optimiert wurde. Mit Hilfe von Batchversuchen im Bereich der Sorption und Desorption soll auf Metallmigrationen und Reversibilität von Metallsorptionen am OPA geschlossen werden. Zudem sollen sie zum besseren Verständnis des Ausbreitungsverhaltens der Schwermetalle und anderer Stoffe im Wirtsgestein beitragen und so die Sicherheit zukünftiger Endlagerstandorte beurteilen helfen.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2. 1. ÜBERBLICK ÜBER DIE ENDLAGERPROBLEMATIK IN DEUTSCHLAND

Wie bereits in Kapitel 1 angesprochen, können schwach- oder mittelradioaktive Abfälle in oberflächennahen, geologischen Formationen endgelagert werden. In Deutschland wurde jedoch in den 1960er Jahren festgelegt, dass alle radioaktiven Abfälle in tiefen geologischen Formationen untergebracht werden sollen. Zur selben Zeit wurde in Deutschland, ähnlich den USA, Steinsalz als geeignetes Wirtsgestein für ein Endlager identifiziert. Die Größe der Salzvorkommen und ihre gute Zugänglichkeit auf Grund des jahrelangen Bergwerksbetriebs, beeinflussten diese Entscheidung positiv. Aus diesem Grund wurde zu Forschungszwecken in der BRD das Salzbergwerk Asse als „Versuchsbergwerk“ frei gegeben. Parallel dazu entwickelte sich in der damaligen DDR das Bergwerk Morsleben zum Forschungsbergwerk. Während der Benutzungsdauer der beiden Forschungsbergwerke wurde fässerweise radioaktiver Müll eingelagert, zu Forschungszwecken, wie offiziell verkündet wurde [EF06a]. Beide Bergwerke galten jedoch als nicht endlagertauglich, da Wassereinbrüche möglich schienen.

Als Alternativen zu den Forschungsbergwerken wurde Schacht Konrad als mögliches Endlager für schwach- bis mittelradioaktive Abfälle und Gorleben als Endlager für hochradioaktive Abfälle untersucht. Bis 2005 sollte Konrad in Betrieb genommen werden, während die Untersuchungen für Gorleben abgeschlossen werden sollten. Zudem sollten weitere Salz- und Granitvorkommen auf ihre Eignung als Endlager untersucht werden, falls sich Gorleben als ungeeignet erweisen sollte. Aus diesem Grund wurde in den 1990er Jahren von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe ein Projekt ins Leben gerufen, welches sich mit der Auswahl untersuchungswürdiger Regionen zur Endlagerung von radioaktiven Stoffen in Deutschland beschäftigte. Als Ergebnis dieses Projektes wurden 1995 die in Abb. 1 zu sehenden Karten mit untersuchungswürdigen Regionen in den unterschiedlichen Gesteinsformationen Granit, Salz und Ton veröffentlicht.

Nach dem Regierungswechsel 1998 wurden die bisher erhaltenen Ergebnisse und gesetzten Ziele verworfen. In den Koalitionsvereinbarungen wurde festgelegt, dass alle radioaktiven Abfälle in einem Endlager (Ein-Endlagerkonzept) untergebracht werden sollten. Dieses

Lager sollte bis 2030 fertig gestellt sein, um eine Verschiebung der Verantwortung auf die nächste Generation zu vermeiden. Zum 01.10.2000 wurde ein Moratorium gegen Gorleben verhängt, welches mindestens 3 maximal 10 Jahre aufrecht erhalten werden sollte. Hauptargument für das Moratorium waren sicherheitstechnische Fragen, die nicht beantwortet werden konnten. Bis zur Klärung dieser Fragen sollten keine Investitionen getätigt werden, die nicht die Klärung der Fragen in Aussicht stellten. Es wurde beschlossen die Standortauswahl ohne Konrad und Gorleben auf einer „weißen“ Deutschlandkarte neu zu beginnen. Dabei sollte auch den beiden Wirtsgesteinformationen Ton und Granit mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden. Noch während der Legislaturperiode von SPD und Grünen wurden die Koalitionsvereinbarungen teilweise überarbeitet. Bereits 2000 wurde bei den Vereinbarungen zwischen Regierung und Energie-Versorgungsunternehmen festgelegt, dass das Planfeststellungsverfahren für Schacht Konrad abgeschlossen werden sollte [VBE00]. 2002 konnte es tatsächlich abgeschlossen werden, womit das Ein-Endlagerkonzept außer Kraft gesetzt wurde, da Konrad nicht zur Endlagerung von HAW's geeignet ist, jedoch als Endlager für schwach- bis mittelradioaktive Abfälle in Betrieb genommen werden sollte. Nach dem Abschluss des Planfeststellungsverfahrens konnte Konrad jedoch nicht in Betrieb genommen werden, da mehrere Gemeinden gegen das Verfahren klagten. Im März 2006 wurden alle Klagen zurück gewiesen, zudem wurde von dem Gericht ein Verbot zur Revision verhängt, so dass das Planfeststellungsverfahren in die Tat umgesetzt werden kann. Mit 2 Jahren Planungszeit und 4 Jahren Ausbauphase des Endlagers ist mit einer Fertigstellung 2012 zu rechnen. Im Hinblick auf das Moratorium für Gorleben wurden bisher kaum Fortschritte erzielt. Es hieß 2005, alle sicherheitstechnischen Fragen seien beantwortet worden und keine Sicherheitsmängel seien übersehen worden, doch wurde bis zum jetzigen Zeitpunkt das Moratorium für Gorleben nicht aufgehoben [EF03]. Ab Oktober 2010 ist jedoch eine neue Begutachtung von Gorleben geplant, da die 10 Jahresfrist zu diesem Zeitpunkt abläuft.

Am 14. Juni 2000 wurden zwischen der Bundesregierung und den Energieversorgungsunternehmen Vereinbarungen bezüglich innerdeutscher Transporte von Brennelementen und der Laufzeit von Atomreaktoren getroffen. Darunter fällt auch, dass ab dem 1. Juli 2005 in deutschen Kernkraftwerken angefallene radioaktive Abfälle nicht mehr aufbereitet werden dürfen. Sie müssen an den Kernkraftwerken zwischengelagert werden, bis sie in einem Endlager versenkt werden. An den Standorten der Kernkraftwerke

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

wurden Standortzwischenlager errichtet, um die Transporte zu vermeiden. Im Frühjahr 2007 sind die letzten drei Standortzwischenlager in Betrieb gegangen [Hol06].

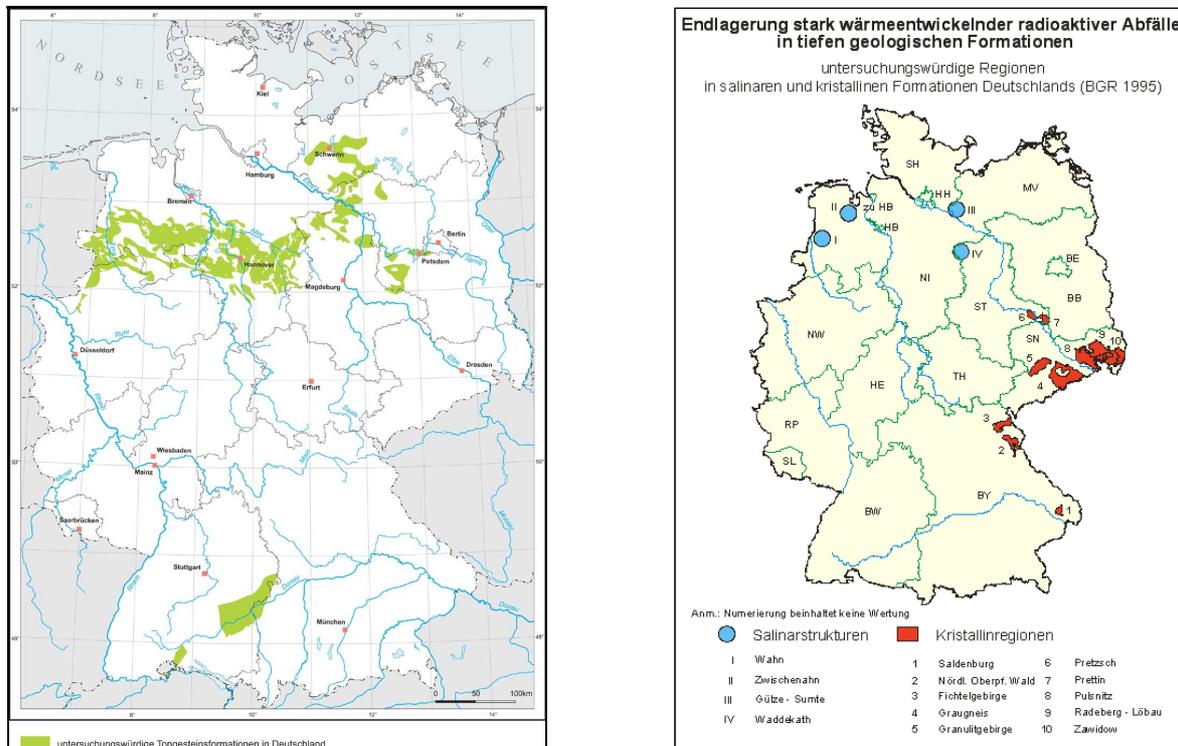


Abb. 1: links: untersuchungswürdige Regionen im Tongestein [Hot07]; rechts: untersuchungswürdige Regionen in salinaren (blau) und kristallinen Formationen (rot)

Die befristete Nutzung der Kernenergie wurde bei den Vereinbarungen ebenfalls schriftlich festgehalten obwohl Uran der Energieträger ist, der weltweit noch am längsten von allen Energierohstoffen wirtschaftlich nutzbar sein wird und sich seine Hauptvorkommen vor allem in politisch stabilen Regionen befinden [WSO08]. Auf der Grundlage der im Atomgesetz [AtG06] für jede Anlage festgelegten Restmenge an Strom sind bis 2005 bereits die Kernkraftwerke Stade (2003) und Obrigheim (2005) abgeschaltet worden. 2009 sollten noch Biblis A, Neckarwestheim 1 und Brunsbüttel vom Netz gehen und mit Neckarwestheim 2 2022 das letzte Kernkraftwerk. Jedoch arbeiten CDU und FDP bereits an einem neuen „Kernenergie-Nutzungsgesetz“, um die Restlaufzeiten der letzten deutschen Meiler um Jahrzehnte zu verlängern. In Abb. 2 sind die noch laufenden AKW's in eine Deutschlandkarte eingezeichnet.

Mitte Juni 2008 erlangte das Salzbergwerk und Versuchsendlager Asse II auf Grund von Wassereintrüben ungewollte Aufmerksamkeit. Mehrere Berichte weisen auf das

Auftreten kontaminierter Laugen hin, was bereits im März 1994 dem Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie bekannt gewesen war, aber unter Verschluss gehalten wurde [MUK08]. Bis zum heutigen Zeitpunkt sind weitere Pannen ans Tageslicht gekommen, welche neue Diskussionen bezüglich der Sicherheit von Endlagern in Salzbergwerken nach sich ziehen. Die Forschungen an anderen Wirtsgesteinen rücken daher trotz Ausscheiden der SPD aus der Regierung erneut in den Vordergrund.



Abb. 2: Deutschlandkarte mit eingezeichneten Kernkraftwerken (*blau*: stillgelegt, *rot*: noch laufend) [Ker10]

2. 2. ENDLAGERUNG IN DEUTSCHLAND NACH DEM MEHRBARRIEREN-KONZEPT

Wie bereits im Kapitel 1 kurz angeschnitten werden unter „Entsorgung“ mehrere Behandlungsschritte zusammengefasst. Nach dem Atommülltransport bzw. heute nach Ausbrandt der Kernbrennstäbe, folgt die Zwischenlagerung. Abgebrannte Brennelemente und radioaktive Abfälle werden dort vorübergehend aufbewahrt, bis die Wärmeentwicklung soweit abgeklungen ist, dass sie in einem Endlager untergebracht werden können. Dies entspricht ungefähr einem Zeitraum von 30 bis 40 Jahren. Vor dem Transport in ein Endlager müssen die radioaktiven Abfälle konditioniert werden. Konditionierung bedeutet in diesem Fall die Überführung des radioaktiven Abfalls in einen endlagerfähigen Zustand (siehe Abb. 3). Durch Verbrennen und Pressen wird das Volumen der Abfälle vermindert und durch Verglasen oder Zementieren wird eine zusätzliche Schutzbarriere erzeugt [KTG07].

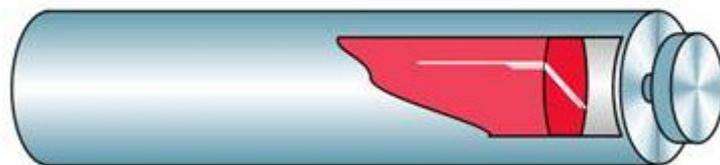


Abb. 3: Radioaktive Abfälle nach der Konditionierung [Hum07]

Zur Konditionierung würde ebenfalls die Transmutation zählen, ein Verfahren zur Reduktion der Radiotoxizität in hochaktiven Abfällen. Die Transmutation beruht vor allem auf der Abtrennung (Partitioning) langlebiger Radionuklide (Actinide), welche durch Neutronenbestrahlung in kurzlebige oder stabile Spaltprodukte überführt werden sollen. Dieses Prinzip befindet sich bisher in der Entwicklungsphase. Auf die Endlagerung kann jedoch auch bei einer technischen Realisierung nicht verzichtet werden [EF06a, Faz06].

Im internationalen Konsens hat sich die Endlagerung von radioaktiven Abfällen als dauerhafte Isolierung in tiefen geologischen Formationen als Methode mit dem höchsten Maß an Sicherheit durchgesetzt. Dabei wird vor allem das Mehrbarrierenkonzept, eine Kombination aus technischen, geotechnischen und geologischen Barrieren, verfolgt

[EF06b]. Gemäß den im Jahr 1983 veröffentlichten Sicherheitskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle im Bergwerk, muss durch die Summe dieser Barrieren sichergestellt werden, dass keine unzulässige Freisetzung von radioaktiven Stoffen in die Biosphäre erfolgt. Die einzelnen Komponenten müssen dabei so aufeinander abgestimmt sein, dass sie sich gegenseitig in ihrer zeitlichen Wirksamkeit ergänzen.

In Deutschland werden zur Zeit drei Gesteinsformationen als mögliche Wirtsgesteine untersucht. Dazu gehören Salz, Granit und Tongestein. Die Endlagerung in allen drei Gesteinsformationen würde jedoch nach einem ähnlichen System ablaufen. Die verglasten oder zementierten Abfälle, wie in Abb. 3 dargestellt, würden in Stahlbehältern eingeschlossen werden (technische Barrieren). In die gewählte Gesteinsformation werden in mehreren hundert Metern Tiefe (300 - 1500 m) senkrecht (Bohrlochlagerung) oder waagrecht (Streckenlagerung) Tunnel in dem Gestein angelegt. Die Fässer werden dort eingelagert und mit einer zusätzlichen Schicht an Verfüllungsmaterial (geotechnische Barriere) umgeben (Abb. 4).

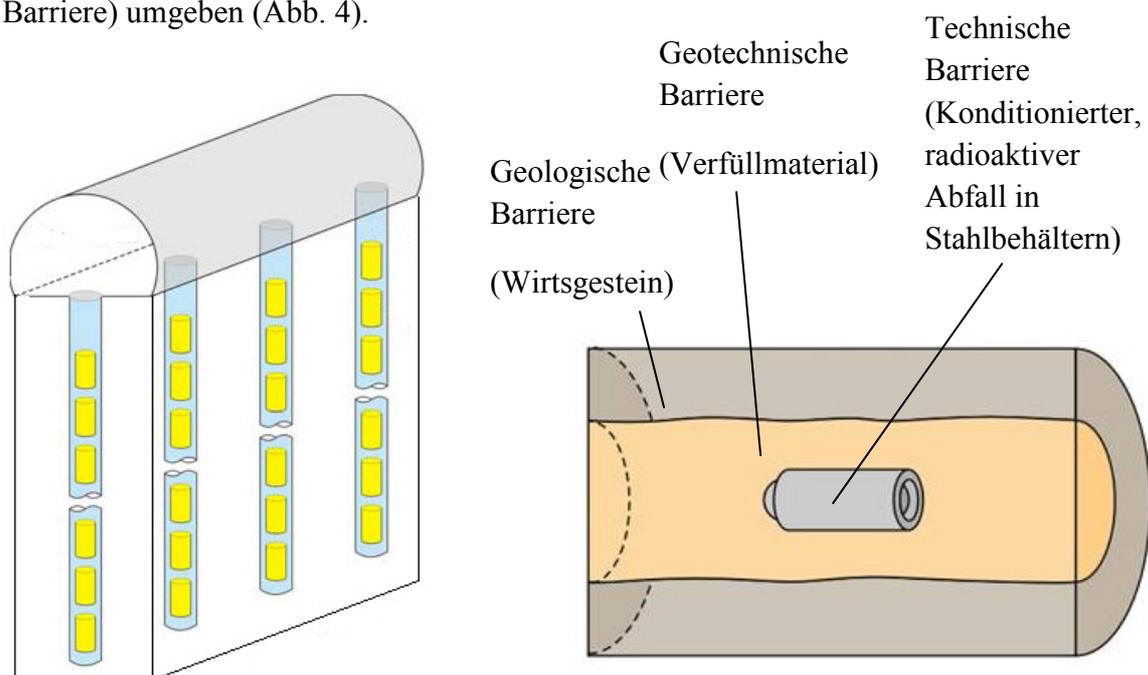


Abb. 4: Graphische Darstellung des Mehrbarrierensystems (links: Bohrlochlagerung; rechts: Streckenlagerung mit Bezeichnung der Barrieren) [NAG01]

Die Grundanforderungen an die geologische und somit wichtigste Barriere sind international gültig formuliert. Die nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle der Schweiz (NAGRA) hat in Anlehnung an die International Atomic Energy Agency folgende Anforderungen an das Wirtsgestein gestellt [Hot07]:

- geologische Langzeitstabilität und Prognostizierbarkeit (geologisch, tektonisch stabiles Gebiet)
- günstige Wirtsgesteineigenschaften (geotechnische Eigenschaften)
- genügend Ausdehnung des Wirtsgesteinskörpers
- Vermeidung von Störeinflüssen (keine ausbeutungswürdige Bodenschätze)
- Robustheit gegenüber Störeinflüssen
- Explorierbarkeit (einfacher geologischer Bau, homogenes Gestein)

Die Aufgabe der geologischen Barriere beruht darauf, den Transport von Radionukliden ins Grundwasser auf natürliche Art zu verhindern. Kann Wasser bis zur Lagerstätte vordringen, beginnt der Korrosionsprozess der Schutzbehälter. Versagen diese Behälter gelangen die endgelagerten Stoffe in Berührung mit Wasser, können in Wasser gelöst und aus der Lagerstätte ausgetragen werden, wo sie das Ökosystem vergiften können [NAG02a].

2. 3. POTENTIELLE WIRTSGESTEINE UND IHRE EIGENSCHAFTEN

Wie bereits zuvor erläutert, kommen für ein Endlager verschiedene geologische Formationen in Frage. Weltweit werden neben Steinsalz auch Alternativen wie kristalline Gesteine und Tonformationen in die engere Wahl miteinbezogen.

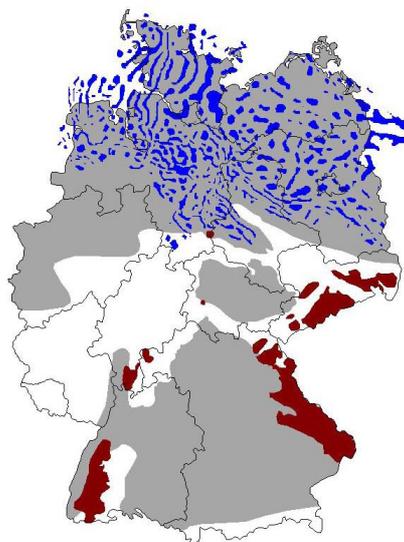


Abb. 5: Verbreitung potentieller Wirtsgesteine in Deutschland (*blau*: Salzstöcke; *grau*: Tonformationen; *rot*: Kristallinvorkommen) [GRS08a]

Diese Wirtsgesteine unterscheiden sich deutlich in ihren jeweiligen Eigenschaften. Ihre tatsächliche Eignung als Endlager für radioaktive Abfälle muss standortspezifisch, unter Einbeziehung aller geologischen, geotechnischen und technischen Barrieren erfolgen. In kleinen Ländern oder Ländern mit vorherrschendem Gesteinstyp kann ggf. nur ein Wirtsgestein berücksichtigt werden. In Deutschland gibt es jedoch bedeutende Vorkommen von Salzgesteinen sowie Tonformationen und Kristallin-Komplexen. Einen Überblick über die Vorkommen potentieller Wirtsgesteine gibt Abb. 5. Die untersuchten Gesteinstypen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Gesteinscharakteristik, des möglichen Grundwasserregimes und der potentiellen Radionuklid-Transportmechanismen. Tabelle 1 gibt einen kurzen Überblick über die eben genannten Eigenschaften der Wirtsgesteine.

Tabelle 1: Gesteinscharakteristika, Grundwasser-Regime und Radionuklid-Transport-Mechanismen unterschiedlicher Wirtsgesteine

Wirtsgestein	Gesteins- Charakteristika Grundwasser-Regime	Radionuklid- Transport- Mechanismen
Steinsalz- Formationen	<ul style="list-style-type: none"> ● keine offenen Klüfte, keine Porenräume ● kein Grundwasser 	kein Transport
Ton-Formationen		
Konsolidierte Tonsteine, Tonschiefer, Mergel	<ul style="list-style-type: none"> ● Klüfte, Trennflächen ● Geringe Grundwasserströmung 	Advektion, Diffusion
Plastische Tone	<ul style="list-style-type: none"> ● keine offenen Klüfte ● stagnierendes Porenwasser 	Diffusion
Kristalline Gesteine (Granit, Gneis)	<ul style="list-style-type: none"> ● geklüftetes Gestein ● Grundwasserströmung in offenen Klüften 	Advektion

2.3.1 STEINSALZ-FORMATIONEN

Die bis zum Jahr 2000 gültige Festlegung auf Steinsalz als Wirtsgestein in Deutschland geht auf ein 1963 erstelltes Gutachten zurück. Dieses Gutachten basierte vor allem auf folgenden Argumenten:

- Steinsalzlagerstätten sind in Deutschland in großer Zahl vorhanden und treten in riesigen Akkumulationen auf (Salzstöcken)
- Extrem niedrige Permeabilität für Wasser und Gase
- Plastisches Verhalten bei hohem Druck, Viskoplastizität nimmt mit steigendem Druck bzw. steigender Temperatur noch weiter zu
- Hohe Wärmeleitung, begünstigt Ableitung der Zerfallswärme und verhindert Gebirgs Erwärmung
- Über viele Millionen Jahre sehr beständig (~ 250 Mio. Jahre alt)
- Erfahrungen die aus dem Bergbau gewonnen wurden, könnten genutzt werden

Salzformationen, die als Endlagerstandorte in Frage kommen, liegen meist in Regionen mit geringer seismischer Aktivität. Ausschlaggebend für die Eignung von Steinsalz als Wirtsgestein einer Endlagerstätte sind vor allem die gebirgsmechanischen Eigenschaften wie hohe Plastizität und Dichtheit. Die plastische Verformung des Steinsalzes führt dazu, dass innerhalb kürzester Zeit die, mit Salzgrus verfüllten, Stollen zu dichten Salzschieben „verwachsen“ und so die eingelagerten Fässer dicht abschließen. Dieses so genannte „Kriechen“ wird durch höhere Temperaturen, wie sie durch den radioaktiven Zerfall verursacht werden, sogar noch beschleunigt. Erst Temperaturen oberhalb 250 °C führen zu thermischer Zersetzung diverser Salzschieben. Aus diesem Grund wurde eine zulässige Maximaltemperatur von 200 °C für HAW-Endlager im Salzgestein vorgeschlagen.

Als problematisch erweisen sich Zutritte von Wassermengen, da dies der einzige Weg ist, der zu einer Mobilisierung der Radionuklide führen könnte. Zutritte kleiner Lösungsmengen, die aus der Salzformation selbst stammen, können kaum kritischen Einfluss auf die Barrierefunktion der Salzformationen nehmen. Sie besitzen nicht nur ein begrenztes Volumen, sondern stehen direkt im Gleichgewicht mit der Salzformation. Aus diesem Grund besitzen sie kaum Lösungseigenschaften gegenüber dem Salz. Kritischer sind dagegen Wasserzutritte aus dem Deckengebirge. Sie stellen einen denkbaren

Wasserpfad und damit den wichtigsten Weg dar, der zur Mobilisierung und zu einem Transport der Radionuklide im Salz führen kann, vor allem, da die Wassermengen ein praktisch unendlich großes Lösungsreservoir besitzen. Ein Störfallszenario dieser Art ist durchaus denkbar, wenn Wasserlösungen über Schächte oder Gesteinsbereiche mit erhöhter Permeabilität in das Endlager eintreten. Gerade Anhydritlagen sind infolge ihres spröden Verhaltens oftmals geklüftet und können so einen Wassereinbruch begünstigen. Sollte es tatsächlich zu einem solchen Wasserzutritt kommen, stehen die Wechselwirkungen zutretender Lösungen mit dem Wirtsgestein, mit den Materialien der geotechnischen und technischen Barriere, sowie mit den Abfällen im Vordergrund. Das Steinsalz und somit die geologische / geotechnische Barriere kann dem eintretenden Wasser, auf Grund seiner guten Löslichkeit, je nach eintretender Wassermenge, nicht lange standhalten. Die Zeit bis zum Versagen dünnwandiger Behälter durch Korrosion ist infolge der hohen Korrosivität salinärer Lösungen relativ kurz und wird daher bei Sicherheitsanalysen nicht miteinbezogen. Bei dickwandigeren Behältern kann die Standzeit unter diesen Bedingungen mehrere hundert Jahre betragen. Die Wechselwirkung von Lösungsmengen mit den Abfällen führt infolge der vorherrschenden, reduzierenden Bedingungen zu einer kaum gehemmten Mobilisierung von III- und IV-wertigen Actiniden.

2.3.2 TON-FORMATIONEN

Bei den Tonformationen kann zwischen plastischem Ton und konsolidierendem Tongestein unterschieden werden. Während der plastische Ton wasserreicher ist, ist der konsolidierende Ton wasserärmer, verfestigt, spröde und zum Teil zerklüftet. Die Vorteile von Ton als Wirtsgestein liegen in:

- der sehr niedrigen hydraulischen Leitfähigkeit
- dem hohen Sorptionsvermögen
- der wirksamen Filtrationswirkung gegenüber Kolloiden und größeren Molekülen
- der geringen Löslichkeit der Tonbestandteile
- der hohen chemischen Pufferkapazität

Die beiden ersten Punkte stehen im direkten Verhältnis zum Gehalt an Tonmineralien im Tongestein. Je höher der Tonmineralgehalt, desto besser die Barrierefunktion.

Nachteilig können sich vor allem die geringe Wärmeleitfähigkeit, die Anisotropie der Gebirgsspannungen, die mögliche stoffliche Inhomogenität und die vergleichsweise niedrige Standfestigkeit von Hohlräumen erweisen. Da die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen vorgesehen ist, ist die Standsicherheit meist nur mit Ausbaumaßnahmen zu erreichen. Der Streckenausbau aus Stahl bzw. Zement kann jedoch das chemische Milieu im Endlagernahbereich und damit das Mobilisierungsverhalten der Radionuklide stark beeinflussen.

Tonformationen zeigen meist eine optimale Einlagerungstiefe von 500 m, was deutlich oberhalb von Steinsalz und Granit liegt. Die Mächtigkeit der Schichten ist selten höher als 100 m, was dazu führt, dass eine größere laterale Erstreckung des Endlagers erforderlich sein kann. Infolge der geringen thermischen Belastbarkeit sind Temperaturen oberhalb 100 °C zu vermeiden. Die niedrigen Maximaltemperaturen führen dazu, dass die Fässer in größeren Abständen zu einander gelagert werden müssen, was wiederum, je nach Aufnahmekapazität des Endlagers, zu einer Erhöhung der lateralen Erstreckung führen kann. Um solche Erstreckungen realisieren zu können, muss das Endlager an der Neigung der Tonformation ausgerichtet werden. Mächtigkeit, Tiefe und Homogenität der Tonformation bestimmen am Ende auch die Art des Transports gelöster Stoffe innerhalb der Tonschicht. In intakten Tongesteinen dominiert der diffuse Stofftransport die Transportvorgänge. Er findet auch in ruhenden Porenwässern oder sehr kleinen Poren auf Grund der Brown'schen molekularen Bewegungen statt und ist sehr langsam. Advektiver Transport, also die strömungsgebundene Bewegung eines Stoffes, wird nur in Regionen mit erhöhter Permeabilität beobachtet. Mit dem advektivem Transport steht auch die Dispersion in direktem Zusammenhang, was zu einer Ausbreitung längs und quer zur Fließrichtung führen kann. Stehen mehrere solcher Zonen miteinander in Verbindung, können sie einen signifikanten Beitrag zur Mobilisierung von gelösten Radionukliden leisten. Diese erhöhten Wasserwegsamkeiten sind meist auf Unterschiede im Sediment (z.B. sandige oder karbonatische Lagen) bzw. auf tektonische Einflüsse (z.B. Klüfte, Störungen) zurückzuführen. Neben der geotechnischen Barriere, die im Tongestein der Bentonit sein würde, welcher neben starken Quelleigenschaften auch Sorptionseigenschaften aufweist, kann das Tongestein selbst den Transport von gelösten Stoffen, insbesondere von Kationen, stark verlangsamen [NAG02a]. Dieser Effekt kommt durch Kationenaustausch, Oberflächenkomplexierung und Anionenausschluss zustande. Unter Anionenausschluss wird die elektrostatische Abstoßung verstanden, welche

zwischen Anionen und negativ geladener Tonoberfläche besteht, und so die Bewegung von Anionen durch engere Poren verhindert. Kationenaustausch und Oberflächenkomplexierung beziehen sich auf die Kationen. Ersteres führt zum Ausgleich von Ladungsungleichgewichten in den Tonmineralen, indem Kationen aus der Lösung durch Kationen in den Zwischenschichten der Tonminerale ausgetauscht werden. Der Kationenaustausch ist pH-unabhängig, während die Oberflächenkomplexierung pH-abhängig ist. Zudem ist sie abhängig von der Lösungszusammensetzung und den chemischen Eigenschaften der Tonminerale, wodurch ein reversibler Austausch stattfindet. Typische Minerale an denen Oberflächen-Komplexierungen ablaufen sind Eisenoxide, -hydroxide, bzw. Kieselsäure und Quarz.

2. 3. 3 KRISTALLINE GESTEINE (GRANIT, GNEIS)

Kristalline Gesteine wie z.B. Granit (= magmatisches Gestein) oder Gneis (= metamorphes Gestein) besitzen eine hohe mechanische Festigkeit und ihre räumliche Ausdehnung ist oft sehr groß. Auch die Hohlraumstabilität spielt vor allem bei der Planung eines Endlagers eine wichtige Rolle. Sie weisen im unzerklüfteten Zustand sehr geringe hydraulische Durchlässigkeiten auf. Im zerklüfteten Zustand sind sie meist von einem Netz miteinander verbundener Klüften durchzogen, wo sehr hohe Durchlässigkeiten beobachtet werden können. In diesen Bereichen ist ein langzeitwirksamer Einschluss nur in Verbindung mit geeigneten technischen Barrieren (dickwandige Kupferbehälter und Bentonit-Versatz) zu gewährleisten, wobei die hydrochemischen Verhältnisse genauestens untersucht werden sollten, da sich saline Kluftwässer negativ auf Behälter- und Versatzmaterial auswirken können. Das Rückhaltevermögen eines zerklüfteten Systems bezüglich der Radionuklide hängt stark von der Verteilung der Klüften und Störungen ab. Bei gleicher Transmissivität (Produkt aus Durchlässigkeit und Mächtigkeit) haben Systeme mit nah beieinander liegenden Kanälen ein höheres Rückhaltevermögen als Systeme mit weit verteilten Kanälen. Durch hydrothermale Tonmineralbildung und Karbonatausfällung hat sich das Umfeld der Klüften im Vergleich zur kristallinen Formation stark verändert. So kann es sich positiv auf die Rückhaltung der Radionuklide auswirken, da die Nuklide in stagnierende Porenwässer der Tone hinein diffundieren können.

2. 4. OPALINUSTON ALS WIRTSGESTEIN EINER LAGERSTÄTTE

Ton und Tongesteine gehören neben den Salzgesteinen (Evaporiten) zu den Sedimentgesteinen. Sie sind mit etwa 80 % die häufigsten Sedimente der Erde und können mehrere Kilometer mächtige Schichten bilden. Klastische Sedimente, zu denen auch Ton und Tonstein gehören, werden nach ihrer Korngröße benannt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die vorherrschenden, klastischen Sedimente mit ihren Korngrößen. Tone zeichnen sich durch eine charakteristische Partikelgröße von $< 2 \mu\text{m}$ aus [BGB02].

Tabelle 2: Einteilung klastischer Sedimente nach der Korngröße [Din87]

Partikelgröße	Unverfestigtes Sediment	Verfestigtes Sedimentgestein
$> 63 \text{ mm}$	Steine	Konglomerat, Brekzie
$2 - 63 \text{ mm}$	Kies	
$0,063 - 2 \text{ mm}$	Sand	Sandstein
$0,002 - 0,063 \text{ mm}$	Schluff, Slit	Schluffstein, Slitstein
$< 0,002 \text{ mm}$	Ton	Tonstein

Der Opalinuston ist ein sehr feinkörniges Sedimentgestein, welches sich vor 18 Mio. Jahren als Marinegestein abgelagerte [NAG02a, Loo03]. Er wird in der Schweiz in zahlreichen Tongruben zur Ziegelherstellung abgebaut. Seinen Namen hat er von den Ammoniten *Leioceras Opalinum* (Abb. 6), welche nach der opalisierenden Färbung ihres Gehäuses benannt wurden und zu seinen häufigsten Makrofossilien gehören. Der favorisierte Opalinuston kommt in einem Bereich von Baden-Württemberg bis in die nördliche Schweiz vor und erreicht über große Gebiete eine Mächtigkeit von über 100 m.



Abb. 6: Gehäusereste des Ammonitenfossils *Leioceras opalinum* im Opalinuston

2.4.1 MINERALOGIE

Opalinuston enthält 40 - 80 % Tonminerale, auch als Schichtsilikate bekannt, darunter vor allem Illit, Chlorit und Kaolinit. Tonminerale sind überwiegend wasserhaltige Aluminiumsilikate. Sie bestehen aus zwei charakteristischen Bauelementen, der Tetraederschicht, eckenverknüpfte SiO_4 -Tetraeder und der Oktaederschicht, kantenverknüpfte AlO_6 -Oktaeder (Abb. 7).

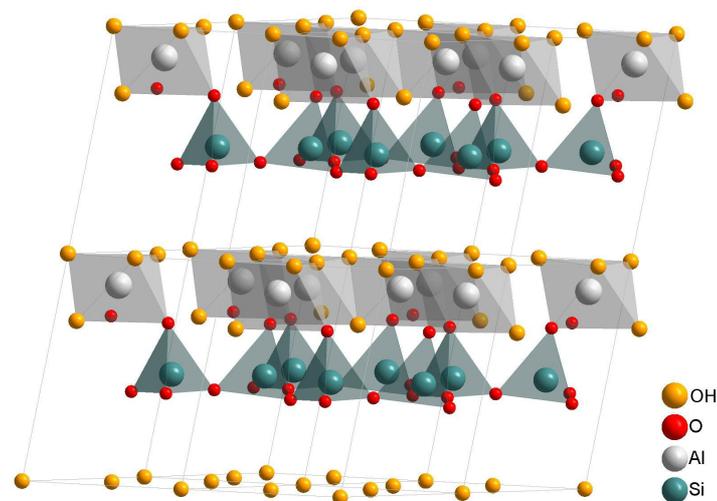


Abb. 7: Anordnung der Tetraeder- und Oktaederschichten in Zweischichtmineralen (Darstellung mit Hilfe des Programms „Diamond 3“)

Die Anzahl und Abfolge der unterschiedlichen Schichten sowie in den Zwischenschichten eingelagerte Kationen bestimmen das jeweilige Tonmineral, seine spezifische Oberfläche und seine Kationenaustauschkapazität. Bei Substitution der Silizium-Ionen durch Aluminium, bzw. der Aluminium-Kationen durch Magnesium- oder Eisen-Ionen entstehen negative Ladungen. Diese werden durch Anlagerung von Kationen in den Zwischenschichten neutralisiert. Zudem ist die Struktur ausschlaggebend, ob Wasser reversibel in den Ton eingebaut werden kann. Dieser Quellprozess dichtet den Ton gegenüber Stofftransporten ab.

Unterteilt werden Schichtsilikate in Zweischicht- (Kaolinit), Dreischicht- (Illit) und Vierschicht-Tonminerale (Chlorit). Wobei Zweischicht-Tonminerale aus einer Abfolge von einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht bestehen, Dreischicht-Tonminerale jedoch aus einer Tetraeder-, einer Oktaeder- und noch einer Tetraederschicht. Neben den Tonmineralen enthält der Opalinuston einen großen Teil Quarz und marine Karbonate (Calcit) aus Muscheln. An Eisenspat, Braunschat, Pyrit und Silikatminerale sind nur

geringe Mengen enthalten. Der Anteil an Organik ist ebenfalls sehr gering. Eine genaue Auflistung der Mineralogie ist in Tabelle 3 zu sehen. Der Gehalt an Pyrit und Siderit erklärt die reduzierenden Eigenschaften und die hohe Redox-Puffer-Kapazität. Die Karbonatminerale, vor allem der Calcit und die Tonminerale puffern die Zusammensetzung des Porenwassers. Störungen werden schnell durch ablaufende Reaktionen wie Calcitlösung / -ausfällung oder Kationenaustausch wesentlich abgemildert.

Tabelle 3: Mineralogie des Opalinuston [NAG02a]

Mineral	Gew. % (Mittelwert)	Standard- abweichung Gew. %
Illit	18	± 6
Kaolinit	17	± 6
Illite/Smectit14	20	± 4
Chlorit	5	± 2
Quartz	20	± 5
Calcit	16	± 10
Dolomit/Ankerit	1	± 12
Siderit	4	± 2,4
Feldspat	3	± 1,3
Pyrit	1,1	± 1
org. Kohlenstoff	0,6	± 0,3

2.4.2 GENESE

Die Genese von Tonen bzw. Tonsteinen erfolgt über die physikalische, mechanische oder die chemische Verwitterung von Ausgangsgesteinen. Wobei die Wechselwirkung der Gesteine mit der Hydrosphäre eine wichtige Rolle spielt. Diese festen Verwitterungsprodukte werden durch Schwerkraft, Wasser- bzw. Windströmungen abtransportiert, wobei sie dabei mehrfach ab- und umgelagert werden können. Nach der Ablagerung als See- bzw. Meeresboden wurde der heutige Opalinuston abgesenkt und durch jüngere Sedimente kompaktiert. Dieser Prozess wird in geologischen Zeitspannen von Millionen von Jahren gerechnet. Dabei stiegen die Temperaturen im Innern des Tons auf 80 bis 90 °C. Die vorhergehende Kartenhausstruktur wurde durch diesen Prozess in eine Rhomboid-Struktur überführt (Abb. 8). Dabei wurde die Porosität stark reduziert und der größte Teil des Porenwassers ausgepresst. Seine sehr geringe hydraulische Durchlässigkeit beruht vor allem auf diesem Kompaktionsprozess [NAG05].

Unterschiedliche Beobachtungen und Untersuchungen haben ergeben, dass in dem Opalinuston keine signifikanten Wasserflüsse stattfinden, was auf die niedrige Permeabilität und die kleinen Druckgradienten zurück zu führen ist. Auf Grund fehlender Mineraladern kann man darauf schließen, dass in der Vergangenheit keine bedeutenden Gestein-Wasser-Interaktionen stattgefunden haben. Zudem wurde in Versuchen belegt, dass im Ton eine Selbstabdichtung von Störungszonen stattfindet [NAG02b].

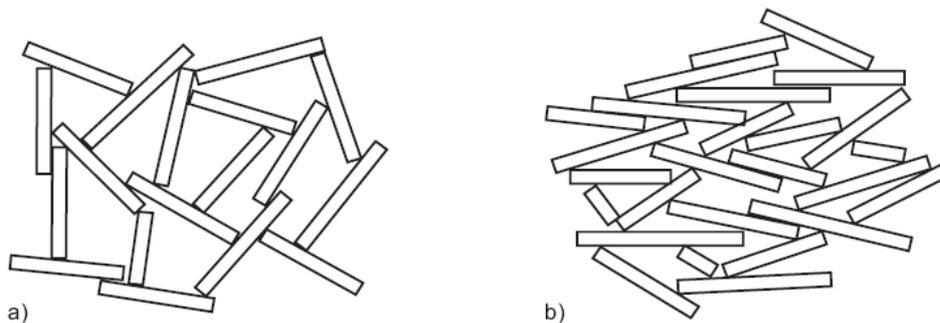
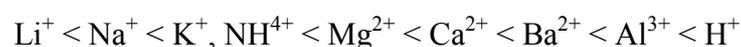


Abb. 8: Kompaktionsverhalten mariner Sedimente nach Feeser (a) Kartenhausstruktur vor Kompaktion; (b) Rhomboid Struktur nach Kompaktion [Fee89]

2. 4. 3 EIGENSCHAFTEN

In Bezug auf Wasserfluss und Stofftransport sind die geringe hydraulische Durchlässigkeit und die Selbstabdichtung Schlüsseleigenschaften. Diese Eigenschaften machen den Opalinuston so interessant für die Endlagerforschung, da radioaktive Stoffe nicht in die Biosphäre ausgeschwemmt werden können, falls radioaktives Material aus den endgelagerten Behältern austreten sollte. Zudem kann der Ton an seiner großen Oberfläche Metall-Kationen sorbieren und so zumindest temporär verhindern, dass sie in die Biosphäre migrieren. Die Kationenaustauschkapazität (CEC), durch die Menge der Zwischenschicht-Kationen bestimmt, ist dabei ein Maß für die Anzahl der Kationen, welche am Ton sorbiert werden können. Der CEC-Wert liegt in der Literatur bei etwa 10 meq / 100 g [Bau07]. Wie gut manche Kationen an Ton sorbieren können, hängt hauptsächlich von ihrer Ladung und ihrer Größe ab. Die HOFMEISTERSche Reihe beschreibt die Stärke der Bindung von Kationen an Tonmineralien in wässriger Lösung. Die Bindung nimmt in folgender Reihenfolge zu:



Diese lyotrope Reihe wurde 1888 von Franz Hofmeister entwickelt, als er die Konzentration unterschiedlicher Salze untersuchte, die nötig ist, um Proteine aus Eiweißen auszufällen [Hof88, Bal96]. Die Reihe konnte bisher für viele Eigenschaften wässriger Lösungen bestätigt werden, z.B. für Transport-, optische und thermodynamische Eigenschaften, Oberflächenspannung und -potential [Jae96]. Bei der Sorption an Tonen werden höher geladene Kationen stärker sorbiert. Sie können mehrere Adsorptionsstellen gleichzeitig belegen, wodurch ein höherer Energiegewinn erzielt wird. Die Größe der Kationen wirkt sich dahin gehend aus, dass kleinere Kationen eine höhere Solvatationsenergie aufweisen und sie so tendenziell eher in Lösung vorliegen, also schwächer sorbieren. Ein beliebiges Kation aus der HOFMEISTERschen Reihe kann dementsprechend durch ein rechts von ihm stehendes, bei etwa gleicher Konzentration, weitgehend vom Feststoff verdrängt werden. Um dreifach geladene Kationen mit zweifach geladenen Kationen zu verdrängen muss jedoch ein gewaltiger Überschuss an zweifach geladenen vorliegen. Bei den Protonen werden in Bezug auf Ladung und Größe jedoch gegenläufige Effekte beobachtet. Durch die äußerst kleine Größe des Protons ist die Bindung zwischen Proton und Tonmineral sehr stabil. Aus diesem Grund weisen Sorptionen zwischen Metallen / Huminstoffen am Ton eine starke pH-Abhängigkeit auf.

2. 5. PORENWASSER ALS NATÜRLICHES MEDIUM

Um die natürliche Umgebung des Opalinuston als Endlagerstätte in den Versuchen besser simulieren zu können, wurde in den Untersuchungen neben 10 mM NaClO₄-Lösung, als Versuchslösung des Vorgängerprojektes, auch synthetisch hergestelltes Porenwasser verwendet. Die genaue Zusammensetzung des Porenwassers ist für die Erforschung von geeigneten Endlagerstätten sehr wichtig und wird vor allem für die folgenden Zwecke benötigt:

- Voraussage der Effekte des vorhandenen Wassers auf die technischen Barrieren des Lagers bzw. auf die Behälterkorrosion
- Erforschung des Ursprungs und der Aufenthaltszeit des Porenwassers sowie seine natürlichen Prozesse und Bewegung durch die Tonformation
- Bestimmung der Speziation und der Löslichkeit der Phasen, zwecks Überprüfung der Wasser-Gesteinswechselwirkungen vor allem in Bezug auf die Radionuklid-Migration

Das heutige Porenwasser des Opalinustons, zu Beginn der Ablagerung einfaches Meerwasser, hat sich im Laufe der letzten 180 Millionen Jahre stark in seiner Zusammensetzung verändert. Heute besitzt es nur noch etwa ein Drittel seiner früheren Meerwassersalinität. Seine Salinität variiert jedoch mit der Tiefe der Tonschicht. Eine kontinuierliche Veränderung der Porenwasserzusammensetzung wurde durch Verdrängung des Porenwassers (Expulsion) während der Kompaktion, durch Austausch mit Grundwässern und zu einem großen Teil durch chemische Gleichgewichte mit den Tonmineralien bewirkt. Die Zusammensetzung von Porenwässern ergibt sich aus Konzentrationen an gelösten Salzen, Gasen und Schwebeteilchen. Dazu sind pH-Wert, Redox-Potential und Temperatur signifikante Eigenschaften. Porenwasser kann auf Grund der auf das Wasser wirkenden Kräfte, sowie der Porenstruktur klassifiziert werden:

- *Freies Porenwasser*: schwach bis gar nicht beeinflusst durch Tonmineraloberflächen und angelagerte Kationen, befindet sich in den offenen Poren des Tongesteins, jedoch keine exakte Abgrenzung zwischen freiem und gebundenem Wasser
- *Äußeres Schichtwasser (extern gebundenes Porenwasser)*: in unmittelbarer Nähe von äußeren Tonmineraloberflächen, steht mit selbigen in elektrostatischer Wechselwirkung; handelt sich um Hydratwasser an Kationen oder an Tonmineral-Oberflächen sorbiertes Wasser
- *Zwischenschichtwasser (intern gebundenes Porenwasser)*: Vorkommen nur im Smektit außer bei stark gequollenen Smektiten, unmittelbare Nähe zu Tonmineraloberflächen und daher als gebunden zu betrachten; Struktur des Wassers stark durch Zwischenschichtkationen beeinflusst

Alle drei Wasserteile ergeben zusammen bei Wassersättigung das gesamte Porenvolumen. Der Übergang vom gebundenen zum freien Porenwasser ist wegen der mikrostrukturellen Eigenschaften (mittlere Porenaperturen im Nanometerbereich) des Opalinuston fließend.

Die Charakterisierung von Poren- und auch Grundwässern ist dringend erforderlich, da sie das Verständnis für die Herkunft und die geochemische Evolution der einzelnen Wassertypen liefert. Zudem können auf Grund der räumlichen Verteilung von freien Stoffen und Isotopenverhältnissen im Porenwasser auf die dominierende Art des Stofftransports geschlossen werden. Dazu dienen vor allem die stabilen Isotope von

Sauerstoff und Wasserstoff in Wasser, gelöste Chlorid-Isotope und Edelgas-Isotope. In Folge dessen können chemische und zeitliche Randbedingungen bezüglich des Stofftransports in den Wirtsgesteinen bestimmt werden. Dies dient als Grundlage für die Ableitung der Sorption und Löslichkeit der Radionuklide im Tiefenlager und in der Geosphäre. Modellierungen von chemischen Reaktionen des Porenwassers mit dem Verfüllungsmaterial und den technischen Barrieren eines geologischen Tiefenlagers werden so erst möglich gemacht. Die gegenüber luftgesättigtem Wasser deutlich erhöhten $^{40}\text{Ar} / ^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse und die hohen Heliumgehalte deuten auf eine lange mittlere Verweilzeit von radiogenem Argon und Helium hin. Der Bereich liegt bei Millionen von Jahren.

Das Porenwasser im Wirtsgestein ist vom Na-Cl-(SO₄)-Typ. Die Reihenfolge der Ionen gibt den Gehalt der Ionen im Porenwasser an. Die Chlorid-Konzentration nimmt jedoch von der Mitte zu den Rändern der Tonschicht ab, da das Chlorid marinen Ursprungs ist und durch Diffusion verteilt wurde. Eine Zusammensetzung des synthetischen Porenwassers in Anlehnung an das natürliche Porenwasser im Opalinuston ist in Tabelle 4 zusammen gefasst.

Tabelle 4: Zusammensetzung des synthetischen Porenwassers [Loo03]

Verbindung	Konzentration [g/L]
NaCl	12,38
KCl	0,12
MgCl ₂ x 6H ₂ O	3,457
CaCl ₂ x 2H ₂ O	3,793
SrCl ₂ x 6H ₂ O	0,136
Na ₂ SO ₄	2,00
NaHCO ₃	0,04

2. 5. 1 GEWINNUNG VON PORENWÄSSERN

Die Gewinnung von Porenwässern aus Tonen für die geochemische Charakterisierung ist sehr komplex. Die Porenwässer können mittels unterschiedlicher Extraktionsmethoden gewonnen werden. Die Methoden wurden im Vorhinein im Felslabor Mont Terri getestet und mit Hilfe von Langzeitexperimenten überprüft.

Bei der Charakterisierung von Porenwasser muss zwischen der Bestimmung von freien und kontrolliert gelösten Stoffen unterschieden werden. Freie Stoffe sind Elemente, deren Konzentration zu keiner Zeit durch das Gestein beeinflusst wird, während der Gehalt der kontrolliert gelösten Stoffe durch Wechselwirkungen mit den Tonmaterialien bestimmt wird. Freie Stoffe sind hauptsächlich Anionen wie z.B. Chlorid. Kontrollierte Stoffe sind gelöste Kationen und Komponenten des Carbonatsystems [Nag02b].

Sacchi *et al.* haben die wichtigsten Extraktionsmethoden für Porenwässer im Labor zusammengefasst [Sac01]. Dazu zählt zum einen die Zentrifugation, die bereits 1979 von Batley und Giles beschrieben wurde [Bat79]. Die Probe wird in eine Zentrifuge eingebracht, dabei muss die Zentrifugalkraft die Kapillarspannung, welche das Wasser in den Poren hält, übersteigen, um das Wasser zu extrahieren. Diese Variante wurde noch verfeinert, in dem man schwere Lösungsmittel hinzu gibt, die nicht mit dem Porenwasser mischbar sind. Die Lösungsmittel sickern durch die Poren des Tons und drücken das Porenwasser aus den Poren heraus, welches dann auf der Tonprobe schwimmt. Eine völlig andere, aber schlichte Methode ist das „Squeezing“ (Pressen / Quetschen). Dabei wird die Probe zermahlen und in einer Hydraulikpresse ausgepresst. Das Porenwasser wird gefiltert und mit Hilfe einer Spritze gesammelt. Parshiva Murthy und Ferrel haben 1972 / 73 [Par72] das „Leaching“ (Auswaschen, Auslaugen, Extrahieren) beschrieben. Die gemahlene Probe wird mit destilliertem Wasser bis zu einem gewünschten Feststoff-Lösungsmittel-Verhältnis versetzt. Nachdem sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat, wird der Feststoff abgetrennt und das zurück bleibende Wasser kann analysiert werden. Mit Hilfe von unterschiedlichen Modellierungsmethoden kann die Zusammensetzung des Porenwassers interpretiert werden. Die Methode des direkten Gleichgewichts basiert auf dem Gleichgewicht zwischen Porenwasser in der Probe und einer bekannten Menge einer bestimmten Substanz bekannter Zusammensetzung. Die Methode ist keine Extraktion im physikalischen Sinne, sondern beruht schlicht auf dem Prinzip des Einstellens eines Gleichgewichts zwischen fester und flüssiger Phase.

2.5.1.1 PROZESSPROBLEMATIKEN

Bei den meisten Extraktionstechniken wird eine Kraft benötigt, welche die Bindungen zwischen den Wassermolekülen und dem Ton brechen kann. Je mehr Wasser vorhanden ist, umso weniger Druck wird benötigt, um das Wasser aus dem Ton zu entfernen. Alle Methoden dienen dazu, das freie Porenwasser zu entfernen. Greifen die Methoden auch das

restliche Porenwasser an, kann die Zusammensetzung des „wahren“ Porenwassers nicht bestimmt werden. Ein Anstieg im Druck bei der Zentrifugation sowie beim „Squeezing“ kann zu variierenden Konzentrationen der extrahierten Lösungen führen. Für diese negativen Einwirkungen konnten bisher noch keine Korrekturmodelle entwickelt werden. Die Verwendung von zu niedrigen Drücken führt vor allem beim Sammeln und Aufbereiten der Lösungen zum Ausgasen, wodurch Carbonate im Porenraum ausfallen können und der pH-Wert ansteigt. Das Ausgasen kann durch Beibehalten eines vergleichbaren Gaspartialdruckes vom Porenwasser und der Umgebung verhindert werden. Zudem ist eine thermodynamische Modellierung des Carbonatsystems möglich. Oxidationsprozesse spielen im Bereich der Zentrifugation, des „leaching“ und zu einem geringen Teil beim „squeezing“ eine Rolle, wenn die Reaktionen nicht unter kontrollierter Atmosphäre stattfinden. Die erhaltenen Daten sind nicht korrigierbar und müssen verworfen werden. Änderungen der Temperaturbedingungen wirken sich auf alle oben genannten Techniken aus und führen zu Veränderungen in der Ionenkonzentration. Bei gering gehaltenen Temperaturabweichungen ($< 10\text{ °C}$) bleiben die Auswirkungen auf die Ionenkonzentrationen niedrig. Probleme durch Ionenaustausch und Ausfällung von Salzen führen zu falschen Porenwasser-Zusammensetzungen, sind jedoch gut durch geochemische Modellierungen zu beheben, welche 1990 von Bradburry [Bra90] entwickelt wurden. Ebenfalls zu falschen Porenwasser-Zusammensetzungen führt die Salz-Auflösung. Die Auflösung unterschiedlichster Salze im Ton kann bei allen Techniken stattfinden, bei denen steigender Druck oder das Wasser-Gestein-Verhältnis eine große Rolle spielen, vor allem aber ist hierbei das „leaching“ betroffen. Die unvollständige Wasserextraktion betrifft alle Techniken bis auf das „leaching“. Auf Grund von sehr ausgeprägten und stabilen Metall-Hydratkomplexen wird die Mobilität des Wassers herabgesetzt und eine falsche Menge Wasser aus dem Ton gewonnen. Das genannte Phänomen wurde intensiv 1992 [Ing92] von Shadel und Ingraham erforscht und kann nur durch ein umfassendes Verständnis des Ton-Wasser-Systems bewertet und korrigiert werden.

Die eben genannten Probleme basieren vor allem auf der Anwesenheit von mehreren Arten von Porenwasser. Aus hydrogeologischer Sicht reicht die Zusammensetzung des freien Wassers völlig aus, da es unter den gegebenen Konditionen, die mobile Phase repräsentiert.

2. 6. NATÜRLICHE TONORGANIKA UND HUMINSTOFFE ALS MODELL-ORGANIK

Für das Verständnis von Sorptionen und Diffusionen in natürlichen Tönen spielt die natürlich vorkommende Organik eine wichtige Rolle. Während die fest gebundene Organik eine Mobilisierung verzögern kann, da zusätzliche Bindungsstellen zur Festphase vorhanden sind, können gelöste Stoffe durch Komplexbildung die Mobilisierung von Radionukliden erhöhen. Im Opalinuston ist ungefähr 1 Gew.% Organik enthalten. Das meiste ist in den Tonmineralien zu finden, nur ein geringer Teil liegt als gelöste Organik vor und kann im natürlichen Porenwasser nachgewiesen werden. Neben Humin- und Fulvinstoffen sind jedoch auch kleinere, organische Moleküle nachzuweisen. In diesem Kapitel wird ein Überblick über die möglichen Tonorganika und die als Modellorganik verwendete Aldrich Huminsäure gegeben.

2. 6. 1 HUMINSTOFFE ALS MODELLORGANIKA

Huminstoffe gehören wie Nicht-Huminstoffe zu der natürlich vorkommenden Organik „Humus“, unter der alle tote, organische, pflanzliche wie auch tierische Materie zusammengefasst wird. Nicht-Huminstoffe sind Verbindungen, die in bekannte Stoffklassen der Chemie, z.B. Kohlenhydrate, Fette o. ä. eingeordnet werden können. Sie machen nur knapp 10 - 15 % der organischen Materie des Bodens aus [Sch72, Pos87] und werden meist den partikelförmigen, organischen Substanzen zugeordnet (POM). Der Hauptteil natürlich organischer Materie (NOM) wird den Huminstoffen (HS) zugeordnet, welche den Großteil der gelösten organischen Materie (DOM) darstellen [Bol06]. Huminstoffe sind braune bis schwarze, hochmolekulare Verbindungen und entstehen durch Humifizierung toter, organischer Materie. Sie gehören zu den am weitesten verbreiteten Stoffen auf der Erde und kommen nicht nur im Boden, sondern auch in Sedimenten, im Grundwasser sowie in Oberflächengewässern wie Süß- und Meerwasser vor. Jedoch nicht nur wegen ihres enormen Vorkommens sondern auch auf Grund ihrer besonderen Reaktivität spielen sie bei der Bodenchemie eine herausragende Rolle. Sie bestimmen die physikalischen sowie kolloidchemischen Eigenschaften des Bodens mit [Zie90]. Das Molekulargewicht der Huminstoffe liegt zwischen einigen Hundert und Zehntausend Dalton, ihre Strukturen sind weitestgehend unbekannt. Ihre Genese, eine sehr komplexe Kombination aus Zerfall, Metabolisierung, Kondensation und Mineralisation, wurde zwar

jahrzehntelang erforscht, doch konnte bisher kein Syntheseweg verifiziert werden. Es ist jedoch ersichtlich, dass die Bildung der Huminstoffe durch den Entstehungsort und der dort herrschenden Flora und Fauna beeinflusst wird. Zudem spielen die äußeren Einflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit eine sehr wichtige Rolle beim Entstehungsprozess, womit es nicht verwunderlich ist, dass Huminstoffe keine Strukturformel, ja nicht einmal ein allgemein gültiges Bauprinzip haben.

Huminstoffe können hinsichtlich ihrer Säure / Base-Löslichkeit weiter unterteilt werden:

- Huminsäuren (HA)
- Fulvinsäuren (FA)
- Humine

Die drei unterschiedlichen Substanzen sind leicht durch ihre Farbe von einander zu unterscheiden. Während die Fulvinsäuren hellgelb bis schwachbraun sind, können Huminsäuren schwachbraun bis schwarz sein. Humine liegen nur als pechschwarze Stoffe vor.

Eine Separierung in die oben genannten Gruppen ist durch alkalische Extraktion möglich (Abb. 9). Dabei werden die Huminstoffe mit Natronlauge versetzt, wobei die Huminsäuren und Fulvinsäuren in Lösung gehen, die Humine jedoch als Feststoff zurück bleiben. Die Huminsäuren haben die Eigenschaft, dass sie bei Säurezugabe koagulieren und als Feststoff ausfallen. Sie können somit durch Salzsäure gefällt werden, wobei sie von den Fulvinsäuren zu trennen sind, da selbige in Lösung verbleiben [Fri93].

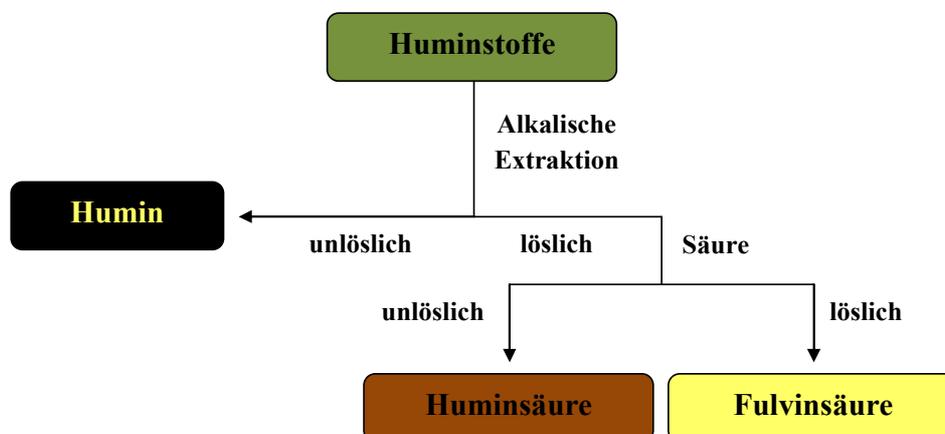


Abb. 9: Trennung der unterschiedlichen Huminstoffe über alkalische Extraktion mit anschließender Fällung mit Hilfe von Säure

Die Trennung über die alkalische Extraktion erfolgt nach Anzahl und Stärke hydrophiler, saurer Gruppen und nach der molaren Masse. Fulvinsäuren weisen im Mittel etwa doppelt so viele saure Gruppen (-COOH und phenolische -OH-Gruppen) auf wie Huminsäuren derselben Bodenprobe. Daher enthalten sie mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff bzw. Stickstoff [Sch72].

2. 6. 1. 1 CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG UND STRUKTUR DER HUMINSÄUREN

Die chemische Zusammensetzung der Huminsäure variiert, wie bereits in 2. 6. 1 erwähnt, je nach Entstehungsort stark. Eine typische Elementarzusammensetzung von Huminsäuren ist in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Typische Elementarzusammensetzung von Huminsäuren [Rab98]

	C	O	H	N	S
	Gew. %				
HA	50-60	30-35	4-6	2-6	0-2

Neben Kohlenstoff und Sauerstoff als Hauptelemente bestehen Huminstoffe noch aus Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Die hohe Sauerstoffkonzentration rührt vor allem von der Vielzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen her.

Tabelle 6: Vorkommen und Herkunft funktioneller Gruppen in Huminsäuren

	funktionelle Gruppe	Herkunft
-OH	Hydroxygruppe	Phenole, Alkohole
-COOH	Carboxyl-Gruppe	Carbonsäuren
>C=O	Carbonyl-Gruppe	Ox. von Phenolen
-O-	Etherbrücken	Kohlenhydrate, Lignine
-OCH ₃	Methoxyl-Gruppe	Lignine
-NH ₂	Aminogruppe	Amine, Aminosäuren
	heterocyclischer Stickstoff	Heterocyclen

Darunter fallen z.B. Carboxyl-, Phenol-, Ether- oder Hydroxylgruppen, um nur einige zu nennen [Rab98]. Durch das Überwiegen von Phenol- und Carboxylgruppen können Huminsäuren, wie echte Säuren, Salze bilden, die so genannten Humate. Die vorkommenden funktionellen Gruppen stehen im Zusammenhang mit den Stoffen aus denen die Huminsäuren entstanden sind. Da sich die Huminsäuren teils aus Ligninen, teils aus Kohlenhydraten ableiten, bestehen sie aus aromatischen und aliphatischen Bausteinen. In Tabelle 6 sind verschiedene funktionelle Gruppen und ihre Herkunft aufgelistet. Nach Charakterisierung der ihm zugänglichen Huminsäuren veröffentlichte Stevenson bereits 1982 [Bol06] ein erstes, recht überschaubares Strukturmodell (Abb. 10).

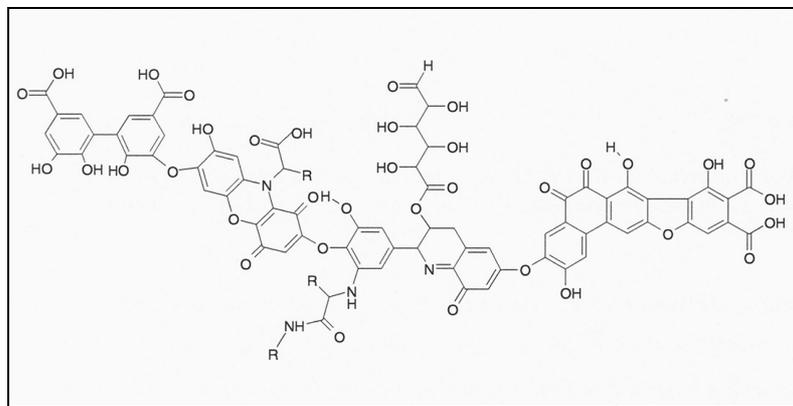


Abb. 10: Strukturvorschlag für Huminsäuren nach Stevenson 1982 [Ste82]

Ihm gegenüber steht das sehr komplexe Modell von Schulten und Schnitzer (Abb. 11), welches 1993 veröffentlicht wurde.

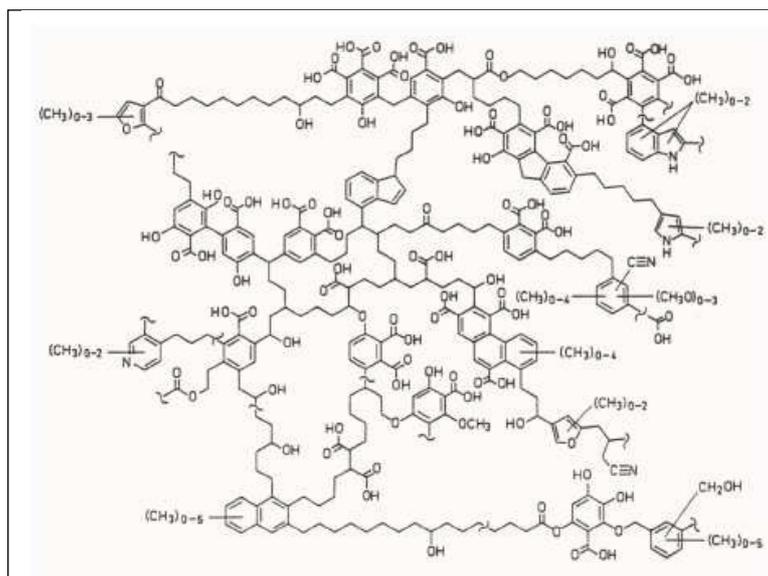


Abb. 11: Strukturvorschlag für Huminsäuren von Schulten und Schnitzer 1993 [Sch93]

Die Gegenüberstellung beider Modelle legt deutlich dar, dass es sich hierbei nicht um allgemeingültige Strukturen, sondern nur um Modelle handeln kann, welche als Orientierung für zu erwartende Strukturen und funktionelle Gruppen dienen können.

2. 6. 2 NATÜRLICHE TONORGANIKA

Die im Ton enthaltene Organik wird in zwei Arten unterteilt. Zum einen die an den Tonmineralen fest gebundene Organik, welche große Mengen an polaren Verbindungen enthält, jedoch nur geringe Teile an Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Zum anderen lösliche Organik, die mit dem Porenwasser im Gleichgewicht steht. Während die Untersuchungen an der gebundenen Organik recht weit vorangeschritten sind, werden die Untersuchungen an der gelösten Organik erst langsam vorangetrieben. Nachdem Glaus *et al.* [Gla05] heraus fand, dass in der DOM von Opalinuston kaum Huminstoffe und nur geringe Mengen an Fulvinstoffen enthalten sind, begannen Courdouan *et al.* [Cou07a] Extraktionsuntersuchungen von unterschiedlichen Tonen, unter anderem auch von Opalinuston.

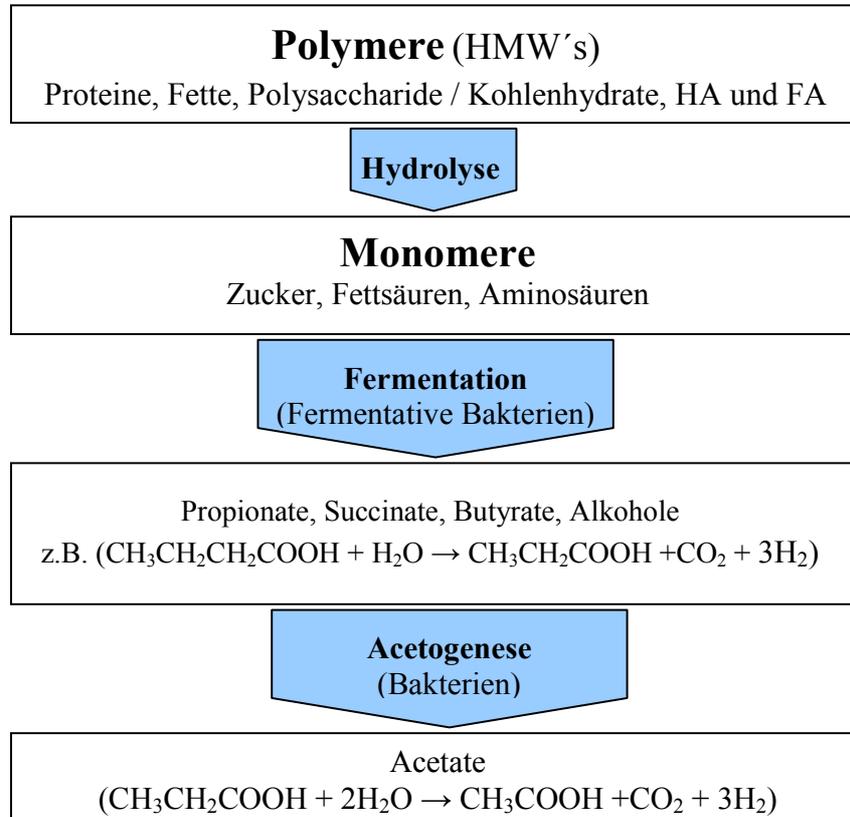


Abb. 12: Möglicher Abbaumechanismus von hochmolekularer Organik (HMW's) zu niedermolekularer Organik (LMW's) [Moh08]

Dabei wurde bekannt, dass nur wenig der gesamten Organik durch MilliQ, 0,1 M NaOH oder synthetisches Porenwasser extrahierbar ist. Etwa 0,1 % der vorhandenen Organik kann aus dem Ton extrahiert werden. Während im MilliQ- und NaOH-Extrakt hauptsächlich Verbindungen im Bereich 350 bis 500 Da nachgewiesen werden können, sind im Porenwasser-Extrakt Verbindungen mit noch kleinerem Molekulargewicht nachzuweisen.

Neben größeren Mengen Acetat sind auch Lactat, Formiat und Propionat in den Extrakten enthalten. Typische Zwischenprodukte des anoxidativen biologischen Abbaus von organischer Materie durch Bakterien. Auf Grund des konstanten Sulfatgehalts im Ton, auch über Jahre hinweg, können jedoch Sulfat-produzierende Bakterien ausgeschlossen werden. Ein möglicher Abbau von hochmolekularer Organik, wie z.B. Huminsäure zu Propionat und Acetat, ist in Abb. 12 dargestellt. Durch Hydrolyse werden Polymere in Monomere umgebaut. Danach greifen fermentative Bakterien die Monomere an und zersetzen sie zu Carboxylsäuren und einfachen Fettsäuren wie z.B. Propionate. Acetate können durch weitere bakterielle Zersetzung aus den entstandenen Säuren gebildet werden. Als Nebenprodukte entstehen Kohlendioxid und Wasserstoff [Moh08]. Durch Methanogenese, der Fermentation von Acetat, kann der Abbau bis zum Methan weiter geführt werden.

2. 6. 2. 1 EIGENSCHAFTEN VON FORMIAT, ACETAT, PROPIONAT UND LACTAT

Die vier kleineren organischen Verbindungen, die im Extrakt des Opalinuston nachgewiesen werden konnten, zeigen auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeit auch Ähnlichkeiten in ihren chemischen Eigenschaften. Formiat, Acetat und Propionat gehören zu den Monocarbonsäuren, sie unterscheiden sich nur in der Länge ihrer Alkylkette, welche vom Formiat zum Propionat immer um eine weitere Methylgruppe anwächst. Die Eigenschaften der Ameisensäure werden auf Grund der Kürze der Alkylkette stark von der Carboxylgruppe bestimmt. Dazu gehört vor allem das stark polare Verhalten, was zu der enorm guten Löslichkeit von Ameisensäure in Wasser führt. Sie ist in jedem Verhältnis mit Wasser und Ethanol, sowie in allen anderen polaren Lösungen mischbar. In Abb. 13 a bis 13 c sind die Strukturen von Ameisen-, Essig- und Propionsäure dargestellt.

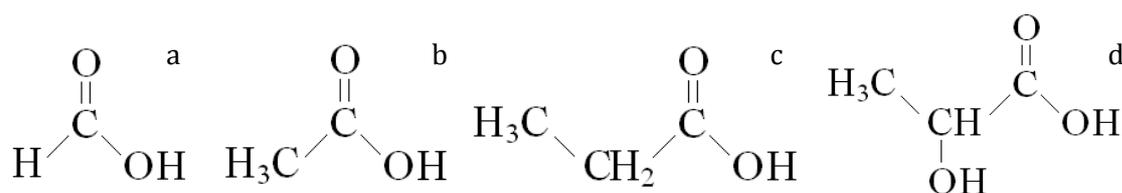


Abb. 13: Darstellung der Strukturen von a) Ameisen-, b) Essig-, c) Propion- und d) Milchsäure

Die Milchsäure (Abb. 13 d) ist strukturell der Propionsäure ähnlich, besitzt jedoch neben der Carboxylgruppe eine Hydroxylgruppe am zweiten C-Atom (Abb. 13 a). Auf Grund dieser zusätzlichen funktionellen Gruppe zeigt die Milchsäure im Vergleich zur Propionsäure eine bessere Löslichkeit in Wasser. Die pKs-Werte nehmen von der Ameisensäure (3,75), über die Milchsäure (3,9) und die Essigsäure (4,75) hin zur Propionsäure (4,87) zu. Die Säurestärke nimmt damit mit zunehmender Alkylkette ab. Die Hydroxylgruppe an der Milchsäure führt nicht nur zu einer erhöhten Säurestärke, sondern nebenbei auch zu einer besseren Komplexierung von Metall-Kationen. Sie kann Kationen nicht nur mit der Carboxylatgruppe komplexieren, sondern zusätzlich noch mit ihrer Hydroxylgruppe. Somit fungiert sie als Bis-Chelatbildner [San09].

Tabelle 7: Komplexstabilitätskonstanten von Formiat, Acetat, Propionat und Lactat mit den Kationen Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} und UO_2^{2+} (25 °C, Ionenstärke 0,1; i: 20 °C, 1,0; j: 20 °C 0,1; k: 25 °C 1,0) [Mar77]

		Komplexstabilitätskonstanten (logK)			
		Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	UO_2^{2+}
Ameisensäure	ML	1,4	1,34	1,24	1,86 i
	ML2	1,94	1,87	1,74	3,05 i
	ML3	\	\	\	3,52 i
Essigsäure	ML	2,13	2,02	1,91	2,61 j
	ML2	3,64	3,47	3,23	4,9 j
	ML3	4,24	4,26	4,39	6,3 j
Propionsäure	ML	2,23 j	2,09 j	2,00 j	2,53 i
	ML2	3,75 j	3,57 j	3,59 j	4,68 i
	ML3	\	\	\	6,49 i
	ML4	\	\	\	8,25 i
Milchsäure	ML	2,95 j	2,89 j	2,90 j	2,76 k
	ML2	5,18 j	5,04 j	5,20 j	4,43 k
	ML3	6,43 j	6,24 j	6,35 j	5,77 k

Zur Verdeutlichung des Komplexbildungsverhaltens der organischen Verbindungen dient die Komplexstabilitätskonstante. Die $\log K$ -Werte für die Kationen Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} und UO_2^{2+} sind in Tabelle 7 aufgeführt. Zwischen den Lanthanoiden sind keine großen Unterschiede erkenntlich. Uranyl dagegen hebt sich deutlich von den drei Lanthanoiden ab. Während die Monocarbonsäuren Uranyl deutlich besser komplexieren als Ln^{3+} , komplexiert die Milchsäure das Uranyl-Kation deutlich schlechter. Dies liegt vermutlich an sterischen Einflüssen des größeren Uranyl-Kations, da der Chelatbildner auf Grund der zusätzlichen Sauerstoffatome nicht so gut angreifen kann.

2. 7. EU, GD UND TB ALS HOMOLOGE ZU AM, CM UND BK

Die für Untersuchungen gewählten Metalle Europium, Gadolinium und Terbium gehören zu der Reihe der Lanthanoide und werden oft auch als seltene Erden (REE = rare earth elements) bezeichnet. Besonderes Interesse wurde den drei Lanthanoiden in den letzten Jahren bei der Entsorgungsproblematik von radioaktiven Abfällen zu teil. Dieses Interesse kam nicht nur deswegen zu Stande, weil die Lanthanoide teilweise Produkte der Spaltung von Uran und Plutonium darstellen. Das geochemische Verhalten und vor allem das Sorptionsverhalten dieser Elemente sind dem Verhalten von trivalenten Actiniden sehr ähnlich. In speziell diesem Fall sind die Ähnlichkeiten mit Americium, Curium und Berkelium sehr ausgeprägt, da sie chemische Homologe sind (Abb. 14) und somit eine vergleichbare Elektronenkonfiguration der äußeren Schale aufweisen. Die stabilste Oxidationsstufe bei allen sechs Elementen ist +3 und diese zeigt dementsprechend für die folgenden Untersuchungen die höchste Relevanz. Für die Entwicklung von Endlagern in tiefen geologischen Formationen sind Informationen über das Verhalten der Actinide in der natürlichen Matrix außerordentlich wichtig.

Die Actinide Americium, Curium und Berkelium gehören zu den Transuranen, künstliche, super schwere Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als Uran. Sie entstehen neben Plutonium und Neptunium in Kernreaktoren und machen einen großen Teil langlebiger Abfälle aus. Auf Grund ihrer geologisch gesehen, kurzen Halbwertszeiten kommen sie in der Natur nur in Spuren bzw. überhaupt nicht mehr vor.

<p>63</p> <p>151,97 822 1597 1,0</p> <p>Eu</p> <p>2,3 Xe 4f⁷6s²</p>	<p>64</p> <p>157,25 1313 3266 1,1</p> <p>Gd</p> <p>3 Xe 4f⁷5d¹6s²</p>	<p>65</p> <p>158,93 1356 3123 1,1</p> <p>Tb</p> <p>3,4 Xe 4f⁹6s²</p>
<p>95</p> <p>*243,06 994 2607 ~1,2</p> <p>Am</p> <p>3, 4, 5, 6 Rn 5f⁷7s²</p>	<p>96</p> <p>*247,07 1340 ~1,2</p> <p>Cm</p> <p>3, 4 Rn 5f⁷6d¹7s²</p>	<p>97</p> <p>*247,07 ~1,2</p> <p>Bk</p> <p>3, 4 Xe 5f⁹7s²</p>

Abb. 14: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente (oben Lanthanoide, unten Actinide)

Während Uran und Plutonium zu den Langzeit-Radionukliden mit einer Halbwertszeit von mehreren tausend Jahren zählen (²³⁵U 7 • 10⁸ a; ²⁴⁴Pu 80 • 10⁶ a), weisen Americium (²⁴¹Am 432 a) und Berkelium (²⁴⁷Bk 1380 a) wesentlich geringere Halbwertszeiten auf. Für die Sicherheit von Endlagern spielen jedoch auch Elemente mit Halbwertszeiten von mehreren bis mehreren hundert Jahren eine wichtige Rolle. Die Entstehung der Actinide erfolgt durch Neutroneneinfang und anschließendem Beta-Zerfall aus dem im Kernreaktor ausgebrüteten Plutonium (Abb. 15).

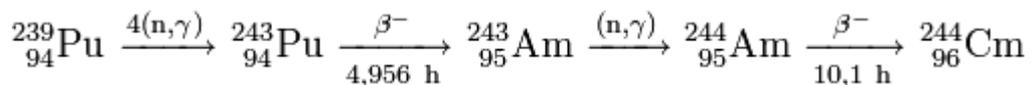


Abb. 15: Entstehungsreihe von Americium und Curium aus Plutonium

Das ²⁴¹Am, mit einer Halbwertszeit von 432,2 Jahren, entsteht beim ²⁴¹Pu Zerfall nach der Np-Zerfallsreihe und wird direkt in den Kernreaktoren gebildet. Eine Tonne abgebrannter Kernbrennstoff enthält ungefähr 100 g des Metalls.

Die Erforschung der drei Lanthanoide als Homologe zu den radioaktiven trivalenten Actiniden setzte sich bereits in den 80er Jahren durch [Cho89, Kra86]. Die nicht vorhandene Radiotoxizität spricht in diesem Fall für sich. Die Arbeit mit ihnen ermöglicht Tendenzen für die Actinide aufzuzeigen. Dabei kann auf aufwendige Sicherheitsmaßnahmen, welche im Falle der Actinid-Untersuchung notwendig gewesen wären, verzichtet werden. Hierbei wurde absichtlich das Wort Tendenzen gewählt, da sich

die Elemente zwar stark ähneln, 100 %ige Übereinstimmungen aber keinesfalls erwartet werden dürfen.

2. 8. URAN ALS RADIONUKLID

Neben der Erforschung von Lanthanoiden als Homologe zu den Actiniden wurde für weitere Untersuchungen das Uran ausgewählt. Es legt ein völlig anderes Verhalten an den Tag als die Lanthanoide und kann als Alpha-Strahler ohne bedeutende Sicherheitsmaßnahmen mit der ICP-MS untersucht werden.

Jahrelang galt Uran als Element mit der höchsten Kernladung aller natürlich vorkommenden Elemente. Aus diesem Grund wurden künstliche Elemente mit höheren Atommassen als Transurane bezeichnet. Das in geringen Mengen in der Natur vorkommende Plutonium-239 wurde erst Jahrzehnte später entdeckt. Bis zur Entdeckung der Uranspaltung 1938 durch Hahn und Strassmann, wurde dem Uran keinerlei technische Bedeutung beigemessen. Zurzeit sind 16 Isotope des Urans bekannt, wobei ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U die langlebigsten, natürlich vorkommenden Isotope sind. ^{238}U bildet mit 99,27 % das Hauptisotop, während ^{234}U und ^{235}U nur in sehr kleinen Mengen in der Natur vorkommen (0,006 % bzw. 0,072 %).

Np 233 36,2 min ϵ α : 554 γ	Np 234 4,4 d ϵ β^+ γ : 1,559	Np 235 396,1 d ϵ α : 5,320 γ	Np 236 $1,54 \cdot 10^5 \text{a}$ ϵ β^-			
U 232 68,9 a α : 5,320 γ	U 233 $1,592 \cdot 10^5 \text{a}$ α : 4,824 γ	U 234 0,7200 $2,455 \cdot 10^5 \text{a}$ α : 4,775 γ	U 235 0,7200 $7,038 \cdot 10^8 \text{a}$ α : 4,398 γ : 0,186	U 236 $2,352 \cdot 10^7 \text{a}$ α : 4,494 γ	U 237 6,75 d β : 0,2 γ : 0,060	U 238 99,2748 $4,468 \cdot 10^9 \text{a}$ α : 4,198 γ
Pa 231 $3,276 \cdot 10^4 \text{a}$ α : 5,014 γ : 0,027	Pa 232 1,31 d β : 0,3 γ : 0,969	Pa 233 27,0 d β : 0,3 γ : 0,312	Pa 234 1,17 min β : 2,3 γ	Pa 235 24,2 min β : 1,4 γ : 0,128	Pa 236 9,1 min β : 2,0 γ : 0,642	Pa 237 8,7 min β : 1,4 γ : 0,854
Th 230 $7,54 \cdot 10^4 \text{a}$ α : 4,687 γ	Th 231 25,5 h β : 0,3 γ : 0,026	Th 232 100 $1,405 \cdot 10^{10} \text{a}$ α : 4,013 γ				

Abb. 16: Nuklidkarte mit genaueren Informationen über die Radionuklide Np, U, Pa und Th (Zahl unter dem Elementsymbol entspricht der natürlichen Häufigkeit, bzw. der Halbwertszeit, schwarz: primordiale Verbindung; gelb: α -Zerfall; blau: β^- -Zerfall; rot: β^+ -Zerfall oder ϵ) [Hol07]

In Abb. 16 ist ein Ausschnitt aus der Nuklidkarte dargestellt, welche genauere Informationen wie z.B. Halbwertszeiten von verschiedenen Uran-Isotopen liefert. Uran kommt nur als sauerstoffhaltige Verbindung vor, meist als „Pechblende“ UO_2 . Die Hauptvorkommen der „Pechblende“ sind in Kanada und Zaire zu finden. In stabilen Verbindungen liegt Uran meist vier- und sechswertig vor. Drei- und fünfwertiges Uran ist nicht gänzlich unbekannt. Die Verbindungen unterliegen jedoch Oxidationen an Luft. Die chemischen Eigenschaften des Urans sind mit denen des Neptuniums, Plutoniums und auch teilweise mit denen des Americiums zu vergleichen [Hol07]. Sechswertiges Uran liegt nie als U^{6+} vor, sondern bildet mit Sauerstoff das Uranyl-Kation UO_2^{2+} . Es bevorzugt Sauerstoff-haltige Bindungspartner wie z. B. Carbonate oder im wässrigen Medium auch Hydroxide. Diese Bindungsfreudigkeit führt unter neutralen bis leicht alkalischen Bedingungen zu einer hohen Mobilisierung der Uranyl-Kationen in Lösungen. Carbonat- und Hydroxidkomplexierung führt zu negativ geladenen Uranyl-Komplexen [Liu05]. Die dominanten Spezies sind vor allem die drei folgenden Verbindungen: $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$; $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$; $\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$ (Abb. 17).

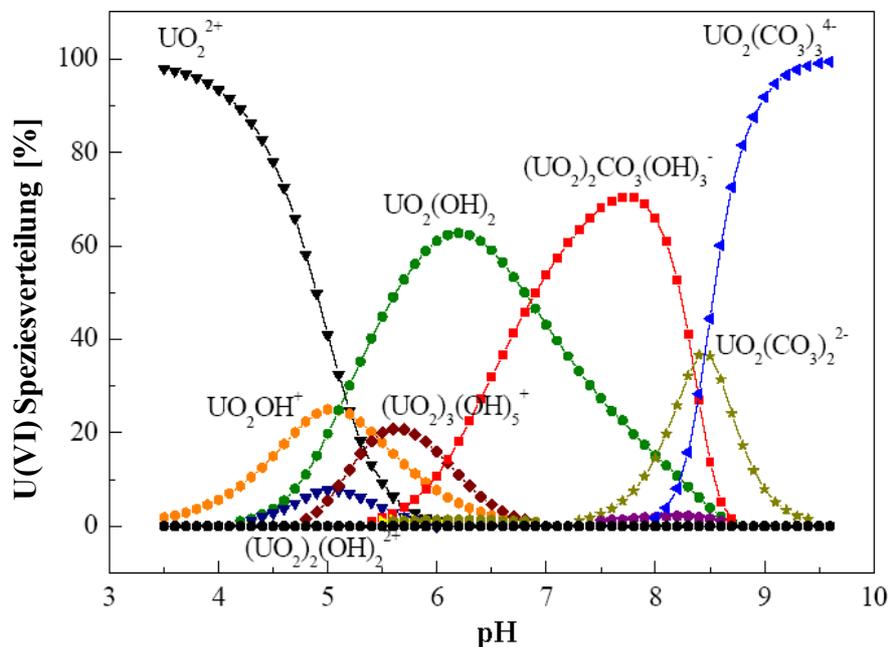


Abb. 17: Uran(VI)-Speziation mit 10^{-4} Mol Uran in 0,1M NaClO_4 über einen breiten pH-Bereich im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ($\text{pCO}_2 = 10^{-3,5}$ atm) [Ama02]

Liegt in der wässrigen Lösung zudem noch Ca^{2+} vor, können die negativ geladenen Komplexe durch Calcium-Anlagerung neutralisiert werden. Dabei entsteht der neutrale, gelöste Komplex: $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ welcher keinerlei sorptives Verhalten an den Tag legt.

Diese Eigenschaft könnte sich gerade bei der Endlagerung von abgebrannten Kernbrennelementen in Tonformationen als kritisch erweisen. Bei Vorhandensein von Calcit im Tonmineral ist mit einer starken Sorptionsunterdrückung durch Bildung des neutralen Komplexes zu rechnen [Liu05, Mel09]. Uran als ursprünglich verwendeter Kernbrennstoff in Kernreaktoren ist der Hauptbestandteil in HAW's. Als Brennstoff für Kernreaktoren muss natürliches Uran auf 3 - 5 % Uran-235 angereichert werden. Uran mit diesen Prozentzahlen an ^{235}U gilt als schwach angereichertes Uran und kann für nichts anderes als zur Stromgewinnung genutzt werden. In Forschungsreaktoren ist ein ^{235}U -Gehalt von 20 - 50 % notwendig. Waffenfähiges, hoch angereichertes Uran besteht zu 80 % aus Uran-235. Uran mit ^{235}U Konzentrationen unter 20 % gelten als nicht mehr waffenfähig. Endzulagernde, abgebrannte Brennelemente enthalten immer noch spaltbare Elemente. Diese setzen sich im Wesentlichen aus zurückgebliebenem Uran-235 und neu gebildetem Plutonium (^{239}Pu und ^{241}Pu) zusammen. Die Kernbrennstoffe bestehen nach ihrem Einsatz nur noch zu etwa 93 % aus Uran. Die restlichen 7 % sind auf Plutonium, Spaltprodukte wie Strontium-90 und Transurane verteilt. Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung von Kernbrennstoffen [GRS08a].

Tabelle 8: Überblick über die in Brennelementen vorhandenen Radionuklide vor und nach dem Abbrand [GRS08b]

Radionuklid	frischer UO_2- Kernbrennstoff	UO_2-Kernbrennstoff nach Einsatz
Uran-235	4,2 %	0,8 %
Uran-236/237/238	95,8 %	91,8 %
Plutonium	/	1,2 %
Spaltprodukte (Sr-90, I-129, Cs-137) und Transurane (Np-237, Pu-238, Cm-244)	/	6,2 %

Auf Grund des hohen Gehaltes an Uran in Brennelementen und somit in hoch radioaktiven Abfällen, die am Ende endgelagert werden müssen, ist das Interesse am geochemischen Verhalten von Uran im potentiellen Wirtsgestein Ton sehr hoch. Die kritische Bildung der Carbonat-Komplexe muss dabei im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen.

2. 9. EINFÜHRUNG IN DAS VERWENDETE MODELLSYSTEM

In den Kapiteln 2.4. bis 2.8. wurden die verschiedenen Komponenten des zu untersuchenden Systems vorgestellt. Durch Kombination aller Faktoren erhält man ein sehr komplexes System aus Tongestein, Organik, Aquifer und Lanthanoiden bzw. Uran. Jede Komponente steht mit den anderen Komponenten des Systems in ständiger Wechselwirkung. Hierbei spielen nicht nur Sorption oder Präzipitation eine Rolle. Durch die vorhandene Organik wird das System um die Komplexbildung der Metall-Kationen, aber auch um die Komplexbildung am Ton erweitert. Auch der Einfluss durch multivalente Konkurrenz-kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) aus dem Porenwasser oder Protonen, durch Untersuchungen bei unterschiedlichen pH-Werten, verkomplizieren das ohnehin schon komplexe System weiter. Dieses System mit seinen Wechselwirkungen ist in Abb. 18 dargestellt.

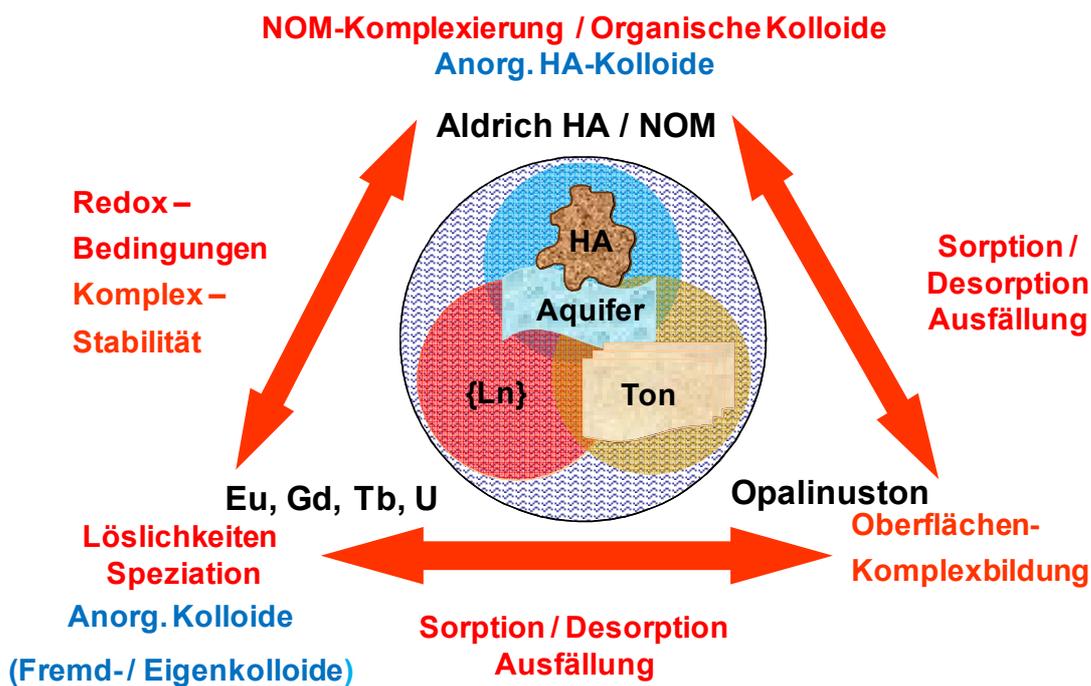


Abb. 18: Darstellung der komplexen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Systems

Die Komplexität der Gesamtheit des zu untersuchenden Systems führt zu deutlichen Schwierigkeiten bei der Ergebnisinterpretation. Aus diesem Grund wurde für die praktischen Arbeiten das System deutlich vereinfacht. Die komplexen Beziehungen konnten in drei binäre Systeme unterteilt werden (Abb. 19). Das erste binäre System bezieht sich auf die Komponenten NOM und Lanthanoide / Uran. Hierbei steht die

Komplexierung der Metall-Kationen durch die Organik im Vordergrund. Einflussfaktoren können in diesem Fall pH-Wert, Metall-Konzentration und zusätzliche Konkurrenz-kationen sein, welche durch Verwendung des synthetischen Porenwassers in die Versuche mit einbezogen werden. Der pH-Wert beeinflusst die Löslichkeit der Organik, vor allem die der Huminsäure, welche bei hohen pH-Werten gelöst vorliegt, bei niedrigen jedoch koaguliert und ausfällt. Die verwendeten Kationen werden bei unterschiedlichen pH-Werten von verschiedenen Anionen, z.B. Carbonat oder Hydroxid komplexiert, wodurch sich ihre Ladung und ihr chemisches Verhalten ändern können. Die Konkurrenz-kationen können eine Komplexierung der untersuchten Metall-Kationen hemmen oder ganz verhindern, indem sie in großen Mengen zu einer Neutralisierung der negativ geladenen Humate führen, so dass diese koagulieren und ausfallen. Die Analysen werden in diesem System mittels UV / Vis bzw. TOC-Messungen und über CE-ICP-MS durchgeführt.

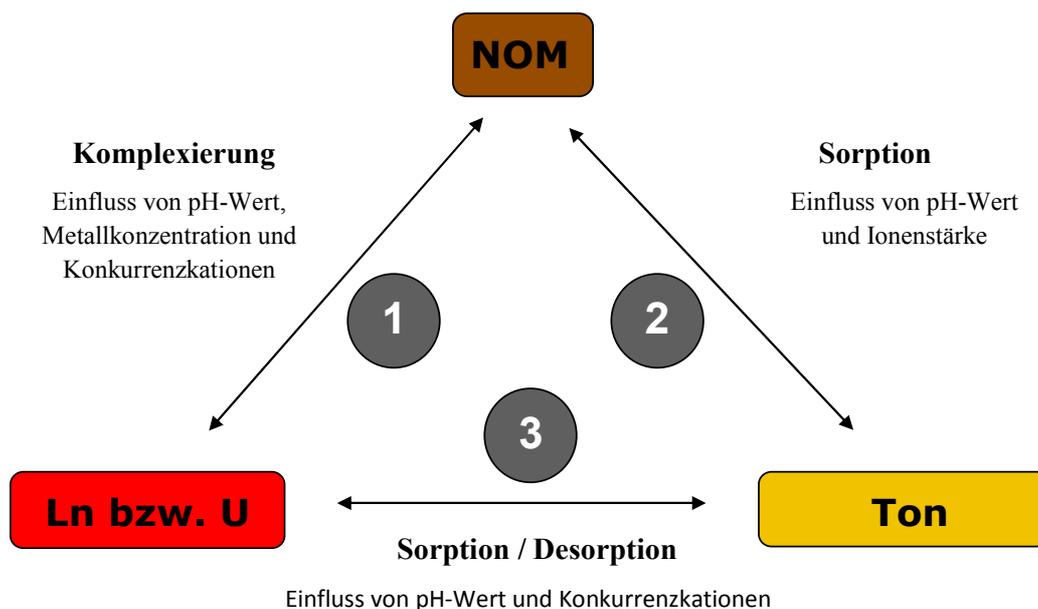


Abb. 19: Unterteilung des komplexen Systems in drei binäre Systeme: 1. binäres System NOM-Metall; 2. binäres System NOM-Ton; 3. binäres System Metall-Ton

Im zweiten binären System werden die Wechselwirkungen zwischen NOM und dem Opalinuston untersucht. Die Sorption der Organik am Ton wird vor allem durch den pH-Wert, aber auch über die Ionenstärke des wässrigen Mediums bestimmt. Beide Faktoren nehmen Einfluss auf die Löslichkeit der Organik und somit auch auf ihr Sorptionsverhalten. Hauptuntersuchungsmethode ist in diesem Fall die UV / Vis bzw. TOC-Messung. Das letzte binäre System setzt sich aus den Metall-Kationen und dem

Opalinuston zusammen. Hierbei spielt nicht nur die Sorption sondern ebenfalls die Remobilisierung, bereits an der Opalinuston-Oberfläche sorbierter Kationen eine besondere Rolle. Hauptaugenmerk ist bei diesen Untersuchungen der Einfluss der Salinität des wässrigen Mediums auf die Sorption bzw. Desorption. Die Salinität wird durch die Verwendung des synthetischen Porenwassers in das System eingebracht und kann eine Sorption der untersuchten Metall-Kationen beeinflussen. Zudem spielt auch der pH-Wert eine wichtige Rolle. Sein Einfluss ist jedoch teilweise mit dem der Salinität zu vergleichen, da eine Veränderung des pH's ebenfalls zu einer Konzentrations-Änderung von diversen Konkurrenz-kationen führt. Dies kann sich durch starken Überschuss von Protonen oder durch Auflösung der Tonstruktur und somit Freisetzen weiterer Konkurrenz-kationen bemerkbar machen. Die Analysen werden mit einer Multielement-Messmethode, in diesem Fall mittels ICP-MS, durchgeführt.

Mit Hilfe dieser Vereinfachung können die binären Systeme, jeweils für sich, ausführlich charakterisiert werden. Erst wenn alle ablaufenden Prozesse innerhalb der binären Systeme geklärt sind, werden die praktischen Untersuchungen auf das wesentlich komplexere, ternäre System übertragen. Auch wenn die gewonnenen Erkenntnisse aus den binären Systemen selbst weniger Bezug zur Metall-Migration aufweisen, können auf diese Weise die Interpretationen im ternären System erleichtert werden.

2. 10. SORPTIONSMODELLE UND KOMPLEXBILDUNG

2. 10. 1 SORPTIONSPROZESSE

Wie in Kapitel 2. 9. verdeutlicht, befasst sich ein Großteil dieser Arbeit mit der Adsorption von unterschiedlichen Metall-Kationen an Opalinuston. Unter Adsorption (lat. adsorbere = (an)saugen), im Folgenden meist nur noch Sorption genannt, versteht man das Anlagern von Stoffen (meist Flüssigkeiten oder Gase) an festen Oberflächen. Der gegenläufige Effekt, das wieder in Lösung gehen des sorbierten Stoffes, nennt man Desorption. Der Feststoff wird als Adsorptionsmittel oder Adsorbens bezeichnet, während der zu sorbierende Stoff als Adsorptiv (vor der Sorption) oder Adsorpt (bereits am Feststoff sorbiert) bezeichnet wird. Die Einheit aus Adsorpt und Adsorbens nennt man Adsorbat. Nachfolgende Abb. 20 gibt einen Überblick über die verwendeten Begriffe.

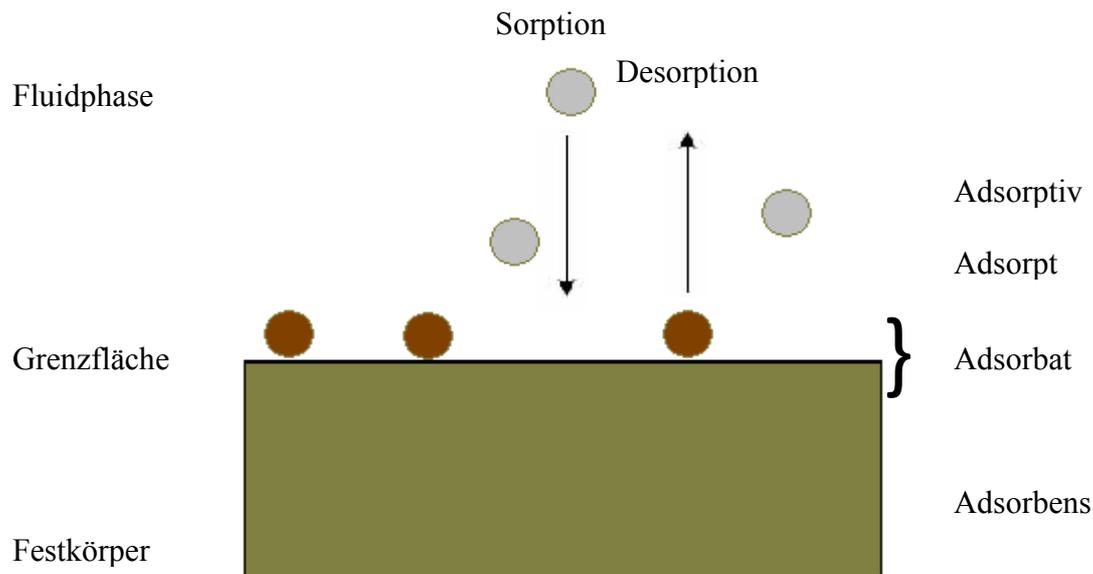


Abb. 20: Verwendete Grundbegriffe in der Sorption

Nach Art und Stärke der Wechselwirkungen im Sorptionskomplex unterteilt man die Sorption in Physisorption (physikalische Wechselwirkungen) und Chemisorption (chemische Bindungen). Dazu kommen noch Wechselwirkungen, die keiner der beiden Sorptionsarten zugeteilt werden können. Die Wasserstoffbrückenbindungen nehmen eine Zwischenstellung zwischen Chemisorption und Physisorption ein und spielen gerade bei der Bindung von organischen Molekülen an Tonmineralien im wässrigen Milieu eine wichtige Rolle.

Physisorption

Bei der Physisorption werden nur relativ schwache, physikalische Kräfte wirksam. Die Bindungsenthalpien liegen im Bereich von 4 bis 8 kJ/mol. Hauptsächlich wirken hier Van-der-Waals'sche Kräfte und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen statischen und dynamischen Dipolmolekülen. Die Sorption führt zu keiner Veränderung der Oberfläche, weshalb selbige nicht nur bereits bei Raumtemperatur ablaufen kann, sondern zudem noch vollständig reversibel ist. Mit dem Abstand der Beteiligten nimmt die Physisorption stark ab.

Chemisorption

Die Chemisorption beruht auf der Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv, wodurch der Prozess häufig irreversibel ist. Elektrostatische Wechselwirkungen können zwar die chemische Bindung beschleunigen, sind aber in diesem Fall nicht zwingend notwendig. Da für die Ausbildung chemischer Bindungen meist eine gewisse Aktivierungsenergie notwendig ist, läuft die Chemisorption verstärkt bei höheren Temperaturen ab, wobei nur Monoschichten ausgebildet werden. Die Enthalpie der Chemisorption ist meist sehr viel höher wie bei der Physisorption und liegt zwischen 200 und 400 kJ / mol. Damit die Chemisorption spontan ablaufen kann, muss die Änderung der Freien Enthalpie ΔG negativ sein. Da sich bei der Adsorption die Entropie des Adsorbats verringert, ist ΔS negativ. Laut der Gibbs'schen Gleichung (Gl. 2. 10 - 1) muss ΔH ebenfalls negativ sein, damit der Prozess spontan ablaufen kann (ΔG negativ). Von Sonderfällen abgesehen, laufen Chemisorptionen somit immer exotherm ab.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{Gl. 2. 10 - 1}$$

ΔG - Änderung der Freien Enthalpie

ΔH - Änderung der Enthalpie

ΔS - Änderung der Entropie

T - Temperatur

2. 10. 2 SORPTIONSMODELLE

Wie auch in dieser Arbeit, wird bei Sorptionsuntersuchungen üblicherweise so vorgegangen, dass bekannte Feststoffmengen mit wässrigen Lösungen der interessierenden Stoffe equilibriert werden. Unter Gleichgewichtsbedingungen wird der Anteil, der frei in Lösung vorliegt bestimmt, in dieser Arbeit mittels ICP-MS. Daraus kann der Anteil, der sorbiert vorliegen muss, ermittelt werden. Stellt man beide Anteile grafisch dar, bezeichnet man die Beziehung als Sorptionsisotherme. Es existieren mehrere mathematische Modelle, welche diese Beziehungen beschreiben. Jedoch ist keines von ihnen allgemeingültig, da sie von unterschiedlichen Voraussetzungen ausgehen.

2.10.2.1 DAS FREUNDLICH-MODELL

Bei konstanten Temperaturen und niedrigen Konzentrationen an Adsorptiv wird die Sorptionsisotherme am besten durch das Freundlich-Modell wiedergegeben. Der mathematische Zusammenhang (Gl. 2.10 - 2) wurde 1926 von Herbert Freundlich veröffentlicht [Fre26], wobei es sich um ein rein empirisches Modell handelt, ohne jegliche theoretische Grundlage.

$$c_{\text{sorb}} = K_F \cdot c_{\text{eq}}^n \quad \text{Gl. 2.10 - 2}$$

c_{sorb} - Konzentration der Substanz am Feststoff sorbiert [mmol / kg]

c_{eq} - Konzentration der Substanz in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen [mmol / L]

K_F - Freundlich-Koeffizient [L / kg]

n - Linearitätsparameter ($0 < n < 1$)

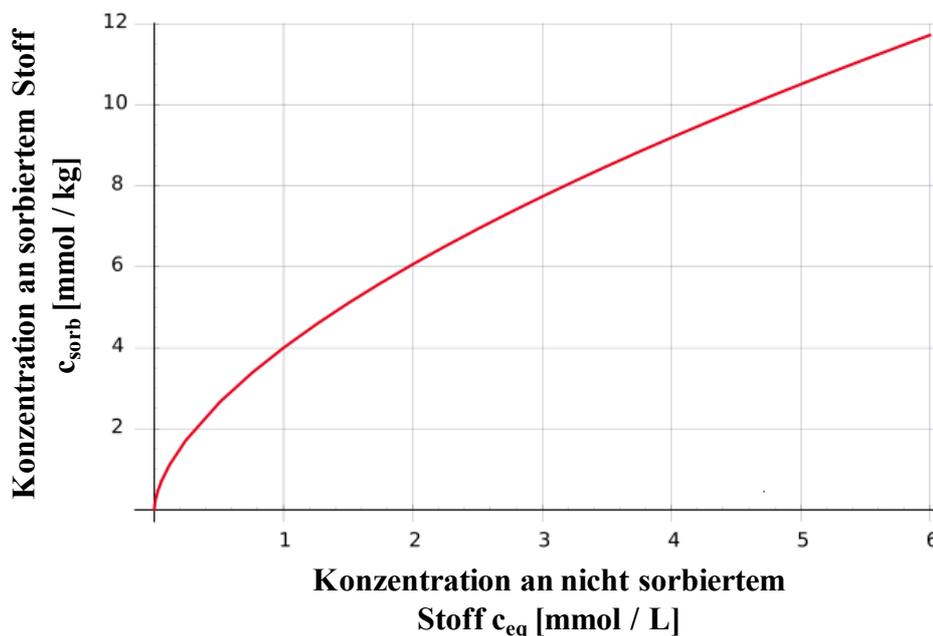


Abb. 21: Grafische Darstellung einer Freundlich-Isotherme

Abb. 21 zeigt den Verlauf einer Freundlich-Isotherme. Meist wird jedoch eine doppellogarithmische Auftragung bevorzugt, da diese eher zu einer Geraden führt. Aus der Steigung der Geraden ist der Linearitätsparameter n abzulesen und der y-Achsenabschnitt gibt den Freundlich-Koeffizient an.

2. 10. 2. 2 DAS LINEARE MODELL

Die lineare Sorptionsisotherme lässt sich vom Freundlich-Modell herleiten. Wird der Linearitätsparameter n gleich eins, so tritt der lineare Fall ein. Daraus ergibt sich nachfolgende Gleichung (Gl. 2. 10 - 3), wobei aus K_F der lineare Verteilungskoeffizient K_d wird.

$$c_{\text{sorb}} = K_d \cdot c_{\text{eq}} \quad \text{Gl. 2. 10 - 3}$$

c_{sorb} - Konzentration der Substanz am Feststoff sorbiert [mmol / kg]

c_{eq} - Konzentration der Substanz in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen [mmol / L]

K_d - linearer Verteilungskoeffizient (K_d -Wert) [L / kg]

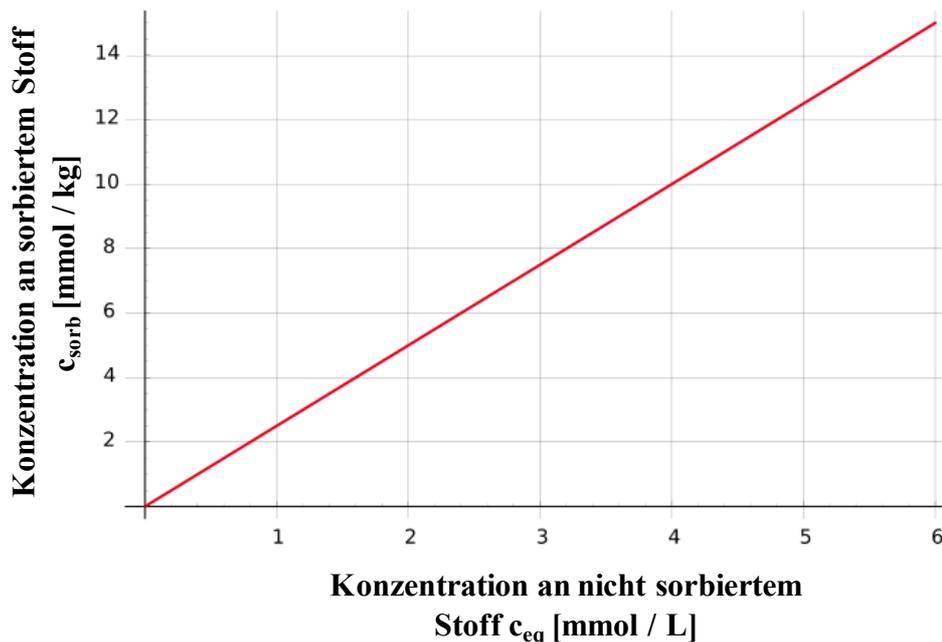


Abb. 22: Grafische Darstellung der linearen Sorptions-Isotherme

Der Verlauf einer linearen Sorptionsisotherme ist in Abb. 22 zu sehen. Der lineare Verlauf kommt dadurch zustande, dass die Konzentration der Probensubstanz in der Lösung c_{eq} proportional zur Menge des sorbierten Anteils c_{sorb} ist. Das lineare Modell besteht durch seine Einfachheit. Es ist jedoch eine idealisierte Isotherme und kann in der Praxis nur bei sehr geringen Konzentrationen beobachtet werden.

2.10.2.3 DAS LANGMUIR-MODELL

1918 wurde von Irving Langmuir ein mathematisches Modell entwickelt, welches ursprünglich zur Beschreibung des Verhaltens von Gasen an Feststoffen diente [Lan18]. Heute kann es auf alle Sorptionsprozesse übertragen werden, bei denen folgende Annahmen zu Grunde liegen:

1. homogene Oberfläche – Oberfläche enthält abzählbare, lokalisierbare Anzahl an energetisch gleichartigen Sorptionsplätzen
2. keine Wechselwirkungen zwischen sorbierten Molekülen
3. monomolekulare Belegung der Sorptionsplätze
4. dynamisches Gleichgewicht – Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit sind gleich groß

Das Modell kommt zur Anwendung, wenn bei höheren Konzentrationen Sättigungsphänomene beobachtet werden können und die Freundlich-Isotherme diese unzureichend wiedergibt. Aus der Annahme, dass Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich sind, leitet sich der mathematische Zusammenhang der Langmuir Isotherme ab (Gl. 2. 10 - 4):

$$c_{sorb} = \frac{K_L \cdot q_{max} \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \quad \text{Gl. 2. 10 - 4}$$

In linearisierter Form ergibt sich daraus folgende Gleichung (Gl. 2. 10 - 5):

$$\frac{c_{eq}}{c_{sorb}} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{c_{eq}}{q_{max}} \quad \text{Gl. 2. 10 - 5}$$

c_{sorb} - Konzentration der Substanz am Feststoff sorbiert [mmol / kg]

c_{eq} - Konzentration der Substanz in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen [mmol / L]

q_{max} - maximale, monomolekulare Beladung des Sorbens [mmol / kg]

K_L - Langmuir Koeffizient [L / mmol]

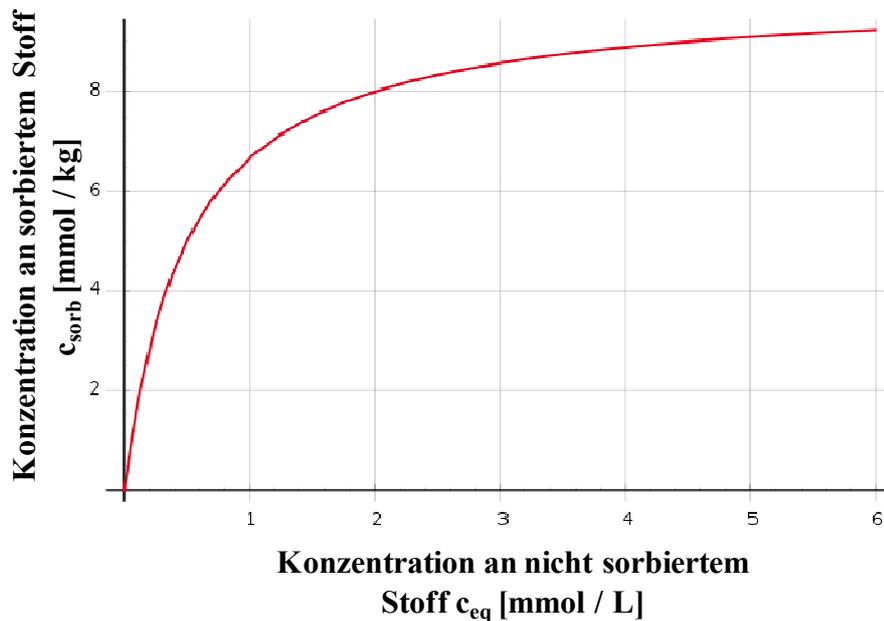


Abb. 23: Grafische Darstellung der Langmuir-Isotherme

Wie in Abb. 23 zu erkennen ist, nähert sich die sorbierte Menge unter Gleichgewichtsbedingungen mit steigender Sorbatmenge asymptotisch einem Maximalwert an.

2. 10. 2. 4 WEITERE SORPTIONSMODELLE

Von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller wurde 1938 [Bru38] ein weiteres Modell eingeführt. Das sogenannte BET-Modell erweitert die Langmuir-Isotherme. Es wird von derselben Annahme, dass alle Sorptionsplätze gleichwertig sind, ausgegangen. Mit diesem Modell können aber auch mehrschichtige Sorptionen, welche auf Grund der Van-der-Waals-Kräfte auftreten, erfasst werden. Zudem geht man davon aus, dass eine weitere Schicht bereits aufgebaut werden kann, bevor die erste vollständig belegt ist.

Nach der BET-Methode erfolgt keine Sättigung. Der Verlauf der Isotherme entspricht bis zum Wendepunkt der Langmuir-Isotherme (Abb. 24). Bis dahin wurde nur eine Schicht an der Oberfläche sorbiert. Bei Beginn der Sorption auf höheren Schichten, nimmt die Steigung der Kurve erneut zu.

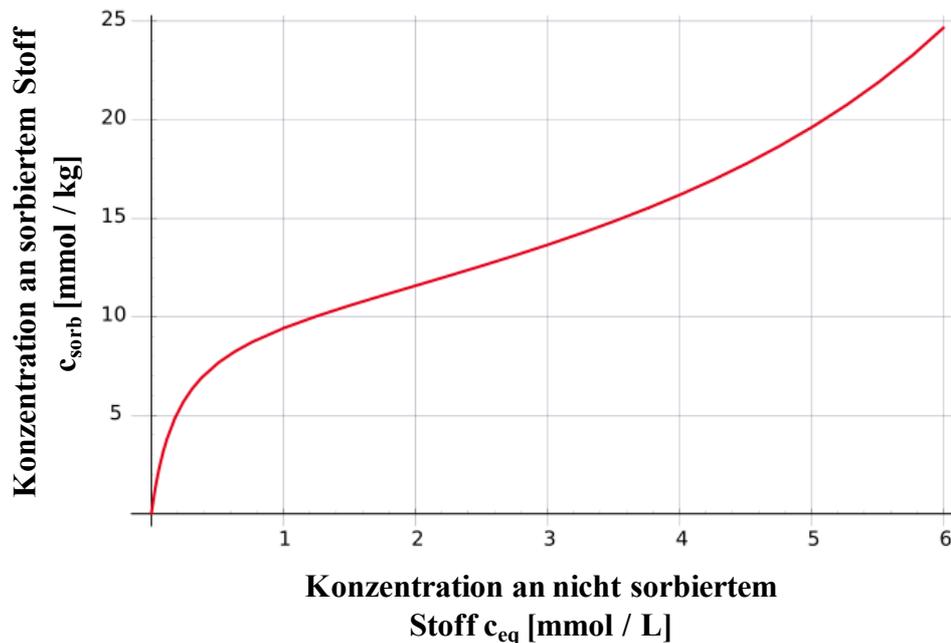


Abb. 24: Grafische Darstellung der BET-Isotherme

Der mathematische Zusammenhang der BET-Isotherme wird über Reihenentwicklung hergeleitet. Daraus ergibt sich nachfolgende Gleichung (Gl. 2. 10 - 6):

$$\frac{c_{eq}}{(c_{eq} - c_{sät}) \cdot c_{sorb}} = \frac{1}{B \cdot q_{max}} + \frac{B-1}{B \cdot q_{max}} \cdot \frac{c_{eq}}{c_{sät}} \quad \text{Gl. 2. 10 - 6}$$

c_{sorb} - Konzentration der Substanz am Feststoff sorbiert [mmol / kg]

c_{eq} - Konzentration der Substanz in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen [mmol / L]

$c_{sät}$ - Konzentration der gesättigten Lösung [mmol / L]

q_{max} - maximale, monomolekulare Beladung des Sorbens [mmol / kg]

B - Konstante, Ausdruck für die Sorptionsenergie

Erst 1978 wurde das Modell nach GIBBS entwickelt. Es beruht auf der Beobachtung, dass viele Stoffe die Oberflächenspannung durch Anreicherung an der Grenzfläche reduzieren. Zur Bestimmung von Sorptionsgleichgewichten ist das Modell schwer anwendbar, da exakte Messungen von Oberflächenspannungen notwendig wären. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit nicht weiter darauf eingegangen.

2. 10. 3 KOMPLEXBILDUNG

Die in dieser Arbeit untersuchten Wechselwirkungen zwischen Metall-Kationen und diversen organischen Verbindungen bezeichnet man als Komplexbildung. Als komplexbildende Gruppen in hoch-, wie auch niedermolekularen organischen Molekülen stehen vor allem Amino- und Carboxyl-Gruppen zur Verfügung. Die Komplexstabilität ist stark davon abhängig, welche Anzahl an funktionellen Gruppen im organischen Liganden vorhanden ist. Je länger die Alkylkette im Molekül ist, welche die funktionellen Gruppen voneinander trennt, umso geringer wird die Komplexstabilität [Riz88]. Dieser Effekt wird vor allem mit einer sterischen Hinderung bei der Bildung von Chelatkomplexen in Verbindung gebracht und stellt den Hauptunterschied bei der Komplexierung durch Huminsäuren bzw. durch niedermolekulare Liganden dar. Im untersuchten System werden Metall-Ionen dominierend von Carboxyl-Gruppen komplexiert. Erst bei hohen Konzentrationen an Metall-Kationen, wenn die Carboxyl-Gruppen bereits belegt sind, können schwächer bindende, funktionelle Gruppen wie Thiol- bzw. Hydroxyl-Gruppen zur Komplexierung mit beitragen. Dieser Effekt wird durch höhere pH-Werte noch verstärkt, da die Hydroxyl-Gruppen deprotoniert vorliegen und die positiv geladenen Metall-Ionen gut komplexieren können. In diesem Stadium sind sie sogar stärkere Komplexierungspartner wie die Carboxyl-Gruppen [Kre09] und können damit sogar die Bildung von Carboxyl-Komplexen behindern [Ben95], [Hel05].

Huminsäuren, sowie die untersuchten kleineren Carbonsäuren können großen Einfluss auf die Migration von Radionukliden nehmen, weshalb Untersuchungen bezüglich ihrer Komplexierungseigenschaften unabdingbar sind. Experimentell gewonnene Ergebnisse werden vor allem zum Vorhersagen des Transports von Schwermetallen in der Umwelt verwendet. Aus diesem Grund wurden früh geeignete Modellierungsansätze gesucht, welche die Huminsäure-Komplexierung von Metall-Ionen beschreiben. Auf Grund der komplexen heterogenen Natur von Huminstoffen gibt es mehrere Modelle. Obwohl diese Modelle unterschiedlicher nicht sein könnten, berücksichtigen sie doch alle, dass die Ionenstärke und der pH-Wert die Komplexierung stark beeinflussen. Gerade in Carbonathaltigen Systemen sollte die Konkurrenzkomplexierung mit Carbonat und Hydroxid im Bereich hoher pH-Werte nicht vernachlässigt werden [Pou07]. Die klassische Modellierung von Komplexgleichgewichten führt zu konditionellen Komplexbildungskonstanten, welche sehr wichtig für die Einschätzung des Verhaltens von

Radionukliden in Böden und Sedimenten sind. In den meisten Fällen werden Komplexbildungskonstanten bestimmt, in dem aus einer wässrigen Lösung die Metall-Komplexe von den unkomplexierten Metall-Kationen getrennt werden. Meist wird hier zur Trennung die Ultrafiltration verwendet, während die unkomplexierten Metall-Kationen im Eluat über ICP-MS Untersuchungen bestimmt werden. Das gesamte Verfahren führt jedoch häufig zu einer Unterbestimmung der Metall-Komplexe, da sehr kleine Metall-Komplexe nicht abgetrennt werden können, in Lösung verbleiben und mitbestimmt werden. Durch Kopplung von ICP-MS mit der Kapillarelektrophorese (CE) können ebenfalls Komplexbildungskonstanten, jedoch mit geringerem Arbeitsaufwand, bestimmt werden [Kau07]. Diesem konditionellen Ansatz liegt das klassische Massenwirkungsgesetz zu Grunde. Formal wird dabei von unkomplexierten Metall-Ionen $[M^{z+}]$ ausgegangen, wobei vernachlässigt wird, dass Metall-Ionen in wässriger Lösung immer als Aquo-Komplexe vorliegen. Die bestimmte konditionelle Komplexbildungskonstante zeigt in diesem Fall jedoch keine Allgemeingültigkeit, sondern gilt nur für die vorliegenden experimentellen Parameter wie verwendeter pH-Wert, eingesetzte Ionenstärke und die verwendete Organik. Extrapolationen auf andere experimentelle Bedingungen sind mit diesem Ansatz kaum möglich.

Die nach folgender Komplexreaktion (Gl. 2. 10 - 7)



bestimmte Stabilitätskonstante (Gl. 2. 10 - 8)

$$K_{stab} = \frac{[MNOM(z)]}{[M^{z+}]_f \cdot [NOM(z)]_f} \quad \text{Gl. 2. 10 - 8}$$

K_{stab} - Stabilitätskonstante

$[M^{z+}]_f$ - Konzentration der nicht komplexierten Metall-Ionen

$[NOM(z)]_f$ - Konzentration an freiem Liganden

$[MNOM(z)]$ - Konzentration an Metallkomplex

enthält einige Konzentrationen, welche nicht experimentell bestimmt werden können. Durch die folgenden Gleichungen (Gl. 2. 10 - 9 bzw. Gl. 2. 10 - 10) können die

Konzentration an Komplex und an freiem Ligand durch Größen ersetzt werden, welche durch Messungen zu erhalten sind, wodurch sich Gleichung Gl. 2. 10 - 11 ergibt.

$$[M^{z+}]_f = [M^{z+}]_t - [MNOM(z)] \quad \text{Gl. 2. 10 - 9}$$

$$[NOM(z)]_f = [NOM(z)]_t - [MNOM(z)] \quad \text{Gl. 2. 10 - 10}$$

$$K_{stab} = \frac{\frac{[M^{z+}]_t}{[M^{z+}]_f} - 1}{[NOM(z)]_t \cdot [M^{z+}]_f + [M^{z+}]_f} \quad \text{Gl. 2. 10 - 11}$$

$[M^{z+}]_t$ - gesamt eingesetzte Konzentration an Metall-Ionen

$[NOM(z)]_t$ - gesamt eingesetzte Konzentration an Liganden

Nicht experimentell bestimmbar ist die gesamt eingesetzte Konzentration an Ligand, welche zur Bestimmung von K_{stab} notwendig ist. Da die Huminsäure aber keine definierte Molmasse besitzt muss auch diese Konzentration ersetzt werden. Dazu wird die Anzahl an komplexierfähigen Liganden bestimmt, welche mit der Anzahl an vorhandenen Liganden gleich gesetzt wird. Die Anzahl an komplexierfähigen Liganden wird über die Protonenaustauschkapazität (PEC) der Huminsäure definiert, welche über potentiometrische Titration der Huminsäure und somit der Bestimmung der protonierbaren Gruppen ermittelt werden kann. Bei der Protonenaustauschkapazität geht man davon aus, dass zwischen Metall und Huminsäure eine 1: 1-Komplexierung vorliegt. Bei z-wertigen Metall-Ionen muss die PEC durch die Wertigkeit des Metall-Ions dividiert werden. Die Gesamtkonzentration der Huminsäure $[HA(z)]_t$ ergibt sich somit aus der PEC (mol / g) und der Huminsäure-Massenkonzentration (g / L) zu Gl. 2. 10 – 12.

$$[HA(z)]_t = \frac{(HA) \cdot PEC}{z} \quad \text{Gl. 2. 10 - 12}$$

(HA) - HA-Massenkonzentration [g / L]

PEC - Protonenaustauschkapazität [mol / g]

z - Wertigkeit der Metall-Kationen

Wird nun $[NOM(z)]_t$ durch $[HA(z)]_t$ ersetzt erhalten wir die konditionelle Komplexbildungskonstante in Gl. 2. 10 - 13.

$$K = \frac{\frac{[M^{z+}]_t}{[M^{z+}]_f} - 1}{[HA(z)]_t \cdot [M^{z+}]_f + [M^{z+}]_f} \quad \text{Gl. 2. 10 - 13}$$

Um allgemeingültige, vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde von Kim *et al.* [Kim96] das sogenannte Ladungsneutralitätsmodell (MICN) entwickelt. Da abhängig von den experimentellen Bedingungen nur ein bestimmter Teil der bei der PEC ermittelten funktionellen Gruppen zur Komplexbildung zur Verfügung steht, wurde eine Art „Korrekturfaktor“, nämlich die Ladungskapazität (LC), eingefügt. Sie wird experimentell bestimmt und gilt für eine bestimmte Huminsäure und ein untersuchtes Metall und berücksichtigt den Einfluss von Ionenstärke und pH-Bereich.

$$LC = \frac{[M^{z+}]}{[HA(z)]_t} \quad \text{Gl. 2. 10 - 14}$$

Die Ladungskapazität kann nach Gl. 2. 10 - 14 berechnet werden. Es ist aber auch möglich die Ladungskapazität über den nach Gl. 2. 10 - 15 definierten Faktor F graphisch zu ermitteln. Dazu werden Versuchsreihen zur Metall-Komplexbildung mit steigender Metall-Konzentration bis zum hohen Metall-Überschuss durchgeführt [Kau07]. Für jede Metall-Konzentration wird der Faktor F berechnet. Aus der linearen Auftragung des experimentell bestimmten freien Metalls gegen den zugehörigen Faktor F kann aus der Steigung die Ladungskapazität abgelesen werden.

$$F = \frac{[M^{z+}]_f \cdot \frac{PEC}{z}}{[MNOM(z)]} \quad \text{Gl. 2. 10 - 15}$$

Über die Ladungskapazität kann die Komplexbildungskonstante β bestimmt werden, welche von den vorher genannten Parametern (pH-Wert, Ionenstärke) unabhängig ist. Wenn $[NOM(z)]_f$ folgendermaßen definiert ist

$$[NOM(z)]_f = [HA(z)]_t \cdot LC - [MNOM(z)] \quad \text{Gl. 2. 10 - 16}$$

erhält man aus Gleichung Gl. 2. 10 - 8 und Gl. 2. 10 - 16 die Komplex-Bildungs-Konstante β (Gl. 2. 10 - 17). Durch die Ladungskapazität wird die Konzentration der eingesetzten Huminsäuregruppen auf die bei den jeweilig herrschenden Bedingungen tatsächlich zur Verfügung stehende Konzentration korrigiert.

$$\beta = \frac{[MNOM(z)]}{[M^{z+}] \cdot ([HA(z)]_t \cdot LC - [MNOM(z)])} \quad \text{Gl. 2. 10 - 17}$$

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3. 1. GRUNDLAGEN UNTERSCHIEDLICHER MESSPRINZIPIEN

3. 1. 1 EINBLICK IN MÖGLICHE MESSMETHODEN

Auf Grund der hohen Komplexizität des zu untersuchenden Systems sind enorme Anforderungen an die Analysenmethoden gestellt worden. Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Metall-Kationen mit dem verwendeten Ton werden hoch sensitive Methoden zur Kationen-Bestimmung benötigt. Die Bestimmung der Kationen sollte auf Grund der höheren Anzahl an verwendeten Kationen simultan verlaufen. Zur Multielementanalyse kommen mehrere Methoden in Frage. Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) zeigt auf Grund der Verwendung elementspezifischer Lampen deutliche Nachteile, auch wenn die Graphitofen-AAS mit sehr niedrigen Nachweisgrenzen glänzen kann. Die Optische Emissionsspektroskopie (OES) in Verbindung mit einem induktiv gekoppeltem Plasma liegt mit ihrer Nachweisgrenze deutlich über der G-AAS, dafür ermöglicht sie eine schnelle, simultane Bestimmung vieler Elemente über einen Konzentrationsbereich mehrerer Größenordnungen.

Die in dieser Arbeit verwendete Kopplung von ICP mit massenselektivem Detektor verbindet eine ausgesprochen gute Nachweisgrenze mit der Möglichkeit, schnell und über einen enormen Konzentrationsbereich Elemente simultan zu bestimmen. Hinzu kommt, dass eine Quantifizierung von Isotopenkonzentrationen bei der Analyse möglich ist. Früher konnten mittels ICP-MS nur wässrige Proben mit begrenzten Salzfrachten untersucht werden. Heute wird dieses Problem durch Einbau eines „High-Matrix-Interface“ (HMI) behoben.

Durch Kopplung mit analytischen Trennmethode, wie z.B. Flüssigchromatographie oder Kapillarelektrophorese ist eine Verwendung für Speziationsanalysen möglich. Untersuchungen des binären Systems aus Organik und Metall-Kationen erforderten eine solche Speziationsmethode. Eine Kopplung von ICP-MS und HPLC kann den Anforderungen nicht gerecht werden, da große Organik-Moleküle die Säulen belegen und eine Trennung verhindern können. Im Gegensatz dazu kann mit Hilfe der

Kapillarelektrophorese eine Trennung von unterschiedlich geladenen Spezies ermöglicht werden, so dass unterschiedliche Komplexe zwischen Metall und Huminsäure aufgetrennt werden können. Die Untersuchungen sind im Wässrigen durchführbar und die äußerst niedrigen Probevolumina von nur einigen Mikrolitern sprechen ebenfalls für diese Kopplung.

Zur Analyse der in Lösung vorhandenen Organik kommen zwei Analysenmethoden in Frage. Die UV/Vis-Methode ermöglicht es geringe Probenvolumina zu untersuchen, wobei die Konzentrationen nicht zu gering sein dürfen, da sie sonst nicht mehr analysiert werden können. Bei den Messungen der Aldrich-Huminsäure konnten Konzentrationen unter 1 ppm nicht mehr quantifiziert werden. Organikmoleküle zeigen je nach funktionellen Gruppen und Molekülgröße ein anderes UV-Spektrum, welches eine quantitative und qualitative Analyse ermöglicht. Bei den hier beschriebenen Untersuchungen mit Huminsäure konnten nur quantitative Aussagen getroffen werden. Die Untersuchungen mit kleineren organischen Verbindungen, wie Lactat stellten sich als problematisch heraus, da die gewählten Konzentrationen nur schlecht nachweisbar waren. Die Messung des gesamten, organischen Kohlenstoffs in der Lösung diente ebenfalls nur der quantitativen Analyse, ermöglichte aber auch die Erfassung der kleineren organischen Moleküle in geringen Konzentrationsbereichen. Das Probenvolumen muss jedoch mindestens 20 mL betragen, was eine Analyse nach den Sorptions-Untersuchungen unmöglich macht, da nur 10 mL eingesetzt wurden.

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die verwendeten Messmethoden genauer dargelegt.

3. 1. 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER MASSENSPEKTROSKOPIE MIT INDUKTIV GEKOPPELTEM PLASMA

Die Abkürzung ICP-MS steht für inductively-coupled-plasma mass-spectroscopy oder auf Deutsch *Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma*. Sie kombiniert die schnelle Multielementanalyse der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und die hohe Empfindlichkeit der Grafitrohrfen Atom-Absorptions-Spektroskopie. Die ICP-MS ist etwas teurer als die beiden oben genannten Methoden, dafür weist sie wesentlich höhere Leistungen auf [Tho01a].

Die ICP-MS wird hauptsächlich für flüssige Proben angewandt, feste Proben können jedoch ebenfalls durch Kopplung mit einer Laser-Ablation untersucht werden. Abb. 25 stellt den Aufbau einer ICP-MS dar.

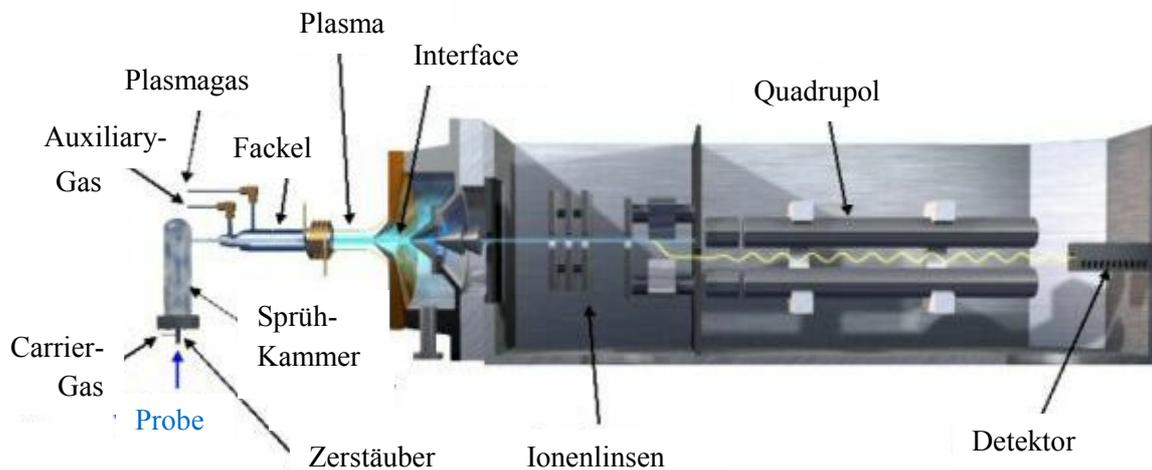


Abb. 25: Aufbau einer klassischen ICP-MS [Agi10]

Die flüssige Probe wird innerhalb der Probenzufuhr in ein Aerosol umgewandelt. Dabei wird die Probe mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe dem Zerstäuber zugeführt. Im Zerstäuber wird auf Grund hoher Gaseschwindigkeiten und Druckdifferenzen (konzentrisches Design) die Lösung zum Aerosol zerstäubt. Das Aerosol gelangt in die nachfolgende Sprühkammer, in welcher die größeren Tröpfchen abgetrennt werden, um eine höhere Effizienz des Plasmas zu gewährleisten [Tho01b]. Das zu untersuchende Aerosol wird in die Plasmafackel eingeleitet. Das induktiv gekoppelte Plasma ist das am Häufigsten verwendeten Plasma. Früher wurden noch DCP's (direct current plasma) und MIP's (microwave-induced plasma) verwendet. Beide stießen jedoch an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit, so dass das ICP die gebräuchlichste Wahl für die MS und die OES wurde. Abb. 26 zeigt die Skizze einer ICP-Fackel. Die Fackel besteht aus 3 konzentrischen Röhren aus Quarz. Die äußerste Röhre wird von dem Plasmagas spiralförmig mit einer Flussrate von 12 - 17 L / min durchströmt. Das Hilfsgas strömt in der mittleren Röhre und platziert bzw. stabilisiert das Plasma relativ zur Röhre und dem Injektor. Der Analyt wird mit dem Zerstäubergas über die innere Röhre ins Plasma geleitet.

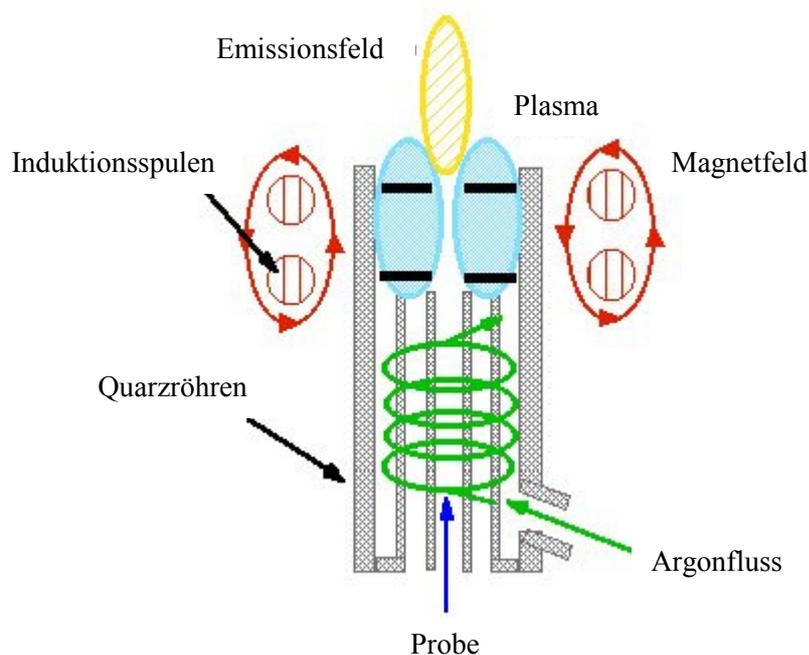


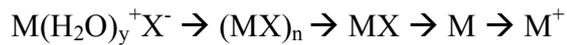
Abb. 26: Skizze einer Plasmafackel [Ade10]

Die Fackel ist im Zentrum einer Radiofrequenzspule angebracht. Beim Anlegen einer Leistung von 750 bis 1500 Watt beginnt ein Wechselstrom innerhalb der Spule zu oszillieren, welcher ein intensives elektromagnetisches Feld an der Fackelspitze erzeugt. Auf das Plasmagas wird ein Hochspannungsfunken übertragen, welcher freie Elektronen erzeugt, die von Argon-Atomen umgeben sind. Diese Elektronen werden im magnetischen Feld beschleunigt, wo sie mit den Argon-Atomen kollidieren und weitere Elektronen herauslösen. Diese Kettenreaktion bildet das induktiv gekoppelte Plasma.

Wenn das Probenaerosol das Plasma erreicht, durchläuft die Probe mehrere Zonen innerhalb des Plasmas:

1. Vorwärmzone
2. Strahlungszone
3. Analysezone

Dabei wird das Wasser des Aerosols verdampft, so dass Feststoffpartikel entstehen. Diese werden ebenfalls verdampft, um dann im nächsten Schritt atomisiert zu werden. Die entstandenen Atome werden auf Grund von Kollisionen mit Argon-Elektronen und Atomen ionisiert und gelangen in das Interface (Gl. 3. 1 -1).



Gl. 3. 1 - 1

Das Interface (Abb. 27) gewährleistet einen effizienten, konstanten Transport der Ionen aus dem Plasma in den massenselektiven Detektor. Die Ionen wechseln dabei vom Normaldruck ins Hochvakuum. Das Interface besteht aus zwei metallischen Konen, meist Nickel oder Platin, mit sehr schmalen Öffnungen, welche dafür sorgen, dass ein Großteil des Ionenstroms nicht in den Detektor gelangt. Nachdem die Ionen das Plasma verlassen haben, gelangen sie auf den Sammler (1. Konus) der eine Öffnung von 0,8 bis 1,2 mm aufweist. Direkt danach schließt sich der Skimmer an, dessen Spalt nur noch 0,4 bis 0,8 mm weit ist [Tho01d]. Die Ionen gelangen über das Interface auf die Ionenoptik, welche aus einer oder mehreren elektrostatisch kontrollierten Linsenkomponenten zusammengesetzt ist. Die Ionenoptik hat die Aufgabe, die Ionen aus der feindlichen Umgebung des Plasmas über die Kone in das MS zu leiten und dabei Partikel, neutrale Teilchen und Photonen, vom MS fernzuhalten. Diese Aufgabe ist sehr wichtig, da Partikel der Matrix den Hintergrund erhöhen können und somit die Detektionsfähigkeit reduzieren [Tho01e].

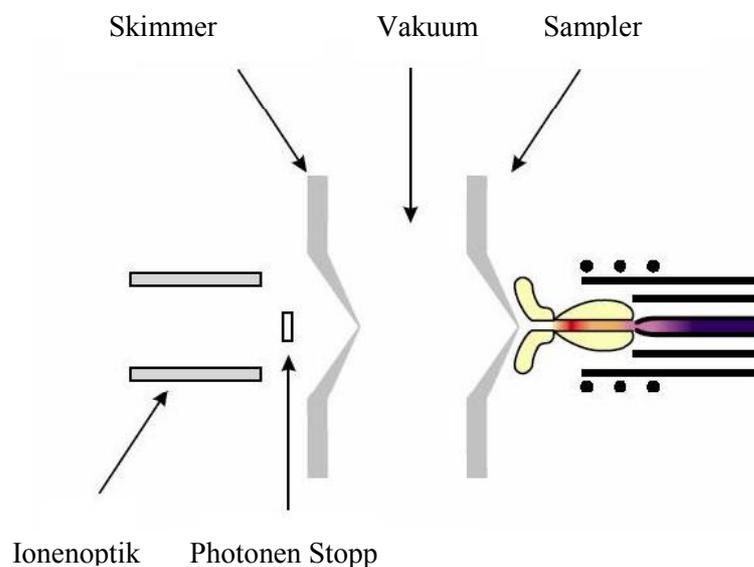


Abb. 27: Interfacebereich des induktiv gekoppelten Plasmas

Als Massenfilter dient in dem verwendeten Gerät ein Quadrupol (Abb. 28). Er wurde bereits in den frühen 80er Jahren entwickelt und gilt heute als reif und routiniert, gut geeignet für die Spurenelement-Analyse. Er besteht aus 4 zylindrischen oder hyperbolischen Metallstäben gleicher Dimension, welche als Elektroden dienen. Typischerweise sind sie aus rostfreiem Stahl oder aus Molybdän gefertigt. Um eine höhere Korrosions-Resistenz zu gewährleisten, sind sie gelegentlich noch mit Keramik überzogen.

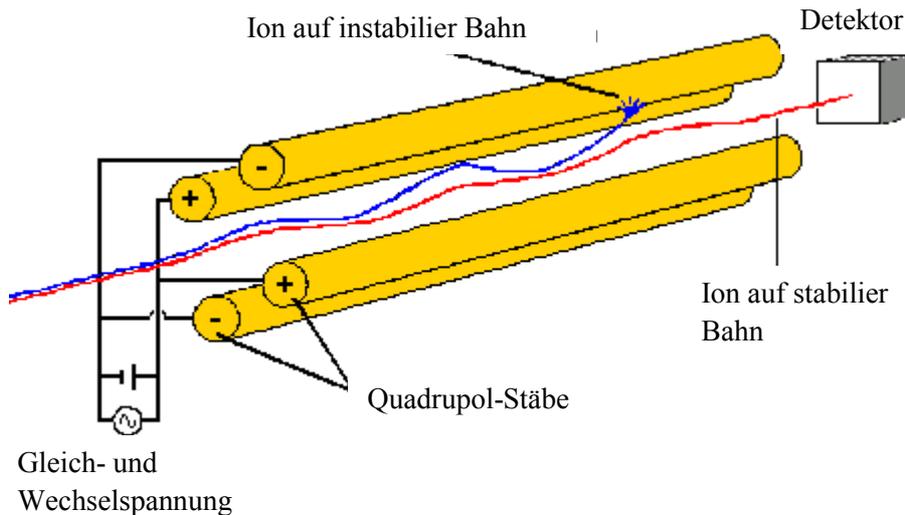


Abb. 28: Aufbau und Funktionsweise eines Quadrupol-Massenfilters

Abb. 28 zeigt den Aufbau und die Funktionsweise eines Quadrupol-Massenfilters. An die gegenüberliegenden Paare wird neben einer um 180° verschobene Hochfrequenzspannung zusätzlich noch eine Gleichspannung angelegt. Die Ionen werden durch die anliegende Spannung auf eine spiralförmige Bahn gezwungen. In Abhängigkeit der Frequenz und der Amplitude von Wechsel- und Gleichspannung können Ionen mit einem bestimmten Masse-Ladungsverhältnis die Stäbe passieren. Die Ionen anderer Masse-Ladungsverhältnisse gelangen auf größer werdende Spiralbahnen und schlagen auf den Stäben auf [Tho01f]. Wenn die Ionen den Quadrupol durchlaufen haben, gelangen sie auf den Detektor. Früher wurden so genannte Channeltron-Multiplier eingesetzt, die aus einer röhrenförmigen Elektrode bestehen. Er kann aus Primärteilchen wie z.B. Ionen und Elektronen Sekundärelektronen erzeugen, die am Ende der Röhre als Elektronenlawine detektiert werden. Die neueren Detektoren, Photomultiplier, basieren auf einem ähnlichen System. Oftmals können sie simultan oder sequentiell in zwei unterschiedlichen Modi messen, so dass ein linearer Messbereich von bis zu 10 Größenordnungen zur Verfügung steht [Tho02].

3. 1. 3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER KAPILLARELEKTROPHORESE

Die Kapillarelektrophorese (CE), gegen Ende der 70er Jahre entwickelt, gehört heute mit zu den wichtigsten instrumentell-analytischen Trennverfahren. Die CE vereint die klassische Elektrophorese mit der instrumentellen Methode der Chromatographie. Anfängliche Probleme konnten weitgehend eliminiert werden, so dass ionische Verbindungen, vom kleinsten Kation (Li^+) bis hin zum Polyanion mit Molekulargewichten

im Millionenbereich (DNA-Moleküle) schnell und zuverlässig getrennt werden können. Hierbei spielte vor allem die Übertragung technischer Standards von der HPLC auf die CE eine wichtige Rolle. Unter dem Begriff Kapillarelektrophorese werden mehrere unterschiedliche Trennmethode zusammengefasst. Darunter fallen:

1. *Kapillarzonenelektrophorese (CZE):*

Die Kapillaren sind mit Elektrolyt gefüllt und die Trennung beruht auf den unterschiedlichen Mobilitäten der Proben. Das Verfahren stellt zurzeit das am häufigsten verwendete dar.

2. *Kapillargelelektrophorese (CGE):*

Die Kapillaren sind hierbei mit einer Polymerlösung oder einem Gel gefüllt. Die elektrophoretische Migration von Makromolekülen ist durch die Gelmatrix behindert. Somit wirkt sich die Molekülgröße auf die Trennung der Probe aus.

3. *Micellare elektrokinetische Chromatographie (MEKC):*

Trennung für ungeladene Moleküle. Neutrale Teilchen verteilen sich zwischen Elektrolyt und den Micellen der zugegebenen Detergentien auf Grund ihrer Hydrophobie. Die Trennung beruht auf der Mobilität der meist negativ geladenen Micellen und dem Transport der Proben außerhalb der Micellen mit dem elektroosmotischen Fluss.

4. *Isoelektrische Fokussierung (IEF)*

Die Trennung erfolgt in einem pH-Gradient der sich durch Zusatz von Ampholyten zum Puffer ausbildet.

5. *Elektrochromatographie (EC)*

Hierbei werden stationäre Phasen der HPLC verwendet. Die Strömung und somit auch der Transport der Proben erfolgt nur über den elektroosmotischen Fluss (EOF). Der Elektrochromatographie wird bisher keine große Bedeutung beigemessen.

6. Isotachophorese (ITP)

Obwohl die älteste Kapillartechnik hat sie erst neuerdings zur Probenaufkonzentrierung in der CZE an Bedeutung gewonnen. Hierbei liegt ein diskontinuierliches Elektrolytssystem vor. Es besteht aus einem Leitelektrolyt mit hoher Ionenmobilität und einem Folgeelektrolyt mit geringer Ionenbeweglichkeit. Die Probe wird zwischen den beiden Elektrolyten aufgegeben und muss eine Ionenbeweglichkeit besitzen, welche zwischen den beiden Elektrolyten liegt. Die Trennung der Ionen erfolgt nach unterschiedlicher Ionenbeweglichkeit.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode ist die Kapillarzonenoelektrophorese. Dabei werden die beiden Puffergefäße mit einer dünnen Kapillare (25 – 100 μm innerer Durchmesser) überbrückt, welche aus amorphem Siliciumdioxid (fused silica) besteht, die der Einfachheit halber aber Quarzkapillaren genannt werden. Ihre Länge kann bis zu einem Meter betragen. Zwischen den Puffergefäßen kann eine Spannung von bis zu 30 kV angelegt werden. Die Probenaufgabe erfolgt am anodischen Ende durch heben, bzw. senken der Probengefäße, unter zur Hilfenahme von Druck oder angelegtem Vakuum am kathodischen Ende. Bei manchen Proben reicht aber auch die elektrophoretische Wanderung der Probenbestandteile auf Grund der angelegten Spannung. Eine schematische Zeichnung einer Kapillarelektrophorese-Apparatur ist in Abb. 29 dargestellt.

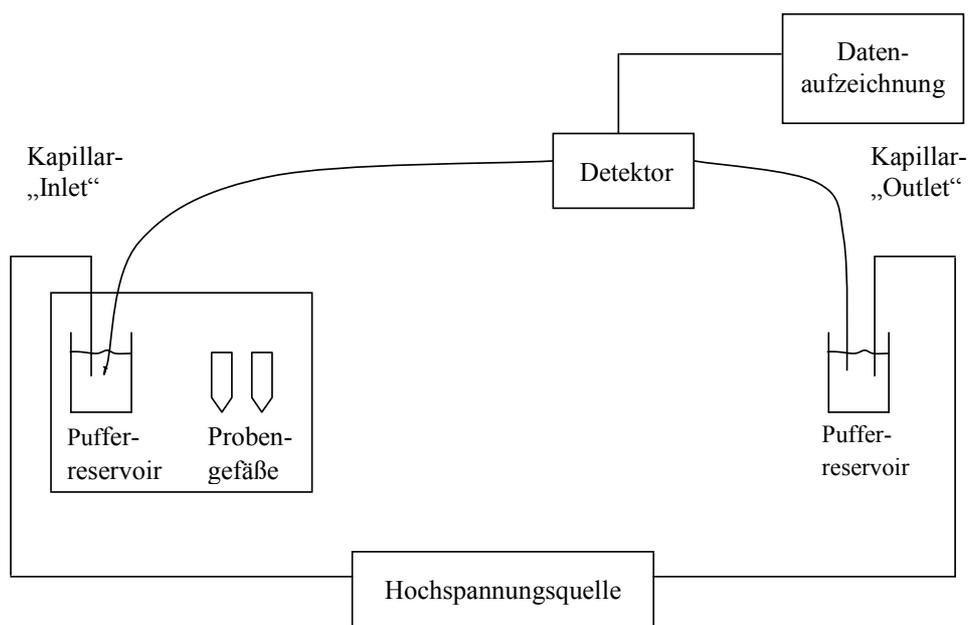


Abb. 29: Schematischer Aufbau einer Kapillarelektrophorese-Apparatur

Die Auftrennung der Probenbestandteile erfolgt auf Grund der angelegten Spannung. Das innerhalb der Kapillare ausgebildete elektrische Feld fördert die Migration der Ionen in der Probe. Die Ionen werden so in Abhängigkeit ihrer effektiven Ladung und ihres Stokes'schen Radius von einander getrennt. Die effektive Ladung stellt dabei die Ladung des Ions abzüglich der ihm umgebenen, entgegengesetzt geladenen Ionen dar. Diese starre Doppelschicht wird bei der Wanderung des Ions hinter ihm hergezogen, so dass das Ion langsamer wandert, als nach seiner Ladung zu erwarten wäre. In dem Stokes'schen Radius wird neben der Größe des Ions bzw. des Moleküls noch die Hydrathülle miteinbezogen.

Bei anlegen der Spannung wirken auf die Teilchen zwei unterschiedliche Kräfte. Der elektrischen Kraft F_{el} (Gl. 3. 1 - 2) ist die Reibungskraft F_{re} (Gl. 3. 1 - 3) entgegen gesetzt.

$$F_{el} = z \cdot e_o \cdot E \quad \text{Gl. 3. 1 - 2}$$

Die elektrische Kraft ist direkt proportional zur effektiven Ladung z , der Elementarladung e_o und der elektrischen Feldstärke E . Zur Vereinfachung wird angenommen, dass keine ionischen Wechselwirkungen stattfinden, da in einer unendlich verdünnten Lösung gearbeitet wird. Die Reibungskraft wird über das Stokes'sche Gesetz berechnet und ist zur Viskosität des Mediums η , dem Teilchenradius r und der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld u proportional.

$$F_{re} = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot u \quad \text{Gl. 3. 1 - 3}$$

Wird die elektrische Kraft größer als die Reibungskraft, bewegen sich die Kationen zur entgegen gesetzt geladenen Elektrode. Die Wanderungsgeschwindigkeit u ist zu berechnen indem man F_{el} und F_{re} gleichsetzt und nach u auflöst (Gl. 3. 1 - 4).

$$u = \frac{z \cdot e_o \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad \text{Gl. 3. 1 - 4}$$

Die resultierende Geschwindigkeit ist direkt proportional zur elektrischen Feldstärke E . Als Proportionalitätsfaktor kann die elektrophoretische Mobilität μ_{el} eingeführt werden (Gl. 3. 1 - 5).

$$\mu = \frac{u}{E} = \frac{z \cdot e_o}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad \text{Gl. 3. 1 - 5}$$

Zusätzlich zu der elektrophoretischen Wanderung ist in Abhängigkeit der Ionenstärke meist ein elektroosmotischer Fluss (EOF) in der Kapillare vorhanden, der zwar zum Transport der Probenzonen beiträgt, jedoch nicht die Trennung fördert [Eng94]. Der EOF zeigt neben pH-Wert, Ionenstärke und Lösungsmittel auch Abhängigkeiten von der Ladung der Kapillaroberfläche, in diesem Fall die negative Ladung durch die Dissoziation der Silanolgruppen und den entgegengesetzt geladenen Ionen in der Flüssigkeit. Die Kationen in der Lösung ordnen sich in einer Doppelschicht an der Oberfläche der Quarzkapillare an (Abb. 30).

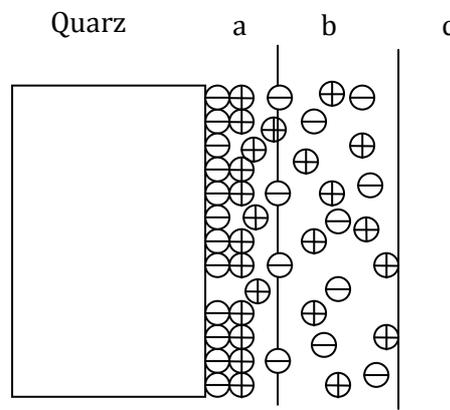


Abb. 30: Ladungsverteilung an der Oberfläche des Quarzes (a: starre Stern-Grenzschicht mit adsorbierten Ionen; b: diffuse Gouy-Chapman-Grenzschicht; c: Elektrolyt)

Während die einen als starre Grenzschicht direkt an den Silanolgruppen liegen, sind die anderen als bewegliche Schicht angeordnet. Wird nun parallel zur Oberfläche ein elektrisches Feld angelegt, nimmt das ζ -Potential von der starren zur diffusen Grenzschicht exponentiell ab. Dabei zieht das Feld die Gegenionen in der mobilen Schicht an und bewegt so die gesamte Flüssigphase in der Kapillare mit. In dem vorliegenden Fall, mit Kationen in der Grenzschicht, wird der EOF zur Kathode hin induziert, d.h. die Flüssigkeit, welche zur Kapillarwand hin positiv geladen ist, bewegt sich zur Kathode, wobei ungeladene Bestandteile der Lösung mitgezogen werden. Die Geschwindigkeit des EOF's ist über die Helmholtz-Gleichung (Gl. 3. 1 - 6) zu berechnen. Hierbei wird klar, dass die Geschwindigkeit des EOF's proportional zur Feldstärke und über ζ direkt proportional zum pH-Wert und der Ionenstärke des Elektrolyten ist.

$$u_{EOF} = \frac{\varepsilon \cdot \zeta \cdot E}{\eta} \quad \text{Gl. 3. 1 - 6}$$

ε – Dielektrizitätskonstante

Ist der EOF groß genug ($\mu_{\text{EOF}} > \mu_{\text{e-}}$), können auch Anionen zur Kathode transportiert werden, obwohl ihre Eigenmigration sie zur Anode transportieren würde. Der EOF sinkt mit zunehmender Ionenstärke und steigt mit dem pH-Wert an. Messbar ist der EOF mit einem Neutralmarker, also einer ungeladenen Substanz, die auf die Kapillare aufgegeben wird und vom Detektor erfasst werden muss. Das Fehlen von hydrodynamischen Flüssen führt zur Ausbildung von sehr flachen, stempelförmigen Strömungsprofilen. Aus diesem Grund kann die CE mit einer hohen Trennschärfe und Trenneffizienz glänzen. Erst das Anlegen von Druck verursacht ein parabolisches Strömungsprofil, ähnlich dem in der HPLC, und die damit zusammenhängende Bandenverbreiterung. Bei manchen Proben ist das Anlegen von Druck während der Trennung notwendig. Schnellere Anionen werden zwar durch den EOF verlangsamt, wandern jedoch trotzdem weiter zur Anode und entziehen sich der kathodischen Detektion. Erst durch Anlegen von Druck werden auch die Anionen in Richtung Kathode gedrängt und können detektiert werden ($\mu_{\text{EOF}} < \mu_{\text{e-}}$).

Die Detektion bei einer CE-Trennung erfolgt überwiegend am kathodischen Ende der Kapillare. Kationen werden je nach Ladung aufgetrennt und zuerst detektiert, danach erfolgen die neutralen Bestandteile und zuletzt die negativ geladenen Ionen. Die am häufigsten verwendeten Detektoren sind UV-Detektoren, ähnlich denen, die in der HPLC eingesetzt werden. Auf Grund der „on-column“-Messung, wobei der UV-Strahl direkt durch die Kapillare tritt, dient die Kapillare als Küvette. Hieraus ergibt sich eine sehr geringe Schichtdicke, die eine mäßige Konzentrationsempfindlichkeit nach sich zieht. Eine Verbesserung der UV-Detektion kann durch Vergrößerung der Schichtdicke unter Verwendung von rechtwinkligen Kapillaren, „Z-Zellen“ oder „bubble-Zellen“ erzielt werden. Eine niedrigere Nachweisgrenze wird auch mit Fluoreszenzdetektoren erbracht. Hierbei sind, ähnlich wie bei der UV-Detektion direkte Messungen empfindlicher, bei denen die Probe UV-absorbierend bzw. fluoreszierend ist.

In selteneren Fällen erfolgt eine Detektion nicht „on-column“, sondern außerhalb der Trennkapillare („post-column“). Die Kopplung von CE und MS bzw. ICP-MS liefert eine äußerst leistungsfähige Analysenmethode.

3. 1. 4 GRUNDLAGEN ZUR KOPPLUNG VON CE UND ICP- MS

Wie bereits in vorhergehenden Kapiteln erwähnt, dient die Kopplung zwischen ICP-MS und CE hauptsächlich der Untersuchung der Wechselwirkungen von NOM mit Lanthanoiden / Uran. Die unterschiedlichen Metall-Humatspezies sollen mittels CE getrennt und mit Hilfe der nachgeschalteten ICP-MS analysiert werden. Dabei sollen die Vorteile der CE (hohe Trennschärfe, geringe Probenvolumina, Trennung von Teilchen auf Grund ihrer Ladung) mit der hohen Nachweisempfindlichkeit der ICP-MS kombiniert werden. Um den Flüssigkeitsfluss aus der CE als ionisierbares Aerosol in das Plasma der ICP-MS zu überführen, ist der Aufbau eines Interfaces zwingend notwendig. Zudem müssen die einzelnen Geräte ebenfalls modifiziert werden.

Bereits im Vorgängerprojekt [Now07] wurde diese Kopplung aufgebaut und optimiert. Untersuchungen im Batch haben jedoch zu langen Ruhezeiten geführt, so dass ein Wiederaufbau notwendig war. Neben Nowotka und Kautenburger [Now07, Kau06, Kau07] wurde der Wiederaufbau vor allem anhand der Literatur von Sonke *et al.* [Son03; Son04], sowie Michalke *et al.* [Mic04] und Geckeis *et al.* [Bol06] durchgeführt, welche ähnliche Kopplungen aufgebaut und optimiert haben.

3. 1. 4. 1 MODIFIZIERUNG DER CE

Das in sich geschlossene CE-System musste umgebaut werden. Dafür wurde das kathodische Ende aus dem Gehäuse heraus verlegt, während das anodische Ende normal in der CE verbleiben konnte (Abb. 31). Die Kapillare wurde, umhüllt von einem PE-Schlauch, um bei Stromfluss die notwendige Sicherheit zu gewährleisten, in das Interface geleitet. Die kathodische Seite der CE wurde still gelegt und abgedichtet. Sie diente nur noch der Aufrechterhaltung der Kapillarkühlung. Die Deuteriumlampe und somit der DA-Detektor mussten ebenfalls still gelegt werden. Pläne für eine zusätzliche DA-Detektion wurden fallen gelassen, da sich diese als nicht realisierbar erwiesen. Zu letzt wurde das kathodische Ende der Kapillare, welches sich im Interface befindet, über ein Erdungskabel mit der CE verbunden (*blaues Kabel*, Abb. 31). Dieser letzte Schritt diente dazu den Stromkreis zu schließen und somit bei angelegter Spannung einen Stromfluss zu ermöglichen.



Abb. 31: Modifizierte Cartridge in der CE-Apparatur mit heraus geführter Kapillare

3. 1. 4. 2 AUFBAU DES CE-ICP-MS-INTERFACES

Das Interface dient als Verbindungsstück zwischen der CE und der ICP-MS. Es übernimmt die wichtige Aufgabe, den Flüssigkeitsstrom aus der CE-Kapillare zusammen mit der „Make-up“-Flüssigkeit zu vernebeln und in das Plasma des ICP-MS zu leiten, wo das Aerosol ionisiert wird. Als Vorbild für den Aufbau des verwendeten Interfaces diente eine Patentschrift aus dem Jahr 1998 [DP98]. Der reale Aufbau des Interfaces ist in Abb. 32 zu sehen.

Die Kapillare wird durch ein Kreuzstück über einen flexiblen PTFE-Schlauch in die Öffnung des Zerstäubers (MicroMist, AR30-1-FM005E aus Pyrex) eingeführt. Eine genaue Platzierung der Kapillare ist hier sehr wichtig. Befindet sich die Kapillare zu weit weg vom Zerstäubereingang, führt das neben einer Signalverbreiterung [Son03] zu einer deutlichen Abnahme der Empfindlichkeit. Befindet sich die Kapillare zu nah am Zerstäubereingang verstopft die Kapillare den Zugang und es kann nicht genug „Make-up“-Flüssigkeit in den Zerstäuber gelangen, womit die Verneblung unterbunden wird. Durch die frei zugängliche Bauweise des Interfaces und auf Grund der Verwendung von durchsichtigen Bauteilen kann die Position der Kapillare sehr genau überprüft werden.



Abb. 32: Das entwickelte Interface zwischen CE und ICP-MS

Der Zerstäuber wird über einen PE-Schlauch mit Argon versorgt, welches als Zerstäuberhilfsgas fungiert und für die Selbstansaugung des Zerstäubers verantwortlich ist. Für eine ordnungsgemäße Zerstäubung wird ein Argon-Druck von 2,5 bar benötigt, dabei wird ein Fluss von bis zu 100 μL pro Minute erzeugt. Liegt der Druck unter bzw. über den 2,5 bar verringert sich die Flussrate deutlich. Da das Probenvolumen von der CE-Kapillare für eine Zerstäubung zu gering ist, wird die Probe durch ein Make-up Fluid verdünnt. Das Kreuzstück, durch welches die Kapillare durchgeführt wird, ist mit einem weiteren Schlauch mit dem Make-up Fluid verbunden (Abb. 33). Durch die selbst ansaugende Funktion des Zerstäubers wird das Make-up automatisch durch den Schlauch an den Zerstäuber herangeführt. Zusätzlich zu dem Make-up-Zufluss wird an diesem Werksstück die Platinelektrode der CE befestigt, über welche, während einer Messung, die Spannung angelegt werden kann. Steht die Elektrode mit dem Make-up Fluid in Kontakt, kann der Stromfluss gewährleistet werden.

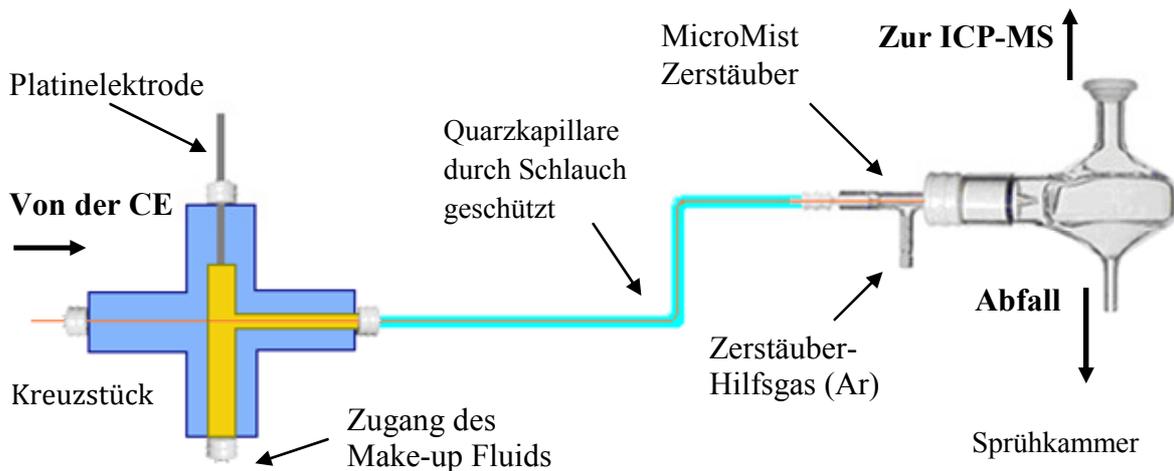


Abb. 33: Schematischer Aufbau des Interfaces mit Quarzkapillare, Kreuzstück, Zerstäuber und anschließender Sprühkammer

Die zerstäubte Probe gelangt aus dem Zerstäuber in eine cyclonische Sprühkammer, welche wasserkühlbar ist. Das feine Aerosol wird über einen Schlauch direkt in die ICP-MS geleitet, während die größeren Tröpfchen nach unten abperlen und über eine Pumpe aus der Kammer entfernt werden.

Das Make-up Fluid enthält 2 % HNO_3 , um Wandabsorptionen der Probenbestandteile (Analyten) an Schläuchen bzw. am Zerstäuber zu vermeiden. Zudem werden 4 ppm Ho dazu geben. Das Holmium dient als Interner Standard zum Ausgleichen von Geräteschwankungen und zur Optimierung der Versuchsbedingungen, z.B. den Abstand der Kapillare zum Zerstäubereingang.

3. 1. 4. 3 VERBINDUNG MIT DER ICP-MS

An der ICP-MS muss für die Kopplung kaum etwas modifiziert werden. Autosampler und der in der ICP-MS vorhandene Zerstäuber werden durch die CE und das Interface ersetzt. Bei der neuen 7500er Serie von Agilent wird die Argonzufuhr des ICP-MS Zerstäubers an den Zerstäuber im Interface gekoppelt, wodurch die optimalen Bedingungen handlich über die Software des ICP-MS eingestellt werden können. Bei der alten PQ3 muss eine zusätzliche Argonleitung an den Zerstäuber angeschlossen werden. Der Argongasdruck wird hierbei über einen externen Druckregler eingestellt. Das Aerosol aus der Sprühkammer wird mit Hilfe eines PTFE-Schlauchs über Fittings und einem zur Fackel passenden Glasschliff direkt an den mittleren Gaskanal der Plasmafackel angebracht. Die Länge des Schlauchs wurde nach der Weglänge zwischen Interface und ICP-MS gewählt

und beträgt ca. 1,5 m, der Innendurchmesser wurde zu 3 mm festgelegt. Bei der Wahl des Innendurchmessers muss darauf geachtet werden, dass der Durchmesser groß genug ist, damit es nicht zu einem Rückstau des Aerosols kommt. Eine Signalverbreiterung soll jedoch ebenfalls vermieden werden, weshalb der Durchmesser nicht zu groß sein darf.

3. 1. 5 QUANTITATIVE ANALYSE VON HA UND NOM

3. 1. 5. 1 UV / VIS-SPEKTROSKOPIE

Spektroskopische Untersuchungen nehmen bei der Analyse von Naturstoffen eine herausragende Rolle ein. Durch die vorhandenen Makromoleküle kann Strahlung im sichtbaren und kurzwelligen UV-Bereich sorbiert werden. Huminstoffe weisen jedoch wenig charakteristische Spektren auf, da es sich um ein Gemisch tausend unterschiedlicher Moleküle handelt. Der stetige Abfall der Absorption mit zunehmender Wellenlänge ist zwar ein typisches aber wenig informatives Kennzeichen. UV / Vis-Messungen von Huminsäuren dienen daher meist nur der quantitativen Auswertung, wie auch in dieser Arbeit geschehen [Zie80].



Abb. 34: Das verwendete UV / Vis-Spektrometer Lambda 25 von Perkin Elmer

Wichtigstes Bauteil eines jeden Spektrometers ist der Monochromator, der das Licht in seine Bestandteile zerlegen kann. Zu den Grundbestandteilen gehören zudem eine Lichtquelle, um Absorptionsmessungen durchführen zu können, und ein Detektor, um die

Lichtintensität zu erfassen. Die Einteilung der Spektrometer erfolgt in Ein- und Zweistrahl-UV / Vis-Spektrometer. Die neueren UV / Vis-Spektrometer, genau wie das verwendete Gerät Lambda 25 (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA) sind zweistrahlige Geräte (siehe Abb. 34). Um den gesamten UV / Vis-Bereich abzudecken wird neben einer Deuteriumlampe (190 - 360 nm) eine Wolframlampe (Max. 1100 nm) als Lichtquelle verwendet, wobei der Wechsel fließend erfolgt. Die Wellenlängenselektion erfolgt über ein konkaves Gitter, welches als Monochromator fungiert, bevor ein Quarzspiegelsystem den Strahl in Proben- und Referenzstrahl teilt und das Licht geteilt durch Proben- und Referenzküvette leitet. Nach Durchlaufen der beiden Küvetten werden die Strahlen durch einen Gitterspiegel im Verhältnis 1:1 zusammengefügt und im Wechsel mit Hilfe eines Photomultipliers ausgelesen [Cam01]. Ein schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV / Vis-Spektrometers ist in Abb. 35 zu sehen. Die Auswertung erfolgt über eine windowsfähige Software, womit die Daten tabellarisch gespeichert werden können und für weitere Auswertungen zur Verfügung stehen.

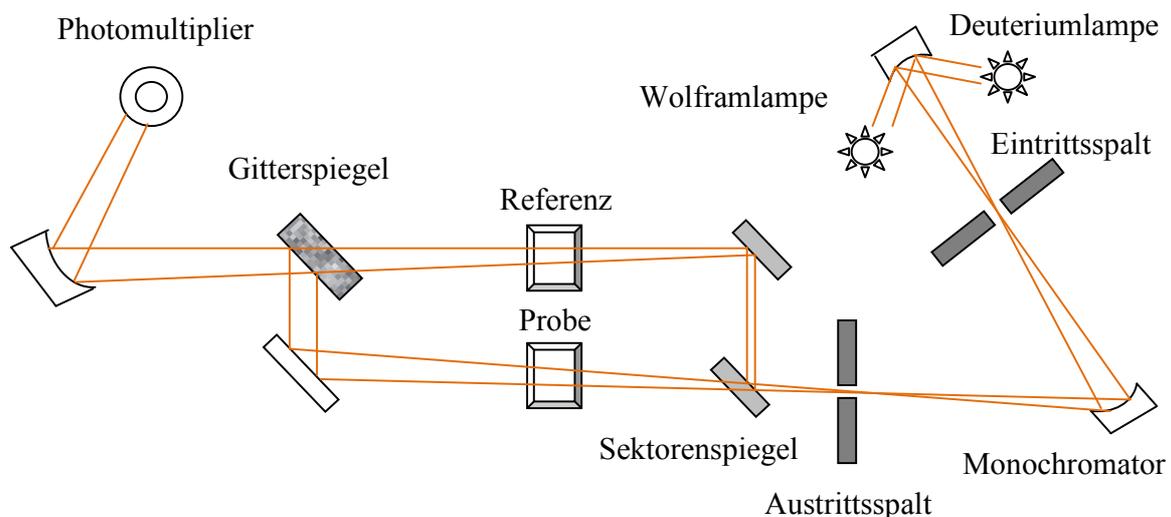


Abb. 35: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV / Vis-Spektrometers

In Vorversuchen wurden die unteren und oberen Nachweisgrenzen von Huminsäure mit 1 ppm und 500 ppm bestimmt. Quantitative Untersuchungen wurden im Bereich von 1 bis 20 ppm durchgeführt, wobei mit Huminsäure-Lösungen im entsprechenden Medium (Porenwasser oder 10 mM Natriumperchlorat-Lösung) kalibriert wurde. Es wurden Huminsäure-Konzentrationen von 1, 10 und 25 ppm verwendet.

3. 1. 5. 2 TOC BESTIMMUNG

Die Bestimmung des gesamten, organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC-Gehalt) bietet eine mögliche Alternative zur Huminsäurebestimmung mittels UV / Vis-Spektroskopie. Gerade bei Analyse der extrahierten, natürlichen Organik des Opalinustons, erwies sich die TOC-Bestimmung als Methode erster Wahl, da sie im Gegensatz zum UV / Vis-Spektrometer auch kleinere, organische Moleküle miterfassen konnte.

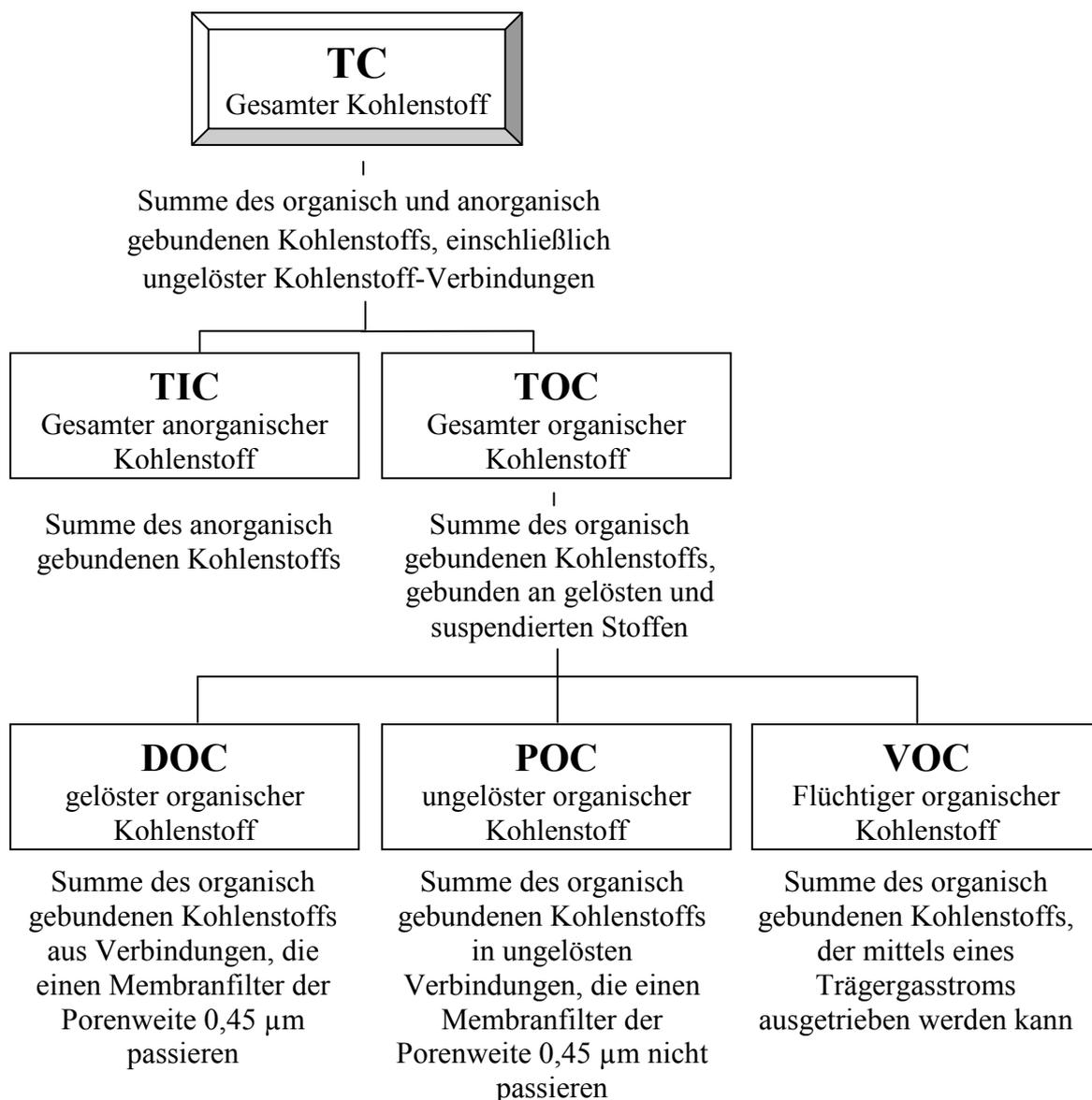


Abb. 36: Überblick über die Summenparameter zur Kohlenstoffbestimmung

Der gesamte organische Kohlenstoff Gehalt (TOC) setzt sich aus gelösten, organischen Kohlenstoffverbindungen (DOC), ungelösten, organischen Kohlenstoffen (POC) und den flüchtigen, organischen Kohlenstoffverbindungen (VOC) zusammen. Die Summe aus

organischen und anorganischen Kohlenstoffverbindungen wird im TC-Wert (Gesamter Kohlenstoffgehalt) zusammengefasst. Abb. 36 liefert einen Überblick über die möglichen Summenparameter zu Kohlenstoffbestimmung. Da Wasserproben neben organischem Kohlenstoff auch anorganischen Kohlenstoff enthalten, resultieren zwei Möglichkeiten der TOC Bestimmung. Zum einen kann der TOC Gehalt direkt bestimmt werden, in dem zuerst der anorganische Kohlenstoff (TIC) ausgetrieben wird. Dazu wird die Probe als erstes angesäuert. Mit N₂- oder O₂-Gas wird danach der anorganische Kohlenstoff als Kohlendioxid aus der Lösung ausgeblasen. Diese Methode hat leider einige Nachteile, da Verbindungen wie Cyanide, Cyanate, Isocyanate und partikelförmiger Kohlenstoff (Ruß) nicht ausgeblasen werden können. Sie werden bei der TOC Bestimmung miterfasst. Des Weiteren werden leichtflüchtige, organische Verbindungen wie z.B. Chloroform, Benzol oder Toluol, mit aus der Probe ausgeblasen, so dass hier eine Unterbestimmung erfolgt. Um diese Nachteile zu umgehen kann der TOC-Gehalt auch über die Differenzmethode ermittelt werden. Dabei werden die Gehalte an gesamten Kohlenstoff (TC) und anorganischem Kohlenstoff (TIC) bestimmt. Der TOC Gehalt kann dann aus den beiden Werten errechnet werden (Gl. 3. 1 - 7).

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

Gl. 3. 1 - 7

Sowohl der TC- als auch der TIC-Wert können fehlerbelastet sein, so dass bei Proben mit geringem organischem Kohlenstoffgehalt nicht sehr genaue Ergebnisse geliefert werden. Gerade bei Trinkwasserproben wird daher die Direktmessung bevorzugt.



Abb. 37: Das verwendete Gerät Liqui-TOC mit Probensamplers

Das in dieser Arbeit verwendete Gerät „Liqui-TOC“ (Fa. Elementar, Hanau, Deutschland) liefert seine Ergebnisse ebenfalls über die Direktmethode. Neben dem TOC-Wert können hier parallel noch der TIC-Wert und der Stickstoffgehalt bestimmt werden. Letztere beiden spielen jedoch für diese Arbeit keinerlei Rolle. In Abb. 37 ist das verwendete Gerät Liqui-TOC zu sehen. Beim Liqui-TOC wird die Probe mit synthetischer Luft als Trägergas in den Reaktor transportiert, wo die flüchtigen Organika bereits entweichen. Durch Zugabe von 0,8 %iger Salzsäure werden die anorganischen Kohlenstoffverbindungen zu CO_2 oxidiert und mit dem Trägergas ausgetragen. Die restlichen organischen Verbindungen werden im Hochtemperaturofen bei 850 bis 900 °C unter Sauerstoffzufuhr vollständig oxidiert und ebenfalls ausgetragen (siehe Abb. 38). Da das Verbrennungsgas neben CO_2 auch Wasser, Stickstoff und Stickoxide enthält, wird es getrocknet und gekühlt. Mit Hilfe von Absorbentien werden Fremdgas abgetrennt. Erst dann wird es in das Detektionssystem geleitet. Auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit werden, wie im verwendeten Liqui-TOC auch, häufig IR-Detektoren verwendet. Durch Hintereinanderschaltung mehrerer Messzellen können Empfindlichkeiten bis in den unteren ppm-Bereich erreicht werden.

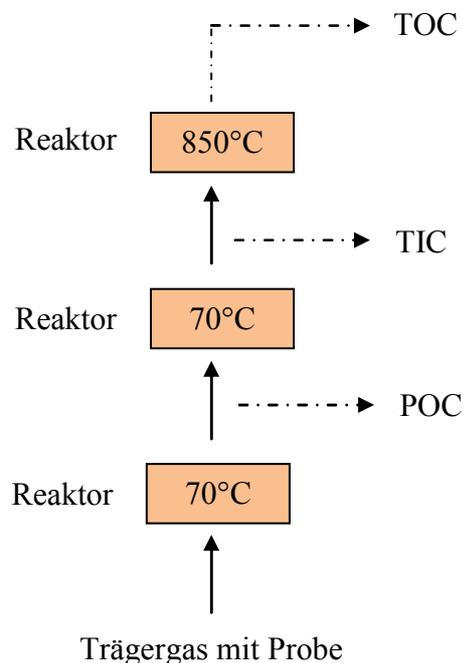


Abb. 38: Skizzierter Reaktionsablauf im verwendeten Liqui-TOC

Vor Beginn der Untersuchungen muss ein Konzentrationsbereich (20, 100 ppm) gewählt werden. Wie bei der UV / Vis-Spektroskopie werden zur genauen Konzentrationsermittlung vorher Kalibrierungen im gewählten Konzentrationsbereich

durchgeführt. Automatisch wird pro Messung eine Probenmenge von 0,2 bis 4 mL aufgenommen, dabei dauert ein Messdurchlauf 20 Minuten. Jede Probe wird aus statistischen Gründen zweimal vermessen, um Messschwankungen auszuschließen.

3. 2. BATCHEXPERIMENTE

3. 2. 1 UNTERSUCHUNGEN MIT MODELLCHARAKTER

Als Batchexperimente werden Versuche bezeichnet, bei denen mehrere Versuchsbestandteile in einem Gefäß zur Reaktion gebracht werden. Die Versuchsbedingungen bleiben dabei konstant, so dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann. Nach der Gleichgewichtseinstellung wird jede Probe für sich analysiert. Der Vorteil der Batchexperimente ist die genaue Einstellung der Versuchsbedingungen, so dass man gut reproduzierbare Ergebnisse erhält. Der schwerwiegendste Nachteil ist der enorme Aufwand, da für einen Überblick viele Einzelproben angesetzt und analysiert werden müssen. Für die Batchexperimente sind Vorversuche unabdingbar, damit der Arbeitsbereich eingeschränkt werden kann und so der Aufwand im Rahmen des Möglichen bleibt. Eine grundsätzliche Durchführung der Batchversuche ist in Abb. 39 zu sehen.

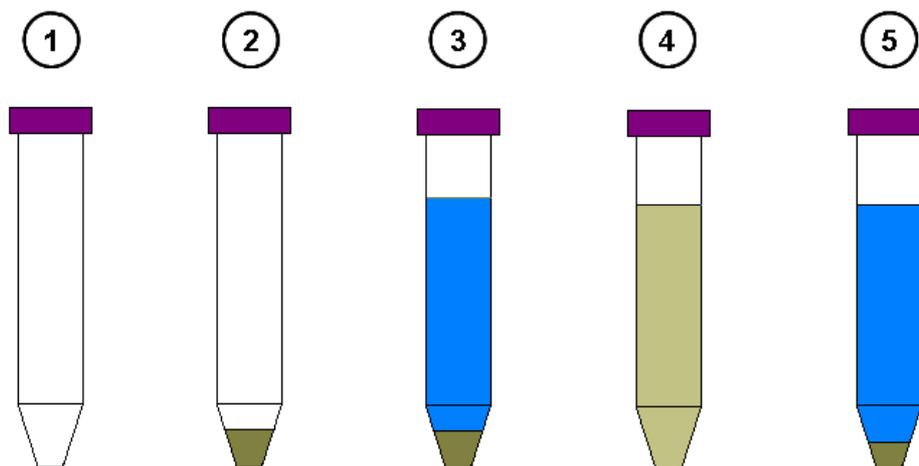


Abb. 39: Schematische Darstellung zur Durchführung der Batchversuche

1. verwendete Gefäße: 10 mL Polyethylen-Zentrifugengefäße
2. Einwaage von 40 mg Opalinuston ($4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)
- 3a. Vorkonditionierung des Opalinuston, 72 h mit 10 mL Porenwasser oder 10 mM NaClO_4
- 3b. Zugabe von Lanthanoiden und Huminsäure, pH-Wert Einstellung
4. Konditionierung im Horizontalschüttler, 48 h
5. Phasentrennung durch Zentrifugation und anschließender Dekantierung

Bei Arbeiten unter Ausschluss von Sauerstoff und Kohlendioxid wurde nach Schritt 2 mit Argon überschichtet und daraufhin alle weiteren Schritte in einer Glovebox, unter Argonatmosphäre und mit Argon-gespülten Lösungen durchgeführt.

Die Bedingungen der Batchversuche (Fest-Flüssigverhältnis $4 \text{ g} / \text{L}$) kommen einem Havariefall näher als den realen Bedingungen im Endlager. Ziel der Batchversuche ist es die Verteilung der Metall-Ionen zwischen Fest- und Flüssigphase zu bestimmen. Die Metall-Ionen werden in frei und gebunden (komplexiert, sorbiert) unterteilt. Die Anwendung der Batchversuche dient dabei nur der Modellbeschreibung eines Systems. Die erhaltene Verteilung zwischen freien und gebundenen Metall-Ionen kann Hinweise auf das Migrationsverhalten von Radionukliden im Tongestein und den Einfluss der Organik liefern. Jedoch sollten sie nur in der Kombination mit realitätsnäheren Experimenten wie z.B. Säulen- bzw. Diffusionsversuchen als solide Grundlage zur Beurteilung der Langzeitsicherheit von nuklearen Endlagern verwendet werden. Ihre Durchführung kann in der Forschung zu erheblichen Zeitersparnissen führen, indem mit Hilfe der Batchversuche kritische und interessante Untersuchungsparameter herausgefiltert werden. Diese können durch weiterführende Untersuchungsmethoden genauer beleuchtet werden.

3. 2. 2 ANSETZEN EINER HUMINSÄURE-STAMMLÖSUNG

Zu Beginn der Untersuchungen im ersten und zweiten binären System wurde eine Huminsäure-Stammlösung aus fester Aldrich-Huminsäure hergestellt. Vor dem Ansetzen der Stammlösung musste die verwendete Aldrich-Huminsäure aufgereinigt werden, da sie noch größere Mengen an Verunreinigungen enthält. Dieser Reinigungsschritt, ein

Auflösungs-Fällungs-Zyklus mit 0,1 M NaOH, NaF und 1 M HCl, wurde nach einer Methode von Kim und Buckau [Kim90] durchgeführt. Die Herstellung der Stammlösung benötigt relativ viel Zeit, da sich die Huminsäure nicht direkt in Wasser löst. Um für das Verdünnen auf 10 bzw. 25 ppm möglichst geringe Mengen an Huminsäure-Stammlösung entnehmen zu können, wurde eine recht hohe Konzentration an Huminsäure von 1000 ppm gewählt. Die gereinigte und aufbereitete Aldrich Huminsäure konnte eingewogen und in 0,1 M Natronlauge aufgelöst werden. Die Huminsäure-Lösung wurde dann mit MilliQ-Wasser auf 250 mL aufgefüllt. Der Ansatz ist in Tabelle 9 festgehalten.

Tabelle 9: Ansatz zur Herstellung von 250 mL einer 1000 ppm (1 g / L) Huminsäure-Stammlösung

verwendete Substanzen	Menge
gereinigte Aldrich HA	250 mg
0,1 M NaOH	20 mL
MilliQ-Wasser	230 mL

Bei dem eingestellten pH-Wert sollte die Huminsäure vollständig deprotoniert vorliegen. Bis zum Abschluss des Lösungsprozesses wurde die Huminsäure 48 Stunden im Horizontalschüttler konditioniert. Die erhaltene Lösung ist unter den gewählten Bedingungen längere Zeit haltbar und wurde lichtgeschützt aufbewahrt. Vor jeder neuen Entnahme wurde die Lösung gut geschüttelt, da sich mit der Zeit auf Grund unterschiedlicher Teilchenfraktionen ein Bodensatz im Vorratsgefäß bildet.

Für spezielle Untersuchungen zur Metall-Speziation in Gegenwart von Huminsäure wurde eine modifizierte Aldrich-Huminsäure mit blockierten Hydroxyl-Gruppen eingesetzt. Freundlicherweise wurden ausreichende Mengen der modifizierten Huminsäure vom Forschungszentrum Dresden zur Verfügung gestellt. Die Blockierung wurde über eine Methylierung aller im System vorhandener Hydroxyl-Gruppen, auch der Säure-Gruppen, durchgeführt. Im zweiten Schritt wurde an den Carboxyl-Gruppe eine Rückreaktion mittels 2 M NaOH durchgeführt. In diesem Reaktionsschritt konnten jedoch nicht alle Carboxyl-Gruppen zurück gewonnen werden. Eine ausführlichere Beschreibung dieses Syntheseverfahrens und alle weiteren Daten zu diesen modifizierten Huminsäuren wurden von Pompe *et al.* und Sachs *et al.* veröffentlicht [Pom00, Sac02].

3.2.2.1 IODIERUNG DER HUMINSÄURE-STAMMLÖSUNG

Für die Untersuchungen im ersten binären System mit HA und Lanthanoiden war es zum besseren Verständnis notwendig, die verwendete Huminsäure zu iodieren. Mit der ICP-MS sind zwar Metall-Kationen wie Lanthanoide zu detektieren, organische Verbindungen können mit dieser Methode jedoch nicht nachgewiesen werden. Durch Iodierung der HA konnte die Huminsäure nach der CE-Trennung in der ICP-MS detektiert werden.

Für die Iodierung der HA wurde die Patentschrift 1 088 227 von 1961 [Bra61], welche sich mit der Iodierung von Polystyrolen beschäftigt, als Vorlage genommen. Laut Patent sollten die Arbeiten im organischen Lösungsmittel durchgeführt werden, was zu Problemen mit der verwendeten Huminsäure geführt hätte. Da Iod jedoch im Wässrigen nur mäßig bis gar nicht löslich ist, wurde der Reaktion zur besseren Löslichkeit des Iods noch Natriumiodid zugefügt. Die im Patent als Katalysator eingesetzte Schwefelsäure wurde durch suprapure Salpetersäure ersetzt. Diese Substitution wurde durchgeführt, um weitere Einflussfaktoren in weiteren Untersuchungen so gering wie möglich zu halten.

Zur Synthese wurden 100 mL 1000 ppm Huminsäure-Stammlösung eingesetzt. Zu der vorgelegten HA wurden 127,04 mg Iod, 35,2 mg Iodsäure (HIO_3) sowie 74,88 mg Natriumiodid zugegeben. Vor dem Erwärmen für 24 h auf 80 °C unter Rückfluss, wurden noch 164,16 μL konzentrierte Salpetersäure (65 %; suprapur) zugegeben.

Nach dem Abkühlen wurde die Huminsäure-Lösung gleichmäßig auf mehrere 50 mL Zentrifugengefäße aufgeteilt. Mit jeweils 500 μL konz. (70 %) HClO_4 wurde die iodierete Huminsäure ausgefällt und durch Zentrifugation abgetrennt. Der Rückstand wurde mit angesäuerter Natriumiodid-Lösung (pH 1) dreimal gewaschen und mit 2 mL 100 mM Natronlauge aufgenommen. Die Lösung wurde dann mit 30 mL MilliQ-Wasser verdünnt und erneut mit 500 μL konzentrierter Perchlorsäure ausgefällt. Die Prozedur wurde zwei weitere Male wiederholt, bis klare Waschlösungen erhalten wurden. Zum Abschluss wurde die Huminsäure in 30 mL 10 mM Natronlauge gelöst und mit 10 mM Natriumperchlorat-Lösung auf 100 mL aufgefüllt. Um den Huminsäure-Gehalt in der Lösung zu ermitteln wurde auf TOC-Messungen zurückgegriffen.

3.2.3 VORKONDITIONIERUNG DES OPALINUSTONS

Bei den Batchversuchen tritt der Opalinuston in Kontakt mit einer wässrigen Lösung. Dabei erfolgt ein Austausch von Kationen und Protonen, die sich an der Oberfläche der Tonminerale befinden. Auf Grund dieser Prozesse ändern sich der pH-Wert und die Ionenstärke der wässrigen Lösung. Der Austausch findet sein Ende, wenn ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wurde. Wird nicht abgewartet bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat, können die unterschiedlichen Versuchsbedingungen die Interpretation schwierig bis unmöglich machen. Zudem müssen die Proben untereinander vergleichbar sein, um zusätzlich einen Vergleich mit den Ergebnissen der Projektpartner zu ermöglichen. Aus diesem Grund ist eine Vorkonditionierung des Opalinustons mit der wässrigen Lösung unumgänglich. Für die Vorkonditionierung wurden 40 mg Opalinuston in ein 15 mL Polypropylen-Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit 10 mL der gewünschten wässrigen Lösung für 72 h im Horizontalschüttler konditioniert. Als wässrige Lösung wurde entweder synthetisches Porenwasser oder 10 mM Natriumperchlorat-Lösung verwendet. Das synthetische Porenwasser wurde verwendet, um eine bessere Übertragbarkeit auf die natürliche Umgebung zu erreichen, während das Natriumperchlorat auf Grund seiner sehr schwachen Komplexbildung mit anderen Probenbestandteilen ausgewählt wurde, da so die Gleichgewichtseinstellung weniger beeinflusst wird. Zudem sollte eine definierte Ionenstärke gewährleistet werden. Bereits in einer vorhergegangenen Arbeit [Now07] wurde erwähnt, dass der Gehalt an Natriumionen die durchschnittliche Teilchengröße von Tonmineralen verkleinern kann. Daher steht eine größere Tonoberfläche für die Sorptionsprozesse zur Verfügung. Die parallel verlaufenden Untersuchungen mit Porenwasser und Natriumperchlorat-Lösung ermöglichten einen Vergleich zwischen wässrigen Lösungen ohne Konkurrenzkationen und wässrigen Lösungen mit einem hohen Gehalt an ein- und zweiwertigen Konkurrenzkationen, wie sie im synthetischen Porenwasser vorliegen.

3.2.4 ZUGABE WEITERER REAGENZIEN

Der Schritt der Reagenzienzugabe läuft je nach System unterschiedlich ab. Im binären System Metall-Opalinuston wurden die zu untersuchenden Metall-Kationen in Lösungen passender Konzentration zu der Tonsuspension hinzu gegeben. Zum Ansetzen der Zwischenverdünnungen und Mischstandards der dreiwertigen Kationen wurden

10 000 ppm ICP-Standard-Lösungen verwendet. Für die Sorptionsuntersuchungen von Uran hatte die verwendete Standard-Lösung eine Konzentration von 1000 ppm. Die daraus berechneten Verdünnungen sind im Anhang nachzuvollziehen.

Sowohl bei den Untersuchungen mit Lanthanoiden, als auch bei denen mit Uranyl blieb es teilweise nicht aus, Probenvolumina von mehreren 100 μL zuzugeben. Die daraus resultierenden Volumenänderungen in den einzelnen Proben müssen bei der Auswertung der Ergebnisse unbedingt berücksichtigt werden, da sonst Fehler von bis zu 10 % zu erwarten sind.

Auf Grund weiterführender Arbeiten, die im ternären System stattfinden sollten, wurden nicht nur Metall-Standards in die vorkonditionierten Proben pipettiert sondern auch gewünschte Konzentrationen an organischen Verbindungen. Nach eingehenden Vorversuchen wurden Huminsäure-Konzentrationen von 25 ppm und 10 ppm ausgewählt. Die Konzentration von 25 ppm wurde verwendet, um eine bessere Vergleichbarkeit zu den Untersuchungen der vorhergehenden Arbeiten mit Kaolinit zu ermöglichen. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden und um mögliche Verläufe in den Ergebnissen ausfindig zu machen, wurde eine weitere Huminsäure-Konzentration ausgewählt. Die Vergleichbarkeit mit anderen Projekt-Partnern spielte hierbei eine nicht zu vernachlässigende Rolle, weshalb zusätzlich eine Konzentration von 10 ppm festgelegt wurde. Zudem sollte die Möglichkeit bestehen bleiben, die Humat-Konzentration im Zentrifugat zu bestimmen, was aber ab Konzentrationen kleiner als 10 ppm immer ungenauer wurde. Als Ausgangssubstanz wurde eine Huminsäure-Stammlösung mit einer Konzentration von 1000 ppm verwendet. Die Herstellung ist in Kapitel 3. 2. 2 nachzulesen. Die Zugabe kleinerer organischer Verbindungen, wie z. B. Lactat, wurde nach mehreren Vorversuchen auf einen TOC-Gehalt von 5 ppm festgelegt. Dieser TOC-Gehalt entspricht etwa dem TOC-Gehalt einer 10 ppm Huminsäure-Lösung. Als Ausgangssubstanzen wurden neben Tonextrakten auch Lösungen kleiner organischer Verbindungen (Lactat, Formiat) verwendet. Dazu wurden die Salze in MilliQ Wasser gelöst und als 10 mmolare Lösungen eingesetzt. Im ternären System wurden Organik und Metall-Kationen kurz hintereinander zu den Proben gegeben. Die Zugabe der Organik erfolgte dabei im ersten Schritt, da im realen System die Organik bereits im Ton bzw. im Grundwasser vorhanden ist, wenn die Metall-Ionen freigesetzt werden. Im zweiten Schritt wurden die Metallstandard-Lösungen in gewünschter Konzentration hinzugefügt.

3.2.4.1 EINSTELLEN DER PH-WERTE

Bei vielen Proben wurde eine gewünschte Metallkonzentration durch Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an ICP-Metallstandards erreicht. Als Folge der Lewisäure-Wirkung der Lanthanoide, aber v. a. auf Grund des Salpetersäuregehalts in den Metallstandards, der etwa bei 2 % liegt, sinkt der pH-Wert der wässrigen Lösungen. Um die gewünschten pH-Werte einzustellen, wurden Perchlorsäure und Natronlauge in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet. Diese Chemikalien wurden verwendet, damit möglichst wenige Fremdionen in die Proben eingetragen wurden, vor allem aber keine Komplexbildner. Natrium und Perchlorat sind bereits in den vorkonditionierten Proben, die Natriumperchlorat-Lösung enthalten, vorhanden. Die Zugabe der Chemikalien wurde möglichst gering gehalten, um die Proben nicht zu stark zu verdünnen und den Fehler klein zu halten. Durch Testreihen konnte der ungefähre Wert der Zugabemenge bestimmt werden. So konnten zusätzliche Verunreinigungen und Volumenveränderungen der Probe durch häufiges Eintauchen der pH-Elektrode vermieden werden.

Die pH-Messungen erfolgten mittels einer Glaselektrode mit integrierter Ag / AgCl-Referenzelektrode und einem pH Meter „HI 255“ der Firma Hanna Instruments (Woonsocket, Rhode Island, USA). Kalibriert wurde einmal pro Woche mit drei Pufferlösungen von pH 4, pH 7 und pH 10. Die Einstellung der Proben bei niedrigen und höheren pH-Werten ($\text{pH} \leq 5$ und ≥ 8) erfolgte sehr rasch. Vor allem im neutralen Bereich stellte sich der pH-Wert jedoch nur sehr langsam ein, so dass die Glaselektrode sehr lange in der Lösung verbleiben musste.

In Folge der starken Pufferwirkung des Opalinustons hat sich die Einstellung des pH-Werts als kompliziert herausgestellt, da sich der pH-Wert über einen längeren Zeitraum hinweg verändert. In einer Opalinuston-Porenwassersuspension stellt sich ein Gleichgewichts-pH-Wert zwischen 7,4 und 7,6 ein. In Suspensionen aus Opalinuston und 10 mM Natriumperchlorat-Lösung wurde der pH-Wert auf etwa 9,5 gepuffert. Durch die niedrige Ionenstärke in der Natriumperchlorat-Lösung wurden bei der Gleichgewichtseinstellung deutlich mehr Kationen aus dem Ton herausgelöst, als durch die Konditionierung mit Porenwasser, was zu einer enormen Veränderung des pH-Wertes führte. Da sich der pH-Wert nach einer ersten Zugabe der Säure bzw. Base noch stark veränderte, wurde 24 Stunden gewartet, bis der pH-Wert annähernd konstant erschien. Dann konnte er noch

einmal reguliert werden, bis der gewünschte Wert erreicht wurde. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis der gewünschte pH-Wert konstant blieb.

Bei Zugabe von Huminsäure mussten ebenfalls einige Dinge beachtet werden. Zum einen erwies sich Huminsäure in reinem Wasser als schlecht löslich und musste daher stets als basische Huminsäure-Lösung verwendet werden. Zweitens wurde bei der Zugabe der Huminsäure ebenfalls eine Pufferwirkung bemerkt, die jedoch nicht ganz so stark ausgeprägt ist wie die durch den Opalinuston hervorgerufene Pufferwirkung. Während der Opalinuston im neutralen Bereich puffert, puffert Huminsäure als schwach organische Säure mit breit verteilten pks-Werten in Richtung saurer pH-Werte.

3.2.5 PHASENTRENNUNG DER KONDITIONIERTEN PROBEN DURCH ZENTRIFUGATION

Nach der Einstellung der pH-Werte wurden die Proben im Horizontalschüttler erneut konditioniert, so dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen konnte. Die Zeit betrug hier, im Gegensatz zur Vorkonditionierung, nur 48 h. Die nachfolgende Phasentrennung erfolgte mittels Zentrifugation mit der „Centrifuge 5804 R“ der Firma Eppendorf (Hamburg, Deutschland) (Abb. 40). Für die Zentrifugation wurden 10 000 Umdrehungen pro Minute gewählt, was 12 900 g entspricht. Das verwendete Modell verfügt über eine eingebaute Kühlung, welche auf 25 °C eingestellt wurde. Auf diese Weise konnte verhindert werden, dass die durch die Rotation erzeugte Wärme einen Einfluss auf das thermodynamische Gleichgewicht der Proben nehmen konnte



Abb. 40: Zentrifuge „Centrifuge 5804 R“ der Firma Eppendorf

Die verwendeten 15 mL Zentrifugenröhrchen wurden, wie oben beschrieben, nur bis zur 10 mL Marke gefüllt, damit in Folge der hohen Zentrifugalkraft keine Flüssigkeit durch die Schraubverschlüsse austreten konnte. Die Dauer der Zentrifugation betrug 10 Minuten. Nach der Zentrifugation musste die Trennung von Rückstand und Zentrifugat schnellst möglich erfolgen, da sich kleine Tonfraktionen schnell wieder mit dem Zentrifugat vermischen und kolloidal in Lösung bleiben. Das Zentrifugat wurde vorsichtig in Polystyrolgefäße umgefüllt. Dabei wurde ein Rest der Lösung mit dem Rückstand in den PP-Gefäßen belassen, um eine erneute Verwirbelung des Rückstandes zu vermeiden. Da die Metall-Ionen in einer nicht sauren Lösung gut an der Gefäßwand sorbieren können, mussten sie nach der Zentrifugation möglichst schnell für die ICP-MS-Messungen vorbereitet werden.

3. 2. 6 PROBENAUFBEREITUNG FÜR DIE ICP-MS

Wichtig für die ICP-MS-Messung ist, dass die zu untersuchende Lösung angesäuert wurde, damit die zu analysierenden Metall-Ionen nicht an den Wänden von Gefäßen und Schläuchen sorbieren können, was zu einer Unterbestimmung führen würde. In Vorversuchen konnte belegt werden, dass die Wandadsorption bei zügigem Arbeiten vernachlässigbar ist, da die Wiederfindung nahezu 100 % beträgt. Nur bei sehr geringen Konzentrationen ≤ 100 ppt fällt sie unter 90 %.

Für die ICP-MS-Messlösungen wurden 6,36 mL MilliQ-Wasser vorgelegt und mit 300 μ L konzentrierter Salpetersäure (suprapur) und 10 μ L Internem Standard (10 ppm Holmium) versetzt. Vom Zentrifugat wurden 3,33 mL entnommen und als letztes hinzugegeben (siehe auch Tabelle 10).

Tabelle 10: Zusammensetzung der Lösungen für die ICP-MS Messung

Lösung	Menge
Probe	3,33 mL
Salpetersäure (65 %)	300 μ L
IS-Lösung (Ho / Sc) 10 ppm	10 μ L
MilliQ-Wasser	6,36 mL

Bei Lanthanoid-Konzentrationen über 1 ppm wurde die Probe anstatt 1:3 auf 1:1000 verdünnt, da die großen Mengen an Lanthanoid außerhalb des linearen Kalibrierbereichs des Detektors lagen. Der Interne Standard enthielt 10 ppb Holmium und diente zur

Normierung der erhaltenen Ergebnisse. Durch diese Normierung konnten Schwankungen in der Empfindlichkeit der ICP-MS ausgeglichen werden. Holmium hat sich als idealer Interner Standard erwiesen. Die Massenzahl des Ho (^{165}Ho) liegt im ähnlichen Bereich wie die zu untersuchenden Metall-Ionen (^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{158}Tb), Verunreinigungen im Ton oder in den Lösungen sind zu vernachlässigen, zu dem liegt nur ein Isotop vor, was für eine hohe Empfindlichkeit sorgt.

Nach dem Ansetzen von Kalibrierlösungen für die drei Lanthanoide und die Uranyl-Kationen, welche im Bereich von 100 ppt bis 100 ppb lagen, konnten die erhaltenen Lösungen im ICP-MS untersucht werden. Das Ansetzen der Kalibrierstandards erfolgte auf ähnliche Weise, wie das Ansetzen der untersuchten Proben. Zudem wurde immer ein Blank, welcher aus verwendetem MilliQ-Wasser, Internem Standard und Salpetersäure bestand, mit gemessen.

3. 2. 7 PROBENHANDHABUNG BEI DESORPTIONSEXPERIMENTEN

Zur Untersuchung des Desorptionsverhalten von Metall-Kationen an Opalinuston wurden die von der Lösung abgetrennten Tonmineralproben mit den sorbierten Metall-Ionen nach dem Sorptionsschritt erneut mit 10 mL Lösung (Porenwasser oder 10 mM Natriumperchlorat-Lösung) versetzt. Zur Einstellung der pH-Werte mussten die Proben erneut mit Säure oder Base versetzt werden, bevor sie im Horizontalschüttler, ähnlich der Vorkonditionierung, bis zur Gleichgewichtseinstellung (48 h) konditioniert wurden. Nach diesem Desorptionsschritt wurden die Proben auf dieselbe Weise behandelt, wie nach dem Sorptionsschritt. Es erfolgte die Zentrifugation mit Abtrennung des Überstandes vom Ton. Die Lösung wurde wie oben beschrieben für die ICP-MS-Messung vorbereitet, während der zurück gebliebene Ton erneut mit 10 mL Porenwasser / 10 mM Natriumperchlorat-Lösung versetzt und der benötigte pH-Wert eingestellt wurde. Dieser Desorptionsschritt wurde insgesamt 3 Mal wiederholt.

Neben den Untersuchungen zur Mobilisierung der sorbierten Lanthanoide durch Porenwasser oder Natriumperchlorat-Lösung wurden Untersuchungen zur Mobilisierung unter dem Einfluss von Huminsäure und natürlicher Organika durchgeführt. Dabei wurden im Desorptionsschritt zum Porenwasser bzw. zur Natriumperchlorat-Lösung definierte Lösungen an NOM zugegeben.

3. 3. EXTRAKTION VON NATÜRLICHER ORGANIK AUS OPALINUSTON

Untersuchungen im ternären System wurden zu einem Teil mit Aldrich-Huminsäure durchgeführt. Da Aldrich-Huminsäure jedoch nur als Modellorganik verwendet wurde und nicht wirklich in großen Mengen im natürlichen Aquifer bzw. im Ton vorkommt, sollte auch der Einfluss natürlich vorkommender Organik, hauptsächlich kleinerer organischer Verbindungen, untersucht werden. Daher wurden zum Einen Untersuchungen mit einzelnen, im Opalinuston vorkommenden organischen Verbindungen durchgeführt, zum Anderen wurde jedoch auch Organik aus dem Opalinuston extrahiert und ebenfalls untersucht. Um die Organik aus dem Ton zu extrahieren, stehen zwei mögliche Extraktionsmethoden zur Verfügung.

3. 3. 1 BATCH-EXTRAKTIONEN

Die Batch-Extraktionen beruhen auf dem Prinzip der Batch-Versuche. Eine gewisse Menge Ton wird eingewogen und mit einem flüssigen Medium, entweder MilliQ-Wasser, synthetischem Porenwasser oder 10 mM Natriumperchlorat-Lösung, konditioniert. Zur Ausarbeitung der Batch-Extraktionen wurden mehrere Literaturstellen herangezogen. Laut Schnitzer und Kahn [Sch72] erzielt eine Extraktion bei hoher Ionenstärke deutlich bessere Ergebnisse als Extraktionen bei niedriger Ionenstärke. Aus diesem Grund wurden die Extraktionen mit synthetischem Porenwasser und vergleichend dazu, mit 10mM Natriumperchlorat-Lösung, durchgeführt. Da der Einfluss des pH-Wertes eine ebenso wichtige Rolle spielt, wurden die Extraktionen bei zwei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. In der Literatur wurde der basische pH-Wert von 0,1 M Natronlauge präferiert. Extraktionen in diesem pH-Bereich erzielten die höchsten Ergebnisse. Da die alkalische Extraktion strukturelle Veränderungen an den organischen Verbindungen nach sich ziehen kann, wurde die Extraktion auch bei dem natürlichen pH-Wert des Porenwassers (pH 7,6) durchgeführt.

Tabelle 11: Übersicht der wichtigsten Versuchsparameter in den Batch-Extraktionen

Art der Extraktion	alkalische Extraktion	MilliQ Extraktion	Porenwasser Extraktion
eingesetzte Tonmasse	20g	50g	20g
Medium	Porenwasser / 10mM Natriumperchloratlösung	MilliQ Wasser	Porenwasser
Volumen	200mL	50mL	200mL
pH	13	9,5	7,6
Extraktionszeit	168h (7d)	168h (7d)	168h (7d)
Anmerkung	Veränderung der organischen Struktur, Verfahren aus der Literatur	Verfahren aus der Literatur [Gla05]	organische Struktur intakt, Kationenkonkurrenz

Die praktische Durchführung (Einwaagen, Konditionierungszeiten) wurde von Courdouan *et al.* [Cou07a, Cou07b] übernommen bzw. leicht abgeändert. Im Vergleich dazu wurde noch eine MilliQ-Extraktion mit deutlich höheren Fest-Flüssigphasenverhältnissen durchgeführt welche schon von Glaus *et al.* [Gla05] verwendet wurde. Insgesamt wurden 4 unterschiedliche Extraktionen durchgeführt. Eine Übersicht der wichtigsten Versuchsparameter ist in Tabelle 11 zu sehen. Die Charakterisierung der Extrakte ist in Kapitel 4. 5. 3 beschrieben.

3. 3. 2 SÄULENEXTRAKTIONEN

Als Alternative zu den Batch-Extraktionen wurden noch Säulenextraktionen durchgeführt. Dafür wurden Edelstahl-Säulen mit einer Länge von 10 bzw. 20 mm und einem Innendurchmesser von 10 bzw. 3 mm mit ungefähr 1000 bzw. 250 mg Opalinuston gefüllt und in eine HPLC eingebaut. Als Extraktionsmittel wurde 10 mM Natriumperchlorat-Lösung verwendet. Zuerst musste sich die Säule bei einem konstanten Fluss von 1 µl / min bis zur Druckkonstanz einlaufen. Danach wurde der Fluss kontinuierlich erhöht. Durch die daraus resultierende Druckerhöhung wurden die organischen Verbindungen heraus gepresst. Die Charakterisierung der extrahierten Organik ist in Kapitel 4. 5. 3 nachzulesen.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4. 1. KOMPLEXIERUNGSUNTERSUCHUNGEN VON EUROPIUM UND URANYL DURCH NOM (BINÄRES SYSTEM LN / U-NOM)

Untersuchungen im binären System bestehend aus Metallen (Lanthanoide, Uran) und organischen Verbindungen ähnlich der Huminsäure oder kleineren Verbindungen (Lactat, Formiat) sind grundlegend zur Einschätzung der Einflussnahme von Organik auf die Sorption endlagerrelevanter Metalle am Opalinuston (Abb. 41).

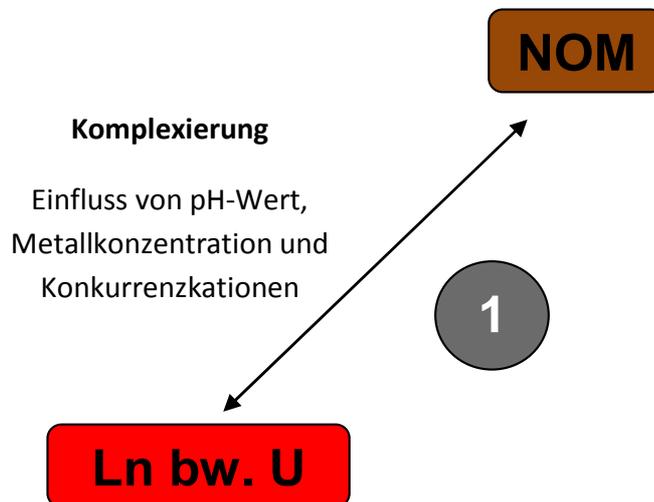


Abb. 41: Skizze des ersten binären Systems aus organischen Verbindungen und Metallen (Eu, Gd, Tb und U) und die darauf wirkenden Einflüsse

Erkenntnisse zur Komplexfähigkeit, Stabilität der Komplexe und daraus resultierenden Komplexbildungskonstanten sind nur einige wichtige Resultate dieser Experimente. Die Kopplung von CE und ICP-MS hat eine leistungsfähige Analytik zur Speziation diverser Metallkomplexe in wässriger Lösung geliefert. Die Huminsäure stellt eine außergewöhnlich komplexe, organische Verbindung dar. Ihre Struktur und somit auch ihre Löslichkeit werden stark von pH und Konkurrenzkationen beeinflusst. Durch diese Faktoren wird eine Interpretation der unterschiedlichen Spezies deutlich erschwert.

Das nun folgende Kapitel beschäftigt sich hauptsächlich mit der Komplexierung von Europium und Uran(VI) durch Huminsäure aber auch durch Lactat. Dabei steht die Interpretation unterschiedlicher Humat-Spezies im Vordergrund, wozu die von Nowotka [Now07] optimierte CE-ICP-MS Kopplung weiterentwickelt wurde. Neben dem pH-Wert

wurde vor allem der Einfluss von Konkurrenzreaktionen, wie sie auch im Porenwasser des Opalinuston auftreten können, auf die Europium-Komplexierung untersucht. Um die Art der Komplexierung besser verstehen zu können, wurde neben der Aldrich-Huminsäure eine Huminsäure mit blockierten OH-Gruppen für die Versuche verwendet.

4. 1. 1 AUFBAU UND ÜBERPRÜFUNG DER CE-ICP-MS-KOPPLUNG

Der genaue Aufbau der CE-ICP-MS-Kopplung ist in Kapitel 3. 1. 4 nachzulesen. Der Wiederaufbau erwies sich deutlich problemreicher als erwartet, da das Gerät längere Zeit nicht verwendet wurde und die ICP-MS auf Grund ihres Alters deutlich niedrigere Empfindlichkeiten aufwies. Zudem erfolgte im Lauf der Untersuchungen ein Austausch der ICP-MS. Somit mussten die Versuchsbedingungen von Nowotka [Now07] erneut überprüft werden. Dazu wurden die experimentellen Bedingungen aus den Vorgängeruntersuchungen exakt übernommen. Eine wichtige Rolle kommt hierbei den Parametern während der Trennung und dem sich daraus zusammen setzenden CE-Trennprogramm zu.

4. 1. 1. 1 DAS TRENNSYSTEM

Als ideales Laufmittel hat sich ein Elektrolytgemisch aus 100 mM Essigsäure und 10 mM Natriumacetat bewährt. Die Elektrolytkonzentration wurde auf eine bestmögliche Signaltrennung hin optimiert. Die Optimierung hat sich als Gratwanderung zwischen Nachweisempfindlichkeit und Trennstärke erwiesen. Eine Übertragung auf andere Systeme ist noch nicht überprüft worden und könnte sich als problematisch herausstellen. Jedoch kann nicht nur das Laufmittel Einfluss auf Nachweisempfindlichkeit und Trennschärfe nehmen. Auch die Probeninjektion spielt in diesem Prozess eine wichtige Rolle. Mit steigender Probenmenge wird die Quantifizierung deutlich vereinfacht, die Trennschärfe sinkt aber, da die Spezies länger brauchen, um aus der Probenzone heraus zuwandern und sich nach ihrer Ladung aufzutrennen. Eine Injektionszeit von 20 Sekunden bei einem Druck von 1,5 psi konnte eine optimale Auftrennung der Peaks gewährleisten ohne eine Überladung der Säule hervorzurufen. Der Druck während der Trennung wurde deutlich höher gewählt als der Injektionsdruck. Eine Trennung ohne bzw. mit zu niedrigem Druck führt dazu, dass die negativen Metall-Humate nicht mit erfasst werden können. Sie wandern während der Trennung entgegen dem EOF und sind nach der Messung im

Elektrolytgefäß nachzuweisen. Durch Anlegen höherer Drücke während der Trennung kann die gesamte Fließgeschwindigkeit erhöht werden mit dem positiven Nebeneffekt, dass negativ geladene Spezies auf Grund des Druckes zur Kathode getragen werden. Mit dem gewählten Druck von 3 psi wird die höchste Trenneffizienz erreicht.

Aus den verschiedenen Parametern, welche eine hohe Nachweisempfindlichkeit, Effizienz und gute Speziestrennung mit sich führen, wurde ein optimiertes Trennprogramm zusammengestellt. Das Programm ist nicht nur für die Trennung selbst, sondern auch für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse notwendig. Von daher werden dem Trennschritt weitere Schritte vorgelagert. Alle sieben Teilschritte sind in Abb. 42 dargestellt.

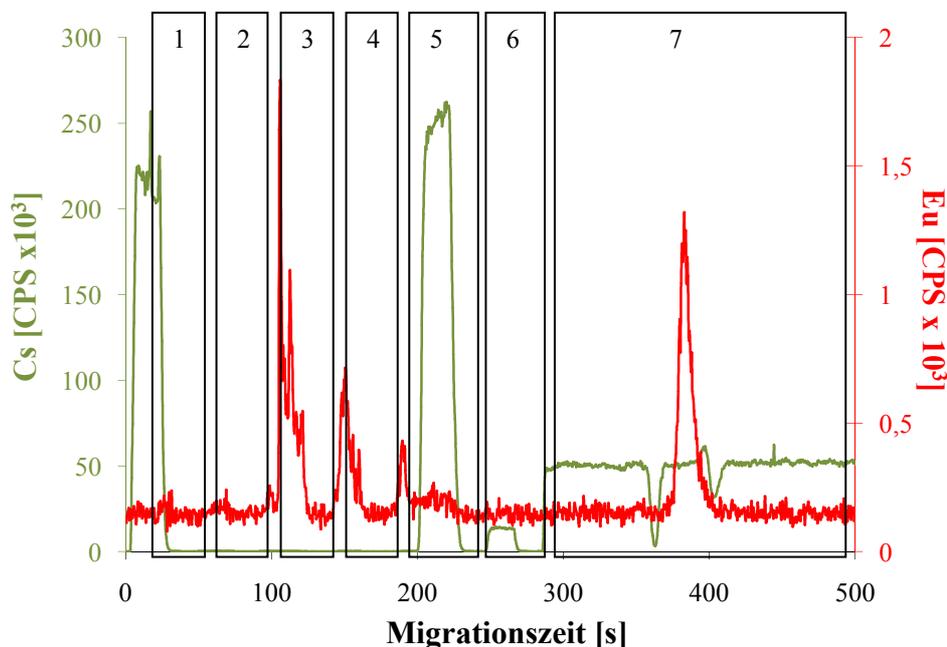


Abb. 42: Elektropherogramm von 10 ppb Europium in 10 mM NaClO₄ bei pH 5 unter Berücksichtigung der sieben Schritte des Trennprogramms (¹³³Cs-Signal grün; ¹⁵³Eu-Signal rot)

Die ersten fünf Schritte sind Spülschritte welche die Kapillare vor jeder Trennung in einen vergleichbaren Ausgangszustand versetzen. Im ersten Schritt wird die Kapillare mit 5 M Salzsäure gespült. Während der Trennung können Metall-Kationen an der Kapillarwand sorbieren oder auf der Säule aussalzen. Die Säure führt zu einer Desorption der Metall-Kationen und verhindert somit eine Desorption der Kationen im Trennungsschritt. Die Huminsäure könnte während der Trennung die auf der Kapillare abgelagerten Kationen komplexieren und zu einer Überbestimmung führen. Da im dritten Schritt mit 0,5 M Natronlauge gespült wird, muss im zweiten Schritt mit MilliQ-Wasser zwischen gespült

werden, um Aussalzeffekte und Temperaturerhöhungen durch die Neutralisationsreaktionen zwischen Säure und Base zu vermeiden. Die Natronlauge führt zur Deprotonierung der Kapillarwände und ermöglicht die Ausbildung des EOFs bei angelegter Trennspannung. Leider wird durch diese Deprotonierung die Nachweisempfindlichkeit herabgesetzt, da positiv geladene Kationen leichter an den Kapillarwänden adsorbieren können. Die nächste Spülung mit MilliQ-Wasser verhindert eine Reaktion zwischen Natronlauge und Essigsäure im Elektrolyten, welcher als Vorkonditionierung für die anschließende Trennung auf die Kapillare aufgegeben wird. Die längere Spüldauer wurde deshalb gewählt, damit die Kapillare homogen mit dem Elektrolyten gefüllt ist und keine lauffremden Spezies im System verweilen. Der Elektrolyt wurde mit Cäsium versetzt, um den Trennungs-Verlauf zu überprüfen und um die Parameter zu optimieren. Nicht nur über die Cs-Linie (*grüne Linie*) in Abb. 42 sind die einzelnen Spülschritte zu verfolgen, sondern auch an Hand der Europium-Spur (*rotes Signal*), welche während der unterschiedlichen Spülschritte von der Säule ausgewaschen werden. Beeinflusst werden die Konzentrationen dieser Verunreinigungen durch die Metall-Gehalte der zuvor gemessenen Proben und durch kontaminierte Spüllösungen, wenn diese zu häufig eingesetzt worden sind. Der sechste Schritt ist die Probeninjektion, welche durch Anlegen von 1,5 psi Druck über einen Zeitraum von 20 Sekunden erfolgt. Die Probenaufgabe könnte auch über Anlegen einer Spannung (elektrokinetisch) erfolgen, jedoch würde eine Beeinflussung der Komplexgleichgewichte stattfinden, weshalb diese Probenaufgabe für die Speziation von Metallhumaten nicht in Frage kommt. Die Spannung zur Trennung wird direkt nach der Probenaufgabe angelegt. Bei 30 kV Hochspannung kann ein Strom von ungefähr 20 μA gemessen werden. Der zusätzlich in Richtung Kathode angelegte Druck von 3 psi lässt alle vorhandenen Spezies zum Detektor wandern, wo sie analysiert werden können. Nach Abschluss der Messungen wird die Kapillare 5 Minuten mit Laufmittel gespült, damit keine hochkonzentrierten Probenrückstände in der Kapillare verbleiben. Eine kurze Zusammenfassung aller Trennschritte im Trennprogramm ist in Tabelle 12 nachzulesen.

Tabelle 12: Kurzbeschreibung der sieben Schritte im Trennprogramm zur optimalen CE-Trennung von Europium-Humat-Spezies

Schritt	Lösung	Beschreibung	Druck	Dauer
1	5 M HCl	Spülschritt zur Desorption + Kationenaustausch	20 psi	30 s
2	MilliQ	Spülschritt zur Vermeidung von Aussalzeffekten	20 psi	20 s
3	0,5 M NaOH	Deprotonierung der Kapillarwände	20 psi	30 s
4	MilliQ	Spülschritt	20 psi	20 s
5	Elektrolyt	homogenes Füllen der Kapillare + Vorkonditionierung	20 psi	40 s
6	Probe	Probenaufgabe	1,5 psi	20 s
7	Elektrolyt	Trennung mit 30 kV angelegter Spannung	3 psi	5 min

4. 1. 1. 2 BESTIMMUNG DES EOF'S

Der EOF oder auch Neutralpunkt genannt, markiert die Stelle in der CE-Trennung, wo ungeladene Bestandteile der aufgegebenen Probe den Detektor erreichen. Der Nachweis neutraler Verbindungen mittels ICP-MS ist jedoch nicht so einfach, da neutrale, organische Verbindungen meist keine im Quadrupol nachweisbaren Elemente besitzen. Für eine mögliche ICP-MS Detektion des EOF kämen stabile, neutrale Metallkomplexe in Frage, welche während der Trennung nicht dissoziieren dürfen. Von Nowotka wurde bereits ein Zirkonium-EDTA-Komplex auf seine Eignung hin untersucht. Metallkomplexe haben jedoch bei dem vorliegenden Trennungsproblem den Nachteil, dass eine Komplexierung des eingesetzten Europiums erfolgen könnte, was die Speziation verfälschen würde. Neben den Metallkomplexen stellten sich auch unpolare, halogenierte Alkane als geeignet heraus. Hier muss vor allem die schlechte Wasserlöslichkeit als Problem behoben werden. Mit 1-Brompropan wurde jedoch ein solches Halogenalkan gefunden und eingesetzt. Das Brompropan kann das Komplexgleichgewicht nicht beeinflussen und weist eine, wenn auch nur geringe, Wasserlöslichkeit auf. Somit erreicht das halogenierte Alkan den Detektor an der Stelle, wo neutrale Probenbestandteile den Detektor erreichen. Mithilfe des Alkans können erhaltene CE-Elektropherogramme (Abb. 43) leichter interpretiert werden. Auf dem Weg zur Kathode weisen die Kationen eine hohe Eigenmobilität auf. Daher erreichen sie den Detektor vor dem Brompropan und müssen somit im Elektropherogramm vor ihm detektiert werden. Die Anionen wandern nur auf Grund des angelegten Drucks zur Kathode, weshalb sie nach dem EOF-Marker am Detektor ankommen. Im Neutralpunkt nimmt das Cs-Signal bei jeder durchgeführten Messung kurzzeitig ab. Der Neutralpunkt ist somit nach seiner Bestimmung auch ohne Marker eindeutig zu identifizieren, weshalb bei

einem Großteil der Messungen, auf eine Zugabe von Brompropan verzichtet werden konnte.

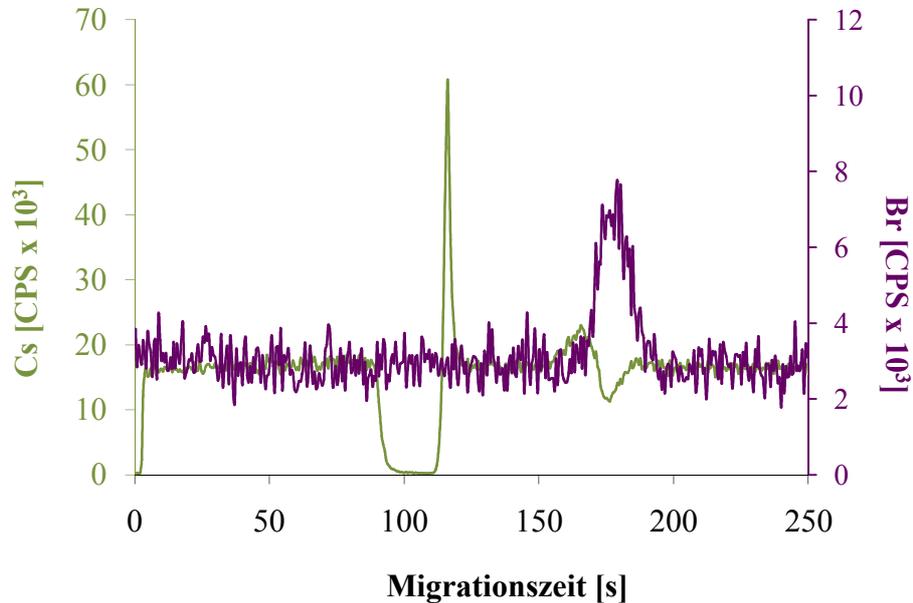


Abb. 43: Elektropherogramm zur Bestimmung des Neutralpunktes unter zur Hilfenahme von 1-Brompropan in 10 mM NaClO₄ bei pH5 (¹³³Cs-Signal grün; ⁸¹Br-Signal des EOF-Markers 1-Brompropan lila)

4. 1. 1. 3 VERGLEICH VON EUROPIUM-SPEZIATIONEN IN GEGENWART VON HUMINSÄURE

Auf Grund langer Standzeiten mussten die Einzelteile der beiden Geräte wie auch des Interfaces völlig überholt und neu gekoppelt werden. Während der Untersuchung wurde die alte ICP-MS PQ3 von VG Instruments durch eine neue ICP-MS 7500cx von Agilent ersetzt. Die neuen Kopplungen wurden mit Hilfe der im Vorgängerprojekt erhaltenen und optimierten Bedingungen auf ihre Tauglichkeit hin überprüft. Die dafür verwendeten Proben wurden in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung angesetzt und enthielten 25 ppm Huminsäure und 500 ppb Europium.

Trotz dieser Hindernisse lieferten die neuen Untersuchungen mit der alten PQ3 sowie auch der neuen 7500 vergleichbare Ergebnisse, welche sich zudem kaum von den Ergebnissen von Nowotka [Now07] unterscheiden (Abb. 44).

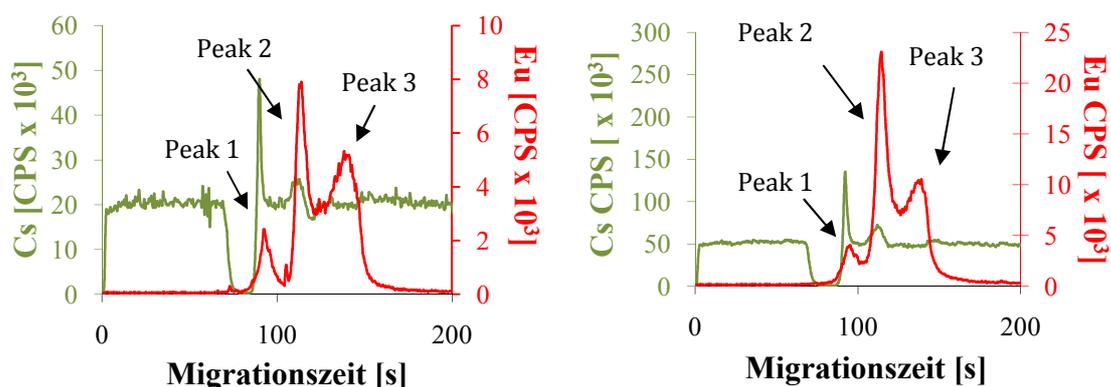


Abb. 44: Elektropherogramme von 500 ppb Europium mit 25 ppm Huminsäure in 10 mM NaClO₄ bei pH5 (*links*: Messung mit der alten PQ3 von VG Instruments; *rechts*: Messung mit der neuen 7500cx series von Agilent)

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Massenspektrometern ist auf den ersten Blick die Empfindlichkeit, welche mit der neuen 7500er mehr als doppelt so hoch liegt. Um die Empfindlichkeit weiter zu steigern, müsste die Sprühkammer zusätzlich auf 4 °C gekühlt werden [Now07], was bisher nicht in Angriff genommen wurde. Durch die Verwendung von 1-Brompropan als EOF-Marker konnte der Neutralpunkt festgestellt werden. An Hand des Cs-Signales am EOF konnte Peak 3 als negative Spezies erkannt werden. Der erste Abfall im Cs-Signal ist auf Leitfähigkeitsunterschiede zwischen Probenfront und Laufmittelzone zurück zuführen, welche zu einer Abreicherung des Cs-Ions in der Probenfront führen. Das zweite Minimum im Cs-Signal belegt den Migrationspunkt neutraler Probenbestandteile. Auch hier kommt es zu einer Abreicherung der Cs-Ionen.

Die Huminsäure lässt sich mittels Massenspektrometer nicht nachweisen, da nicht nur die Konzentration für eine ¹³C-Messung zu gering ist, sondern auch die aller anderen in der HA enthaltenen Elemente. Für eine genaue Peak-Identifizierung ist jedoch die Bestimmung der Huminsäure unerlässlich. Aus diesem Grund wurden die aromatischen Gruppen der Huminsäure über eine Substitutionsreaktion iodiert. Das eingebaute Iod lässt sich mittels ICP-MS nachweisen.

Die Iodierung der Huminsäure wurde in Kapitel 3. 2. 2. 1 ausführlich beschrieben. Die Probenvorbereitung für die Messungen mit iodierter Huminsäure erfolgte auf demselben Weg wie mit gereinigter Aldrich-Huminsäure. Durch Mitmessen der Iodspur (¹²⁷I) konnte das Huminsäure-Signal nur unter Peak 3 gefunden werden (Abb. 45).

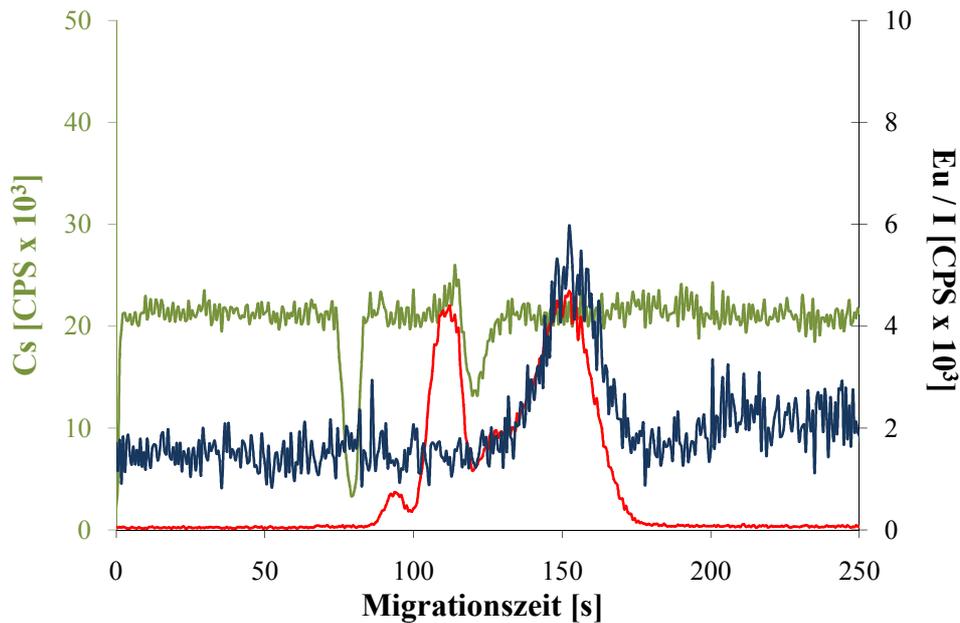


Abb. 45: Elektropherogramm von 500 ppb Europium mit 25 ppm iodierter Huminsäure in 10 mM NaClO₄ bei pH5 (¹³³Cs-Signal grün; ¹⁵³Eu-Signal rot; ¹²⁷I-Signal dunkelblau)

Dementsprechend können den schneller migrierenden Peaks keine positiv geladenen Huminsäure-Komplexe zugeordnet werden. Peak 1 und Peak 2 sind demnach als unkomplexierte Europium-Spezies identifiziert worden. Peak 1 konnte nach Vergleichen mit Europium-Acetat als EuAc^{2+} bestimmt werden, also dreifach positiv geladene Europium-Aquo-Ionen, welche während der CE-Trennung durch Acetat aus dem Elektrolyten komplexiert wurden. Peak 2 wird ebenfalls Acetat-komplexiertem Europium zugeordnet, nur liegen hier andere Umstände zugrunde. Die Huminsäure kann auf Grund ihrer verschiedenen funktionellen Gruppen unterschiedlich starke Bindungen eingehen. Dabei sind starke Bindungen durch Carboxylgruppen (strong binding sites) möglich, aber auch schwache Bindungen durch Thiole o.ä. (weak binding sites). Während Peak 3 die stark gebundenen Europium-Humat-Spezies wieder spiegelt, gibt Peak 2 die Europium-Spezies wieder, welche während der Trennung aus dem Humat-Komplex herausgezogen wurden. Dies kommt durch Anlegen der Spannung aber auch durch Konkurrenz-Komplexierungen mit Acetat aus dem Laufmittel zustande. Die Europium-Aquo-Ionen werden aus dem Humat-Komplex heraus beschleunigt, dann aber durch die Acetat-Ionen komplexiert und verlangsamt, so dass sie hinter den unkomplexierten Europium-Ionen her wandern und als zweiter Peak detektiert werden.

4. 1. 2 METALLSPEZIATION IN GEGENWART VON HA

Kapitel 4. 1. 1 hat sich bisher nur mit dem Vergleich alter und neuer Ergebnisse unter gleichen Bedingungen beschäftigt. Dabei konnte belegt werden, dass sich die Bedingungen über die Jahre hinweg auch unter Verwendung einer neuen ICP-MS nicht geändert haben und immer noch optimal anwendbar sind.

4. 1. 2. 1 URANSPEZIATION IN GEGENWART VON HA

Die bisherigen Kopplungs-Untersuchungen wurden hauptsächlich an Lanthanoiden durchgeführt. Untersuchungen an Uran, welches im Wässrigen zu großen Teilen als zweifach positiv geladenes Uranyl-Kation vorliegt, müssen aber ebenfalls durchgeführt werden. Nicht zuletzt deshalb, weil Uran als Hauptbestandteil von Kernbrennstoffen eine hohe Relevanz in der Endlagerproblematik aufweist.

Für die Komplexbildungsuntersuchungen zwischen Huminsäure und Uranyl-Kationen wurden ähnlich den Untersuchungen mit Europium 500 ppb Uran und 25 ppm Aldrich-Huminsäure eingesetzt. Die Experimente beschränkten sich hierbei auf 10 mM Natriumperchlorat-Lösung und den pH-Wert 5.

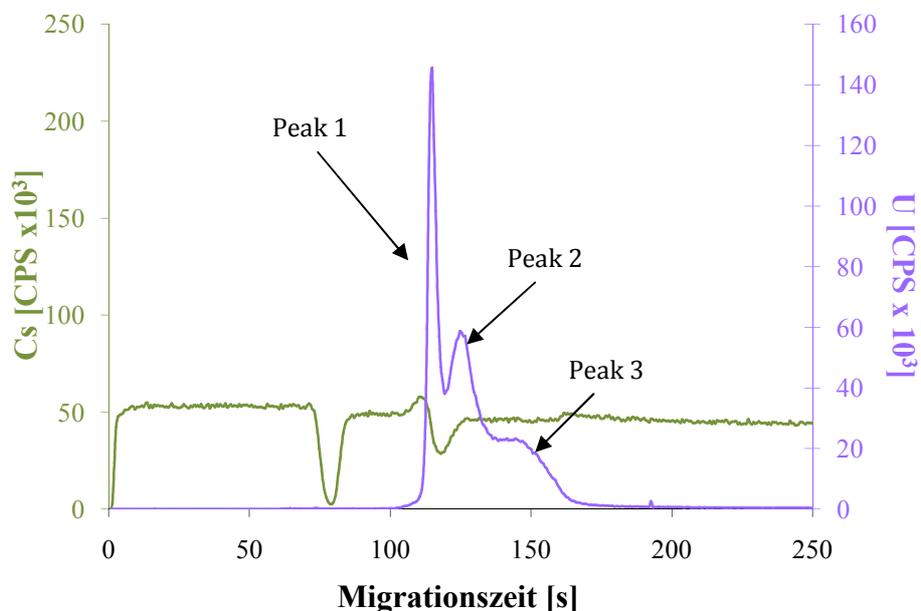


Abb. 46: Elektropherogramm von 500 ppb Uran mit 25 ppm Huminsäure in 10 mM NaClO₄ bei pH5 (¹³³Cs-Signal grün; ²³⁸U-Signal blauviolett)

Zwischen den Untersuchungen mit Uran und Europium gibt es auf den ersten Blick kaum Unterschiede. Beide Elektropherogramme zeigen drei unterschiedliche Peaks auf. Beim näheren Hinsehen wird jedoch ersichtlich, dass zwei Peaks negative Spezies spiegeln, während nur der erste Peak einer positiven Spezies zugeordnet werden kann. Diese Verschiebung der Ladung und somit der Migration hat eine simple Erklärung. Freies Uranyl hat im Gegensatz zu Europium eine zweifach positive Ladung. Bereits der einfache Acetat-Komplex ist nur noch einfach positiv geladen und migriert kurz vor dem Neutralpunkt. Durch seine Größe wird die Wanderung zusätzlich verlangsamt, so dass das freie Uranyl leicht verspätet im Vergleich zum zweiten Peak aus der Europium-Speziation migriert. Auch die Peaks 2 und 3 verschieben sich. Peak 2 wird sogar hinter den EOF verschoben. Die Interpretation ist jedoch mit denen der Europium-Speziation vergleichbar. Das Uranyl, welches durch die angelegte Spannung aus den schwächeren Bindungsstellen der Huminsäure herausgelöst wird, migriert als Peak 2 (s.u. Abb. 47). Peak 3 entsteht durch den angelegten Druck, da die negative Uranyl-Humat-Spezies zur Kathode gedrängt werden. Im Vergleich zu Peak 1 und 2 ist Peak 3 wesentlich kleiner, es wird also deutlich weniger Uranyl durch stark bindende Komplexierungsstellen der Huminsäure gebunden. Dies liegt primär daran, dass das Uranyl-Kation deutlich größer ist, als die bisher untersuchten Lanthanoid-Kationen. Die Bindungsstellen der Huminsäure können das große, lineare Kation nicht so gut umschließen, was dazu führt, dass nicht nur weniger Uranyl durch die Huminsäure gebunden werden kann, sondern dass noch größere Mengen an Uranyl aus dem Komplex gezogen werden.

Schaut man sich ein Elektropherogramm des Uranyl-Kations ohne Huminsäure an (Abb. 47), kann man feststellen, dass Peak 2 auch ohne Huminsäure gebildet wird. Die Erklärung über das Uranyl-Kation, welches aus dem Huminsäure-Komplex heraus gezogen wird, reicht hier nicht aus. Eine mögliche Erklärung liefern die Komplexbildungskonstanten des Uranyl-Acetats. Diese liegen deutlich über denen des Europium-Acetats und über denen des Uranyl-Humats. Eine dreifache Komplexierung mit Bildung eines negativen Uranyl-Acetato-Komplexes ist somit durchaus möglich. Das freie Uranyl wird von enormen Mengen Acetat umgeben, komplexiert und migriert somit nicht nur als einfach positiv geladener Uranyl-Acetato-Komplex sondern auch als negativ geladener Komplex.

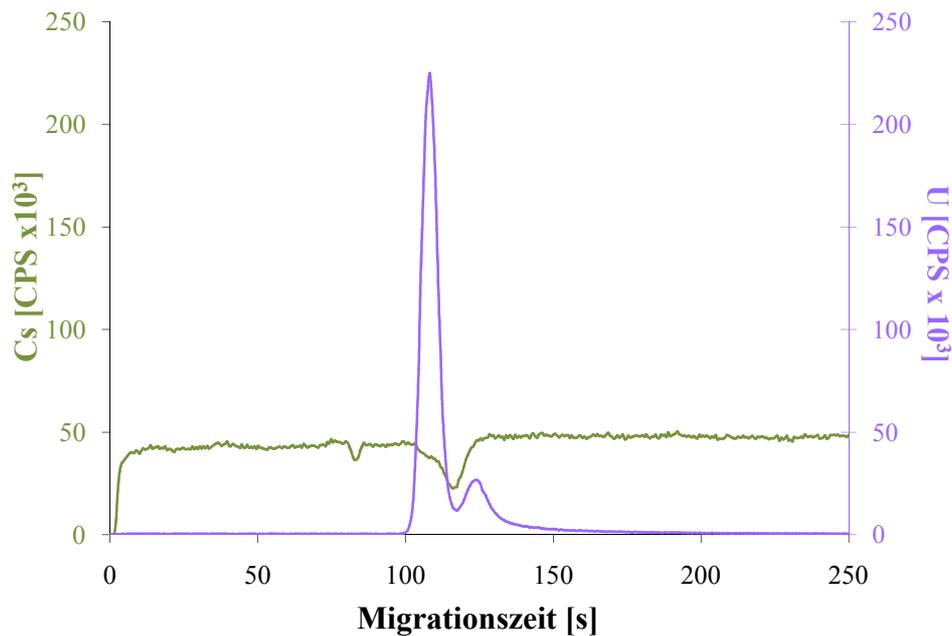


Abb. 47: Elektropherogramm von 500 ppb Uran in 10 mM NaClO₄ bei pH5 (¹³³Cs-Signal grün; ²³⁸U-Signal blauviolett)

Diese Spezies konnte damit bestätigt werden, dass als Probe 500 ppb Uranyl in einem Acetat-Puffer angesetzt wurden. Bei der Trennung migrierte nur ein Peak und zwar zur selben Zeit wie Peak 2 der Humat-Untersuchungen. Vergleicht man Peak 2 aus der Uranyl-Humat-Speziation (Abb. 46) mit Peak 2 aus der reinen Uranyl-Messung (Abb. 47) fällt auf, dass die Huminsäure zu einem deutlichen Anwachsen des zweiten Peaks führt. Dies belegt, dass Peak 2 nicht nur aus ehemals freiem Uranyl besteht, welches während der Trennung durch Acetat komplexiert wurde, sondern sich zudem noch aus Huminsäure-gebundenem Uranyl von Peak 3 zusammensetzt. Eine Bestimmung von Komplexbildungskonstanten über die CE-ICP-MS-Trennung, wie sie bei der Europium-Speziation in Natriumperchlorat-Lösung möglich ist, kann hier aus diesen Gründen nicht angewandt werden. Die Mengen an neutralem Uranyl-Acetat, welche auf der Kapillare aussalzen können, konnten bis dato noch nicht bestimmt werden.

Werden anstelle von 500 ppb Uran als Probe nur 250 ppb dafür aber weitere 250 ppb an Europium durch 25 ppm Huminsäure komplexiert (Abb. 48), nimmt bei beiden Metallspeziationen die Konzentration an freiem Metall deutlich ab.

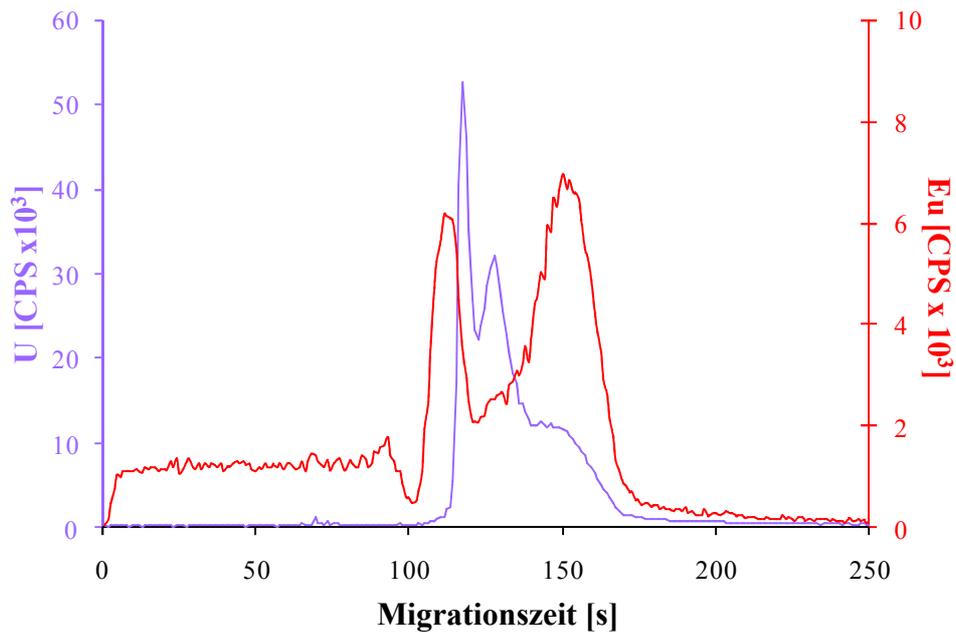


Abb. 48: Elektropherogramm von 250 ppb Uran und 250 ppb Europium mit 25 ppm Huminsäure in 10 mM NaClO₄ bei pH5 (¹⁵³Eu-Signal rot, ²³⁸U-Signal blauviolett)

Bei Europium ist Peak 1 sogar kaum noch auszumachen und auch Peak 2 ist deutlich kleiner als Peak 3 geworden. Die Wiederfindung von Europium liegt bei 100 %. Von dem Uran können nur 92 % nachgewiesen werden. Dieser Wert liegt jedoch noch über der Wiederfindung von 500 ppb Uran, wo nur 88 % von der Säule migrierten. Während 60 % des Europiums im Humatkomplex vorliegen, sind nur 30 % des Uranyl-Kations als Humat gebunden. Der Hauptteil des Urans ist in Peak 2 (~50 %) migriert. Hiermit wird noch mal klar dargelegt, dass das Uranyl-Kation kaum von der Huminsäure komplexiert wird. Durch die Größe des Uranyls und seine lineare Struktur wird Europium bevorzugt von der HA komplexiert, so dass kaum unkomplexiertes Europium vorliegen kann. Für die gesamte Uranyl-Speziation bietet sich eine Optimierung des Puffers an, da die Acetat-Konzentration sehr hoch ist und die Konkurrenzkomplexierung des Acetats im Vergleich zur Huminsäure zu stark ausgeprägt ist. Untersuchungen im Neutralen führen zu einem starken Einbruch in der Wiederfindung der Uranyl-Spezies (~50 %). Hierbei nehmen aber vor allem die positiven Uranyl-Acetato-Komplexe und die Huminsäure-komplexierten Uranyl-Spezies ab. Peak 2 bleibt relativ konstant. In diesem pH-Bereich werden wahrscheinlich deutlich höhere Mengen an neutralem Uranyl-Acetat auf der Säule ausfallen. Mit einem anderen Puffer könnten diese Effekte verringert werden.

4. 1. 2. 2 EINFLUSS VON KONKURRENZKATIONEN AUF DIE EUROPIUMSPEZIATION IN GEGENWART VON HA

Bereits Nowotka hat Untersuchungen mit Konkurrenzkationen durchgeführt, doch erreichten die eingesetzten Konzentrationen nicht annähernd so hohe Werte wie sie in synthetischem Porenwasser vorherrschen. Daher wurden Verdünnungsreihen von synthetischem Porenwasser angesetzt, um zu untersuchen, wie sich die steigende Konzentration an Porenwasser-Kationen auf die Komplexbildung zwischen Huminsäure und Europium auswirkt. Die Probenvorbereitung erfolgt ähnlich den Untersuchungen in 10 mM NaClO₄, mit dem Unterschied, dass anstelle von 10 mL Natriumperchlorat-Lösung definierte Mengen an Porenwasser und NaClO₄ zugegeben wurden. Die Porenwasser-Verdünnung ist in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Verdünnungsreihe zur Messung des Einflusses von Porenwasser auf die Europium-Speziation

Proben- Bezeichnung	Porenwasser [mL]	NaClO₄ [mL]	Me⁺ [mg/L]	Me²⁺ [mg/L]
0	0	10	2,7	0,7
1:1024	0,01	9,99	5,5	1,5
1:512	0,02	9,98	10,9	2,9
1:256	0,04	9,96	21,9	5,9
1:128	0,08	9,92	43,8	11,7
1:64	0,16	9,84	87,5	23,4
1:32	0,31	9,69	175	46,9
1:16	0,63	9,37	350	93,8
1:8	1,25	8,75	700	187,5
1:4	2,5	7,5	1400	375
1:2	5	5	2800	750
1	10	0	5600	1500

Die ersten vier Elektropherogramme der Europium-Speziation unter Porenwasser-Einfluss sind in Abb. 49 abgebildet.

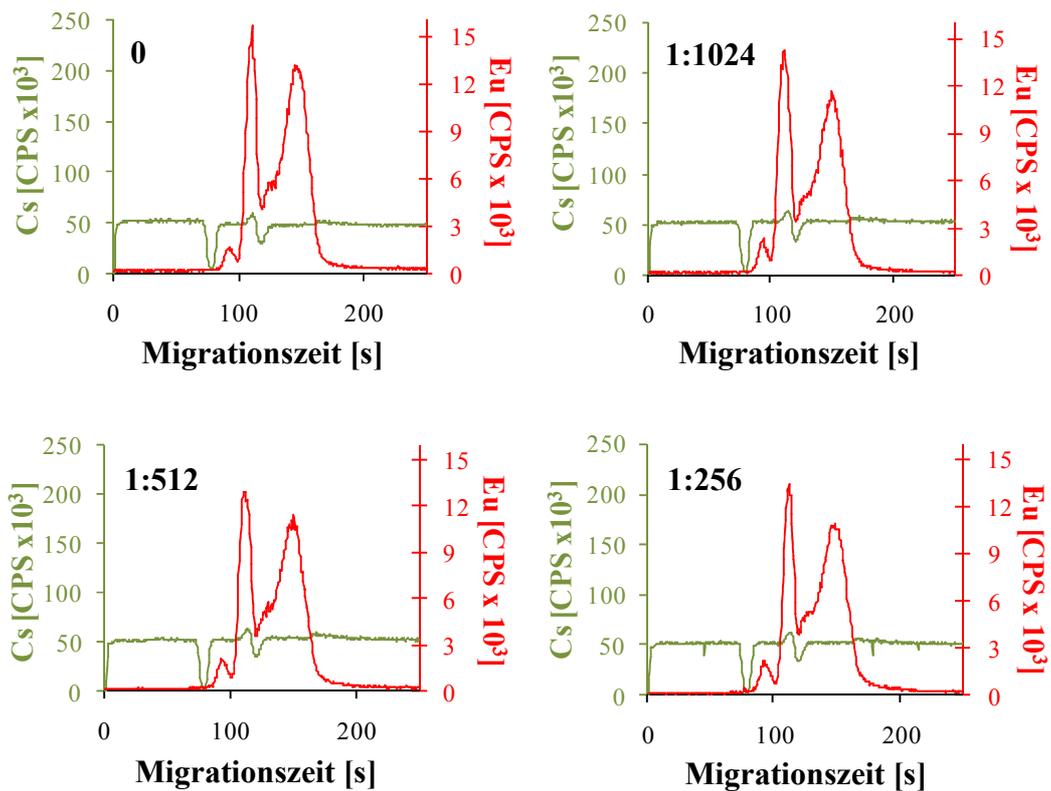


Abb. 49: Elektropherogramme von 500 ppb Europium mit 25 ppm Huminsäure in Abhängigkeit der Konkurrenzkationen-Konzentration (Porenwasser-Natriumperchlorat-Verhältnis von 0 bis 1:256) bei pH 5 (^{133}Cs -Signal grün; ^{153}Eu -Signal rot)

Die zweiwertigen Konkurrenzkationen liegen bis zu dem vierten Elektropherogramm in so geringen Konzentrationen in der Probe vor, dass sie noch nicht von der ICP-MS zu analysieren sind. Von den Untersuchungen in reiner Natriumperchlorat-Lösung zu den Untersuchungen mit geringen zweiwertigen Porenwasserkationen ist eine Verkleinerung des Peaks 2 zu beobachten. Diese Entwicklung wird mit hoher Wahrscheinlichkeit den in Lösung vorliegenden Natrium-Ionen zugeordnet. Die Unterschiede zwischen den Elektropherogrammen mit geringen zweiwertigen Porenwasserkationen-Konzentrationen fallen optisch nicht ins Gewicht. Vor allem, da von der Peakhöhe nicht unbedingt auf die Europium-Konzentration geschlossen werden kann. Dazu muss die Fläche der Peaks herangezogen werden.

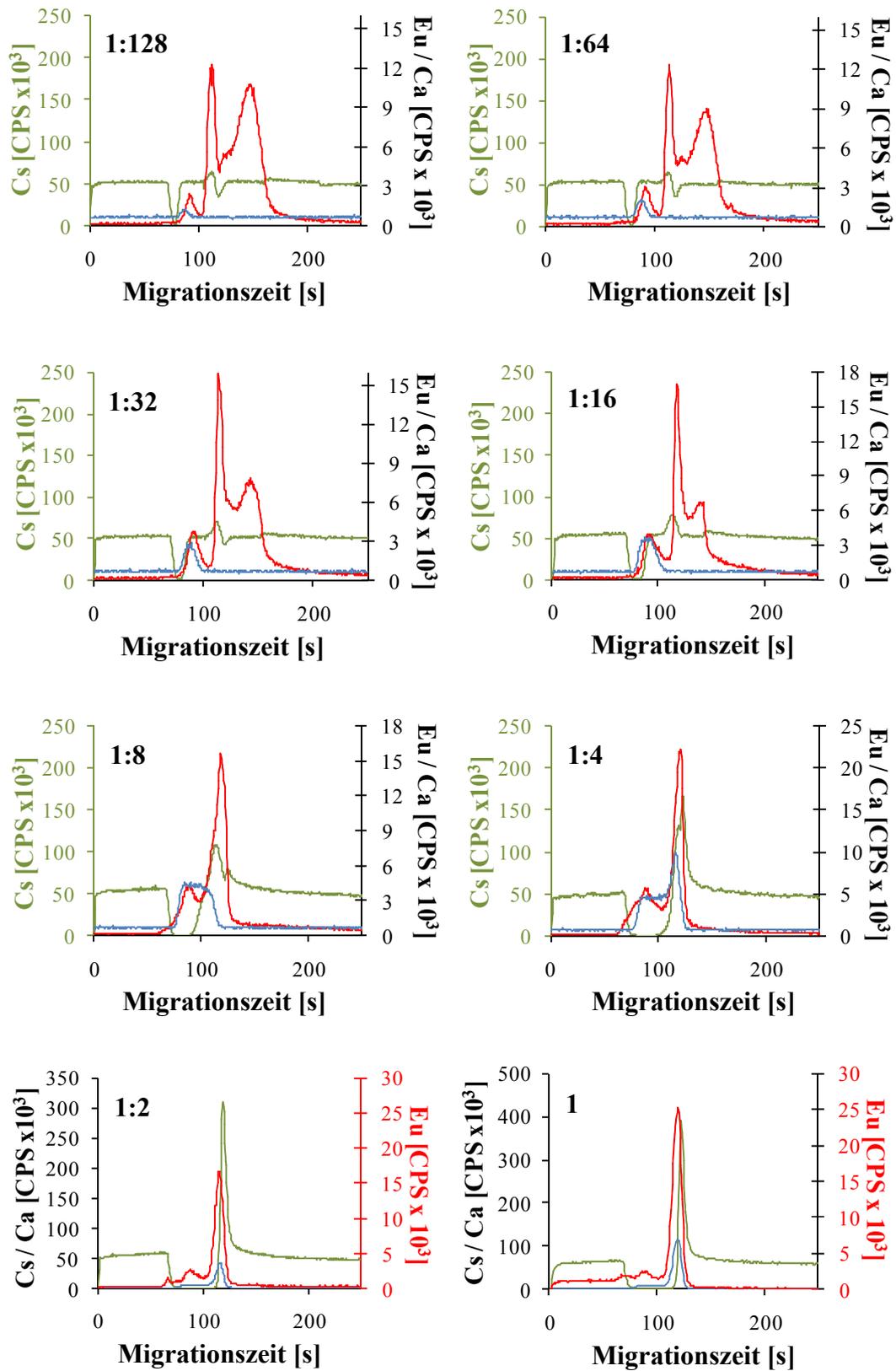


Abb. 50: Elektropherogramme von 500 ppb Europium mit 25 ppm Huminsäure in Abhängigkeit der Porenwasser-Konzentration (Porenwasser-Natriumperchlorat-Verhältnis von 1:128 bis 1) bei pH 5 (^{133}Cs -Signal grün; ^{153}Eu -Signal rot, ^{43}Ca -Signal hellblau)

Bei höherer Porenwasser-Konzentration, wie in Abb. 50 zu beobachten, fällt auf, dass der Peak des freien Europiums immer weiter anwächst, während die anderen Peaks deutlich abnehmen. Achtet man vor allem auf die Calcium-Spur (Abb. 50, *blaue Spur*), stellt man fest, dass bei relativ geringer Porenwasser-Konzentration das Calcium als zweiwertiges Aquo-Ion vorliegt und noch vor dem zweiwertigen Europium-Acetat migriert. Dies kann damit begründet werden, dass das Calcium-Acetat eine wesentlich schlechtere Komplex-Stabilität aufweist als der Europium-Acetat-Komplex. Mit steigender Salinität und der damit verbundenen erhöhten Calcium-Konkurrenz wandert der Calcium-Peak in die Europium-Spur (Abb. 50, *rote Spur*). In hohem Überschuss, ab 375 mg / L an zweiwertigen Metall-Kationen (Verhältnis von Pw zu NP von 1 : 4), wobei 250 mg / L auf das Calcium entfallen, ist das Calcium in der Lage die durch Acetat komplexierten Europium-Ionen aus ihrem Komplex zu verdrängen. Dies führt dazu, dass sich ein weiterer Europium-Peak vor dem Peak 1 bildet. Dieser Peak entsteht durch die Migration von dreiwertigen, unkomplexierten Europium-Aquo-Ionen, welche direkt mit der Probenfront migrieren. Die Calcium-Ionen migrieren dabei als einfach positiv geladene Acetato-Komplexe. In dem vorliegenden Puffer-Gleichgewicht zwischen 100 mM Essigsäure und 10 mM Acetat liegt die Essigsäure nur teilweise dissoziiert vor, weshalb nicht genug Acetat vorhanden ist, um Europium und Calcium gleichermaßen zu komplexieren.

Das Verschwinden von Peak 3 ist nicht allein auf ein Ausfallen der Metall-Humate auf Grund der hohen Salinität zurück zu führen. Es wird vielmehr eine Umlagerung von Peak 3 zu Peak 2 beobachtet. Dieser Effekt kann durch ein Wiederholen der Versuche mit iodierter Huminsäure belegt werden, da sich der Iod-Peak in der Spur des zweiten Europium-Peaks befindet. Bei Abgleich der Migrationszeiten kann Peak 2 auch eine positive Ladung zugeordnet werden. Dieser Peak migriert kurz vor dem EOF, der bei hoher Salinität durch das Maximum im Cäsium-Signal angegeben wird. Es sind übermäßig viele Konkurrenz-kationen vorhanden, welche sich an den Humat-Komplex anlagern und somit zu einer positiven Ladung führen.

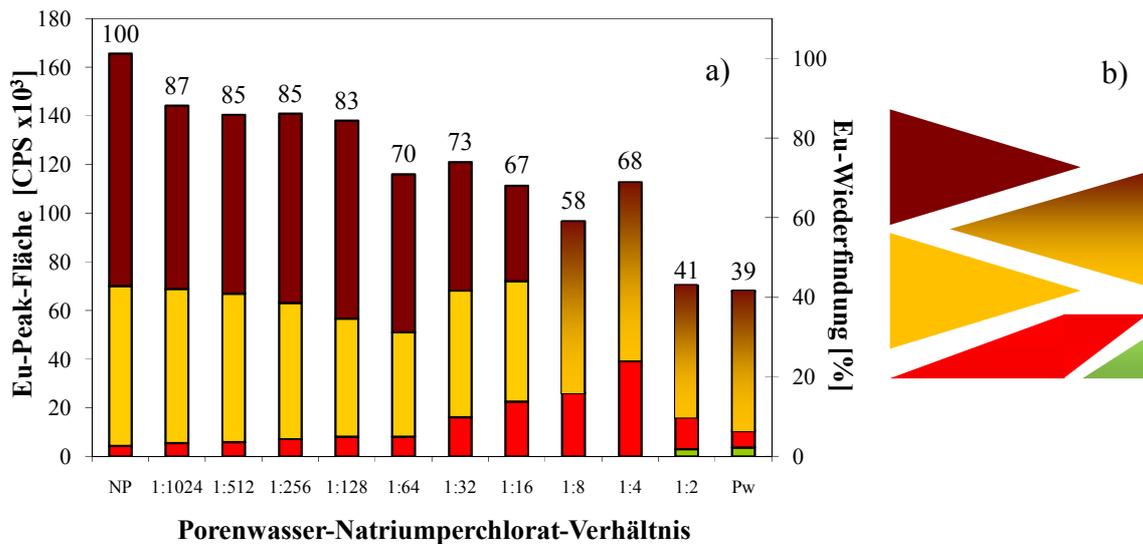


Abb. 51: Darstellung der unterschiedlichen Eu-Spezies *a)* Auftragung der Flächen von allen Europium-Spezies bzw. die Europium-Wiederfindung während der Trennung gegen die unterschiedliche Salinität in den Versuchen (Peak 1 rot, Peak 2 gelb, Peak 3 braun, Peak „0“ grün) *b)* Vereinfachte Darstellung der Zu- bzw. Abnahme der unterschiedlichen Europium-Spezies (Peak 1 rot, Peak 2 gelb, Peak 3 braun, Peak „0“ grün)

In Abb. 51 wurden die Ergebnisse der Versuchsreihe in einer übersichtlicheren Auftragung zusammen gefasst. In Abb. 51a sind die Flächen aller Europium-Peaks gegen die Salinität aufgetragen. Zusätzlich liefert die Graphik noch einen Überblick über die Europium-Wiederfindung während der Versuchsreihe. Diese Wiederfindung der Gesamtmenge an Europium nimmt mit zunehmender Salinität ab. Die Europium-Humate werden somit durch die Konkurrenzkatonen ausgefällt. Dies führt dazu, dass die Konkurrenzkatonen-Spezies erst ab Porenwasser-Verhältnissen um 1 : 128 (Konkurrenzkatonen-Konzentrationen über 50 mg / L, siehe auch Tabelle 13) mit der ICP-MS zu detektieren sind. Was aus der Summe dieser Auftragungen zu erkennen ist, ist die in diesem Konzentrationsbereich eintretende Verdrängung von Europium aus den stabilen Humat-Komplexen durch zweiwertige Kationen. Ab Pw-NP-Verhältnissen von 1 : 16 (Konkurrenzkatonen-Konzentrationen über 400 mg / L) ist eine Einlagerung von zweiwertigen Kationen (nicht nur Ca²⁺ sondern auch Mg²⁺) ersichtlich. Bei niedrigeren Konzentrationen führt eine erhöhte Salinität hauptsächlich zur Ausfällung der Humat-Spezies bzw. zu einer Verdrängung des Europiums aus den schwächeren Bindungsstellen der Huminsäure, gut zu erkennen an der Abnahme von Peak 2 (Abb. 51b, gelb dargestellt). Eine Zunahme des freien Europiums kann fast über die gesamte Messreihe beobachtet werden. Ab Konkurrenzkatonen-Konzentrationen oberhalb von 200 mg / L (Pw-NP-

Verhältnisse von 1 : 32, siehe auch Tabelle 13) erfährt die Zunahme eine kritische Steigerung.

Aus dem Verhältnis der freien und der komplexierten Europium-Spezies in Natriumperchlorat-Lösung kann nach dem Modell von Kim [Kim96] die Komplexbildungskonstante $\log \beta$ bestimmt werden. Mit einem Wert von 6,43 stimmt sie gut mit Literaturwerten überein. Um die anderen Pw-NP-Verhältnisse auf ähnliche Weise beschreiben zu können, wurde eine fiktive Komplexbildungskonstante $\log \beta^*$ eingeführt. „Fiktiv“ aus dem Grund, da die Gleichgewichte zwischen Huminsäure und Konkurrenzkationen nicht zur Bestimmung der Konstanten miteinbezogen wurden. Die Werte wurden nur anhand der zu Grunde liegenden Verhältnisse von komplexiertem und freiem Europium berechnet und dienen der Darstellung der Konkurrenzfähigkeit der zweifach geladenen Metall-Kationen (Ca^{2+} ; Mg^{2+}). Die Ladungskapazitäten wurden von Kautenburger [Kau07] übernommen, welcher diese unter vergleichbaren Bedingungen bestimmte (10 mM NaClO_4 , 25 ppm HA), da eine Ladungskapazität von 1 nur unter idealen Bedingungen angenommen wird. Die zwei verwendeten Ladungskapazitäten wurden zum einen über CE-ICP-MS-Messungen und zweitens mittels Ultrafiltration bestimmt (siehe auch Kapitel 2. 10. 3).

Tabelle 14: Einfluss der Porenwasser-Kationen auf die fiktiven Komplexbildungskonstanten $\log \beta^*$ (500 ppb Europium und 25 ppm HA, LC^1 über Ultrafiltration bzw. LC^2 über CE-ICP-MS-Messungen bestimmt)

Verhältnis Pw : NP	$\log \beta^*$ ($\text{LC}^1 = 0,6646$)	$\log \beta^*$ ($\text{LC}^2 = 0,4348$)
0	6,21	6,43
1:1024	6,05	6,26
1:512	6,00	6,21
1:256	5,92	6,12
1:128	5,84	6,05
1:64	5,76	5,96
1:32	5,46	5,66
1:16	5,24	5,44
1:8	5,09	5,28
1:4	4,93	5,12
1:2	5,28	5,47
1	5,55	5,74

In Tabelle 14 sind die fiktiven Komplexbildungskonstanten festgehalten. Es ist deutlich zu sehen, dass mit zunehmender Salinität diese scheinbare Komplexbildungskonstante und damit die Stabilität der Komplexe abnimmt. Das bedeutet, dass mit steigender Salinität deutlich höhere Mengen an freiem Europium im Gleichgewicht vorliegen.

4. 1. 2. 3 EINFLUSS DES pH-WERTES AUF DIE EUROPIUM-SPEZIATION IN GEGENWART VON HA

Neben der Porenwasser-Konzentration wurde der pH-Wert in Lösung ebenfalls variiert. Da der pH-Wert einen hohen Einfluss auf die Löslichkeit der Huminsäure ausübt, wird erwartet, dass sein Einfluss auf die Komplexierung der Lanthanoide durch Huminsäure ebenfalls hoch sein wird. Um diesen Einfluss genauer zu beleuchten, wurden Versuche in Natriumperchlorat-Lösung mit 500 ppb Europium und 25 ppm Huminsäure bei vier verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Neben den pH-Werten 5 und 7,6 wurde noch ein pH-Wert im Sauren (pH 3) und einer im Basischen (pH 10) hinzugefügt.

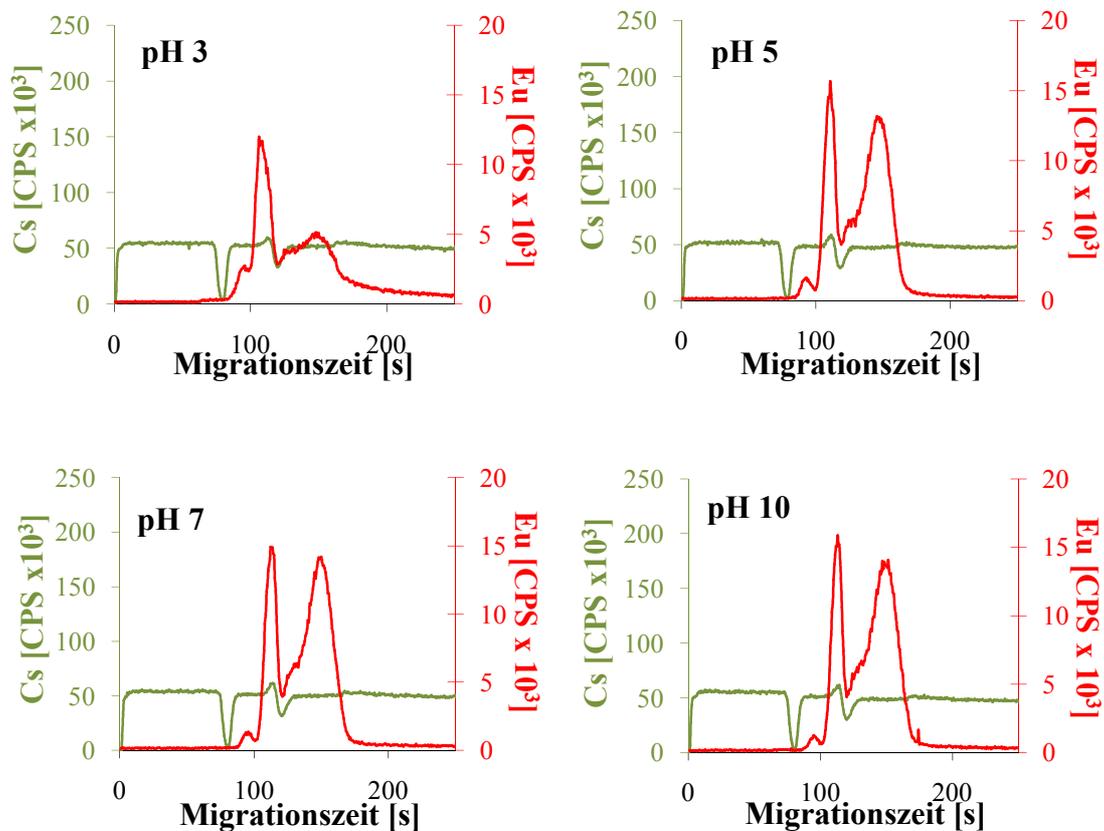


Abb. 52: Vergleich der Elektropherogramme von 500 ppb Europium mit 25 ppm HA in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung bei verschiedenen pH-Werten (pH 3, 5, 7 und 10, ^{133}Cs -Signal grün; ^{153}Eu -Signal rot)

Die in Abb. 52 beobachteten Einflüsse sind jedoch vergleichsweise gering. Die größten Unterschiede sind im sauren pH-Bereich zu beobachten. Da ein Großteil der Huminsäure durch den vorhandenen Protonenüberschuss koagulierte und ausfällt, kann sich die Huminsäure kaum an der Komplexbildung der Europium-Ionen beteiligen, was zu der deutlichen Verkleinerung der Peaks 2 und 3 führt. Die Wiederfindung des Europiums beträgt 60 %. Daraus ist zu schließen, dass die ausgefallene Huminsäure Teile der in Lösung vorliegenden Europium-Ionen mit sich reißen konnte. Die Menge an freien Europium-Spezies ist immer noch sehr gering (~4,5 %), doch verdoppelte sich ihre Konzentration im Vergleich zu den restlichen pH-Werten. Die Unterschiede zwischen pH 5, 7,6 und 10 sind dagegen zu vernachlässigen. Bei den pH-Werten 5, 7,6 und 10 konnte eine Wiederfindung von nahezu 100 % beobachtet werden. Geringe Differenzen sind allein in der Menge an freier Europium-Spezies zu erkennen, da das Vorhandensein von Carbonaten und Hydroxiden einen Einfluss auf die Löslichkeit der Europium-Ionen hat und so zu einer Verringerung dieser in Lösung führt (Abb. 52).

Ein Vergleich mit ermittelten fiktiven Komplexbildungskonstanten (Tabelle 15) belegt diese Aussagen zusätzlich noch einmal. Während die Komplexbildungskonstante bei pH 3 am kleinsten ist und sich deutlich von denen der anderen pH-Werte unterscheidet, differenzieren sich die Werte der anderen drei pH-Werte nur in der zweiten Nachkommastelle.

Tabelle 15: Verlauf der fiktiven Komplexbildungskonstanten $\log \beta^*$ in Abhängigkeit des pH-Wertes (500 ppb Europium und 25 ppm HA, LC^1 über Ultrafiltration bzw. LC^2 über CE-ICP-MS-Messungen bestimmt)

pH-Wert	$\log \beta^*$	$\log \beta^*$
	($LC^1 = 0,6646$)	($LC^2 = 0,4348$)
3	5,91	6,11
5	6,21	6,43
7	6,25	6,46
10	6,23	6,45

4. 1. 2. 4 EINFLUSS BLOCKIERTER OH-GRUPPEN DER HUMINSÄURE AUF DIE EUROPIUM-SPEZIATION IN GEGENWART VON HA

Zur Bestätigung der Spezies-Zuordnung nach der CE-Trennung wurde anstelle der Aldrich-Huminsäure eine modifizierte Huminsäure eingesetzt. Die modifizierte Huminsäure wies blockierte Hydroxyl-Gruppen auf, womit eine Komplexbildung der

Metall-Ionen an schwachen Bindungsstellen deutlich reduziert werden sollte. Die Probenvorbereitung erfolgte gleich der mit Aldrich-Huminsäure. Die Untersuchungen wurden bei pH 3, 5, 7 und 10 durchgeführt. In Abb. 53 sind die zugehörigen Elektropherogramme dargestellt.

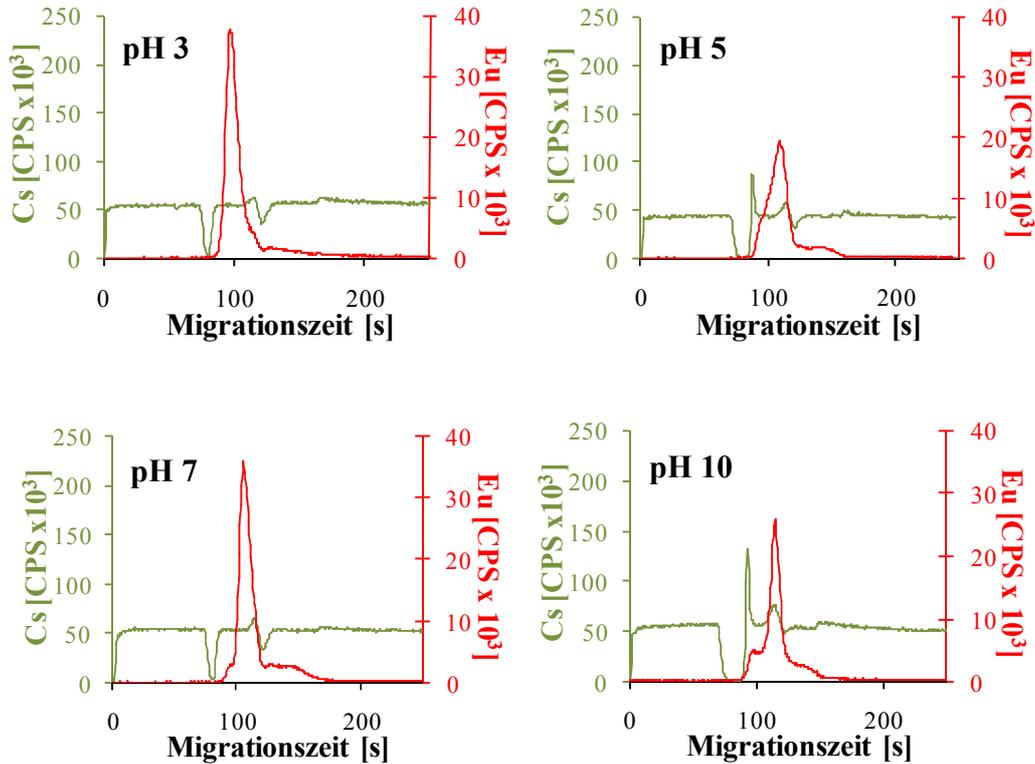


Abb. 53: Vergleich der Elektropherogramme von 500 ppb Europium mit 25 ppm modifizierter HA in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung bei verschiedenen pH-Werten (pH 3, 5, 7 und 10, ^{133}Cs -Signal grün; ^{153}Eu -Signal rot)

Geht man davon aus, dass die Carboxyl-Gruppen für die starke Bindung von Metallen zuständig sind und die Hydroxyl-Gruppen nur für schwache Bindungen, fällt direkt ins Auge, dass nicht Peak 2 weg fällt bzw. kleiner wird, sondern, dass sich Peak 3 deutlich verkleinert. Dies würde darauf schließen lassen, dass eine fehlerhafte Zuordnung der Spezies vorgenommen wurde. Von Moriyama *et al.* wurde aber bereits eine andere These zur Komplexierung von Metallen durch Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen postuliert. Diese These geht davon aus, dass beide Gruppen zur starken Komplexierung der Metall-Ionen notwendig sind [Mor95, Sac05]. Die benachbarten Gruppen bilden einen Bis-Chelat-Komplex aus, d.h. die Metall-Ionen werden gleichzeitig von Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen, ähnlich einer Zange, komplexiert. Wenn die Hydroxyl-Gruppen weg fallen, können auch die Carboxyl-Gruppen nicht mehr ganz so stark binden, was dazu

führt, dass die schwach gebundenen Spezies zu nehmen, Peak 3 (die stark gebundenen Spezies) aber fast vollständig verschwindet.

Bei intensiver Studie der Speziationen aus Abb. 53 fällt zusätzlich auf, dass sich die Europium-Wiederfindung im Vergleich zu den Untersuchungen mit Aldrich-Huminsäure stark verändert. Im sauren pH (pH 3) können auf einmal wesentlich höhere Mengen Europium in der Speziation wiedergefunden werden (> 90 %). Ganz im Gegensatz zu den restlichen pH-Bereichen, wo die Wiederfindung des Europiums auf bis zu 50 % abnehmen kann. Durch die Blockade der Hydroxyl-Gruppen an der Huminsäure verringert sich die Anzahl an hydrophilen Gruppen an der Huminsäure im gleichen Maße. Die Löslichkeit der Huminsäure nimmt stark ab. Eine Koagulation der Huminsäure kann somit bereits bei wesentlich geringeren Kationen-Konzentrationen in Lösung beobachtet werden. Im sauren pH-Bereich führt dieser Effekt zu einer erhöhten Europium-Wiederfindung, da der enorme Protonen-Überschuss in Lösung für eine Neutralisierung der Huminsäure weitestgehend ausreichend ist. Es werden somit deutlich weniger Europium-Ionen durch die Huminsäure aus der Lösung entfernt und können als freie Europium-Ionen in Peak 1 nachgewiesen werden. Die eingestellten pH-Werte pH 5, 7 und 10 führen zu einer verringerten Europium-Wiederfindung, welche allgemein damit erklärt wird, dass die gleiche Anzahl an Europium-Ionen im System mit blockierten Hydroxyl-Gruppen zu einer verringerten Löslichkeit der Huminsäure führt. Gemeinsam mit der Huminsäure werden die Europium-Ionen ausgefällt und können nicht mehr mittels CE-ICP-MS-Kopplung nachgewiesen werden. Peak 1 wird in allen Elektropherogrammen deutlich erhöht. Durch die fehlenden Hydroxyl-Gruppen können also deutlich geringere Mengen an Europium komplexiert werden.

Eine Verwendung der modifizierten Huminsäure konnte die von Nowotka [Now07] durchgeführte Zuordnung der Europium-Spezies bestätigen. Es konnte gezeigt werden, dass nicht die Carboxyl-Gruppen alleine für eine starke Bindung zu Kationen verantwortlich sind. Zu großen Teilen spielen gerade Hydroxyl-Gruppen für die starke Bindung von Metall-Kationen eine überaus wichtige Rolle.

4. 1. 3 METALLSPEZIATION IN GEGENWART VON LACTAT

Ähnlich den Untersuchungen mit Huminsäure wurden die Versuche mit Lactat als Modellorganik für kleinere, organische Verbindungen durchgeführt. Die Proben wurden

gleich denen mit Huminsäure angesetzt. Nur wurde anstelle von 25 ppm Huminsäure die zum eingesetzten Europium 100fache Menge an Lactat (0,45 mmol / L) hinzugegeben. Mit dem bereits in den Huminsäure-Versuchen angewandten CE-Elektrolyt, wurden die Parameter der Trennung so optimiert, dass auch hier eine Trennung von unterschiedlichen Europium-Spezies möglich ist.

4. 1. 3. 1 VARIATION DER PARAMETER

Der Europium-Lactato-Komplex weist deutlich niedrigere Komplexbildungskonstanten auf, als die in Kapitel 4. 1. 2 untersuchten Europium-Humate. Es wurde vermutet, dass die optimierten Parameter der Europium-Speziation mit Huminsäure zu einer Zerstörung des Europium-Lactato-Komplexes führen könnten. Aus diesem Grund wurde für die Europium-Speziation in Gegenwart von Lactat von einer deutlich geringeren Trennungsspannung (20 kV) und einem Druck von 1 psi ausgegangen. Bei diesen Trennparametern konnte jedoch nur ein einzelner Europium-Peak erhalten werden. Dies wies darauf hin, dass die gewählten Parameter immer noch zu einer Auflösung des Europium-Lactato-Komplexes führten. Aus diesem Grund wurde die Spannung von 20 kV auf 10 bzw. auf 5 kV verringert. Die erhaltenen Elektropherogramme mit den unterschiedlichen Trennbedingungen sind in Abb. 54 zu sehen.

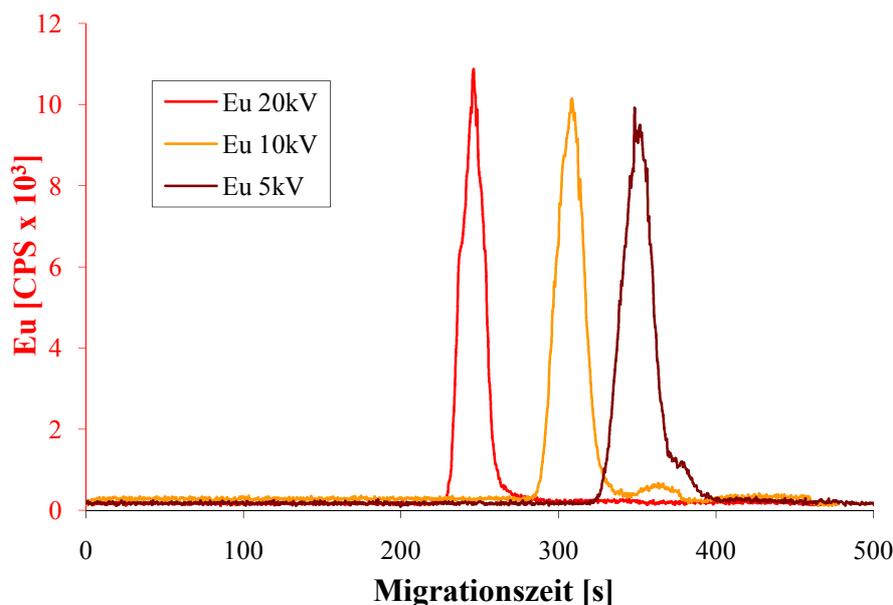


Abb. 54: Europium-Speziation in Gegenwart von der 100fachen Menge an Lactat (0,45 mmol / L) in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung bei pH 5 und unterschiedlichen, angelegten Spannungen (1 psi Druck und 20, 10, 5 kV Spannung)

Die verringerte Spannung führt zur Entstehung eines weiteren Europium-Peaks, der nach dem Peak des freien Europiums migriert. Dementsprechend ist seine Ladung weniger positiv als die des freien Europiums. Wie zu erwarten war, wandern die Spezies bei verringerter Spannung deutlich langsamer, was zu erhöhten Migrationszeiten führt. Mit 10 kV wurde zwischen Peak 1 und Peak 2 die bestmögliche Trennung erreicht. Zur weiteren Optimierung wurde der angelegte Druck von 1 psi auf 1,5 bzw. 2 psi erhöht. Mit dieser Änderung des Druckes konnte keine Verbesserung erzielt werden. Es konnte eher eine Verschlechterung der Trennung beobachtet werden. Eine bestmögliche Trennung wurde bei einer angelegten Spannung von 10 kV und einem angelegten Druck von 1 psi erreicht. Vergleicht man aber die Untersuchungen mit unterschiedlichen Gehalten an Lactat unter den optimierten Trennbedingungen (Abb. 55), erkennt man deutlich, dass der zweite Peak nicht einer Lactat-Spezies zugeordnet werden kann, da er auch ohne Lactat entsteht und somit einer Europium-Acetato-Spezies zugeordnet werden muss.

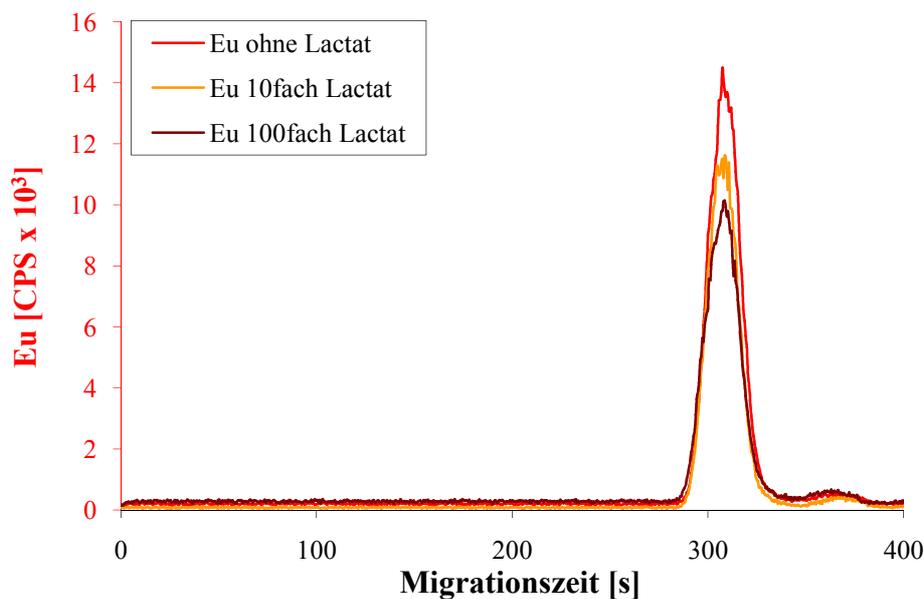


Abb. 55: Europium-Speziation in Gegenwart von unterschiedlichen Lactat-Konzentrationen (0 bzw. 0,045 und 0,45 mmol / L) in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung bei pH 5 und optimierten Trennbedingungen (10 kV, 1 psi)

Die einzige Veränderung, welche auf den Lactat-Gehalt zurück zu führen ist, ist die Abnahme des freien Europiums im Peak 1 mit steigender Lactat-Konzentration. Das Europium-Lactat muss somit auf der Trennsäule bzw. im Probengefäß verbleiben. Mit dem verwendeten CE-Elektrolyten konnte eine Trennung von freiem Europium und Europium-Lactato-Komplexen nicht erzielt werden. Der Puffer muss daher mit geringeren

Konzentrationen an Acetat gewählt werden, da eine Konkurrenz-Komplexierung zwischen Acetat und Lactat während der Trennung nicht ausgeschlossen werden kann. Am besten wäre jedoch eine Änderung der gewählten Methode. Eine Kopplung von HPLC mit ICP-MS könnte in diesem Fall bessere Ergebnisse erzielen.

4. 1. 4 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE IM HINBLICK AUF DIE METALLMIGRATION UND ENDLAGERSICHERHEIT

Die Huminsäure beeinflusst die Migration der unterschiedlichen Analyte (Europium, Uranyl) deutlich. Die Lanthanoide, in diesem Fall an Europium untersucht, werden sehr stark durch Huminsäure komplexiert. In Gegenwart von hohen Metallfrachten, z.B. in Anwesenheit von Porenwasser, wird die Huminsäure neutralisiert und koaguliert zusammen mit den komplexierten Metallen. Die Bildung von negativen Metall-Humat-Komplexen, welche eine erhöhte Mobilität der zu untersuchten Lanthanoid-Ionen nach sich ziehen könnte, tritt in diesem Fall nicht ein. Die Metall-Ionen bleiben als Metall-Humate auf dem Ton. Der Gehalt an freiem Europium nimmt zwar in diesem Schritt ebenfalls zu, da die Konkurrenz-kationen teilweise das Europium aus dem Humat-Komplex verdrängen, doch tritt dann die Sorption der Metall-Ionen in Kraft, welche bei Opalinuston recht ausgeprägt ist, wie die Untersuchungen gezeigt haben. Bei den Untersuchungen mit Uranyl sieht das Ganze schon etwas anders aus. Das Uranyl wird deutlich schwächer sorbiert als Europium. Eine Ausbildung von Bis-Chelat-Komplexen wie sie zwischen Europium und Huminsäure vorkommen, ist mit dem großen, linear gebauten Uranyl-Kation nicht möglich. Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen können nicht gemeinsam an dem großen Uranyl-Kation angreifen. Die Bildung von größeren Mengen mobilen, negativ geladenen Uranyl-Humaten im Tongestein ist hier nicht zu erwarten. Im Opalinuston führt jedoch der hohe Gehalt an Porenwasser-Kationen zu einer Rückhaltung der Huminsäure und einer damit verbundenen Rückhaltung der an Huminstoffen gebundenen Metall-Kationen. Durch die schlechte Komplexierung zwischen Uranyl und Huminsäure, ist allerdings eine solche Rückhaltung nicht zu erwarten.

Die Untersuchungen mit Lactat als Modellorganik für kleine organische Verbindungen im Ton haben leider nicht die gewünschten Ergebnisse erzielt. Da die untersuchten Metall-Lactat-Komplexe nur sehr schwach sind, konnte eine Trennung von freiem Europium und

Europium-Lactato-Komplexen nicht erzielt werden. Aus diesem Grund kann hier keine Bewertung zu deren Einfluss auf die Endlagersicherheit gegeben werden.

4. 2. SORPTIONSUNTERSUCHUNGEN VON HUMINSÄURE AN OPALINUSTON (BINÄRES SYSTEM HA-OPA)

Während sich das vorhergehende Kapitel mit der Komplexierung von Lanthanoiden durch organische Verbindungen beschäftigt hat, wird in dem folgenden Teil hauptsächlich auf die Wechselwirkungen zwischen Huminsäure und Opalinuston eingegangen. Huminsäure liegt im neutralen und basischen pH-Bereich deprotoniert und somit negativ geladen vor. Im Sauren koaguliert Huminsäure und fällt aus. Dieses Ausfällen kann durch Anlagerung von Kationen, wie sie im synthetischen Porenwasser vorhanden sind, beschleunigt werden. Somit nehmen pH-Wert und Ionenstärke starken Einfluss auf das binäre System aus Huminsäure und Opalinuston (Abb. 56).

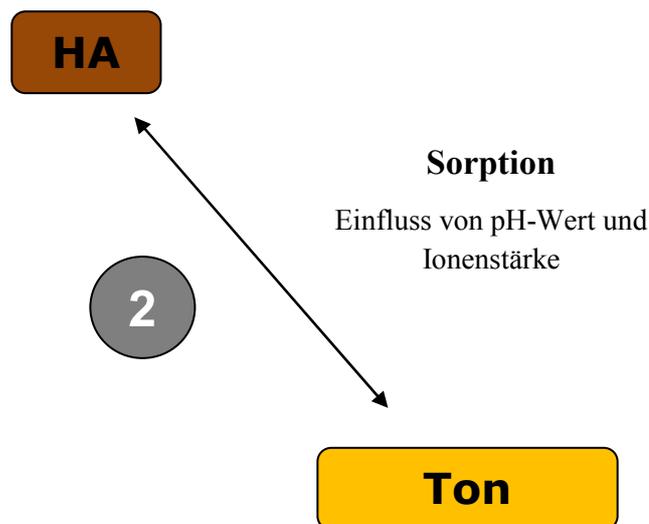


Abb. 56: Binäres System aus HA und Opalinuston mit Einfluss von pH-Wert und Ionenstärke auf die Sorption

Der Ausfäll-Prozess der Huminsäure wird durch UV / Vis- und TOC-Messungen nachverfolgt. Neben den Konkurrenz-kationen wie sie im Porenwasser vorhanden sind, spielen auch Kationen aus dem Opalinuston eine wichtige Rolle. Durch Tonauflösung können Kationen aus dem Opalinuston freigesetzt werden, welche ebenfalls zu einer beschleunigten Neutralisierung der Huminsäure und einer damit verbundene Ausfällung

führen können. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse können bei der Interpretation der Sorptionsuntersuchungen im ternären System eine herausragende Rolle spielen.

4. 2. 1 UNTERSUCHUNGEN ZUR AUSFÄLLUNG UND SORPTION VON HA IN NATRIUMPERCHLORAT UND SYNTHETISCHEM PORENWASSER

Um besser verstehen zu können, wie sich die Huminsäure in Gegenwart von Opalinuston verhält, wurden zuerst Sorptionsuntersuchungen von Huminsäure an OPA durchgeführt. Dazu wurde der Ton wie in Kapitel 3. 2 beschrieben mit Natriumperchlorat-Lösung bzw. mit synthetischem Porenwasser vorkonditioniert und nach 72 h mit verschiedenen Konzentrationen (1; 5; 10; 25; 50 und 100 ppm) an Huminsäure versetzt. Die Versuche wurden bei pH 5 sowie im Bereich des Gleichgewichts-pH des Opalinuston (pH 7,6) durchgeführt und die HA-Gehalte mittels UV / Vis analysiert. In Vorversuchen [Tho08] konnte gezeigt werden, dass die Untersuchung mittels UV / Vis übereinstimmende Ergebnisse zu den Untersuchungen mittels TOC lieferten. Da zur TOC-Messung jedoch nur ein begrenztes Volumen zur Verfügung stand, wurde in diesem Fall auf die UV / Vis-Messung zurück gegriffen. Um einen besseren Überblick darüber zu erhalten, wie sich die Huminsäure allein in Gegenwart von Porenwasser oder 10 mM Natriumperchlorat-Lösung verhält, wurden die Versuche ohne Ton wiederholt. Damit ist genau zu erkennen, welche Effekte durch den Ton bzw. durch die Konkurrenzreaktionen des Porenwassers zustande kamen. In Abb. 57 sind die Sorptionsuntersuchungen von Huminsäure an Opalinuston in 10 mM NaClO₄ bei pH 5 und 7,6 dargestellt. Gleichzeitig wurde zur besseren Übersichtlichkeit die Ausfällung der Huminsäure ohne Ton im selben Diagramm dargestellt. Die verwendete Auftragung von c_{eq} gegen c_{tot} wurde gewählt, damit deutlich zu erkennen ist, dass bei pH 7,6 ohne Ton keine Ausfällung eintritt. Es wird ein linearer Verlauf beobachtet, wobei eine fast 100 %ige Wiederfindung der Huminsäure beobachtet werden kann. Bei pH 5 ist die Ausfällung deutlich vorangeschritten, was bei höheren Konzentrationen an Huminsäure (100 mg / L) zu einer Abweichung von der Linearität führt. Die Differenz zwischen der graphischen Darstellung von Ausfällung und Sorption beruht auf dem hohen Sorptionsvermögen des Opalinuston. Bei pH 5 ist die HA-Sorption deutlich höher als im neutralen Bereich. In Lösung vorhandene Kationen und Protonen führen zu einer Neutralisierung der Huminsäure. Daraus resultiert eine deutlich verringerte Abstoßung zwischen der negativ geladenen Huminsäure und der negativ geladenen Ton-

Oberfläche, wodurch eine hydrophobe Sorption bzw. das Absetzen der ausgefällten HA am Ton erleichtert wird.

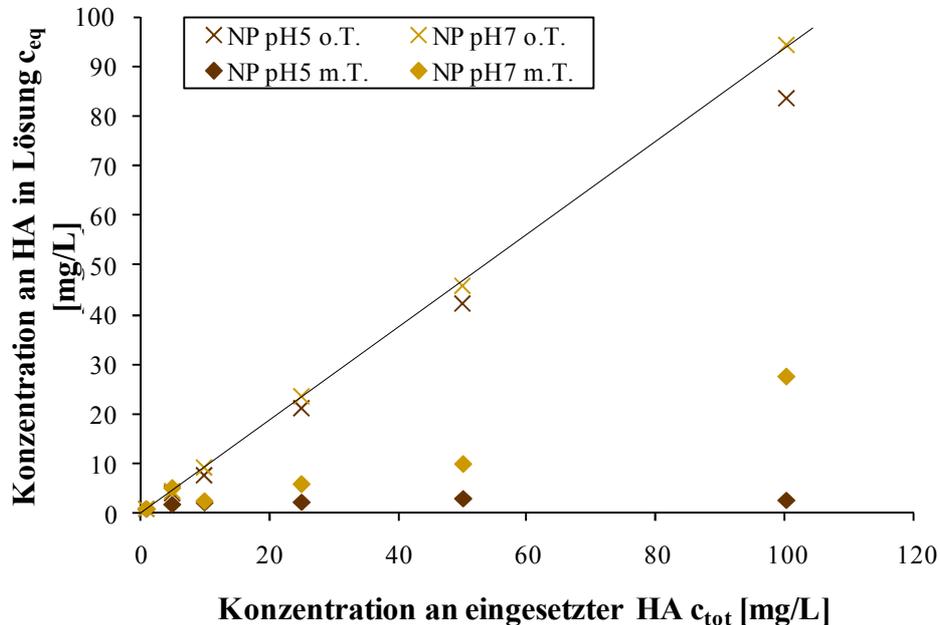


Abb. 57: Sorption und Ausfällung von verschiedenen Konzentrationen an Huminsäure (1; 5; 10; 25; 50 und 100 ppm) in Natriumperchlorat bei pH 5 und pH 7,6 (*o.T.* ohne Ton, *m.T.* mit Ton)

Bei den Sorptionsuntersuchungen bei beiden pH-Werte nimmt die Sorption mit steigender Huminsäure-Konzentration stetig zu. Bei pH 5 und kleinen Gehalten an HA liegen die Konzentrationen an freier Huminsäure nahe an der Nachweisgrenze. Bei pH 7,6 kann die Huminsäure noch quantifiziert werden. Bei allen eingesetzten HA-Konzentrationen bleiben nun konstant 25 % HA in Lösung. Beide pH-Bereiche lassen jedoch darauf schließen, dass sich die Huminsäure in mehreren Schichten am Opalinuston koordinieren kann, da der Ton immer höhere Konzentrationen an Huminsäure aufnimmt.

Die Untersuchungen in synthetischem Porenwasser (Abb. 58) spiegeln ein ganz ähnliches Bild wider. Der größte Unterschied kann bei der Untersuchungsreihe ohne Ton beobachtet werden. Mit Porenwasser sind ohne Ton keine linearen Abhängigkeiten mehr zu erkennen, zudem sind nahezu 75 % an Huminsäure aus der Lösung entfernt, während in Natriumperchlorat-Lösung fast 100 % in Lösung geblieben sind. Diese erhöhte Ausfällung wird durch die hohe Anzahl an Kationen (~ 7 g / L) im synthetischen Porenwasser verursacht. Durch die hohe Ionenstärke wird die Huminsäure auch in pH-Bereichen, wo sie normalerweise nicht koagulieren würde, neutralisiert und kann ausfallen.

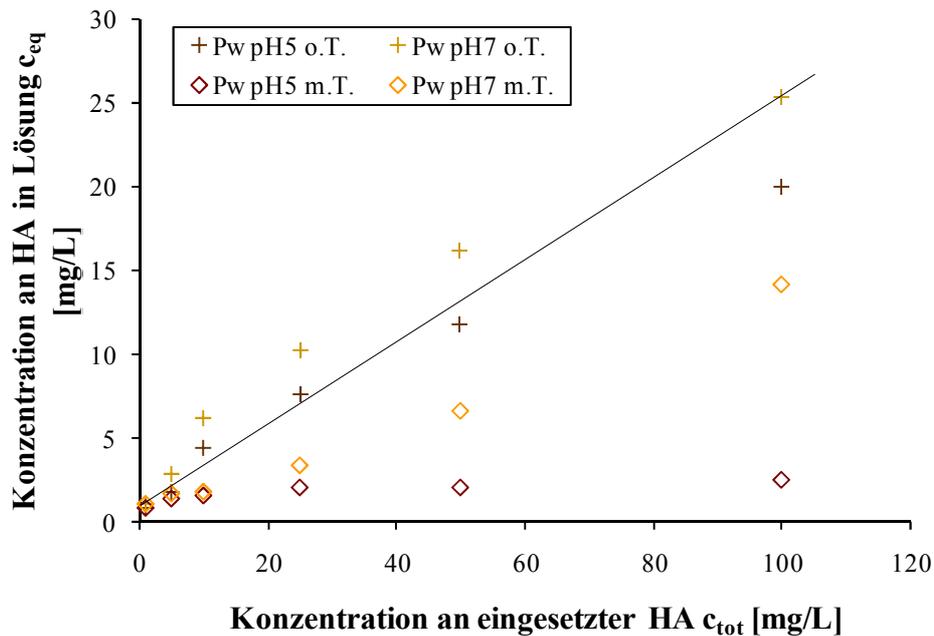


Abb. 58: Sorption und Ausfällung von verschiedenen Konzentrationen an Huminsäure (1; 5; 10; 25; 50 und 100 ppm) in synthetischem Porenwasser bei pH 5 und pH 7,6

Diese erhöhte Ausfällung spiegelt sich auch teilweise in den Sorptionsuntersuchungen mit Ton wieder.

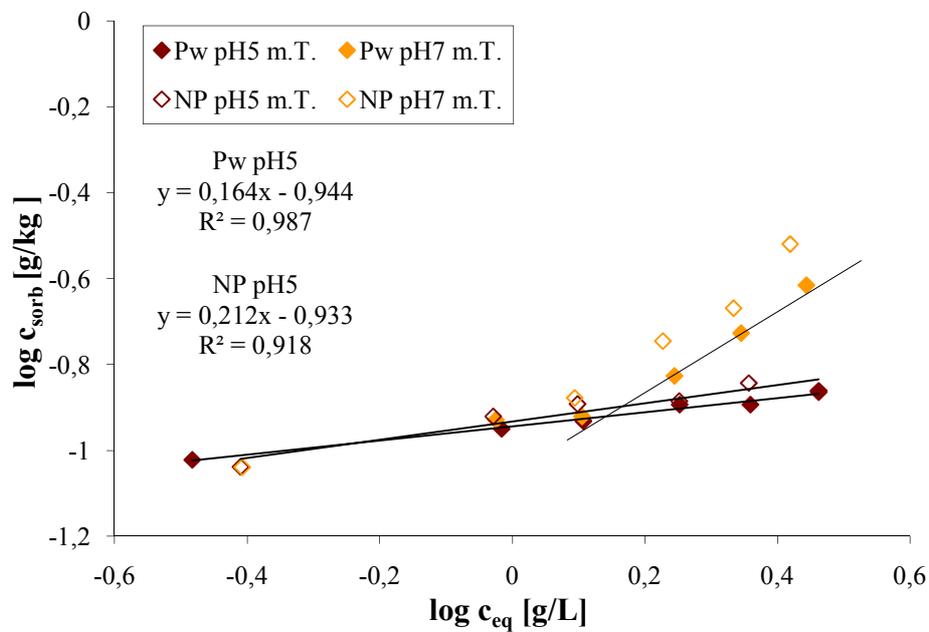


Abb. 59: Logarithmische Auftragung der Sorption von verschiedenen Konzentrationen (1; 5; 10; 25; 50 und 100 ppm) an Huminsäure in NaClO_4 und Porenwasser bei den pH-Werten pH 5 und 7,6

Während bei pH 5 nur geringe Veränderungen zu den Untersuchungen in NaClO₄ zu beobachten sind, bleiben bei pH 7,6 nur 15 % an Huminsäure in Lösung. In Natriumperchlorat-Lösung waren es noch 25 %. Bei beiden pH-Werten wird eine mit steigender Konzentration an eingesetzter HA stetig zunehmende Sorption festgestellt. Diese Beobachtung wird durch die Freundlich-Darstellung in Abb. 59 noch einmal verdeutlicht. Bei pH 5 ist im gesamten HA-Konzentrationsbereich eine lineare Abhängigkeit zu erkennen. Bei pH 7,6 ist eine lineare Abhängigkeit im Bereich niedriger HA-Konzentrationen (1 - 10 ppm) und eine andere im Bereich höherer Konzentrationen (ab 10 ppm) zu erkennen. Das Auftreten von linearen Abhängigkeiten bei logarithmischen Auftragungen spricht für eine Koordination der Huminsäure am Opalinuston in mehreren Schichten. Dieser Effekt wird durch die Neutralisierung mittels Porenwasser-Kationen verstärkt, da sich die Huminsäure-Moleküle untereinander deutlich weniger abstoßen.

4. 2. 2 pH-EINFLUSS AUF DIE HA-SORPTION IN NATRIUMPERCHLORAT UND SYNTHETISCHEM PORENWASSER

Die Aufnahme der Sorptionsisothermen bei zwei pH-Werten hat bereits belegt, dass sich der pH-Wert stark auf die Sorption und Ausfällung der Huminsäure auswirken kann. Dementsprechend wurden zusätzlich zu den Sorptionsisothermen pH-Reihen aufgenommen. Dazu wurden zwei Versuchsreihen mit Opalinuston und zwei Versuchsreihen ohne Ton angesetzt. Als flüssige Medien wurden wie auch in Kapitel 4. 2. 2 beschrieben, 10 mM Natriumperchlorat-Lösung und synthetisches Porenwasser verwendet. Die Proben mit Ton wurden 72 h vorkonditioniert, erst danach wurden 25 ppm HA zu den Proben hinzugegeben und die pH-Werte zwischen pH 2 und 12 eingestellt. Nach der Konditionierungszeit von 72 h wurden die Proben abzentrifugiert und mittels UV / Vis vermessen. Der Vergleich von Sorption und Ausfällung in Natriumperchlorat-Lösung (Abb. 60) zeigt, dass die Huminsäure ohne Ton ab pH-Werten > 8 nahezu 100 %ig deprotoniert in Lösung vorliegt. Der Anstieg in der Sorption bei Anwesenheit von Ton ab pH 9 kann somit auf den Ton zurück geführt werden. Es kommt im basischen ebenso wie im sauren pH-Bereich zu Tonveränderungen, wodurch Kationen freigesetzt werden, welche die Huminsäure auch im alkalischen neutralisieren können und somit eine Koagulation herbeiführen. Auch im Sauren hat der Ton einen starken Einfluss auf die Huminsäure.

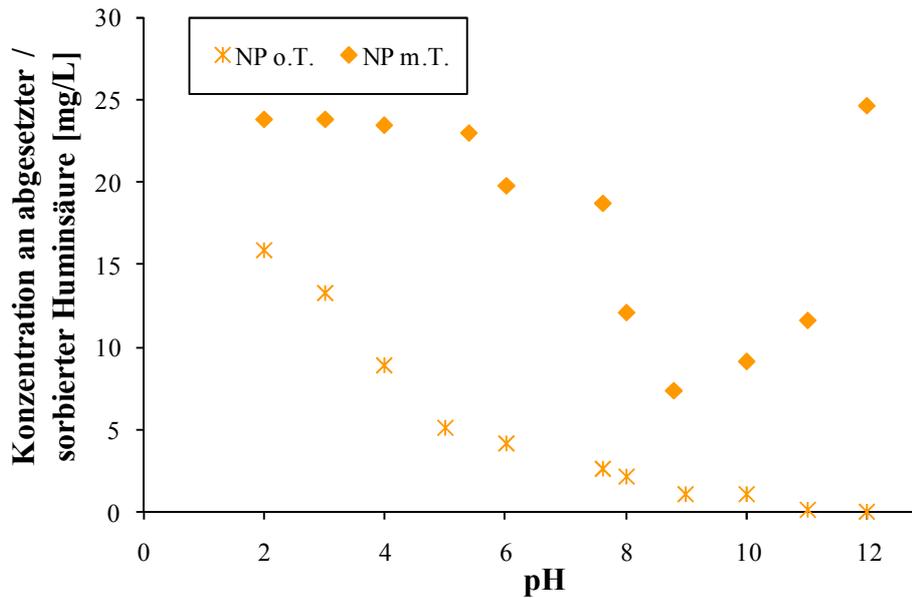


Abb. 60: Vergleich der Sorption und Ausfällung in An- bzw. Abwesenheit von OPA von 25 ppm Huminsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes in 10 mM NaClO₄ (*o.T.* ohne Ton, *m.T.* mit Ton)

In Anwesenheit des Tons werden von pH 2 bis pH 7 noch über 70 % der Huminsäure sorbiert oder ausgefällt. Diese Verringerung der Huminsäure in Lösung wird jedoch nicht allein auf die Sorption am Opalinuston zurück geführt, sondern auch teilweise auf die Koagulation durch freigesetzte Metall-Ionen. Das Mitmessen von Calcium und Aluminium in den Proben belegt diese These der Auflösung des Opalinuston bei hohen sowie niedrigen pH-Werten (Abb. 61, *links*: Aluminium; *rechts*: Calcium).

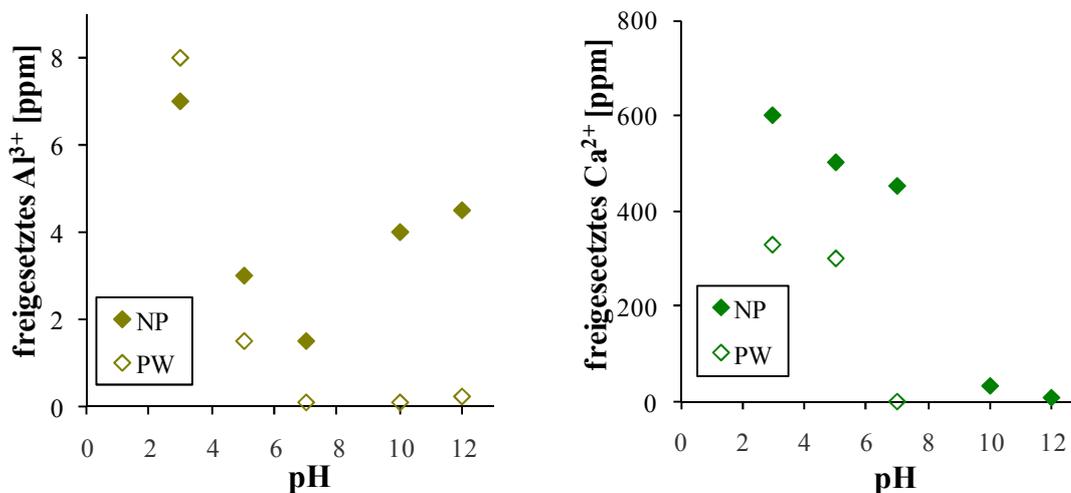


Abb. 61: Tonauflösung und die damit verbundene Freisetzung von Aluminium (*links*) und Calcium (*rechts*) bei verschiedenen pH-Werten

Im alkalischen Bereich ist die Freisetzung von Aluminium-Kationen nur in Natriumperchlorat-Lösung zu beobachten. Eine Bildung von negativ geladenem Al-Hydroxid, welches in Lösung vorliegen könnte, ist in Porenwasser auf Grund möglicher Neutralisierung durch Porenwasser-Kationen unwahrscheinlich. Calcium-Ionen werden nur im Sauren in Lösung gebracht. Dieser Effekt kann auf die hohe Konzentration an Kationen im Porenwasser zurück geführt werden, die eine Freisetzung von weiteren Kationen nicht möglich macht bzw. kann hier die Ausfällung als Carbonat oder Hydroxid eine große Rolle spielen. Vergleicht man nun die Ergebnisse in Natriumperchlorat (Abb. 60) mit denen in Porenwasser (Abb. 62) fällt auf, dass im Porenwasser der Unterschied zwischen Ausfällung und Sorption in Ab- bzw. Anwesenheit des Tons nicht mehr ganz so ausgeprägt ist.

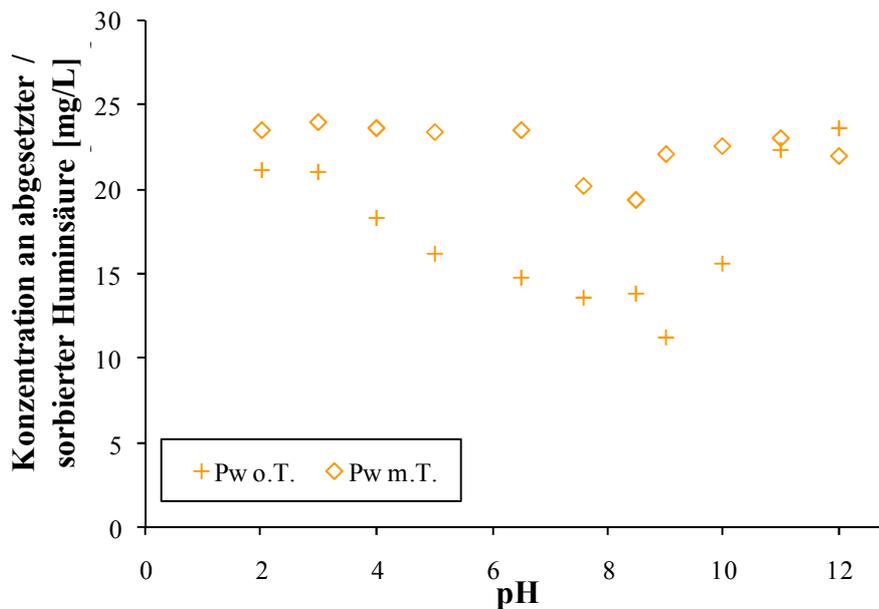


Abb. 62: Sorption und Ausfällung in An- bzw. Abwesenheit von OPA von 25 ppm Huminsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert in synthetischem Porenwasser (o.T. ohne Ton, m.T. mit Ton)

Durch die hohe Anzahl an Porenwasser-Kationen wird die Huminsäure bereits ohne Ton zu gewissen Teilen neutralisiert. Dies führt dazu, dass auch im neutralen und basischen Bereich über 50 % der Huminsäure ausfällt. Der erneute Anstieg der Ausfällung im alkalischen pH-Bereich kann jedoch nicht über die Porenwasser-Kationen allein erklärt werden. Diese verstärkte Koagulation wird über die Bildung von Misch-Salzen aus Huminsäure, Carbonat, Hydroxid und Metall-Ionen beschrieben [Die94]. Das Verhältnis zwischen Carbonat und Hydrogencarbonat in salzhaltiger Lösung wird im Vergleich zum

Süßwasser ab pH 8 deutlich zum Carbonat hin verschoben (Abb. 63). In Verbindung mit den Porenwasser-Kationen führt dieser Effekt zur Salzbildung. Die Huminsäure kann durch Wechselwirkung mit diesen Salzen als Metall-Humat-Carbonat-Spezies ausfallen. Die Existenz dieser Verbindungen wird in der Literatur jedoch noch diskutiert und konnte bisher nicht belegt werden [Die94, Pou07].

Die Verläufe der Sorptions- bzw. Ausfällungs-Kurven in Abb. 62 zeigen einen vergleichbaren Verlauf. Mit Ton kann im Bereich zwischen pH 6 und 9 ebenfalls eine Abnahme der Sorption / Ausfällung beobachtet werden. Diese kommt daher zustande, dass die Huminsäure bereits zu geringen Teilen protoniert und der Einfluss des Carbonats noch kaum vorhanden ist. Im Allgemeinen werden in der Gegenwart von Opalinuston jedoch deutlich geringere Konzentrationen an Huminsäure in Lösung nachgewiesen. Aus der Differenz der beiden Kurven kann die Sorptionskapazität des Opalinuston gegenüber der Huminsäure bestimmt werden. Dazu wurde von jedem pH (zwischen pH 4 und pH 10) die Differenz zwischen den Ergebnissen in Ab- bzw. Anwesenheit von Ton ermittelt. Aus diesen Werten kann ein Mittelwert der Sorptionskapazität von $2,2 \pm 0,6$ g / kg bestimmt werden, welche gut mit Untersuchungen aus dem Projekt-Verbund übereinstimmen [Lip07].

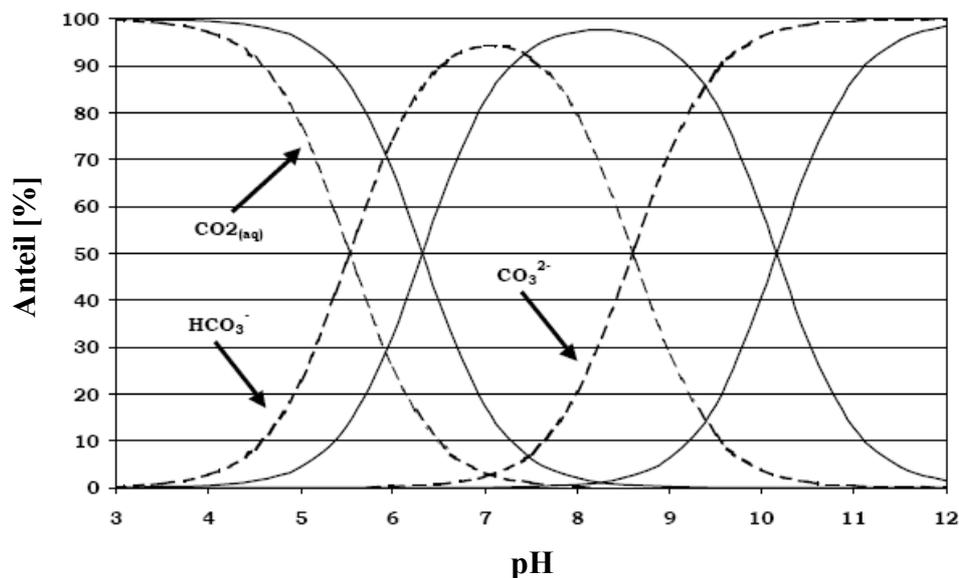


Abb. 63: Verhältnis von Carbonat zu Hydrogencarbonat in Abhängigkeit des pH-Wertes in Süß- (durchgezogene Linie) und Salzwasser (gestrichelte Linie)

Um diese Ergebnisse in Porenwasser zu belegen wurden weitere Versuchsreihen mit 100 ppm [Tho08] und 10 ppm Huminsäure durchgeführt. Mit allen drei Konzentrationen konnte ein identischer Kurven-Verlauf beobachtet werden. Die Sorptionskapazität des Tons bei 10 ppm Huminsäure lag bei etwa 1,8 g / kg, während bei 100 ppm etwas mehr sorbiert werden konnte [2,8 g / kg].

4. 2. 3 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE IM HINBLICK AUF DIE EINFLUSSNAHME DER HA AUF DIE METALLMIGRATION UND DIE ENDLAGERSICHERHEIT

Die Huminsäure, als eine organische Verbindung mit einer Molekülgröße von mehreren tausend Dalton, kann die Migration von Metallen im Wirtsgestein Ton positiv beeinflussen. Wie in Abb. 60 gezeigt, liegt die Huminsäure im Wässrigen über einen weiten pH-Bereich in ihrer deprotonierten Form und somit gelöst vor. Die Anwesenheit von Kationen kann zu einer Neutralisierung und anschließender Ausfällung der Huminsäure führen. In Gegenwart des Porenwassers kann somit die Bildung von negativ geladenen Humaten so gut wie ausgeschlossen werden. Es wird erwartet, dass die Huminsäure zwar die umweltschädigenden, radioaktiven Metalle komplexiert, eine Mobilisierung auf Grund der Bildung negativer Humate bleibt jedoch aus. Die Anwesenheit von Huminsäure kann somit durchaus als positiver Effekt bewertet werden. Der genaue Einfluss der Huminsäure auf die Sorption von Lanthanoiden und Uranyl am Opalinuston wird in den folgenden Kapiteln noch genauer untersucht.

Obwohl im Opalinuston Organik-Konzentrationen von ungefähr 1 % zu erwarten sind können im natürlichen Porenwasser des Opalinuston kaum organische Verbindungen nachgewiesen werden [Gla01, NAG02a]. Eine Mobilisierung der im Ton gebundenen Huminsäure durch das neutrale Porenwasser kann auf Grund der Kationen-Konzentration kaum erwartet werden. Erst das Eintreten von Wässern, welche sich außerhalb des Ton-Gleichgewichts befinden, kann zu einer Mobilisierung der Huminsäure führen. Dieser Havarie-Fall muss gesondert betrachtet werden.

4. 3. SORPTIONSUNTERSUCHUNGEN VON LANTHANOIDEN UND URAN AN OPALINUSTON (BINÄRES SYSTEM LN-OPA)

Die folgenden Sorptionsuntersuchungen bieten die Möglichkeit die Metallmigration in der Geomatrix (Opalinuston) besser zu verstehen und Schlüsselergebnisse zu erzielen. Wie bereits in Kapitel 2. 9 beschrieben, können Lanthanoide an Tonmineralien in wässrigen Suspension sorbieren. Die Sorption wird vor allem durch geochemische Parameter wie dem pH-Wert, das Vorhandensein von Konkurrenzionen und der Lanthanoid- / Uran-Konzentration beeinflusst (Abb. 64).



Abb. 64: Binäres System aus Metall-Ionen und Ton, Einfluss von pH-Wert und Konkurrenzkationen auf Sorption und Desorption

Der Einfluss von Konkurrenz-Ionen wird durch die Verwendung von synthetischem Porenwasser im Vergleich zu 10 mM Natriumperchlorat-Lösung deutlich gemacht. Auf Grund der höheren Realitätsnähe, kann hierbei auf den Zusatz von frei gewählten Konzentrationen an Konkurrenz-Ionen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} verzichtet werden, wie sie im Vorgängerprojekt [Now07] eingesetzt wurden.

Der freie Gehalt an untersuchtem Metall kann nach der Sorption über ICP-MS bestimmt werden. Daraus kann auf den sorbierten Metall-Gehalt geschlossen werden. Die Sorptionen bei steigender Konzentration an Lanthanoid bzw. Uran wurden über die unterschiedlichen Sorptionsmodelle, welche bereits in Kapitel 2. 10. beschrieben wurden, ausgewertet. Aus ihnen kann die maximale Beladung des Opalinustons abgelesen werden. Neben dem pH-Wert spielt vor allem der Carbonat-Gehalt in Lösung eine große Rolle bei der Sorption von Metallen. Carbonat kann aus der Atmosphäre aber auch aus dem Opalinuston selbst, durch Auflösung von Calcit in Lösung gelangen und die Sorption direkt beeinflussen. Dabei werden die Unterschiede zwischen den Lanthanoiden und Uran hervorgehoben. Im

Vergleich mit Kaolinit wird dargelegt, wie übertragbar die experimentellen Untersuchungen auf andere Tonarten sind.

4.3.1 SORPTIONSISOTHERMEN MIT LANTHANOIDEN

An Hand der unterschiedlichen Sorptionsmodelle können die Sorptionsprozesse genauer analysiert werden, was für die Charakterisierung von Tongesteinen als Wirtsgestein für zukünftige Endlagerstätten von enormer Wichtigkeit ist. Man erhält so einen schnellen Überblick über das Sorptionsverhalten der untersuchten Metalle am jeweiligen Gestein. Mit Hilfe der Modelle kann die maximale Belegung des Opalinuston und daraus folgend die Kationenaustauschkapazität (CEC) bestimmt werden. Zudem kann aus den Isothermen auf starke und schwache Bindungsstellen am Opalinuston geschlossen werden. Bei niedrigen Metall-Konzentrationen spielen vor allem Kationenaustausch-Reaktionen eine Rolle, während bei höheren Konzentrationen die Wechselwirkungen an der Mineral-Oberfläche eine wichtige Rolle spielen. Diese unterschiedlichen Mechanismen werden noch von Ionenstärke, pH-Wert und Temperaturen stark beeinflusst. Für das Konzept der Endlagerung in Opalinuston als Wirtsgestein sind diese Aussagen essentiell, da Metallkonzentrationen oberhalb der Sorptionsgrenze keine Rückhaltung erfahren, sondern weitestgehend ungehindert durch das Wirtsgestein diffundieren können.

Um die Ergebnisse mit den Untersuchungen in Kaolinit vergleichbar zu halten, wurde zunächst in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung und bei pH 5 gearbeitet. Die Lanthanoide Europium, Gadolinium und Terbium wurden als Mischstandard eingesetzt. Die Gesamtkonzentrationen wurden dabei von 10 ppb bis 500 ppm variiert. Für Europium entsprach das einem Konzentrationsbereich von $6,58 \cdot 10^{-5}$ mmol / L bis 3,29 mmol / L, für Gadolinium $6,36 \cdot 10^{-5}$ mol / L bis 3,18 mmol / L und für Terbium $6,29 \cdot 10^{-5}$ mol / L bis 3,15 mmol / L. Vorversuche zeigten, dass die im Vorgängerprojekt verwendeten Konzentrationen an Ln mit Opalinuston zu keinem Sorptionsmaximum führten, sondern zu einer zunehmenden Sorption (Abb. 65).

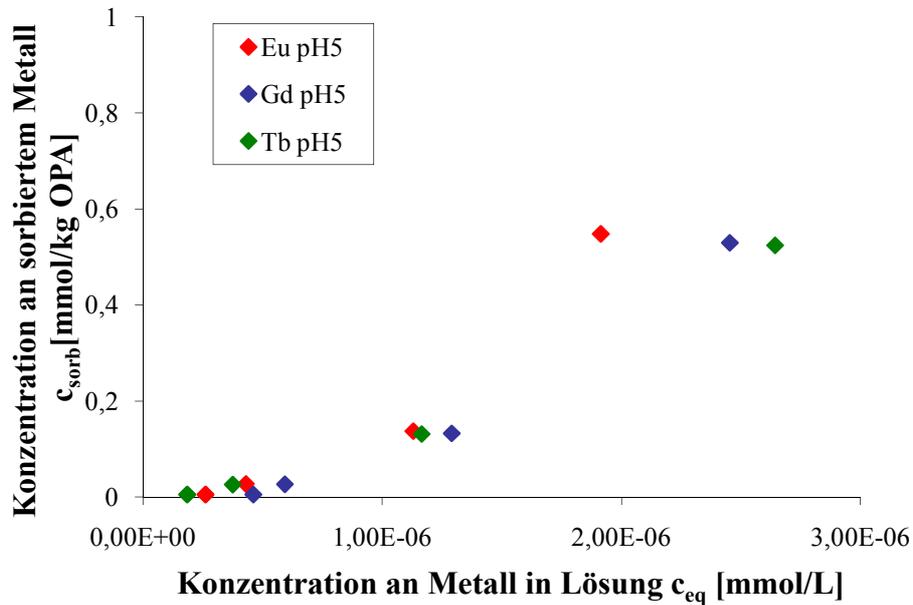


Abb. 65: Verlauf der linearen Sorptionsisotherme bei niedrigen Lanthanoid-Konzentrationen

4. 3. 1. 1 LINEARE SORPTIONSISOTHERMEN

Das lineare Sorptionsmodell ist wohl das einfachste der angewendeten Modelle. Durch Abweichungen von der Linearität können Rückschlüsse auf Sorptionsgrenzen, sowie auf die Kationenaustauschkapazität gezogen werden.

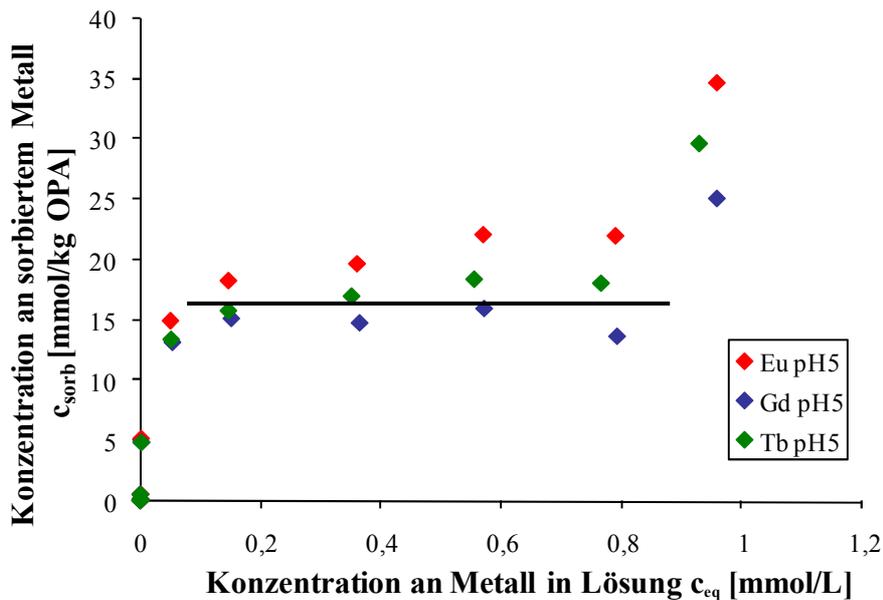


Abb. 66: Sorptionsisotherme nach dem linearen Modell von Eu, Gd und Tb an Opalinuston in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung bei pH 5

In Abb. 66 wurde die Konzentration der am Opalinuston sorbierten Metall-Ionen gegen die Metall-Ionen-Konzentration in Lösung aufgetragen. Dabei wurden die Parameter Ionenstärke (10 mM Natriumperchlorat-Lösung) und pH-Wert (pH 5) konstant gehalten. Aus der vorhandenen Graphik ist es möglich ein erstes Sorptionsmaximum abzulesen. Die Kationenaustauschkapazität (CEC) kann daraus berechnet werden. Sie ist ein Maß für die austauschbaren Kationen und damit die Anzahl der negativen Bindungsplätze an der Tonoberfläche (siehe auch Kapitel 2. 4. 3). In diesem Fall ist sie spezifische für die drei eingesetzten Metalle und liegt für die gesamten Lanthanoide bei etwa 15,9 meq / 100 g. Sie setzt sich dabei aus den Werten für Europium (20 mmol / kg bzw. 6,0 meq / 100 g), Gadolinium (15 mmol / kg bzw. 4,5 meq / 100 g) und Terbium (18 mmol / kg bzw. 5,4 meq / 100 g) zusammen. Vom Forschungszentrum in Karlsruhe wurde die Kationenaustauschkapazität mit einem Wert von 9 ± 2 meq / 100 g angegeben. Die Bestimmung erfolgte dabei durch Kationen-Austausch mit dem blauen Cu(II)-Triethylentetramin-Komplex [Mei99]. Im Vergleich mit dem aus Abb. 66 abgelesenen Lanthanoid-spezifischen Wert liegt dieser weit darunter. Die von Nowotka [Now04] verwendete Methode mit hohem Überschuss an NH_4Cl führte bei Vorversuchen zu einem Wert von $8,4 \pm 1,3$ meq / 100 g, welcher ebenfalls deutlich unter dem graphisch bestimmten Wert für die Lanthanoide liegt. Da die Austauschkapazität kein allgemein vergleichbarer Wert ist, sondern sich spezifisch auf die im System eingesetzten Kationen und Parameter bezieht, ist für Vergleichbarkeit der Kationenaustauschkapazität die Verwendung ein und derselben Methode notwendig. Bereits Meier *et al.* [Mei99] wiesen auf diese Problematik hin. Für die oben genannten CEC wurden unterschiedliche Methoden angewandt, dementsprechend sind sie nicht direkt miteinander zu vergleichen. Die Unterschiede zwischen der Sorption von dreiwertigen Lanthanoiden und den Austauschversuchen mit NH_4^+ sind vor allem über die unterschiedlichen Ionenradien ($\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{NH}_4^+$) zu erklären. Da das Eu^{3+} -Ion deutlich kleiner ist (98 pm) als das NH_4^+ -Ion (vergleichbar mit K^+ 133 pm), erhalten wir bei der Sorption von Europium eine Ballung von positiver Ladung auf kleinerer Fläche. Durch die höhere Ladung der dreifach positiv geladenen Lanthanoid-Ionen stoßen sich die verschiedenen Lanthanoide untereinander stärker ab, als die nur einfach positiv geladenen Ammonium-Ionen. Es wäre also zu erwarten gewesen, dass die Austauschkapazität für Lanthanoide unterhalb der für NH_4^+ liegen sollte. Auf Grund ihrer Größe können aber die kleineren Lanthanoid-Kationen auch an Bindungsplätzen sorbieren,

welche für die NH_4^+ -Ionen nicht zugänglich sind. Somit ist die erhöhte CEC gar nicht so verwunderlich.

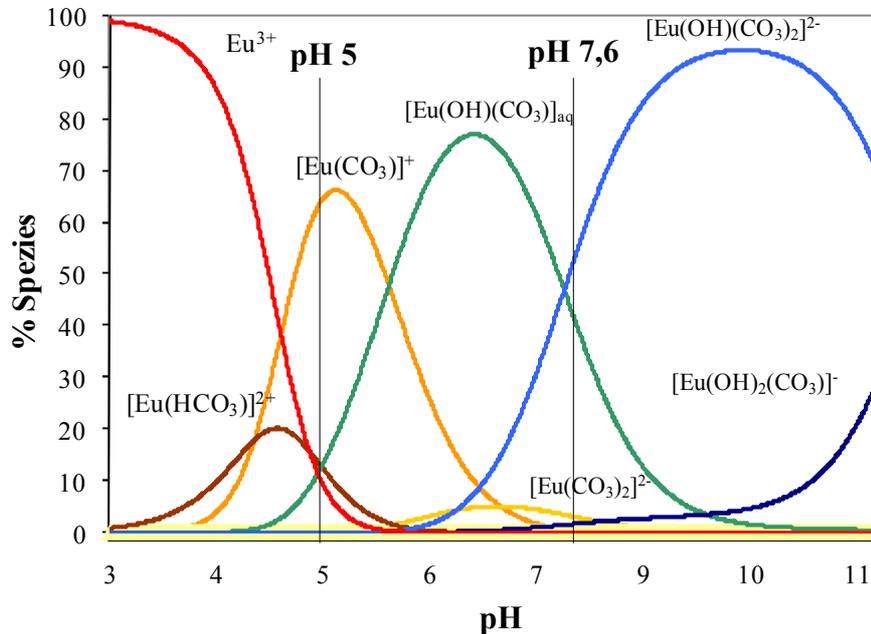


Abb. 67: pH-Speziation von Eu-Ionen in MilliQ Wasser unter atmosphärischen Bedingungen ($p\text{CO}_2 = 10^{-3,5} \text{ atm}$)

Der plötzliche Anstieg in der Sorptionskurve (Abb. 66), wird auf eine Ausfällung durch Carbonat und Hydroxid zurückgeführt. In Abb. 67 ist eine Speziation von Eu-Ionen in MilliQ-Wasser bei pH-Werten von 3 bis 11 zu sehen. Bei dem gewählten pH von 5 liegen mehr als 50 % des eingesetzten Europiums als Carbonate vor, welche bei ausreichend hohen Konzentrationen auch ausgefällt werden können, wie in Abb. 66 deutlich zu sehen ist. Bei höheren Lanthanoid-Konzentrationen (ab $c_{\text{tot}} = 0,32 \text{ mmol / L}$ bzw. $c_{\text{eq}} = 0,05 \text{ mmol / L}$) kristallisieren sich zwischen den unterschiedlichen Metall-Ionen deutliche Unterschiede heraus. Diese werden aber hauptsächlich auf Grund der gewählten Auftragung so stark hervorgehoben. Eine Erklärung über die Ionenradien der drei verschiedenen Lanthanoide ist leider nicht möglich.

4. 3. 1. 2 SORPTIONSISOTHERMEN NACH FREUNDLICH

Nach dem oben gewählten linearen Sorptionsmodell ist es auf Grund der weit gefächerten Metall-Konzentrationen nicht möglich, geringere Konzentrationen genauer zu untersuchen. Mit Hilfe der Freundlich-Auftragung können niedrige Metallkonzentrationen jedoch gut neben hohen Metallkonzentrationen dargestellt werden.

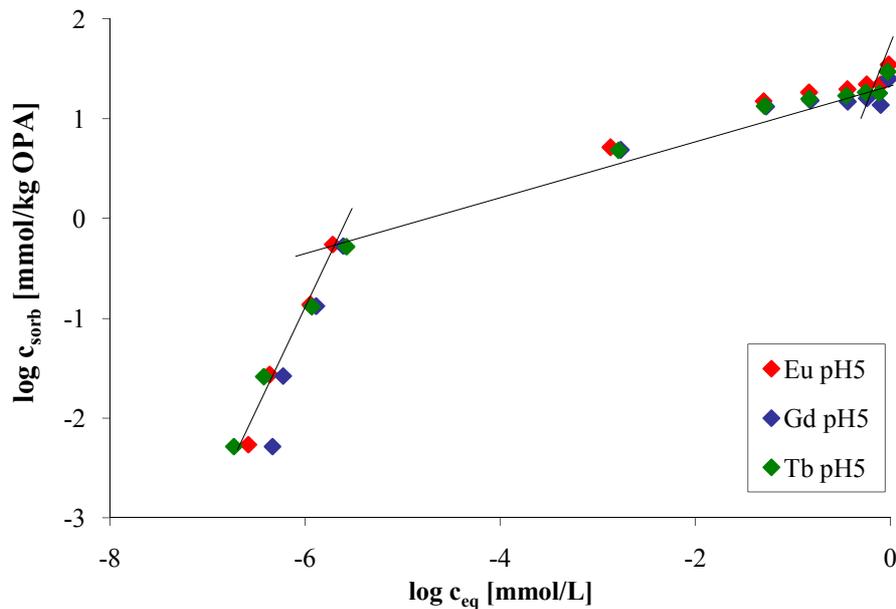


Abb. 68: Freundlich Sorptionsisotherme von Eu, Gd und Tb an Opalinuston in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung bei pH 5

Aus Abb. 68 wird ersichtlich, dass die Sorption am Opalinuston zu großen Teilen nach dem Freundlich Modell abläuft. Im Bereich niedriger Lanthanoid-Konzentrationen (c_{tot} von $6,4 \cdot 10^{-5}$ bis $6,4 \cdot 10^{-3}$ mmol / L bzw. $\log c_{\text{eq}}$ von -7 bis -5,5 mmol / L) ist ein linearer Verlauf zu erkennen, welcher bei höheren Konzentrationen (c_{tot} von $6,4 \cdot 10^{-3}$ bis 2,6 mmol / L bzw. $\log c_{\text{eq}}$ von -5,5 bis -0,1 mmol / L) in eine weitere lineare Abhängigkeit übergeht. Erst bei eingesetzten Lanthanoid-Konzentrationen größer 2,6 mmol / L ($\log c_{\text{eq}} = -0,1$ mmol / L) weicht die Sorption von dieser Linearität ab, da es zu einer Art Sättigungsphänomen kommt. Nach Bradbury *et al.* [Bae02] wird die Sorption im Bereich niedriger Konzentrationen durch starke Bindungsstellen dominiert, womit die erste lineare Steigung erklärt werden kann. Erst wenn diese belegt sind, in diesem Fall bei ungefähr 1 ppm ($6,4 \cdot 10^{-5}$ mmol / L), wird die Sorption an schwächeren Bindungsstellen weitergeführt. Bei höheren Metall-Konzentrationen fallen die starken Bindungsstellen nicht mehr ins Gewicht, weshalb die Sorption an schwachen Bindungsstellen dominierend ist. Auf Grund der starken Abstoßung zwischen den Metall-Kationen können die schwachen Bindungsstellen auch deutlich schlechter Kationen sorbieren. Dieser Bereich kann durch den zweiten, deutlich flacheren linearen Verlauf beschrieben werden. Da in dieser Arbeit nicht unter Schutzatmosphäre gearbeitet wurde, spielt auch der Einfluss von

Carbonat eine sehr wichtige Rolle, wohl aber hier erst bei Lanthanoid-Konzentrationen von 400 ppm ($c_{\text{tot}} = 2,6 \text{ mmol / L}$ bzw. $\log c_{\text{eq}} = -0,1 \text{ mmol / L}$).

4. 3. 1. 3 LANGMUIR'SCHE SORPTIONSISOTHERMEN

Das Langmuir'sche Sorptionsmodell dient dazu, Sorptionen mit Sättigungsphänomenen zu beschreiben. Verläuft die Isotherme in Form einer Geraden tritt eine Sättigung auf. Aus der Steigung kann die maximale Belegung des Tones berechnet werden. In Abb. 69 ist der Sorptionsverlauf bei konstanter Ionenstärke (10 mM Natriumperchlorat-Lösung) und konstantem pH-Wert (pH 5) nach dem Langmuir'schen Sorptionsmodell aufgetragen.

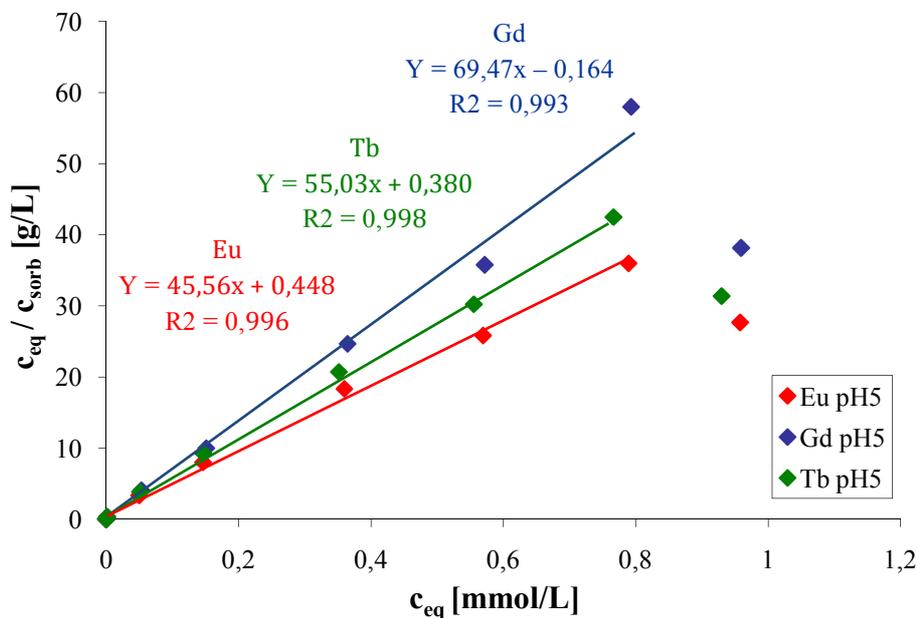


Abb. 69: Langmuir Sorptionsisotherme von Eu, Gd und Tb an Opalinuston in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung bei pH 5 mit Geraden-Gleichungen im linearen Verlauf

Der Verlauf bleibt bis zu einer Konzentration von 400 ppm ($c_{\text{tot}} = 2,6 \text{ mmol / L}$ bzw. $c_{\text{eq}} = 0,8 \text{ mmol / L}$) Gesamt-Lanthanoid-Konzentration linear. Danach ist eine deutliche Abweichung vom erwarteten Verlauf zu erkennen. Durch Umstellen der Ausgangsgleichung (siehe Gl. 2. 10 - 4) kann die lineare Form der Langmuir Isotherme (siehe Gl. 2. 10 - 5) erhalten werden.

Während $c_{\text{eq}} / c_{\text{sorb}}$ als Y-Wert gegen c_{eq} , als X-Wert aufgetragen wird, ist $1 / q_{\text{max}}$ die Steigung m . Aus den drei angegebenen Geraden-Gleichungen und den angegebenen Steigungen kann dann die maximale Belegung q_{max} berechnet werden.

Durch umstellen von Gl. 2. 10 - 5 erhalten wir die maximale Belegung für alle drei Lanthanoide mit 54 mmol / kg Opalinuston, woraus sich wieder die Austauschkapazität für Lanthanoide zu 16,3 meq / kg berechnen lässt. Erst wenn diese Belegung erreicht ist führt der Carbonateinfluss zu einem stufenförmigen Anstieg der Sorption, oder in diesem Fall besser Ausfällung genannt. Allgemein lässt sich sagen, dass bei sehr niedrigen Lanthanoid-Konzentrationen das Freundlich Modell am treffendsten ist, während bei höheren Konzentrationen das Langmuir´sche Sorptionsmodell den Verlauf der Lanthanoid-Sorption recht gut beschreibt. Jedoch musste bei einer Konzentration oberhalb 400 ppm ($c_{\text{tot}} = 2,6 \text{ mmol / L}$ bzw. $c_{\text{eq}} = 0,8 \text{ mmol / L}$) eine Abweichung vom Langmuir-Modell festgestellt werden. Der Einfluss des Carbonats lässt sich bei pH 5 noch nicht vernachlässigen und muss daher in die Interpretation der Ergebnisse mit einbezogen werden. Der Carbonat-Einfluss auf die Sorption von Lanthanoiden an OPA wird in Kapitel 4. 3. 6 genauer untersucht.

4. 3. 1. 4 VERGLEICHE MIT KAOLINIT

Um die Unterschiede zwischen dem Einzel-Mineral Kaolinit und dem Realton Opalinuston besser herausheben zu können, wird hier das Sorptionsverhalten des Kaolinites im Vergleich zum Opalinuston reflektiert.

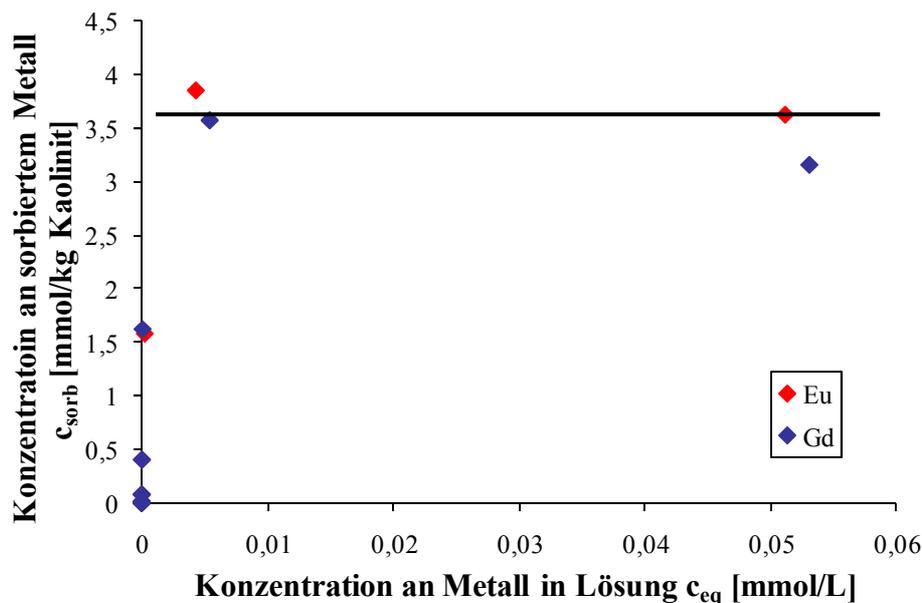


Abb. 70: Lineare Sorptionsisotherme von Eu und Gd an Kaolinit in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung bei pH 5

Die Sorptionsuntersuchungen an Kaolinit wurden von Nowotka [Now07] alle bei pH 5 und in 10 mM NaClO₄-Lösung durchgeführt. Er wählte die Lanthanoid-Konzentrationen wesentlich niedriger, da bereits bei 10 ppm Gesamtkonzentration an eingesetztem Lanthanoid ein Sorptionsmaximum beobachtet werden konnte (Abb. 70). Aus dem Sorptionsmaximum der beiden Lanthanoide Eu und Gd welches bei 7,3 mmol / kg liegt, wurde die Kationenaustauschkapazität für beide Lanthanoide (CEC) mit 1,88 meq / 100 g berechnet werden. Dieser Wert liegt mit fast Faktor 10 deutlich unter dem Wert für Opalinuston (16,3 meq / 100 g). Er korreliert aber gut mit dem Verhältnis der spezifischen Oberflächen von Kaolinit und Opalinuston. Bestimmungen der Kationenaustauschkapazität mit NH₄Cl liegen mit 1,24 meq / 100 g unter der aus Abb. 70 ermittelten CEC, aber auch hier sind Abweichungen auf Grund unterschiedlicher Methoden zu erwarten gewesen. Da die Struktur des Kaolinit deutlich einfacher ist als die des Opalinustons sind Bindungsplätze, welche von den Lanthanoiden leichter zu erreichen sind, als von den NH₄⁺-Ionen eher unwahrscheinlich. Der Unterschied in den Austauschkapazitäten beruht also vor allem auf der unterschiedlichen Abstoßung zwischen den dreifach und einfach positiv geladenen Kationen.

Die Ergebnisse mit Opalinuston liefern ein deutlich höheres Sorptionsmaximum sowie eine um den Faktor 10 höhere Kationen-Austauschkapazität. Diese Differenzen sind nicht nur mit einer erhöhten spezifischen Oberfläche zu erklären. Das Herauslösen von diversen Kationen und Anionen aus dem Opalinuston sowie eine gewisse Tonauflösung durch Zugabe höherer Mengen Säure, können zu einer zusätzlichen Ausfällung der Lanthanoide führen, welche in Konkurrenz zu dem Sorptionsprozess steht.

4. 3. 2 EINFLUSS DES IM PORENWASSERS DES OPALINUSTONS NATÜRLICH VORKOMMENDEN pH-WERTES (pH 7,6) AUF DIE SORPTION

Die oben erhaltenen Ergebnisse wurden bei einem pH-Wert von 5 gewonnen. Der natürliche pH-Wert im Opalinuston-System liegt jedoch zwischen pH 7,4 und 7,6. In diesem leicht basischen Bereich liegen z.T. völlig andere Reaktionen und Prozesse zu Grunde als im Säuren. Die vorher gewählten Parameter wie 10 mM NaClO₄-Lösung und Ln-Konzentrationen von 10 ppb bis 500 ppm wurden beibehalten.

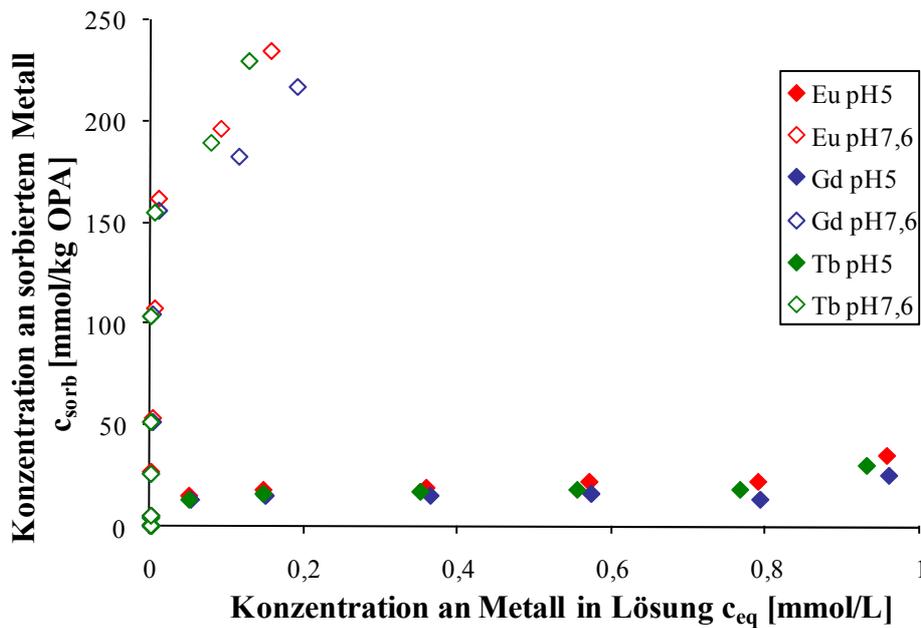


Abb. 71: Vergleich der linearen Sorptionsisothermen von Eu, Gd und Tb an Opalinuston bei konstanter Ionenstärke (10 mM Natriumperchlorat-Lösung) und zwei verschiedenen pH-Werten (pH 5 und 7,6)

In Abb. 71 sind die Ergebnisse bei konstanter Ionenstärke (10 mM Natriumperchlorat-Lösung) aber bei zwei unterschiedlichen pH-Werten (pH 5 und pH 7,6) aufgetragen. An Hand der Grafik ist deutlich zu ersehen, dass bei pH 7,6 im Bereich hoher Lanthanoid-Konzentrationen wesentlich mehr Lanthanoide, ungefähr das 10fache, aus der Lösung entfernt werden. Im neutralen und basischen pH können die vorhandenen Lanthanoide nicht nur mit dem Opalinuston wechselwirken, sondern zusätzlich noch mit den vorhandenen Carbonat- und Hydroxid-Ionen. So kommt es zu einer Ausfällung von großen Metallmengen als Carbonate und Hydroxide, welche durch den Zentrifugationsschritt mit abgetrennt werden. Das Speziationsdiagramm von Europium in Wechselwirkung mit Carbonat und Hydroxid in Abb. 67 unterstreicht diese Aussage. Hier ist deutlich zu sehen, dass bei pH 5 das Europium teilweise als Eu^{3+} und der Rest als kationische Spezies vorliegt, während zwischen pH 7 bis pH 8 hauptsächlich anionische Carbonat-Hydroxid-Mischverbindungen vorliegen. Diese ionischen Hydroxo-Carbonato-Spezies könnten durch Europium-Überschuss oder durch herausgelöstes Aluminium ausgefällt und abzentrifugiert werden. Da die Versuche im aeroben durchgeführt wurden, kann das CO_2 aus der Luft diese Experimente stark beeinträchtigen. Weiterführende Untersuchungen bezüglich des Kohlendioxid-Einflusses aus der Luft werden im Kapitel 4. 3. 6 diskutiert.

4.3.3 EINFLUSS VON SYNTHETISCHEM PORENWASSER AUF DIE SORPTION

Die Verwendung der 10 mM Natriumperchlorat-Lösung als wässriges Medium diente hauptsächlich der besseren Vergleichbarkeit mit den gewonnenen Ergebnissen aus dem Vorgängerprojekt mit Kaolinit als Modellmineral. Zur Simulation der natürlichen Umgebung und der natürlichen Einflüsse im Opalinuston wurde synthetisches Porenwasser als wässriges Medium eingeführt. Dabei ist mit einer Verdrängung der Lanthanoide von Sorptionsstellen am OPA durch die im Porenwasser vorhandenen Erdalkalimetalle zu rechnen. Im Vergleich zum Vorgängerprojekt kann hierbei auf eine Zugabe von Erdalkalimetallen wie Magnesium oder Calcium verzichtet werden, um Konkurrenzeinflüsse von anderen Metall-Ionen zu untersuchen. Die Versuche wurden ähnlich wie bei der Verwendung von 10 mM Natriumperchlorat-Lösung zwischen pH 5 und pH 7,6 variiert. Die Lanthanoid-Konzentration wurde in den Versuchen von 10 ppb bis 500 ppm ($6,4 \cdot 10^{-5}$ bis $3,2 \text{ mmol / L}$) erhöht.

In Abb. 72 werden die linearen Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen Ionenstärken (0,01 M NaClO_4 bzw. 0,42 M Porenwasser) und einem pH-Wert von 5 dargestellt.

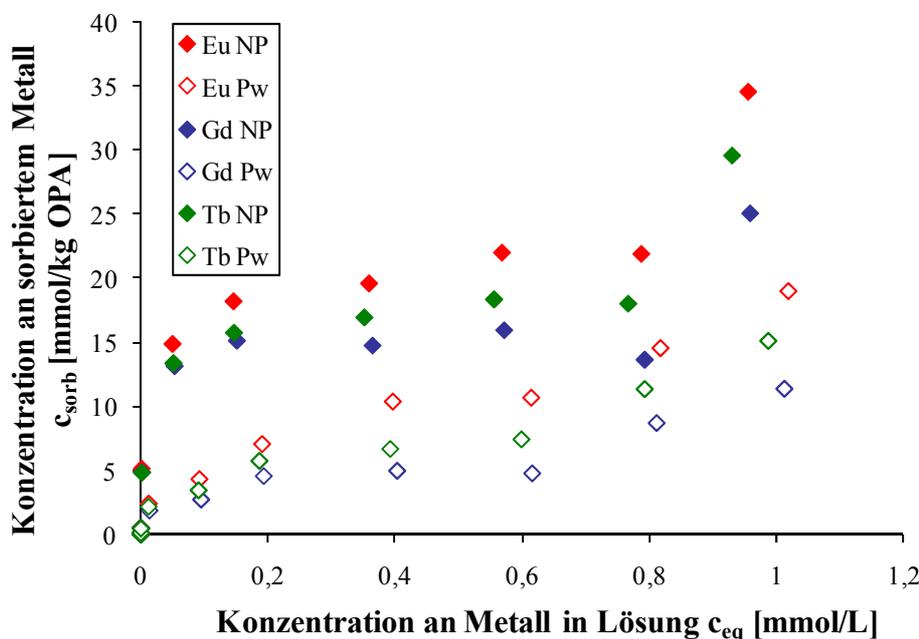


Abb. 72: Vergleich der linearen Sorptionsisothermen von Eu, Gd und Tb an Opalinuston bei pH 5 und unterschiedlichen Ionenstärken (NP: 10 mM NaClO_4 ; Pw: synthetisches Porenwasser)

Aus dieser Graphik wird ersichtlich, dass die Form der Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen Ionenstärken ähnlich ist. Bei den Ergebnissen in synthetischem

Porenwasser kommt es jedoch auf Grund der vorhandenen Konkurrenzaktionen im Porenwasser (Salzkonzentration $>7 \text{ g/L}$) zu einer verminderten Sorption der Lanthanoide am Opalinuston ($\sim 7 \text{ mmol/kg}$). Die Sorption liegt näherungsweise bei 50 % der maximalen Sorption, welche in Natriumperchlorat-Lösung erreicht wurde ($\sim 15 \text{ mmol/kg}$). Die Kationenaustauschkapazität für die Lanthanoide am Opalinuston wird unter diesen Bedingungen zu $6,8 \text{ meq/100 g}$ bestimmt. Zudem sind bereits bei niedrigeren Lanthanoid-Konzentrationen Ausfällungen zu erwarten. Neben Carbonaten und Hydroxiden befinden sich noch andere Anionen im Porenwasser, welche ebenfalls zu einer Ausfällung führen können. Bei einem pH-Wert von 7,6 sind dagegen etwas andere Beobachtungen (Abb. 73) zu machen.

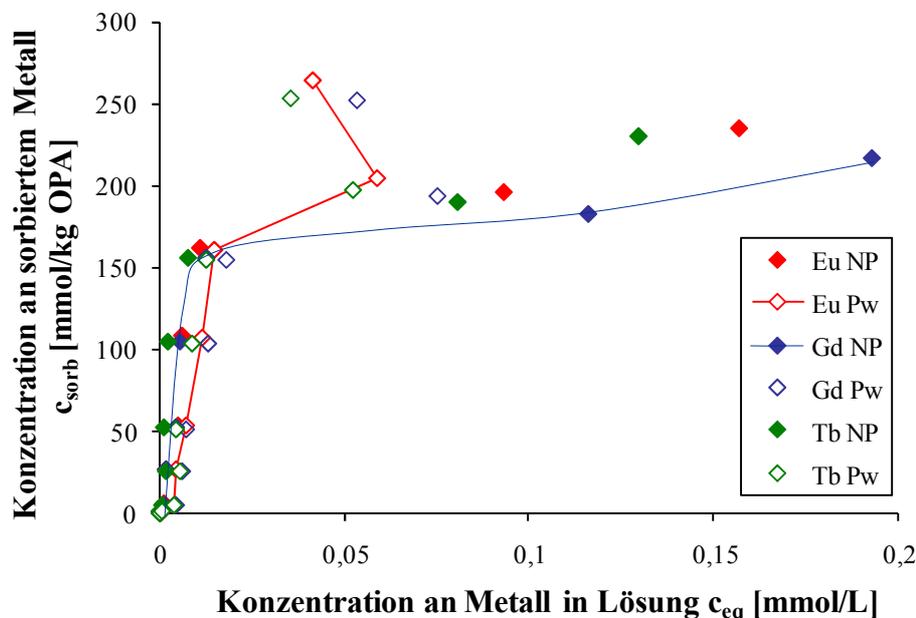


Abb. 73: Vergleich der linearen Sorptionsisothermen von Eu, Gd und Tb an Opalinuston bei pH 7,6 und unterschiedlichen Ionenstärken (10 mM NaClO₄ und synthetisches Porenwasser)

Während bei pH 5 im Bereich höherer Konzentrationen (ab $c_{tot} = 0,32 \text{ mmol/L}$ bzw. $c_{eq} = 0,1 \text{ mmol/L}$) fast 100 % der Lanthanoide in Lösung vorliegen, sind bei pH 7,6 deutlich höhere Sorptionen zu verzeichnen. Nur noch 10 - 20 % der eingesetzten Lanthanoide sind in Lösung nachzuweisen. Die Kurvenverläufe von Natriumperchlorat-Lösung und Porenwasser ähneln sich bei pH 7,6 bis zu einer eingesetzten Lanthanoid-Konzentration von $1,9 \text{ mmol/L}$ ($c_{eq} \approx 0,02 \text{ mmol/L}$). Im Bereich hoher Lanthanoid-Konzentrationen (zwischen $c_{eq} \approx 0,05$ und $0,2 \text{ mmol/L}$) sind dagegen deutliche Abweichungen zu erkennen. Die Sorption in Porenwasser erhöht sich schlagartig (*Verlauf*

der roten Linie), während in Natriumperchlorat-Lösung ein Sorptionsmaximum (*Verlauf der blauen Linie*) zu beobachten ist. Im Porenwasser sieht es so aus, als ob sich bis zu einer eingesetzten Konzentration von $2,6 \text{ mmol / L}$ ($c_{\text{eq}} \approx 0,06 \text{ mmol / L}$) die Sorptionsisotherme, ähnlich den Ergebnissen in NaClO_4 , einem Sorptionsmaximum annähern würde. Die Sorption nimmt jedoch bei der darüber liegenden Konzentration ($c_{\text{tot}} = 3,2 \text{ mmol / L}$ bzw. $c_{\text{eq}} \approx 0,05 \text{ mmol / L}$) so stark zu, dass weniger Lanthanoide frei in Lösung vorliegen als mit $2,6 \text{ mmol / L}$ eingesetztem Lanthanoid. Konnten vorher 10 % der Lanthanoide in Lösung nachgewiesen werden, reduziert sich die Wiederfindung auf etwa 5 %. Zum besseren Verständnis ist dieser Verlauf in Abb. 73 mit einer roten Linie markiert. Diese Unterschiede zwischen NaClO_4 und Porenwasser können damit zusammen hängen, dass im synthetischen Porenwasser zusätzliche Anionen wie Sulfat oder Hydrogencarbonat vorhanden sind, welche neben dem Carbonat aus der Luft zu einer zusätzlichen Ausfällung führen können. Diese Ausfällung spielt auf Grund der hohen Carbonat-Konkurrenz erst bei einer eingesetzten Lanthanoid-Konzentration von $2,6 \text{ mmol / L}$ eine Rolle. In Natriumperchlorat fehlen diese Anionen, weshalb hier ein Maximum in der linearen Auftragung zu beobachten ist.

Eine andere Erklärung könnte die Bildung von oligonuklearen Komplexen in der wässrigen Lösung sein. Dabei würden in der Lösung vorhandene Anionen (Carbonat, in Pw auch Sulfat) die Kationen untereinander verbrücken [Fla02, Gel02] und in Lösung halten. Da im Porenwasser deutlich höhere Konzentrationen an Kationen vorhanden sind, können diese Konkurrenzreaktionen dazu führen, dass die Komplexe neutralisiert werden. Dadurch fallen sie aus, was bei der Sorption in Porenwasser zu der beobachteten erhöhten Sorption führen könnte.

4. 3. 4 PH-REIHEN

Der natürlich im Porenwasser des Opalinustons vorkommende pH von 7,6 wird durch die im Opalinuston vorkommenden Minerale stark gepuffert. Somit sind größere Abweichungen von diesem pH eher unwahrscheinlich, aber nicht völlig unmöglich. Auf Grund möglicher Zersetzungsprozesse der technischen Barrieren im Endlager (Metall, Beton, Glas) können pH Änderungen eintreten, die den Sorptionsprozess stark beeinflussen können. Um potentielle Gefahren wie z.B. die Protonenkonkurrenz im Säuren oder mögliche Einflüsse auf Grund von Carbonato- und Hydroxospezies besser einschätzen zu

können, wurde über einen weiten pH-Bereich (pH 2 bis pH 10) die Sorption von 900 ppb ($5,8 \cdot 10^{-3}$ mmol / L) Gesamt-Lanthanoid an Opalinuston (4 g / L) untersucht. Die Untersuchung der pH-Reihen wurde in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung sowie in synthetischem Porenwasser durchgeführt. Abb. 74 stellt die Ergebnisse dieser pH-Untersuchungen graphisch dar.

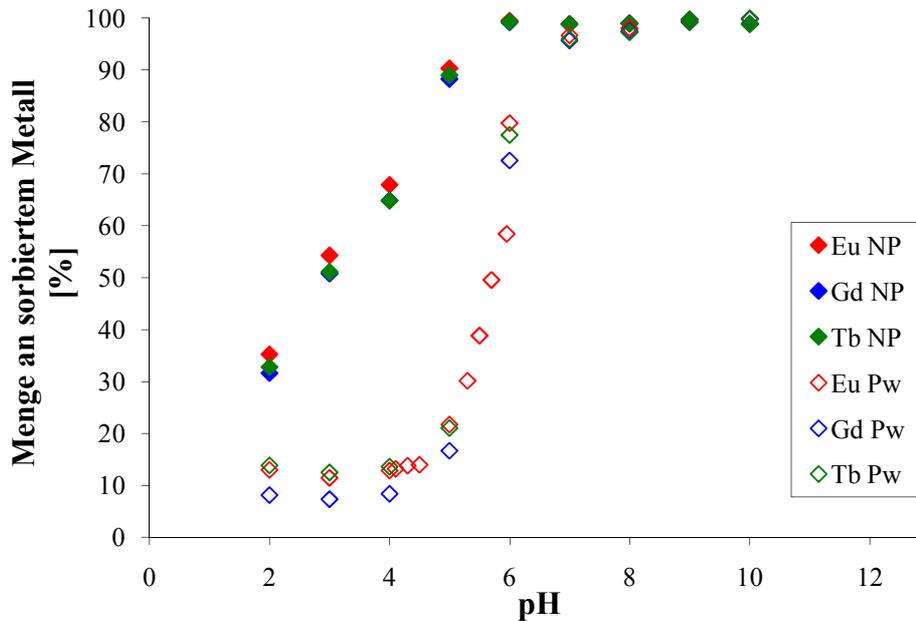


Abb. 74: Vergleich des Sorptionsverhaltens von Eu, Gd und Tb an Opalinuston in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung und synthetischem Porenwasser in Abhängigkeit des pH-Wertes

Wie zu sehen ist, sind im Bereich höherer pH-Werte ($\text{pH} \geq 8$) zwischen 10 mM Natriumperchlorat-Lösung und synthetischem Porenwasser keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Nahezu 100 % der Lanthanoide werden durch Zentrifugation aus der Lösung entfernt, dabei spielt zusätzlich zur Sorption am Ton auch die Ausfällungen mit Carbonat und Hydroxid eine wichtige Rolle. Bei niedrigerem pH wird der Unterschied zwischen den verschiedenen Medien immer deutlicher. Zwischen pH 4 und pH 7 zeigt die Ln-Sorption mit Porenwasser einen starken, spontanen Abfall. Im Bereich zwischen pH 5 und pH 6 ist eine pH-Kante zu erkennen, in deren Bereich minimale pH-Änderungen zu großem Einfluss auf die Sorption der Lanthanoide führen. Um dieses Phänomen deutlicher darzustellen, wurden in diesem speziellen pH-Bereich Untersuchungen in 0,2 pH-Schritten durchgeführt, welche am Europium in Porenwasser (Abb. 74) zu beobachten sind. Diese starke, plötzliche Abnahme wird durch den hohen Gehalt an Porenwasser-Kationen hervorgerufen. Diese Verhindern auf Grund des hohen Überschusses, dass die Lanthanoid-

Kationen am Opalinuston sorbieren. Verstärkt wird dieser Effekt noch durch den enormen Überschuss an Protonen.

Bei der pH-abhängigen Sorption mit Natriumperchlorat (Abb. 74) ist bei pH-Werten < 6 eine stetige, fast lineare Abnahme der Sorption zu beobachten. Ein Plateau wie mit Porenwasser wird nicht erreicht, zudem sind bei niedrigen pH-Werten noch größere Mengen an Metall am Ton sorbiert (Minimum 30 %). Da in 10 mM NaClO_4 nicht annähernd so viele Konkurrenzkationen enthalten sind wie in dem synthetischen Porenwasser, wird die Abnahme der Sorption hauptsächlich durch Protonenkonkurrenz verursacht. Teilweise können hier aber auch Auflösungsprozesse der Tonmineralien eine Rolle spielen. Bei Einstellung niedriger pH-Werte müssen große Mengen Säure zugefügt werden, um der Pufferwirkung des Tons entgegen zu wirken. Dabei könnten sich im Opalinuston Calcit und Pyrit auflösen und wobei zusätzliche Konkurrenzkationen freigesetzt werden, z.B. Ca^{2+} und Fe^{3+} , welche eine verminderte Sorptionsfähigkeit nach sich ziehen.

4.3.4.1 VERGLEICHE MIT KAOLINIT

Im Vergleich zu den Ergebnissen mit Kaolinit bestätigt sich die Vermutung, dass zusätzliche Konkurrenzkationen durch Tonauflösung frei gesetzt werden. In Abb. 79 sind die pH-abhängigen Sorptionen von Opalinuston und Kaolinit in 10 mM NaClO_4 und Porenwasser (nur OPA) dargestellt. Bei den Untersuchungen mit Kaolinit wurden von Nowotka 1000 ppb ($6,4 \cdot 10^{-3}$ mmol/L) Lanthanoid eingesetzt, jeweils 500 ppb an Europium und Gadolinium. Mit Opalinuston wurden jeweils 300 ppb ($1,9 \cdot 10^{-3}$ mmol/L) an Europium, Gadolinium und Terbium, insgesamt also 900 ppb, eingesetzt.

Vergleicht man die Kationenaustauschkapazitäten von Opalinuston mit denen des Kaolinit, müsste Kaolinit eine deutlich niedrigere Sorptionsfähigkeit aufweisen als Opalinuston. Bei der pH-abhängigen Sorption (Abb. 75) in NaClO_4 wird aber in pH-Bereichen < 6 mit Kaolinit eine höhere Sorption beobachtet. Würde nur der Einfluss der Protonenkonkurrenz eine Rolle spielen, dürften keine so stark ausgeprägten Unterschiede auftauchen. Auf beide Sorptionen würde derselbe Gehalt an Protonen wirken. Als Erklärung kommen nur die Auflösung des Opalinustons und die damit verbundene Freisetzung von Konkurrenzkationen in Frage.

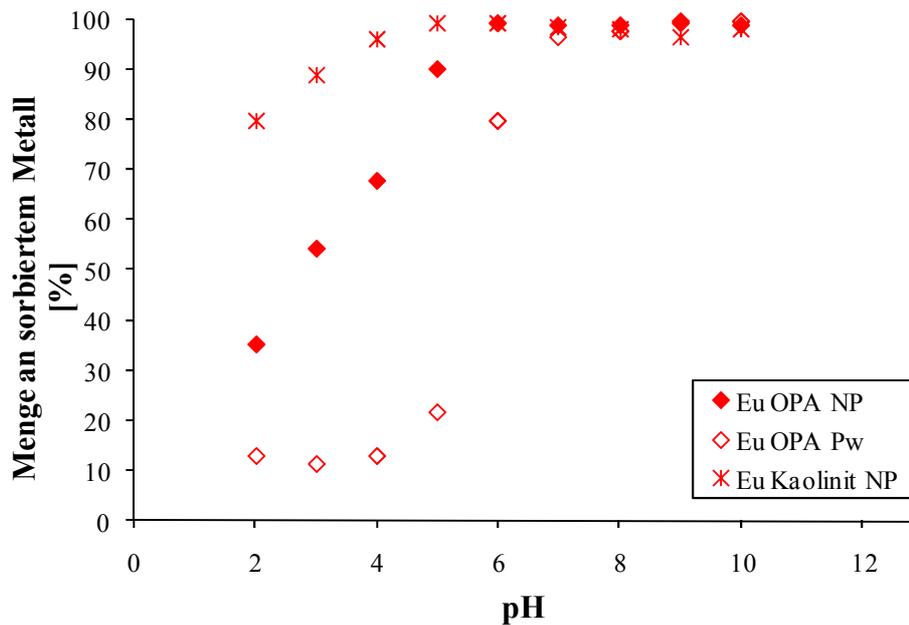


Abb. 75: Vergleichende Darstellung der pH-abhängigen Sorption von Europium an OPA bzw. Kaolinit in 10 mM NaClO₄ und synthetischem Porenwasser

Abb. 76 untermauert selbige Theorie noch einmal. In den Proben mit NaClO₄ wurde zu Beginn der Untersuchungen kein Calcium zugegeben. Aus der Graphik wird aber ersichtlich, dass mit sinkendem pH-Wert (pH ≤ 7,5) größere Mengen an Calcium in der Lösung nachgewiesen werden können. Da sich im Gleichgewicht zwischen Opalinuston und 10 mM Natriumperchlorat-Lösung ein pH-Wert von ~ 10 einstellt, muss auch bei Untersuchungen im neutralen Bereich Säure zugegeben werden, wodurch Calcium-Ionen aus dem Ton herausgelöst werden. Durch diese Säurezugabe sind auch bei pH 7,5 Calcium-Ionen in der Lösung nachweisbar. Neben der Erklärung über die Tonauflösung kann hier auch die Gleichgewichts-Einstellung und somit der Austausch von Kationen durch Protonen eine wichtige Rolle bei der Freisetzung der Calcium-Ionen spielen.

Bei den Untersuchungen in Porenwasser nimmt der Gehalt an Calcium-Ionen ebenfalls bei niedrigen pH-Werten zu, jedoch nicht in so großem Maße. Das kann daran liegen, dass der Calcium-Gehalt in Lösung bereits sehr hoch ist. Die Calcium-Konzentration in synthetischem Porenwasser liegt bereits bei 1043 mg / L. Bei hohen pH-Werten nimmt der Calcium-Gehalt in Lösung deutlich ab. Die Porenwasser-Kationen werden durch Carbonat und Hydroxid ebenso ausgefällt wie die Lanthanoide.

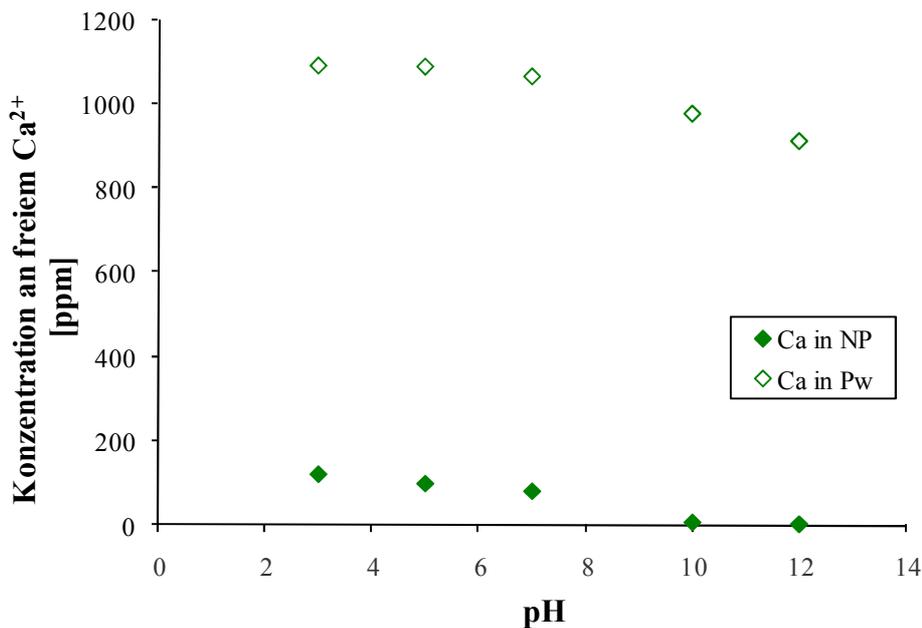


Abb. 76: Grafische Darstellung der im Sorptionsprozess an Opalinuston freigesetzten Calcium-Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert in 10 mM NaClO₄ und synthetischem Porenwasser

4. 3. 5 VERGLEICHENDE ERGEBNISSE MIT URAN

Neben den Lanthanoiden wurde auch das Aktinoid Uran(VI) für Sorptions-Untersuchungen ausgewählt. Da 6-wertiges Uran meist als zweifach positiv geladenes Uranyl-Kation in Lösungen vorkommt, unterscheidet sich das Verhalten stark von dem der Lanthanoide. Als α -Strahler ist Uran noch leicht zu handhaben und mit der ICP-MS gut nachzuweisen.

4. 3. 5. 1 SORPTIONSISOTHERMEN

Zur Aufnahme von Sorptionsisothermen wurden Uran-Konzentrationen von 5 ppb ($2,1 \cdot 10^{-5}$ mmol / L) bis 100 ppm (0,42 mmol / L) gewählt. Da Uran im Wässrigen meist als zweifach positiv geladenes Uranyl-Kation vorliegt und zweiwertige Kationen weniger stark sorbiert werden, wurden im Vergleich zu den Lanthanoiden niedrigere Metall-Konzentrationen gewählt. Zudem wurden weitere Parameter, wie der pH-Wert (pH 5 und 7,6) und die Ionenstärke (10 mM NaClO₄ und synthetisches Porenwasser) variiert.

In Abb. 77 sind die erhaltenen Sorptionsisothermen (lineares Modell) dargestellt. Auf den ersten Blick ist deutlich zu sehen, dass keine der Sorptionsisothermen in ein Sorptionsmaximum übergeht. Die Isothermen bei pH 7,6 zeigen einen annähernd linearen

Verlauf. Auffällig ist, dass UO_2^{2+} bei pH 7,6 nur eine halb so hohe Sorption wie bei pH 5 aufweist. In NaClO_4 sind bei 100 ppm ($c_{\text{tot}} = 0,42 \text{ mmol/L}$ bzw. $c_{\text{eq}} = 0,3 \text{ mmol/L}$) Uranyl bei pH 7,6 knapp 30 mmol/kg sorbiert, während bei pH 5 fast 60 mmol/kg sorbiert vorliegen. Diese Beobachtung unterscheidet sich vollständig von der bei Lanthanoiden. Durch Bildung eines Uranyl-Carbonato-Komplexes bei neutralen und leicht basischen pH-Werten werden die Uranyl-Kationen durch Carbonate und Hydroxide gebunden. Es bildet sich ein negativ geladener Uranyl-Carbonato-Hydroxo-Komplex $((\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-)$, welcher nicht am Ton sorbiert.

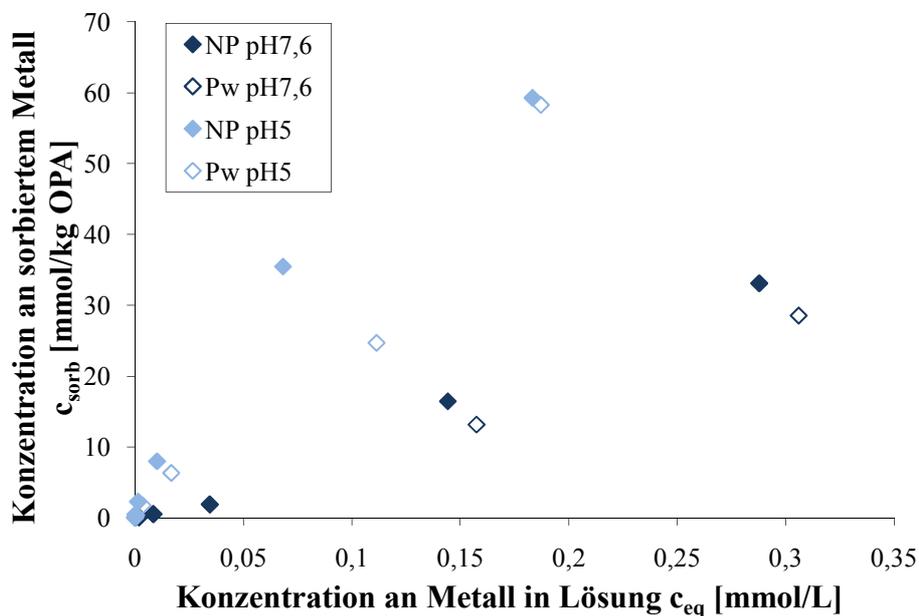


Abb. 77: Sorptionsisothermen von Uran an Opalinuston nach dem linearen Modell bei pH 5 und 7,6 mit 10 mM NaClO_4 und synthetischem Porenwasser

Im Beisein von Calcium-Ionen, wie es auch im synthetischen Porenwasser der Fall ist, nimmt die Sorption noch einmal ab. Bei pH 7,6 bildet sich ein neutraler, aquatischer Komplex $(\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq}))$, welcher ebenfalls nicht am Ton sorbiert. Der Einfluss des Porenwassers auf die UO_2^{2+} -Sorption ist jedoch überraschenderweise nicht so hoch wie mit Lanthanoiden. Die Porenwasser-Kationen verringern die Lanthanoid-Sorption um 50 %. Die Uranyl-Sorption wird auf Grund der Konkurrenz kationen nur um knapp 20 % reduziert.

4.3.5.2 PH-REIHEN

Um das Sorptionsverhalten von Uran an Opalinuston über den gesamten pH-Bereich (pH 2 bis pH 12) zu untersuchen, wurden pH-Reihen aufgenommen. Dabei wurden 100 ppb ($4,2 \cdot 10^{-4}$ mmol / L) Uran eingesetzt. Die Untersuchungen wurden in 10 mM NaClO₄ sowie in synthetischem Porenwasser durchgeführt. Wie nach der Aufnahme von pH-edges zu sehen ist, zeigen beide Verläufe in Abb. 78 ein Minimum im Bereich neutraler und leicht basischer Lösungen und ein Maximum zwischen pH 5 und 6 sowie pH 10 und 12.

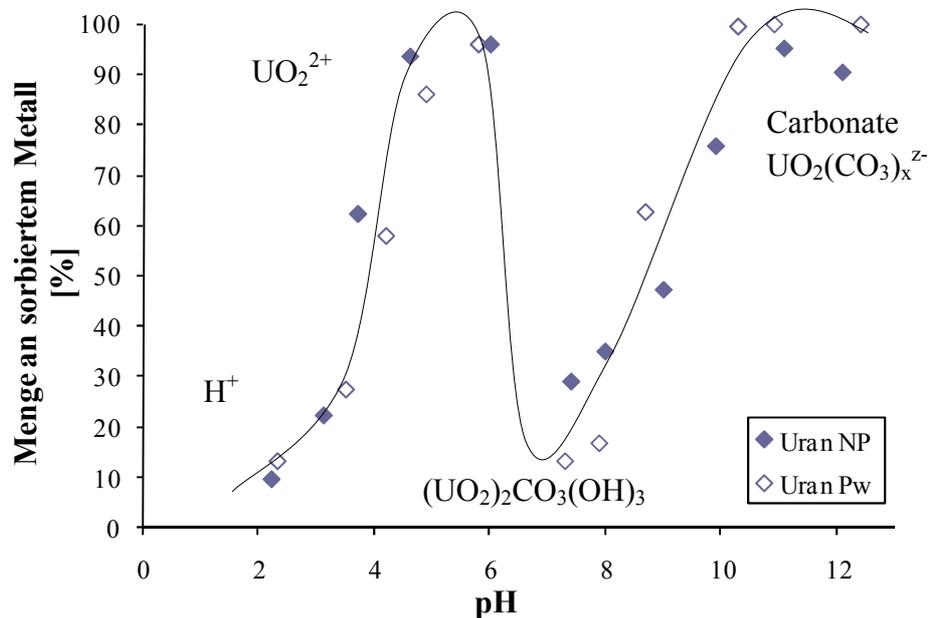


Abb. 78: pH-abhängige Sorption von 100 ppb ($4,2 \cdot 10^{-4}$ mmol / L) Uran an Opalinuston in 10 mM NaClO₄ und synthetischem Porenwasser (pH 2 bis pH 12)

Gleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit der Speziation der Uranyl-Kationen (Abb. 17) ab, ist deutlich zu erkennen, dass bis pH 6 nur positiv geladene (UO_2^{2+}) oder neutrale Uranyl-Spezies ($\text{UO}_2(\text{OH})_2$) in Lösung vorliegen, welche am Opalinuston gut sorbieren können. Die schlechte Sorption des Uranyl-Kations im Bereich sehr niedriger pH-Werte (pH 3 und 2) ist auf den hohen Gehalt an Protonen und Konkurrenzreaktionen durch Tonauflösung zurückzuführen. Das sehr gute sorptive Verhalten bei hoch basischen Werten, ähnlich wie mit den Lanthanoiden, wird in diesem Fall mit der Ausfällung der Uranyl-Carbonate durch freigesetzte Konkurrenzreaktionen (z.B. Al^{3+}) begründet.

Vergleicht man die Kurven von Natriumperchlorat-Lösung und Porenwasser, sind bis auf den Bereich im Neutralen keine großen Differenzen zu beobachten. Anstiege und

Abflachungen liegen im Bereich der methodischen Fehler. Der Unterschied bei pH 7,6 wird durch das Vorhandensein von Calcium und zusätzlichem Hydrogencarbonat im Porenwasser erklärt. Ob die Bildung der Carbonato-Komplexe durch das Kohlendioxid aus der Luft und zu geringen Teilen durch vorhandenes Hydrogencarbonat ausgelöst wird oder ob der Carbonatgehalt des Opalinustons selbst eine gewisse Rolle spielt, wird im folgenden Kapitel genauer untersucht.

4. 3. 6 EINFLUSS DES CO₂ AUS DER LUFT AUF DIE SORPTION

Die bisherigen Untersuchungen wurden alle unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt, d. h. unter Anwesenheit von Kohlendioxid aus der Luft (0,038 % CO₂ in Luft). Da Lanthanoide jedoch in hohen Konzentrationen im neutralen Bereich mit Carbonaten schwerlösliche Verbindungen eingehen, sind Untersuchungen unter Schutzgas (Argon) sinnvoll, um den Einfluss des CO₂ aus der Luft auf die Sorptionsergebnisse abschätzen zu können. Auch genauere Untersuchungen der Carbonat-Ausfällung bei höheren Metallkonzentrationen können wichtige Hinweise zur genauen Beurteilung der tatsächlichen Sorption von Lanthanoiden am Opalinuston geben.

4. 3. 6. 1 EINFLUSS VON CARBONAT AUF DIE SORPTION / AUSFÄLLUNG VON LANTHANOIDEN IN ABHÄNGIGKEIT DER LANTHANOID-KONZENTRATION

Zunächst wurden Untersuchungen zur Ausfällung der Lanthanoide mit Carbonat aus der Luft ohne Ton durchgeführt. Dazu wurden dieselben Lanthanoid-Konzentrationen gewählt wie bei den Sorptionsuntersuchungen an Ton, um das Ganze vergleichbar zu halten. Neben Untersuchungen in Natriumperchlorat-Lösung wurden Untersuchungen in synthetischem Porenwasser durchgeführt. Dadurch konnte der Einfluss der Konkurrenzkationen in dieser Versuchsreihe ebenfalls berücksichtigt werden. Die graphische Auftragung musste geändert werden, da c_{sorb} mit [mmol / kg Opalinuston] als Einheit bei den Untersuchungen ohne Ton nicht sinnvoll war. Stattdessen wurde die Konzentration des als Carbonat ausgefällten Lanthanoids in [mmol / L] angegeben.

Desweiteren wurden Sorptions-Versuche in einer Glovebox unter Schutzgas (Argon 4.6) durchgeführt. Dazu wurden die gleichen Versuchsbedingungen gewählt wie bei Aufnahme der Sorptionsisothermen unter atmosphärischen Bedingungen. Die Untersuchungen wurden hier auf den Gleichgewichts-pH des Porenwassers beschränkt, da die Lanthanoide

erst im Neutralen mit den Carbonaten ausfallen. Die verwendeten Lösungen wurden mit Argon entgast und dann in einer Glovebox, welche ebenfalls mehrere Minuten mit Argon gespült wurde, weiter verarbeitet. Während der Arbeit in der Box wurde konstant Argon mit einem Druck von 1 bar zugeführt, um sicher zu gehen, dass kein CO₂ aus der Atmosphäre in die Box eindringen kann. In Abb. 79 werden die Ergebnisse zur Ausfällung ohne Ton, sowie zur Ln-Sorption am Ton unter Standard- bzw. Argon-Atmosphäre in synthetischem Porenwasser graphisch dargestellt.

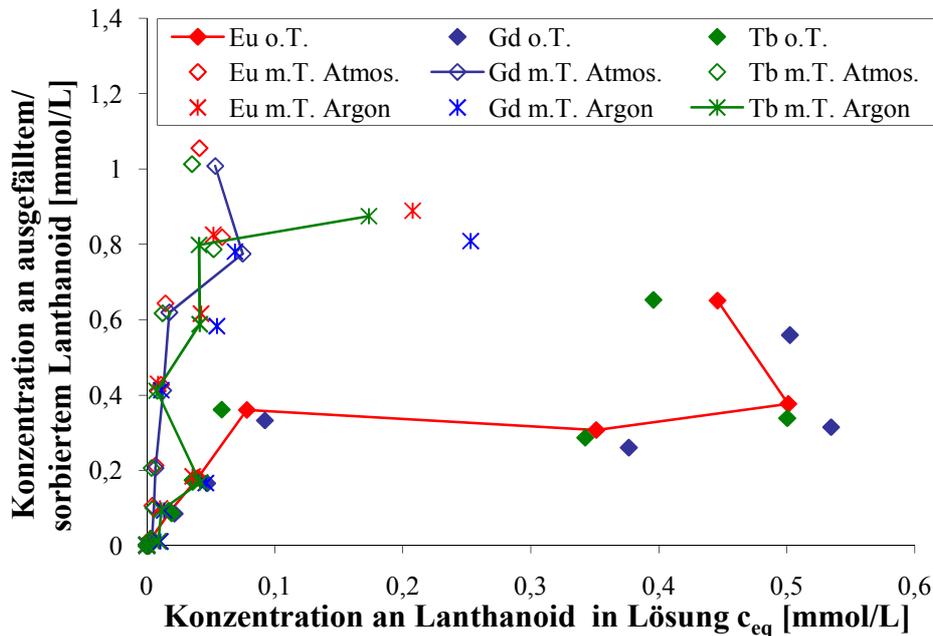


Abb. 79: Graphische Darstellung des Einflusses von Kohlendioxid aus der Luft auf die Sorption bzw. Ausfällung der Lanthanoide Eu, Gd und Tb in synthetischem Porenwasser bei pH 7,6 (ausgefüllte Rauten: Ausfällung ohne Ton; offene Rauten: Sorption unter atmosphärischen Bedingungen ($pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm); Sterne: Sorption unter Argon-Atmosphäre in der Glovebox)

Die Verläufe der drei unterschiedlichen Messreihen werden durch Linien verdeutlicht. Bei den Untersuchungen ohne Ton (*Verlauf der roten Linie am Bsp. von Eu*) muss zuerst das Löslichkeitsprodukt der Lanthanoid-Carbonate überschritten werden, bevor die Lanthanoide mit dem Carbonat ausfallen können. Ist dieses Löslichkeitsprodukt überschritten, werden bis zu 0,4 mmol / L an Lanthanoiden ausgefällt. Dieser Wert bleibt über einen gewissen Konzentrationsbereich konstant. Erst die höchste Ln-Konzentration ($c_{tot} = 3,1$ mmol / L bzw. c_{eq} von 0,4 bis 0,5 mmol / L) führt zu einer erhöhten Ausfällung. Vergleicht man diese Ausfällung ohne Ton mit der Lanthanoid-Sorption unter atmosphärischen Bedingungen (Abb. 79, *Verlauf der blauen Linie am Bsp. von Gd*), fallen

deutliche Unterschiede ins Auge. Mit Ton wurde deutlich mehr Lanthanoid aus der Lösung entfernt, wie bei den Ausfällungsuntersuchungen ohne Opalinuston. Die Ausfällung ohne Ton, im Bereich hoher Lanthanoid-Konzentrationen (c_{tot} von 1,2 bis 2,6 mmol / L bzw. c_{eq} von 0,1 bis 0,5 mmol / L, *rote Linie*), erreicht ein erstes Maximum. Weniger als 50 % der eingesetzten Lanthanoide werden durch Carbonate ausgefällt. Bei den Sorptionsuntersuchungen an Luft (0,038% CO₂) mit Opalinuston (*blaue Linie*), sorbiert der Ton in diesem Konzentrationsbereich fast 100 % der eingesetzten Lanthanoide (c_{eq} bei 0,05 bis 0,08 mmol / L). Der Opalinuston erhöht die Rückhaltung der Lanthanoide somit um gut 40 % gegenüber der reinen Immobilisierung durch Carbonat-Ausfällung. Diese erhöhte Immobilisierung wird dabei durch eine Kombination aus Sorption und Carbonat-Ausfällung erreicht.

Ganz anders ist der Sorptions-Verlauf mit Opalinuston in Abb. 79 (*Verlauf der grünen Linie am Bsp. von Tb*) unter Argon-Atmosphäre zu beschreiben. Im Bereich höherer Lanthanoid-Konzentrationen (ab $c_{\text{tot}} = 0,32$ mmol / L bzw. $c_{\text{eq}} = 0,02$ mmol / L) kommt es zu einem stufenförmigen Kurvenverlauf. Die Kurve nähert sich einem Sorptionsmaximum an, bei weiterem Erhöhen der Lanthanoid-Konzentration erfolgt jedoch eine plötzliche Zunahme der Sorption. Diese Beobachtung kann im Sorptionsverlauf zwischen 0,32 und 3,2 mmol / L (c_{eq} von 0,02 bis 0,08 mmol / L, Abb. 79, *grüne Linie*) zweimal beobachtet werden und endet bei $c_{\text{eq}} \approx 0,2$ mmol / L in einem vorläufigen Sorptionsmaximum. Müsste die Sorption unter Argon-Atmosphäre nur allein dem Vergleich mit der Sorption unter atmosphärischen Bedingungen standhalten, könnte man vermuten, dass die Sorption am Opalinuston bis zu einer Lanthanoid-Konzentration von 2,6 mmol / L dominant ist. Die erhöhte Sorption unter CO₂-Einfluss könnte auf die vorhandenen Carbonate zurück geführt werden. Die stufenförmige Sorption unter Argon-Atmosphäre ist jedoch nicht allein durch die Abwesenheit von Carbonat zu erklären.

Um das Ganze genauer zu beleuchten, wird in Abb. 80 die Ausfällung der Lanthanoide ohne Ton in Porenwasser und in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung mit einander verglichen. Die Auftragung wurde verändert, um auch im Bereich niedrigere Lanthanoid-Konzentrationen Vergleiche antreten zu können. Dabei ist zu beobachten, dass die erhöhte Ausfällung bei Zugabe von 3,2 mmol / L Lanthanoid ($\sim 1,1$ mmol / L für jedes Lanthanoid), wie sie bereits in Abb. 79 (*ausgefüllte Rauten*) beschrieben wurde, nur mit synthetischem Porenwasser eintritt. Mit NaClO₄ (Abb. 80) kann beobachtet werden, dass

bei erhöhten Lanthanoid-Konzentrationen (ab $\sim 0,1$ mmol/L für jedes Lanthanoid) prozentual immer weniger Lanthanoid ausgefällt wird. Diese Ausfällung müsste proportional dem Gehalt an Carbonat in der Natriumperchlorat-Lösung sein. Dementsprechend kann die erneute Ausfällung im Porenwasser nicht mit dem Carbonat allein zusammenhängen, sondern muss mit den im Porenwasser vorhandenen Anionen und Kationen korrelieren. Geht man davon aus, dass sich zwischen den Anionen in Lösung und den Lanthanoiden oligonukleare Komplexe ausbilden, können die Porenwasser-Kationen zu einer Zerstörung dieser Komplexe führen. Während die Komplexe die Lanthanoide in Lösung gehalten haben, führt die Neutralisierung der Komplexe zu einer Immobilisierung der Lanthanoide. Dabei ist die Bildung von Mischverbindungen aus Lanthanoid, Anion (Carbonat) und Porenwasser-Kationen möglich.

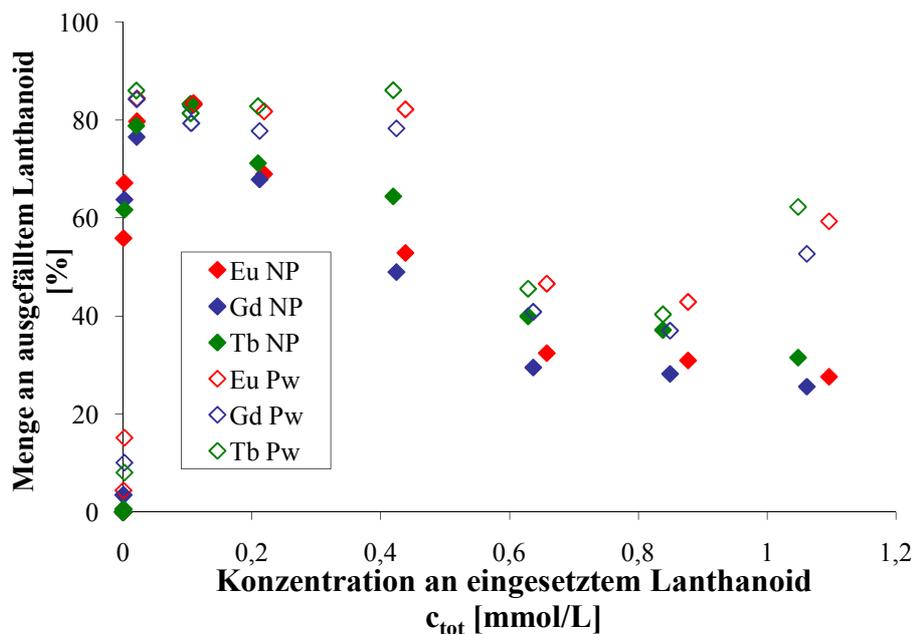


Abb. 80: Vergleich der Lanthanoid-Ausfällung in Porenwasser und 10 mM Natriumperchlorat-Lösung bei pH 7,6 (prozentuale Auftragung)

Über die in Abb. 80 gewählte Auftragung wird ebenfalls ersichtlich, dass diese Zunahme in der Ausfällung bereits bei niedrigeren Lanthanoid-Konzentrationen (für jedes Lanthanoid $\approx 0,2$ bzw. $0,4$ mmol/L) zu beobachten ist. In diesem Konzentrationsbereich werden im Porenwasser ungefähr 10 bis 20 % mehr Lanthanoide ausgefällt als in Natriumperchlorat-Lösung. Dies könnte damit zusammenhängen, dass sich im Porenwasser auch mit Sulfat schwer lösliche Lanthanoid-Niederschläge bilden. Carbonat und Sulfat stehen in Konkurrenz zueinander wobei die Bildung von Carbonat-

Verbindungen bevorzugt wird. Durch Ausfällung wird das Carbonat in Lösung reduziert, wodurch die Sulfat-Anionen die Möglichkeit erhalten die Lanthanoide auszufällen.

Werden nun die beiden Sorptionsverläufe unter Standard- bzw. Argon-Atmosphäre in Natriumperchlorat-Lösung genauer untersucht (Abb. 81) ist keine spontane Erhöhung der Sorption zu beobachten.

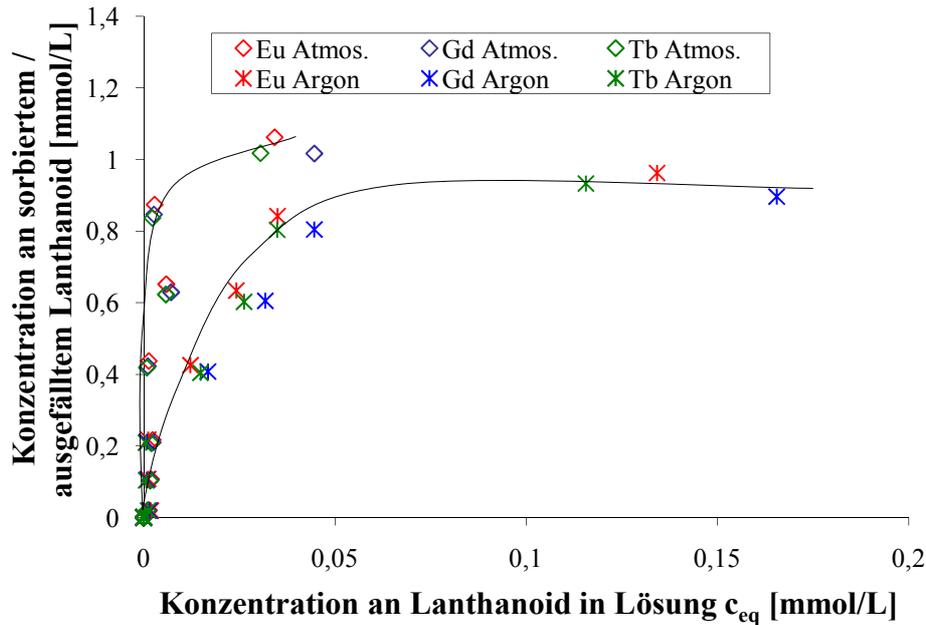


Abb. 81: Graphische Darstellung des Einflusses von Kohlendioxid aus der Luft auf die Sorption der Lanthanoide Eu, Gd und Tb in 10 mM NaClO₄ bei pH 7,6 (*offene Rauten*: Sorption unter atmosphärischen Bedingungen ($p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm); *Sterne*: Sorption unter Argon-Atmosphäre in der Glovebox)

Es ist deutlich erkennbar, dass sich die Sorptionsisothermen unter Argon- sowie Standard-Atmosphäre einem Sorptionsmaximum annähern. Der Unterschied zwischen den beiden Sorptions-Verläufen wird durch das vorhandene Carbonat in Lösung hervorgerufen. Unter aeroben Bedingungen bei 25 °C können sich nach Berechnung über den Löslichkeitskoeffizienten etwa 0,5 mg / L CO₂ in Wasser lösen. Da jedoch das CO₂ mit dem Wasser reagieren kann, sind bis zu 1,5 g / L CO₂ in Wasser gelöst. Davon reagiert jedoch nur ein geringer Teil (0,02 %) zur Kohlensäure und steht somit zur Ausfällung der Lanthanoide zur Verfügung. Wenn dabei hauptsächlich Ln₂(CO₃)₃-Verbindungen entstehen, könnten bis zu 0,045 mmol / L der Lanthanoide durch Carbonat ausgefällt werden. Durch die Ausfällung des Carbonats wird jedoch in das vorhandene Kohlensäure-Gleichgewicht eingegriffen, weshalb deutlich größere Mengen an Carbonat für die

Reaktion mit den Lanthanoiden zur Verfügung stehen. Nur so ist die enorme Ausfällung ohne Ton in NaClO_4 (Abb. 80) und die Differenz zwischen den beiden Kurven in Abb. 81 zu erklären.

4.3.6.2 EINFLUSS VON CARBONAT AUF DIE PH-ABHÄNGIGE SORPTION VON LANTHANOIDEN AN OPALINUSTON

Der Einfluss von Carbonat spielt nicht nur im neutralen pH-Bereich eine Rolle. Auch bei anderen pH-Werten kann vorhandenes Carbonat die Sorption beeinflussen. Dementsprechend wurden zusätzlich zu den konzentrationsabhängigen Untersuchungen Versuche über einen pH-Bereich von pH 2 bis pH 12 durchgeführt. Wie im vorhergehenden Kapitel wurden zur genauen Interpretation mehrere Versuchsreihen durchgeführt und miteinander verglichen. Eine wichtige Rolle für das gesamte Verständnis spielt die Ausfällung von Lanthanoiden durch Kohlendioxid in Lösung ohne Ton. Vergleicht man die Ergebnisse der Ausfällungsuntersuchungen mit denen der pH-abhängigen Sorption unter CO_2 -Einfluss, wird die hohe Sorptionsfähigkeit des Opalinustons deutlich. Zusätzlich wurden Untersuchungen zur Lanthanoid-Sorption an Opalinuston unter Schutzgas durchgeführt. Damit kann der genaue Einfluss des Kohlendioxids aus der Luft auf die Sorption eingeschätzt werden. Eine Interpretation dieser Beeinflussung ist sehr wichtig, da unter realen Bedingungen nur Carbonat durch Calcit-Auflösung im Opalinuston eine Rolle spielen kann. Für alle Versuche wurden 900 ppb Lanthanoide ($5,7 \cdot 10^{-3}$ mmol / L), jeweils 300 ppb Eu, Gd und Tb als Mischstandard eingesetzt. Als Lösungsmittel wurden sowohl 10 mM Natriumperchlorat sowie synthetisches Porenwasser eingesetzt.

Die Ergebnisse mit NaClO_4 sind in Abb. 82 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde hier nur Europium als eines der drei eingesetzten Lanthanoide abgebildet. Aus der Ausfällungsauftragung ohne Ton ist zu erkennen, dass die Lanthanoide ab pH-Werten > 5 deutlich durch die vorhandenen Anionen (z.B. Carbonate, Hydroxide) ausgefällt werden. Bei pH-Werten unterhalb pH 6 werden nur 2 bis 5 % der Lanthanoide ausgefällt, während im basischen Bereich eine quantitative Ausfällung mit Carbonat und Hydroxid zu beobachten ist. Aus dieser Information ergibt sich, dass Sorptionen am Opalinuston im sauren pH-Bereich kaum durch Carbonat beeinflusst werden, sondern grundsätzlich auf das hohe sorptive Verhalten des Tons zurück zu führen sind. Untersuchungen unter Argon-Atmosphäre unterstreichen diese Aussage noch. In Abb. 82 sind zwischen Sorptionen unter

aeroben und anaeroben Bedingungen im Bereich saurer pH-Werte nur geringfügige Unterschiede zu beobachten. Die Differenz von 2 - 5 % entspricht der geringen Ausfällung mit Carbonat bei diesen pH-Werten (*ohne Ton*, Abb. 82).

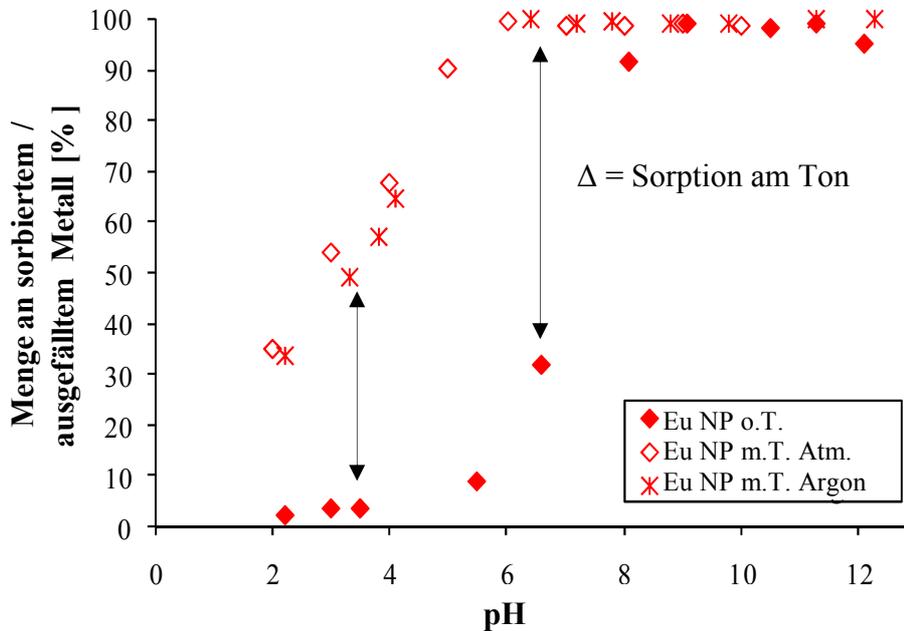


Abb. 82: Vergleich zwischen Ausfällung und Sorption von 900 ppb Lanthanoiden (hier nur Europium dargestellt) in Natriumperchlorat-Lösung unter Einfluss von Carbonat in Lösung und unterschiedlichen pH-Werten (*ausgefüllte Rauten*: Ausfällung, ohne Ton; *leere Rauten*: Sorption an Ton unter aeroben Bedingungen; *Sterne*: Sorption am Ton unter anaeroben Bedingungen)

Im neutralen und basischen pH-Bereich wird die hohe Sorption nicht nur durch das sorptive Verhalten des Tons herbeigeführt. Auch die Ausfällung mit Kohlendioxid aus der Luft kann nicht allein dafür verantwortlich sein, wie die Untersuchungen in Argon-Atmosphäre deutlich belegen. Diese nahezu quantitative Entfernung der Lanthanoide aus der Lösung, könnte auf Grund der Tonauflösung und somit weiterer Freisetzung von Carbonat sowie der Ausfällung mit vorhandenen Hydroxiden bei höheren pH-Werten zustande kommen.

Vergleicht man nun die erhaltenen Ergebnisse in Natriumperchlorat-Lösung mit denen in synthetischem Porenwasser (Abb. 83), werden einige Unterschiede deutlich. Im Porenwasser ist im Säuren die Ausfällung durch Carbonat bis fast in den neutralen pH-Bereich (pH 6) zu vernachlässigen. Diese Beobachtung wird vor allem auf die Ausfällung der Konkurrenz kationen wie Calcium und Magnesium zurück geführt. Auf Grund ihres

enormen Überschusses und auch wegen ihrer recht hohen pK_L -Werte ($pK_L \text{ CaCO}_3 = 8,3$ bzw. $pK_L \text{ Mg(OH)}_2 = 11$) werden diese durch Carbonate und Hydroxide zuerst ausgefällt.

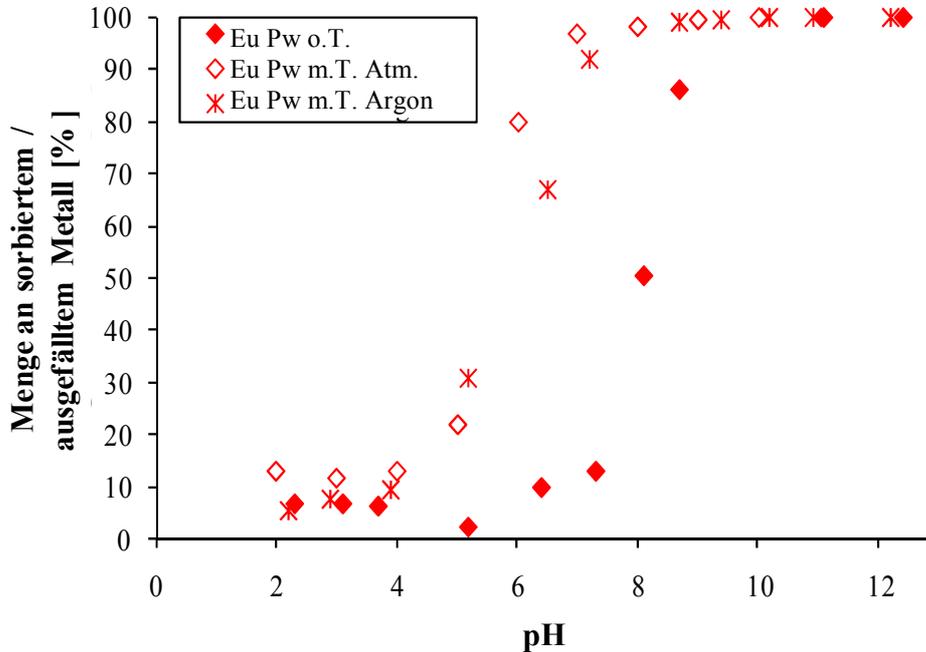


Abb. 83: Vergleich zwischen Ausfällung und Sorption von 900 ppb Lanthanoiden (hier nur Europium dargestellt) in synthetischem Porenwasser unter Einflusses von Carbonat in Lösung und unterschiedlichen pH-Werten (ausgefüllte Rauten: Ausfällung, ohne Ton; leere Rauten: Sorption an Ton unter aeroben Bedingungen; Sterne; Sorption am Ton unter anaeroben Bedingungen)

Bei den Sorptionsuntersuchungen wird der Einfluss durch Carbonat aus der Luft ebenfalls sehr deutlich. Im Bereich saurer bis neutraler pH-Werte kann neben der Sorption eine Ausfällung beobachtet werden. Die Differenzen zwischen den Sorptionen unter Argon-Atmosphäre und unter aeroben Bedingungen sind auf die zusätzliche Ausfällungen durch Carbonat zurück zu führen. Ähnlich wie bei den Untersuchungen mit Natriumperchlorat-Lösung nimmt die Sorption bei neutralen bis basischen pH-Werten sehr stark zu, so dass ungefähr 100 % der eingesetzten Lanthanoide ausgefällt werden. In diesem Bereich gibt es auch kaum Unterschiede zwischen den Ergebnissen unter Argon- und Standard-Atmosphäre, so dass eine Ausfällung auf Grund von gelöstem CO_2 aus der Luft keinen relevanten Einfluss hat. Das hier aber nicht nur das Hydroxid eine Rolle spielt, wird dadurch belegt, dass die Ausfällung im Neutralen ohne Ton kaum zu einer Verringerung der Lanthanoide in Lösung führt. Die Sorptionseigenschaften des Opalinuston sind somit deutlich höher als die Ausfällung durch Carbonat. Das sorptive Verhalten des Opalinustons sowie die Auflösung diverser Tonmineralien, die daraus resultierende Freisetzung von Kationen und Anionen und die im Porenwasser enthaltenen Ionen führen zu einer

Kombination aus Lanthanoid-Sorption und Ausfällung, die die in Lösung vorhandenen Lanthanoide quantitativ aus der Lösung entfernen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die trivalenten Lanthanoide im System Ton/Porenwasser insbesondere bei Endlagerrelevanten pH-Werten (pH 6 - 12) nahezu quantitativ zurück gehalten werden.

4.3.6.3 EINFLUSS VON CARBONAT AUF DIE pH-ABHÄNGIGE SORPTION VON URAN AN OPALINUSTON

Uran kann im neutralen pH-Bereich mit gelöstem Kohlendioxid Komplexe bilden (Kapitel 4.3.5.2), welche zu einer deutlich verringerten Sorption am Opalinuston führen. Um zu überprüfen, ob diese verringerte Sorption eine Auswirkung des Kohlendioxids aus der Luft ist, wurden Sorptionsuntersuchungen in Abhängigkeit des pH-Wertes unter Ausschluss von CO₂ durchgeführt. Die Bedingungen wurden ähnlich denen unter aeroben Bedingungen mit 100 ppb Uran und 10 mM NaClO₄ bzw. synthetischem Porenwasser gewählt, um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Während die Untersuchungen in Natriumperchlorat unter Luftausschluss mit denen unter aeroben Bedingungen fast übereinstimmen (Abb. 84), weisen die Untersuchungen in Porenwasser deutliche Unterschiede auf (Abb. 85).

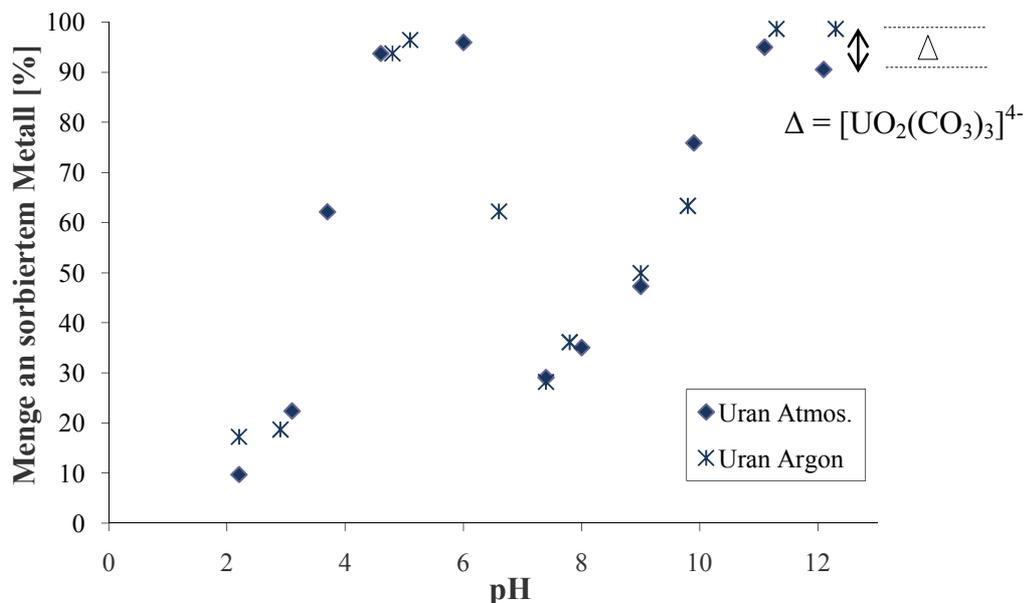


Abb. 84: Vergleich der Sorptions-Untersuchungen von Uranyl in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung unter aeroben Bedingungen ($p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm) bzw. unter Kohlendioxid-Ausschluss in Abhängigkeit des pH-Wertes

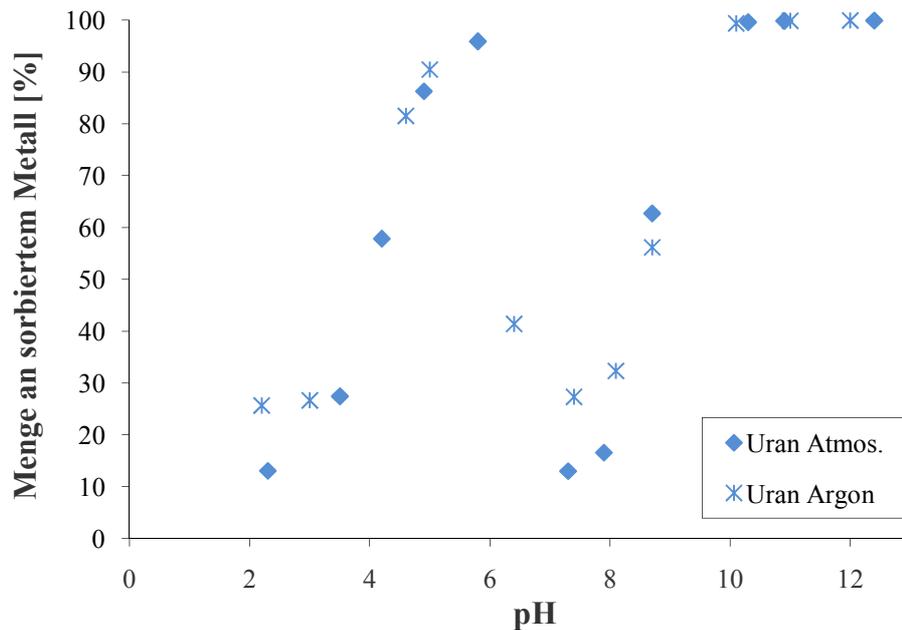


Abb. 85: Vergleich der Sorptions-Untersuchungen von Uranyl in synthetischem Porenwasser unter aeroben Bedingungen ($p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm) bzw. unter Kohlendioxid-Ausschluss in Abhängigkeit des pH-Wertes

Die Ähnlichkeit in Natriumperchlorat bei pH 7,6 kommt vermutlich dadurch zustande, dass durch Auflösung des Calcits im Ton soviel Carbonat freigesetzt wird, dass 70 % Uranyl durch Carbonat in Lösung gehalten werden. Größere Mengen an Carbonat spielen hierbei keine Rolle, da neben dem Carbonato-Komplex noch weitere Spezies gebildet werden, welche am Ton sorbieren können (Vergleiche Speziation, Abb. 67). Der größte Einfluss des Carbonats auf die pH-abhängige Sorption ist bei pH 12 zu beobachten. Aus der Luft eingetragenes Carbonat führt zur Bildung von negativen Spezies ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$), weshalb ~ 10 % des Urans in Lösung nachgewiesen werden können. Unter Luftausschluss kann diese Bildung nicht stattfinden. Die Unterschiede im Porenwasser fallen vor allem im neutralen Bereich bei pH 7,6 auf (Abb. 85). Die Sorption unter Argon-Atmosphäre wird im Vergleich zur aeroben Sorption von ~ 15 % auf knapp 30 % des eingesetzten Urans erhöht. Diese Sorption ist vergleichbar mit den entsprechenden Ergebnissen in Natriumperchlorat. Der Unterschied kommt vor allem deswegen zustande, weil in Anwesenheit von Calcium (Porenwasser) andere Spezies in Lösung vorliegen als in Natriumperchlorat. Der Uran-Calcium-Carbonato-Komplex ist im Neutralen die dominante Spezies [Mel09]. Nur knapp 10 % des Urans liegen als andere Spezies vor. Durch die Verringerung des Carbonat-Gehalts in Lösung wurde die Bildung dieser Spezies teilweise unterbunden. Da das aus dem Ton freigesetzte Carbonat neben dem Uran noch andere Kationen komplexieren bzw.

ausfällen kann, ist die Konzentration an Carbonat in Lösung niedriger, was zu einer höheren Sorption des Urans am Opalinuston führt.

4. 3. 7 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE IM HINBLICK AUF DIE ENDLAGER-SICHERHEIT

Die Lanthanoide werden im Allgemeinen sehr gut vom Opalinuston sorbiert. Im Aquifer-relevanten pH-Bereich (pH 7,6) kann eine quantitative Sorption beobachtet werden, während bei pH 5 noch 30 % (Pw) bzw. noch 60 % (NP) der eingesetzten Lanthanoide in Lösung nachzuweisen sind. Diese verringerte Anzahl an freien Metall-Ionen in neutraler Lösung ist jedoch nicht allein auf die Sorption am Opalinuston zurückzuführen. Die im Ton und im Porenwasser vorhandenen Kationen und Anionen führen zusätzlich zu einer Ausfällung der Lanthanoid-Kationen. Das Wirtsgestein Opalinuston führt unter neutralen und basischen Bedingungen zu einer hervorragenden Rückhaltung von Europium, Gadolinium und Terbium und daher voraussichtlich auch bei den zu ihnen homologen Actiniden. Eine Freisetzung von radioaktiven Stoffen in die Umwelt erscheint unter diesen Bedingungen, bei einer intakten Tonschicht, so gut wie unmöglich. Der kritische Faktor ist in diesem Fall der pH-Wert, da im Säuren kaum Lanthanoide sorbiert werden können. Die Konkurrenz zwischen Protonen, Konkurrenzkationen aus der Tonauflösung bzw. aus dem Porenwasser und den Lanthanoiden ist in diesem Falle hoch. Die Lanthanoide und somit auch ihre Homologen können von den Sorptionsstellen am Ton verdrängt werden und sind somit mobil.

Parameter	Beeinflussung der Ln-Sorption		
Ln-Konz.	10ppb		500ppm
pH	2		12
IS	0,01 M		0,42 M
CO ₂	0%		0,038%

Abb. 86: Einflüsse der unterschiedlichen geologischen Parameter auf die Lanthanoid-Sorption am Opalinuston

Da der Ton jedoch eine außergewöhnlich hohe Pufferwirkung aufweist, sind extreme pH-Werte, egal ob sauer oder basisch, eher unwahrscheinlich. Eine graphische Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abb. 86 zu sehen. Hier wird auch nochmal gezeigt, dass der CO₂-Einfluss der Luft auf die Sorption eher gering ist, was vor allem auf den hohen Calcit-Gehalt im Ton zurück zuführen ist.

Die Untersuchungen mit Uran haben gezeigt, dass die Sicherheit eines Endlagers nicht an dreiwertigen Lanthanoiden festgemacht werden kann. Das Uran verhält sich im Vergleich zu den Lanthanoiden im Opalinuston verschieden. Die Sorption der im wässrigen überwiegend vorliegenden Uranyl-Kationen ist im Neutralen, also im Aquifer-relevanten pH-Bereich, deutlich schlechter als im leicht Sauren (pH 5) oder Basischen. Bei pH 7,6 sind nur 10 - 30 % des Uranyls sorbiert, während die Sorption bei pH 5 und pH 12 nahezu quantitativ verläuft. Im stark sauren pH-Bereich (pH 3) sind nur 20 % der Uranyls sorbiert, wobei diese pH-Werte in einem Endlager eher unwahrscheinlich sind. Die verringerte Sorption im neutralen pH-Bereich ist auf die Bildung von neutralen Calcium-Uranyl-Carbonato-Komplexen zurück zuführen, welche aufgrund ihrer neutralen Ladung und ihrer sterischen Hinderung nicht am Opalinuston sorbieren können. Da der Opalinuston zu nicht vernachlässigbaren Mengen aus Calcit besteht und ein Eingriff in das natürliche Gleichgewicht des Tons über die Auflösung des Calcits ausgeglichen wird, sind Carbonat-Anionen nicht auszuschließen. Der CO₂-Gehalt der Atmosphäre spielt daher bei den Untersuchungen kaum eine Rolle (siehe auch Abb. 87).

Parameter	Beeinflussung der Uranyl-Sorption		
U(VI)-Konz.	5ppb	 lineare Sorption	100ppm
pH	2	 pH2-5 erhöht, 5-9 verringert, 9-12 erhöht	12
IS	0,01 M	 verringerte Sorption	0,42 M
CO ₂	0%	 verringerte Sorption	0,038%

Abb. 87: Einflüsse der unterschiedlichen geologischen Parameter auf die Uranyl-Sorption am Opalinuston

Um eine sichere Sorption von Lanthanoiden und Uran(VI) zu gewährleisten, muss die technische und geotechnische Barriere eine wichtige Rolle übernehmen. Durch

Einlagerung von basischen Elementen, welche das Milieu im Opalinuston auf basische pH-Werte anheben könnten, würde eine höhere Rückhaltung von Uran gewährleistet werden können.

Die Vergleiche mit den Untersuchungen an Kaolinit haben gezeigt, dass Voruntersuchungen zwar das Verständnis für die Problematik mit Konkurrenzkationen und Protonen-Konkurrenz erweitern, sich aber die erhaltenen Ergebnisse nicht direkt auf andere Tongesteine übertragen lassen. Die verringerte Sorption von Uran im Aquifer-relevanten pH-Bereich auf Grund der Calcit-Auflösung im Opalinuston wäre mit Kaolinit kaum aufgetreten, da im Kaolinit kein Calcit vorhanden ist. Zudem sind die Einflüsse der Konkurrenzkationen, wie sie im Porenwasser des Opalinustons vorkommen, unterschätzt worden, da die Porenwasser-Kationen die Sorption in manchen pH-Bereichen um bis zu 50 % reduzieren können.

4. 4. DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN VON LANTHANOIDEN UND URAN AN OPALINUSTON (BINÄRES SYSTEM)

Zur Interpretation der Sicherheit geologischer Formationen als Barriere zur Endlagerung von radioaktiven Stoffen sind, wie wiederholt dargelegt, Untersuchungen bezüglich deren Rückhalteeigenschaften unumgänglich. Diese relativ aufwendigen Experimente im Batch-Versuch können als Grundlage und wissenschaftliche Basis für weitere, realitätsnähere Untersuchungen gesehen werden, welche deutlich höhere zeitliche Anforderungen an die Experimente stellen.

Für die folgenden Desorptionsuntersuchungen wurden in einem 1. Schritt am Ton bestimmte Mengen an Lanthanoiden / Uran sorbiert. In den nächsten Schritten wurde, durch Zugabe von frischem Lösungsmittel (10 mM NaClO₄ oder Porenwasser) untersucht, inwieweit die sorbierten Metalle in Abhängigkeit der pH-Werte remobilisiert werden können. Der Gehalt an freiem und somit remobilisiertem Metall in Lösung wurde über ICP-MS Messungen bestimmt. Für die Auswertung wurde, die in jedem Desorptionsschritt remobilisierte Menge an Metall von dem am Ton sorbierten Metall abgezogen. Womit eine einfache Darstellung des Desorptionsverlaufs möglich ist. Eine wichtige Rolle spielt, neben dem pH-Wert der Einfluss von Konkurrenzkationen, welche durch das synthetische Porenwasser bzw. durch Freisetzung aus dem Ton in das System eingebracht wurden.

Während die Untersuchungen mit Lanthanoiden und Uran belegen, dass Untersuchungen nicht nur auf eine Stoffgruppe beschränkt werden dürfen, zeigen die Vergleiche mit Kaolinit, dass die Ergebnisse von einem Ton nicht auf andere Tongesteine übertragen werden können.

4. 4. 1 EINFLUSS DER pH-WERTE AUF DIE DESORPTION

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Remobilisierung von am Ton sorbierten Lanthanoiden zu untersuchen, wurde von 900 ppb eingesetzten Lanthanoiden (jeweils $1,9 \cdot 10^{-3}$ mmol / L Eu, Gd und Tb) ausgegangen. Dieser Gehalt wurde anhand von Vorversuchen experimentell bestimmt, welche darlegten, dass die nach der Sorption in Lösung verbleibende Menge an Lanthanoid gut mittels ICP-MS erfassbar ist und die Konzentration noch so gering ist, dass der lineare Sorptions-Bereich nicht verlassen wird. Aufbauend auf den pH-Reihen wurden die pH-Werte 3 / 5 / 7,6 / 10 und 12 ausgewählt, um Desorptionsuntersuchungen durchzuführen. Damit wurden saure, basische und Aquifer-relevante pH-Bereiche (pH 7,6) abgedeckt. Nach der Sorption wurden die Proben zentrifugiert, der Überstand dekantiert und der verbleibende Rückstand mit 10 mM Natriumperchlorat-Lösung (10 mL) versetzt. Nachdem der gewünschte pH eingestellt wurde, verblieben die Proben für 72 h im Horizontalschüttler, wurden erneut zentrifugiert, dekantiert und mit Lösungsmittel versetzt. Insgesamt wurde dieser Schritt dreimal durchgeführt. Eine graphische Darstellung der Desorption in NaClO_4 ist in Abb. 88 zu sehen. Über das erste Gleichgewicht wird hier der Sorptionsschritt definiert. Gleichgewichte zwei bis vier sind die drei folgenden Desorptionsschritte. Da sich die Elemente Europium, Gadolinium und Terbium sehr ähnlich verhalten, wird hier der Übersichtlichkeit halber nur Europium dargestellt. Bei den pH-Werten 12, 10 und 7,6 sind keine großen Unterschiede feststellbar. Im Sorptionsschritt werden fast 100 % der Lanthanoide aus der Lösung entfernt. Dabei spielen jedoch nicht nur Sorptionseffekte sondern auch Ausfällungen eine wichtige Rolle. Eine anschließende Desorption kann in diesen pH-Bereichen nicht beobachtet werden. Die ausgefällten Lanthanoide können nicht in Lösung gehen, da die hohen Gehalte an Carbonat und Hydroxid in Lösung zu einer sofortigen Wiederausfällung führen.

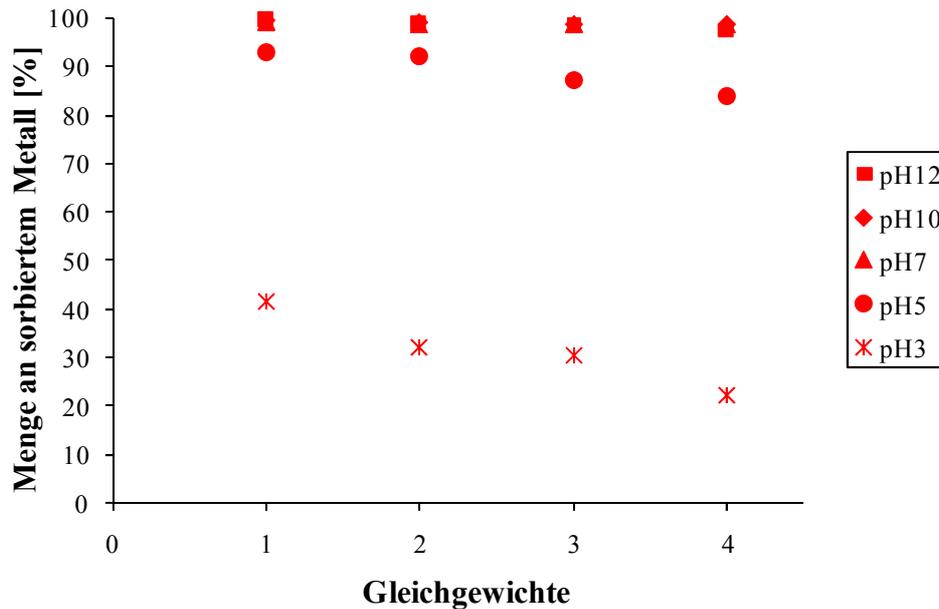


Abb. 88: Einfluss des pH-Wertes auf die Eu-Sorption und Desorption (Eingesetzt $C_{Ln} = 900$ ppb, $C_{Eu} = 300$ ppb) an Opalinuston in 10 mM $NaClO_4$

Bei pH 5 ist mit den Desorptionsschritten eine Remobilisierung der Lanthanoide zu erkennen. Waren nach dem Sorptionsschritt 90 % der Lanthanoide am Ton sorbiert, sind es nach drei Desorptionsschritten nur noch 80 %. Der Einfluss der Protonen bei pH 5 ist noch nicht so hoch, die Tonauflösung und die dadurch freigesetzten Kationen können aber zu einer gewissen Verdrängung der Lanthanoide vom Ton führen. Die Desorption bei pH 3 wird neben der Tonauflösung auch stark von der hohen Protonenkonzurrenz herbeigeführt. Bereits die Sorption ist stark reduziert, nur 40 % der eingesetzten Lanthanoide können unter diesen Bedingungen am Ton sorbieren. Innerhalb der drei Desorptionsschritte befinden sich 80 % der eingesetzten und 50 % der am Ton sorbierten Lanthanoide mobil in Lösung und können mit vorhandener Flüssigkeit durch den gesättigten Ton wandern.

4. 4. 2 EINFLUSS VON SYNTHETISCHEM PORENWASSER AUF DIE DESORPTION

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Konkurrenz-kationen auf die Desorption von Lanthanoiden von Opalinuston untersucht. Vergleichend mit den vorhergehenden Desorptions-Versuchen wurden diese Versuche nicht mit 10 mM Natriumperchlorat-Lösung sondern mit synthetischem Porenwasser durchgeführt.

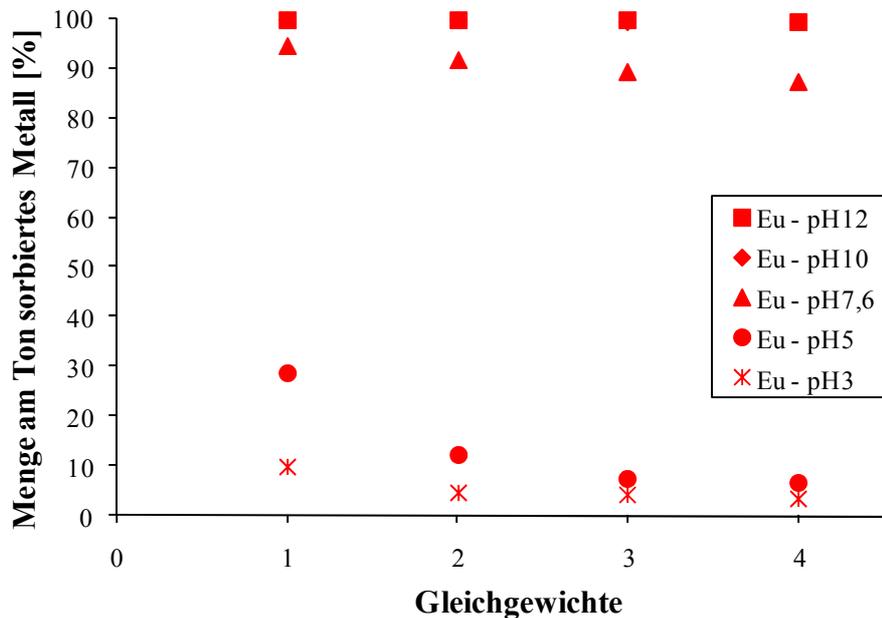


Abb. 89: Einfluss des pH-Wertes auf die Eu-Sorption und Desorption (Eingesetzt $C_{Ln} = 900$ ppb, $C_{Eu} = 300$ ppb) an Opalinuston in synthetischem Porenwasser

Während die Desorptionsuntersuchungen bei pH 12 und 10 (Abb. 89) mit denen in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung nahezu vergleichbare Ergebnisse liefern, zeigen sich die ersten Unterschiede bereits bei pH 7,6. Der Verlauf der Desorption bei pH 7,6 ist mit der Desorption in NaClO_4 bei pH 5 zu vergleichen. Die Sorption liegt bereits 5 % unterhalb der Sorption bei den basischen pH-Werten und über die drei Desorptionsschritte ist eine Remobilisierung der Lanthanoide von 95 bis 85 % des sorbierten Europiums zu beobachten. Erklären lässt sich dieser Effekt dadurch, dass zwar ein hoher Gehalt an Lanthanoid ausgefällt vorliegt, die Sorption selbst aber einen großen Einfluss hat. Die sorbierten Lanthanoide werden im Verlauf der 3 Desorptionsschritte auf Grund der hohen Anzahl an Kationen im Porenwasser vom Ton verdrängt. Hingegen können ausgefällte Lanthanoide nicht in Lösung gehen, da sich die Konzentration an Carbonat und Hydroxid in der Lösung zum Sorptionsschritt nicht verändert hat. Die Mobilisierung ist daher im Wesentlichen auf die Desorption vom Ton selbst zurückzuführen.

Im sauren Bereich (pH 5 und 3) macht sich der Einfluss der Konkurrenz-kationen noch deutlicher bemerkbar. Vergleicht man die Sorptionen und Desorptionen mit denen in Natriumperchlorat-Lösung, ist zu erkennen, dass nicht nur weniger Lanthanoide am Opalinuston sorbieren können, sondern dass fast alle sorbierten Kationen über die

Desorptionsschritte remobilisiert werden. Nach den drei Desorptionsschritten sind noch 3 - 5 % der Lanthanoide am Ton sorbiert. Eine natürliche Rückhaltung im Ton bei den Versuchen mit einem Fest-Flüssig-Gehalt von 4 g / L und den bewusst sauer gewählten pH-Werten ist nicht mehr gegeben. Neben der Protonen-Konkurrenz tragen zusätzlich auch Porenwasser-Kationen zur Verdrängung der Lanthanoide bei.

4. 4. 3 VERGLEICHE MIT KAOLINIT

Vergleicht man nun die erhaltenen Desorptionsergebnisse an Opalinuston mit denen von Nowotka [Now07] erhaltenen an Kaolinit als Modellton, zeigen sich Unterschiede. Die Metall-Konzentration wurde zu 1000 ppb Metallstandard (jeweils 500 ppb, $3,2 \cdot 10^{-3}$ mmol / L Europium und Gadolinium) gewählt, woran sich die Untersuchungen mit Opalinuston orientierten. Da in dem Vorgängerprojekt noch nicht mit Porenwasser gearbeitet wurde, führte Nowotka die Versuche in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung durch. Als pH-Werte wurden pH 3, 5 und 8 gewählt. Die Durchführung wurde als Vorbild für die Durchführungen an Opalinuston verwendet und lief somit ähnlich. Abb. 90 stellt den Verlauf der Desorption vom Kaolinit in vier Gleichgewichtsschritten dar.

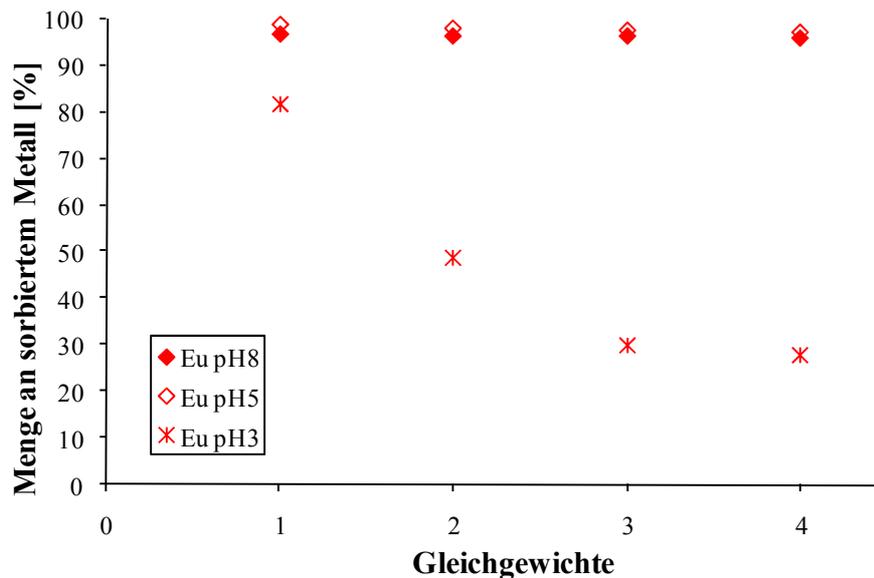


Abb. 90: Einfluss des pH-Wertes auf die Eu-Sorption und Desorption (Eingesetzt $C_{Ln} = 1000$ ppb, $C_{Eu} = 500$ ppb) an Kaolinit in 10 mM $NaClO_4$ [Now07]

Im ersten Schritt, dem Sorptionsschritt, sind bereits Unterschiede zum Opalinuston ersichtlich. Wie im Kap. 4. 3. 4. 1 angemerkt, nimmt der pH-Wert einen deutlich

niedrigeren Einfluss auf die Sorption der Lanthanoide an Kaolinit als auf die Sorption an Opalinuston. Bei pH 3 werden an Kaolinit nur 15 % weniger Lanthanoide sorbiert als bei den anderen beiden pH-Werten. Der starke Überschuss an Protonen hat hier noch kaum Einfluss auf die Sorption der dreiwertigen Lanthanoid-Kationen. Die Auflösung des Tons und somit die Freisetzung von zusätzlichen Konkurrenz-kationen ist beim Kaolinit vernachlässigbar. Nowotka fand während der Desorption bei pH 3 deutliche Unterschiede zu den anderen beiden pH-Werten (pH 5 und 8). Die Protonen führten hier zu einer deutlichen Desorption. Innerhalb von drei Desorptionsschritten wurden über 50 % der sorbierten Lanthanoide remobilisiert. Die starke Freisetzung der sorbierten Metall-Ionen ist der am Opalinuston sehr ähnlich. Nowotka begründete dieses Verhalten in einer strukturellen Veränderung des Kaolinites auf Grund längerer Einwirkzeit von sehr niedrigen pH-Werten. Anders dazu reagiert der Opalinuston sehr schnell auf saure pH-Werte, da die enthaltenen Calcite und Pyrite dadurch aufgelöst werden und somit den pH abpuffern. Bei Kaolinit führte erst die längere Einwirkung von niedrigen pH-Werten zu einer Strukturveränderung und zu einer Auflösung des Tons. Dadurch konnten Konkurrenz-kationen wie z.B. Aluminium freigesetzt werden (Abb. 91), welche die Lanthanoide von der Tonoberfläche verdrängen. Eine ähnliche Beobachtung die Nowotka (Abb. 91) machte, konnte an Opalinuston gemacht werden (vgl. Abb. 61).

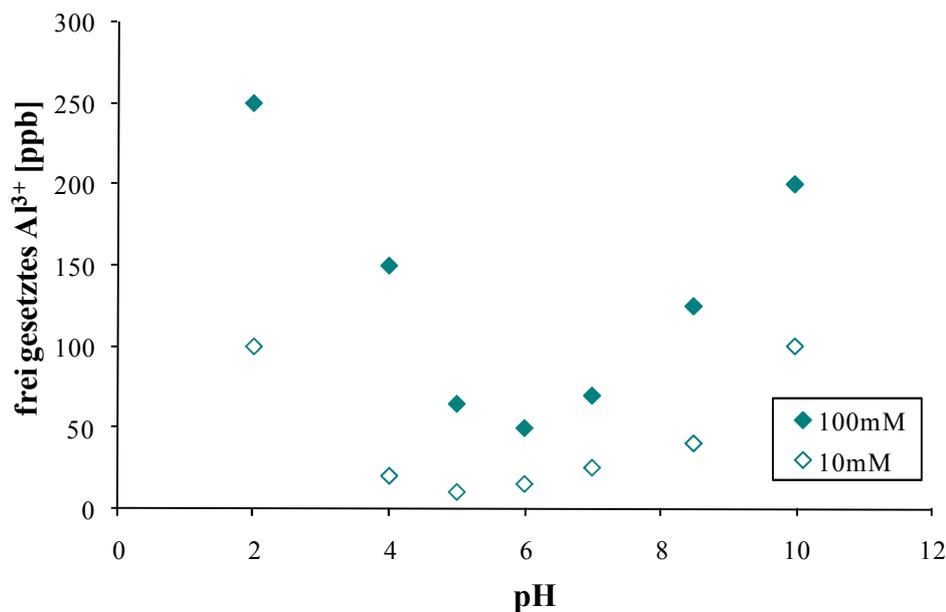


Abb. 91: Auflösung von Kaolinit und Freisetzung von Aluminium-Ionen in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Ionenstärke (100 mM und 10 mM NaClO₄) [Now07]

Den Einfluss von Konkurrenzreaktionen untersuchte Nowotka durch Zusatz verschiedener Konzentrationen an zweiwertigen Kationen. Dazu versetzte er in den Sorptions- und Desorptionsschritten die Natriumperchlorat-Lösung mit 30 ppm Calcium oder Magnesium. Seine Untersuchungen wurden bei pH 5 durchgeführt. In Abb. 92 ist der Effekt der höheren Ionenstärke auf die Desorption der Lanthanoide von Kaolinit deutlich zu erkennen.

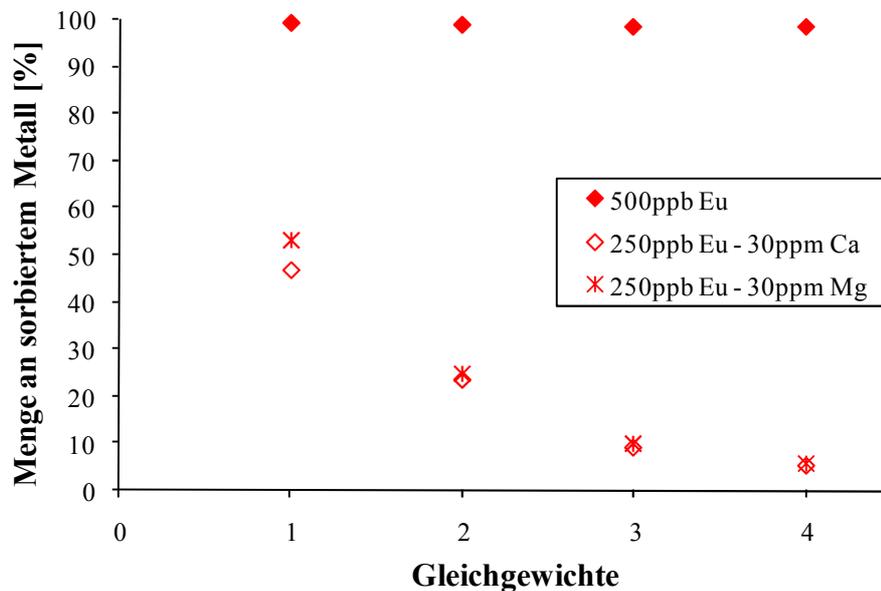


Abb. 92: Einfluss von Konkurrenzreaktionen wie Calcium und Magnesium (30 ppm) auf die Desorption von Europium an Kaolinit in 10 mM NaClO₄ (pH 5) [Now07]

Die Sorption wird um 50 % verringert und die Desorption führt zu einer fast 100 %igen Remobilisierung der Lanthanoide, während Nowotka ohne Konkurrenzreaktionen keine Remobilisierung beobachten konnte. Die Konzentration an eingesetztem Calcium bzw. Magnesium liegt noch deutlich unterhalb der Kationen-Konzentration im synthetischen Porenwasser. Aus diesem Grund ist es nicht verwunderlich, dass die Sorption im ersten Gleichgewichtsschritt sichtbar über der Sorption am Opalinuston im synthetischen Porenwasser liegt.

4. 4. 4 VERGLEICHENDE ERGEBNISSE MIT URAN

Die Untersuchungen zur Remobilisierung von am Ton sorbiertem U(VI) in Porenwasser und Natriumperchlorat-Lösung wurden ähnlich den Sorptionsuntersuchungen mit den Lanthanoiden durchgeführt. Im Sorptionsschritt wurden 100 ppb ($4,2 \cdot 10^{-4}$ mmol / L) Uran eingesetzt. Die 3 Desorptionsschritte wurden mit 10 mM NaClO₄ bzw. synthetischem Porenwasser durchgeführt. Die pH-Werte wurden genau wie bei den Lanthanoiden über einen breiten pH-Bereich gewählt (pH 3 / 5 / 7,6 / 10 und 12).

Wie schon die Sorptionsuntersuchungen gezeigt haben, weist der pH-abhängige Verlauf der U(VI)-Sorption deutliche Unterschiede zu den Untersuchungen mit Lanthanoiden auf. Bei den Lanthanoiden wurden im Basischen fast alle Metalle quantitativ sorbiert bzw. ausgefällt. Im Gegensatz dazu wird Uran bei pH 10 nur zu 75 %, bei pH 12 nur zu 90 % am Ton sorbiert. In der Desorption unterscheiden sich Lanthanoide und Uran in diesem pH-Bereich (pH 10 und 12) ebenso von einander (Abb. 93).

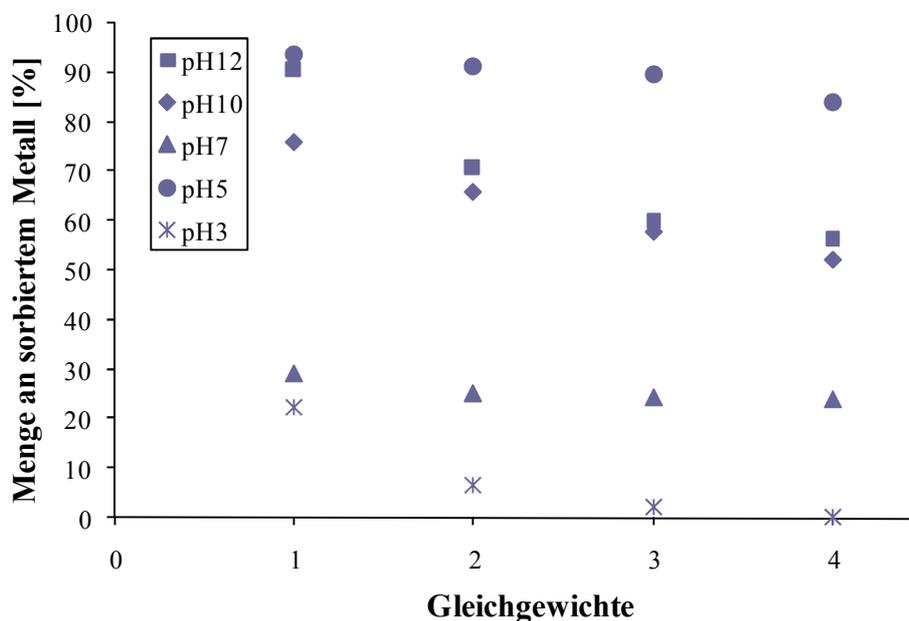


Abb. 93: Einfluss des pH-Wertes auf die U-Sorption und Desorption (Eingesetzt $C_U = 100$ ppb) an Opalinuston in 10 mM NaClO₄

Während die Lanthanoide über 3 Desorptionsschritte kaum wieder in Lösung zu bringen sind und praktisch keine Remobilisierung der Lanthanoide beobachtet werden kann, zeigen die Desorptionsschritte am Uran durchaus ihre Wirkung. Nach drei Gleichgewichts-

Einstellungen sind nur noch 60 % der eingesetzten Uran-Konzentration am Ton sorbiert. Der Rest konnte remobilisiert werden. Daraus wird geschlossen, dass Uran im Basischen tatsächlich zu großen Teilen noch am Opalinuston sorbiert und nicht mit Carbonat bzw. Hydroxid ausgefällt wird. Die Desorption wird hauptsächlich durch Bildung von löslichen, negativ geladenen Carbonato- und Hydroxo-Spezies verursacht, welche das Uranyl mobil in Lösung halten.

Im neutralen Bereich (pH 7,6) sieht das Ganze etwas anders aus. Die Uranyl-Sorption ist mit 30 % schon wesentlich niedriger als bei pH 5 (95 %) oder pH 10 (75 %). Eine Desorption ist kaum wahrzunehmen. Dieser Effekt kommt daher zustande, dass nur geringe Mengen Uranyl (25 %) tatsächlich am Ton sorbieren und die übrig gebliebenen Mengen Uranyl durch Carbonat und Hydroxid komplexiert in Lösung vorliegen. Die 25 % Uranyl, welche aber am Ton sorbiert sind, werden nicht remobilisiert, da sie an den starken Bindungsstellen (strong binding sites) sorbiert sind und nicht durch vorhandene Anionen bzw. Kationen angegriffen werden können. Ähnlich kann das Ergebnis bei pH 5 erklärt werden. Nur hier wurden fast 100 % der eingesetzten Uranyl-Kationen vom Ton sorbiert. Der Einfluss durch die Komplexierung von Carbonaten ist vernachlässigbar, so dass kaum eine Remobilisierung der Uranyl-Kationen zu erkennen ist. Eine Verdrängung durch Konkurrenzkationen oder Protonen-Konkurrenz ist ebenfalls noch zu vernachlässigen, so dass nach drei Desorptionsschritten nur 10 % der sorbierten Kationen wieder frei gesetzt werden können.

Auch im sauren pH-Bereich bei pH 3 unterscheiden sich Uran- und Lanthanoid-Sorption und Desorption deutlich von einander. Während bei pH 3 40 % der Lanthanoide sorbiert sind, liegen nur 20 % des Urans am Ton sorbiert vor. Da das Uranyl-Kation auf Grund seiner Größe in der Sorption bereits sterisch gehindert ist, führt der Einfluss der hohen Protonen-Konkurrenz bei pH 3 zu dieser geringen Sorption. Die hohe Protonen-Konkurrenz sowie die Auflösung des Opalinustons und die Freisetzung zusätzlicher Metall-Kationen fördert die Remobilisierung der Uranyl-Kationen in hohem Maße, so dass nach 3 Desorptionsschritten keine Uranyl-Kationen am Ton sorbiert sind.

Vergleicht man nun die Desorption von Uran in 10 mM NaClO₄ mit der Desorption in synthetischem Porenwasser und einer Porenwasserkationen-Konzentration größer als 7 g / L (z.B. Natrium, Calcium, Magnesium), so sieht das Ergebnis (Abb. 94) anders aus.

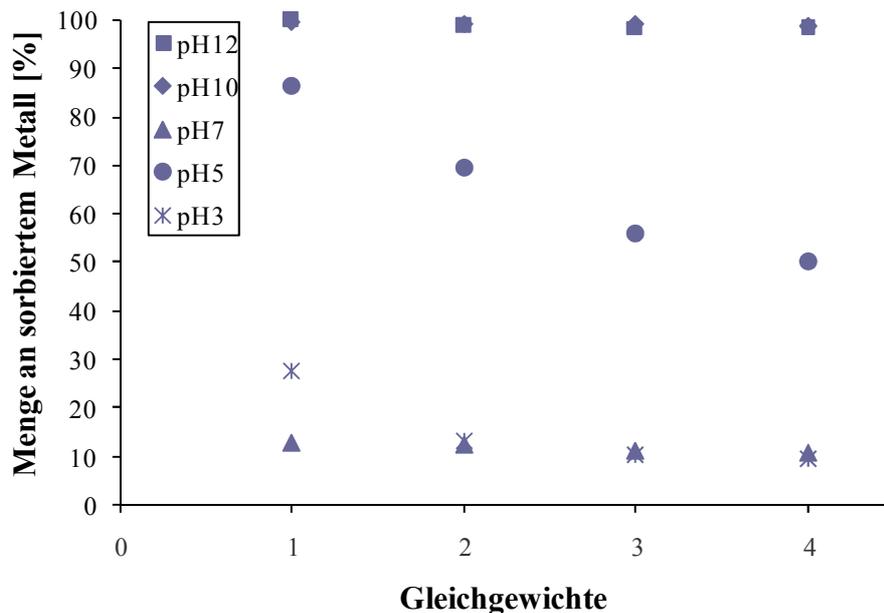


Abb. 94: Einfluss des pH-Wertes auf die U(VI)-Sorption und Desorption (Eingesetzt $C_U = 100$ ppb) an Opalinuston in synthetischem Porenwasser

Im basischen Bereich (pH 10 und 12) erhalten wir eine maximale Sorption und keine Remobilisierung, so dass während der 3 Desorptionsschritte keine Uranyl-Kationen in Lösung gehen. Das beobachtete Verhalten kann über die Bildung von negativ geladenen Carbonato- und Hydroxo-Spezies erklärt werden. Diese können durch die hohe Anzahl an Konkurrenz-kationen im Porenwasser als neutrale Spezies ausgefällt werden.

In neutralen Bereich (pH 7,6) hat die Sorption auf Grund der Konkurrenz-kationen noch einmal stark abgenommen und findet sich sogar unterhalb der Sorption bei pH 3 wieder. Nur noch 10 % der eingesetzten Uranyl-Kationen wurden am Ton sorbiert. Die restlichen wurden als dominierende Uranyl-Calcium-Carbonato-Spezies ($Ca_2UO_2(CO_3)_3$) in Lösung gehalten. Wie schon in $NaClO_4$ kann aber auch hier keine Remobilisierung der wenigen Uranyl-Kationen beobachtet werden.

Ein großer Unterschied zu den Ergebnissen in Natriumperchlorat ist in der Remobilisierung von Uranyl-Kationen bei pH 5 zu erkennen. Während in 10 mM $NaClO_4$ -Lösung kaum eine Mobilisierung der Uranyl-Kationen zu verfolgen war, sind mit Porenwasser nach den 3 Desorptionsschritten 50 % der eingesetzten Uranyl-Kationen wieder in Lösung. Zwar spielt hier immer noch nicht der Einfluss von Carbonat oder Hydroxid eine Rolle, die Konkurrenz-Ionen jedoch schon. Durch den hohen Gehalt werden die zweiwertigen Uranyl-Kationen von den Sorptionsstellen des Opalinuston verdrängt.

Diese Tendenz ist bereits in der Sorption zu verfolgen, da bereits dort nur noch 85 % der eingesetzten Uranyl-Ionen am Ton sorbiert waren.

4. 4. 5 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE IM HINBLICK AUF DIE REMOBILISIERUNG VON METALLEN UND DIE ENDLAGERSICHERHEIT

Sollen die in Kapitel 4. 4. zusammen getragenen Ergebnisse hinsichtlich der Endlager-Sicherheit bewertet werden, lässt sich sagen, dass alle untersuchten Einflüsse Auswirkungen auf die Desorption der Lanthanoide sowie des Urans hatten. Bei den Lanthanoiden konnte unter Aquifer-relevanten Bedingungen (pH 7,6) keine Remobilisierung beobachtet werden. Dies spricht auch dafür, dass die Actinide Americium, Berkelium und Curium ebenfalls zurück gehalten werden könnten. Der Einfluss der Ionenstärke ist im neutralen pH-Bereich zu vernachlässigen. Da der Opalinuston eine sehr hohe Pufferwirkung aufweist, stellt der Gleichgewichts-pH des Tons die am wahrscheinlichsten vorherrschenden Bedingungen dar. Sollte es im Aquifer trotzdem zu einer starken pH-Veränderung durch Auflösung von Beton oder Glas kommen, so dass sich ein basisches Milieu im Tonmineral einstellen könnte, würden die vorhandenen Carbonate und Hydroxide die Lanthanoide und damit im Endlager wohl die Radionuklide ausfällen und eine Remobilisierung verhindern. Allein das Einwirken von Säure hat enorme Auswirkungen auf die Sorption und Desorption der Lanthanoide am Ton. Hierbei wirkt sich die hohe Ionenstärke des Porenwassers, welche im Aquifer des Tons anzutreffen ist, sehr negativ aus. Bei eintretendem Wasser könnten sich die Lanthanoide mit dem Flüssigkeitsstrom durch den Opalinuston bewegen, wobei eine Rückhaltung, wie sie im neutralen pH-Bereich zu beobachten ist, nicht zu erwarten ist. Das Auftreten von solch sauren pH-Werten im Opalinuston ist jedoch eher unwahrscheinlich. In Abb. 95 wurden die eben erwähnten Einflüsse zusammen gefasst.

Parameter	Beeinflussung der Ln-Remobilisierung		
pH	3		12
IS	0,01 M		0,42 M

Abb. 95: Einfluss der geologischen Parameter auf die Remobilisierung von bereits am Opalinuston sorbierten Lanthanoiden

Mit Kaolinit wurde bei pH 5 noch keine Remobilisierung der Lanthanoide beobachtet, während im System Opalinuston / synthetisches Porenwasser eine potentielle Gefahr aufgedeckt wurde. Hierdurch wird noch einmal hervor gehoben, weshalb es so wichtig ist, mit natürlichen Tongesteinen und unter naturnahen Bedingungen (Gleichgewichtswasser des Tons, natürlicher pH-Wert des Porenwassers im Tongestein) zu arbeiten.

Während mit den Lanthanoiden hauptsächlich positive Effekte wie z.B. die gute Rückhaltung in Porenwasser im neutralen pH-Bereich beobachtet wurden, zeigten die Untersuchungen mit Uran(VI) gerade unter Aquifer-relevanten Bedingungen (pH 7,6 und Porenwasser) Probleme auf (vgl. Abb. 95 und 96). Durch vorhandenes Calcium und Carbonat im Opalinuston werden im neutralen pH-Bereich ungeladene Calcium-Uranyl-Carbonato-Spezies gebildet, welche nicht am OPA sorbieren, sondern im Aquifer mobil bleiben. Dieses Ergebnis könnte ein hohes Risiko für die Endlagersicherheit darstellen, da Uran als Schwermetall neben seiner Radioaktivität noch weitere gesundheitliche Risiken mit sich bringt. Die Untersuchungen im Basischen haben ergeben, dass gebildete Uranyl-Carbonato-Spezies durch die im Porenwasser vorhandenen Metall-Ionen ausgefällt werden, wodurch eine Remobilisierung der Uran(VI)-Ionen verhindert wird. Auch der Einfluss des sauren Milieus auf die U-Sorption am Ton zeigte eine höhere Rückhaltung der Uranyl-Kationen, als beim Gleichgewichts-pH des Tons (pH 7,6). Da bei pH 5 kaum Einflüsse durch Hydroxide und Carbonate bestehen, kann das Uran(VI) als zweiwertiges Uranyl-Kation sorbieren. Einer längeren Einwirkung von sauren Lösungen hält das sorbierte Uran jedoch nicht stand, da es von den Kationen des Gleichgewichtswassers und den vorhandenen Protonen verdrängt werden kann.

Parameter	Beeinflussung der Uranyl-Remobilisierung		
pH	3		12
IS	0,01 M		0,42 M

Abb. 96: Einfluss der geologischen Parameter auf die Remobilisierung von bereits am Opalinuston sorbierten Uranyl-Kationen

Abschließend lässt sich sagen, dass die drei untersuchten Lanthanoide und somit wahrscheinlich auch die homologen Actinide unter Aquifer-relevanten Bedingungen (Porenwasser, pH 7,6) eine hohe Rückhaltung im Opalinuston erfahren, womit eine sichere

Verwahrung unter den untersuchten Bedingungen durchaus möglich erscheint. Bei Uran(VI) sind jedoch potentielle Gefahren aufgetreten, welche umso kritischer sind, da ein Großteil des Brennstoffabfalls von Atomreaktoren aus Uran besteht. Um Uran sicher verwahren zu können, müssten gezielte Veränderung am pH des Aquifers durchgeführt werden, um ein basisches Milieu zu erzielen. Unter diesen Bedingungen zeigen die Uranyl-Kationen die höchste Rückhaltung im Opalinuston.

4. 5. SORPTIONSUNTERSUCHUNGEN VON LANTHANOIDEN AN OPALINUSTON BEEINFLUSST DURCH NOM UND MODELLOORGANIK (TERNÄRES SYSTEM)

Im binären System zwischen Metallen und Ton wurde vor allem der Einfluss von pH-Wert und Konkurrenzreaktionen auf die Lanthanoid- und Uran-Sorption am Opalinuston untersucht. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass durch Auflösungsprozesse des Opalinustons neben Konkurrenzreaktionen wie Calcium auch Carbonat freigesetzt wird, welches zu einer erhöhten Rückhaltung der Lanthanoide im Ton führt. In diesem Kapitel wird vor allem auf den Einfluss von organischen Stoffen auf die Sorption der Lanthanoide an Opalinuston eingegangen. Das ternäre System ist in Abb. 97 vereinfacht dargestellt und berücksichtigt die im Endlager vorkommenden Wechselwirkungen zwischen Ton, Metallen und organischen Verbindungen. Die Kenntnisse über den Einfluss von Organik auf die Sorption in Endlager-relevanten Tonformationen sind essentiell für die Sicherheit eines solchen Endlagers. Natürliche Tonorganik kann durch die Komplexbildung von radioaktiven und hoch toxischen Metall-Ionen zur Gefahr für ein Endlager werden, wenn die organisch gebundenen Metall-Ionen nicht mehr am Ton sorbieren, sondern durch ihn hindurch diffundieren. Mit Hilfe der Batch-Versuche wird neben dem Einfluss von Huminsäuren auch der Einfluss wesentlich kleinerer Tonorganika auf die Sorption von Metall-Ionen am OPA untersucht. Dazu wurde in den experimentellen Versuchen neben Modellorganik (Lactat) auch natürliche Organik aus Tonextrakten eingesetzt. Natürlich spielen auch hier die geologischen Parameter pH-Wert und Konkurrenzreaktionen eine wichtige Rolle. Als wissenschaftliche Größe wurde der K_d -Wert eingeführt, um die Ergebnisse des binären Systems mit den Ergebnissen der ternären Systeme leichter vergleichen zu können. Um Organik wie auch Lanthanoide zu analysieren, wurde der

Überstand zum einen mit ICP-MS zum anderen mit UV / Vis vermessen. Somit konnte der Gehalt an Lanthanoid und Huminsäure in Lösung bestimmt werden.

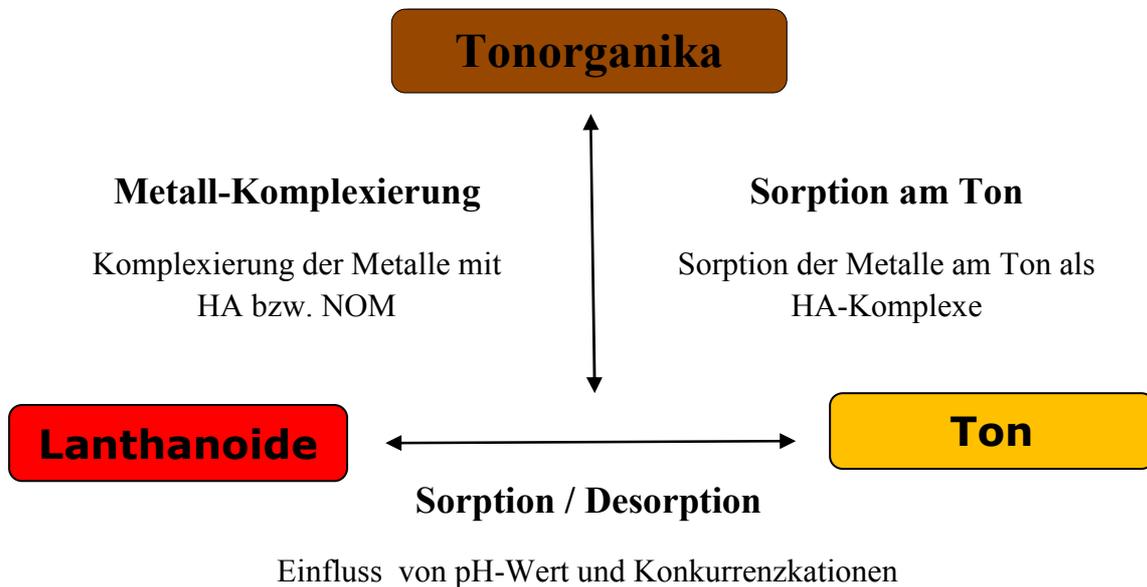


Abb. 97: Vereinfachte Darstellung des Einflusses von Tonorganik auf die Wechselwirkungen zwischen Ton und Lanthanoiden (ternäres System)

4. 5. 1 EINFLUSS VON HUMINSÄURE AUF DIE LANTHANOID-SORPTION

Wie schon bei den Sorptionsuntersuchungen im binären System wurden Sorptionsisothermen in Natriumperchlorat-Lösung und in synthetischem Porenwasser aufgenommen. Dabei wurden Metall-Konzentrationen von 10 ppb bis 500 ppm ($6,4 \cdot 10^{-5}$ bis $3,2 \text{ mmol / L}$) eingesetzt und die pH-Werte zwischen 5 und 7,6 variiert. Neben der Zugabe an Metallen wurden bestimmte Konzentrationen an Huminsäure hinzugegeben. Die Konzentration der Huminsäure betrug je nach Messreihe 10 bzw. 25 ppm. Gelöste Huminsäure hat die Fähigkeit, große Mengen an Metall-Ionen zu komplexieren. Wird die Huminsäure durch die vorhandenen Metall-Ionen komplett neutralisiert, koaguliert die HA mit den Metall-Ionen und sorbiert als Feststoff am Ton.

4. 5. 1. 1 SORPTIONSISOTHERMEN BEI PH5

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss von Huminsäure auf die Sorption unterschiedlicher Metall-Konzentrationen an Opalinuston bei pH 5 untersucht. Neben 10 mM Natriumperchlorat-Lösung wurde auch synthetisches Porenwasser verwendet, um den Einfluss der Konkurrenzkationen mit einzubeziehen. Die Ergebnisse wurden

zusammen mit den Ergebnissen im binären System Metall-OPA aufgetragen und verglichen. Die Unterschiede zwischen dem binären und ternären System und der Einfluss der Konkurrenzaktionen sind in einer linearen Auftragung in Abb. 98 ersichtlich. Der Übersichtlichkeit halber wurde nur Europium aufgetragen. Die Ergebnisse von Gadolinium und Terbium stimmen mit denen des Europiums gut überein.

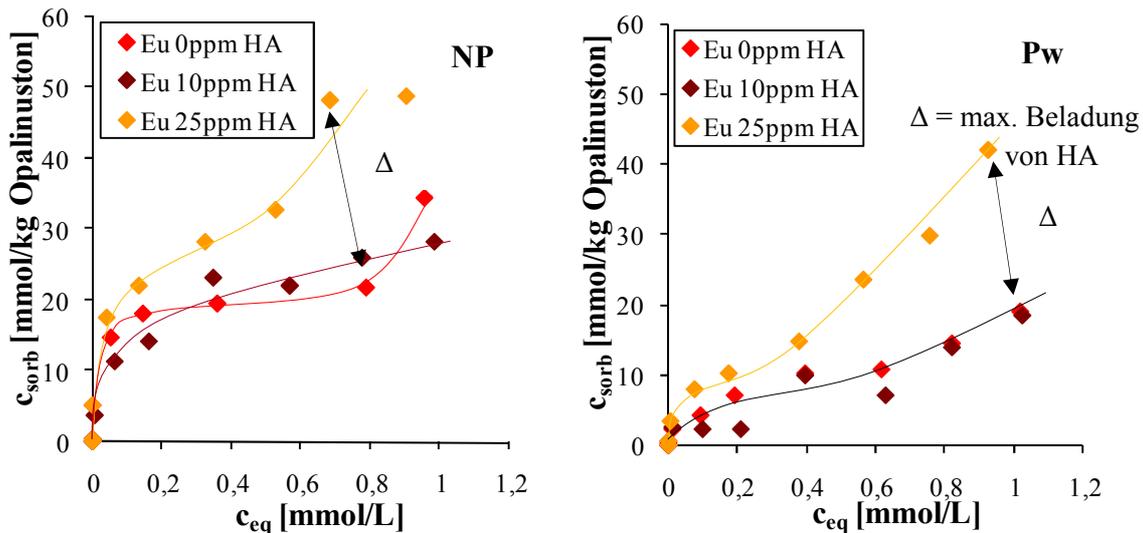


Abb. 98: Lineare Auftragung der Eu-Sorption an Opalinuston bei verschiedenen Eu-Konzentrationen bei pH 5 und dem Einfluss von verschiedenen Konzentrationen an Huminsäure (0; 10; 25 ppm); links: in 10 mM NaClO₄; rechts: in synthetischem Porenwasser

Die Unterschiede zwischen Natriumperchlorat-Lösung und Porenwasser nehmen im ternären System mit 25 ppm Huminsäure mit steigender Metall-Konzentration ab. Im binären System sind durch Anwesenheit der Konkurrenzionen im Porenwasser nur halb so viele Lanthanoide sorbiert worden, wie in Natriumperchlorat. Bei Zugabe von 10 ppm HA ändert sich an der Sorption kaum etwas, doch bei 25 ppm HA nimmt bei beiden Ionenstärken die Eu-Sorption deutlich zu und gleicht sich an. Dieser Effekt kommt dadurch zustande, dass die Huminsäure die Metall-Ionen komplexiert und auf Grund der hohen Lanthanoid-Konzentration neutralisiert wird. Die Huminsäure koagulierte und fällt aus. Es kann jedoch beobachtet werden, dass es mit steigender Metall-Ionen-Konzentration zu einer weiter ansteigenden Sorption kommt. Aus der Differenz der Kurven des binären und des ternären Systems mit 25 ppm HA lässt sich eine maximale Beladung der eingesetzten Huminsäure von 20 mg/L an Lanthanoid errechnen, woraus sich die Protonenaustauschkapazität mit 15,4 mmol/g Huminsäure ergibt. Dieser Wert liegt deutlich oberhalb der von Zeitz [Zei03] berechneten Protonenaustauschkapazität der

Aldrich-Huminsäure von $5 \pm 0,1$ mmol / g Huminsäure. Die daraus berechnete maximale Beladung von 25 ppm Huminsäure liegt etwa ein Drittel unterhalb der graphisch ermittelten (6,5 mg / L). Eine Erklärung dieser Beobachtung findet sich in dem strukturellen Aufbau der Huminsäure. Wie bereits Sutton und Sposito [Sut05] erwähnten, kann Huminsäure in wässriger Lösung in Micellenform (Abb. 99; *links*) vorliegen.

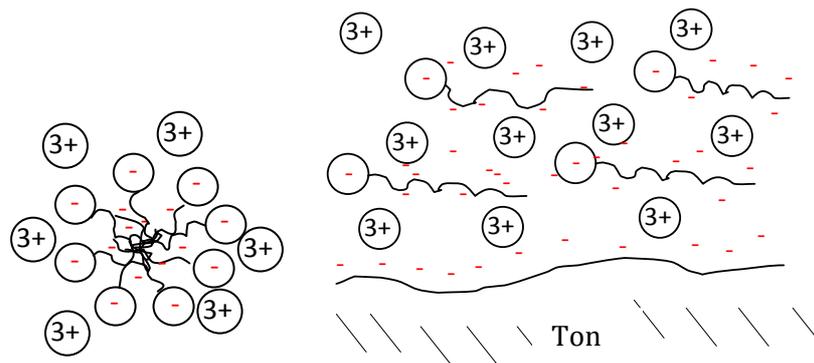


Abb. 99: Skizzenhafte Darstellung der unterschiedlichen Eu-Humat-Komplex-Strukturen; *links*: Micellenstruktur im Wässrigen mit Lanthanoid-Komplexierung; *rechts*: Mehrschichtstruktur mit Anlagerung am Ton und Lanthanoid-Komplexierung

Vermutet wird nun, dass die Micellenstruktur bei hohen Lanthanoid-Konzentrationen aufbricht und sich als Schichtstruktur am Ton anlagert. Durch diese strukturelle Veränderung entstehen zusätzliche Bindungsstellen, welche vorher in der Micellenstruktur nicht zugänglich waren. Durch Überlagerung verschiedener Huminsäure-Schichten mit komplexierten Lanthanoiden kann die Sorption mit hohen Konzentrationen an Huminsäure und Lanthanoiden immer weiter zunehmen, da die Lanthanoide eine Abstoßung zwischen negativ geladener Huminsäure und negativ geladenem Ton verhindern und eine Mehrschichtadsorption ähnlich der im binären System HA-Ton möglich machen (Abb. 99; *rechts*).

Schaut man sich nun den Verlauf der Freundlich Auftragung (logarithmisch) bei geringen Lanthanoid-Konzentrationen genauer an, zeigen sich Unterschiede zwischen dem Verlauf mit NaClO_4 und Porenwasser (Abb. 100).

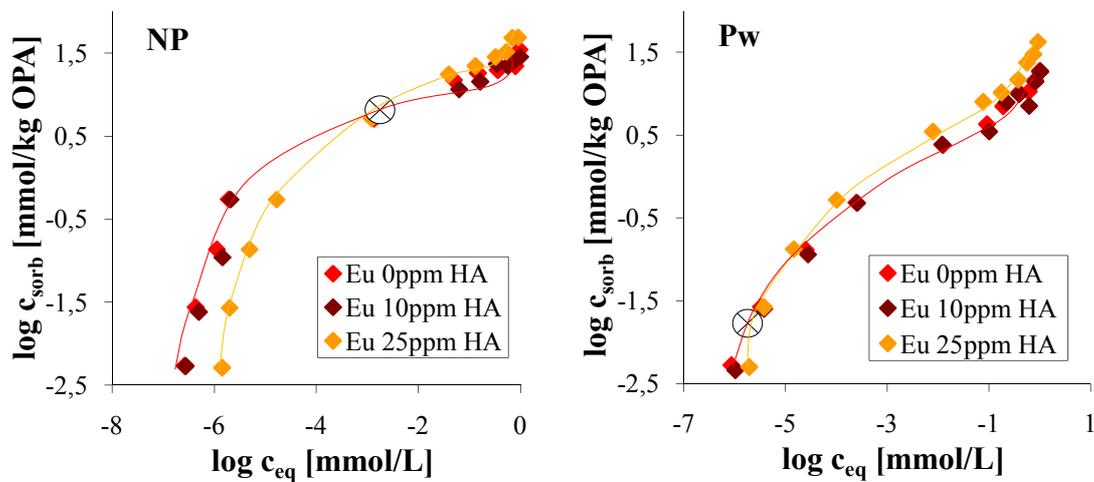


Abb. 100: Freundlich Auftragung der Sorptionsisothermen von Europium (10 ppb bis 500 ppm Lanthanoide) an Opalinuston bei pH 5 unter dem Einfluss von verschiedenen Konzentrationen an Huminsäure (0; 10; 25 ppm); *links*: 10 mM NaClO₄; *rechts*: synthetisches Porenwasser; *rote Kure*: Sorptionsverlauf binäres System; *gelbe Kurve*: Sorptionsverlauf ternäres System mit 25 ppm HA

Während die niedrige Huminsäure-Konzentration von 10 ppm auch bei niedrigen Metall-Konzentrationen keinen sichtbaren Einfluss auf die Sorption nimmt, beeinflusst die hohe Konzentration an Huminsäure (25 ppm) die Sorption deutlich. In Natriumperchlorat (Abb. 100; *links*) wird die Eu-Sorption bei niedrigen Lanthanoid-Konzentrationen ($6,4 \cdot 10^{-5}$ bis $6,4 \cdot 10^{-3}$ mmol / L bzw. im Diagramm $\log c_{eq}$ von -6 bis -5 mmol / L) durch die Huminsäure gehemmt. Die Huminsäure komplexiert die wenigen vorhandenen Lanthanoide und verhindert ihre Sorption am Opalinuston durch Bildung von negativ geladenen Metall-Humaten. Erst wenn genügend Metall-Ionen in Lösung sind, so dass die Huminsäure neutralisiert wird und koagulieren kann, nimmt die Metall-Sorption zu und übersteigt auf Grund zusätzlicher hydrophober Ausfällung die Sorption im binären System bzw. im ternären System mit geringer Konzentration an HA. Der Schnittpunkt der Sorptions-Kurven des binären Systems (*rot*) und des ternären Systems (*gelb*) mit hoher HA-Konzentration liegt etwa im Bereich der maximalen Beladung. Im Diagramm ungefähr bei -2,4 mmol / L. Die Abweichungen kommen auf Grund von frei werdenden Konkurrenzreaktionen aus dem Ton zustande.

Im Porenwasser ist dieser Schnittpunkt zwischen der binären Kurve (*rot*) und der ternären Kurve (*gelb*) bei niedrigeren Metall-Konzentrationen ($c_{tot} = 3,2 \cdot 10^{-4}$ mmol / L bzw. $\log c_{eq} \sim -6$ mmol / L) zu beobachten. Im synthetischen Porenwasser sind auch bei niedrigen Lanthanoid-Konzentrationen sehr hohe Kationen-Konzentrationen aus dem

Porenwasser vorhanden, daher kann die Huminsäure bereits bei niedrigeren Lanthanoid-Konzentrationen koagulieren, da die zweiwertigen Porenwasser-Kationen ebenfalls zur Neutralisierung der HA beitragen und die Koagulation fördern.

4. 5. 1. 2 VERGLEICHE MIT KAOLINIT

Die Untersuchungen mit Kaolinit führte Nowotka [Now07] nur bei pH 5, in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung und unter Zugabe von 25 ppm HA durch. Da mit Kaolinit deutlich niedrigere Lanthanoid-Konzentrationen von 50 ppb bis 1 ppm ($3,2 \cdot 10^{-4}$ bis $6,5 \cdot 10^{-3}$ mmol / L) eingesetzt wurden, wurden dem Sorptions-Diagramm mit Opalinuston (Abb. 101) nur die niedrigeren Konzentrationen entnommen und mit dem Verlauf in Kaolinit verglichen (Abb. 102).

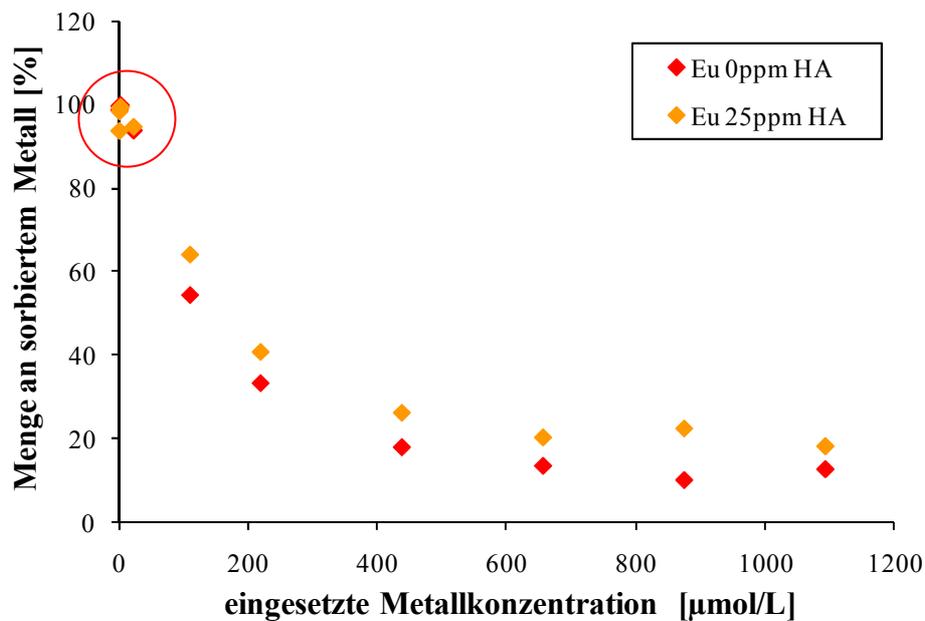


Abb. 101: Auftragung des am Opalinuston sorbierten Europiums in Prozent gegen die eingesetzte Metallkonzentration in µmol / L; durch roten Kreis markierte Konzentration, welche beim Vergleich mit Kaolinit relevant ist

Die Auftragung des sorbierten Metalls in Prozent gegen die eingesetzte Metallkonzentration (c_{tot}) wurde gewählt, um den direkten Vergleich mit den Ergebnissen von Nowotka [Now07] zu ermöglichen, welcher diese Auftragungen bevorzugte. Mit Opalinuston sind bei niedrigen Lanthanoid-Konzentrationen kaum Unterschiede in der Eu-Sorption zwischen dem binären und dem ternären System zu beobachten (Abb. 102, links). Bei Anwesenheit von Huminsäure wird nur eine leicht verringerte Metall-Sorption auf

Grund der Komplexierung festgestellt. Dieser Effekt ist aber mit Opalinuston zu erwarten gewesen, da durch die Freisetzung von Metall-Ionen bei der Tonauflösung bei diesem pH 5 die Huminsäure bereits teilweise neutralisiert wird.

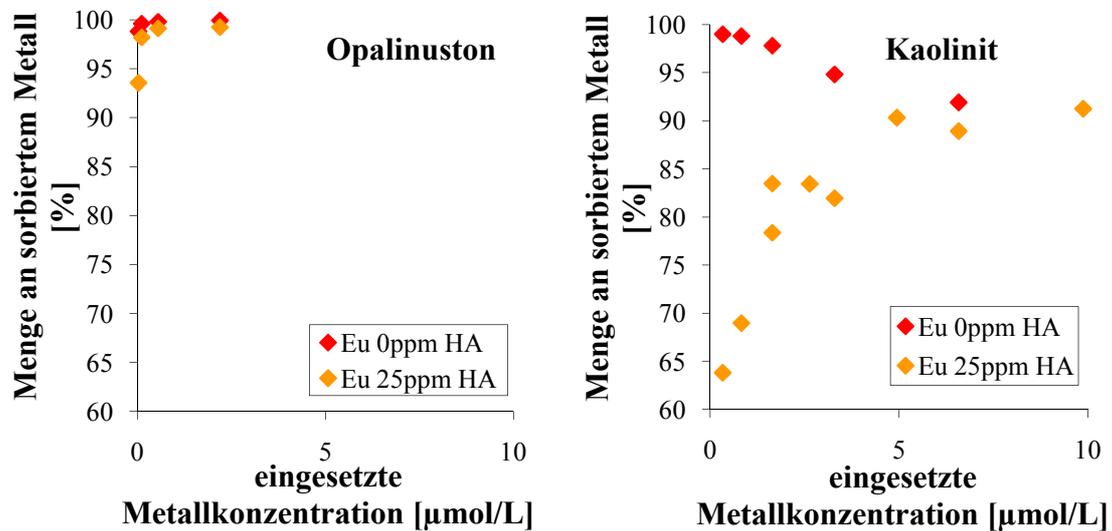


Abb. 102: Auftragung des sorbiertem Metalls in Prozent gegen die eingesetzte Metall-Konzentration in $\mu\text{mol} / \text{L}$; links: Ausschnitt aus Abb. 102; rechts: Kaolinit [Now07] beide bei pH 5 in 10 mM NaClO_4

Schaut man sich die graphische Darstellung der Sorptionsergebnisse von Nowotka mit Kaolinit an (Abb. 102, rechts), wird ersichtlich, dass mit Huminsäure bei niedrigen Konzentrationen an Metall-Ionen wesentlich mehr Lanthanoide komplexiert und diese als negativ geladene Metall-Humate in Lösung gehalten werden. Da bei Kaolinit mit dem gewählten pH (pH 5) eine vergleichsweise geringe Konzentration Konkurrenz-kationen freigesetzt werden, können die negativen Lanthanoid-Humat-Komplexe nicht neutralisiert werden und verbleiben in Lösung. Erst bei höheren Lanthanoid-Konzentrationen ($\sim 8 \mu\text{mol} / \text{L}$) werden die Humat-Komplexe teilweise neutralisiert und koagulieren (Zunahme der Sorption im ternären System). Nowotka simulierte höhere Ionenstärke durch Zugabe von Calcium-Ionen in die Natriumperchlorat-Lösung. Dabei wird die Koagulation der Huminsäure wesentlich schneller erreicht, die Sorption der Lanthanoide im ternären System verhält sich ähnlich wie die Ergebnisse in Porenwasser (Abb. 103).

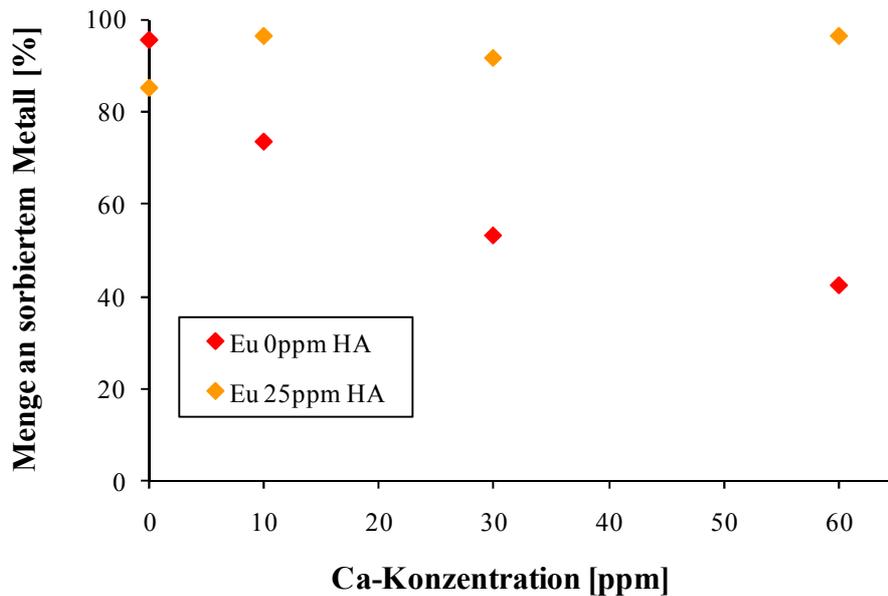


Abb. 103: Einfluss der Konkurrenzkationen-Konzentration (Calcium) auf die Sorption von 500 ppb (3,2 $\mu\text{mol} / \text{L}$) Europium an Kaolinit in NaClO_4 bei pH5 [Now07]

Nowotka [Now07] erklärte die Abnahme in der Sorption des binären Systems durch die Besetzung von strong und weak binding sites. Zuerst besetzen die Lanthanoide die starken Bindungsstellen (strong binding sites) und erst wenn diese besetzt sind, werden die schwächeren Bindungsstellen besetzt. Dieser Wechsel in der Bindungsstärke führt zu einer Verringerung der Sorption im Allgemeinen. Durch zusätzliche Mengen an Calcium-Ionen wird diese Abnahme der Sorption verstärkt, da die Lanthanoide an der Sorption durch Konkurrenz der Calcium-Ionen behindert werden (Abb. 103).

Die von Nowotka beobachtete Mobilisierung der Lanthanoide und somit wahrscheinlich auch die der Aktinoide konnte durch die Verwendung von natürlichem Tongestein nicht mehr wahrgenommen werden. Der Opalinuston kommt somit als Wirtsgestein für eine Endlagerstätte deutlich eher in Frage als das verwendete Modellmineral Kaolinit.

4. 5. 1. 3 SORPTIONSISOTHERMEN BEI PH 7,6

Neben den Sorptionen bei pH 5 wurden im ternären System ebenfalls Sorptionsisothermen beim natürlichen pH-Wert des Porenwassers im Ton durchgeführt. In Abb. 104 sind die Sorptionsisothermen in Natriumperchlorat (*links*) und Porenwasser (*rechts*) dargestellt.

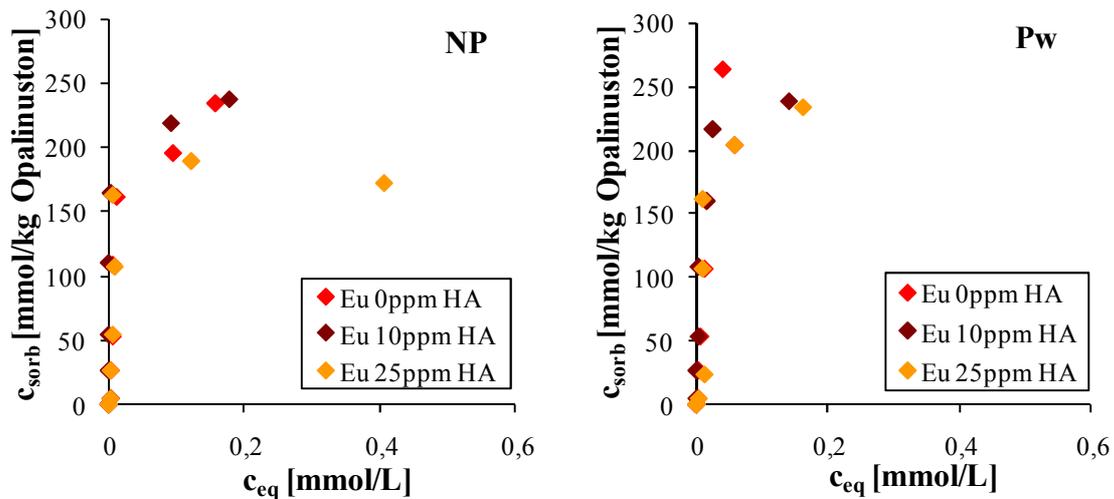


Abb. 104: Lineare Auftragung der Sorption von Lanthanoiden an Opalinuston bei pH 7,6; links: in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung; rechts: in synthetischem Porenwasser

Für den Vergleich beider Diagramme lässt sich daraus ableiten, dass die Huminsäure mit dem Carbonat in der Lösung in Konkurrenz steht. In Natriumperchlorat sind keine Konkurrenzkationen vorhanden, welche durch das Carbonat komplexiert werden können und somit den Gehalt an Carbonat in der Lösung verringern. Dementsprechend wirkt sich das gelöste Kohlendioxid im ternären System mit 10 ppm Huminsäure ähnlich aus wie im binären System ohne Huminsäure. Die Sorption steigt weiter an, da noch in Lösung vorhandene Lanthanoide durch das Carbonat ausgefällt werden. Erst die hohe Huminsäure-Konzentration (25 ppm) verdrängt das Carbonat von den Lanthanoiden und führt dazu, dass gewisse Mengen an Metall (0,4 mmol / L) als negative Metall-Humate in Lösung gehalten werden. In Porenwasser und bei Anwesenheit großer Mengen an Konkurrenzkationen wirkt sich die Huminsäure bereits mit ihrer geringeren Konzentration von 10 ppm deutlich auf die Sorption aus. Die Porenwasser-Kationen und größere Konzentrationen an Lanthanoid (> 300 ppm bzw. $c_{\text{tot}} > 1,9$ mmol / L bzw. $c_{\text{eq}} > 0,01$ mmol / L) verringern die Carbonat-Konzentration in Lösung durch Ausfällung. Damit stehen weniger Carbonat-Anionen zur Verfügung, um die Lanthanoide auszufällen und weniger Porenwasser-Kationen, welche gebildete Metall-Humate neutralisieren könnten. Die Huminsäure kann somit die Lanthanoide komplexieren und in Lösung halten. Es wäre auch möglich, dass sich Mischkomplexe aus Lanthanoiden, Carbonat und Huminsäure bilden, welche nicht durch Porenwasser-Kationen ausgefällt werden können.

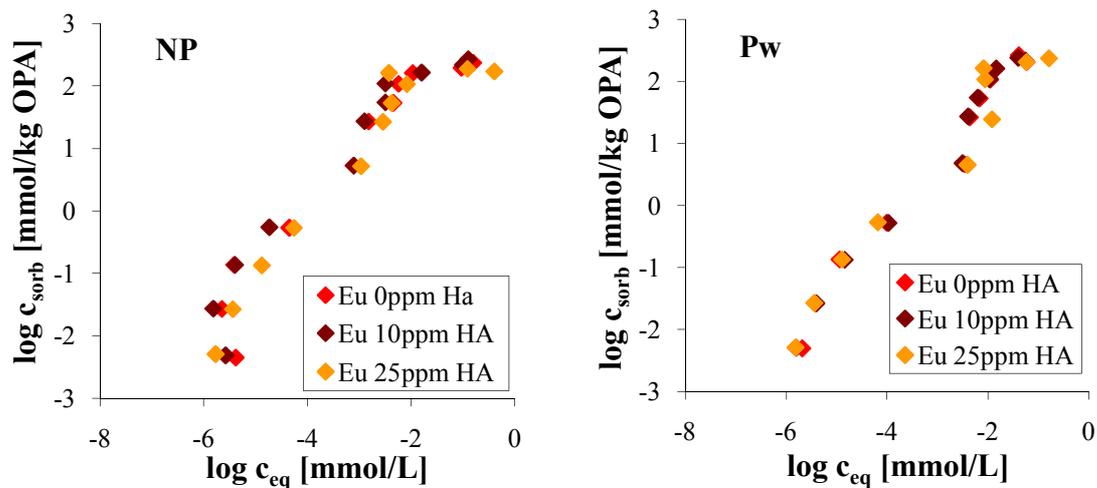


Abb. 105: Auftragung nach Freundlich von der Lanthanoid-Sorption an Opalinuston bei pH 7,6 ;
links: 10 mM Natriumperchlorat-Lösung; rechts: synthetisches Porenwasser

In Abb. 105 ist zu erkennen, dass bei niedrigen Lanthanoid-Konzentrationen ($\log c_{eq}$ von -6 bis -4 mmol / L) und pH 7,6 kaum Unterschiede zwischen binärem und ternärem System zu erkennen sind. In 10 mM Natriumperchlorat-Lösung stehen Huminsäure und Carbonate in Konkurrenz zu einander, so dass der Einfluss der Huminsäure stark verringert wird. Es bleiben weniger negativ geladene Metall-Humate in Lösung wie z.B. bei pH 5, wo der Carbonat-Einfluss noch zu vernachlässigen war.

Im Porenwasser wirkt sich die Huminsäure erst bei hohen Lanthanoid-Konzentrationen auf die Ln-Sorption bzw. Ausfällung aus. Die Porenwasser-Kationen reichen alleine nicht aus, das Carbonat auszufällen und den Carbonat-Gehalt in Lösung so zu verringern damit der Einfluss der Huminsäure stärker wird. Erst Lanthanoid-Konzentrationen über 50 ppm (0,32 mmol / L) führen zu einer deutlichen Reduzierung der Carbonat-Anionen in Lösung, womit die Bildung von Huminsäure-Komplexen möglich ist (siehe auch Abb. 104).

4. 5. 1. 4 EINFLUSS DER HUMINSÄURE AUF DIE K_d -WERTE

Als mathematische Größe zur Bestimmung der Verteilung zwischen Fest- und Flüssig-Phase gilt der K_d -Wert in der Literatur als beste Größe den Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die Sorption zu beschreiben und unterschiedliche Sorptionen miteinander zu vergleichen. Aus diesem Grund wurde für die konzentrationsabhängige Sorption der Lanthanoide der K_d -Wert bestimmt. Würde eine lineare Sorption vorliegen, könnte der Verteilungskoeffizient direkt aus der Gleichung des linearen Sorptionsmodelles abgeleitet

werden (Kapitel 2. 10. 2. 2). Da die Lanthanoid-Konzentrationen bereits außerhalb des linearen Bereiches liegen, muss für jede eingesetzte Lanthanoid-Konzentration Gl. 2. 10. 3 zur Berechnung des K_d -Wertes angewandt werden, indem nach K_d umgestellt wird. Die logarithmischen K_d -Werte in Abhängigkeit der Lanthanoid-Konzentration in Natriumperchlorat-Lösung bei pH 5 und 7,6 sind in Abb. 106 aufgetragen.

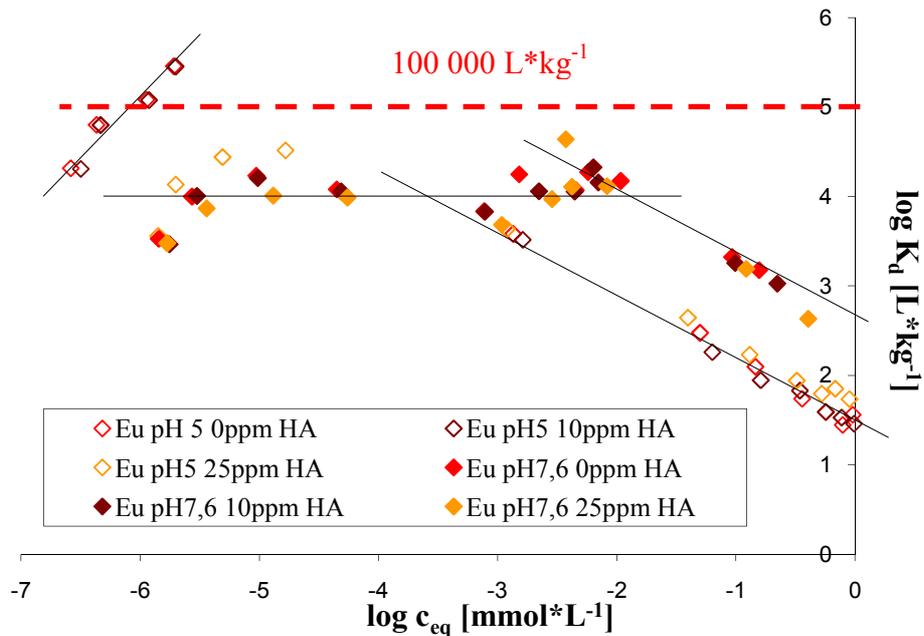


Abb. 106: Logarithmische K_d -Werte in Abhängigkeit der Lanthanoid-Konzentration in Natriumperchlorat-Lösung bei pH 5 und 7,6 unter Einfluss unterschiedlicher Huminsäure-Konzentrationen (0 ppm, 10 ppm und 25 ppm HA)

Bei pH 5 und niedrigen Lanthanoid-Konzentrationen erhalten wir einen linearen Zusammenhang zwischen den K_d -Werten und der Lanthanoid-Konzentration. Bei 1 ppm Gesamtlanthanoid-Konzentration ($\log c_{eq} = -5,5$ mmol / L) erreicht dieser Zusammenhang ein Maximum mit einem K_d -Wert von über 100 000 L / kg Opalinuston. Erfahrungswerte mit Bentonit [Bra05] liegen etwa im Bereich von 10 000 bis 100 000 L / kg. Vergleichbare Untersuchungen von Tertre *et al.* an Montmorillonit bestätigen diese Ergebnisse ebenfalls [Ter05]. Untersuchungen an Kaolinit haben bei niedrigen Lanthanoid-Konzentrationen ($c_{tot} < 6,4 \cdot 10^{-3}$ mmol / L bzw. $\log c_{eq} < -3$ mmol / L) zu abweichenden Ergebnissen geführt [Kau10]. Mit Kaolinit bleibt der K_d -Wert in diesem Bereich konstant, während mit Opalinuston ein linearer Anstieg zu beobachten ist. Mit 25 ppm Huminsäure zeigen sich bei den Untersuchungen an Opalinuston ebenfalls Abweichungen von der Linearität und auch der K_d -Wert nimmt mehr als 50 % ab. Diese Beobachtung ergibt sich aus negativ

geladenen Lanthanoid-Huminsäure-Komplexen, welche zu einer verringerten Sorption der Lanthanoide am Ton führen. Im Bereich höherer Lanthanoid-Konzentrationen ($c_{\text{tot}} > 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mmol / L}$ bzw. $\log c_{\text{eq}} > -3 \text{ mmol / L}$) nimmt der K_d -Wert linear ab. Wobei kaum Unterschiede zwischen dem binären und den ternären Systemen beobachtet werden können. Auch Kautenburger [Kau10] machte bei seinen Untersuchungen an Kaolinit ähnliche Beobachtungen. Die Ergebnisse bei pH 7,6 unterscheiden sich von den Ergebnissen bei pH 5. Die K_d -Werte bleiben ab einer eingesetzten Lanthanoid-Konzentration von $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mmol / L}$ ($\log c_{\text{eq}} \sim -6 \text{ mmol / L}$) bis $1,9 \text{ mmol / L}$ ($\log c_{\text{eq}} \sim -2 \text{ mmol / L}$) konstant bei etwa $10\,000 \text{ L / kg}$ ($\log K_d = 4$). Im binären sowie auch in den ternären Systemen nehmen nur bei den höchsten Lanthanoid-Konzentrationen ($c_{\text{tot}} > 2,6 \text{ mmol / L}$ bzw. $\log c_{\text{eq}} > -1 \text{ mmol / L}$) die K_d -Werte linear ab. Der Einfluss von Huminsäure ist hier nicht so hoch wie bei pH 5. Das kommt hauptsächlich durch die Konkurrenz zwischen Huminsäure und Carbonat- bzw. Hydroxid-Anionen zustande.

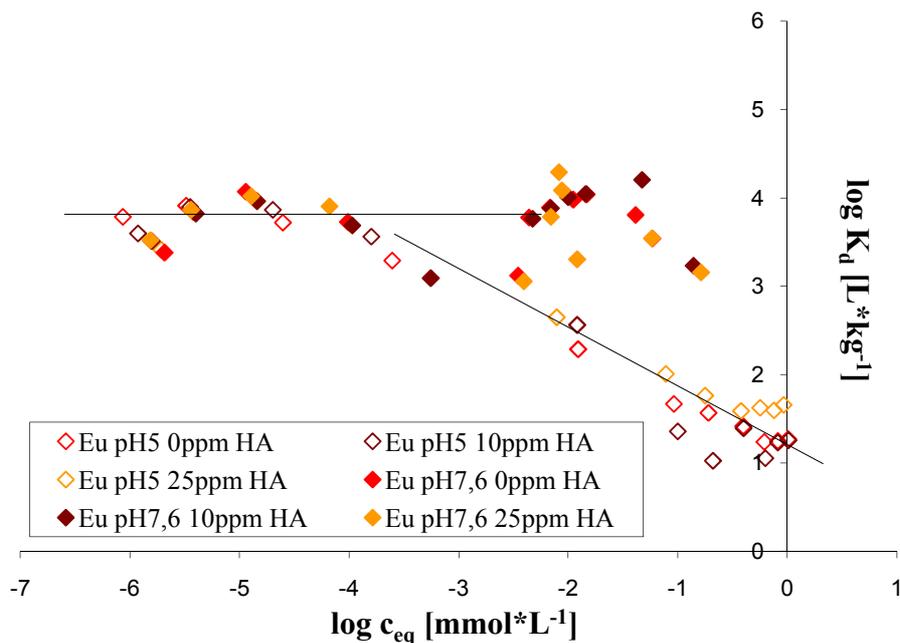


Abb. 107: Logarithmische K_d -Werte in Abhängigkeit der Lanthanoid-Konzentration in synthetischem Porenwasser bei pH 5 und 7,6 unter Einfluss unterschiedlicher Huminsäure-Konzentrationen (0 ppm, 10 ppm und 25 ppm HA)

In Abb. 107 sind die K_d -Werte aus den Experimenten in Porenwasser mit einer Ionenstärke von 0,42 M dargestellt. Vergleicht man die Ergebnisse unterschiedlicher Ionenstärken unterschieden sich diese zu großen Teilen. Die höhere Ionenstärke führt bei pH 5 dazu, dass die K_d -Werte im Vergleich zu den Ergebnissen in Natriumperchlorat-Lösung

(Ionenstärke 0,01 M) allgemein niedriger liegen. Der K_d -Wert liegt relativ konstant bei 10 00 L / kg und erfährt ähnlich wie in NaClO₄ ab einer eingesetzten Lanthanoid-Konzentration größer $6,4 \cdot 10^{-3}$ mmol / L ($\log c_{eq} \sim -2$ mmol / L) eine lineare Abnahme. In Porenwasser sind Unterschiede zwischen binärem und ternärem System hauptsächlich bei höheren Lanthanoid-Konzentrationen zu erkennen. 25 ppm Huminsäure führen tendenziell im Bereich höherer Lanthanoid-Konzentrationen ($\log c_{eq} > -1$ mmol / L) zu höheren K_d -Werten, was auf die zusätzliche Ausfällung der Lanthanoide als Metall-Humate zurückzuführen ist. Bei pH 7,6 sind ebenfalls Unterschiede zwischen Porenwasser und NaClO₄ zu erkennen. Während es in Natriumperchlorat bei Lanthanoid-Konzentrationen höher 1,9 mmol / L ($\log c_{eq} > -1$ mmol / L) zu einer linearen Abnahme des K_d -Wertes kommt, bleiben die K_d -Werte im Porenwasser über den gesamten Konzentrationsbereich relativ konstant. Zudem sind auch im Bereich höherer Lanthanoid-Konzentrationen ($c_{tot} > 6,4 \cdot 10^{-3}$ mmol / L bzw. $\log c_{eq} > -2$ mmol / L) Abweichungen durch die Huminsäure zu beobachten. Während die Huminsäure bei pH 5 eher zu einer Erhöhung der K_d -Werte geführt hat, nehmen die K_d -Werte durch die Huminsäure bei pH 7,6 tendenziell ab. Durch die anwesenden Porenwasser-Kationen kann vorhandenes Carbonat zu großen Teilen ausgefällt werden. Es wird die Bildung von negativ geladenen Metall-Humaten möglich, da nicht genug Porenwasser-Kationen vorhanden sind, welche die Humate neutralisieren und ausfällen können.

4. 5. 1. 5 METALLSPEZIATION IN GEGENWART VON HA UND OPALINUSTON

Die Sorptionsuntersuchungen haben es möglich gemacht den Einfluss von Organik auf die Immobilisierung von Europium am Opalinuston genauer zu untersuchen. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, welche Europium-Spezies nach der Sorption noch in Lösung anzutreffen sind. Die Europium-Speziation mit Huminsäure (Kapitel 4.1.2) hat es ermöglicht, die unterschiedlichen Spezies des binären Systems zu erkennen und zu benennen. Um der Frage nach den Europium-Spezies im System mit Opalinuston nachzugehen, wurden die Speziations-Untersuchungen des binären Systems (Ln-HA) zusätzlich im ternären System mit Opalinuston durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte wie in Kapitel 3.2 beschrieben. Nach der Vorkonditionierung des Opalinustons mit Natriumperchlorat-Lösung wurden Europium und HA zugegeben. Nach einer Dauer von 72 h wurde der Ton abzentrifugiert und das Zentrifugat mittels CE-ICP-MS-Kopplung

untersucht. Neben pH 5 wurde ebenfalls pH 7,6 eingestellt, um einen besseren Vergleich zu erhalten. Die Elektropherogramme von pH 5 und pH 7,6 sind in Abb. 108 dargestellt.

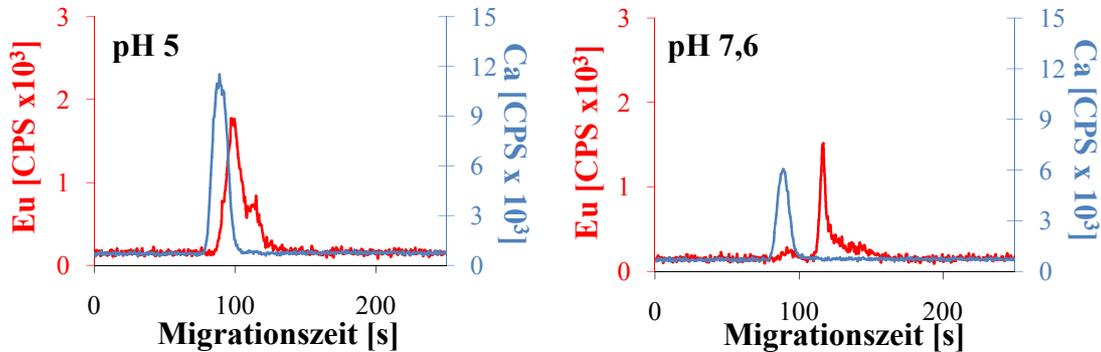


Abb. 108: Vergleich der Elektropherogramme des ternären Systems bestehend aus 500 ppb Europium, 25 ppm HA und 4 g / L Opalinuston in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung bei pH 5 und pH 7,6 (^{153}Eu -Signal rot und ^{44}Ca -Signal hellblau)

Verglichen mit den Untersuchungen ohne Opalinuston sind in beiden Speziationen deutlich weniger als 10 % an Europium wieder gefunden worden. Diese Beobachtung ist vor allem durch die ausgeprägte Sorption am Opalinuston zu erklären. Die deutlich auftretenden Unterschiede zwischen der Speziation im Sauren (pH 5) und im leicht Basischen (pH 7,6) sind mit der Sorption jedoch nicht zu interpretieren.

Im leicht sauren pH-Bereich (pH 5) zeigen sich deutlich zwei Europium-Peaks. Der erste Peak kann dem freien Europium zugeordnet werden. Der zweite Peak entspricht dem Europium, welches auf Grund schwacher Komplexbildung mit der Huminsäure nicht als Metall-Humat migriert, sondern aus dem Komplex heraus gezogen wird. Stark gebundenes Europium-Humat kann nicht nachgewiesen werden. Dies liegt daran, dass durch Zugabe der Säure beim pH-Einstellen leicht lösliche Mineralien wie z. B. Calcit aufgelöst werden. Dabei werden zusätzliche Konkurrenz-kationen (Calcium) frei. Die Kationen sowie die vorhandenen Protonen führen zu einer Neutralisierung der Huminsäure und somit zu deren Ausfällung bzw. Sorption am Opalinuston. Europium-Ionen welche nicht durch die Huminsäure komplexiert wurden, können als freie Europium-Spezies nachgewiesen werden. Die erwähnten Konkurrenz-kationen konnten über die Calcium-Masse nachgewiesen werden (Abb. 108, *blaue Spur*). Im leicht basischen pH-Bereich (pH 7,6) zeigt sich im Vergleich zu pH 5 eine Änderung des Elektropherogramms. Peak 1 verschwindet nahezu vollständig und nur noch Peak 2 ist als solcher zu erkennen. Die Wiederfindung liegt hier nur noch bei 3 %. Zu der Huminsäure kommen in diesem pH-

Bereich noch weitere Anionen wie Carbonate und Hydroxide, die ebenfalls zu einer Komplexierung der Europium-Ionen führen können. Freie unkomplexierte Europium-Ionen sind in Lösung kaum mehr vorhanden weshalb hier nur Peak 2 richtig zu erkennen ist. Wie im Elektropherogramm deutlich sichtbar ist, hat die Calcium-Konzentration von pH 5 zu pH 7,6 deutlich abgenommen. Für Untersuchungen im leicht Basischen muss keine Säure zugegeben werden, somit kann sich deutlich weniger Calcit auflösen.

4. 5. 2 EINFLUSS VON HUMINSÄURE AUF DIE pH-ABHÄNGIGE SORPTION (pH-REIHEN)

War der pH-Wert im binären System schon eine wichtige Variable, so ist seine Rolle im ternären System doch weitaus größer. Der Einfluss der Organik auf die Ln-Sorption am Opalinuston unter Berücksichtigung verschiedener pH-Werte steht in diesem Kapitel im Vordergrund. Die durchgeführten Batch-Versuche im ternären System versuchen alle wichtigen Faktoren (pH, Ionenstärke, Konkurrenzkationen und Konzentration der eingesetzten Organik) zu berücksichtigen.

Die Versuchsbedingungen sind identisch mit denen im binären System. Das bedeutet, dass nach dem Vorkonditionierungsschritt des Opalinuston mit dem Porenwasser bzw. mit 10 mM Natriumperchlorat-Lösung 900 ppb Lanthanoide sowie 10 bzw. 25 ppm Huminsäure zugegeben wurden. Bei den insgesamt 4 x 11 Proben wurden pH-Werte von pH 2 bis pH 12 eingestellt. Die sich anschließende Gleichgewichtseinstellung betrug ähnlich wie bei den andern Versuchen 72 h. Um den Einfluss der Huminsäure auf das System hervorzuheben, wurden die Ergebnisse des ternären Systems mit denen im binären System verglichen. Abb. 109 stellt die ausgewerteten Ergebnisse von Europium in Natriumperchlorat-Lösung dar. Im sauren pH-Bereich (pH 2 bis 5) zeigt sich, dass die Huminsäure zu einer leicht erhöhten Eu-Sorption am Ton führt. Die Huminsäure kann durch vorhandene Protonen koagulieren und die Lanthanoide mit sich reißen, was zu einer verringerten Huminsäure- und Europium-Konzentration in Lösung führt. Die vorhandenen Lanthanoide können aber auch die Koagulation der Huminsäure verstärken und zusammen mit ihr ausfallen. Im neutralen pH-Bereich (pH 6 bis 8) ist kein Einfluss der Huminsäure zu beobachten. Die Abweichungen der Werte der einzelnen Messungen liegen im Bereich der Messungenauigkeit. Ab einem pH-Wert von 9 zeigen sich mit 25 ppm Huminsäure Unterschiede. Die Sorption wird mit 25 ppm Huminsäure um etwa 10 % verringert. Erst ab

pH 11 gleichen sich die Sorptionen zwischen den Systemen wieder an. Diese erhöhte Lanthanoid-Konzentration in Lösung bei pH 8 bis 11 kann auf die Bildung von negativ geladenen Europium-Humat-Spezies zurückgeführt werden.

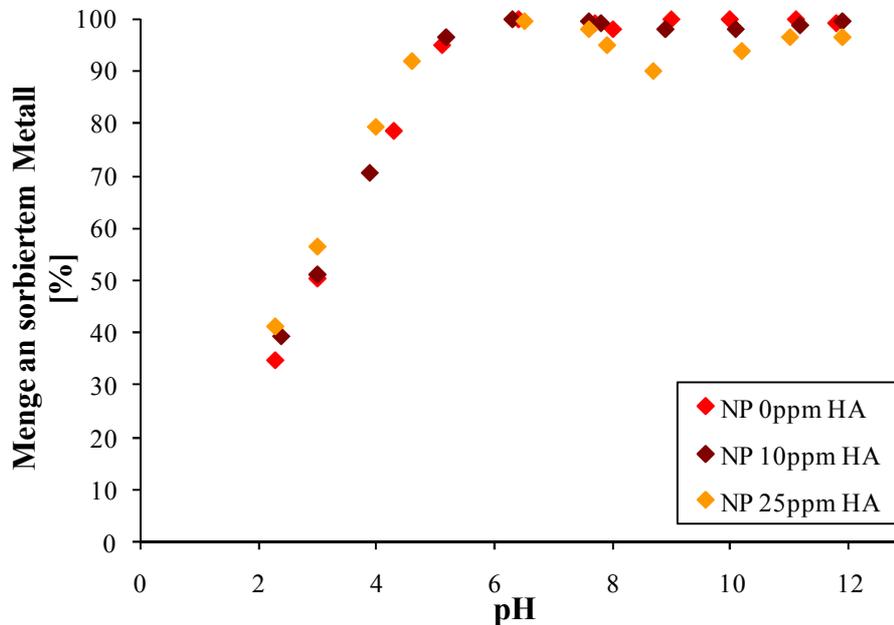


Abb. 109: Sorptionsverhalten von Eu an Opalinuston in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes unter Einfluss von verschiedenen Konzentrationen an Huminsäure

Die negativ geladenen Europium-Humat-Spezies werden durch Kontrollmessungen mittels UV / Vis bestätigt. Insbesondere in diesem pH-Bereich konnte nachgewiesen werden, dass bis zu 70 % der HA in Lösung ist und erst ab pH 11 der Huminsäure-Anteil in Lösung wieder abnimmt (Abb. 110). Dabei werden die negativen Europium-Humat-Komplexe z.B. durch freigesetztes Aluminium (aus der Auflösung des Tons) neutralisiert und ausgefällt. Bei Zugabe von nur 10 ppm Huminsäure ist dieser Effekt nicht oder nur sehr schwach zu beobachten. Die Menge an Huminsäure kann vollständig durch Lanthanoide bzw. in Lösung vorhandenen Kationen neutralisiert werden, so dass negative Europium-Humat-Spezies kaum noch in Lösung vorliegen.

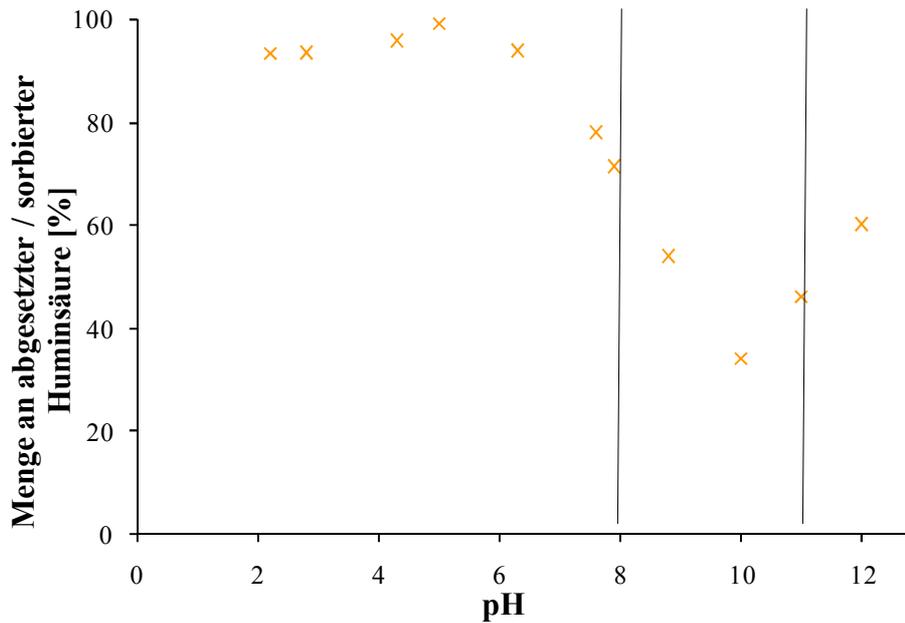


Abb. 110: UV / Vis-Kontrollmessung der Huminsäure in Lösung nach der Sorption von Eu, Gd und Tb an Opalinuston im ternären System mit 10 mM NaClO₄

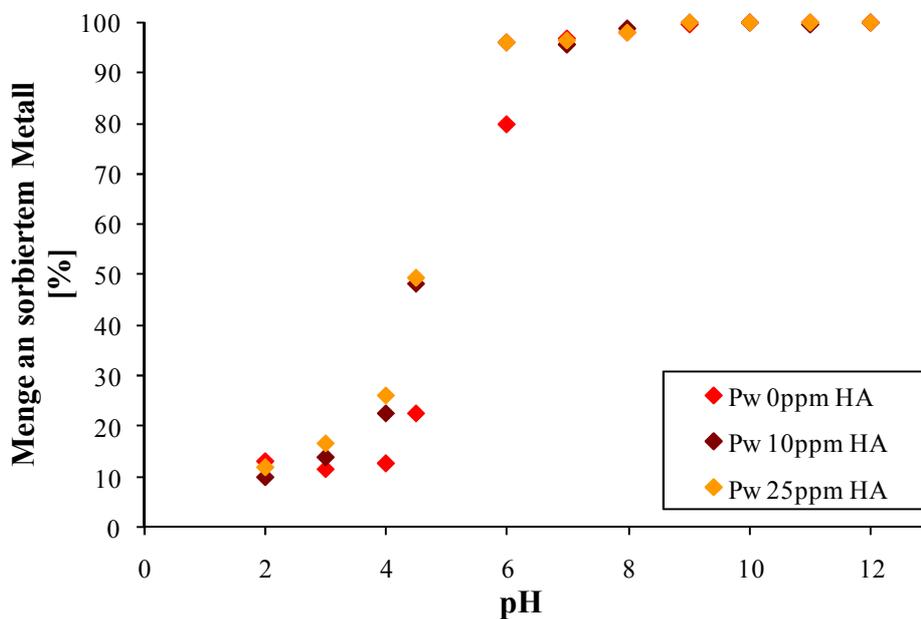


Abb. 111: Sorptionsverhalten von Europium an Opalinuston in synthetischem Porenwasser in Abhängigkeit des pH-Wertes unter Einfluss von verschiedenen Konzentrationen an Huminsäure

Vergleicht man die pH-abhängige Sorption in NaClO₄ (Abb. 109) mit der Sorption in Porenwasser (Abb. 111) zeigt sich zum Teil ein unterschiedliches Sorptionsverhalten. Im sauren pH-Bereich (pH 2 bis 6) führt die vorhandene Huminsäure gleichfalls zu einer erhöhten Sorption der Lanthanoide. Die Auswirkungen der Huminsäure sind bei pH 5 und

pH 6 noch stärker hervorgehoben. Da die Huminsäure durch die im Porenwasser eingebrachten Kationen besser koagulieren kann, werden hier noch mehr Lanthanoide mitgerissen, bzw. können die Kationen die negativ geladenen Eu-Humat-Spezies neutralisieren und führen so ebenfalls zu einer Abnahme der Lanthanoide in Lösung.

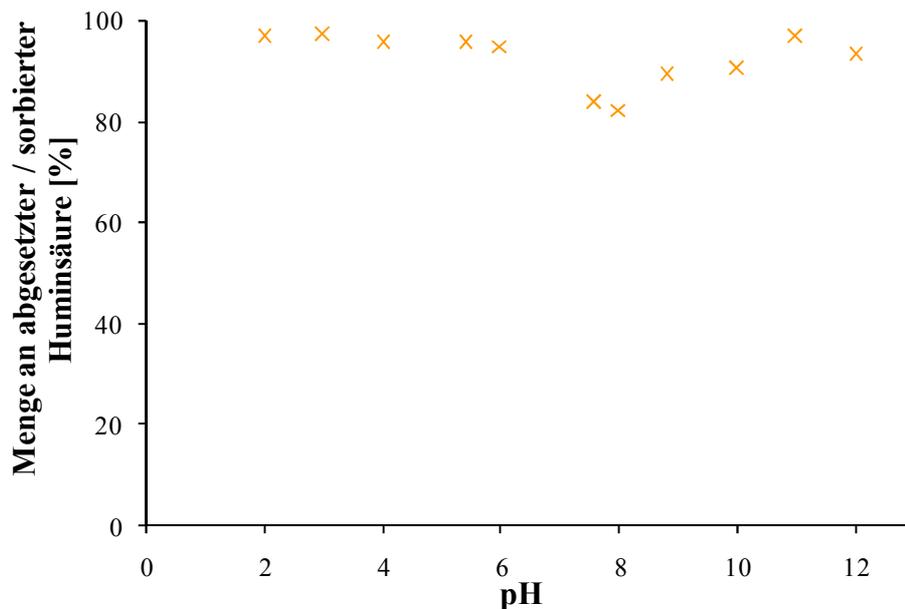


Abb. 112: UV / Vis-Kontrollmessung der Huminsäure in Lösung nach der Sorption von Eu, Gd und Tb an Opalinuston im ternären System mit synthetischem Porenwasser

Der hauptsächliche Unterschied wird jedoch im basischen pH-Bereich sichtbar. Auch mit hohen Huminsäure-Konzentrationen nimmt die Sorption der Lanthanoide nicht ab. Dieser Effekt ist ähnlich dem Effekt im Säuren auf die Porenwasser-Kationen zurück zu führen, die in Lösung befindliche negative Humate ausfällen können. Dieser Effekt kann mit der Ausfällung negativer Lanthanoid-Humate in Natriumperchlorat bei pH-Werten > 10 verglichen werden. Durch Messen der Calcium-Ionen in Lösung kann belegt werden, dass die Konkurrenz kationen eine wichtige Rolle bei der Koagulation der Huminsäure im hohen pH-Bereich haben. Die Calcium-Konzentration nimmt in Lösung bei pH-Werten > 7 stark ab. Zudem zeigt Abb. 112, dass die Huminsäure über den gesamten pH-Bereich von pH 2 bis pH 12 fast vollständig aus der Lösung entfernt wurde. Nur zwischen pH 7 und 9 liegen 10 bis 20 % Huminsäure in Lösung vor. Ihr Einfluss auf die Sorption der Lanthanoide am Opalinuston ist jedoch nur gering.

4. 5. 2. 1 EINFLUSS DER HUMINSÄURE AUF DIE PH-ABHÄNGIGEN K_d -WERTE

Im Bereich niedriger pH-Werte und niedriger Ionenstärke sollte der K_d -Wert laut Bradbury [Bra90] konstant sein, da die Sorption in diesem Bereich hauptsächlich durch Kationen-Austausch-Prozesse dominiert wird. Erst im Bereich höherer pH-Werte und höherer Ionenstärken soll die Sorption an starken und schwachen Bindungsstellen, an den amphoteren Hydroxyl-Gruppen der Tonmineralien, dominieren. Wie Abb. 113 zeigt trifft diese Aussage bei Opalinuston nicht zu.

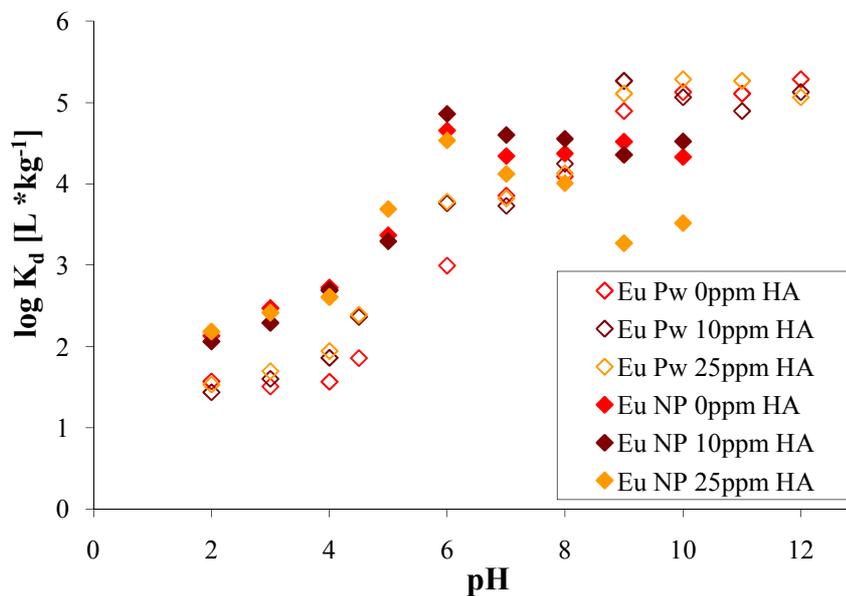


Abb. 113: Logarithmische K_d -Werte in Abhängigkeit des pH-Wertes in Natriumperchlorat sowie in Porenwasser unter Einfluss unterschiedlicher Huminsäure-Konzentrationen (0 ppm, 10 ppm und 25 ppm HA)

Im pH-Bereich niedriger pH 4 und bei einer Ionenstärke von 0,01 M ist eine Steigung der K_d -Werte bis zu einem pH-Wert von 6 zu beobachten, wobei kein linearer Zusammenhang besteht. Einen ähnlichen Verlauf beschrieben Tertre *et al.* [Ter05] bei ihren Untersuchungen an Montmorillonit ebenfalls. Es wird vermutet, dass die Sorption bei einer Lanthanoid-Konzentration von 900 ppb ($5,8 \cdot 10^{-3}$ mmol / L) nicht mehr durch Kationen-Austausch-Prozesse bestimmt wird, sondern bereits starke Bindungsstellen eine wichtige Rolle spielen. Ein schnell ansteigender K_d -Wert mit dem pH-Wert spricht für diese Komplexierungs-Reaktionen durch Hydroxyl-Gruppen der Tonmineralien, da die negativen Plätze am Ton mit dem pH-Wert ansteigen [Ter05]. Durch den Einfluss von Carbonat werden ab einem pH-Wert von 6 100 % der Lanthanoide sorbiert bzw. durch

Carbonat-Ausfällung aus der Lösung entfernt, was sich in einem konstanten K_d -Wert bei pH-Werten > 6 widerspiegelt. Bis zu dem genannten pH-Wert zeigen sich auch kaum Unterschiede zwischen dem binären und den ternären Systemen. Danach führen 25 ppm Huminsäure zu einer Verringerung des k_d -Wertes. Das liegt an der Bildung negativ geladener Metall-Huminsäure-Komplexe, die eine Sorption am Ton bzw. eine Ausfällung mit Carbonat verhindern. Mit Porenwasser ist der Verlauf der K_d -Werte bei niedrigen pH-Werten recht ähnlich zu dem in Natriumperchlorat-Lösung. Die K_d -Werte liegen nur deutlich unterhalb denen in NaClO_4 . Ab einem pH-Wert von 6 weicht der Verlauf der K_d -Werte in Porenwasser deutlich von dem in Natriumperchlorat-Lösung ab. Die Porenwasser- K_d -Werte steigen weiter an und bleiben erst ab pH 9 konstant, wo eine 100 %ige Sorption bzw. Ausfällung der Lanthanoide beobachtet werden kann. Unterschiede zwischen dem binären und den ternären System sind hier hauptsächlich nur bei niedrigeren pH-Werten ($\text{pH} < 7$) zu erkennen. Hier führt die Huminsäure zu leicht erhöhten K_d -Werten, welche durch die Ausfällung von Metall-Humaten zustande kommen. Diese Ausfällung führt ebenfalls dazu, dass bei $\text{pH} > 7$ der K_d -Wert im ternären System nicht absinkt, wie in Natriumperchlorat-Lösung. Die Porenwasser-Kationen neutralisieren die gebildeten Metall-Humate und fördern so die Ausfällung derselben. Die Ergebnisse ähneln stark den Ergebnissen von Tertre *et al.* [Ter06] in 0,5 M NaClO_4 an Kaolinit und Montmorillonit und sind auf die stark pH-abhängigen Oberflächen-Komplexierungs-Reaktionen, welche die Sorption im neutralen und alkalischen dominieren, zurück zu führen.

4. 5. 2. 2 VERGLEICHE MIT KAOLINIT

Vergleicht man die pH-abhängige Sorption an Opalinuston im ternären System mit der pH-Sorption an Kaolinit, wird erneut gezeigt, warum die Untersuchungen an realen Tönen so wichtig sind. Nowotka setzte für die Versuche mit Kaolinit 500 ppb Gesamtlanthanoid-Konzentration, also 250 ppb Europium und Gadolinium (je $1,3 \cdot 10^{-3}$ mmol / L), ein. Mit Opalinuston wurden 900 ppb hinzugegeben, von jedem Lanthanoid 300 ppb ($1,9 \cdot 10^{-3}$ mmol / L). Binäres und ternäres System mit 25 ppm Huminsäure wurden hierbei einander gegenüber gestellt (Abb. 114). Da die Experimente mit Kaolinit nur in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung durchgeführt wurden, sind in Abb. 114 auch nur die mit NaClO_4 erhaltenen Ergebnisse mit Opalinuston dargestellt. Während Nowotka bei seinen Versuchen mit Kaolinit beobachten konnte, dass die Huminsäure die Sorption der

Lanthanoide über einen breiten pH-Bereich (pH 4 bis 8) am Ton bis zu 40 % vermindert, ist dieser Effekt mit Opalinuston nur zwischen pH 7 und 10 zu beobachten.

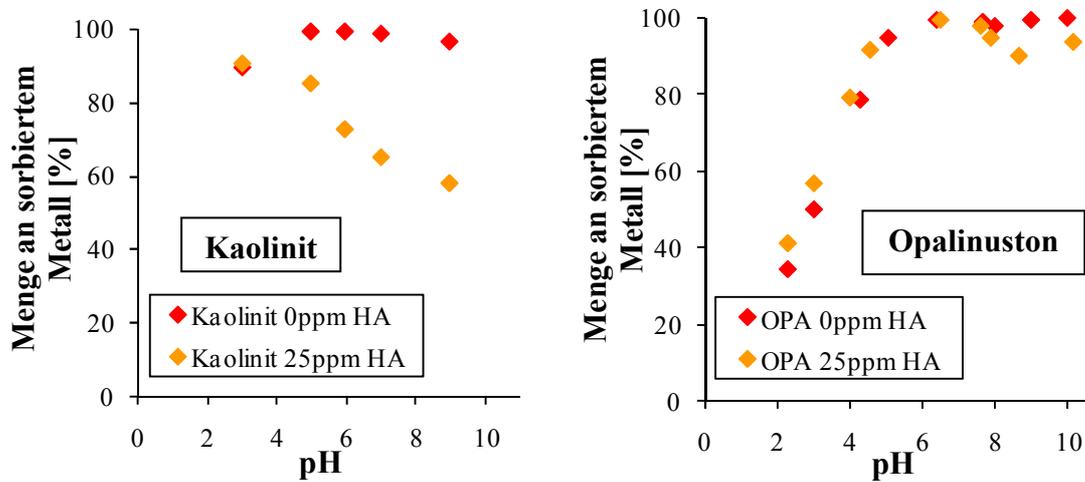


Abb. 114: Vergleich der pH-abhängigen Sorption von 900 ppb Lanthanoiden an Tonen in 10 mM NaClO₄ im binären und ternären System mit 25 ppm Huminsäure (*links*: Kaolinit [Now07], *rechts*: Opalinuston)

Die Huminsäure kommt im Beisein von Kaolinit ihrer Rolle als negativer Komplexbildner nach und komplexiert die Lanthanoide. Diese stehen daraufhin nicht mehr zur Sorption am Ton zur Verfügung. Zu kleineren pH-Werten hin (pH < 6), nimmt diese Komplexierung ab, da die Huminsäure zunehmend protoniert wird. Die negative Gesamtladung der Huminsäure verringert sich, woraufhin weniger Lanthanoide komplexiert werden können. Mit Opalinuston sind durchweg hohe Konzentrationen an Konkurrenzkationen vorhanden, welche zu einer Neutralisierung der Huminsäure führen. Die an der Huminsäure gebundenen Lanthanoide sind nicht mehr mobil in Lösung, sondern fallen mit der Huminsäure aus. Die verringerte Sorption am Opalinuston zwischen pH 7 und 10 wird auf die Bildung negativer Lanthanoid-Humat-Komplexe zurück geführt (siehe Abb. 109 + Erklärung). Im Vergleich zum Kaolinit ist dieser Effekt sichtbar reduziert, da sich bereits durch den Konditionierungsschritt Konkurrenzkationen aus dem Ton herauslösen, welche zu einer Koagulation der Huminsäure führen können. Auch in diesem Fall konnte die im ternären System des Kaolinit beobachtete Mobilisierung von Lanthanoiden durch Bildung von negativen Metall-Humaten durch Untersuchungen an Opalinuston als Realmineral nicht in gleicher Weise festgestellt werden.

4. 5. 3 CHARAKTERISIERUNG VON TONEXTRAKTEN

Die Gewinnung natürlicher Tonorganik, welche in den Sorptionsversuchen eingesetzt werden soll, wurde in Kapitel 3. 3. beschrieben. Im Vordergrund dieses Kapitels steht die Charakterisierung der verschiedenen Extrakte.

Die UV / Vis-Messung zeigte sich bereits bei Untersuchungen in den binären Systemen mit Huminsäure als erfolgsversprechend. Aus diesem Grund wurde zur Charakterisierung der Tonextrakte ebenfalls die UV / Vis-Messung verwendet. Von allen erhaltenen Extrakten wurden im Bereich von 190 bis 350 nm UV / Vis-Spektren aufgenommen und miteinander verglichen. In Abb. 115 ist dieses Vergleichsspektrum dargestellt. Da die basischen Extrakte (pH 13) mit Natriumperchlorat-Lösung und synthetischem Porenwasser im Bereich zwischen 190 und 230 nm mit einer Extinktion > 3 außerhalb des Messbereichs lagen, wurden die Lösungen 1:10 verdünnt und erneut vermessen. Als Blank wurden zusätzlich die Spektren der Extraktionsmittel (NP, Pw) aufgenommen, um eine falsche Interpretation zu vermeiden.

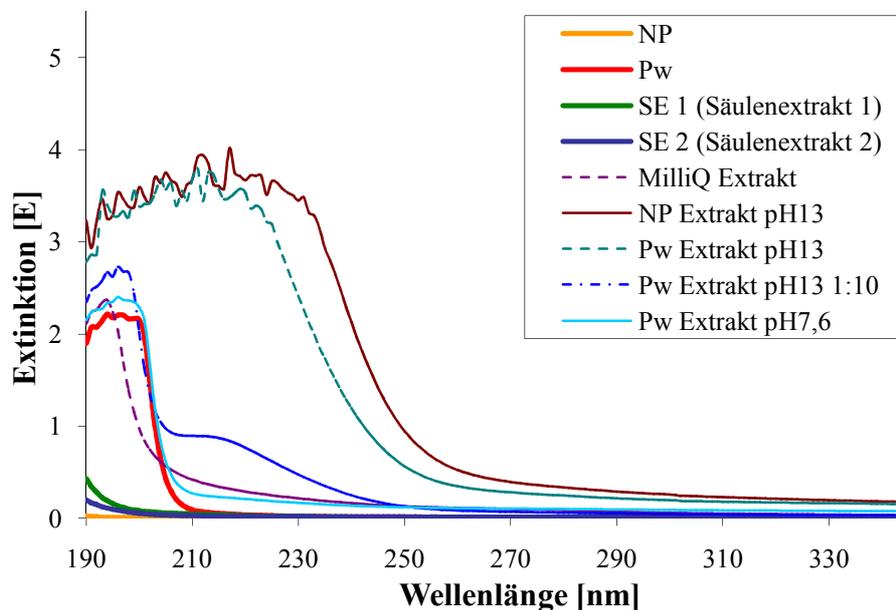


Abb. 115: UV / Vis-Spektren der verschiedenen Tonextrakte und Extraktionsmittel im Wellenlängenbereich von 190 bis 350 nm

Durch Aufnahme des Porenwasser-Spektrums (rote Kurve) konnte die starke Absorbanz der Porenwasser-Extrakte im Bereich von 190 bis 210 nm auf die Eigenabsorption des

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Porenwassers zurück geführt werden. Während der Gleichgewichtseinstellung zwischen Extraktionsmittel und Ton lösen sich ebenfalls hohe Mengen an Kationen aus dem Ton heraus, welche offensichtlich ebenfalls zu einer hohen Absorbanz im Bereich von 190 bis 210 nm führen. Erst die Absorbanzen bei Wellenlängen oberhalb von 210 nm können enthaltener Organik zugeordnet werden. Anhand der Spektren lässt sich somit sagen, dass die Extraktionen mit MilliQ-, Porenwasser und Natriumperchlorat-Lösung durchaus zu einer Extraktion von Organik geführt haben. Die basischen Extraktionen (pH 13) zeigen sich hierbei als am effektivsten. Bereits optisch konnte auf Grund einer braunen Färbung der basischen Extrakte ein hoher Gehalt an Organik vermutet werden. Die braune Färbung lässt auf Huminsäure schließen, welche bei stark basischen pH-Werten gut löslich und zudem braun gefärbt ist.

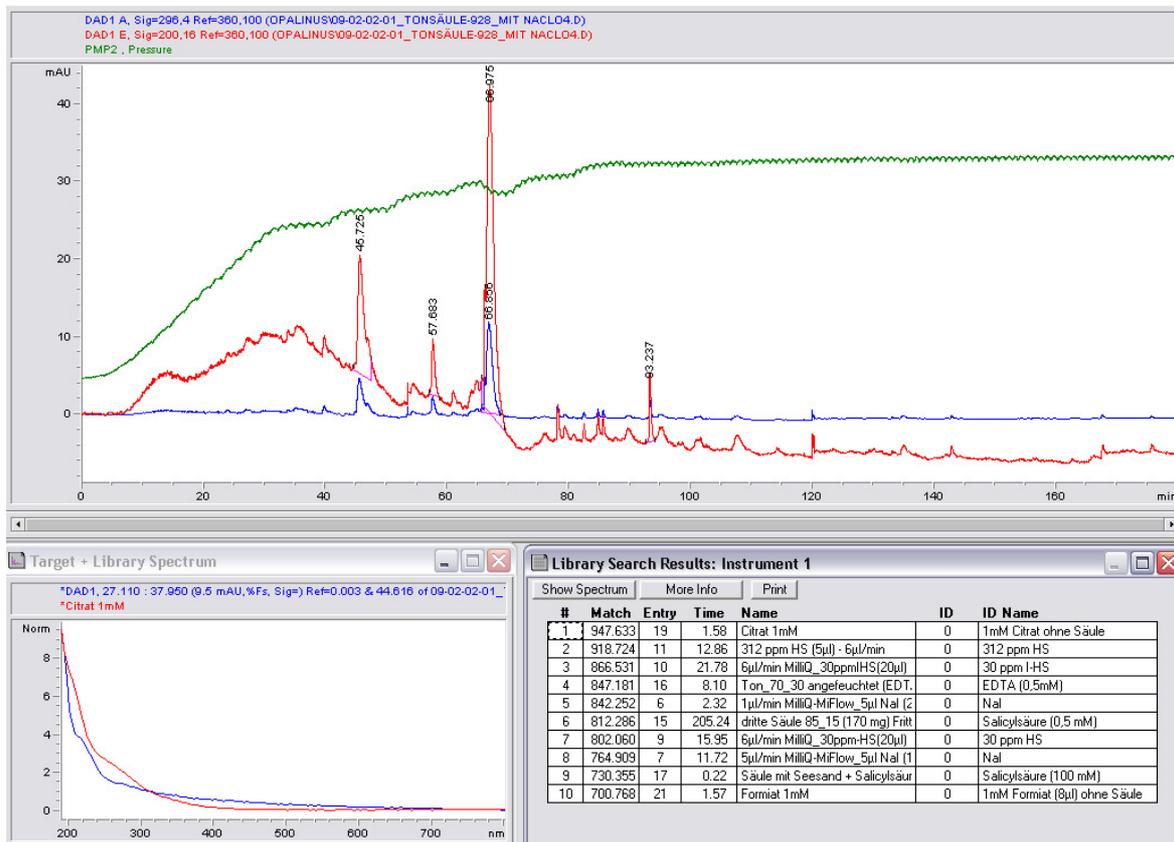


Abb. 116: Aufnahme eines DAD-Spektrens während der Säulenextraktion mit Abgleich von UV / Vis-Spektren aus der Datenbank (*oben*: DAD-Spektrum mit Druckanzeige (*grün*), Messung von 200 nm Wellenlänge (*rot*) und 296 nm (*blau*); *links unten*: UV / Vis-Spektrum des organischen Gemischs bei einer Retentionszeit von 67 min (*blau*) mit dem Referenzspektrum von Citrat (*rot*); *rechts unten*: Ausschnitt aus der Datenbank mit den 10 passendsten Referenz-Substanzen)

Die Extrakte, die aus den HPLC-Tonsäulen (SE1 und 2) gewonnen wurden, weisen nur sehr geringe Mengen an Organik auf. Neben den UV / Vis-Spektren in Abb. 115 wurden

während der Säulenextraktion ebenfalls UV / Vis-Spektren mit dem Dioden-Array-Detektor aufgenommen (Abb. 116). Hierbei ist deutlich zu sehen, dass mit jedem Druckstoß durch Erhöhung der Flussgeschwindigkeit mehr Organik aus dem Ton gepresst wird. Die erhaltenen Spektren wurden mit den Spektren von unterschiedlichen, organischen Stoffen aus der Datenbank abgeglichen und versuchsweise zugeordnet. Mit dieser Datenbank als Vorbild, wurden die UV / Vis-Spektren von kleinen typischen Tonorganika mit dem UV / Vis-Spektrometer (Lambda 25) ebenfalls aufgenommen und mit den Spektren der Tonextrakte abgeglichen (Abb. 117). Da sich die UV / Vis-Spektren der kleinen Organika stark ähneln und die Absorptionen teilweise unter der Eigenabsorption vom Porenwasser (Wellenlängenbereich von 190 bis 210 nm) liegen, konnten bei beiden Methoden keine organischen Stoffe zugeordnet werden.

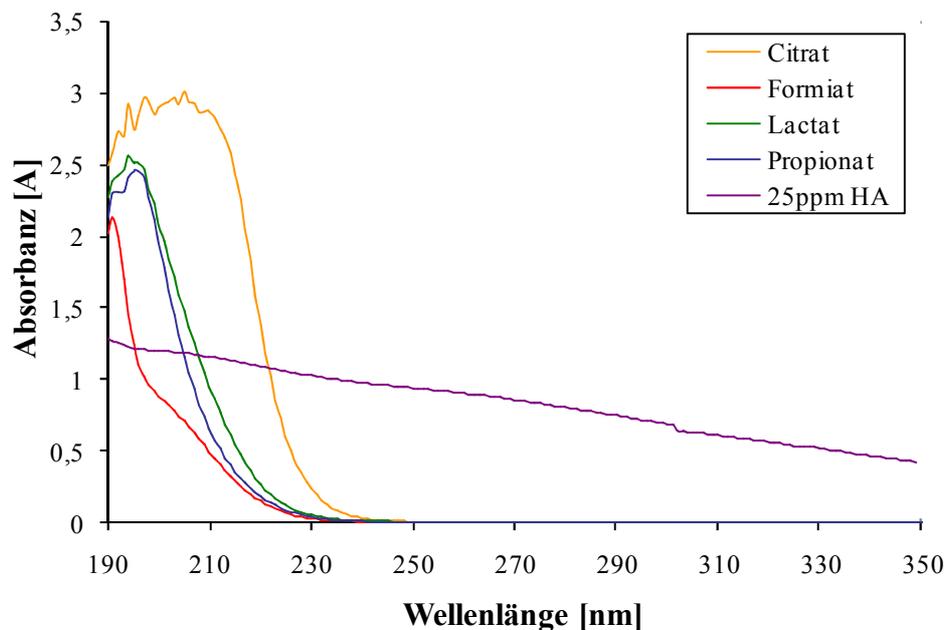


Abb. 117: UV / Vis-Spektren diverser Tonorganika im Wellenlängenbereich von 190 bis 350 nm im Vergleich

Die UV / Vis-Spektren ermöglichten weder eine quantitative noch eine qualitative Auswertung der Tonextrakte, daher wurden zusätzlich zu den UV / Vis-Messungen noch TOC-Messungen von allen Extrakten durchgeführt, um zumindest den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff abschätzen zu können.

Tabelle 16: TOC-Gehalte der verschiedenen Tonextrakte und Aldrich-Huminsäure

TOC-Messungen	TOC-Gehalt [mg / L]
Referenzen mit Aldrich HA	
5 ppm HA	2,5
15 ppm HA	7,5
Tonextrakte	
MilliQ-Extrakt	5,0
NP Extrakt pH 13	10,0
Pw Extrakt pH 13	20,0
Pw Extrakt pH 7,6	8,5
Säulenextrakt 1 (SE 1)	4,0
Säulenextrakt 2 (SE 2)	2,0

Damit die TOC-Konzentrationen der extrahierten Organik in Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen mit denen der eingesetzten HA-Konzentrationen vergleichbar sind, wurden von zwei bekannten Konzentrationen an Aldrich-Huminsäure ebenfalls der TOC vermessen. Die TOC-Konzentrationen sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Wie erwartet, liegen die TOC-Gehalte der Säulenextrakte (2 - 4 mg / L) unter denen der anderen Extrakte. Da jedoch in den komprimierten Tonsäulen wesentlich geringere Mengen an Ton eingesetzt wurden, sind diese Konzentrationen grundsätzlich nicht mit denen der anderen Extrakte zu vergleichen. Die basischen Extrakte weisen mit 10 - 20 mg / L den höchsten TOC Gehalt auf. Das Porenwasser-Extrakt enthält sogar die doppelte Menge wie das basische Extrakt mit Natriumperchlorat-Lösung. Durch die hohe Ionenstärke wurde die Extraktion von Organik deutlich verstärkt. Die Ionenstärke allein führt jedoch nicht zu solch guten Extraktionsergebnissen, wie an dem Porenwasser-Extrakt bei pH 7,6 zu sehen ist. Sein Gehalt liegt noch unter dem des basischen Natriumperchlorat-Extrakts. Es gibt zwei Möglichkeiten, welche für eine erhöhte Extraktion im basischen Bereich verantwortlich sein könnten. Zum einen können im basischen Huminsäuren in Lösung gehen, welche bei pH 7,6 noch am Ton gebunden sind. Zum anderen können sich auch Tonminerale im stark basischen auflösen und ermöglichen so eine Freisetzung von weiteren Tonorganika.

Für die folgenden Sorptionsuntersuchungen kamen nur Extrakte mit hohem TOC-Gehalt in Frage, um eine ähnlich hohe TOC-Konzentration in der Lösung zu garantieren, wie in den Versuchen mit Aldrich-HA. Da bei den basischen Extrakten immer noch die Vermutung

nahe liegt, dass sich durch den basischen pH die organische Struktur verändern könnte, wurden gleiche Untersuchungen mit alkalischem und neutralem Porenwasser-Extrakt durchgeführt. Die UV / Vis-Spektren zeigen durch die hohe Sorption im Bereich von 190 bis 210 nm, dass alle Batch-Extrakte ähnlich hohe Ionen-Konzentrationen wie das Porenwasser enthalten. Selbst wenn mit dem Natriumperchlorat-Extrakt weitere Untersuchungen durchgeführt worden wären, hätte eine Ionenstärke von 10 mM entsprechend der Natriumperchlorat-Lösung nicht mehr erzeugt werden können. Die Ergebnisse wären damit nicht mit denen im binären System ohne Konkurrenz-Ionen vergleichbar gewesen. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen mit natürlicher Tonorganik nur in synthetischem Porenwasser durchgeführt.

4. 5. 4 NOM - KOMPLEXIERUNG VON LANTHANOIDEN UND EINFLUSS AUF DIE SORPTION

Wie Courduan *et al.* herausgefunden haben [Cou07a], spielen neben der Huminsäure als organische Verbindung im Opalinuston vor allem kleineren Verbindungen wie Lactat, Formiat oder Propionat eine wichtige Rolle bei der Metall-Komplexierung. Da diese organischen Moleküle kleiner sind als das Makromolekül Huminsäure, ist es eher unwahrscheinlich, dass diese Verbindungen durch Metall-Ionen ausgefällt werden können. Von daher besteht die Möglichkeit, dass sie die Metall-Ionen komplexieren und somit eine Sorption am Ton oder ein Ausfällen durch Carbonat hemmen oder ganz verhindern können. Für eine realistische Gefahreinschätzung, wurden Komplexierungsverhalten und Sorption der Lanthanoide unter dem Einfluss der extrahierten Tonorganik am Ton genauestens untersucht.

4. 5. 4. 1 VERGLEICH DER KOMPLEXIERUNG VON DREIWERtigen LANTHANOIDEN MITTELS MODELLOORGANIK

Zur ersten Einschätzung wurde das Komplexierungsverhalten von Lactat bzw. Formiat mit dem der Huminsäure verglichen und ausgewertet. Die Untersuchungen wurden in synthetischem Porenwasser mit seinem natürliche pH-Wert von 7,6 durchgeführt. Zu dem Porenwasser wurden 900 ppb Lanthanoide und die gewünschten Konzentrationen an Organik zugegeben. Die Konzentration der Organik variierte je nach Verbindung. Bei den Versuchen mit NOM wurde die 10fache (60 $\mu\text{mol} / \text{L}$) bzw. die 100fache (600 $\mu\text{mol} / \text{L}$) Menge, bezogen auf die Lanthanoid-Konzentration in Mol, an organischen Verbindungen

zugefügt. Da das Molgewicht der Huminsäure nicht festzulegen ist, wurden bekannte Huminsäure-Konzentrationen von 25 und 50 ppm gewählt. Im Vergleich dazu wurden zusätzlich noch Proben ohne Organik untersucht, um den Einfluss der Organik ins Verhältnis setzen zu können.

In Abb. 118 wurde dargestellt, welche organische Verbindung die Lanthanoide am stärksten komplexieren kann und sich somit auf die Ausfällung des Europiums auswirkt. Ohne Organik werden bereits auf Grund des enormen Salzgehalts im Porenwasser und der Vielzahl an Anionen, knapp 13 % der Lanthanoide ausgefällt. Durch Zugabe der Huminsäure sind nur noch 35 bis 40 % des Europiums gelöst. Die Lanthanoide neutralisieren die Huminsäure, welche koaguliert und mit den Metall-Ionen als Niederschlag abzentrifugiert wird. Die Untersuchungen mit den kleineren NOM's legen dar, dass die Organik mit den vorhandenen Porenwasser-Anionen in Konkurrenz zueinander steht und eine Ausfällung verhindert. Die Lanthanoide werden komplexiert und in Lösung gehalten. Die deutlich bessere Komplexbildung von Lactat gegenüber Formiat wird ebenfalls deutlich. Bereits 60 $\mu\text{mol/L}$ Lactat können das Europium quantitativ (zu 100 %) in Lösung halten während 600 $\mu\text{mol/L}$ an Formiat nur 90 % in Lösung halten können.

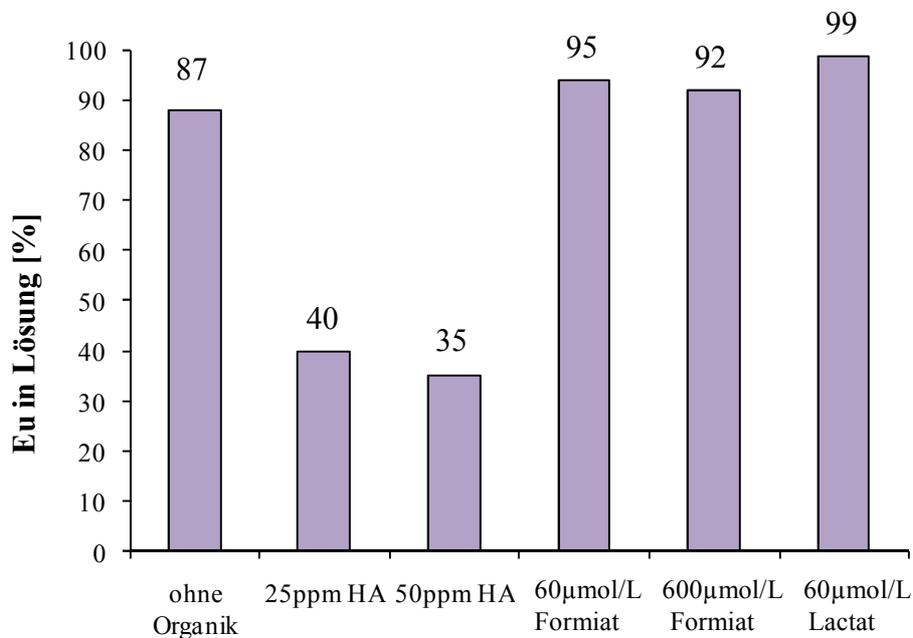


Abb. 118: Europium-Ausfällung in Porenwasser bei pH 7,6 beeinflusst durch unterschiedliche organische Verbindungen

4. 5. 4. 2 VERGLEICHENDER EINFLUSS VON KLEINEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN UND HA AUF DIE SORPTION VON LANTHANOIDEN AM OPALINUSTON

Die Komplexierungs-Untersuchungen (Kapitel 4. 5. 3. 1) haben gezeigt, dass die Komplexierfähigkeit von Lactat über der von Formiat liegt. Für die folgenden Sorptionsuntersuchungen wurden die Experimente auf das besser komplexierende Lactat beschränkt. Das Formiat wurde durch ein Opalinuston-Porenwasser-Extrakt mit natürlicher, im Ton vorkommender Organik ersetzt. Da der Extrakt auf Grund seines relativ geringen TOC-Gehaltes in größeren Mengen eingesetzt werden musste, um einen TOC-Gehalt von 5 ppm zu erreichen, wurden die Untersuchungen ausschließlich in Porenwasser durchgeführt. In Natriumperchlorat-Lösung würde die Zugabe des Extraktes die Ergebnisse verfälschen, da über den Extrakt hohe Kationen und Anionen-Konzentrationen zugeführt werden würden. Die Experimente wurden bei pH 5 und 7,6 durchgeführt. Die Ln-Konzentrationen wurde von 10 ppb bis 500 ppm ($6,4 \cdot 10^{-5}$ bis $3,2 \text{ mmol/L}$) variiert. Die Konzentration der organischen Verbindungen wurde bei allen Experimenten so gewählt, dass die Lösung einen TOC-Gehalt von 5 ppm enthält.

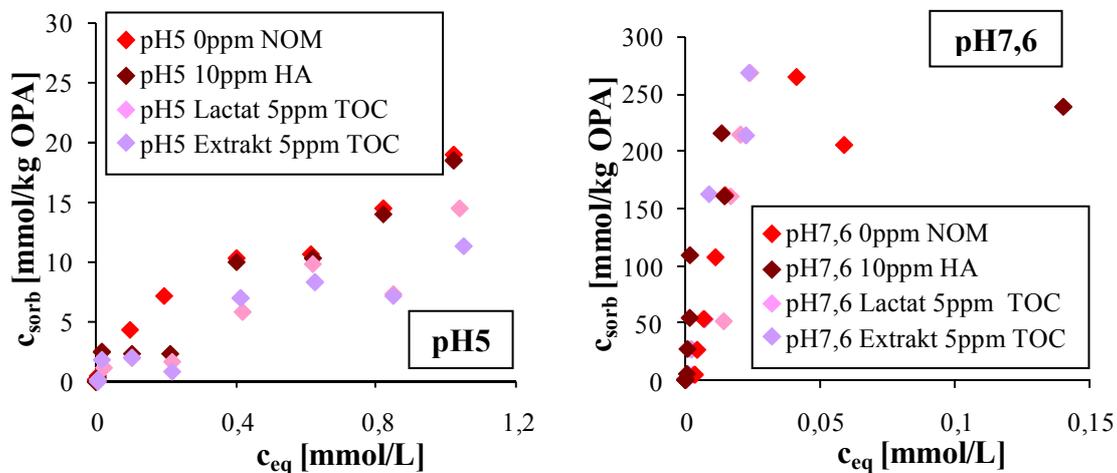


Abb. 119: Lineare Auftragung der Sorptionsisothermen von Lanthanoiden (hier nur Europium dargestellt) am Opalinuston in Porenwasser ohne Zugabe von Organik, mit 10 ppm HA, mit Lactat, sowie dem Porenwasser-Extrakt, beide mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm (*links*: bei pH 5; *rechts*: bei pH 7,6)

Die Ergebnisse zur Eu-Sorption wurden in Abb. 119 gegen die Ergebnisse ohne Organik und mit 10 ppm Huminsäure aufgetragen und miteinander verglichen. In dieser linearen Darstellung können gut die Ergebnisse mit hohen Europium-Konzentrationen diskutiert werden. Links sind die Ergebnisse mit Europium bei pH 5 dargestellt, rechts die bei pH 7,6.

Bei pH 5 sind die guten Komplexbildungs-Eigenschaften der NOM klar zu erkennen. Es kann eine um mindestens 3 mmol / kg verringerte Sorption im Vergleich zu den Versuchen ohne Organik beobachtet werden. Zudem stehen die kleinen, organischen Verbindungen mit den Porenwasser-Anionen in Konkurrenz. Die Komplexbildung mit der Organik wird jedoch bevorzugt. Die beobachteten Anstiege sind nicht auf die Sorption der Lanthanoide am Ton zurückzuführen. Sie werden auf Grund von Ausfällungen mit den Anionen im Porenwasser verursacht, können aber durch Lactat bzw. durch Extrakt verzögert werden. Bei pH 7,6 zeigt sich ein völlig anderes Bild. Die Anwesenheit von kleinen organischen Verbindungen fördert die Sorption am Ton bzw. die Ausfällung von Europium mit Carbonat und Porenwasser-Anionen, während es mit Huminsäure zu einem Sättigungsphänomen kommt. Bei pH 7,6 liegt deutlich mehr Carbonat in Lösung vor, hinzu kommen nicht vernachlässigbare Mengen an Hydroxid, welche es der Tonorganik erschweren, die Lanthanoide zu komplexieren. Es kommt somit zur Hydroxidfällung. Da die Huminsäure mit Lanthanoiden eine wesentlich höhere Komplexbildungskonstante aufweist als die kleineren Organika, kann die Huminsäure-Komplexierung eine Ausfällung durch Carbonat bzw. andere vorhandene Anionen teilweise verhindern, so dass das die typische Sättigungskurve zu beobachten ist. Bei beiden pH-Werten ist auffällig, dass die Verläufe mit Lactat und Extrakt fast vollständig übereinstimmen. Diese Beobachtung ist auch bei der logarithmischen Auftragung nach Freundlich (Abb. 120) zu machen.

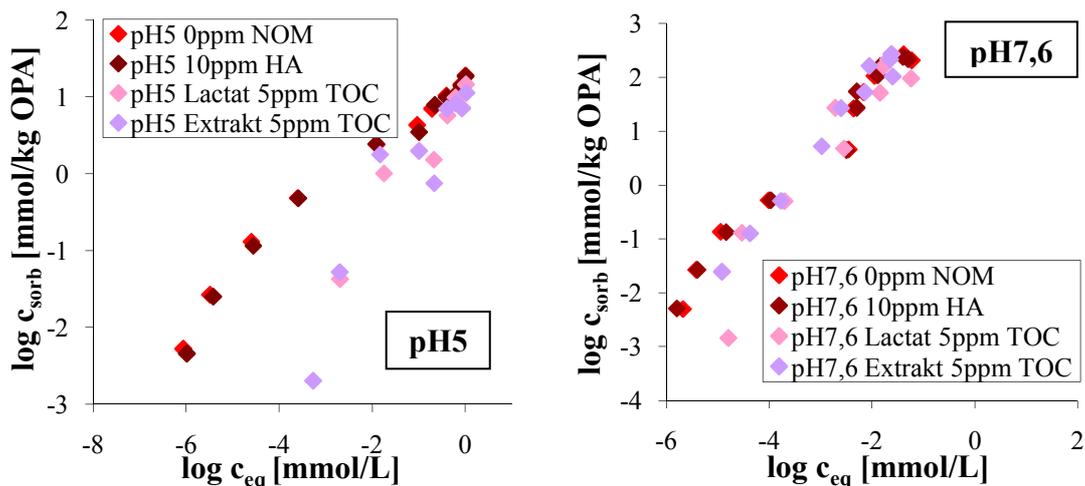


Abb. 120: Logarithmische Auftragung (Freundlich) der Sorption von Lanthanoiden an Opalinuston in Porenwasser ohne zugesetzte Organik, mit 10 ppm HA, der Modellorganik Lactat, sowie dem neutralen Porenwasser-Extrakt (*links*: bei pH 5; *rechts*: bei pH 7,6)

Zudem fällt auf, dass bei niedrigen Metall-Konzentrationen mit kleinen organischen Verbindungen mehr Lanthanoide als negativ geladene Metall-NOM-Komplexe in Lösung gehalten werden, als ohne Organik. Im neutralen pH-Bereich kann das darauf zurück geführt werden, dass Carbonat und Hydroxid hauptsächlich mit den Kationen des Porenwassers reagieren, welche im deutlichen Überschuss vorliegen. Modellorganik und Extrakt können somit die Lanthanoide komplexieren und eine Hemmung der Sorption herbeiführen.

4. 5. 4. 3 EINFLUSS KLEINER ORGANISCHER VERBINDUNGEN AUF DIE K_d -WERTE

Ähnlich wie in Kapitel 4. 5. 2. 1 wird in diesem Unterkapitel der Einfluss der kleinen organischen Verbindungen auf die K_d -Werte untersucht. Da die Untersuchungen nur in Porenwasser durchgeführt wurden zeigt Abb. 121 die K_d -Werte in Abhängigkeit der Lanthanoid-Konzentration bei pH 5 und Abb. 122 bei pH 7,6.

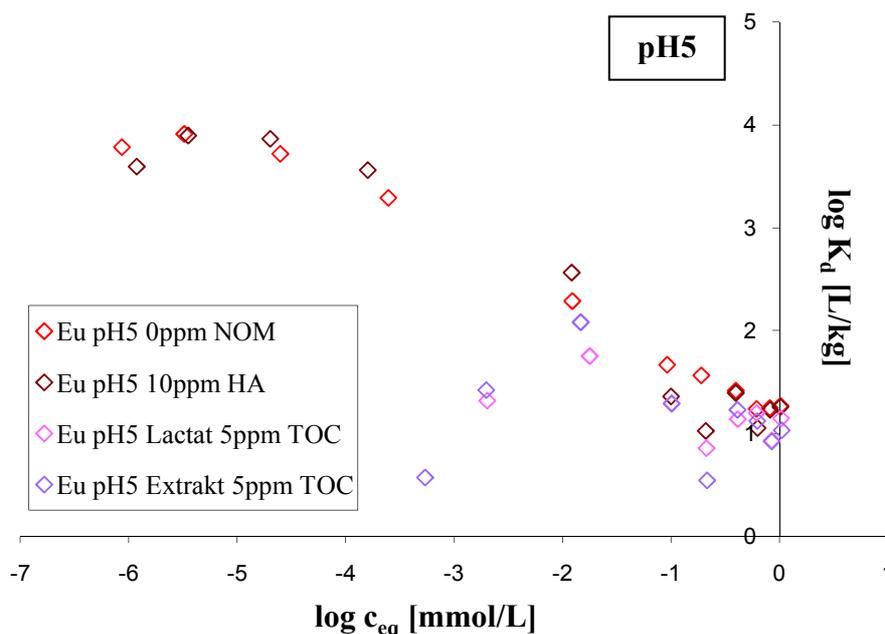


Abb. 121: Logarithmische K_d -Werte in Abhängigkeit der Lanthanoid-Konzentration in Porenwasser bei pH 5 unter Einfluss unterschiedlicher Organika (ohne Organik, mit 10 ppm HA, Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm und Ton-Extrakt mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm)

Bei pH 5 im Bereich niedriger Lanthanoid-Konzentrationen bis $6,4 \cdot 10^{-4}$ mmol / L (Lactat / Extrakt $\log c_{eq} < -2$ mmol / L) beeinflussen kleine organische Verbindungen wie z.B. Lactat die Sorption und somit den K_d -Wert enorm. Aber auch bei Lanthanoid-Konzentrationen über 1 ppm sind niedrigere K_d -Werte zu beobachten als mit Huminsäure

oder im binären System ohne Organik. Bei pH 5 spielt Carbonat noch keine große Rolle, welches in Konkurrenz zu dem Lactat stehen könnte. Somit kann Lactat die Lanthanoide komplexieren und eine Sorption bzw. Ausfällung verhindern.

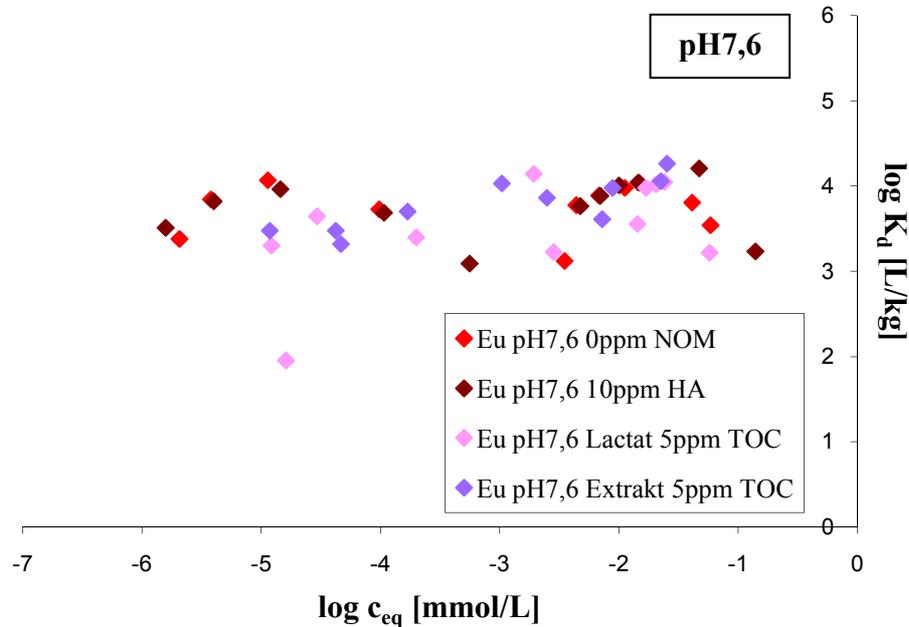


Abb. 122: Logarithmische K_d -Werte in Abhängigkeit der Lanthanoid-Konzentration in Porenwasser bei pH 7,6 unter Einfluss unterschiedlicher Organika (ohne Organik, mit 10 ppm HA, Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm und Ton-Extrakt mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm)

Bei pH 7,6 (Abb. 122) können Unterschiede zu pH 5 beobachtet werden. In diesem pH-Bereich spielt Carbonat aus der Luft bereits eine große Rolle. Die kleinen organischen Verbindungen stehen mit dem im Überschuss vorliegendem Carbonat in Konkurrenz und werden von ihm von den Lanthanoiden verdrängt. Der Carbonat-Einfluss des binären Systems ist mit dem der ternären Systeme zu vergleichen. Eine Abweichung der K_d -Werte von dem konstanten Wert ist nur im Bereich niedriger Lanthanoid-Konzentrationen ($c_{tot} < 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/L}$ bzw. $\log c_{eq} \sim -5 \text{ mmol/L}$) zu beobachten, wo die Lanthanoide teilweise noch in Lösung gehalten werden, da das Löslichkeitsprodukt mit Carbonat noch nicht überschritten wurde.

4. 5. 5 EINFLUSS VON NOM AUF DIE PH-ABHÄNGIGE SORPTION

Bei Aufnahme der Sorptionsisothermen bei pH 5 und 7,6 fiel bereits auf, dass die kleinen Organik-Moleküle der NOM zu einer höheren Mobilität der Lanthanoide führen können, wenn nur geringe Konzentrationen an Lanthanoid eingesetzt wurden. Um diesen Effekt

genauer zu untersuchen wurden Sorptionsexperimente in einem pH-Bereich von pH 2 bis pH 12 durchgeführt. Dazu wurde ähnlich den pH-Reihen im ternären System mit Huminsäure 900 ppb Gesamtlanthanoid-Konzentration eingesetzt. Porenwasser-Extrakt und Lactat haben während den Sorptions-Untersuchungen bei pH 5 und pH 7,6 übereinstimmendes Verhalten gezeigt, weshalb die Untersuchungen in Abhängigkeit des pH-Wertes nur mit Lactat als Modellorganik durchgeführt wurden. Daher sind auch Untersuchungen in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung möglich. Die Konzentration des Lactats wurde zu 5 ppm TOC-Gehalt festgelegt, in Übereinstimmung mit der eingesetzten Huminsäure-Konzentration von 10 ppm. Der reine TOC-Gehalt der 10 ppm Huminsäure liegt ebenfalls bei 5 ppm.

Vergleicht man die Ergebnisse in Natriumperchlorat-Lösung (Abb. 123, *links*) mit denen in synthetischem Porenwasser (Abb. 123, *rechts*) fällt auf, dass der Einfluss des Lactats hauptsächlich im Porenwasser zu beobachten ist. Doch selbst im Porenwasser ist der Einfluss nur sehr gering. Mit Ausnahme von pH 5 sind nur geringe Unterschiede zwischen den binären und ternären Systemen zu erkennen.

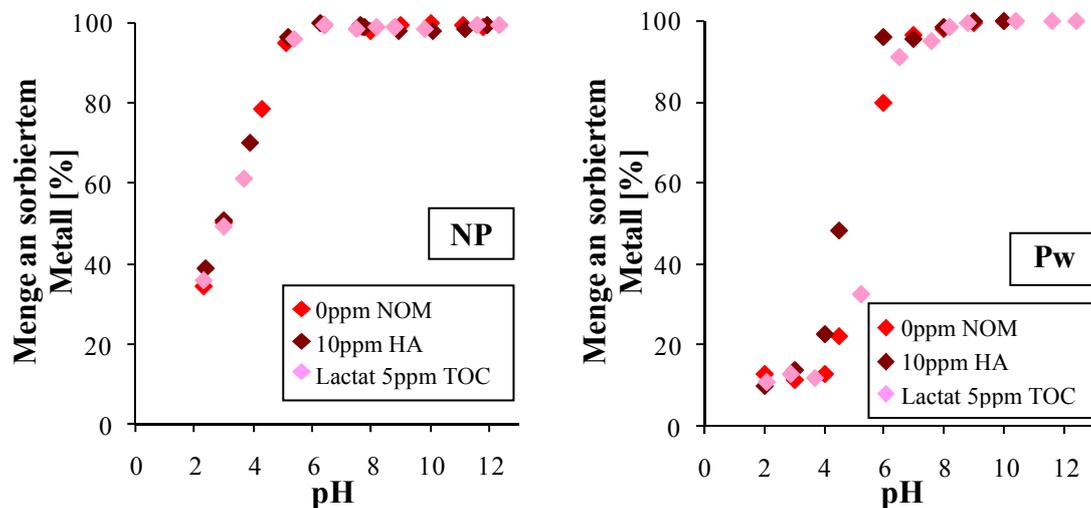


Abb. 123: Vergleich der pH-abhängigen Sorption von Lanthanoiden im binären bzw. im ternären System mit 10 ppm HA oder Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm (*links*: in NaClO₄; *rechts*: in synthetischem Porenwasser)

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Sorptionsisothermen in Abb. 120 sind deutliche Übereinstimmungen bei den pH-Werten 5 und 7,6 zu erkennen. Die Unterschiede zwischen binärem und ternärem System mit Lactat bei ungefähr 1 ppm eingesetzter Lanthanoid-Konzentration sind bei pH 5 sehr ausgeprägt. Bei pH 7,6 sind gerade im

Bereich von 1 ppm eingesetzter Lanthanoid-Konzentration die geringsten Unterschiede zu erkennen. Die gewählte Lanthanoid-Konzentration von 900 ppb scheint in diesem Falle etwas unvorteilhaft. Untersuchungen mit 90 ppb Lanthanoid-Konzentration konnten nicht durchgeführt werden, da die Empfindlichkeit der älteren ICP-MS (PQ3, Elementar) sehr schlecht war.

4. 5. 5. 1 EINFLUSS KLEINER ORGANISCHER VERBINDUNGEN AUF DIE pH-ABHÄNGIGEN K_d -WERTE

Ähnlich den Ergebnissen bei der pH-abhängigen Sorption in Kapitel 4. 5. 5 zeigen sich auch bei den K_d -Werten in Natriumperchlorat-Lösung (Abb. 124) nur wenige Unterschiede zwischen dem binären und den ternären Systemen. Die kleinen organischen Verbindungen beeinflussen in diesem Lanthanoid-Konzentrationsbereich (900 ppb Gesamtlanthanoid bzw. $5,8 \cdot 10^{-3}$ mmol / L) die Sorption kaum. In Porenwasser (Abb. 124) zeigen sich geringe Unterschiede zwischen dem binären und den ternären Systemen.

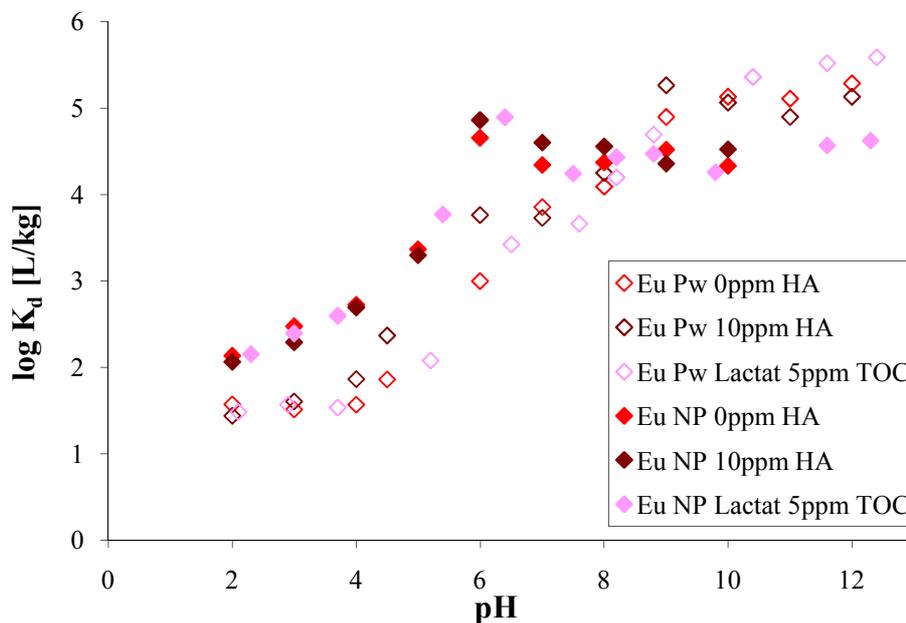


Abb. 124: Logarithmische K_d -Werte in Abhängigkeit des pH-Wertes in Natriumperchlorat sowie in Porenwasser unter Einfluss unterschiedlicher organischer Verbindungen (ohne Organik, mit 10 ppm HA und Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm)

Kleine organische Verbindungen wie Lactat führen im Bereich kleinerer Lanthanoid-Konzentrationen zu niedrigeren K_d -Werten. Im selben Konzentrationsbereich führen 10 ppm Huminsäure bereits zu einer geringen Erhöhung der K_d -Werte. Im Bereich höherer

Lanthanoid-Konzentrationen nehmen die K_d -Werte mit Lactat leicht zu, während die Huminsäure kaum Veränderungen zeigt. Die allgemein recht niedrigen Einflüsse kleiner organischer Verbindungen auf die Sorption in Natriumperchlorat-Lösung können auf die gewählte Lanthanoid-Konzentration von 900 ppb ($5,8 \cdot 10^{-3}$ mmol / L) zurück zuführen sein. Da die Sorptionsuntersuchungen mit unterschiedlichen Lanthanoid-Konzentrationen nur in Porenwasser durchgeführt wurden, konnte hier nicht im Vorhinein untersucht werden, wie sich Lactat in diesem Konzentrationsbereich auf die Sorption in NaClO_4 auswirkt.

4. 5. 6 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE IM HINBLICK AUF DIE MIGRATION VON METALLEN UNTER EINFLUSS VON ORGANIKA

Bei einer Bewertung des Einflusses der Huminsäure auf die Sorption der Lanthanoide am Ton, stellt sich heraus, dass die Huminsäure im Porenwasser die Lanthanoide in Lösung komplexiert und eine Sorption am Ton zunächst verhindert. Im Beisein von hohen Kationenkonzentrationen, egal ob es die Lanthanoid-Kationen oder Konkurrenz-kationen des Opalinustons bzw. des Porenwassers sind, wird die Huminsäure neutralisiert und fällt dann gemeinsam mit den Lanthanoid-Kationen aus. Dies führt dazu, dass die Konzentration der freien Lanthanoid-Kationen in Lösung deutlich abnimmt. Man kann also festhalten, dass im Bereich hoher Kationen-Konzentrationen, wie es im Opalinuston und dem in Wechselwirkung stehendem Aquifer der Fall ist, die vorhandene Huminsäure die Mobilität der Lanthanoide verringert (siehe auch Abb. 125). Die Wechselwirkungen zwischen Lanthanoiden und Ton werden somit durch die Huminsäure stark beeinflusst.

Parameter	Beeinflussung der Ln-Sorption im ternären System mit 25ppm HA		
Ln-Konz.	10ppb		500ppm
pH	2		12
IS	0,01 M		0,42 M

Abb. 125: Einfluss der geologischen Parameter auf die Sorption von Lanthanoiden im ternären System mit 25 ppm HA

Zu ähnlichen Ergebnissen ist Nowotka [Now07] in Experimenten bei Anwesenheit von Calcium-Ionen ebenfalls gekommen. Der Einfluss der Porenwasser-Kationen und die

Auflösung des Opalinuston bei sich verändernden pH-Werten verstärken diesen Effekt weiter. Was Nowotka jedoch nicht untersuchte, war der Einfluss von kleinen organischen Molekülen, wie sie im Opalinuston vorkommen. Gerade dieser Einfluss ist für die Sicherheit eines Endlagers für radioaktive Abfälle im Opalinuston essentiell. Während im alkalischen pH-Bereich neben gewissen Mengen an kleinen organischen Verbindungen vor allem Huminsäure frei gesetzt wird, werden bei neutralem pH hauptsächlich kleine organische Verbindungen aus dem Ton frei gesetzt. Diese NOM führen ebenfalls zu einer Komplexbildung zwischen Lanthanoiden und Organik. Auf Grund ihrer Größe ist jedoch eine Koagulation ähnlich der der Huminsäure nicht möglich. Komplexierte Lanthanoide können somit zwar durch hohe Kationen-Konzentrationen neutralisiert, jedoch nicht aus der Lösung entfernt werden. Sie bleiben mobil in Lösung und können mit dem Aquifer durch den Ton wandern (Abb. 126).

Parameter	Beeinflussung der Ln-Sorption im ternären System mit Lactat in synthetischem Porenwasser		
	Ln-Konz.	5ppb	 allgemein verringerte Sorption
pH	2	 erhöhte Sorption	12

Abb. 126: Einfluss der geologischen Parameter auf die Sorption von Lanthanoiden im ternären System mit Lactat

Im neutralen und basischen pH-Bereich stehen aber Carbonate und die kleinen NOM in Konkurrenz zueinander. Dominiert das Carbonat, werden die Lanthanoide, wie im binären System, ausgefällt, dominiert die natürlich vorkommende Organik das System, werden die Lanthanoide in Lösung gehalten. Abschließend ist anzumerken, dass unter den untersuchten Bedingungen (4 g Ton / L) die vorkommende Organik als potentielle Gefahr hinsichtlich des Austrags aus einem Endlager mit radioaktiven Abfällen eingestuft werden muss. Die Gefahr in kompakten Tonen muss durch Diffusions- bzw. durch Säulenversuche genauer untersucht werden. In diese Richtung kann keine Aussage getroffen werden.

4. 6. DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN VON LANTHANOIDEN AN OPALINUSTON BEEINFLUSST DURCH NOM UND MODELLOORGANIK (TERNÄRES SYSTEM)

Die Untersuchungen zur Remobilisierung von sorbierten Metall-Ionen vom Opalinuston im binären System zeigen, dass unter Aquifer-relevanten Bedingungen (Porenwasser und pH 7,6) kaum mit einer Remobilisierung der Metall-Ionen zu rechnen ist. Da aber im Opalinuston nicht zu vernachlässigende Mengen Organik enthalten sind, welche sich auf die Remobilisierung der Metall-Ionen auswirken könnten, müssen diese mit in die Untersuchungen einbezogen werden. Aus diesem Grund wurden die Desorptions-Experimente aus dem binären System Ln-OPA auf das ternäre System übertragen. Im folgenden Kapitel wurden als Organik die Modellorganika Huminsäure und Lactat eingesetzt und die Remobilisierung miteinander verglichen. Zusätzlich wurden aber auch Versuche mit natürlicher Organik aus verschiedenen Porenwasser-Extrakten durchgeführt. Dabei wurde überprüft, ob sich die Art der Extraktion auf die organische Zusammensetzung des Extraktes auswirkt. Wie bereits in Kapitel 4.5 wurden die Ergebnisse über ICP-MS aber auch über UV / Vis Messungen erhalten. Dabei konnten die Gehalte von Huminsäure und Lanthanoiden in Lösung in Zusammenhang gebracht werden.

4. 6. 1 EINFLUSS VON HUMINSÄURE AUF DIE REMOBILISIERUNG VON LANTHANOIDEN (DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN)

Um den Einfluss von Huminsäure auf die Remobilisierung der Lanthanoide zu untersuchen, wurden in den drei Desorptionsschritten verschiedene Konzentrationen (10 und 25 ppm) an Huminsäure zugesetzt. Im ersten Gleichgewichtsschritt wurden wiederum 900 ppb Gesamtlanthanoid-Konzentration am vorkonditionierten Opalinuston sorbiert. Die Untersuchungen wurden zum einen in 10 mM Natriumperchlorat-Lösung, zum anderen, um die Konkurrenzkationen einzubeziehen, im synthetischen Porenwasser durchgeführt. Um sowohl neutrale wie auch saure und basische pH-Bereiche abzudecken, wurden fünf pH-Werte ausgewählt, bei welchen die Untersuchungen durchgeführt wurden. Darunter waren pH 3 / 5 / 7,6 / 10 und 12.

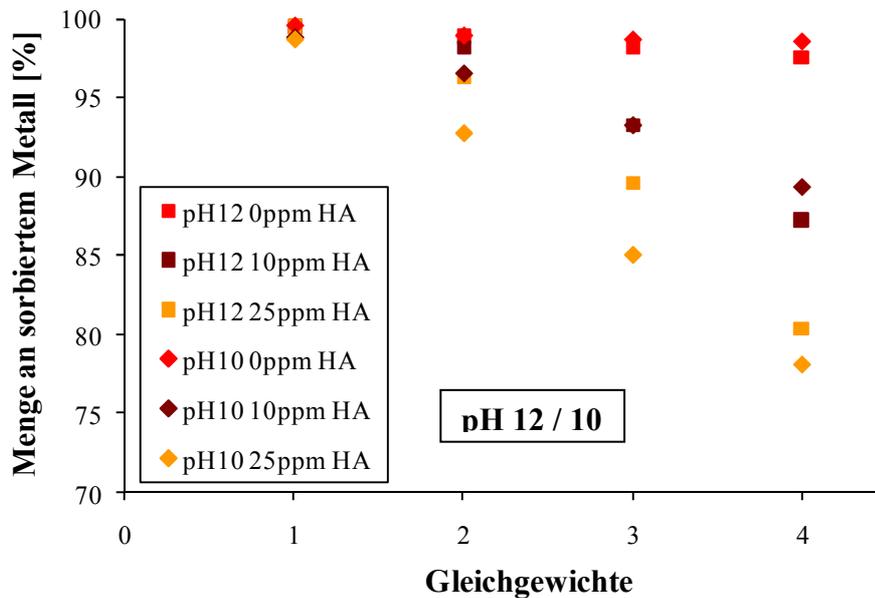


Abb. 127: Desorptionsuntersuchungen im alkalischen pH-Bereich (pH 10 und 12) im binären und ternären System (10 und 25 ppm HA) mit 10 mM NaClO₄

Schaut man sich die Desorptionsuntersuchungen in Natriumperchlorat-Lösung bei den basischen pH-Werten 10 und 12 an (Abb. 127), so stellt man fest, dass die Huminsäure zu einer starken Remobilisierung der Lanthanoide führt. Während im binären System keine merkliche Desorption zu beobachten ist, führt die Zugabe von Huminsäure, je nach Konzentration, zu einer Freisetzung von bis zu 25 % an Lanthanoid. Diese Beobachtung ist damit zu erklären, dass die Huminsäure bei basischen pH-Werten vollständig deprotoniert vorliegt und die höchste negative Gesamtladung aufweist. Da kaum Konkurrenz kationen im System vorhanden sind, wird die Huminsäure nicht neutralisiert und kann nicht koagulieren. Die an den schwachen Bindungsstellen des Opalinustons sorbierten Metallkationen zeigen eine höhere Affinität zur Huminsäure und werden so von ihr in Lösung gebracht.

Bei Anwesenheit von Huminsäure wird im neutralen pH-Bereich, sowie bei pH 5 eine ähnliche Beobachtung gemacht (Abb. 128). Durch Zugabe von Huminsäure wird die Remobilisierung der Lanthanoide deutlich gefördert. Bei pH 7,6 kann, ähnlich wie im alkalischen pH-Bereich die Huminsäure die Lanthanoide komplexieren ohne ausgefällt zu werden. Dies führt zu einer Remobilisierung von 25 % der Lanthanoide.

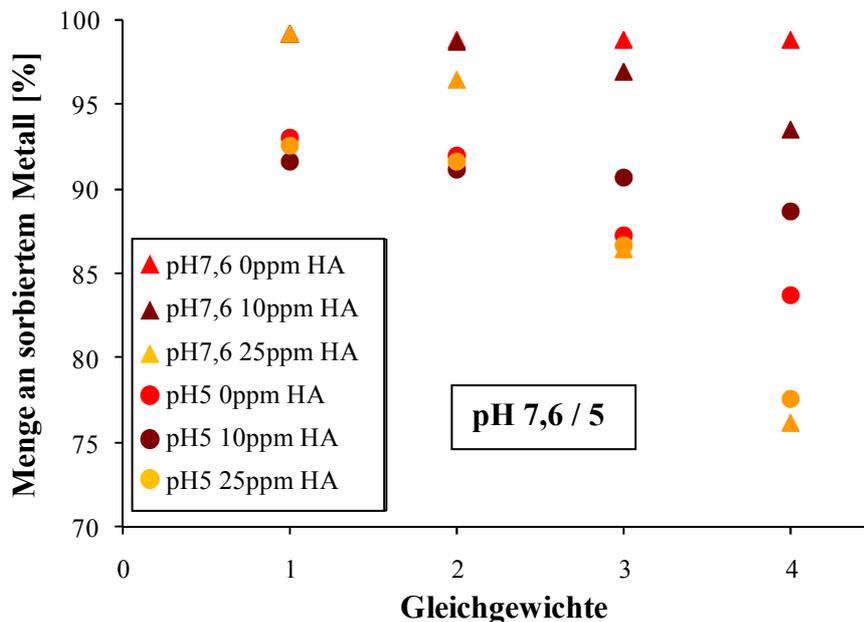


Abb. 128: Desorptionsuntersuchungen im neutralen und leicht sauren pH-Bereich (pH 7,6 und 5) im binären und ternären System (10 und 25 ppm HA) mit 10 mM NaClO₄

Eine erhöhte Desorption im ternären System bei pH 5 ist eine unerwartete Beobachtung, da in den Sorptionsuntersuchungen des ternären Systems eine höhere Sorption auf Grund freigesetzter Konkurrenzkatonen, die zur Koagulation der Huminsäure geführt haben, festgestellt wurde. Diese Beobachtung kann zum Einen damit zusammen hängen, dass im ersten Gleichgewichtsschritt deutlich größere Mengen Calcit und Pyrit aufgelöst werden als in den folgenden Desorptionsschritten. Es wäre aber auch möglich, dass die zugegebene, freie HA mit der alten, gebundenen Huminsäure in Konkurrenz tritt. Bereits während der Versuchsdurchführung fiel auf, dass die pH-Einstellung bei den Desorptionsschritten wesentlich einfacher verlief und geringere Mengen Säure zugesetzt werden mussten. Bei dem letzten Gleichgewichtsschritt konnte sogar auf eine Zugabe von Säure verzichtet werden. Durch Auflösung des Calcits im Sorptionsschritt bzw. den nachfolgenden Desorptionsschritten nimmt die Pufferwirkung des OPA stark ab. Im Verlauf der Gleichgewichtseinstellungen werden mit jedem Desorptionsschritt wesentlich geringere Mengen an Calcium oder Eisen frei gesetzt, welche zu einer Koagulation der Huminsäure führen könnten. Die fehlenden Konkurrenzkatonen führen dazu, dass bei pH 5 und bei Einsatz hoher Huminsäure-Konzentrationen die Huminsäure nicht koaguliert, da die Protonenkonzentration dafür nicht ausreichend ist. Aus diesem Grund kann in diesem pH-Bereich ebenfalls eine Remobilisierung der Lanthanoide beobachtet werden.

Bei 10 ppm Huminsäure sieht das Ganze schon etwas anders aus. Da reichen auch die in jedem Desorptionsschritt weniger frei gesetzten Kationen, um in Zusammenarbeit mit den vorhandenen Protonen die Huminsäure zu neutralisieren. Damit wird die Remobilisierung mit 10 ppm Huminsäure im Vergleich zum binären System deutlich reduziert.

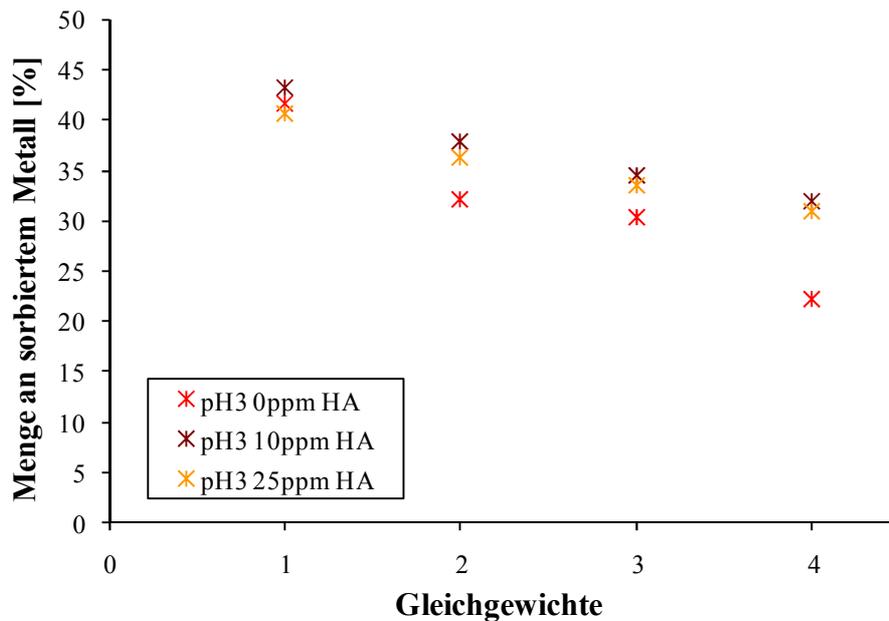


Abb. 129: Desorptionsuntersuchungen bei pH 3 im binären und ternären System (10 und 25 ppm HA) mit 10 mM NaClO₄

Die Ergebnisse bei pH 3 zeigen, dass die Huminsäure zu einer verringerten Remobilisierung der Lanthanoide führt, ähnlich der Beobachtung von 10 ppm HA bei pH 5 (Abb. 129). Durch einstellen des sauren pH-Wertes und die dafür verwendeten, großen Mengen an Salzsäure werden in jedem Gleichgewichtsschritt Kationen frei gesetzt. Der enorme Protonen-Überschuss führt zudem zu einer fast vollständigen Protonierung der Huminsäure. Die Lanthanoide, welche durch Gleichgewichtseinstellungen mit der sauren Natriumperchlorat-Lösung frei gesetzt werden können, werden teilweise durch die ausgefallene Huminsäure mitgerissen.

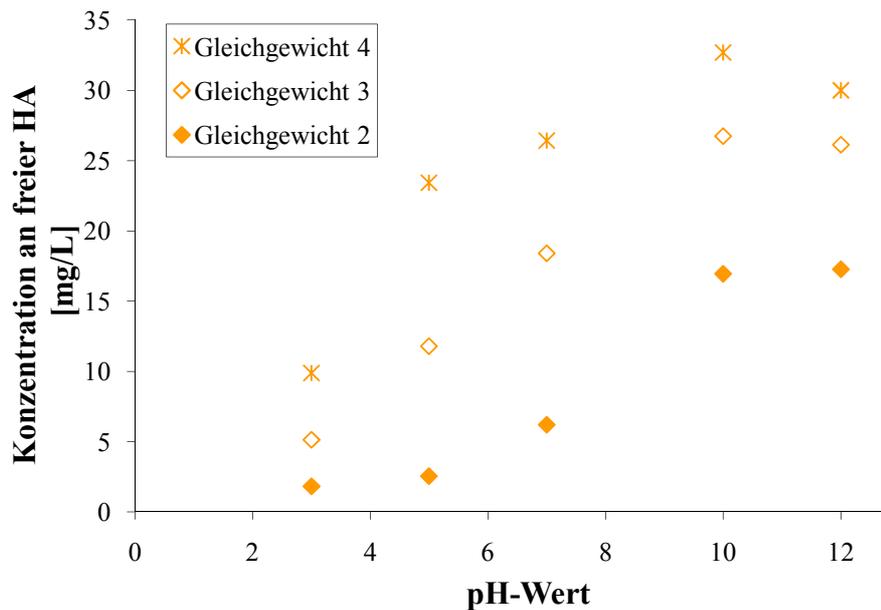


Abb. 130: Graphische Darstellung der UV / Vis-Messung gelöster Huminsäure bei den Desorptionsuntersuchungen im ternären System in 10 mM NaClO₄ wobei in jedem Desorptionsschritt (Gleichgewicht 2 - 4) 25 ppm Huminsäure eingesetzt wurden

An Hand von Abb. 127 und 128 ist recht gut zu erkennen ist, dass die Freisetzung der Lanthanoide mit jeder Gleichgewichtseinstellung v.a. in Anwesenheit von Huminsäure stark zunimmt. Durch UV / Vis-Messung der Huminsäure-Konzentration aller Proben kann dieser Verlauf bestätigt werden (Abb. 130). Die zunehmende Remobilisierung korreliert mit der Konzentration von Huminsäure in Lösung. Während die Huminsäure bei niedrigen pH-Werten zu großen Teilen am Ton sorbiert und dort auch verbleibt, bleibt im neutralen und alkalischen pH-Bereich die Huminsäure in Lösung. Selbst die im zweiten Gleichgewichtsschritt ausgefallene bzw. sorbierte Huminsäure geht erneut in Lösung und bringt daher auch wieder Lanthanoide ins Aquifer. Dies wird dadurch belegt, dass die gemessene Huminsäure-Konzentration im basischen pH Bereich bei der vierten Gleichgewichtseinstellung höher liegt (30 mg / L HA), als die im letzten Gleichgewichtsschritt eingesetzte Huminsäure-Konzentration von 25 mg / L.

Die Ergebnisse in synthetischem Porenwasser weichen von denen in Natriumperchlorat-Lösung ab. Durch die vorhandenen Konkurrenzkatonen, welche hauptsächlich aus dem Porenwasser stammen und nicht mit der Tonauflösung in Zusammenhang stehen, wird die Huminsäure neutralisiert und koaguliert. Dieser Effekt ist auch in pH-Bereichen zu beobachten, wo die Huminsäure vollständig deprotoniert vorliegen müsste und sie mit ihrer

hohe negativen Gesamtladung die Lanthanoid-Kationen remobilisieren könnte. Die folgenden Diagramme spiegeln die Ergebnisse der Remobilisierung von Lanthanoiden durch die Huminsäure in Porenwasser wieder. Dabei zeigt Abb. 131 die Desorption im Alkalischen und Neutralen.

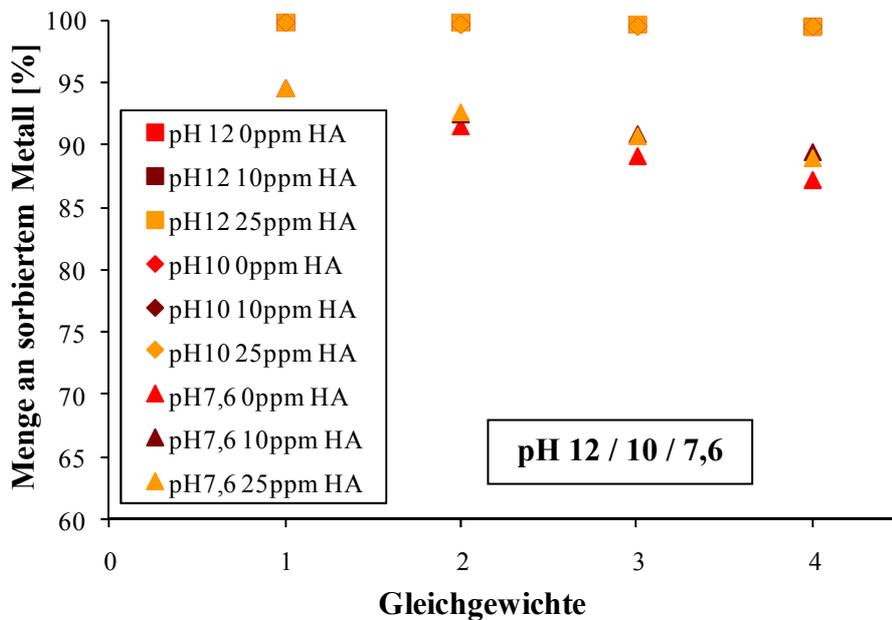


Abb. 131: Desorptionsuntersuchungen im alkalischen und neutralen pH-Bereich (pH 7,6; 10 und 12) im binären und ternären System (10 und 25 ppm HA) in synthetischem Porenwasser

Die Huminsäure ist im basischen pH-Bereich am besten löslich und sollte somit die meisten Lanthanoide durch Komplexbildung in Lösung bringen, so wie es auch in NaClO_4 zu beobachten ist. In synthetischem Porenwasser werden jedoch weder im binären noch im ternären System Lanthanoide remobilisiert. Zudem sind Unterschiede zwischen pH 10 und 12 nicht zu beobachten. Die Geraden liegen deckungsgleich übereinander. Erst im neutralen pH-Bereich werden Unterschiede zwischen binär und ternär auffällig. Die Remobilisierung wird aber im ternären System im Vergleich zum binären System verringert. Die Lanthanoide desorbieren zwar von der Tonoberfläche, sie werden aber von der Huminsäure komplexiert und koagulieren mit ihr.

Auch bei sauren pH-Werten (pH 5 und pH 3) kann beobachtet werden, dass die Remobilisierung der Lanthanoide unter Einwirkung von Huminsäure verringert wird (Abb. 132). Im Vergleich zur Natriumperchlorat-Lösung muss jedoch festgestellt werden, dass auf Grund der, von vorneherein, verschlechterten Sorption nach vier

Gleichgewichtsschritten wesentlich mehr Lanthanoide in Lösung vorliegen. In Natriumperchlorat-Lösung waren bei pH 3 noch mindestens 20 % der Lanthanoide am Opalinuston sorbiert, im Porenwasser konnten nur noch 5 % am Ton sorbiert bleiben. Eine Beobachtung, welche hauptsächlich auf die Konkurrenz mit Magnesium und Calcium als Porenwasser-Kationen zurückzuführen ist.

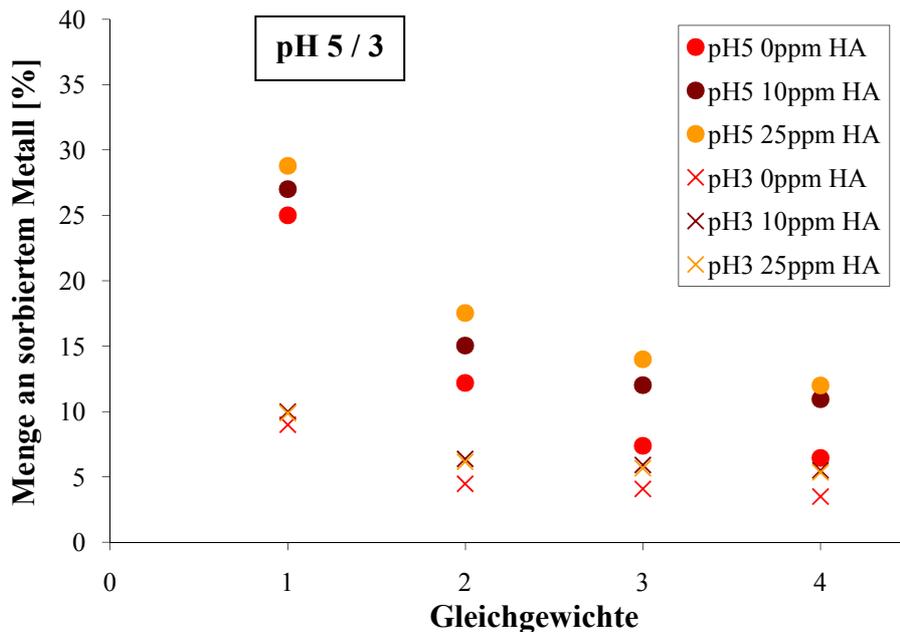


Abb. 132: Desorptionsuntersuchungen im sauren pH-Bereich (pH 5 und 3) im binären und ternären System (10 und 25 ppm HA) in synthetischem Porenwasser

Wird zusätzlich zu der ICP-MS-Messung noch die HA-Konzentration in Lösung durch UV / Vis-Messung bestimmt, wird der Unterschied zwischen Porenwasser (Abb. 133) und NaClO₄ (Abb. 130) noch einmal deutlich. Während in Natriumperchlorat-Lösung die Huminsäure-Konzentration in jedem Gleichgewichtsschritt über den gesamten pH-Bereich zunimmt, wird in Porenwasser keine auffällige Zunahme der gelösten Huminsäure beobachtet. Nach der jeweiligen Gleichgewichtseinstellung sind noch maximal 10 % der eingesetzten Huminsäure in Lösung. Diese Beobachtung belegt noch einmal die These, dass die Huminsäure durch die Porenwasser-Kationen und die desorbierten Lanthanoide zu großen Teilen koaguliert und somit eine Remobilisierung der Lanthanoide in Lösung hemmen kann. Es können nur geringe Konzentrationen an Huminsäure in Lösung nachgewiesen werden, welche es ermöglicht hätten, desorbierte Lanthanoide in Lösung zu halten.

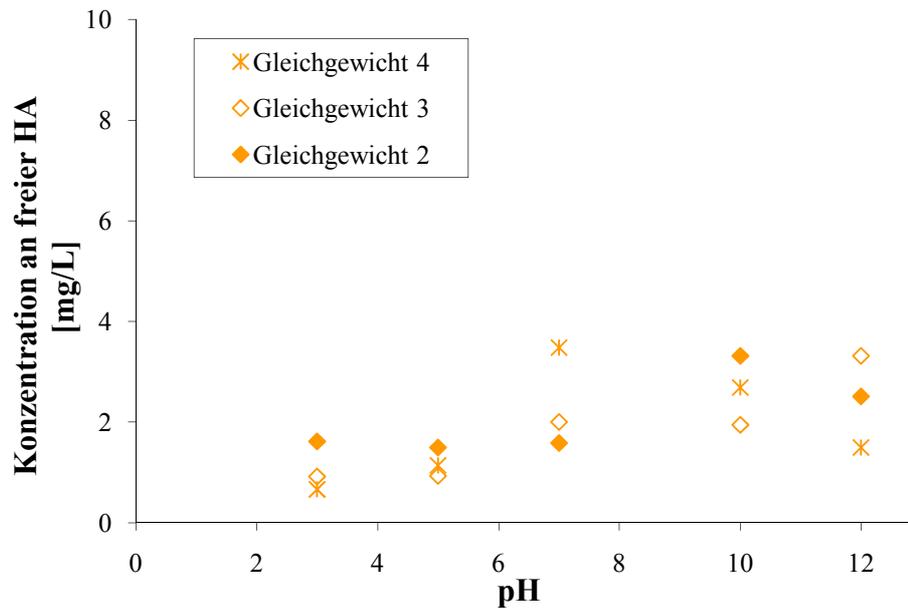


Abb. 133: UV / Vis-Messung freier Huminsäure bei den Desorptionsuntersuchungen im ternären System mit Porenwasser, wobei in jedem Desorptionsschritt (Gleichgewicht 2 - 4) 25 ppm Huminsäure eingesetzt wurden

4. 6. 2 VERGLEICHENDER EINFLUSS VON NOM AUF DIE REMOBILISIERUNG VON LANTHANOIDEN (DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN)

Bereits in Kapitel 4. 5. wurde auf die Komplexbildung der Lanthanoide mit organischen Verbindungen kleiner molekularer Größe hingewiesen. Um den Einfluss dieser kleinen organischen Verbindungen auf eine mögliche Remobilisierung bereits am Ton sorbierter Lanthanoide zu untersuchen, wurden die Desorptionsexperimente im ternären System nicht nur mit Huminsäure sondern zusätzlich mit kleinen organischen Verbindungen durchgeführt. Dazu wurde neben dem Einfluss der pH-Werte vor allem der Einfluss von Konkurrenzkatonen untersucht. Da Untersuchungen mit den Porenwasser-Extrakten nur in synthetischem Porenwasser durchgeführt werden konnten, beschränken sich die Desorptionsuntersuchungen mit kleinen organischen Verbindungen auf synthetisches Porenwasser. Eine Lanthanoid-Konzentration von 900 ppb ($5,9 \cdot 10^{-3}$ mmol / L) Gesamtkonzentration wurde im ersten Gleichgewichtsschritt auf den Ton aufgegeben. Die eingesetzte Menge an NOM in den 3 Desorptionsschritten wurde auf einen TOC-Gehalt von 5 ppm festgesetzt. Dieser TOC-Gehalt entspricht einer Huminsäure-Konzentration von 10 ppm und wurde gewählt, um die Ergebnisse zwischen HA und NOM vergleichbar zu halten. Als NOM wurde zum einen die Modellorganik Lactat eingesetzt, wobei das

Verhältnis zwischen TOC-Gehalt und Lactat-Konzentration etwa bei 1 zu 3 liegt. Um den Unterschied zwischen dem basischen und dem neutralen Porenwasser-Extrakt darzustellen, wurden die Versuche auch mit 5ppm TOC-Gehalt an basischem und an neutralem Porenwasser-Extrakt durchgeführt (Abb. 136).

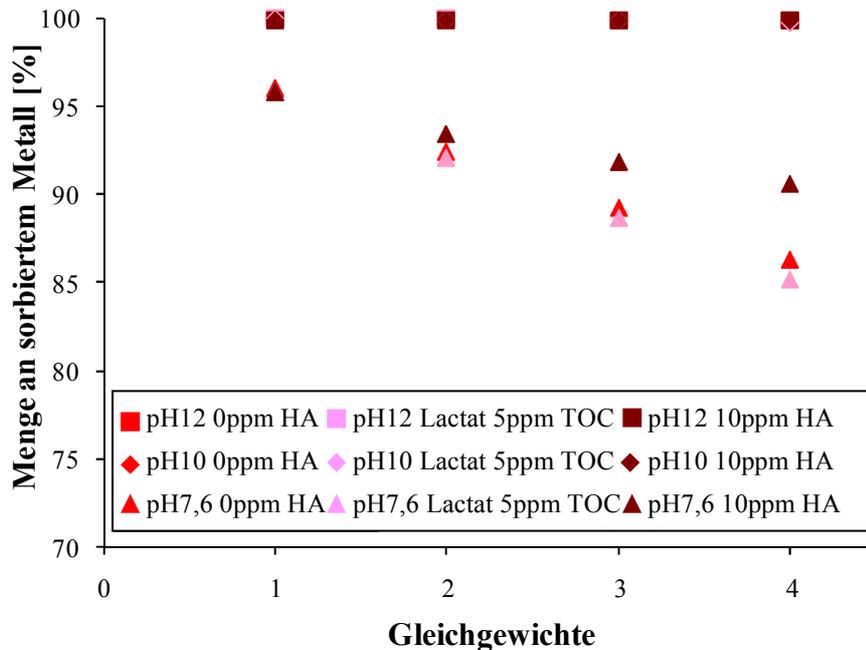


Abb. 134: Desorptionsuntersuchungen im alkalischen und neutralen pH-Bereich (pH 7,6; 10 und 12) im binären und ternären System (5 ppm TOC Gehalt an HA und Lactat) mit synthetischem Porenwasser

Vergleicht man die Ergebnisse mit Lactat und Huminsäure miteinander (Abb. 134) fällt auf, dass bei basischen pH-Werten (pH 12 und 10) keine Unterschiede zu beobachten sind, was vor allem auf Carbonat- und Hydroxidausfällungen zurück zu führen ist. Im neutralen pH-Bereich (pH 7,6) wird jedoch durch die Zugabe von Lactat eine leicht erhöhte Remobilisierung festgestellt. Etwa 15 % der eingesetzten Lanthanoide befinden sich nach dem 3. Desorptionsschritt in Lösung. Die vorhandenen Lactat-Ionen komplexieren die remobilisierten Metall-Ionen und verhindern durch Bildung eines negativen Komplexes eine erneute Ausfällung durch Carbonat oder Porenwasser-Anionen. Durch diesen Schritt bleiben die Lanthanoide mobil in Lösung und können durch den Ton migrieren. Die Huminsäure hingegen kann die freiwerdenden Metall-Ionen zunächst ebenfalls komplexieren, fällt danach aber mit ihnen aus. Dadurch werden nach dem 3. Desorptionsschritt geringere Mengen an Lanthanoiden remobilisiert (10 %), wie mit Lactat bzw. ohne Organik.

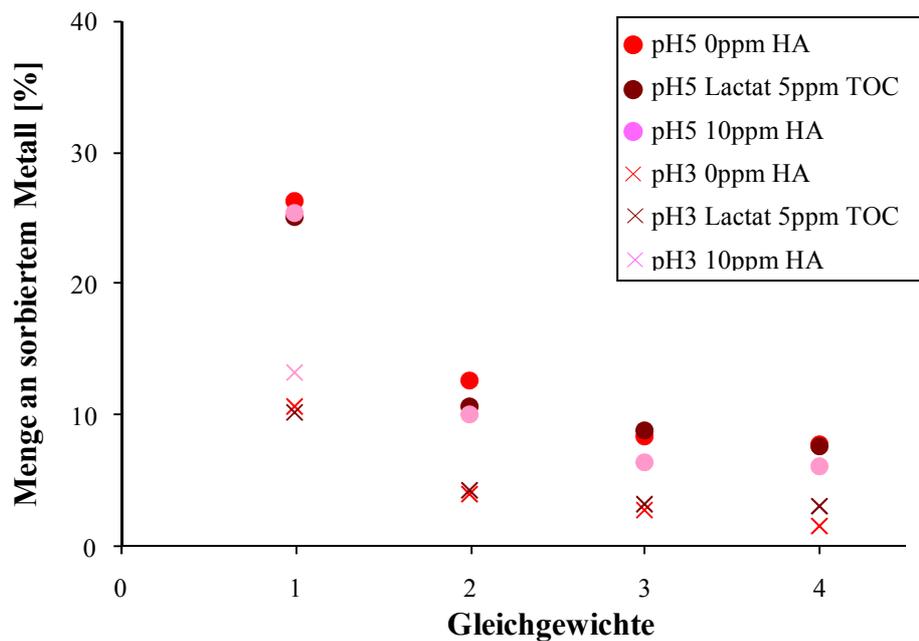


Abb. 135: Desorptionsuntersuchungen im sauren pH-Bereich (pH 5 und 3) im binären und ternären System (10 ppm HA im Vergleich zu Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm) mit synthetischem Porenwasser

Im sauren pH-Bereich (pH 5 und 3) sind nur geringfügige Unterschiede zu erkennen (Abb. 135). Der Einfluss der Huminsäure ist nicht mehr so hoch, da die Huminsäure durch die hohe Anzahl an Protonen kaum noch deprotoniert vorliegt und somit weniger Lanthanoide binden kann. Die Remobilisierung durch Lactat ist ähnlich wie bei pH 7,6 im Vergleich zum binären System nur leicht erhöht um etwa 2 bis 3 %.

Bereits in Kapitel 4. 5. konnte festgestellt werden, dass der Porenwasser-Extrakt und die eingesetzte Modellorganik Lactat ein ähnliches Verhalten zeigen. Auch die Untersuchungen zur Remobilisierung von Lanthanoiden durch natürliche Organik zeigen, dass der Porenwasser-Extrakt der Modellorganik Lactat ähnelt. Im neutralen pH-Bereich führt der neutrale Porenwasser-Extrakt zu einer erhöhten Remobilisierung (Abb. 136). Nach 4 Gleichgewichtsschritten sind ungefähr 15 % der eingesetzten Lanthanoide in Lösung nachzuweisen. Somit sind noch knapp 85 % der Lanthanoide am Ton sorbiert. Diese Beobachtung könnte auf den hohen Anteil kleiner Organika wie Lactat, Propionat und Acetat deuten.

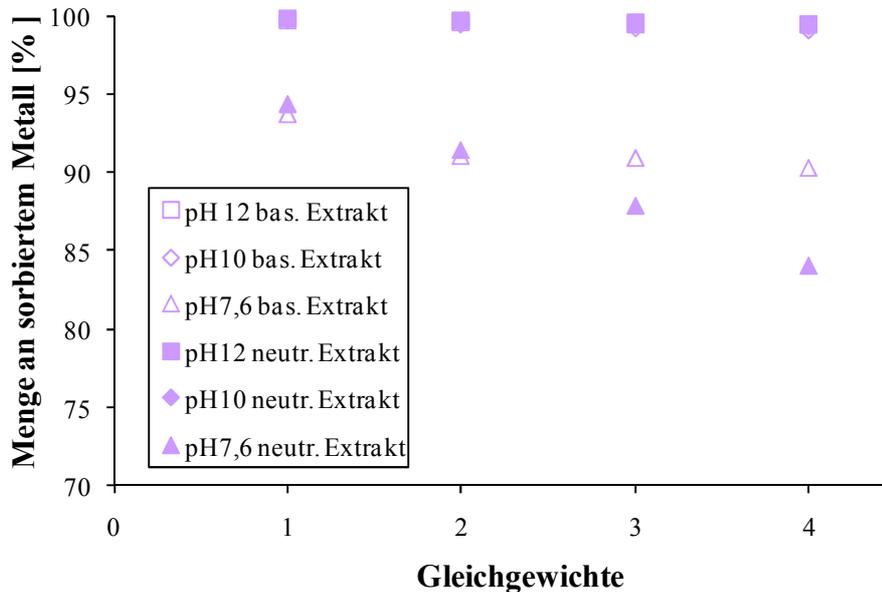


Abb. 136: Desorptionsuntersuchungen im alkalischen und neutralen pH-Bereich (pH 7,6, 10 und 12) im ternären System (Vergleich der basischen und neutralen Porenwasser-Extrakte) mit synthetischem Porenwasser

Die Desorptionsuntersuchungen mit dem basischen Porenwasser-Extrakt lieferten aber überraschenderweise andere Ergebnisse. Während der neutrale Extrakt ähnliche Ergebnisse liefert wie die Modellorganik Lactat, führt das basische Extrakt ähnlich der Huminsäure, zu einer verringerten Remobilisierung (Tabelle 17).

Tabelle 17: Einfluss unterschiedlicher Organika mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm auf die Desorption der Lanthanoide vom Ton bei einer Sorption von 95 % der eingesetzten Lanthanoide (900 ppb)

ternäre Probe pH 7,6 mit 5 ppm TOC Gehalt an	am Ton sorbierte Ln [%] nach drei Desorptionsschritten
Lactat	84
neutraler Extrakt	83
Huminsäure	90
basischer Extrakt	90

Diese Beobachtung ist damit zu erklären, dass durch die neutrale Extraktion hauptsächlich Organik in Lösung gegangen ist, welche an der Oberfläche des Tons zu finden und bei pH 7,6 gut löslich ist. Im Fall des Opalinustons sind das Organika kleiner molekularer Größe. Die Extraktion im Alkalischen hat nicht nur Oberflächen-Organik sondern auch organische Verbindungen, die im Inneren der Tonstruktur zu finden sind herausgelöst. Der hohe pH-Wert von pH 13 führt ähnlich einem sauren pH-Wert zur Auflösung des

Opalinuston. Es konnte Organik gelöst werden, welche vorher nicht zugänglich war. Somit konnten auch organische Verbindungen in Lösung gehen, die ähnliche Eigenschaften aufweisen wie Huminsäuren. Die in Kapitel 4.5.3 angegebenen TOC-Gehalte des basischen Extrakts (20 ppm) lagen weit über den TOC-Gehalten anderer Extrakte (2 bis 10 ppm). Zudem konnte optisch eine Braun-Färbung vom basischen Porenwasser-Extrakt beobachtet werden. Diese Ergebnisse deuten ebenfalls auf eine Freisetzung von Huminsäure-ähnlichen Verbindungen hin.

4. 6. 3 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE IM HINBLICK AUF DIE REMOBILISIERUNG VON METALLEN UNTER EINFLUSS VON ORGANIKA

Bereits in Kapitel 4.5. wurde festgestellt, dass sich organische Verbindungen kleiner molekularer Größe deutlich anders verhalten als makromolekulare Verbindungen wie die Huminsäure. In diesem Kapitel wurde neben dem Einfluss der Huminsäure auf die Desorption von am Ton sorbierten Lanthanoiden auch der Einfluss kleiner organischer Verbindungen untersucht. Die Huminsäure zeigt bei niedriger Ionenstärke (0,01 M) und im neutralen sowie basischen pH-Bereich eine erhöhte Remobilisierung von Lanthanoid-Kationen. Da eine Ionenstärke von 10 mM im natürlichen Aquifer des OPA nicht zu erwarten ist, haben diese Ergebnisse wenig Relevanz zur Bewertung der Endlagersicherheit. Der Einfluss von Konkurrenz-kationen, ein Einfluss, der im natürlichen Aquifer eine größere Rolle spielt, führt dazu, dass die Huminsäure koaguliert und remobilisierte Kationen mit sich reißt. Das Vorhandensein von Huminsäure kann somit die Mobilität von Lanthanoiden im Opalinuston unter den untersuchten Bedingungen verringern (Abb. 137). Um genaue Aussagen für ein Endlager zu treffen müssen jedoch noch Untersuchungen an kompakten Tonen durchgeführt werden.

Im Opalinuston kommen jedoch laut Literatur [Cou07a] hauptsächlich kleinere Organika wie Formiat, Lactat, Propionat und Acetat vor. Diese organischen Verbindungen führen wie bereits in Kapitel 4.5 beschrieben, zu einer verschlechterten Sorption und können bis zu 15 % bereits sorbierte Kationen erneut in Lösung bringen. Auch unter den im Ton vorherrschenden Bedingungen führt die in Lösung vorhandene Organik zu einer Komplexbildung remobilisierter Kationen und verhindert so ein Ausfällen durch Porenwasser-Anionen. Dementsprechend spielen organische Verbindungen kleiner

molekularer Größe bei weiterführenden Untersuchungen an kompakten Tonen eine wichtige Rolle (Abb. 137).

Parameter	Beeinflussung der Ln-Mobilisierung im ternären System mit NOM in synthetischem Porenwasser		
pH	3		12
NOM	Lactat		HA

Abb. 137: Einfluss von pH-Wert und eingesetzter Organik auf die Mobilisierung von am Ton sorbierten Lanthanoiden im ternären System

Die Versuche mit dem basischen Porenwasser-Extrakt haben aber belegt, dass nicht nur kleine Organika im Ton enthalten sind, sondern auch hochmolekulare Organika ähnlich der Huminsäure. Die genaue Zusammensetzung der Tonorganik müsste daher erst einmal sicher geklärt sein, bevor eine endgültige Bewertung getroffen werden kann.

4. 7. ABSCHLIEßENDE BEWERTUNG DER METALLMIGRATION IN BEZUG AUF DIE ENDLAGERSICHERHEIT

Im Laufe der Untersuchungen wurde klar, dass jeder der gewählten Parameter großen Einfluss auf das Rückhaltevermögen des Tons auf die Metalle haben kann. Somit ist nur unter Berücksichtigung aller Parameter eine Beurteilung in Bezug auf die Endlagersicherheit wirklich sinnvoll. Wichtig sind neben den eingestellten Parametern die standortbezogenen Untersuchungen. Der Ton selbst kann mit seiner Zusammensetzung und den damit verbundenen Eigenschaften den größten Einfluss auf die Metall-Migration nehmen. Im Laufe der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass eine Beurteilung des Opalinustons auf Grund vorhergehender Untersuchungen an Kaolinit nicht möglich war. Die Ergebnisse mit Kaolinit hätten sogar zu falschen Interpretationen führen können. Dies liegt vor allem daran, dass der Ton zu nicht zu vernachlässigenden Teilen aus Calcit und Pyrit besteht. Während der Batch-Experimente (Fest-Flüssig-Verhältnis von 4 g Opalinuston / L) wird in das natürliche Ton-Gleichgewicht eingegriffen, wodurch sich diese Minerale auflösen können. Somit werden hohe Konzentrationen an Konkurrenzkationen und Carbonat frei gesetzt, welche die Sorption der Radionuklide stark beeinflussen können. Im Falle des untersuchten U(VI) führt das sogar zu einer niedrigeren Rückhaltung der Uranyl-Kationen. Die Calcium- und Carbonat-Ionen können beim

Gleichgewichts-pH (pH 7,6) zur Bildung eines neutralen Calcium-Uranyl-Carbonat-Komplexes [Mel09] führen, welcher nur zu sehr geringen Teilen am Opalinuston sorbieren kann.

Neben der Zusammensetzung des Tons spielt auch die Zusammensetzung der im Wirtsgestein enthaltenen Organik eine außergewöhnlich große Rolle. Untersuchungen an Hand der makromolekularen Huminsäure machen nur dann Sinn, wenn sie auch in großen Teilen im Ton vorkommt. Wenn die Organik im Ton, ähnlich dem Opalinuston, aber eher durch kleine organische Verbindungen dominiert wird, zeigen sich Untersuchungen mit Huminsäuren als nicht ganz so aussagekräftig. Hierbei können leicht Falschaussagen bzw. falsche Interpretationen getätigt werden. Die Huminsäure erhöht in Gegenwart von Konkurrenzkationen, wie sie durch Tonauflösung und im Porenwasser enthalten sind, die Rückhaltefähigkeit des Tons für dreiwertige Metalle. Die Huminsäure wird mitsamt den Lanthanoiden durch die Konkurrenzkationen neutralisiert und fällt aus (Kapitel 4. 5. 1 bzw. 4. 5. 2). Die kleineren organischen Verbindungen wie Lactat, Formiat oder Propionat führen jedoch zu gegenteiligen Ergebnissen. Die Lanthanoide können durch größere Mengen Lactat mobilisiert werden (Kapitel 4. 5. 4 bzw. 4. 5. 5), was weiterer Untersuchungen bedarf.

Abschließend kann man sagen, dass unter Berücksichtigung der hier gewonnenen Erkenntnisse, der Opalinuston als Wirtsgestein für ein Endlager von radioaktiven Abfällen geeignet ist. Der Einfluss der kleineren organischen Verbindungen auf die Mobilität ist zwar vorhanden, doch kann durch Erkennen der potentiellen Gefahr, einer Mobilisierung, durch Wahl geeigneter geotechnischer Barrieren entgegen gewirkt werden. Hierbei würde sich der Einbau von Huminsäure als Zwischenschicht zwischen Bentonit und Opalinuston anbieten. Wobei dieser Einfluss dann noch weiter untersucht werden muss. Potentielle Gefahren durch stark saure pH-Werte sind so gut wie auszuschließen, da die Pufferfähigkeit des Opalinuston außerordentlich hoch ist, und das Eindringen von größeren Mengen Säure nicht zu erwarten ist. Einziger Schwachpunkt unserer Experimente sind die bisher durchgeführten Untersuchungen mit Uranyl, da das ternäre System auf Grund der Zeit nicht bearbeitet werden konnte. Die bisher durchgeführten Untersuchungen in den binären Systemen machen eine endgültige Bewertung bezüglich des Uranyl-Kations nicht möglich.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein deutsches Endlager für hoch radioaktive Abfälle im Wirtsgestein Opalinuston geplant wird, ist jedoch relativ gering. Eine Übertragung der Ergebnisse aus dem Opalinuston auf ein anderes Tongestein ist so gut wie nicht möglich, da sich Mineral-Zusammensetzung, Porenwasser und Organik-Gehalte deutlich unterscheiden werden. Es müssen also noch konkrete Untersuchungen mit einem direkten Bezug zum Endlagerstandort und dem dort vorhandenen Wirtsgestein erfolgen. Dazu müssen erst alle wichtigen Parameter des Endlager-relevanten Tongesteins analysiert werden. Darunter fallen beispielsweise die Mineral- und Porenwasser-Zusammensetzung, der Gleichgewichts-pH, die Pufferwirkungen und der Gehalt an natürlich vorkommenden organischen Verbindungen sowie ihre Zusammensetzung. Unter diesen Grundvoraussetzungen können dann Untersuchungen durchgeführt werden, bei denen auch weitere Faktoren wie Variation des pH-Wertes, der Ionenstärke und der Organik untersucht werden. Eine Bewertung zur Eignung eines potentiellen Endlagerstandortes, basierend allein auf diesen Untersuchungen am Opalinuston, wird nicht ausreichen.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Für die Untersuchungen im komplexen System aus Opalinuston, Metall-Ionen und Organik wurde eine hoch sensitive Methode zur Elementanalytik herangezogen, nämlich die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungsquelle (ICP-MS). Die Elementspeziation in Gegenwart von Huminsäure erforderte aber andere Methoden. Aus diesem Grund wurde die Kapillarelektrophorese (CE), eine Methode mit hoher Trenneffizienz, mit einer Methode hoher Nachweisempfindlichkeit, der ICP-MS, gekoppelt. Mit dieser Kopplung, welche an der Universität des Saarlandes erstmals von Nowotka [Now07] und Kautenburger [Kau06] aufgebaut und optimiert wurde, konnte die Komplexbildung zwischen Europium / Uran und Aldrich-Huminsäure (Kapitel 4. 1.) genauer untersucht werden. Dank einer neuen ICP-MS (Agilent, 7500er Serie), konnte die Nachweisempfindlichkeit verbessert werden, wobei die von Nowotka optimierten Parameter ausgetestet und übernommen wurden. Die Zuordnung der Metall-Spezies zu den auftretenden Element-Signalen konnte durch modifizierte Huminsäuren [Pom00, Sach02, Sac05] überprüft werden. Die Hydroxyl-Gruppen der modifizierten Huminsäure wurden durch Methylierung für die Komplexbildung blockiert. Die Hydroxyl-Gruppen stehen dann also nicht für eine Bis-Chelat-Koordinierung durch Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen zur Verfügung, weshalb der Anteil an stark komplexierten Metall-Spezies nur sehr gering (< 10 %) ist. Der Anteil der schwach gebundenen Metall-Spezies, welche sich während der CE-Trennung aus dem Huminsäure-Komplex herauslösen können, wird durch diese Blockade deutlich erhöht. Theorie und Praxis stimmen somit überein. Eine Erhöhung der Ionenstärke in der Lösung durch Zugabe von Porenwasser führt dazu, dass Teile (bis zu 60 %) der Humat-komplexierten Europium-Ionen mit der neutralisierten Huminsäure ausfallen und im Überstand nicht nachzuweisen sind. Die im Porenwasser enthaltenen Konkurrenzkationen führen aber auch dazu, dass größere Mengen Europium aus dem Humat-Komplex verdrängt werden und als nicht HA-komplexierte Spezies mobil in Lösung vorliegen.

Neben diesen Speziations-Untersuchungen konnte an Hand von Batch-Versuchen ein Grundverständnis für die im System aus Opalinuston, Lanthanoide und Organik statt findenden Prozesse gewonnen werden. Die Untersuchungen spiegeln vor allem den Havariefall, bei Einbruch von größeren Mengen Wasser in das Endlager, wieder. Somit

kann ein guter Überblick über die potentiellen Gefahren bei Wassereintritt gewonnen werden und es werden Sorptions- und Desorptions-Prozesse leichter dargelegt und verstanden. Wichtig ist, dass hier keine direkte Übertragung der Ergebnisse auf das intakte Ton-Endlager stattfinden darf. Wenn potentielle Standorte für ein Endlager im Tongestein ausgewählt sind, bieten die Batch-Versuche leichte und relativ schnelle Möglichkeiten, das Verhalten des Tons unter Einfluss verschiedener Parameter, wie z.B. pH-Wert, Ionenstärke und vorhandene Organik zu untersuchen. Diese Parameter wurden in den Kapiteln 4. 3. bis 4. 6. bezüglich ihres Einflusses auf die Sorption bzw. Desorption von Lanthanoiden / Uran an Opalinuston hin untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Opalinuston im pH-Bereich von 7,4 bis 7,6 zu ausgesprochen hoher Sorptionsfähigkeit neigt, die kaum durch vorhandene Porenwasser-Kationen abgeschwächt werden kann. Mit einer Rolle spielt hier vor allem der hohe Calcit-Gehalt im Ton selbst. Die Störung des Gleichgewichts im Opalinuston durch Eintritt von Wasser führt zu einer teilweisen Auflösung von Calcit, wodurch Carbonat und Calcium frei gesetzt werden können. Das Carbonat und die im Porenwasser vorhandenen Anionen (SO_4^{2-} , HCO_3^-) führen dazu, dass die Lanthanoide nicht nur am Opalinuston sorbieren können, sondern dass sie durch die Anionen ausgefällt werden. Bei den Untersuchungen mit Uran haben sich diese Effekte, welche mit den Lanthanoiden als positiv eingestuft werden konnten, jedoch als eher negativ erwiesen. Das zweiwertige Uranyl-Kation wird durch vorhandene Calcium- und Carbonat-Ionen nicht ausgefällt, sondern bildet einen neutralen, aquatischen Komplex, welcher nicht am Opalinuston sorbieren kann [Mel09]. Die Ausfällung durch andere Ionen ist vergleichsweise gering, so dass hier eine verringerte Sorption im Vergleich zu sauren pH-Werten oder zu den Lanthanoiden beobachtet werden kann.

Der Einfluss von Aldrich-Huminsäure als Modellorganik konnte im untersuchten Porenwasser-System als positiv beurteilt werden. Die Bildung von negativ geladenen Metall-Humaten, welche nicht am Opalinuston sorbieren, blieb aus. Hingegen konnte sogar eine erhöhte Rückhaltung beobachtet werden, da die Huminsäure mit den komplexierten Lanthanoid-Ionen dank der Porenwasser-Kationen neutralisiert wird und koaguliert. Da die im Opalinuston enthaltene Organik überwiegend nicht durch Huminsäuren, sondern durch vergleichsweise kleine organische Verbindungen, wie z.B. Lactat, Propionat oder Formiat dominiert wird, liegen hier jedoch noch andere Prozesse zugrunde. Diese kleinen Moleküle können ebenso wie die Huminsäure die Lanthanoide komplexieren, doch kommt eine Ausfällung durch Porenwasser-Kationen so gut wie gar

nicht vor. Durch diese kleinen organischen Verbindungen ist also eine Mobilisierung der Lanthanoide und damit wahrscheinlich auch die der homologen Actinide möglich. Die schwache Komplexbildung und die vergleichsweise geringe Menge an Organik im Opalinuston sind jedoch Zeichen dafür, dass diese Mobilisierung nicht überbewertet werden sollte. Bei einem tatsächlichen Wassereintrich von außen spielt die Organik im Opalinuston im Vergleich zu der Organik, die durch das Wasser eingetragen wird, eher eine verminderte Rolle,

Für weiter greifende Arbeiten sind vor allem Untersuchungen unter Einflussnahme von höheren Temperaturen auf den Opalinuston notwendig. Durch die entstehende Zerfallswärme der radioaktiven Abfälle während den ersten Jahren der Lagerung bleibt das Wirtsgestein nicht von der Wärmeentwicklung verschont. Da bisher weitestgehend unbekannt ist, wie sich diese bis zu 100 °C hohen Temperaturen auf die Struktur und die Eigenschaften des Opalinustons auswirken, müssen die Mineralien auf Temperatureinflüsse hin genauestens untersucht werden. Zudem muss das Sorptions- und Desorptions-Verhalten des Opalinustons nach der Erwärmung beobachtet werden, wobei auf reversible und irreversible Veränderungen des Tons geachtet werden muss.

Da die Batch-Versuche nur einen ersten Einblick in das Verhalten des Opalinustons und seine zugrunde liegenden Prozesse liefern, müssen andere wesentlich realitätsnähere Untersuchungen ebenfalls durchgeführt werden. Diese werden bereits teilweise von uns und anderen Projekt-Partnern parallel zu den Batch-Untersuchungen durchgeführt. Dabei spielt die Zeit jedoch eine große Rolle, da Diffusionsuntersuchungen auf Grund der Abwesenheit von advektiven Strömungen mehrere Monate bis hin zu Jahren in Anspruch nehmen können. Aus diesem Grund spielen Batch-Versuche eine große Rolle bei der Charakterisierung des Wirtsgesteins. Neben den Diffusionsuntersuchungen wird im Rahmen des laufenden Migrations-Projektes in Saarbrücken eine Methode optimiert, welche mit kompakten Tonsäulen arbeitet. Mit Hilfe dieser Tonsäulen soll die Rückhaltung von Lanthanoiden durch kompakten Ton untersucht werden, ohne dabei im Batch-Versuch mit enormem Flüssigphasen-Überschuss zu arbeiten. Nach Aufgabe von Europium werden das Eluat und die verwendete Tonsäule auf den Lanthanoid-Gehalt untersucht, um das Ausbreitungsverhalten des Europiums auf der Säule bestimmen zu können. Dieses Wanderverhalten des Europiums kann wie in den Batch-Versuchen durch Organik, aber

auch pH und Temperatur beeinflusst werden, Faktoren, die zur Zeit noch genauer untersucht werden.

Die in dieser Arbeit angewandten Methoden können für andere Tongesteine angewandt werden. Dazu kann das vorhandene Verständnis der im Ton ablaufenden Prozesse auch teilweise auf andere Tongesteine übertragen werden. Darunter fallen vor allem die Erkenntnisse zur Einflussnahme von makromolekularen und kleinen organischen Verbindungen auf den Sorptionsprozess von Kationen. Ebenso kann die Auswirkung der Ton-Zusammensetzung auf die Sorption bzw. Desorption der untersuchten Lanthanoide auf andere natürliche Tone übertragen werden. Nach dem Abschluss der Untersuchungen an Kaolinit als Modellton war dieser Erkenntnisstand noch nicht zu erahnen. Zusammen mit den Arbeiten anderer Projekt-Teilnehmern können bei der Entwicklung von zukünftigen Endlagern im Wirtsgestein Ton potentielle Risiken für die Umwelt leichter abgeschätzt und auftretende Probleme vorhergesagt werden. Zusätzlich wird durch solche Forschungsprogramme der Erhalt von Kompetenzen auf diesem Wissensgebiet in Deutschland gefördert. Umweltrelevante Probleme sollten im eigenen Land gelöst werden.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- [Ama02] S. Amayri, Synthese, Charakterisierung und Löslichkeit von Erdalkaliuranylcarbonaten $M_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot xH_2O$; M: Mg, Ca, Sr, Ba, Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden, **2002**
- [AtG06] Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren, Atomgesetz §7, Abs. 1a, zuletzt geändert 31.10.2006
- [Bal96] R. L. Baldwin, How Hofmeister ion interactions affect protein stability, *Biophysical Journal*, 71, 2056-2063 (**1996**)
- [Bat79] G. E. Batley, M. S. Giles, Solvent displacement of sediment interstitial waters before trace metal analysis, *Water Research*, 13, 879-886 (**1979**)
- [Bau07] A. Bauer, FZK-INE, Datenblatt zum Opalinuston Probe BHE-241, **2007**
- [Ben95] M. F. Benedetti, C. J. Milne, D.G. Kinniburgh, W. H. Van Riemsdijk, L. L. Koopal, Metal ion binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model, *Environmental Science and Technology*, 29 (2), 446-457 (**1995**)
- [Bfs07a] www.bfs.de/de/transport/faq/faq_endlagerfragen_o.html,
Bundesministerium für Strahlenschutz, Juni **2007**
- [Bfs07b] www.bfs.de/de/transport/endlager/abfall_prognosen.html,
Bundesministerium für Strahlenschutz, August **2007**
- [BGB02] Bundesgesetzblatt Bonn, Gesetz zur geordneten Beendigung der Kernenergienutzung zur gewerblichen Erzeugung von Elektrizität, Teil I, Nr. 26, § 7, Abs. 1a, **2002**

- [Bol06] E. Bolea, M. P. Gorriz, M. Bouby, F. Laborda, J. R. Castillo, H. Geckeis, Multielemental characterization of metal-humic substances complexation by size exclusion chromatography, asymmetrical flow field-flow fractionation, ultrafiltration and inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: A comparative approach, *Journal of Chromatographie A*, 1129, 236-246 **(2006)**
- [Bra61] D. Braun, H. O. Wirth, Verfahren zur Herstellung von in p-Stellung metalliertem Polystyrol, *Patentschrift 1 088 227*, Deutsches Patentamt **(1961)**
- [Bra90] M. H. Bradbury, B. Baeyens, W. R. Alexander, Experimental proposals for procedures to investigate the water chemistry sorption and transport properties of marl, *NAGRA - Technischer Report*, **1990**
- [Bra05] M. H. Bradbury, B. Baeyens, Vortrag: Modelling the sorption on montmorillonite, lineare free energy relationships (LFER), Leipzig **2005**
- [Bru38] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2), 309-319 **(1938)**
- [Cam01] K. Cammann Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg/Berlin **(2001)**
- [Cho89] G. R. Choppin, Soluble rare earth and actinide species in seawater, *Marine Chemistry*, 28, 19-26 **(1989)**
- [Cou07a] A. Courdouan, I. Christl, S. Meylan, P. Wersin, R. Kretzschmar, Charakterization of dissolved organic matter in anoxic rock extracts in situ pore water of the Opalinus Clay, *Applied Geochemistry* 22, 2926-2939 **(2007)**
- [Cou07b] A. Courdouan, I. Christl, S. Meylan, P. Wersin, R. Kretzschmar, Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo-Oxfordian formation, *Applied Geochemistry* 22, 1537-1548 **(2007)**

- [Die94] A. Dierckx, A. Maes, J. Vancluysen, Mixed complex formation of Eu^{3+} with humic acid and a competing ligand, *Radiochimica Acta* 66/67, 149-156 (1994)
- [DP98] GKSS_Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Vorrichtung zur Kopplung einer Kapillarelektrophoreseeinrichtung mit einer Plasma-Massen-Spektrometereinrichtung, *Offenlegungsschrift DE 198 41 288.6*, Deutsches Patent (1998)
- [EF03] www.energie-fakten.de, Wege zur Endlagerung radioaktiver Abfälle in der Bundesrepublik Deutschland, B. Thomauske, November 2003
- [EF06a] www.energie-fakten.de, Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland, B. Kienzler, K. Gompper, November 2006
- [EF06b] www.energie-fakten.de, Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen in anderen Ländern, B. Kienzler, K. Gompper, Dezember 2006
- [Eng94] H. Engelhardt, W. Beck, T. Schmitt, Kapillarelektrophorese, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1994)
- [Faz06] T. Fazio, U. Knebel, W. Tromm, A. Geist, K. Gompper, Partitioning und Transmutation, *Forschungszentrum Karlsruhe Nachrichten*, Jahrgang 38, 1-2, 37-40 (2006)
- [Fee89] V. Feeser, Geomechanical concept of the development of the fabric and stress history of glacially deformed clays, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Braunschweig (1989)
- [Fla02] M. L. Flay, Synthese und Charakterisierung oligonuklearer cyanidverbrückter Metallkomplexe mit diamagnetischen Metallzentren, Dissertation, Albert Ludwigs Universität, Freiburg, 2002
- [FR02] F. Ruhl, Frankfurter Rundschau, Der Frosch kocht langsam, 09.04.2002
- [Fre07] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470 (1907)
- [Fre26] H. Freundlich, Colloid and capillary chemistry, London, (1926)

- [Fri93] F. H. Frimmel, G. Abbt-Braun, Refraktäre organische Säuren in Gewässern, VCH, Weinheim (1993)
- [Gel02] M. Gelinskiy, H. Vahrenkamp, Oligonukleare Benzylthiolat-Zinkkomplexe, *Zeitung für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 628, 1017-1021 (2002)
- [Gla01] M. A. Glaus, B. Baeyens, M. Lauber, T. Rabung, L. R. Van Loon, Water-extractable Organic Matter from Opalinus Clay: Effect on Sorption and Speciation of Ni(II), Eu(III) and Th(IV), *PSI Bericht Nr. 01-14*, November 2001
- [Gla05] M. A. Glaus, B. Baeyens, M. Lauber, T. Rabung, L. R. Van Loon, Influence of water-extractable organic matter from Opalinus Clay on the sorption and speciation of Ni(III), Eu(III) und Th(III). *Applied Geochemistry* 20, 443-451 (2005)
- [GRS08a] GRS, Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit mbH, *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland*, Anhang Wirtsgesteine, Braunschweig / Darmstadt 2008
- [GRS08b] GRS, Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit mbH, *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland*, Anhang Abfälle, Braunschweig / Darmstadt 2008
- [Hel05] A. Helal, S. M. Khalifa, G. A. Mourad, The binding constants of Eu and Th with humic materials, *Radiochemistry*, 47 (5), 520-524 (2005)
- [Hof88] F. Hofmeister, Zur Lehre von der Wirkung der Salze, *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 24, 247-260 (1888)
- [Hol06] U. Holzmann-Sach, I. Wagner, F. Hönerbach, A. Liebing, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Umweltbericht (2006)
- [Hol07] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter & Co., Berlin/ New York (2007)

- [Hot07] P. Hoth, H. Wirth, K. Reinhold, V. Bräuer, P. Krull, H. Feldrappe (BGR), Untersuchung und Bewertung von Tongesteinsformationen, **2007**
- [Hum07] W. Hummel, Vortrag: Geochemische Aspekte in der Sicherheitsanalyse des Schweizer Projekts Opalinuston, Saarbrücken **2007**
- [Ing92] N. L. Ingraham, C. Shadel, A comparison of the toluene distillation and vacuum/heat methods for extracting soil water for stable isotopic analysis, *Journal of Hydrology*, 140, 371-387 (**1992**)
- [Jae96] L. Jaenicke, Wissenschaft aktuell, *Chemie in unserer Zeit*, 30, 1, 46-51 (**1996**)
- [Kau06] R. Kautenburger, K. Nowotka, H. P. Beck, Online analysis of europium and gadolinium species complexed or uncomplexed with humic acid by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, 1416-1422 (**2006**)
- [Kau07] R. Kautenburger, H. P. Beck, Complexation studies with lanthanides and humic acid analyzed by ultrafiltration and capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1159, 75-80 (**2007**)
- [Kau08] R. Kautenburger, H. P. Beck, Waste disposal in clay formations: Influence of humic acid on the migration of heavy-metal pollutants, *ChemSusChem*, 1, 295-297 (**2008**)
- [Kau10] R. Kautenburger, H. P. Beck, Influence of geochemical parameters on the sorption and desorption behaviour of europium and gadolinium onto kaolinite, *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 1295-1301 (**2010**)
- [Ker10] www.kernfragen.de/img/kernfragen/gesellschaft/ges09_04a_dkarte.gif, Mai **2010**
- [Kim90] J. I. Kim, Geochemistry of actinides and fission products in natural aquifer systems, CEC Project MIRAGE, Third Summary Progress Report, EUR 12858 EN, ed. B. Come, Brüssel, 1-105 (**1990**)

- [Kim96] J. I. Kim, K. R. Czerwinski, Complexation of metal ions with humic acid: metal ion charge neutralization model, *Radiochimica Acta*, 73, 5-10 (1996)
- [Kra86] K. B. Krauskopf, Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements, *Chemical Geology*, 55, 323-335 (1986)
- [Kre09] A. Kremleva, S. Krüger, N. Rösch, Role of aliphatic and phenolic hydroxyl groups in uranyl complexation by humic substances, *Inorganic Chimica Acta*, 362, 2542-2550 (2009)
- [KTG07] www.ktg.org, Endlagerung radioaktiver Abfälle, K. Kühn, Nov.2007
- [Lip07] H. Lippold, Vortrag: Adsorptionsverhalten von Tb(III) und Huminsäure an Opalinuston und Tonmineralien, Potsdam 2007
- [Liu05] C. Liu, J. M. Zachara, L. Zhong, R. Kukkadupa, J. E. Szecsody, D. W. Kenndey, Influence of sediment bioreduction and reoxidation on Uranium sorption, *Environmental Science and Technology*, 39, 4125-4133 (2005)
- [Lan18] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society.*, 40 (9), 1361-1403 (1918)
- [Loo03] L. R. Van Loon, J. M. Soler, M. H. Bradbury, Diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{125}\text{I}^-$ in Opalinus clay samples from Mont Terri – Effect of confining pressure, *Journal of Contaminant Hydrology*, 61, 73-83 (2003)
- [Mar77] A. E. Martell, R. M. Smith, Critical Stability Constants Volume 3: Other Organic Ligands, Plenum press, New York (1977)
- [Mel09] A. Meleshyn, M. Azeroual, T. Reeck, G. Houben, B. Riebe, C. Bunnenberg, Influence of (Calcium-)Uranyl-Carbonate complexation on U(VI) sorption on Ca- Na-Bentonites, *Environmental Science and Technology*, 43, 4896-4901 (2009)
- [Mic04] B. Michalke, Manganese speciation using capillary electrophoresis-ICP-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1050, 69-76 (2004)

- [Moh08] H. Mohammadzadeh, I. Clark, Degradation pathways of dissolved carbon in landfill leachate traced with compound-specific ^{13}C analysis of DOC, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 44, 267-294 (2008)
- [MUK08] Niedersächsisches Ministerium für Umwelt und Klimaschutz, Statusbericht Schachtanlage Asse II, Hannover, 01.09. 2008
- [NAG01] NAGRA (Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle), Opalinuston – Bohrung, Seismik , Felslabor, Informationsblatt (2001)
- [NAG02a] NAGRA, Technischer Bericht NTB 02-03, Project Opalinuston, Dezember 2002
- [NAG02b] NAGRA, Technical Report, NTB 02-05, Project Opalinus Clay, Dezember 2002
- [NAG05] NAGRA, Technischer Bericht NTB 05-02, Projekt Opalinuston, August 2005
- [Now04] K. Nowotka, Kinetische und thermodynamische Untersuchungen im System Huminsäure/Kaolinit, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2004
- [Now07] K. Nowotka, Untersuchungen zur Migration von Europium und Gadolinium in Kaolinit als Modellmineral für eine Endlagerstätte, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2007
- [Par72] A. S. Parshiva Murthy, R. E. Ferrel Jr., Comparative Chemical composition of sediment interstitial waters, *Clays and Clay Minerals*, 20, 317-321 (1972)
- [Par73] A. S. Parshiva Murthy, R. E. Ferrel Jr., Distribution of major cations in estuarine sediments, *Clays and Clay Minerals*, 21, 161-165 (1973)
- [Pom00] S. Pompe, K. Schmeide, M. Bubner, G. Geipel, K. H. Heise, G. Bernhard, H. Nitsche, Investigation of humic acid complexation behavior using modified synthetic and natural humic acids, *Radiochimica Acta*, 88, 553-558 (2000)

- [Pos87] B. Post, Chromatographische und Spektroskopische Charakterisierung von Boden-HS nach sukzessiver Lösungsmittel Extraktion, Dissertation, Philipps Universität Marburg, Marburg (1987)
- [Pou07] O. Pourret, M. Davranche, G. Gruau, A. Dia, Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 305, 25-31 (2007)
- [Rab98] T. Rabung, Einfluss von Huminstoffen auf die Europium(III)-Sorption an Hämatit, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1998)
- [Riz88] E. N. Rizkalla, C. Niu, G. R. Choppin, Thermodynamics and nuclear magnetic resonance studies of lanthanide complexation by ethylenediamine-NN'-diacetate-NN'-di-3-propionate, *Inorganic Chimica Acta*, 146, 135-142 (1988)
- [Sac01] E. Sacchi, J. L. Michelot, H. Pitsch, P. Lalieux, J. F. Aranyossy, Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: Methods, processes, and current understanding, *Hydrogeology Journal*, 9, 17-33 (2001)
- [Sac02] S. Sachs, M. Bubner, K. Schmeide, G. R. Choppin, K. H. Heise; G. Bernhard, Carbon-13 NMR spectroscopic studies on chemically modified and unmodified synthetic and natural humic acids, *Talanta*, 57, 999-1009 (2002)
- [Sac05] S. Sachs, G. Bernhard, NIR spectroscopic study of the complexation of neptunium(V) with humic acids: influence of phenolic OH groups on the complex formation, *Radiochimica Acta*, 93, 141-145 (2002)
- [San09] D. Sanna, G. Micera, E. Garribba, On the transport of Vanadium in blood serum, *Inorganic Chemistry*, 48, 5747-5757 (2009)
- [Sch72] M. Schnitzer, S. U. Khan, Humic substances in the environment, Mark Dekker, Inc., New York (1972)
- [Sch93] H. R. Schulten, M. Schnitzer, *A state of the art of structural concept für humic substances*, *Naturwissenschaften*, 80, 29 (1993)

- [Son03] J. E. Sonke, D. J. Furbish, V. J. M. Salters, Dispersion effects of laminar flow spray chamber volume in capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry: a numerical and experimental approach, *Journal of Chromatography A*, 1015, 205-218 (2003)
- [Son04] J. E. Sonke, V. J. M. Salters, Determination of neodymium-fulvic acid binding constants by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 235-240 (2004)
- [Ste82] F. J. Stevenson, Humus Chemistry, J. Wiley & Sons, New York (1982)
- [Sut05] R. Sutton, G. Sposito, Molecular structure in soil humic substances: The new view, *Environmental Science and Technology*, 39 (23), 9009-9015 (2005)
- [Ter05] E. Tetre, G Berger, S. Castet, M. Loubet, E. Giffaut, Experimental sorption of Ni²⁺, Cs⁺ and Ln³⁺ onto a montmorillonite up to 150°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (21), 4937-4948 (2005)
- [Ter08] E. Tetre, A. Hofmann, G. Berger, Rare earth element sorption by basaltic rock: Experimental data and modelling results using the “Generalised Composite approach, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1043-1056 (2008)
- [Tho01a] R. Thomas, A beginner’s guide to ICP-MS: Part I, *Spectroscopy*, 16 (4), 38-42 (2001)
- [Tho01b] R. Thomas, A beginner’s guide to ICP-MS: Part II: The sample-introductions system, *Spectroscopy*, 16 (5), 58-60 (2001)
- [Tho01c] R. Thomas, A beginner’s guide to ICP-MS: Part III: The plasma source, *Spectroscopy*, 16 (6), 26-30 (2001)
- [Tho01d] R. Thomas, A beginner’s guide to ICP-MS: Part IV: The interface region, *Spectroscopy*, 16 (7), 26-28 (2001)

- [Tho01e] R. Thomas, A beginner's guid to ICP-MS: Part V: The ion focusing system, *Spectroscopy*, 16 (9), 38-44 (2001)
- [Tho01f] R. Thomas, A beginner's guid to ICP-MS: Part VI: The mass analyzer, *Spectroscopy*, 16 (10), 44-48 (2001)
- [Tho02] R. Thomas, A beginner's guid to ICP-MS: Part X: Detectors, *Spectroscopy*, 17 (4), 34-39 (2002)
- [Tho08] M. Thomas, Wissenschaftliche Arbeit, Miniaturisierte Säulenversuche zur Untersuchungen der Migration von Schadstoffen in geologischen Matrices, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2008
- [VBE00] Vereinbarung zwischen Bundesregierung und den Energieversorgungs-Unternehmen, 14. Juni 2000
- [WSO08] www.wallstreet-online.de, wallstreet-online AG, Berlin, I. Heinritz, Basiswissen zur Uranbranche Teil 1, September 2008
- [Zei03] M. Zeitz, Untersuchungen zur Verteilung von toxischen Schwermetallen im System: Schwermetall, Huminsäure und Seesand unter natürlichen Bedingungen, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2003
- [Zie80] W. Ziechmann, Huminstoffe, Verlag Chemie, Weinheim/Deerfield Beach (Florida)/Basel (1980)
- [Zie90] W. Ziechmann, U. Müller-Wegener, Bodenchemie, Wissenschaftsverlag, Mannheim/Wien/Zürich (1990)

7. ANHANG

7. 1. ERGEBNISTABELLEN

Tabelle 18: Verdünnungsreihe der Sorptionsexperimente mit Lanthanoiden (Gesamtmenge 10 mL)

Eingesetzte Lanthanoid-Konzentration	Stamm-Lösung	Zugabe-Menge
10 ppb	10 ppm	10 µL
50 ppb	10 ppm	50 µL
250 ppb	100 ppm	25 µL
1 ppm	1000 ppm	10 µL
10 ppm	10000 ppm	10 µL
50 ppm	10000 ppm	50 µL
100 ppm	10000 ppm	100 µL
200 ppm	10000 ppm	200 µL
300 ppm	10000 ppm	300 µL
400 ppm	10000 ppm	400 µL
500 ppm	10000 ppm	500 µL

Tabelle 19: Verdünnungsreihe der Sorptionsexperimente mit Uran (Gesamtmenge 10 mL)

Eingesetzte Uranyl-Konzentration	Stamm-Lösung	Zugabe-Menge
5 ppb	10 ppm	5 µL
25 ppb	10 ppm	25 µL
100 ppb	100 ppm	10 µL
500 ppb	100 ppm	50 µL
2,5 ppm	1000 ppm	25 µL
10 ppm	1000 ppm	100 µL
50 ppm	1000 ppm	500 µL
100 ppm	1000 ppm	1000 µL

7. 1. 1 UV / VIS-MESSUNGEN

Tabelle 20: Daten zur Sorption und Ausfällung von verschiedenen Konzentrationen an Huminsäure (1; 5; 10; 25; 50 und 100 ppm) in Natriumperchlorat bei pH 5 und pH 7,6 (ohne Ton und mit Ton)

eingesetzte HA [mg/L]	ohne Ton		mit Ton	
	HA in Lsg. pH5 [mg/L]	HA in Lsg. pH7,6 [mg/L]	HA in Lsg. pH5 [mg/L]	HA in Lsg. pH7,6 [mg/L]
1	0,9	1,0	0,9	1,0
5	1,8	2,8	1,4	1,6
10	4,4	6,1	1,6	1,7
25	7,6	10,3	2,1	3,3
50	11,8	16,2	2,1	6,6
100	20,0	25,4	2,5	14,2

Tabelle 21: Daten zur Sorption und Ausfällung von verschiedenen Konzentrationen an Huminsäure (1; 5; 10; 25; 50 und 100 ppm) in Porenwasser bei pH 5 und pH 7,6 (o.T. ohne Ton, m.T. mit Ton)

eingesetzte HA [mg/L]	ohne Ton		mit Ton	
	HA in Lsg. pH5 [mg/L]	HA in Lsg. pH7,6 [mg/L]	HA in Lsg. pH5 [mg/L]	HA in Lsg. pH7,6 [mg/L]
1	0,8	1,0	0,8	0,8
5	3,8	4,7	1,7	5,0
10	7,5	9,2	2,1	2,3
25	21,1	23,8	2,2	5,8
50	42,2	45,9	2,9	9,8
100	83,7	94,3	2,6	27,5

Tabelle 22: Daten zur Sorption und Ausfällung in An- bzw. Abwesenheit von OPA von 25 ppm Huminsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes in 10 mM NaClO₄ (o.T. ohne Ton, m.T. mit Ton)

pH o.T.	HA sorbiert o.T. [c _{units}]	pH m.T.	HA sorbiert m.T. [c _{units}]
2	15,8	2	23,8
3	13,3	3	23,8
4	8,9	4	23,5
5	5,1	5,4	23,0
6	4,1	6	19,8
7,6	2,6	7,6	18,7
8	2,2	8	12,1
9	1,1	8,8	7,3
10	1,0	10	9,1
11	0,1	11	11,6
12	0,0	12	24,7

Tabelle 23: Logarithmische Daten der Sorption von verschiedenen Konzentrationen (1; 5; 10; 25; 50 und 100 ppm) an Huminsäure in NaClO₄ und Porenwasser bei den pH-Werten pH 5 und 7,6

NaClO ₄		Porenwasser		NaClO ₄		Porenwasser	
HA sorbiert pH5 logc _{sorb} [mg/L]	HA in Lsg pH5 logc _{eq} [mg/L]	HA sorbiert pH5 logc _{sorb} [mg/L]	HA in Lsg pH5 logc _{eq} [mg/L]	HA sorbiert pH7,6 logc _{sorb} [mg/L]	HA in Lsg pH7,6 logc _{eq} [mg/L]	HA sorbiert pH7,6 logc _{sorb} [mg/L]	HA in Lsg pH7,6 logc _{eq} [mg/L]
-0,41	-1,04	-0,48	-1,02	-0,41	-1,04	-1,0	-1,0
-0,03	-0,92	-0,02	-0,95	0,09	-0,77	-0,02	-0,9
0,10	-0,89	0,11	-0,93	0,23	-0,88	0,11	-0,9
0,25	-0,89	0,25	-0,89	0,33	-0,75	0,24	-0,8
0,36	-0,84	0,36	-0,89	0,42	-0,67	0,35	-0,7
0,46	-0,86	0,46	-0,86		-0,52	0,44	-0,6

Tabelle 24: Daten zur Sorption und Ausfällung in An- bzw. Abwesenheit von OPA von 25 ppm Huminsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert in synthetischem Porenwasser (o. T. ohne Ton, m. T. mit Ton)

pH o.T.	HA sorbiert o.T. [c _{units}]	pH m.T.	HA sorbiert m.T. [c _{units}]
2	21,2	2	23,5
3	21,0	3	24,0
4	18,4	4	23,6
5	16,2	5	23,4
6,5	14,8	6,5	23,5
7,6	13,6	7,6	20,2
8,5	13,9	8,5	19,4
9	11,3	9	22,1
10	15,7	10	22,6
11	22,3	11	23,0
12	23,6	12	22,0

Tabelle 25: Huminsäure-Gehalt nach drei Desorptionsschritten in Natriumperchlorat (900 ppb eingesetzte Europium und 25 ppm in jedem Desorptionsschritt eingesetzte Huminsäure)

pH	2. GGw. HA _{eq} [%]	3. GGw. HA _{eq} [%]	4. GGw. HA _{eq} [%]
12	17,3	26,1	30,0
10	17,0	26,7	32,7
7	6,2	18,4	26,4
5	2,5	11,8	23,4
3	1,8	5,1	9,9

Tabelle 26: Huminsäure-Gehalt nach drei Desorptionsschritten in Porenwasser (900 ppb eingesetzte Europium und 25 ppm in jedem Desorptionsschritt eingesetzte Huminsäure)

pH	2. GGw. HA _{eq} [%]	3. GGw. HA _{eq} [%]	4. GGw. HA _{eq} [%]
12	2,5	3,3	1,5
10	3,3	1,9	2,7
7	1,6	2,0	3,5
5	1,5	0,9	1,1
3	1,6	0,9	0,7

7. 1. 2 ICP-MS-MESSUNGEN VON DEN LANTHANOIDEN

Tabelle 27: Daten der linearen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in NaClO₄ bei pH 5

Eu _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]	Gd _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Gd _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]	Tb _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Tb _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]
2,62E-07	0,005	4,62E-07	0,005	1,85E-07	0,005
4,31E-07	0,03	5,94E-07	0,03	3,76E-07	0,03
1,13E-06	0,14	1,29E-06	0,13	1,17E-06	0,13
1,91E-06	0,55	2,45E-06	0,53	2,64E-06	0,52
0,001	5,15	0,002	4,87	0,002	4,84
0,05	14,91	0,05	13,18	0,05	13,39
0,15	18,24	0,15	15,17	0,15	15,78
0,36	19,64	0,36	14,80	0,35	16,98
0,57	22,06	0,57	15,99	0,56	18,39
0,79	21,96	0,79	13,68	0,77	18,06
0,96	34,65	0,96	25,15	0,93	29,65

Tabelle 28: Logarithmische Daten zur Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in NaClO₄ bei pH 5

Eu _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]	Gd _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Gd _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]	Tb _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Tb _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]
-9,58	-5,27	-9,34	-5,29	-9,73	-5,28
-9,37	-4,56	-9,23	-4,58	-9,42	-4,58
-8,95	-3,86	-8,89	-3,88	-8,93	-3,88
-8,72	-3,26	-8,61	-3,28	-8,58	-3,28
-5,87	-2,29	-5,77	-2,31	-5,79	-2,32
-4,30	-1,83	-4,27	-1,88	-4,29	-1,87
-3,83	-1,74	-3,82	-1,82	-3,83	-1,80
-3,44	-1,71	-3,44	-1,83	-3,45	-1,77
-3,24	-1,66	-3,24	-1,80	-3,26	-1,74
-3,10	-1,66	-3,10	-1,86	-3,12	-1,74
-3,02	-1,46	-3,02	-1,60	-3,03	-1,53

Tabelle 29: Daten zur Langmuir'schen Auftragung der Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in NaClO₄ bei pH 5

Eu _{frei} c _{eq} [mg/L]	Eu _{frei} /Eu _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]	Gd _{frei} c _{eq} [mg/L]	Gd _{frei} /Gd _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]	Tb _{frei} c _{eq} [mg/L]	Gd _{frei} /Gd _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]
3,98E-05	0,05	7,26E-05	0,09	2,94E-05	0,04
6,55E-05	0,02	9,34E-05	0,02	5,98E-05	0,014
0,0002	0,008	0,0002	0,010	0,0002	0,009
0,0003	0,003	0,0004	0,005	0,0004	0,005
0,21	0,26	0,27	0,35	0,26	0,34
7,60	3,35	8,38	4,04	8,15	3,83
22,24	8,02	23,79	9,97	23,30	9,29
54,73	18,33	57,36	24,65	55,87	20,70
86,59	25,83	89,94	35,76	88,31	30,22
119,99	35,96	124,73	57,97	121,86	42,47
145,61	27,65	150,85	38,14	147,82	31,37

Tabelle 30: Daten der linearen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in NaClO₄ bei pH 7,6

Eu _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]	Gd _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Gd _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]	Tb _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Tb _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]
4,13E-06	0,004	4,10E-06	0,004	3,01E-06	0,004
2,22E-06	0,027	2,03E-06	0,026	1,00E-06	0,026
3,84E-06	0,14	3,57E-06	0,13	2,80E-06	0,13
4,46E-05	0,54	4,52E-05	0,52	4,52E-05	0,51
0,0008	5,29	0,0007	5,12	0,0004	5,14
0,0015	27,04	0,0016	26,10	0,0014	25,87
0,005	53,70	0,004	51,99	0,0011	52,16
0,006	108,23	0,005	104,69	0,002	104,30
0,011	161,81	0,012	155,86	0,007	155,51
0,093	196,09	0,116	183,04	0,081	189,56
0,157	234,96	0,193	216,74	0,130	229,77

Tabelle 31: Logarithmische Daten zur Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in NaClO₄ bei pH 7,6

Eu _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]	Gd _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Gd _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]	Tb _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Tb _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]
-8,38	-5,35	-8,39	-5,37	-8,52	-5,35
-8,65	-4,57	-8,69	-4,59	-9,00	-4,59
-8,42	-3,87	-8,45	-3,88	-8,55	-3,88
-7,35	-3,27	-7,34	-3,29	-7,34	-3,29
-6,11	-2,28	-6,14	-2,29	-6,40	-2,29
-5,82	-1,57	-5,80	-1,58	-5,86	-1,59
-5,34	-1,27	-5,40	-1,28	-5,96	-1,28
-5,24	-0,97	-5,28	-0,98	-5,65	-0,98
-4,97	-0,79	-4,90	-0,81	-5,14	-0,81
-4,03	-0,71	-3,94	-0,74	-4,09	-0,72
-3,80	-0,63	-3,71	-0,66	-3,89	-0,64

Tabelle 32: Daten zur Langmuir'schen Auftragung der Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in NaClO₄ bei pH 7,6

Eu _{frei} c _{eq} [mg/L]	Eu _{frei} /Eu _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]	Gd _{frei} c _{eq} [mg/L]	Gd _{frei} /Gd _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]	Tb _{frei} c _{eq} [mg/L]	Gd _{frei} /Gd _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]
0,0006	0,93	0,0006	0,96	0,0005	0,67
0,0003	0,08	0,0003	0,08	0,0002	0,04
0,0006	0,03	0,0006	0,03	0,0004	0,02
0,007	0,08	0,007	0,09	0,007	0,09
0,12	0,15	0,11	0,14	0,06	0,08
0,23	0,06	0,25	0,06	0,22	0,05
0,69	0,08	0,63	0,08	0,18	0,02
0,87	0,05	0,82	0,05	0,36	0,02
1,64	0,07	1,96	0,08	1,14	0,05
14,13	0,47	18,20	0,63	12,83	0,43
23,84	0,67	30,34	0,89	20,60	0,56

Tabelle 33: Daten der linearen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 5

Eu _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]	Gd _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Gd _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]	Tb _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Tb _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]
8,63E-07	0,005	1,73E-06	0,005	9,12E-07	0,005
3,25E-06	0,03	4,82E-06	0,03	3,31E-06	0,03
2,50E-05	0,13	3,12E-05	0,12	2,55E-05	0,12
0,0002	0,49	0,0003	0,45	0,0002	0,46
0,012	2,40	0,014	1,87	0,012	2,18
0,09	4,31	0,10	2,74	0,09	3,46
0,19	7,05	0,19	4,57	0,19	5,76
0,40	10,37	0,40	4,99	0,39	6,70
0,62	10,67	0,62	4,79	0,60	7,46
0,82	14,54	0,81	8,74	0,79	11,40
1,02	18,99	1,01	11,42	0,99	15,17

Tabelle 34: Logarithmische Daten zur Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 5

Eu _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]	Gd _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Gd _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]	Tb _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Tb _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]
-9,06	-5,28	-8,76	-5,31	-9,04	-5,30
-8,49	-4,58	-8,32	-4,60	-8,48	-4,60
-7,60	-3,88	-7,51	-3,90	-7,59	-3,90
-6,60	-3,31	-6,52	-3,34	-6,62	-3,33
-4,91	-2,62	-4,86	-2,73	-4,91	-2,66
-4,03	-2,37	-4,02	-2,56	-4,04	-2,46
-3,72	-2,15	-3,71	-2,34	-3,73	-2,24
-3,40	-1,98	-3,39	-2,30	-3,41	-2,17
-3,21	-1,97	-3,21	-2,32	-3,22	-2,13
-3,09	-1,84	-3,09	-2,06	-3,10	-1,94
-2,99	-1,72	-2,99	-1,94	-3,01	-1,82

Tabelle 38: Daten zur Langmuir'schen Auftragung der Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 7,6

Eu _{frei} c _{eq} [mg/L]	Eu _{frei} /Eu _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]	Gd _{frei} c _{eq} [mg/L]	Gd _{frei} /Gd _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]	Tb _{frei} c _{eq} [mg/L]	Gd _{frei} /Gd _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]
0,0003	0,42	0,0003	0,46	0,0003	0,34
0,0006	0,14	0,0007	0,18	0,0007	0,17
0,002	0,08	0,002	0,11	0,002	0,12
0,015	0,19	0,019	0,24	0,018	0,22
0,67	0,17	0,88	0,22	0,81	0,20
1,04	0,13	1,09	0,13	0,63	0,08
1,70	0,10	2,02	0,13	1,32	0,08
2,24	0,09	2,80	0,12	1,96	0,08
8,94	0,29	11,78	0,39	8,31	0,27
6,26	0,16	8,41	0,21	5,62	0,14

Tabelle 35: Daten zur Langmuir'schen Auftragung der Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 5

Eu _{frei} c _{eq} [mg/L]	Eu _{frei} /Eu _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]	Gd _{frei} c _{eq} [mg/L]	Gd _{frei} /Gd _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]	Tb _{frei} c _{eq} [mg/L]	Gd _{frei} /Gd _{sorb} c _{eq} /c _{sorb} [g/L]
0,0001	0,16	0,0003	0,36	0,0001	0,18
0,0005	0,12	0,0008	0,19	0,0005	0,13
0,004	0,19	0,005	0,25	0,004	0,20
0,04	0,51	0,05	0,66	0,04	0,52
1,88	5,16	2,16	7,33	1,95	5,63
14,04	21,42	14,94	34,71	14,46	26,28
29,05	27,09	30,46	42,34	29,67	32,41
60,36	38,29	63,53	81,01	62,41	58,60
93,51	57,67	96,99	128,69	95,26	80,40
124,49	56,34	127,84	93,02	126,09	69,61
155,12	53,74	159,48	88,78	157,02	65,14

Tabelle 39: Daten zur pH-abhängigen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Prozent Natriumperchlorat in Prozent

pH	Eu _{sorb} [%]	Gd _{sorb} [%]	Tb _{sorb} [%]
10	98,85	98,83	98,79
9	99,25	99,23	99,20
8	98,95	98,92	98,88
7	98,88	98,76	98,79
6	99,45	99,18	99,25
5	90,27	88,27	89,01
4	67,86	64,89	64,84
3	54,31	50,78	51,05
2	35,28	31,61	32,78

Tabelle 36: Daten der linearen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 7,6

Eu _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]	Gd _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Gd _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]	Tb _{frei} c _{eq} [mmol/L]	Tb _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]
2,07E-06	0,005	2,18E-06	0,005	1,65E-06	0,005
3,78E-06	0,026	4,49E-06	0,025	4,24E-06	0,025
1,14E-05	0,13	1,42E-05	0,13	1,48E-05	0,13
9,76E-05	0,52	0,0001	0,50	0,0001	0,50
0,004	4,61	0,004	4,25	0,004	4,36
0,004	26,32	0,006	25,09	0,005	24,94
0,007	53,12	0,007	51,27	0,004	51,44
0,011	106,88	0,013	102,77	0,008	102,79
0,015	160,83	0,018	154,53	0,012	154,22
0,059	204,63	0,075	193,25	0,052	196,66
0,041	263,89	0,054	251,59	0,035	253,33

Tabelle 40: Daten zur pH-abhängigen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Prozent Porenwasser in Prozent

pH	Eu _{sorb} [%]	Gd _{sorb} [%]	Tb _{sorb} [%]
10	99,81	99,83	99,84
9	99,68	99,66	99,64
8	98,00	97,43	97,24
7	96,62	95,63	95,90
6	79,78	72,56	77,50
5	21,70	16,65	21,01
4	12,86	8,38	13,58
3	11,45	7,29	12,50
2	13,00	8,12	13,81

Tabelle 37: Logarithmische Daten zur Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 7,6

Eu _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]	Gd _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Gd _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]	Tb _{frei} logc _{eq} [mol/L]	Tb _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]
-8,68	-5,30	-8,66	-5,32	-8,78	-5,32
-8,42	-4,58	-8,35	-4,60	-8,37	-4,60
-7,94	-3,87	-7,85	-3,89	-7,83	-3,89
-7,01	-3,28	-6,93	-3,30	-6,96	-3,30
-5,46	-2,34	-5,38	-2,37	-5,45	-2,36
-5,36	-1,58	-5,25	-1,60	-5,29	-1,60
-5,16	-1,27	-5,16	-1,29	-5,40	-1,29
-4,95	-0,97	-4,89	-0,99	-5,08	-0,99
-4,83	-0,79	-4,75	-0,81	-4,91	-0,81
-4,23	-0,69	-4,13	-0,71	-4,28	-0,71
-4,39	-0,58	-4,27	-0,60	-4,45	-0,60

Tabelle 41: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Natriumperchlorat (pH 12, 10, 7,6, 5, 3)

pH	1. GGw.	2. GGw.	3. GGw.	4. GGw.
	Eu _{sorb} [%]	Eu _{sorb} [%]	Eu _{sorb} [%]	Eu _{sorb} [%]
12	99,5	98,8	98,1	97,6
10	99,6	99,0	98,8	98,5
7	99,2	98,9	98,9	98,8
5	93,1	91,9	87,3	83,8
3	41,7	32,2	30,3	22,2

Tabelle 42: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Porenwasser (pH 12, 10, 7,6, 5, 3)

pH	1. GGw. Eu _{sorb} [%]	2. GGw. Eu _{sorb} [%]	3. GGw. Eu _{sorb} [%]	4. GGw. Eu _{sorb} [%]
12	99,9	99,8	99,7	99,6
10	99,8	99,7	99,6	99,4
7	94,5	91,6	89,2	87,2
5	28,8	12,2	7,4	6,5
3	9,9	4,5	4,1	3,5

Tabelle 43: Daten der linearen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in NaClO₄ bei pH 5 unter Einfluss von 10 bzw. 25 ppm Huminsäure

Eu _{frei} mit 10ppm HA c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit 10ppm HA c _{sorb} [mmol/kg]	Eu _{frei} mit 25ppm HA c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit 25ppm HA c _{sorb} [mmol/kg]
1,09E-05	0,003	1,41E-06	0,005
6,43E-05	0,011	1,98E-06	0,027
0,0001	0,11	4,91E-06	0,14
0,0004	0,45	1,66E-05	0,54
0,007	3,81	0,001	5,18
0,064	11,54	0,04	17,50
0,16	14,31	0,13	22,18
0,35	23,33	0,33	28,36
0,57	22,24	0,53	32,81
0,77	26,09	0,68	48,40
0,98	28,34	0,90	48,86

Tabelle 44: Logarithmische Daten der Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in NaClO₄ bei pH 5 unter Einfluss von 10 bzw. 25 ppm Huminsäure

Eu _{frei} mit 10ppm HA logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} mit 10ppm HA logc _{sorb} [mol/kg]	Eu _{frei} mit 25ppm HA logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} mit 25ppm HA logc _{sorb} [mol/kg]
-7,96	-5,56	-8,85	-5,29
-7,19	-4,95	-8,70	-4,57
-6,97	-3,96	-8,31	-3,87
-6,40	-3,35	-7,78	-3,26
-5,17	-2,42	-5,92	-2,29
-4,20	-1,94	-4,40	-1,76
-3,79	-1,84	-3,88	-1,65
-3,46	-1,63	-3,49	-1,55
-3,24	-1,65	-3,28	-1,48
-3,11	-1,58	-3,17	-1,32
-3,01	-1,55	-3,05	-1,31

Tabelle 45: Daten der linearen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in NaClO₄ bei pH 7,6 unter Einfluss von 10 bzw. 25 ppm Huminsäure

Eu _{frei} mit 10ppm HA c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit 10ppm HA c _{sorb} [mmol/kg]	Eu _{frei} mit 25ppm HA c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit 25ppm HA c _{sorb} [mmol/kg]
2,62E-06	0,005	1,69E-06	0,005
1,52E-06	0,027	3,61E-06	0,027
3,98E-06	0,14	1,31E-05	0,13
1,83E-05	0,54	5,50E-05	0,53
0,0008	5,29	0,001	5,21
0,0005	27,29	0,003	26,70
0,0007	54,67	0,004	53,78
0,0005	109,56	0,008	107,60
0,0013	164,18	0,004	163,57
0,0041	218,32	0,122	188,80
0,0286	267,04	0,405	172,96

Tabelle 46: Logarithmische Daten der Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in NaClO₄ bei pH 7,6 unter Einfluss von 10 bzw. 25 ppm Huminsäure

Eu _{frei} mit 10ppm HA logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} mit 10ppm HA logc _{sorb} [mol/kg]	Eu _{frei} mit 25ppm HA logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} mit 25ppm HA logc _{sorb} [mol/kg]
-8,58	-5,32	-8,77	-5,30
-8,82	-4,57	-8,44	-4,58
-8,40	-3,87	-7,88	-3,87
-7,74	-3,26	-7,26	-3,27
-6,11	-2,28	-5,96	-2,28
-6,31	-1,56	-5,54	-1,57
-6,17	-1,26	-5,38	-1,27
-6,34	-0,96	-5,08	-0,97
-5,89	-0,78	-5,43	-0,79
-5,39	-0,66	-3,91	-0,72
-4,54	-0,57	-3,39	-0,76

Tabelle 47: Daten der linearen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 5 unter Einfluss von 10 bzw. 25 ppm Huminsäure

Eu _{frei} mit 10ppm HA c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit 10ppm HA c _{sorb} [mmol/kg]	Eu _{frei} mit 25ppm HA c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit 25ppm HA c _{sorb} [mmol/kg]
1,67E-05	0,001	1,94E-06	0,005
8,54E-05	0,006	3,78E-06	0,026
0,0002	0,075	1,45E-05	0,13
0,0012	0,25	0,0001	0,52
0,012	2,45	0,008	3,52
0,10	2,30	0,08	7,97
0,21	2,23	0,18	10,32
0,40	9,92	0,38	14,75
0,63	7,13	0,56	23,73
0,82	14,00	0,76	29,98
1,02	18,50	0,93	42,18

Tabelle 48: Daten der linearen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 5 unter Einfluss von Lactat und Tonextrakt mit jeweils einem TOC-Gehalt von 5 ppm

Eu _{frei} mit Lactat (5ppm TOC) c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit Lactat (5ppm TOC) c _{sorb} [mmol/kg]	Eu _{frei} mit Extrakt (5ppm TOC) c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit Extrakt (5ppm TOC) c _{sorb} [mmol/kg]
0,002	0,04	0,002	0,1
0,018	1,01	0,015	1,8
0,10	2,00	0,10	1,98
0,21	1,53	0,22	0,75
0,42	5,75	0,41	7,00
0,62	9,78	0,62	8,29
0,85	7,25	0,85	7,09
1,04	14,52	1,05	11,32

Tabelle 49: Logarithmische Daten der Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 5 unter Einfluss von 10 bzw. 25 ppm Huminsäure

Eu _{frei} mit 10ppm HA logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} mit 10ppm HA logc _{sorb} [mol/kg]	Eu _{frei} mit 25ppm HA logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} mit 25ppm HA logc _{sorb} [mol/kg]
-7,78	-5,89	-8,71	-5,30
-7,07	-5,22	-8,42	-4,58
-6,61	-4,12	-7,84	-3,87
-5,92	-3,61	-6,99	-3,28
-4,92	-2,61	-5,10	-2,45
-4,00	-2,64	-4,11	-2,10
-3,68	-2,65	-3,75	-1,99
-3,40	-2,00	-3,42	-1,83
-3,20	-2,15	-3,25	-1,62
-3,09	-1,85	-3,12	-1,52
-2,99	-1,73	-3,03	-1,37

Tabelle 50: Logarithmische Daten der Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 5 unter Einfluss von Lactat und Tonextrakt mit jeweils einem TOC-Gehalt von 5 ppm

Eu _{frei} mit Lactat (5ppm TOC) logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} mit Lactat (5ppm TOC) logc _{sorb} [mol/kg]	Eu _{frei} mit Extrakt (5ppm TOC) logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} mit Extrakt (5ppm TOC) logc _{sorb} [mol/kg]
-5,69	-4,37	-5,70	-4,28
-4,75	-2,99	-4,83	-2,75
-3,99	-2,70	-3,99	-2,70
-3,67	-2,82	-3,66	-3,12
-3,38	-2,24	-3,39	-2,16
-3,21	-2,01	-3,20	-2,08
-3,07	-2,14	-3,07	-2,15
-2,98	-1,84	-2,98	-1,95

Tabelle 51: Daten der linearen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 7,6 unter Einfluss von 10 bzw. 25 ppm Huminsäure

Eu _{frei} mit 10ppm HA c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit 10ppm HA c _{sorb} [mmol/kg]	Eu _{frei} mit 25ppm HA c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit 25ppm HA c _{sorb} [mmol/kg]
1,58E-06	0,005	1,54E-06	0,005
4,00E-06	0,026	3,61E-06	0,027
1,45E-05	0,13	1,28E-05	0,13
0,0001	0,52	6,61E-05	0,53
0,0006	5,34	0,004	4,49
0,0008	27,22	0,012	24,39
0,0017	109,25	0,009	107,48
0,015	160,88	0,008	162,44
0,013	215,99	0,06	204,73
0,14	239,21	0,16	233,41

Tabelle 52: Daten der linearen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 5 unter Einfluss von Lactat und Tonextrakt mit jeweils einem TOC-Gehalt von 5 ppm

Eu _{frei} mit Lactat (5ppm TOC) c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit Lactat (5ppm TOC) c _{sorb} [mmol/kg]	Eu _{frei} mit Extrakt (5ppm TOC) c _{eq} [mmol/L]	Eu _{sorb} mit Extrakt (5ppm TOC) c _{sorb} [mmol/kg]
1,22E-05	0,02	1,18E-05	0,02
2,94E-05	0,13	4,22E-05	0,13
0,0002	0,50	0,0002	0,51
0,0028	4,77	0,0010	5,22
0,002	26,94	0,002	26,79
0,014	51,27	0,007	53,02
0,057	95,30	0,025	103,35
0,017	160,29	0,009	162,30
0,020	214,22	0,022	213,74
0,024	268,14	0,024	268,29

Tabelle 53: Logarithmische Daten der Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 7,6 unter Einfluss von 10 bzw. 25 ppm Huminsäure

Eu _{frei} mit 10ppm HA logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} mit 10ppm HA logc _{sorb} [mol/kg]	Eu _{frei} mit 25ppm HA logc _{eq} [mol/L]	Eu _{sorb} mit 25ppm HA logc _{sorb} [mol/kg]
-8,80	-5,29	-8,81	-5,29
-8,40	-4,58	-8,44	-4,58
-7,84	-3,87	-7,89	-3,87
-6,97	-3,28	-7,18	-3,27
-6,25	-2,27	-5,40	-2,35
-6,09	-1,57	-4,92	-1,61
-5,79	-1,26	-4,43	-1,34
-5,78	-0,96	-5,06	-0,97
-4,84	-0,79	-5,08	-0,79
-4,87	-0,67	-4,23	-0,69
-3,85	-0,62	-3,79	-0,63

Tabelle 54: Logarithmische Daten der Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser bei pH 7,6 unter Einfluss von Lactat und Tonextrakt mit jeweils einem TOC-Gehalt von 5 ppm

Eu _{frei} mit Lactat (5ppm TOC) log _{c_{eq}} [mol/L]	Eu _{sorb} mit Lactat (5ppm TOC) log _{c_{sorb}} [mol/kg]	Eu _{frei} mit Extrakt (5ppm TOC) log _{c_{eq}} [mol/L]	Eu _{sorb} mit Extrakt (5ppm TOC) log _{c_{sorb}} [mol/kg]
-7,91	-4,61	-7,93	-4,61
-7,53	-3,89	-7,37	-3,90
-6,70	-3,30	-6,77	-3,30
-5,55	-2,32	-5,98	-2,28
-5,72	-1,57	-5,60	-1,57
-4,85	-1,29	-5,14	-1,28
-4,24	-1,02	-4,60	-0,99
-4,77	-0,80	-5,06	-0,79
-4,69	-0,67	-4,65	-0,67
-4,62	-0,57	-4,63	-0,57

Tabelle 55: Daten zur pH-abhängigen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Natriumperchlorat unter Einfluss von 10 bzw. 25 ppm Huminsäure oder Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm in Prozent

pH	Eu _{sorb} mit 10ppm HA [%]	Eu _{sorb} mit 25ppm HA [%]	pH	Eu _{sorb} mit Lactat (5ppm TOC) [%]
11,9	99,6	96,3	12,3	99,4
11,2	98,7	96,6	11,6	99,3
10	99,3	92,9	9,8	98,6
9	98,9	88,1	8,8	99,2
8	99,3	97,6	8,2	99,1
7	99,4	98,1	7,5	98,6
6	99,7	99,3	6,4	99,7
5	88,7	95,1	5,4	95,9
4	66,2	62,0	3,7	61,2
3	43,8	51,1	3	49,6
2	31,6	37,9	2,3	36,1

Tabelle 56: Daten zur pH-abhängigen Sorption von Europium, Gadolinium und Terbium an Opalinuston in Porenwasser unter Einfluss von 10 bzw. 25 ppm Huminsäure oder Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm in Prozent

pH	Eu _{sorb} mit 10ppm HA [%]	Eu _{sorb} mit 25ppm HA [%]	pH	Eu _{sorb} mit Lactat (5ppm TOC) [%]
12	99,8	99,8	12,4	99,9
11	99,7	99,9	11,6	99,9
10	99,8	99,9	10,4	99,9
9	99,9	99,8	8,8	99,5
8	98,6	98,2	8,2	98,4
7	95,5	96,3	7,6	94,8
6	95,8	96,0	6,5	91,3
4,5	48,1	49,5	5,2	32,4
4	22,5	26,1	3,7	12,0
3	13,8	16,6	2,9	12,8
2	9,9	12,0	2,1	10,9

Tabelle 57: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Natriumperchlorat (pH 12, 10, 7,6, 5, 3) beeinflusst durch 10 ppm HA

pH	1. GGw. Eu _{sorb} [%]	2. GGw. Eu _{sorb} [%]	3. GGw. Eu _{sorb} [%]	4. GGw. Eu _{sorb} [%]
12	99,4	98,2	93,3	87,2
10	98,8	96,6	93,3	89,4
7	99,2	98,7	97,0	93,5
5	91,7	91,2	90,7	88,7
3	43,2	37,8	34,5	32,0

Tabelle 58: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Natriumperchlorat (pH 12, 10, 7,6, 5, 3) beeinflusst durch 25 ppm HA

pH	1. GGw. Eu _{sorb} [%]	2. GGw. Eu _{sorb} [%]	3. GGw. Eu _{sorb} [%]	4. GGw. Eu _{sorb} [%]
12	99,4	96,3	89,7	80,4
10	98,7	92,8	85,0	78,2
7	99,2	96,5	86,4	76,1
5	92,6	91,7	86,7	77,6
3	40,6	36,2	33,5	30,9

Tabelle 59: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Natriumperchlorat (pH 12, 10, 7,6, 5, 3) beeinflusst durch Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm

pH	1. GGw. Eu _{sorb} [%]	2. GGw. Eu _{sorb} [%]	3. GGw. Eu _{sorb} [%]	4. GGw. Eu _{sorb} [%]
12	99,8	99,4	99,2	98,9
10	99,3	99,0	98,8	98,6
7	98,8	98,7	98,7	98,6
5	91,7	91,1	91,0	90,1
3	46,3	40,3	36,6	33,7

Tabelle 60: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Porenwasser (pH 12, 10, 7,6, 5, 3) beeinflusst durch 10 ppm HA

pH	1. GGw. Eu _{sorb} [%]	2. GGw. Eu _{sorb} [%]	3. GGw. Eu _{sorb} [%]	4. GGw. Eu _{sorb} [%]
12	99,9	99,8	99,7	99,6
10	99,8	99,6	99,5	99,4
7	94,5	92,5	90,8	89,5
5	29,6	14,5	11,4	10,2
3	10,6	6,4	5,9	5,5

Tabelle 61: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Porenwasser (pH 12, 10, 7,6, 5, 3) beeinflusst durch 25 ppm HA

pH	1. GGw. Eu _{sorb} [%]	2. GGw. Eu _{sorb} [%]	3. GGw. Eu _{sorb} [%]	4. GGw. Eu _{sorb} [%]
12	99,9	99,8	99,7	99,5
10	99,8	99,7	99,5	99,4
7	94,5	92,7	90,8	89,0
5	28,8	18,9	13,9	12,3
3	9,9	6,1	5,7	5,3

Tabelle 62: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Porenwasser (pH 12, 10, 7,6, 5, 3) beeinflusst durch basisches Tonextrakt mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm

pH	1. GGw. Eu _{sorb} [%]	2. GGw. Eu _{sorb} [%]	3. GGw. Eu _{sorb} [%]	4. GGw. Eu _{sorb} [%]
12	99,8	99,6	99,5	99,5
10	99,8	99,5	99,3	99,1
7	93,8	91,1	91,0	90,3
5	33,8	10,6	8,9	8,1
3	10,2	7,8	7,6	7,4

Tabelle 63: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Porenwasser (pH 12, 10, 7,6, 5, 3) beeinflusst durch neutrales Tonextrakt mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm

pH	1. GGw.	2. GGw.	3. GGw.	4. GGw.
	Eu _{sorb} [%]	Eu _{sorb} [%]	Eu _{sorb} [%]	Eu _{sorb} [%]
12	99,9	99,8	99,7	99,7
10	99,8	99,7	99,7	99,5
7	94,5	92,0	89,9	84,8
5	28,0	24,5	21,9	20,8
3	11,3	8,6	6,1	4,6

Tabelle 64: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Porenwasser (pH 12, 10, 7,6, 5, 3) beeinflusst durch Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm

pH	1. GGw.	2. GGw.	3. GGw.	4. GGw.
	Eu _{sorb} [%]	Eu _{sorb} [%]	Eu _{sorb} [%]	Eu _{sorb} [%]
12	99,9	99,7	99,7	99,6
10	99,8	99,7	99,6	99,4
7	94,5	91,5	87,9	84,1
5	28,4	22,4	21,5	20,5
3	9,4	5,7	5,3	5,0

7. 1. 3 ICP-MS-MESSUNGEN VON URAN

Tabelle 65: Daten der linearen Sorption von Uran(VI) an Opalinuston in NaClO₄ und Porenwasser bei pH 5

NP pH5		Pw pH5	
U _{frei} c _{eq} [mmol/L]	U _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]	U _{frei} c _{eq} [mmol/L]	U _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]
3,05E-05	0,019	3,02E-05	0,019
9,85E-05	0,08	0,0002	0,07
0,0002	0,48	0,0006	0,38
0,001	2,27	0,004	1,74
0,01	7,96	0,02	6,32
0,07	35,44	0,11	24,66
0,18	59,23	0,19	58,24

Tabelle 66: Logarithmische Daten der Sorption von Uran(VI) an Opalinuston in NaClO₄ und Porenwasser bei pH 5

NP pH5		Pw pH5	
U _{frei} logc _{eq} [mol/L]	U _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]	U _{frei} logc _{eq} [mol/L]	U _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]
-7,52	-4,73	-7,52	-4,73
-7,01	-4,09	-6,82	-4,17
-6,71	-3,32	-6,23	-3,42
-5,85	-2,64	-5,45	-2,76
-4,99	-2,10	-4,78	-2,20
-4,17	-1,45	-3,95	-1,61
-3,74	-1,23	-3,73	-1,23

Tabelle 67: Daten der linearen Sorption von Uran(VI) an Opalinuston in NaClO₄ und Porenwasser bei pH 7,6

NP pH7,6		Pw pH7,6	
U _{frei} c _{eq} [mmol/L]	U _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]	U _{frei} c _{eq} [mmol/L]	U _{sorb} c _{sorb} [mmol/kg]
0,002	0,08	0,002	0,05
0,01	0,56	0,01	0,51
0,03	1,86	0,03	1,91
0,14	16,46	0,16	13,16
0,29	33,09	0,31	28,55

Tabelle 68: Logarithmische Daten der Sorption von Uran(VI) an Opalinuston in NaClO₄ und Porenwasser bei pH 5

NP pH7,6		Pw pH7,6	
U _{frei} logc _{eq} [mol/L]	U _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]	U _{frei} logc _{eq} [mol/L]	U _{sorb} logc _{sorb} [mol/kg]
-5,75	-4,10	-5,72	-4,27
-5,08	-3,26	-5,07	-3,30
-4,46	-2,73	-4,46	-2,72
-3,84	-1,78	-3,80	-1,88
-3,54	-1,48	-3,51	-1,54

Tabelle 69: Daten zur pH-abhängigen Sorption von Uran(VI) an Opalinuston in NaClO₄ und Porenwasser

pH	U _{sorb} in NP [%]	pH	U _{sorb} in Pw [%]
12,1	90,5	12,4	99,9
11,1	95,0	10,9	99,9
9,9	75,9	10,3	99,6
9	47,3	8,7	62,7
8	35,0	7,9	16,5
7,4	29,1	7,3	13,0
6	95,9	5,8	95,9
4,6	93,7	4,9	86,3
3,7	62,1	4,2	57,9
3,1	22,4	3,5	27,4
2,2	9,7	2,3	13,0

Tabelle 70: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Uran in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Natriumperchlorat (pH 12, 10, 7,6, 5, 3)

pH	1. GGw. U _{sorb} [%]	2. GGw. U _{sorb} [%]	3. GGw. U _{sorb} [%]	4. GGw. U _{sorb} [%]
12	90,5	70,8	59,9	56,1
10	75,9	65,8	57,7	52,3
7	29,1	25,1	24,5	24,1
5	93,7	91,5	89,7	84,0
3	22,4	6,7	2,1	0,0

Tabelle 71: Daten zur pH-abhängigen Desorption von Europium in vier Gleichgewichtsschritten von Opalinuston in Porenwasser (pH 12, 10, 7,6, 5, 3)

pH	1. GGw. U _{sorb} [%]	2. GGw. U _{sorb} [%]	3. GGw. U _{sorb} [%]	4. GGw. U _{sorb} [%]
12	99,9	98,7	98,5	98,3
10	99,6	99,3	99,0	98,7
7	13,0	12,6	11,1	10,6
5	86,3	69,4	56,1	50,3
3	27,4	13,1	10,5	9,6

7. 1. 4 BESTIMMUNG DER K_D-WERTE FÜR DIE LANTHANOIDE UND URAN

Tabelle 72: k_d-Werte von Europium für die eingesetzte Lanthanoid-Konzentrationen in NaClO₄ bei pH 5 beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

Eu ohne HA		Eu mit 10ppm HA		Eu mit 25ppm HA	
Ln _{ges} c ₀ [mmol/L]	k _d [L/kg]	Ln _{ges} c ₀ [mmol/L]	k _d [L/kg]	Ln _{ges} c ₀ [mmol/L]	k _d [L/kg]
0,00006	20695	0,00006	20444	0,00006	3630
0,00032	63339	0,00032	63163	0,00032	13586
0,0016	120943	0,0016	119900	0,0016	27679
0,0064	286161	0,0064	284836	0,0064	32873
0,064	3814	0,064	3277	0,064	4325
0,32	298	0,32	182	0,32	441
0,64	125	0,64	88	0,64	170
1,30	55	1,30	68	1,30	87
1,90	39	1,90	39	1,90	62
2,50	28	2,50	34	2,50	71
3,2	36	3,2	29	3,2	54

Tabelle 73: Logarithmische k_d-Werte von Europium gegenüber der logarithmischen Konzentration an freiem Europium in NaClO₄ bei pH 5 beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

Eu ohne HA		Eu mit 10ppm HA		Eu mit 25ppm HA	
Eu _{frei} logc _{eq} [mmol/L]	logk _d [L/kg]	Eu _{frei} logc _{eq} [mmol/L]	logk _d [L/kg]	Eu _{frei} logc _{eq} [mmol/L]	logk _d [L/kg]
-6,58	4,32	-6,50	4,31	-5,85	3,56
-6,37	4,80	-6,33	4,80	-5,70	4,13
-5,95	5,08	-5,93	5,08	-5,31	4,44
-5,72	5,46	-5,70	5,45	-4,78	4,52
-2,87	3,58	-2,79	3,52	-2,92	3,64
-1,30	2,47	-1,20	2,26	-1,40	2,64
-0,83	2,10	-0,79	1,95	-0,88	2,23
-0,44	1,74	-0,46	1,83	-0,49	1,94
-0,24	1,59	-0,24	1,59	-0,28	1,79
-0,10	1,44	-0,11	1,53	-0,17	1,85
-0,02	1,56	-0,01	1,46	-0,05	1,73

Tabelle 74: k_d-Werte von Europium für die eingesetzte Lanthanoid-Konzentrationen in Porenwasser bei pH 5 beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

Eu ohne HA		Eu mit 10ppm HA		Eu mit 25ppm HA	
Ln _{ges} c ₀ [mmol/L]	k _d [L/kg]	Ln _{ges} c ₀ [mmol/L]	k _d [L/kg]	Ln _{ges} c ₀ [mmol/L]	k _d [L/kg]
0,00006	6104	0,00006	78	0,00006	2580
0,00032	8174	0,00032	71	0,00032	7005
0,0016	5237	0,0016	303	0,0016	9198
0,0064	1956	0,0064	205	0,0064	5139
0,064	194	0,064	202	0,064	447
0,32	47	0,32	23	0,32	103
0,64	37	0,64	11	0,64	58
1,30	26	1,30	25	1,30	39
1,90	17	1,90	11	1,90	42
2,50	18	2,50	17	2,50	40
3,2	19	3,2	18	3,2	45

Tabelle 75: Logarithmische k_d -Werte von Europium gegenüber der logarithmischen Konzentration an freiem Europium in Porenwasser bei pH 5 beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

Eu ohne HA		Eu mit 10ppm HA		Eu mit 25ppm HA	
$\text{Eu}_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]	$\text{Eu}_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]	$\text{Eu}_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]
-6,06	3,79	-5,93	3,60	-5,71	3,41
-5,49	3,91	-5,45	3,90	-5,42	3,85
-4,60	3,72	-4,70	3,87	-4,84	3,96
-3,60	3,29	-3,80	3,56	-3,99	3,71
-1,91	2,29	-1,92	2,56	-2,10	2,65
-1,03	1,67	-1,00	1,36	-1,11	2,01
-0,72	1,57	-0,68	1,02	-0,75	1,76
-0,40	1,42	-0,40	1,40	-0,42	1,59
-0,21	1,24	-0,20	1,05	-0,25	1,62
-0,09	1,25	-0,09	1,23	-0,12	1,60
0,01	1,27	0,01	1,26	-0,03	1,66

Tabelle 76: k_d -Werte von Europium für die eingesetzte Lanthanoid-Konzentrationen in NaClO_4 bei pH 7,6 beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

Eu ohne HA		Eu mit 10ppm HA		Eu mit 25ppm HA	
$\text{Ln}_{\text{ges}} c_0$ [mmol/L]	k_d [L/kg]	$\text{Ln}_{\text{ges}} c_0$ [mmol/L]	k_d [L/kg]	$\text{Ln}_{\text{ges}} c_0$ [mmol/L]	k_d [L/kg]
0,00006	1078	0,00006	1841	0,00006	3002
0,00032	12116	0,00032	17745	0,00032	7350
0,0016	35490	0,0016	34159	0,0016	10211
0,0064	12036	0,0064	29689	0,0064	9728
0,064	6859	0,064	6738	0,064	4808
0,32	17787	0,32	55343	0,32	9333
0,64	11859	0,64	80395	0,64	12778
1,30	18831	1,30	239501	1,30	12999
1,90	14983	1,90	127135	1,90	43713
2,50	2109	2,50	53622	2,50	1546
3,2	1498	3,2	9348	3,2	427

Tabelle 77: Logarithmische k_d -Werte von Europium gegenüber der logarithmischen Konzentration an freiem Europium in NaClO_4 bei pH 7,6 beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

Eu ohne HA		Eu mit 10ppm HA		Eu mit 25ppm HA	
$\text{Eu}_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]	$\text{Eu}_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]	$\text{Eu}_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]
-5,84	3,53	-5,75	3,47	-5,77	3,48
-5,56	4,00	-5,52	4,01	-5,44	3,87
-5,03	4,24	-5,01	4,21	-4,88	4,01
-4,35	4,08	-4,31	4,06	-4,26	3,99
-3,11	3,84	-3,11	3,83	-2,96	3,68
-2,82	4,25	-2,65	4,06	-2,54	3,97
-2,34	4,07	-2,35	4,05	-2,38	4,11
-2,24	4,27	-2,15	4,16	-2,08	4,11
-1,97	4,18	-2,20	4,33	-2,43	4,64
-1,03	3,32	-1,01	3,26	-0,91	3,19
-0,80	3,18	-0,65	3,03	-0,39	2,63

Tabelle 78: k_d -Werte von Europium für die eingesetzte Lanthanoid-Konzentrationen in Porenwasser bei pH 7,6 beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

Eu ohne HA		Eu mit 10ppm HA		Eu mit 25ppm HA	
$\text{Ln}_{\text{ges}} c_0$ [mmol/L]	k_d [L/kg]	$\text{Ln}_{\text{ges}} c_0$ [mmol/L]	k_d [L/kg]	$\text{Ln}_{\text{ges}} c_0$ [mmol/L]	k_d [L/kg]
0,00006	2398	0,00006	3231	0,00006	3311
0,00032	7004	0,00032	6609	0,00032	7355
0,0016	11785	0,0016	9218	0,0016	10464
0,0064	5366	0,0064	4869	0,0064	8050
0,064	1316	0,064	1235	0,064	1136
0,32	6000	0,32	5823	0,32	2015
0,64	7759	0,64	7654	0,64	6449
1,30	9567	1,30	10256	1,30	12239
1,90	10933	1,90	11089	1,90	19666
2,50	3478	2,50	16104	2,50	3502
3,2	6410	3,2	1710	3,2	1431

Tabelle 79: Logarithmische k_d -Werte von Europium gegenüber der logarithmischen Konzentration an freiem Europium in Porenwasser bei pH 7,6 beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

Eu ohne HA		Eu mit 10ppm HA		Eu mit 25ppm HA	
$\text{Eu}_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]	$\text{Eu}_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]	$\text{Eu}_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]
-5,68	3,38	-5,80	3,51	-5,81	3,52
-5,42	3,85	-5,40	3,82	-5,44	3,87
-4,94	4,07	-4,84	3,96	-4,89	4,02
-4,01	3,73	-3,97	3,69	-4,18	3,91
-2,46	3,12	-3,25	3,09	-2,40	3,06
-2,36	3,78	-2,32	3,77	-1,92	3,30
-2,16	3,89	-2,16	3,88	-2,16	3,79
-1,95	3,98	-2,00	4,01	-2,06	4,09
-1,83	4,04	-1,84	4,04	-2,08	4,29
-1,23	3,54	-1,33	4,21	-1,23	3,54
-1,39	3,81	-0,85	3,23	-0,79	3,16

Tabelle 80: k_d -Werte von Europium für die eingesetzte Lanthanoid-Konzentrationen in Porenwasser bei pH 5 beeinflusst durch Lactat bzw. durch Tonextrakt mit jeweils einem TOC-Gehalt von 5 ppm

Eu mit Lactat (5ppm TOC)		Eu mit Extrakt (5ppm TOC)	
$\text{Ln}_{\text{ges}} c_0$ [mmol/L]	k_d [L/kg]	$\text{Ln}_{\text{ges}} c_0$ [mmol/L]	k_d [L/kg]
0,006	21	0,01	26
0,064	57	0,06	121
0,32	20	0,32	19
0,64	7	0,64	3
1,3	14	1,3	17
1,9	16	1,9	13
2,5	9	2,5	8
3,2	14	3,2	11

Tabelle 81: Logarithmische k_d -Werte von Europium gegenüber der logarithmischen Konzentration an freiem Europium in Porenwasser bei pH 5 beeinflusst durch Lactat bzw. durch Tonextrakt mit jeweils einem TOC-Gehalt von 5 ppm

Eu mit Lactat (5ppm TOC)		Eu mit Extrakt (5ppm TOC)	
Eu _{frei} logc _{eq} [mmol/L]	logk _d [L/kg]	Eu _{frei} logc _{eq} [mmol/L]	logk _d [L/kg]
-2,69	1,32	-2,70	1,42
-1,75	1,75	-1,83	2,08
-0,99	1,29	-0,99	1,29
-0,67	0,86	-0,66	0,54
-0,38	1,14	-0,39	1,23
-0,21	1,20	-0,20	1,12
-0,07	0,93	-0,07	0,92
0,02	1,15	0,02	1,03

Tabelle 82: k_d -Werte von Europium für die eingesetzte Lanthanoid-Konzentrationen in Porenwasser bei pH 7,6 beeinflusst durch Lactat bzw. durch Tonextrakt mit jeweils einem TOC-Gehalt von 5 ppm

Eu mit Lactat (5ppm TOC)		Eu mit Extrakt (5ppm TOC)	
Ln _{ges} c ₀ [mmol/L]	k _d [L/kg]	Ln _{ges} c ₀ [mmol/L]	k _d [L/kg]
0,00032	2000	0,00032	2076
0,0016	4419	0,0016	3000
0,0064	2500	0,0064	2995
0,064	1677	0,064	5023
0,32	13987	0,32	10734
0,64	3599	0,64	7315
1,30	1658	1,30	4090
1,90	9511	1,90	18430
2,50	10456	2,50	9533
3,20	11108	3,20	11394

Tabelle 83: Logarithmische k_d -Werte von Europium gegenüber der logarithmischen Konzentration an freiem Europium in Porenwasser bei pH 7,6 beeinflusst durch Lactat bzw. durch Tonextrakt mit jeweils einem TOC-Gehalt von 5 ppm

Eu mit Lactat (5ppm TOC)		Eu mit Extrakt (5ppm TOC)	
Eu _{frei} logc _{eq} [mmol/L]	logk _d [L/kg]	Eu _{frei} logc _{eq} [mmol/L]	logk _d [L/kg]
-4,91	3,30	-4,93	3,32
-4,53	3,65	-4,37	3,48
-3,70	3,40	-3,77	3,48
-2,55	3,22	-2,98	3,70
-2,72	4,15	-2,60	4,03
-1,85	3,56	-2,14	3,86
-1,24	3,22	-1,60	3,61
-1,77	3,98	-2,06	4,27
-1,69	4,02	-1,65	3,98
-1,62	4,05	-1,63	4,06

Tabelle 84: k_d -Werte der pH-abhängigen Sorption von Europium an Opalinuston in NaClO₄ beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

pH	Eu k _d [L/kg]	Eu mit 10ppm HA k _d [L/kg]	Eu mit 25ppm HA k _d [L/kg]
10	21429	33234	3288
9	32904	22740	1850
8	23585	35889	10196
7	22026	40001	13261
6	45360	72359	34254
5	2320	1969	4868
4	528	490	408
3	297	195	261
2	136	115	153

Tabelle 85: Logarithmische k_d -Werte der pH-abhängigen Sorption von Europium an Opalinuston in NaClO₄ beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

pH	Eu logk _d [L/kg]	Eu mit 10ppm HA logk _d [L/kg]	Eu mit 25ppm HA logk _d [L/kg]
10	4,33	4,52	3,52
9	4,52	4,36	3,27
8	4,37	4,55	4,01
7	4,34	4,60	4,12
6	4,66	4,86	4,53
5	3,37	3,29	3,69
4	2,72	2,69	2,61
3	2,47	2,29	2,42
2	2,13	2,06	2,18

Tabelle 86: k_d -Werte der pH-abhängigen Sorption von Europium an Opalinuston in Porenwasser beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

pH	Eu k _d [L/kg]	Eu mit 10ppm HA k _d [L/kg]	Eu mit 25ppm HA k _d [L/kg]
12	192663	134199	115640
11	127699	78566	183382
10	134199	115640	192663
9	78566	183382	127699
8	12247	17690	13455
7	7150	5343	6593
6	986	5749	6007
4,5	72	231	245
4	37	73	88
3	32	40	50
2	37	27	34

Tabelle 87: Logarithmische k_d -Werte der pH-abhängigen Sorption von Europium an Opalinuston in Porenwasser beeinflusst durch 0 ppm, 10 ppm und 25 ppm Huminsäure

pH	Eu $\log k_d$ [L/kg]	Eu mit	
		10ppm HA $\log k_d$ [L/kg]	25ppm HA $\log k_d$ [L/kg]
12	5,28	5,13	5,06
11	5,11	4,90	5,26
10	5,13	5,06	5,28
9	4,90	5,26	5,11
8	4,09	4,25	4,13
7	3,85	3,73	3,82
6	2,99	3,76	3,78
4,5	1,86	2,36	2,39
4	1,57	1,86	1,95
3	1,51	1,60	1,70
2	1,57	1,44	1,53

Tabelle 88: k_d -Werte der pH-abhängigen Sorption von Europium an Opalinuston in NaClO_4 und Porenwasser beeinflusst durch Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm

Eu in NP mit Lactat (5ppm TOC)		Eu in Pw mit Lactat (5ppm TOC)	
pH	Eu k_d [L/kg]	pH	Eu k_d [L/kg]
12,3	42078	12,4	384822
11,6	36751	11,6	329918
9,8	18120	10,4	229166
8,8	29670	8,8	49268
8,2	26859	8,2	15690
7,5	17487	7,6	4573
6,4	78005	6,5	2635
5,4	5882	5,2	120
3,7	395	3,7	34
3,0	246	2,9	37
2,3	142	2,1	30

Tabelle 89: Logarithmische k_d -Werte der pH-abhängigen Sorption von Europium an Opalinuston in NaClO_4 und Porenwasser beeinflusst durch Lactat mit einem TOC-Gehalt von 5 ppm

Eu in NP mit Lactat (5ppm TOC)		Eu in Pw mit Lactat (5ppm TOC)	
pH	Eu $\log k_d$ [L/kg]	pH	Eu $\log k_d$ [L/kg]
12,3	4,62	12,4	5,59
11,6	4,57	11,6	5,52
9,8	4,26	10,4	5,36
8,8	4,47	8,8	4,69
8,2	4,43	8,2	4,20
7,5	4,24	7,6	3,66
6,4	4,89	6,5	3,42
5,4	3,77	5,2	2,08
3,7	2,60	3,7	1,53
3,0	2,39	2,9	1,57
2,3	2,15	2,1	1,48

Tabelle 90: k_d -Werte von Uran(VI) für die eingesetzte Uran-Konzentrationen in NaClO_4 und Porenwasser bei pH 5

NP pH5		Pw pH5	
$U_{\text{eing}} c_0$ [mmol/L]	k_d [L/kg]	$U_{\text{eing}} c_0$ [mmol/L]	k_d [L/kg]
0,00042	610	0,00042	619
0,0021	816	0,0021	440
0,0042	2458	0,0042	635
0,021	1607	0,021	491
0,042	782	0,042	378
0,21	519	0,21	221
0,42	323	0,42	311

Tabelle 91: Logarithmische k_d -Werte von Uran(VI) gegenüber der logarithmischen Konzentration an freiem Uranyl in NaClO_4 und Porenwasser bei pH 5

NP pH5		Pw pH5	
$U_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]	$U_{\text{frei}} \log c_{\text{eq}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]
-4,52	2,79	-4,52	2,79
-4,01	2,91	-3,82	2,64
-3,71	3,39	-3,23	2,80
-2,85	3,21	-2,45	2,69
-1,99	2,89	-1,78	2,58
-1,17	2,72	-0,95	2,35
-0,74	2,51	-0,73	2,49

Tabelle 92: k_d -Werte von Uran(VI) für die eingesetzte Uran-Konzentrationen in NaClO_4 und Porenwasser bei pH 7,6

NP pH7,6		Pw pH7,6	
$U_{\text{eing } c_0}$ [mmol/L]	k_d [L/kg]	$U_{\text{eing } c_0}$ [mmol/L]	k_d [L/kg]
0,0042	45	0,0042	28
0,021	67	0,021	60
0,042	54	0,042	56
0,21	114	0,21	84
0,42	115	0,42	93

Tabelle 93: Logarithmische k_d -Werte von Uran(VI) gegenüber der logarithmischen Konzentration an freiem Uranyl in NaClO_4 und Porenwasser bei pH 5

NP pH7,6		Pw pH7,6	
$U_{\text{frei } \log c_{\text{eq}}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]	$U_{\text{frei } \log c_{\text{eq}}}$ [mmol/L]	$\log k_d$ [L/kg]
-2,75	1,65	-2,72	1,45
-2,08	1,83	-2,07	1,77
-1,46	1,73	-1,46	1,74
-0,84	2,06	-0,80	1,92
-0,54	2,06	-0,51	1,97

7. 2. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

%	Prozent
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
CE	Capillary Electrophoresis (Kapillarelektrophorese)
CEC	Cation Exchange Capacity (Kationenaustauschkapazität)
CPS	Counts per second (Zählimpulse / s)
DAD	Diodenarraydetektor
DOM	Dissolved Organic Matter (Gelöste organische Materie)
FA	Fulvic Acid (Fulvinsäure)
Fa.	Firma
g	Gramm oder Beschleunigung
Gew. %	Gewichtsprozent (relative Masse bezogen auf 100 %)
GFAA	Graphite-Furnace-Atomic-Absorptionsspektroskopie (Graphitrohren-Atom-Absorptions-Spektroskopie)
h	Stunde
HA	Humic Acid (Huminsäure)
HAW	High Active Waste (Hochradioaktiver Abfall)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HS	Humic Substances (Huminstoffe)
ICP	Inductively Coupled Plasma (Induktiv gekoppeltes Plasma)
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
IS	Ionenstärke
L	Liter
LAW	Low Active Waste (schwachradioaktiver Abfall)

M	Molar
m	Meter
meq	Milliäquivalent
mg	Milligramm
mM	Millimolar
mmol	Millimol
NAGRA	Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle
nm	Nanometer
NOM	Natural Organic Matter (Natürliche organische Stoffe)
p. a.	zur Analyse
PE	Polyethylen
PEC	Proton exchange capacity (Protonenaustauchkapazität)
POM	Particular Organic Matter (Partikelförmige organische Verbindungen)
PP	Polypropylen
ppb	Parts per Billion (Teile pro Milliarden: $\mu\text{g} / \text{L}$)
ppm	Parts per Million (Teile pro Millionen: mg / L)
ppt	Parts per Trillion (Teile pro Billionen: ng / L)
PS	Polystyrol
s	Sekunde
TOC	Total Organic Carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
UF	Ultrafiltration
usw.	und so weiter
V	Volt
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

7. 3. VERZEICHNIS VERWENDETER CHEMIKALIEN

Calciumchlorid-Dihydrat, p.a., Fa. Merck

Element-Standard-Lösungen CertiPur 10000 mg / L Eu, Gd, Tb; Fa. Merck

Element-Standard-Lösung CertiPur 1000 mg / L Cs, Ho, U, Fa. Merck

Essigsäure, p.a., Fa. Merck

Kaliumchlorid, p.a., Fa. Merck

MilliQ-Wasser, spezifischer Widerstand 18,2 M Ω / cm

Natriumperchlorat, p.a., Fa. Merck

Perchlorsäure, suprapur, 70 %, Fa. Merck

Magnesiumchlorid-Hexahydrat, p.a., Fa. Merck

Natriumacetat, suprapur, Fa. Merck

Natriumchlorid, suprapur, Fa. Merck

Natriumhydrogencarbonat, p.a., Fa. Merck

Natriumhydroxid, suprapur, Fa. Merck

Natriumsulfat, p.a., Fa. Merck

Salpetersäure. Suprapur, 65 %, Fa. Merck

Strontiumchlorid-Hexahydrat, p.a., Fa. Merck

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, September 2010

(Christina Möser)