Untersuchungen zur Uransorption an Bentonit bzw. Montmorillonit sowie von Uran in Umweltproben

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Gottfried Wilhelm Leibniz Universitat Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

M.Sc. Mohamed Azeroual

Geboren am 13. März 1976 in Ouaouizerth, Marokko

2010

Referentin: Prof. Dr. Carla Vogt

Korreferent: Prof. Dr. Rolf Michel

Tag der Promotion: 22. September 2010

Kurzfassung

Die geotechnische Barriere ist eine wichtige Endlagerkomponente, die aus kompaktiertem Bentonit besteht und unmittelbar um die radioaktiven Abfallgebinde herum positioniert werden soll. Eine ihrer wichtigsten Aufgaben ist es, Radionuklide im Fall eines Wasserzutritts zurückzuhalten. Daher es ist von zentraler Bedeutung, Bentonit bezüglich seiner Kapazität zur Radionuklid-Sorption unter naturnahen chemischen und physikalischen Bedingungen zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit erfolgten Batchversuche zur Uran(VI)-Sorption an einem natürlich belassenen Ton bzw. an Standard-Montmorilloniten bei einer hohen Uran(VI)-Konzentration. Dabei wurde insbesondere die Kalzium-Uranyl-Karbonat-Komplexierung, welche zur Bildung des sehr stabilen und mobilen ungeladenen $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplexes führt, berücksichtigt.

Die Immobilisierung von Uran (VI) aus einer Kalziumnitratlösung, welche sich durch den ungeladenen $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex als vorwiegende U(VI)-Spezies auszeichnete, war bis zu einem Faktor 3 (je nach Bentonittyp) kleiner als die aus einer Natriumnitratlösung, in der der negative $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$-Komplex die U(VI)-Speziation dominierte. Während die U(VI)-Sorption aus der Kalziumnitratlösung am Na-Bentonit um Faktor 2 größer war als am Ca-Bentonit, hing sie von der Bentonittyp in Kontakt mit der Natriumnitratlösung nicht ab. U(VI)-Sorption an Bentonit wird somit stärker von der Lösungszusammensetzung als vom Bentonittyp beeinflusst. Im Bezug auf U(VI)-Sorption eignet sich Na-Bentonit besser als Ca-Bentonit für den Einsatz als geotechnische Barriere. REM-EDX- und HREM-EDX-Untersuchungen ergaben, dass die Uran(VI)-Sorption hauptsächlich am Hauptbestandteil des Bentonit Montmorillonit stattfand. Eine Sorption an Bentonit-Begleitmineralen Pyrit, Kalzit, Glimmer oder Feldspat wurde nicht nachgewiesen.

Untersuchungen der Uran(VI)-Sorption an vier Standard-Montmorilloniten, welche durch ihre unterschiedliche Kationenzusammensetzung der oktaedrischen Schicht auszeichneten, lieferten weiterführende Erkenntnisse. Die Uran(VI)-Sorption wird sowohl von der Kationenzusammensetzung der oktaedrischen Schicht als auch von der Auflösungskinetik des Montmorillonits bestimmt. Höhere Mg-Gehalte verstärken die Mg-Auflösungskinetik aus der oktaedrischen Schicht und erniedrigen somit die Uran(VI)-Sorption mit der Zeit. Niedrigere Mg-Gehalte in der oktaedrischen Schicht haben eine schwächere Mg-Auflösungskinetik zu Folge, so dass die Uran(VI)-Sorption mit der Zeit zunimmt. Darüber hinaus, trugen neben Al- und Fe- auch die Mg-Oktaeder (hier 20 bis 50 %) zur Uran(VI)-Sorption bei, je nach Mg-Gehalt sowie Menge des sorbierten Uran(VI).

Schlagwörter: geotechnische Barriere, Uran(VI)-Sorption, Montmorillonit

Diese Beobachtungen ermöglichten die Aufstellung eines Modells für den Mechanismus der Uran(VI)-Sorption an den Kantenoberflächen des Montmorillonits. Bei niedrigeren Mg-Gehalten der oktaedrischen Schicht (hier SWy- und STx-Montmorillonite), bei denen der Abstand zwischen den einzelnen Mg-Oktaedern größer wird, bindet Uran(VI) monodentat an AlAl-OH-, AlFe-OH-, AlMg-OH-, FeFe-OH-, und FeMg-OH-Paaren und die Mg-Oktaeder tragen bis zu ca. 20 % zur Uran(VI)-Sorption bei. Bei hohen Mg-Gehalten der oktaedrischen Schicht (hier SAz- und SCa-Montmorillonite), bei denen der Abstand zwischen den einzelnen Mg-Oktaedern kleiner wird, können MgMg-OH-Paare auftreten. Dementsprechend bildet Uran(VI) monodentate Oberflächenkomplexe mit AlAl-OH-, AlFe-OH-, AlMg-OH-, FeFe-OH-, FeMg-OH- und MgMg-OH-Paaren und die Mg-Oktaeder tragen verstärkt zur Uran(VI)-Sorption bei (bis zu ca. 50 %).

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit lag im Bereich Umweltanalytik des Urans. Hierzu wurden umfangreiche Untersuchungen mit Umweltproben aus Mailuu-suu (Kirgisistan) durchgeführt. Frühere radiologische Untersuchungen in Mailuu-Suu zeigten, dass durch Regenereignisse Uran aus Tailings sowohl in Grund- als auch in Flusswasser und letztlich in die Nahrung der Menschen gelangen kann [Vandenhove et al., 2006]. Daher war es sehr wichtig, die Speziation des Urans in den Umweltwasserproben und die Uran-Freisetzung aus dem Tailingmaterial aus Mailuu-Suu in die aquatischen Lösungen zu untersuchen.

Die Ergebnisse zeigten, dass Uran(VI)-Speziation in den Wasserproben durch pH-Wert sowie Hydrogencarbonat- und Kalzium-Konzentrationen kontrolliert und durch die sehr stabilen aquatischen Uranyl-Carbonat-Komplexe $Ca_2UO_2(CO_3)_3$, $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ und $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ dominiert wird. Einflüsse der Phosphat-Liganden oder Huminstoffe auf die Uran(VI)-Komplexierung wurden nicht festgestellt. Kolloid-Effekte auf die Uran-Migration in den Wasserproben waren vernachlässigbar.

Im Tailingmaterial konnte mit Hilfe einer Kombination von der AREM-EDX-Methode und eingesetzten Batch-Versuchen jeweils 67 % und 33 % der identifizierten Uran-Partikeln Uraninit (UO_2) bzw. Brannerit (UTi_2O_6) zugeordnet werden. Des Weiteren ermöglichte diese Kombination die Schlussfolgerung, dass die Uran-Freisetzung durch die Auflösung von Uraninit kontrolliert wird. Die letztere wird durch die Auflösung von Kalzit bestimmt. Überdies wurde eine Mobilisierung von Uraninit-Kolloiden (kleiner 200 nm) aus dem Tailingmaterial in die eingesetzten naturnahen Modelllösungen festgestellt.

Schlagwörter: Uran(VI)-Speziation, Tailingmaterial, Uran-Freisetzung

Summary

The geotechnical barrier is an important component of a geological repository and consists of compacted bentonite surrounding radioactive waste containers. Its most important functions are, to retard the radionuclide migration into the biosphere and to prevent grounwater contact with containers. It is therefore of central importance to investigate the bentonite material on its capacity to sorb radionuklides under near-natural chemical and physical conditions. The purpose of this work was to study the adsorption of uranium(VI) on bentonit and on montmorillonite-standards at high uranium concentrations. Thereby, a special account was given to the calcium-uranyl-carbonate complexation, which leads to the formation of very stable and mobile uncharged $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ complex.

Results of batch experiments showed that the dicalcium-uranyl-tricarbonat complexation lowers the uranium(VI) sorption on natural clay (bentonite) by a factor of up to 3. After 21 days of contact time, about 40 % and 20 % of the initial uranium(VI)-concentration were sorbed on Na-bentonite and Ca-bentonite, respectively, from a solution with $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ domiating the uranium(VI) speciation. On the contrary, about 55 % of the initial uranium(VI)-concentration were sorbed on thes clays from the solution, in which $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ complex dominated the uranium(VI) speciation. Thus uranium(VI) sorption is more strongly influenced by the solution composition than by bentonite type. Na-bentonite should be used instead of Ca-bentonite as a geotechnical barrier, since calcium-uranyl-carbonate complexation may be a realistic scenario. Further SEM-EDX and HREM-EDX studies showed that uranium(VI) sorption occurred predominatly on montmorillonite, wich is the main component of bentonite. Uranium(VI) sorption on bentonite's accessory Minerals (pyrite, calcite, mica, and feldspar) was not observed.

Investigation of uranium(VI) sorption on four montmorillonite-standard, which are distinguished by the cationic composition of the octahedral sheet, provided further evidence on the mechanism of uranium(VI) sorption on montmorillonit. The uranium(VI) sorption was found to be controlled by the cationic composition of the octahedral sheet and by the dissolution rate of montmorillonite. Higher Mg contents in the octahedral sheet enhance the dissolution kinetics of Montmorillonite and thus lower uranium(VI) sorption with time and vice versa. In addition to Al and Fe octahedron, Mg octahedron contributes to the sorption of uranium(VI) (here 20 up to 50 % depending on Mg content in Montmorillonite).

Keywords: geotechnical barrier, uranium(VI) sorption, montmorillonite

These observations allowed to propose a model for the mechanism of uranium(VI) sorption on the edge surface of montmorillonite. At lower octahedral Mg contents (here SWy- and STx-montmorillonites), at which the distance between Mg octahedra becomes larger, uranium(VI) binds monodentately to AlAl-OH, AlFe-OH, AlMg-OH, FeFe-OH, and FeMg-OH pairs and the Mg octahedra contribute up to approximately 20 % to the sorption of uranium(VI). At high Mg contents in the octahedral sheet, where the distance between Mg octahedra becomes small and MgMg-OH pairs can occur, uranium(VI) forms monodentate surface complexes with AlAl-OH, AlFe-OH, AlMg-OH, FeFe-OH, FeMg-OH, and MgMg-OH pairs and the Mg octahedra can even stronger contribute to uranium(VI) sorption (up to about 50 %).

The second focus of this work concerned the environmental analytics of uranium. In this regard, extensive investigations of environmental samples from tailings disposal sites near Mailuu-Suu city (Kyrgyzstan) were carried out. Previous radiological examinations in Mailuu-Suu showed that uranium can migrate from tailings as a result of rain events to the ground water and river water and eventually to the foods [Vandenhove et al., 2006]. Therefore, it was very important to investigate, uranium speciation in water samples and the processes which controlling uranium releases from tailings into the aquatic system.

The results showed that uranium(VI) speciation in water samples is controlled by pH as well as bicarbonate and calcium concentrations and is dominated by the very stable aquatic complexes $Ca_2UO_2(CO_3)_3$, $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ and $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Influences of humic substances or phosphate ligands on uranium(VI) complexation were not detected. Uranium association with aquatic colloids in the studied samples as found to be negligible.

With the help of a combination of the AREM-EDX method and batch experiments, uraninite (UO_2) and brannerite (UTi_2O_6) could be identified with an occurrence frequency of about 67 % and 33 %, respectively. This combination allowed the conclusion that uranium release from tailing materials is controlled by the dissolution of uraninite, which itself is gouverned by the dissolution of calcite. Furthermore, a mobilisation of uraninite colloids smaller than 200 nm from tailing material into the used model solutions was observed.

Keywords: uranium(VI) speciation, tailing material, uranium release

INHALTVSERZEICHNIS

1 EINLEITUNG 11

1.1 Hintergrund und Motivation 11
1.2 Allgemeine Arbeitsvorstellung 13

2 AQUATISCHE CHEMIE DES URANS 14

2.1 Geschichte 14
2.2 Chemische Eigenschaften des Urans 14
2.3 Natururan 15
2.4 Chemie des Urans in aquatischen Systemen 16
2.4.1 Aquatische Ionen des Urans 16
2.4.2 Aquatische Uran-Komplexe 18
2.4.3 Uran-Komplexierung mit anorganischen Liganden 18
2.4.4 Thermodynamische Angaben der U(VI)-Spezies 21
2.4.4.1 Produkte der Hydrolyse 21
2.4.4.2 Uranyl-Karbonat-Komplexe 22
2.4.4.2.1 Das Karbonat-System 22
2.4.4.2.2 Uranyl-Karbonat-Komplexierung 24
2.4.4.3 Uranyl-Silikat-Komplexe 25
2.4.4.4 Uranyl-Komplexierung mit wichtigen organischen Liganden 26

3 URAN: VON GEWINNUNG BIS ENDLAGERUNG 27

3.1 Urangewinnung: Erzaufbereitung und Trennung 27
3.2 Vorkonzentrierung 27
3.3 Rösten oder Kalzinierung 28
3.4 Auslaugung und Uranextraktion aus Erzen 29
3.5 Rückgewinnung von Uran aus der Auslaugungslösung 30
3.6 Entstehende Tailings 30
3.7 Entstehung radioaktiver Abfälle 31
3.8 Klassifizierung radioaktiver Abfälle 32
3.9 Endlagerung 33
3.10 Endlagerkonzept „das Mehrbarrierensystem“ 35
3.11 Bentonite und Montmorillonite: Aufbau 37
3.11.1 Ionenaustausch 39
3.11.2 Das Quellverhalten der Dreischichtsilikate 40
3.11.3 Intrakristalline Quellung 40
3.11.4 Osmotische Quellung (interkristalline Quellung) 41

3.11.5 Koagulationsverhalten von Smektit 41
3.11.6 Plastizität 42

4 ANALYTISCHE METHODEN 44

4.1 Induktiv-Gekoppeltes-Plasma-Atomemissionsspektrometer ICP-AES 44
4.2 Induktiv-Gekoppeltes-Plasma-Massenspektrometer ICP-MS 44
4.3 Röntgenfluoreszenzanalyse 45
4.3.1 Energiedispersive Spektrometer 46
4.3.2 Quantitative Analyse mittels energiedispersives Spektrometers 47
4.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 48
4.4.1 Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie (AREM) 49
4.5 Speziationsberechnung mittels Visual MINTEQ 51

5 DIE U(VI)-SORPTION AN BENTONIT 52

5.1 Einführung 52
5.2 Experimentelles 52
5.2.1 Synthese vom $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex 52
5.2.2 Durchführung der Batchversuche 53
5.2.3 ICP-AES-Messung 55
5.2.4 µRFA-Messung 55
5.2.5 REM-EDX-Messung 56
5.3 Ergebnisse und Auswertung 57
5.3.1 Freisetzung von den Elementen Ca, Na, Si, Mg, Al, und Fe (ICP-AES) 57
5.3.2 U(VI)-Sorption aus Überstandslösungen (ICP-AES) 61
5.3.3 U(VI)-Sorption an Bentonite (µRFA) 64
5.3.3.1 Kalibrierung der µRFA 64
5.3.3.2 Bestimmung der U(VI)-Sorptionskinetik in den Bentoniten (µRFA) 65
5.3.3.3 Vergleich ICP-AES und µRFA 66
5.3.3.4 Aufklärung der U(VI)-Sorption (REM-EDX-Untersuchungen) 67

6 U(VI)-SORPTION AN MONTMORILLONIT 71

6.1 Einführung 71
6.2 Experimentelles 71
6.2.1 Fraktionierung (< 2 µm) mittels Sedimentation im Schwerkraftfeld 71
6.2.2 Durchführung der Fraktionierung (< 2 µm) 71
6.2.3 Batchversuche: Material und Methoden 75
6.3 Ergebnisse der Batchversuche (ICP-AES) 77

7 KINETIK DER U(VI)-SORPTION AN MONTMORILLONIT 81

7.1 Einführung 81
7.2 Experimentelles 81
7.2.1 Batchversuche: Materialien und Methoden 81
7.3 Ergebnisse der Batchversuche (ICP-AES) und Diskussion 82

8 UNTERSUCHUNG VON URAN IN UMWELTPROBEN 93

8.1 U(VI)-Speziation und Kolloid-Effekte in Wasserproben 93
8.1.1 Einführung 93
8.1.2 Materialien und Methoden 93
8.1.2.1 Proben 93
8.1.2.2 Uran-Speziation 94
8.1.2.3 Kolloid-Effekt 95
8.1.3 Ergebnisse 96
8.1.3.1 Uran-Speziation 96
8.1.3.2 Kolloid-Effekte 97
8.1.4 Diskussion 100
8.2 Untersuchungen zur U(VI)-Freisetzung aus Tailingmaterial 103
8.2.1 Einführung 103
8.2.2 Die Mineral-Auflösungsrate 103
8.2.3 Experimentelles 106
8.2.3.1 Probenahme und Probenaufbereitung 106
8.2.3.2 Von der BGR durchgeführte Messungen 109
8.2.3.3 Auslaugungsversuche 109
8.2.3.3.1 Eingesetzte Modelllösungen bzw. Laugungslösungen 109
8.2.3.3.2 Methodik des Uran-Auslaugungsversuchs 111
8.2.4 Ergebnisse 113
8.2.4.1 Eignung der AREM-EDX zu einer quantitativen Analyse 113
8.2.4.2 Uran-Phasen in den Tailingproben aus Mailuu-Suu 115
8.2.4.3 Tailing 3, Bohrung 304, Proben aus Tiefen 8 und 17 m 115
8.2.4.4 Tailing 3, Bohrung 305, Proben aus Tiefen 6, 12 und 17,8 m 118
8.2.4.5 Zählung der Uran-Mineralien 122
8.2.4.6 Abschätzung der massenspezifischen Oberfläche 124
8.2.4.7 Ermittlung der Uranfreisetzungskinetik bzw. Lösungsraten 126
8.2.4.8 Freisetzungskinetik von HCO_3^- sowie Ca, Mg, Na, Si, Al und Fe 132
8.2.4.9 Berechnung der Uran(VI)-Speziation in den Auslaugungslösungen 135
8.2.4.10 Untersuchungen zur Kolloidbildung 136

9 ZUSAMMENFASSUNG 138

9.1 U(VI)-Sorption an Bentonit 138
9.2 U(VI)-Sorption an Montmorillonit 139
9.3 Untersuchung von Uran in Umweltproben 140

10 AUSBLICK 142

11 ANHANG 143

11.1 Ergebnisse U(VI)-Sorption an Bentonit 143
11.2 Ergebnisse U(VI)-Sorption an Montmorillonit 149
11.3 Ergebnisse der U(VI)-Sorptionskinetik an Montmorillonit 153
11.4 Ergebnisse der Untersuchung von Uran in Umweltproben 157
11.5 Abbildungsverzeichnis 164
11.6 Tabellenverzeichnis 168

12 LITERATURVRZEICHNIS 170

DANKSAGUNG 182

LEBENSLAUF 184

PUBLIKATIONEN 185

1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Motivation

Endlagerung bedeutet das Isolieren der radioaktiven Abfälle von der Biosphäre über sehr lange Zeiträume. Bei der Endlagerung sind Überwachungs-, Kontroll- und Reparatur-Maßnahmen nicht notwendig. Viele Forschungsinstitutionen haben sich seit Jahrzehnten mit Studien über Vor- und Nachteile unterschiedlicher Endlagerkonzepte für radioaktive Abfälle beschäftigt. Letztendlich wurde das Konzept der Endlagerung in geologischen Formationen in einer Tiefe von mehreren Hundert Metern favorisiert [Chapman und McKinley, 1990]. Alternative Konzepte, wie Transmutation, Weltraum-, Polkappen-, oder subozeanische Lagerung wurden in den meisten Industrieländer verworfen [Miller et al., 2000; McKinley et al., 2007]. Die Forschung im Bereich Endlagerung in tiefen geologischen Formationen ist in Bundesrepublik Deutschland immer noch nicht abgeschlossen. Die Problematik dabei ist das Gefährdungspotential der radioaktiven Abfälle für Menschen und Umwelt. Der größte Teil der in der ganzen Welt anfallenden radioaktiven Abfälle wird als unerwünschte Nebenprodukte bei der Energiegewinnung mittels Kernkraftwerken und bei militärischen Aktivitäten erzeugt. Radioaktive Abfälle in geringeren Mengen fallen auch bei industriellen, medizinischen und wissenschaftlichen Forschungstätigkeiten an [Miller et al., 2000]. Die Hauptbestandteile der abgebrannten Brennelemente sind Uran (95 %, davon 99 % Uran-238) und Plutonium (5 %).

Uran ist nur schwach radiotoxisch wegen der langen Halbwertszeiten der Uran-Isotope [Bleise, 2003]. Wegen seiner Chemotoxizität stellt Uran aber eine Gefährdung für die Umwelt und Gesundheit des Menschen dar [Merkel, 2002]. Im Fall eines Wasserzutritts in eine geologische Endlagerstätte für radioaktive Abfälle besteht die Gefahr von Uran-Freisetzung aus den Abfallgebinden. Die darauf folgende U(VI)-Migration hängt sehr stark vom vorliegenden chemischen Milieu, das die Speziation und somit die Sorption von U(VI) an der geotechnischen und der geologischen Barriere beeinflusst, ab. Unter Speziation von Ionen wird ihre Verbindungsform, d.h., die Oxidationsstufe und der Bindungszustand, verstanden [Falbe et al., 1995]. Die Mobilisierung und der Transport von umweltrelevanten Substanzen werden durch ihre Speziation sehr stark beeinflusst. Obwohl chemische Prozesse, wie Fällung, Mitfällung, spezifische Sorption oder Komplexierung an Mineraloberflächen zur Immobilisierung von Uran(VI) führen können, ist es mit U(VI)-Konzentrationen in den Porenwässer bzw. Grundwässern unter Altlasten bis zu einigen Zehntel mmol L^{-1} zu rechnen [Liu, 2004; Riley, 1992]. Es ist bekannt, dass so eine relativ hohe Uran-Mobilität auf die Uran(VI)-Karbonat-

Komplexierung in neutralen bis leichtbasischen pH-Bereichen zurückzuführen ist. Dabei dominieren die monomeren $UO_2(CO_3)_2^{2-}$- und $UO_2(CO_3)_3^{4-}$-Komplexe, als auch der dimere $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$-Komplex die aquatische Speziation des U(VI) [Wang, 2004; Elles, 1998].

In Gegenwart von Ca^{2+} bildet sich im aquatischen Milieu der neutrale $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex. Dieser neutrale Komplex dominiert die U(VI)-Speziation bei höheren Karbonat- und Calcium-Konzentrationen in einem pH-Bereich von 7 bis 9 [Bernhard et al., 2001, Dong and Brooks, 2006]. Der Zusatz von Kalzit zu uranhaltigen Sedimenten aus Hanford (USA) führte zu starker Unterdrückung der U(VI)-Sorption sowie zu einer begünstigten U(VI)-Verlagerung wegen der Bildung vom neutralen $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex [Dong et al., 2005]. Dieser Komplex wurde als dominierende U(VI)-Spezies im Grundwasser von Hanford festgestellt [Wellman et al., 2008].

Tailings und Abraumhalden, in denen Rückstände der Uranerzaufbereitung gelagert werden, stellen insbesondere in besiedelten Regionen ein Umweltproblem dar. Radiologische Untersuchungen in Mailuu-Suu (Kirgisistan) zeigten, dass durch Regenereignisse Uran aus Tailings sowohl in Grund- als auch in Flusswasser und letztlich in die Nahrung der Menschen gelangen kann [Vandenhove et al., 2006]. Uranerzbergbau- und Uranerzmühlen-Aktivitäten wurden dort 1946 begonnen und dauerten bis 1968. Entstandene Tailings decken eine Fläche von rund 44 Hektar ab und haben ein Volumen von ca. 3 Mio. m³ [Vandenhove et al., 2003]. Heute befinden sich auf diesem Gebiet insgesamt 36 Halden mit radioaktivem Material, 23 Halden mit Tailingmaterial aus der Uranaufarbeitung und 13 Halden mit Abraum und Armerz. Die Halden wurden in Senken und Täler errichtet und später notdürftig mit Boden abgedeckt.

Zum besseren Verständnis der Uran-Mobilisierung aus den Tailings in die benachbarten aquatischen Systeme ist es von zentraler Bedeutung, die Uran-Speziation in Wasserproben aus Mailuu-Suu, Kirgisistan, zu untersuchen. Dabei sollte auch der Einfluss von Kolloiden als Bestandteile aquatischen Systeme auf Uran-Mobilisierung bzw. Uran-Transport quantifiziert werden. Kolloide umfassen Feststoffe, deren Dimensionen zwischen 1 und 1000 nm liegen. Kolloide können anorganischer (z. B., Smektit, Karbonat oder Silikat) oder organischer (z.B. Ruß oder höhermolekulare organische Verbindungen wie Huminstoffe) Natur sein. Auch Bakterien, Viren, Sporen und Algen in diesem Größenbereich zählen zu den Kolloiden zu. Kolloide beeinflussen den Transport von Schadstoffen in Untergrund- und Oberflächenwässer. Kolloidaler Stofftransport kann insbesondere bei Betrachtung der Remobilisierung von Schwermetallen bzw. Radionukliden relevant sein. Der kolloidale Stofftransport in aquatischen Systemen wird seit mehr als 35 Jahren untersucht, wobei die ersten Betrachtungen der Ra-

dionuklid-Migration in kolloidaler Form von Buddemeier und Mitarbeiter (1988), beschrieben worden sind. Die wichtigsten anorganischen Kolloide, die Uran binden und transportieren können, sind Al-, Fe-, Mn-Oxyhydroxide, Silikate oder Alumosilikate [Porecelli et al., 1997; Noubactep et al., 2005; Missana et al., 2004].

1.2 Allgemeine Arbeitsvorstellung

Diese Arbeit betrifft einerseits die Abklärung der Wechselwirkung zwischen neutralem Radionuklid-Komplex und Ton, der als geotechnische Barriere in Endlagerkonzepten in mehreren Ländern vorgesehen ist. Während ausführliche Studien sich mit der Fähigkeit von natürlichen und modifizierten Tonen, kationische und anionische Radionuklide zurückzuhalten, beschäftigt haben, sind nur wenige Informationen über das Migrationverhalten von neutralen aquatischen Radionuklid-Spezies verfügbar. Diese Studie befasst sich mit der Wechselwirkung von Uran(VI) mit Bentoniten bzw. Standard-Montmorilloniten in Natriumnitrat- oder Kalziumnitratlösung ($NaNO_3$, ~0,3M oder $Ca(NO_3)_2$, ~0,15 M) und bei umweltrelevanten pH-Werten. Tonsysteme enthalten Karbonate, daher zeigen ihre Porenwässer pH-Werte von 6,5 bis 9. Bei solchen pH-Bedingungen ist die Bildung von Dikalzium-Uranyl-Trikarbonat-Komplexen begünstigt. Ziel war es, **(i)** den Einfluss von der Uranyl-Karbonat- sowie Kalzium-Uranyl-Karbonat-Komlexierung auf die U(VI)-Sorption an Na- und Ca-Bentoniten bzw. Standard-Montmorilloniten zu untersuchen, und **(ii)** Art und Umfang der U(VI)-Sorption an den Mineraloberflächen des Bentonits bzw. des Montmorillonits aufzuklären.

Andererseits wurden Umweltproben (Wasserproben sowie Feststoffproben aus einem Tailing) aus Mailuu-Suu, Kirgisistan, bezüglich der U(VI)-Speziation sowie des Kolloid-Effektes (Wasserproben) und der Uran-Phasen (Feststoffproben) untersucht. Darüber hinaus wurden langzeitige Auslaugungsversuche mit Modellwässer durchgeführt, um die Uran-Freisetzung aus den Uran-Phasen zu quantifizieren.

Ziele dabei waren, **(iii)** Uranphasen in Tailingmaterial aus Mailuu-Suu zu charakterisieren, und **(vi)** Bedingungen und Prozesse, die die Uran-Freisetzung und Uran-Migration bestimmen, zu erkennen.

2 Aquatische Chemie des Urans

2.1 Geschichte

Uran wurde 1789 vom deutschen Chemie-Professor und Apotheker M.H. Klaproth im Mineral Pechblende entdeckt. Der Name ist auf den kurz zuvor entdeckten Planeten Uranus zurückzuführen. Dabei handelte es sich nicht um das reine Element, sondern um Uranoxyd (UO_2). Im Jahr 1841 gelang es Peligot das Urandioxid zu elementarem Uran zu reduzieren. 1896 entdeckte Henri Becquerel die Radioaktivität des Urans. Im Jahr 1938 nach der Entdeckung der Spaltbarkeit des Urans durch Hahn und Strassmann wurde es anfangs für Kernwaffen, und später als Brennstoff zur Energiegewinnung eingesetzt.

2.2 Chemische Eigenschaften des Urans

Das Schwermetall Uran mit einer Ordnungszahl 92 hat eine durchschnittliche Atommasse von ~ 238. In metallischer Form ist es ein silbriges, verformbares Metall. Elementares Uran hat eine Dichte von 18,95 g/cm^3. Natur Uran besteht zu 99,275 % aus U-238, 0,72 % aus U-235 und 0,0054 % aus U-234. Alle diese Isotope sind α- und γ-Strahler, haben Halbwertzeiten von 4,468 10^9 (U-238), 0,703 10^9 (U-235) und 2,447 10^5 (U-234) Jahren. Die elektronische Konfiguration des Urans im Grundzustand lautet: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(5s)^2(4d)^{10}(5p)^6(6s)^2(4f)^{14}(5d)^{10}$ $(6p)^6(5f)^3(6d)^1(7s)^2$.

Bei den Lanthaniden liegen die 4f-Orbitale unter den 5d- und 6s-Orbitalen und sind daher für Bindungen nicht zugänglich. Im Gegensatz dazu besitzen die 5f-Orbitale bei Aktiniden vergleichbare Energie wie die 6d- und 7s-Orbitale, so dass sie nicht von ihnen abgeschirmt werden und stehen damit auch für Bindungen zur Verfügung. Die 5f-Orbitale des Urans sind von der Kernladung weniger stark beeinflusst und für Bindungen auch bei Oxidationsstufen von +6 bis +3 immer zugänglich. Wegen seines großen Radius werden für Uran die Koordinationsstufen 6 bis 8 bevorzugt [Owen und Brooker, 1994].

Die Überführung des U(IV) in die Oxydationsstufe +3 ist nur durch starke Reduktionsmittel möglich. Bei reduzierenden Bedingungen ist Urandioxid (UO_2) die stabilste Spezies unter U(IV)-Verbindungen. Beim Kontakt mit Wasser und Anwesenheit von Oxidationsmitteln wie z.B. Sauerstoff erfolgt eine langsame Oxidation zum stabileren U(VI). Fünfwertiges Uran kann leicht zum U(VI) oder U(IV) jeweils oxidiert oder reduziert werden.

Uranionen haben Aufgrund der unterschiedlichen Oxidationsstufen unterschiedliche chemische Eigenschaften. Ein wichtiger Unterschied zwischen dem vier- und sechswertigen Uran stellt die Mobilität dar. Das Uranyl-Ion zeigt eine hohe Mobilität, denn seine Verbindungen eine sehr gute Löslichkeit aufweisen. Die U(IV)-Verbindungen sind schwer löslich und führen somit zu einer Immobilisierung des Urans.

2.3 Natururan

Uran liegt in der Natur nicht in gediegener Form sondern in Verbindung mit 4- oder 6-wertiger Oxydationsstufe vor. Mit 3 mg kg^{-1} kommt Uran in der Erdkruste häufiger als Arsen, Molybdän, Quecksilber, Cadmium, Blei oder Silber vor [Bleise, 2007]. Es gibt etwa 200 Minerale, die Uran als Hauptkomponente enthalten [Burns, 1999; Finch und Murakami, 1999]. Uran kommt hauptsächlich als mineralische Pechblenden vor, kann aber aus Erzen wie Uraninit (UO_2), Carnotit [$K_2(UO_2)_2VO_4$], Autunit [Ca $(UO_2)_2$ $(PO_4)_2$], Phosphat-Rock [Ca_3 $(PO_4)_2$], und Monazit Sand extrahiert werden [Krebs 2006]. Das wichtigste Uran-Mineral ist das Uranpecherz (Uraninit, Pechblende) UO_{2+x}, das Sauerstoff etwa bis zum Verhältnis U_3O_8 aufnehmen kann. Triuran-Oktoxid (U_3O_8), eine gelbe pulvrige Substanz, ist die stabilste Form von Uranoxid, die am häufigsten in der Natur vorkommt.

Aktuell wird Uran als „yellow cake“ (Triuran-Oktoxid U_3O_8) verkauft [Krebs 2006]. Diese Form kann in Uran-Dioxid Form umgewandelt werden, welche als spaltbare Uran-Verbindung meistens in Kernkraftwerken eingesetzt wird. Die größten Pechblendelager befinden sich in Zaire, Kanada und Tschechien. Weitere wichtige Uranerze sind an U(IV) angereicherte Titan-Oxyde wie Brannerit (UTi_2O_6; in Kanada), Silikate mit vorwiegend U(IV) wie Coffinit ($USiO_4$; in USA), Uranglimmer mit vorwiegend U(VI) wie Torbernit $Cu(UO_2)_2(PO_4)\cdot 8H_2O$ (in USA, Argentinien) Autunit und Carnotit. Die gesicherten Reserven an Uran betragen in der westlichen Welt ca. 2,5 Millionen Tonnen [Holleman et al, 2006].

In Oberflächenwässern, wo oxidierenden Bedingungen dominieren, tritt Uran als Uranyl-Ion (UO_2^{2+}) auf, welches stabile, leichtlösliche, geladene und/oder neutrale Komplexe bildet. Diese Komplexe sind daher sehr mobil. Die Uran-Speziation ist im oxidierenden Oberflächenwasser kompliziert. Da das Uranyl-Ion eine hohe Ladung besitzt, sind die Redox- und die Komplexierungsreaktionen des Urans im Oberflächenwasser stark von der Hydrolyse beeinflusst. Die oxidierte U(VI)-Form ist sehr löslich, sie kann aus den Steinen/Sedimenten herausgelöst und in die Umwelt bzw. Biosphäre gebracht werden. Wenn reduzierende Bedingungen herrschen, z. B. in Gegenwart vom Schwefelwasserstoff (H_2S), wird das lösliche Uran reduziert und somit ausgefällt bzw. immo-

bilisiert. Hydrolyse-Reaktionen begrenzen die Löslichkeit und beeinflussen die Sorptionseigenschaften.

Karbonate und organische Verbindungen stellen die wichtigsten Komplexbildner in Naturwässern dar. Organische Komplexbildner können entweder löslich oder unlöslich (Partikulär) sein. Dabei sind das molekulare Gewicht, der Aggregatzustand, die Ladung und die Ionenstärke entscheidend. Unlösliche organische Komplexbildner senken die Uran-Mobilisierung. Im Gegensatz dazu können lösliche oder kolloidale organische Komplexbildner die Uran-Mobilisierung erhöhen.

Sorption an Mineraloberflächen stellt eine der wichtigsten Faktoren dar, die das Uranverhalten in Naturwässern bestimmen. Bei pH-Werten kleiner als 5, findet die Sorption im Allgemeinen an Tonmineraloberflächen (z. B. Montmorillonite) statt. Bei höheren pH-Werten wird Uran an Eisen- und Aluminium-(Oxy)-Hydrooxiden, Silikat und Mikroorganismen sorbiert. Durch diese Sorption wird die Uran-Migration in der Umwelt unterdrückt. Unlösliche organische Stoffe sowie an Minerale (z. B. Eisenoxidhydrat) gebundene organische Stoffen können als Uransenke auftreten.

Zusätzlich zu der Migration des löslichen oder partikularen Urans, sind Uran-Transport und Ausbreitung im Oberflächen- und Grundwasser von den Prozessen Sorption/Desorption an Wasser-Sedimenten beeinflusst. Die an Boden- bzw. Sedimentpartikeln gebundenen Eisen- und/oder Mangan-Oxide halten Uran aus der Lösung zurück.

Die Bildung sehr löslicher Uranyl-Komplexe erhöht die Uran-Mobilität stark. Uran erreicht Pflanzen durch Wind oder Wasser. Dies gelingt durch direkte Deposition oder Resuspension an der Pflanze selbst, oder durch Haften an der äußeren Membrane des Pflanzenfußes mit begrenztem Adsorptionspotential [Merkel et. al, 2008].

2.4 Chemie des Urans in aquatischen Systemen

2.4.1 Aquatische Ionen des Urans

Die stabilste Oxidationsstufe des Urans in einer wässrigen Lösung ist +6, mit dem linearen Uranyl(VI) Ion, UO_2^{2+}. Das einzige bekannte Uran-Ion mit der Oxidationsstufe +5 ist das lineare Dioxouran(V) Ion, UO_2^{+}. U^{4+}-Ionen sind nur in Abwesenheit von oxidierenden Reagenzien wie gelöster Sauerstoff stabil. U^{3+}-Ionen oxidieren sich schnell unter Freisetzung von Wasserstoff. Die relative Stabilität der verschiedenen Oxidationszustände ist sehr stark vom Redoxpotential (Eh), pH-Wert, den vorhandenen Komplexierungsliganden und ihren Konzentrationen (Konz.) abhängig (Abb. 2.1). Die Transformationsraten der Redox-Reaktionen zwischen den unterschiedenen Oxidati-

onszuständen des Urans sind schnell, wenn sich die chemische Zusammensetzung dabei nicht ändert, und anderenfalls langsam. Dies bedeutet z. B., dass die Reaktionen „ $UO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons UO^{2+}$ “ und „ $U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$ “ schnell sind, während die Reaktion „ $UO_2^{2+} + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2\ H_2O$ “ langsam ist [Morss et al,, 2008].

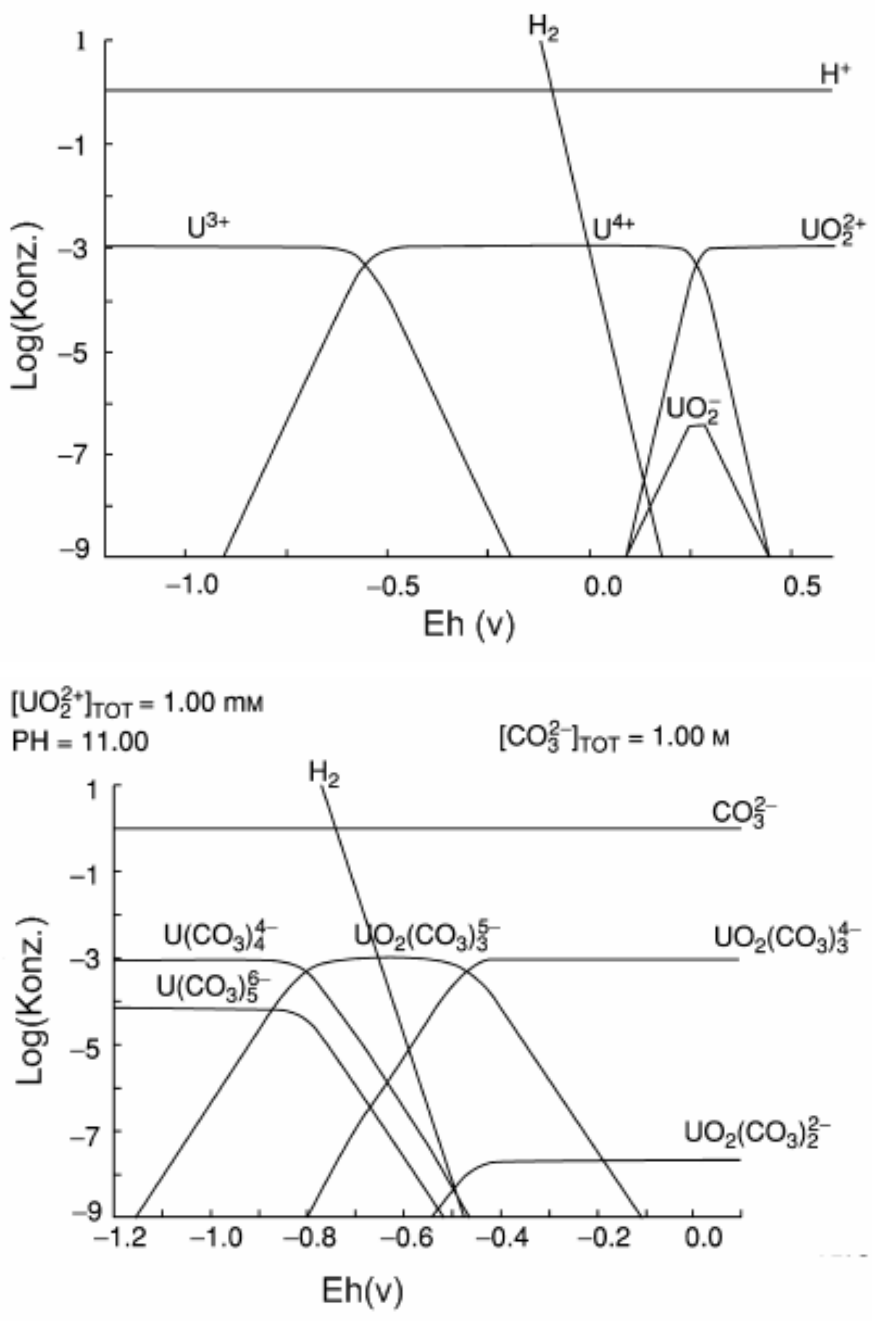


Abb.2. 1: Diagramm oben: Verteilung der unterschiedlichen Oxidationsstufen der Uran-Ionen in Abhängigkeit von Redoxpotential in einer Perchlorat-Lösung bei 25°C. Diagramm unten: Verteilung der unterschiedlichen Oxidationsstufen der Uran-Ionen in Abhängigkeit von Redoxpotential in einer Na_2CO_3-Lösung bei 25°C (nach Morss et al., 2008).

2.4.2 Aquatische Uran-Komplexe

Uran verhält sich in aquatischen Lösungen in all seinen Oxidationsstufen wie eine starke Lewissäure und ist ein starker Elektronenakzeptor. Dies heißt, dass die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen diese Reihenfolge einhalten:

$$F^- >> Cl^- > Br^- > I^-; O >> S > Se; N >> P \approx As,$$

wobei die Donatoren entweder einfache Ionen wie das Fluorid, oder Bestandteile größerer Molekül-Ionen wie das Karbonat (CO_3^{2-}) sind. Diese Reihenfolgen sind zu erwarten, wenn die elektrostatischen Kräfte die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung dominieren. Komplexe der Hydrolyse bilden sich unter folgender Reaktion:

$$p\ M + q\ H_2O \leftrightharpoons M_p(OH)_q + q\ H^+,$$

wobei M UO_2^{2+} oder U^{4+} sein kann. Eine Zusammenstellung der Hydroxid-Komplexen des Urans ist in der Tabelle 2.2 angeführt.

2.4.3 Uran-Komplexierung mit anorganischen Liganden

Bei hohen Uran-Konzentrationen, im Gegensatz zu den niedrigen Konzentrationen, dominieren die polynuklearen Hydroxokomplexe die Uran-Hydrolyse. Dies betrifft alle Oxydationsstufen mit Ausnahme der U(V)-Form. Uran (IV) und Uran (VI) können mit Fluorid sehr starke Komplexe und mit Cl^-, Br^- und I^- nur schwache Komplexe bilden. Es liegen in der Literatur keine experimentellen Daten über Halogen-Komplexe von U(III) und U(V) vor. Allerdings weisen die experimentellen Daten von chemisch ähnlichen Ionen Cm(II) und Np(V) darauf hin, dass die Halogen-Komlexe von U(III) und U(V) alle schwach sind.

Die Stärke der Komplexe, die Liganden mit Sauerstoffatom als Donor enthalten (z.B. Sulfat, Sulfite, Phosphate, Karbonate, Silikate und Nitrate), steigt mit zunehmender Ladung und Base-Stärke des Liganden (Tab. 2.1). Stöchiometrien und Gleichgewichtskonstanten der Uran-Komplexe mit anorganischen Liganden sind in der Tabelle 2.1 aufgelistet. Die Struktur des Komplexes kann aus der bekannten Koordinationsgeometrie des Zentralatoms und aus der Struktur des Liganden geschlossen werden. Tetraedrische Sulfate [Moll et al., 2000] und Phosphate [Dusausoy et al., 1996] bilden nur selten Chelate in festen Verbindungen. In den meisten Fällen sind die Liganden entweder durch ein einzelnes Sauerstoff-Donor oder in Form von Brücken zwischen unterschiedlichen Uranatomen gebunden (Abb.2.2). Im Gegensatz dazu bilden Karbonate ausnahmslos Chelatkomplexe, in denen sie über zwei ihrer Sauerstoffatome an das Uranatom gebunden sind (Abb.2.3).

Tabelle 2. 1: Stöchiometrien und Gleichgewichtskonstanten der Uran-Komplexe mit anorganischen Liganden (Ionenstärke = 0, T = 25 °C). Nach Grenthe et al. (1992), Guillaumont et al. (2003)

Chemische Reaktion	Log($K_{p,q}$) M ≡ UO_2^{2+}	M ≡ U^{4+}
$M + F^- \rightleftharpoons MF$	5,1	9,3
$M + 2F^- \rightleftharpoons MF_2$	8,6	16,2
$M + 3F^- \rightleftharpoons MF_3$	10,9	21,6
$M + 4F^- \rightleftharpoons MF_4$	11,7	25,6
$M + 5F^- \rightleftharpoons MF_5$	11,5	27,0
$M + 6F^- \rightleftharpoons MF_6$	-	29,1
$M + Cl^- \rightleftharpoons MCl$	0,2	1,7
$M + 2Cl^- \rightleftharpoons MCl_2$	-1,1	-
$M + NO_3^- \rightleftharpoons M(NO_3)_2$	0,3	1,5
$M + SO_4^{2-} \rightleftharpoons MSO_4$	3,2	6,6
$M + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons M(SO_4)_2$	4,1	10,5
$M + PO_4^{3-} \rightleftharpoons MPO_4$	13,2	6,6
$M + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons MHPO_4$	7,2	10,5
$M + H_2PO_4^- \rightleftharpoons MH_2PO_4$	1,1	29,1
$M + CO_3^{2-} \rightleftharpoons MCO_3$	9,7	-
$M + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_2^{2-}$	16,9	-
$M + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_3^{4-}$	21,6	-
$M + 4CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_4$	-	35,1
$M + 5CO_3^{2-} \rightleftharpoons M(CO_3)_5^{6-}$	-	34,0

Tabelle 2. 2: Stöchiometrie sowie Löslichkeitskonstanten der U(VI)-Komplexe der Hydrolyse. Die Stabilitätskonstanten wurden bei einer Ionenstärke gleich null und einer Temperatur von 25°C berechnet (Grenthe et al., (1992), Guillaumont et al. (2003) für U(VI), und Baes und Mesmer (1976) für U(IV)).

Chemische Reaktion des U(VI)	Log*$K_{p,q}$	Chemische Reaktion des U(IV)	Log*$K_{p,q}$
$UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons UO_2OH^+ + H^+$	-5,3	$U^{4+} + H_2O \rightleftharpoons UOH^{3+} + H^+$	-0,5
$UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH)_2\,(aq) + 2H^+$	-12,2	$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons U(OH)_2^{2+} + 2H^+$	-2,6
$UO_2^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH)_3^- + 3H^+$	-20,3	$U^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons U(OH)_3^+ + 3H^+$	-5,8
$UO_2^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-32,4	$U^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons U(OH)_4(aq) + 4H^+$	-10,3
$2UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2OH^{3+} + H^+$	-2,7	$6\,U^{4+} + 15H_2O \rightleftharpoons U_6(OH)_{15}^{9+} + 15H^+$	-16,9
$2UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)^{2+} + 2H^+$	-5,6		
$3UO_2^{2+} + 5H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5H^+$	-15,6		
$3UO_2^{2+} + 7H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_3(OH)_7^+ + 7H^+$	-32,7		
$3UO_2^{2+} + 7H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_4(OH)_7^+ + 7H^+$	-21,9		

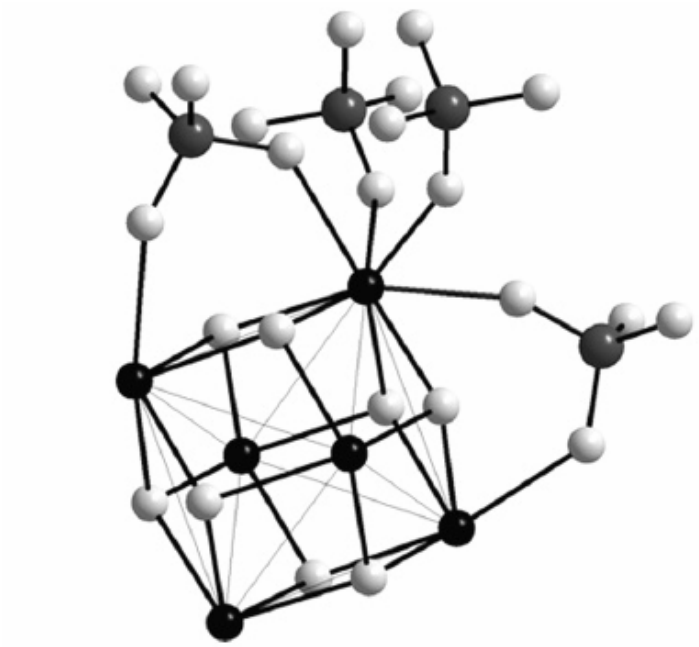


Abb.2.2: Räumliche Struktur von $U_6(SO_4)_6O_4(OH)_4$(s). Die sechs Uranatome (schwarz) bilden ein Oktaeder. Oxyde und Hydroxide (Sauerstoff hellgrau) liegen außerhalb der Acht Rechteckoberflächen. Die Sulfat-Ionen (Schwefel dunkelgrau) befinden sich außerhalb der Oktaeder und koordinieren U(IV)-Ionen innerhalb des Oktaeders als Brücken mit U(IV)-Ionen benachbarter Oktaeder (in der Abbildung nicht dargestellt). Die Struktur ist nach Lundgren (1952) angegeben.

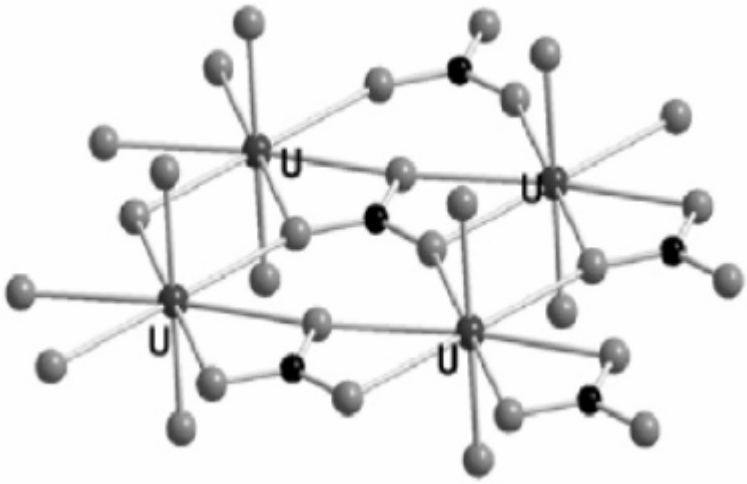


Abb.2.3: Räumliche Struktur von $UO_2(CO_3)$ (s). Die $UO_2(CO_3)$-Molekulen bilden eine hexagonal bipyramidale Koordination aus. Durch das Teilen jedes der Karbonat-Sauerstoffatome zwischen zwei benachbarten Uran-Atomen wird sechsfache Koordinierung in der Ebene senkrecht zum linearen UO_2^{2+}-Ion erreicht. Die Struktur ist nach Chris et al. (1955) angegeben.

Die wichtigsten Uran-Karbonat-Komplexe, für die ausgedehnte Datenbanken in der Literatur vorliegen, sind die $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ und UO_2CO_3. Die Struktur des Uranyl-Trikarbonat-Komplexes, ergibt sich aus einer Bindung des Uranyl-Ions mit U(VI) als Zentralatom und drei CO_3-Liganden, die sich in einer äquatorialen Ebene einordnen und bidentat an U(VI) angebunden sind [Reeder et al., 2000]. Die geometrische Struktur ist in der Abb.2.4 gezeigt. Sechs der neun äquatorialen Sauerstoffatome sind direkt mit dem Zentralatom (Uran) gebunden. Die sechs Sauerstoffatome liegen in einem Abstand von 2,43 Å, die restlichen drei Atome liegen weiter entfernt in einem Abstand von 4,12 Å. Die drei Kohlenstoffatome befinden sich in einem Abstand von 2,88 Å vom Uran [Reeder et al., 2000; Allen et al., 1995].

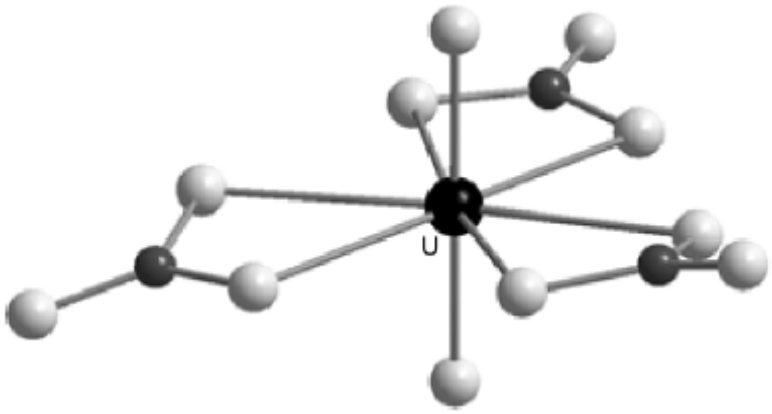


Abb.2.4: Darstellung der räumlichen Struktur vom $UO_2(CO_3)_3^{4-}$-Komplex. Dieser Komplex weist eine hexagonal bipyramidale Anordnung auf [Anderson et al. 1980].

Die Bildung des UO_2CO_3-Komplexes erfolgt sich durch die bidentate Koordination der CO_3^{2-}-Liganden an das Zentralatom Uran. Dabei befinden sich die beiden an der Ion-Ligan-Bindung teilnehmenden Sauerstoffatome in einem abstand von 2,27 Å und 2,33 Å weit vom Zentralatom (Abb. 2.8) [Majumdar et al., 2004].

2.4.4 Thermodynamische Angaben der U(VI)-Spezies

2.4.4.1 Produkte der Hydrolyse

Die allgemeine Hydrolyse-Reaktion sowie ihre entsprechende Bildungskonstante bzw. Stabilitätskonstante lauten wie folgt:

$$p\ UO_2^{2+} + q\ H_2O \rightleftharpoons ((UO_2)_p(OH)_q)^{2p-q} + q\ H^+ \qquad {}^*K_{p,q}$$

$${}^*K_{p,q} = \frac{\left[\left((UO_2)_P(OH)_q\right)^{2p-q}\right] \times \left[H^+\right]^q}{\left[UO_2^{2+}\right]^p}$$

wobei $[((UO_2)_p(OH)_q)^{2p-q}]$, $[H^+]$ und $[UO_2^{2+}]$ die Aktivitäten bzw. Konzentrationen vom Hydroxokomplex, Proton und Uranyl-Ion sind.

Die Tabelle 2.2 fasst die thermodynamischen Angaben für die unterschiedlichen Produkte der Hydrolyse von U(VI) und U(IV) zusammen.

2.4.4.2 Uranyl-Karbonat-Komplexe

2.4.4.2.1 Das Karbonat-System

Karbonate existieren in aquatischen Systemen überwiegend in drei unterschiedlichen anorganischen Formen: als freies Kohledioxid, $CO_2(aq)$, als Hydrogenkarbonat, HCO_3^-, und als Karbonat-Ion, CO_3^{2-} (s. Abb. 2.5 und 2.6). Die vierte Form bzw. Spezies ist die Kohlensäure, H_2CO_3 [Zeebe und Wolf-Gladrow, 2001]. Die Konzentration von H_2CO_3 ist jedoch viel kleiner als die von $CO_2(aq)$ ($\lesssim$ 0,3%). Die beiden Ladungsneutralen Formen, Kohlensäure und Kohlendioxid, sind chemisch nicht trennbar, und werden im Allgemein als CO_2 oder H_2CO_3 bezeichnet:

$$[CO_2] = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3]$$

wobei $[CO_2]$, $[CO_2(aq)]$ und $[H_2CO_3]$ die gesamten Konzentrationen der entsprechenden Spezies sind.

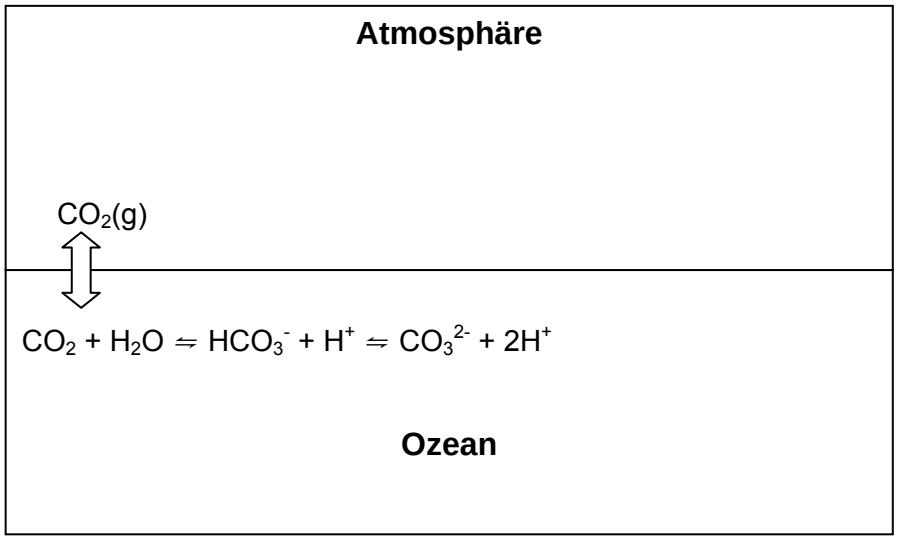


Abb.2.5: Eine schematische Darstellung des Karbonatsystems in Ozean. CO_2 wird zwischen Atmosphäre und Ozean ausgetauscht. Ozeanwasser enthält außerdem Hydrogenkarbonate (HCO_3^-) und Karbonate (CO_3^{2-}) [Zeebe und Wolf-Gladrow, 2001].

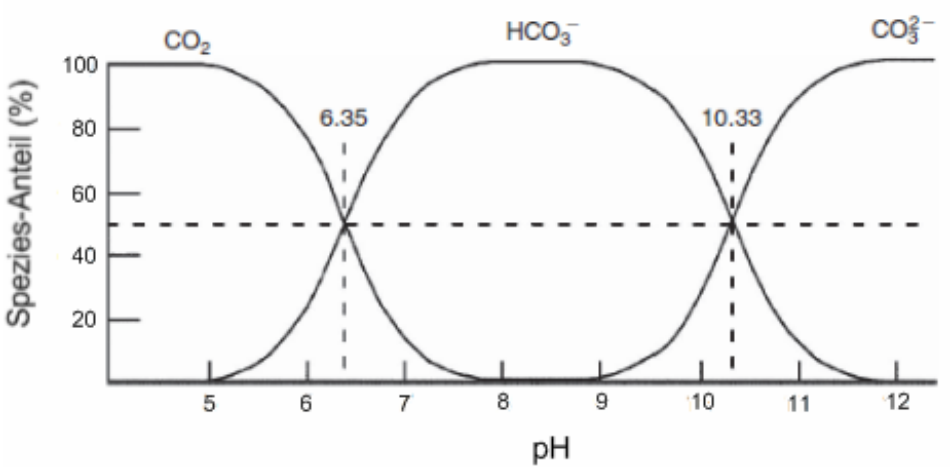


Abb.2. 6: Verteilung der Karbonatspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert [Weiner, 2008]. Die Karbonatspezies kontrollieren den pH-Wert des aquatischen Systems.

Bei einem thermodynamischen Gleichgewicht mit gasförmigem Kohlendioxyd $CO_2(g)$ ergibt sich:

$$CO_2\,(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \qquad {}^*K_0$$

wobei die Konzentration von $CO_2(aq)$ nach Henry-Gesetz gegeben ist und K_0 das Löslichkeitsprodukt des atmosphärischen Kohlendioxids (CO_2) in Oberflächenwasser ist (Abb.2.7). Die Karbonat-Spezies stehen im Zusammenhang mit folgenden Gleichgewichten:

$$CO_2\,(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_2 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H^+$$

Das Verwenden von CO_2 anstelle von Kohlensäure und aquatischem Kohlendioxid vereinfacht den Gleichgewicht zu:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H^+ \quad {}^*K_1, {}^*K_2$$

wobei K_1 und K_2 Gleichgewichtskonstanten, die oft auch als jeweils erste und zweite Löslichkeitskonstanten von Kohlensäure genannt weden, sind:

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-]\times[H^+]}{[CO_2]}, \quad K_2 = \frac{[CO_3^{2-}]\times[H^+]}{[HCO_3^-]}$$

Die Summe der gelösten Spezies CO_2, HCO_3^- und CO_3^{2-} wird total gelöster anorganischer Kohlenstoff genannt (TAC):

$$TAC = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

Eine weitere essenzielle Größe, die das Karbonat-System beschreibt bzw. charakterisiert, ist die so genannte Alkalinität, welche im Zusammenhang mit dem Ladungsausgleich steht. Die Karbonat-Alkalinität, CA, ist definiert als:

$$CA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

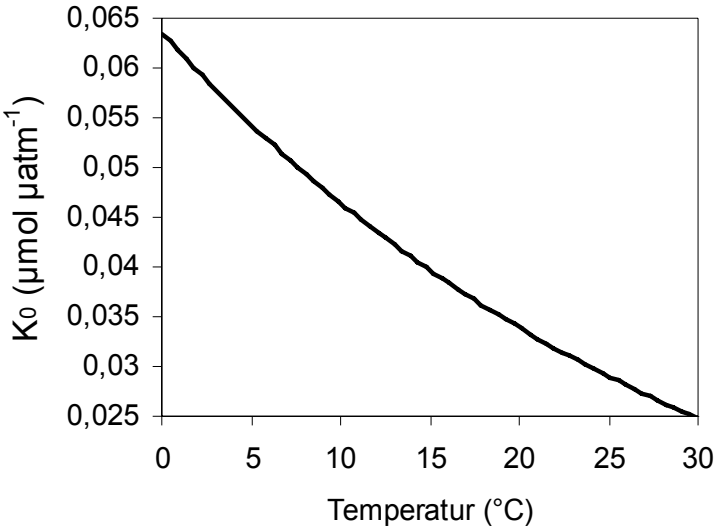


Abb.2. 7: CO_2-Löslichkeit (K_0) in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.4.4.2.2 Uranyl-Karbonat-Komplexierung

Die Karbonat-Speziation wird im pH-Bereich 6-10 von Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) dominiert (Abb. 2.6). In Anwesenheit von gelösten Karbonaten entstehen Komplexierungsreaktionen zwischen Karbonat-Liganden und dem Uranyl-Ion. Die Reaktion sowie Bildungskonstanten sind wie folgt:

$$p\ UO_2^{2+} + q\ CO_3^{2-} \rightleftharpoons [(UO_2)_p(CO_3)_q]^{2p-2q} \qquad {}^{*}K_{p,q}$$

$${}^{*}K_{p,q} = \frac{\left\{[(UO_2)_p(CO_3)_q]\right\}^{2p-2q}}{\left\{UO_2^{2+}\right\}^{p} \times \left\{CO_3^{2-}\right\}^{q}}$$

wobei $\{[(UO_2)_p(CO_3)_p]^{2p-2q}\}$, $\{UO_2^{2+}\}$ und $\{CO_3^{2-}\}$ jeweils die Aktivitäten vom Uranyl-Karbonat-Komplex, Uranyl-Ion und der Karbonat-Spezies sind. Die Tabelle 2.2 zeigt die Bildungskonstanten der verschiedenen Uranyl-Karbonat-Komplexe. Die wichtigsten Uranyl-Karbonat-Komplexe sind in der Abb. 2.8 dargestellt.

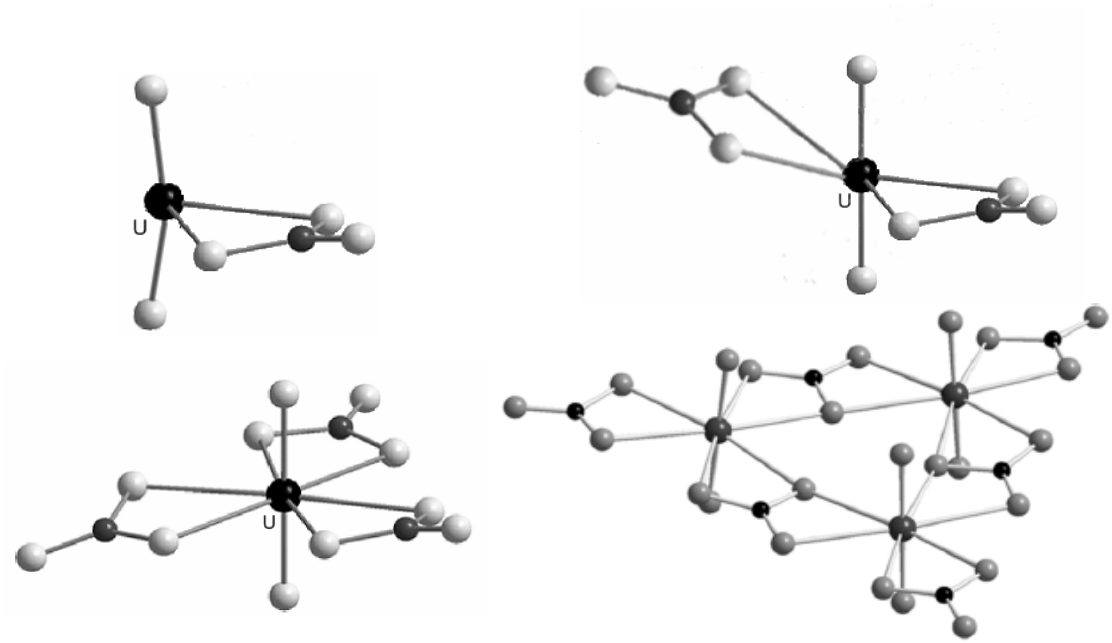


Abb.2. 8: Räumliche Strukturen der wichtigsten Uranyl-Karbonat-Komplexe: $UO_2(CO_3)$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, und $(UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$.

Darüber hinaus kann der negativ geladene $UO_2(CO_3)_3^{4-}$-Komplex mit zwei Ca^{2+}-Ionen einen sehr stabilen neutralen Komplex, den $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex, bilden (Abb.2.9). Dieser Komplex zeichnet sich durch eine hohe Stabilität: Log(k) ≈ 30,7 [Bernhard et al., 2001; Dong und Brooks, 2006].

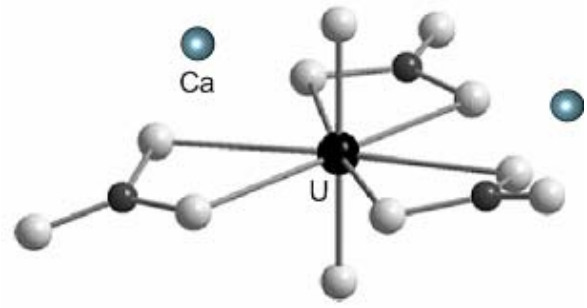


Abb.2. 9: Räumliche Struktur des $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplexes [Bernhard et al., 2001]

2.4.4.3 Uranyl-Silikat-Komplexe

Das Uranyl-Ion kann auch Komplexe mit Silikat-Liganden in aquatischen Lösungen bilden. Diese Silikat-Liganden kommen in einer Lösung in Form von Kieselsäuren (H_4SiO_4) vor. Es entsteht überwiegend der $[UO_2OSi(OH)_3]^+$-Komplex. Die Bildungsreaktion des Uranyl-Silikat-Komplexes lautet:

$$UO_2^{2+}(aq) + H_4SiO_4(aq) \rightleftharpoons [(UO_2OSi(OH)_3]^+(aq) + H^+(aq) \qquad {}^{*}K_{1,1}$$

wobei $^{*}K_{1,1}$ die Bildungskonstante des Komplexes ist.

In der Literatur gibt es abweichende Werte der Bildungskonstante mit dem höchsten Wert gleich $\log(K_{1,1}) = -1{,}67 \pm 0{,}20$. Dieser Wert wurde bei experimentellen Bedingungen bestimmt, die die Polymerisierung der Kohlensäure nicht begünstigen [Moll et al., 1996]. Der kleinste Wert ($\log(K_{1,1}) = -2{,}75$) wurde von Jensen und Choppin (1998) ermittelt, wobei sie die Komplexierung des Uranyl-Ions durch die Orthokieselsäure untersuchten.

2.4.4.4 Uranyl-Komplexierung mit wichtigen organischen Liganden

Die wichtigen organischen Liganden stellen die Carboxylatgruppen alleine, z. B. Oxalaten und Azetate, oder zusammen mit einer oder mehreren Hydroxy- oder Amino/Imino-Gruppen, z. B. die Glycolate (OH- und COO-Gruppen), Glycin ($H_2N\text{-}CH_2\text{-}C(OOH)$), Iminodiazetat (-OOC-HN-COO-) und Ethylendiamintetraacetat (EDTA), dar. Die Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten für die entsprechenden Komplexierungen mit UO_2^{2+} sind in der Tabelle 2.3 angegeben [Morss et al., 2008].

Huminsäuren und ähnliche Komponenten können mit ihren vielseitigen funktionellen Gruppen, insbesondere mit Carboxylat, Uran stark binden. Daher können sie die U(VI)-Speziation in aquatischem Milieu signifikant beeinflussen. Komplexierungskonstanten (Log K) von U(VI) mit Huminsäuren liegen für eine 1:1-Komplexierung bei etwa 7,5 (pH-Bereich: 3,5-7; Ionenstärke: I = 0,1 mol L^{-1}) [Kribek und Podlaha, 1980; Moulin und Moulin, 1995].

Tabelle 2. 3: Komplexierungskonstanten sowie Stöchiometrien von U(VI) mit einigen wichtigen organischen Liganden [Smith und Martell, 1989].

Chemische Reaktion des U(VI)	Log*$K_{p,q}$	Chemische Reaktion des U(VI)	Log*$K_{p,q}$
$UO_2^{2+} + ac^- \rightleftharpoons UO_2(ac)^+$	2,4	$UO_2^{2+} + 2ox^{2-} \rightleftharpoons UO_2(ox)_2^{2-}$	10,6
$UO_2^{2+} + 2ac^- \rightleftharpoons UO_2(ac)_2$	4,4	$UO_2^{2+} + 3ox^{2-} \rightleftharpoons UO_2(ox)_3^{4-}$	11,0
$UO_2^{2+} + 3ac^- \rightleftharpoons UO_2(ac)_3^-$	6,4	$UO_2^{2+} + Hgly \rightleftharpoons UO_2(Hgly)^{2+}$	1,2
$UO_2^{2+} + \alpha\text{—}ac^- \rightleftharpoons UO_2(\alpha\text{—}ac)^+$	2,7	$UO_2^{2+} + 2gly^- \rightleftharpoons UO_2(gly)_2$	13,0
$UO_2^{2+} + 2\alpha\text{—}ac^- \rightleftharpoons UO_2(\alpha\text{—}ac)_2$	4,5	$UO_2^{2+} + IMDA^{2-} \rightleftharpoons UO_2(IMDA)$	8,8
$UO_2^{2+} + 2\alpha\text{—}ac^- \rightleftharpoons UO_2(\alpha\text{—}ac)_3^-$	5,7	$UO_2^{2+} + HIMDA^- \rightleftharpoons UO_2(HIMDA)$	2,4
$UO_2^{2+} + ox^{2-} \rightleftharpoons UO_2(ox)$	6,0	$UO_2^{2+} + HEDTA^{3-} \rightleftharpoons UO_2(HEDTA)^-$	6,4

3 Uran: von Gewinnung bis Endlagerung

3.1 Urangewinnung: Erzaufbereitung und Trennung

Aufgrund der Komplexität vieler Uranerze und der üblichen geringen Uran-Konzentrationen stellt die wirtschaftliche Urangewinnung für Chemiker oft ein schwieriges Problem. Physikalische Anreicherungsmethoden (Flotation, Gravitation, Elektrostatik usw.) des Urans ergaben sich als erfolglos. Chemische Methoden zur Uran-Gewinnung müssen daher so konzipiert sein, dass große Erzmengen wirtschaftlich behandelt werden können. Aufgrund dessen und der hohen Elektropositivität des Urans sind sowohl die meisten direkten pyrochemischen Methoden als auch moderne wässrige Metallurgie dafür nicht geeignet. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Aspekte sowie chemische Prinzipien der Urangewinnung beschrieben.

Uranerze variieren in der chemischen Komplexität von den relativ einfachen Pechblenden, die etwa durch 10 andere Mineralen begleitet werden, zu sehr komplexen und feuerfesten uranhaltigen Titaniten, Niobaten und Tantalaten mit seltenen Erden und vielen anderen Metallen. Dazu gehören Uran-Minerale, die von großen Beimengungen von schlecht definierten organischen Verbindungen begleitet werden. Einige Pechblende-Erze enthalten mehr als 40 Elemente, von denen Uran getrennt werden muss. Alle Methoden, die häufig zur Urangewinnung verwendet werden, umfassen die folgenden Schritte: (1) Vorkonzentrierung des Erzes, (2) Auslaugungsbetrieb zur Uran-Extraktion in eine wässrige Phase - diesem Schritt wird häufig das Rösten oder die Kalzinierung vorangestellt, um die Extraktion zu verbessern - und (3) Uran-Zurückgewinnung aus der wässrigen Phase durch Ionenaustausch, Solvent-Extraktion, oder direkten Niederschlag. Im Fall des Ionenaustausches oder der Solvent-Extraktion kommt der endgültige Niederschlag zusätzlich [Morss et al., 2008].

3.2 Vorkonzentrierung

Weil die meisten Uranerze nur geringe Mengen an Uran enthalten und weil Auslaugung ein relativ aufwendiger Vorgang ist, wurde es angestrebt, den Betriebsaufwand durch Auslaugungsprozesse mit der Hilfe von Vorkonzentrierung der Uran-Erze zu verringern. Aufkonzentrierung mit physikalischen Methoden (Gravitation, Elektrostatik, Flotation) und verschiedenen Sortierverfahren wurde für den Abbau der Uran-Erze vorgeschlagen. Derartige Aufbereitungsmethoden haben keinen großen Erfolg gezeigt, weil sich nur einige der verarbeiteten Uran-Erze sich mit physikalischen Prozessen aufbereiten lassen. Selten können erhebliche Uran-Konzentrationen ohne übermäßige Verluste an Tailing gewonnen werden [Morss et al., 2008].

Uran-Minerale sowie Minerale, an die sie gebunden sind, haben eine höhere Dichte als die meisten Gangmineralen und so können die Schwerkraftbasierende Trennungsmethoden erfolgreich sein. Für die Schwerkraft-Aufbereitung sind allerdings viele Uranminerale zu leicht und zu weich, um sie durch Setz- oder Herdarbeit von der Gangart abtrennen zu können. Wenn die spezifischen Gewichte großer als 4 sind, haben die Minerale keine große Härte; das gilt vor allem für Uraninit, Pechblende, Davidit und Pyrochlor. Diese bilden beim Mahlen große Mengen feiner Anteile, auf die die Schwerkraft-Aufbereitungsmethoden nicht mehr anwendbar sind. Elektrostatische Methoden erreichen im Allgemeinen nur niedrige Aufkonzentrierungsfaktoren. Magnetische Trennmethoden werden für die Entfernung von Gangmaterialien wie Magnetit, Ilmenit, Granat, usw., verwendet. Flotation als Trennungs- und Anreicherungsverfahren ist weniger verbreitet. Flotation von unerwünschten Gangmaterialien wie Sulfiden war erfolgreich. Es wurde aber kein Flotationsmittel für Uran-Minerale entwickelt, das vergleichbare Aufkonzentrierungsfaktoren wie die von Sulfiden erlaubt. Flotation war hilfreich bei der Trennung von karbonathaltigen Erzen, bei der der Karbonat-Anteil mit Kabonat und der Rest mit Schwefelsäure ausgelaugt werden können [Morss et al., 2008].

3.3 Rösten oder Kalzinierung

Es ist häufig wünschenswert, die Uranerze vor der Auslaugung der Kalzinierung auszusetzen. Mehrere Vorteile können durch solche Rösten-Vorgänge erzielt werden. So kann ein oxidierendes Rösten kohlenstoffhaltige Bestandteile entfernen und Uran in lösliche Form überführen. Weiterhin werden die Schwefelverbindungen oxidiert, um eine eventuelle nachfolgende Polythionaten- und Schwefel-Vergiftung der Ionenaustauscher-Harze zu vermeiden. Es beseitigt andere Reduktionsmittel, die Oxidationsmittel während der Auslaugung verbrauchen können. Rösten verbessert auch die Eigenschaften von Erzen. Viele von ihnen enthalten Ton und Lehm, die zu thixotropischen Schlämmen führen und Probleme bei der Auslaugung, Absetzen und Filtern verursachen. Die Wärmebehandlungen und die darauf folgende Dehydratisierung können das Auftreten solcher Schwierigkeiten durch Modifizierung von physikalischen Eigenschaften des Tons vermindern [Morss et al., 2008].

3.4 Auslaugung und Uranextraktion aus Erzen

Ziel dieser Verfahren ist es, die Rückgewinnung und Abtrennung des Urans von den Begleitmetallen durch Extraktion von Uran aus Erzen in eine wässrige Lösung zu ermöglichen. Die Auslaugung ist der erste chemische Prozess, dem die Uranerze ausgesetzt werden. Die bekanntesten Auslaugungsprozesse verwenden entweder eine saure Laugung mit Schwefel- oder Salpetersaure, bei der das Uran als Uranylsalz herausgelöst wird, oder eine alkalische Laugung mit Soda-Hydrogenkarbonat-Lösung, bei der das Uran als anionischer Karbonatkomplex in Lösung geht. Das saure Reagenz kann in-situ in den Erzen durch eine bakterielle oder Hoch-Druck-Oxidation von Schwefel, Sulfid und Eisen(II) zu Schwefelsäure und Eisen(III) erzeugt werden. Die Auswahl eines Reagenz richtet sich nach den chemischen Eigenschaften der Uranverbindungen und der begleitenden Gangmaterialien.

Die saure Laugung mit Schwefelsäure bzw. Salpetersäure ermöglicht eine zügige und gute Uran-Ausbeute, oft auch ohne Erwärmung. Daher wird sie in den meisten Uran-Mühlen verwendet. Die Schwefelsäure wird wegen ihres niedrigen Preises bevorzugt. In Schwelsäure sind im Prinzip nur U(VI)-Minerale löslich. Daher müssen oxidierende Bedingungen angewendet werden, um für Uranminerale mit niedrigeren Uran-Oxidationsstufen wie Uraninit, Pechblende, Brannerit usw. eine bessere Extraktion zu gewährleisten. Als Oxidationsmittel können Braunstein (MnO_2), Chlorat-Ionen, Eisen-Ionen-, Chlor oder molekularer Sauerstoff eingesetzt werden. Braunstein und Chlorat-Ionen werden wegen ihres niedrigen Preises am häufigsten verwendet. Eisen-Ionen müssen in Lösung als Katalysator vorhanden sein, um die Wirksamkeit der Oxidation sicherzustellen.

Braunstein in einer Menge von etwa 5 kg pro Tonne Erz oder $NaClO_3$ in einer Menge von 1,5 kg pro Tonne Erz reicht im Allgemeinen aus, um die Oxydation von U(IV) zu U(VI) zu erreichen. Eine Eisen-Ionen-Konzentration, die höher als 0,5 g L^{-1} ist, kann im Allgemeinen eine gute Lösungsrate des Urans erbringen. Ausreichende Mengen an Eisen können von Erzen selber und durch die Erzmahl-Prozesse gewonnen werden. Typische Löslichkeitsreaktionen lauten:

$$UO_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow UO_2^{2+} + 2Fe^{2+}$$

$$2Fe^{2+} + MnO_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$6Fe^{2+} + ClO_3 + 6H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + Cl + 3H_2O$$

Falls Uran nur in kleinem Anteil als U(IV) in Erzen vorliegt, genügt das Rühren unter Luftzutritt, um eine Oxydation durch die Eisen-Ionen zu ermöglichen.

Während die saure Laugung sehr effizient für mehrere Erzarten und für primäre feuerfeste Erze wie Brannerit, Euxenit und Davidit entscheidend ist, unterliegt sie einigen Einschränkungen. Die meisten Uranminerale sind in der Schwefelsäure bei Anwesenheit von einem Oxidationsmittel löslich, manche Erze enthalten aber andere Minerale wie Kalzit, Dolomit, Magnesit, welche zu höherem Säureverbrauch führen und die saure Laugung somit unwirtschaftlich machen [Morss et al., 2008].

3.5 Rückgewinnung von Uran aus der Auslaugungslösung

Die Rückgewinnung von Uran aus der Laugungslösung kann durch zahlreiche Methoden ausgeführt werden. Die wichtigsten davon sind Ionenaustausch, Solventextraktion und chemische Fällung. Obwohl die chemischen Fällungsmethoden in der Vergangenheit intensiv verwendet wurden, waren sie sehr umständlich und aufwendig, vor allem wenn Uran-Reinigungen zusätzlich durchgeführt werden müssen. Heutzutage werden bei betriebenen Uranmühlen Ionenaustauscher und/oder Solvent-Extraktionstechniken verwendet, um Uran vor der letzten Ausfällung zu reinigen und aufzukonzentrieren. Aufgrund der höheren Selektivität der Karbonat-Auslaugung für Uran produziert die Uran-Fällung aus einer Karbonat-Auslaugungslösung ein reines Uran-Konzentrat. Für eine saure Auslaugung wird stets Ionenaustausch oder Solventextraktion eingesetzt [Morss et al., 2008].

3.6 Entstehende Tailings

Aufbereitungstechnik der Festgestein-Metallerze (z. B. Au, Cu, Pb, Zn, U) und der industriellen Mineralablagerungen (z. B. Phosphat, Bauxit) umfasst Zerkleinerung und Trennung der einzelnen Mineralen. In der ersten Aufbereitungsstufe werden Blöcke aus Festgesteinerzen mit Durchmessern von bis zu einem Meter zu wenigen Millimetern oder Mikrometern reduziert. Dies wird zuerst durch Zerkleinerung und dann durch Schleifen und Vermahlen des Erzes erreicht. Zerkleinerung ist ein trockenes Verfahren, Schleifen umfasst den Abrieb der Teilchen, die im Allgemeinen in Wasser suspendiert werden. Das Ziel der Zerkleinerung ist das Erz zu brechen, um die Erzmineralen von Gangmineralen zu befreien. In der zweiten Stufe der Mineralverarbeitung werden die Erzmineralen von den Gangmineralen getrennt. Diese Stufe verwendet verschiedene Methoden, welche auf die unterschiedlichen gravimetrischen, magnetischen, elektrischen oder Oberflächen-Eigenschaften von Erzen und Gangphasen beruhen. Folglich sind die Endprodukte der industriellen Mineralverarbeitung: (a) ein

Konzentrat aus dem begehrten Produkt, und (b) eine Menge von Abfallrückständen, die als "Tailing" genannt wird. Tailings entstehen typischerweise aus einer Suspension fein verteilter Partikel der Gangmineralen in einer Flüssigkeit, welche später als Bodensatz bzw. Schlamm absetzen. Die Tailings bestehen überwiegend aus den Gangmineralen, aus denen das meiste wertvolle Mineral entfernt wurde. Die unerwünschten Feststoffe sind Mineralen wie Silikate, Oxide, Hydroxide, Karbonate und Sulfide. Weil die Gewinnung wertvoller Mineralen nie eine hundertprozentige Ausbeute erreicht, besitzen Tailings immer geringe Mengen des geschätzten Minerals.

Bei fast jeder Metall-Mine wird Mineralaufbereitung, die Tailings erzeugt, angewendet. Im Erzbergbau macht das extrahierte Erzmineral nur einen kleinen Anteil der gesamten Erzmasse aus. Die Mehrheit des abgebauten Materials endet als Tailing. Für arme Erze kann mehr als 99 % des ursprünglichen abgebauten Materials als Tailing hinterlassen werden. Tailings stellen daher die größte Abfall-Menge in den Deponien von Metall-Minen [Lottermoser, 2007].

3.7 Entstehung radioaktiver Abfälle

Radioaktive Abfälle sind per Definition Materialien, deren Aktivität oder spezifischen Aktivität oberhalb der von den zuständigen Strahlenschutzbehörden festgelegten Freigrenzen liegen und für die kein Verwendungszweck vorgesehen ist [IAEO, 1995].

Radioaktive Abfälle, die aus Materialien wie Geräten, Werkzeugen, Rohren, Schlamm, Harzen für Wasseraufbereitung, Schutzkleidung usw. bestehen, zeigen im Prinzip kaum Unterschiede zu anderen industriellen Abfällen. Der einzige Unterschied besteht darin, dass diese Materialien in der einen oder anderen Form Radioaktivität aufweisen. Radioaktive Abfälle werden bei Uranabbau (Tailings), sowie in Kernkraftwerken, Kernforschungszentren, bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente und bei militärischen Aktivitäten im Zusammenhang mit Atomwaffenherstellung erzeugt. In geringerem Umfang rührt ein weiterer Anteil von der Anwendung radioaktiver Substanzen in Medizin, Industrie und Forschung her [Alexander und Mckinley, 2006].

Innerhalb des nuklearen Brennstoffkreislaufs entstehen drei Gruppen-Radionuklide: Aktivierungsprodukte, Spaltprodukte und Aktinide. Die gebrauchten Druckwasserreaktor-Brennelemente (DWR) besitzen nach einem Abbrand von 33000 MWd/tU etwa 94,48 (Gew. Prozent) % U-238, 0,86 % U-235 und 0,42 % U-236 sowie 3,25 % Spaltprodukte, 0,93 % Plutonium und 0,06 % Neptunium, Americium und Curium. Die Spaltprodukte bestehen hauptsächlich aus Nukliden der Elemente mit Ordunungszahlen 30-68, die alle Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems repräsentieren

und in Größenordnungen von 0,1 g/t bis 8 kg/t gebildet werden. Viele der erzeugten Nuklide dieser Elemente sind stabil oder besitzen nur eine sehr kurze Halbwertszeit und wandeln sich schon innerhalb der Abklingzeit von 3 bis 5 Jahren in stabile Elemente um. Nach einer Verweilzeit von 500 Jahren besitzen nur noch wenige Spaltprodukte eine spezifische Aktivität von mehr als 10^{10} Bq/t Uran (bzw. 10.000 Bq/g Uran), und es verbleiben nur noch Se, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Sn, Sb, Cs, Ba und Sm. Nach einer Lagerung von 1000-10.000 Jahren würden aus radiotoxischer Sicht nur noch die Isotope der Elemente Se-79, Zr-93, Tc-99, Pd-107, Sn-126, I-129 und Cs-135 relevant sein [Gauglitz et al., 1999].

Als zweite wichtige Gruppe radiotoxischer Nuklide gelten die Aktinidenelemente: Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am und Cm, bei denen einige Nuklide sich nach 1000 Jahren bereits in stabile Elemente umwandeln werden. Es bleiben dann jedoch noch U-234, U-235, U-236 und U-238 sowie Np-237 als auch Pu-239, Pu-240 und Pu-242 zurück. Weitere langlebige Transplutoniumelemente sind Am-241, Cm-245 und Cm-246. Die Aktivität dieser Nuklide liegt nach 1000 Jahren immer noch zwischen 5 10^{8} bis 2 10^{14} Bq/t Uran [Gauglitz et al., 1999]. Hinzu kommt Ra-226, welcher zum Zeitpunkt der Brennelemententnahme mit $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ g/t Uran und einer Aktivität von $9{,}17 \cdot 10^{2}$ Bq sowie nach 1000 Jahren mit $1 \cdot 10^{-3}$ g/t Uran und $3{,}8 \cdot 10^{7}$ Bq vorliegt [Gauglitz et al., 1999].

Es reichen also Zeitspannen von ca. 10 000 bis 100 000 Jahre aus, um die Radioaktivität eines Brennelementes wieder auf das Niveau von natürlichen Uranminen abklingen zu werden [Bernard, 1986].

3.8 Klassifizierung radioaktiver Abfälle

Die Klassifizierung radioaktiver Abfälle muss mit den Endsorgungsmethoden im Zusammenhang stehen, damit eine angemessene Isolation von der Biosphäre gewährleistet wird. Obwohl die Klassifizierung von einem Land zum anderen variiert, gibt es einige Gemeinsamkeiten in der Vorgehensweise. In einem Kernkraftwerk (KKW) fallen verschiedene Arten von radioaktivem Müll an. Nach dem Radioaktivitätsgehalt wird zwischen hoch-, mittel- und schwachradiaktiven Abfällen (engl. HLW, ILW, LLW für high/intermediate/low level waste) unterschieden, welche unterschiedliche Handhabung und Lagerung erfordern. Zusätzlich sind auch andere Einteilungskriterien wie Wärmeentwicklung oder Aggregatzustand relevant.

Die hochradioaktiven Abfälle, HLW, umfassen verbrauchte Brennstoffe und die Verfestigungsprodukte der Abfallflüssigkeit, die während der Wiederaufbereitung abgebrann-

ter Brennelemente anfällt. Diese Abfall-Kategorie wird durch hohe Radioaktivität, langlebige Radionukliden und Wärmeentwicklung gekennzeichnet. Die Radioaktivität von solchen Abfällen erstreckt sich im Allgemeinen von 10^{16} bis 10^{18} Bq/t.

Die mittelradioaktiven Abfälle (ILM) enthalten verschiedenste Materialien, wie Ionenaustauscherharze und Metallabfälle aus normalem Reaktorbetrieb bzw. Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente. Diese Abfälle werden entweder in einer Zement- oder Bitumenmatrix verfestigt. Sie zeichnen sich durch erhebliche Radioaktivitätswerte, enthalten Komponenten von langlebigen Radionukliden, sind aber nicht wärmeerzeugend. Die entsprechende Radioaktivität ist im Allgemeinen größer als 10^{9} Bq/t und kleiner als 10^{16} Bq/t.

Die schwachradioaktiven Abfälle (LLW) weisen im Allgemeinen eine Radiaktivität kleiner als 10^{9} Bq/t auf. Sie stammen aus normalem Reaktorbetrieb, Brennstoff-Herstellung und Wiederaufarbeitung. Diese umfassen in der Regel "trockene" betriebsbedingte Abfälle (z. B. Papiertaschentücher und Einwegkleidung), die in Stahl- oder Zement-Container verdichtet und verpackt werden.

Abfälle aus der Nuklearindustrie mit einer Radioaktivität kleiner als die jeweiligen Freigabewerte (meistens als sehr schwachradioaktive Abfälle genannt, engl. very low-level wastes, VLLW), erfordern keine Endlagerung und können als normale Industrie-Abfälle behandelt werden. Diese Freigabewerte weicht von Land zu Land ab, liegen aber ungefähr bei 1 Bq g^{-1} und damit im Untergrundbereich und in der Großenordnung von mehreren Naturmaterialien wie Boden und Gesteine [Miller, 2000].

In Deutschland wird lediglich zwischen wärmeentwickelndem Abfall und Abfall mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung unterschieden. Der wärmeentwickelnde Abfall macht etwa 90 % der Aktivität des gesamten radioaktiven Abfalls in Deutschland aus. Diese Abfallmenge stellt jedoch nur 0,1 % des Volumeen des gesamten deutschen Atommülls dar [BFS, 2008].

3.9 Endlagerung

Eine Vielzahl von Endlagerungskonzepten für radioaktive Abfälle wurde vorgeschlagen bzw. erforscht. Die diskutierten Alternativen umfassen im Allgemeinen [Miller, 2000]:

- Aufbewahrung bis zum Abklingen von Radioaktivitäten unter die Freigabewerte
- Lagerung im Weltraum
- Lagerung in Polkappen

- Subozeanische Lagerung
- Transmutation
- Einlagerung an der oder nahe der Erdoberfläche
- Einlagerung in tiefen geologischen Formationen

Die sehr langen Halbwertzeiten einiger Radinuklide bedeuten aber, dass eine institutionell überwachte Aufbewahrung keine anwendbare Variante für langlebige radioaktive Abfälle ist, weil die Überwachung bzw. Kontrolle für sehr lange Zeiträume nicht sichergestellt werden kann. In diesem Fall gibt es keine Alternative zur endgültigen Lagerung [Miller, 2000].

Weder die Lagerung im Weltraum noch in Polkappen wurden in allen Einzelheiten erforscht. Die Lagerung auf dem Meeresboden in tiefen Gewässern wurde früher durchgeführt. Heutzutage ist die Lagerung auf dem Meeresboden mit jeglicher Art durch ein internationales Abkommen verboten. Aus wissenschaftlichen Perspektiven könnte eine subozeanische Lagerung jedoch, auch in Hinsicht auf den Strahlenschutz, eine sichere Alternative sein [Miller, 2000].

Die Transmutation ist ein Prozess, bei dem langlebige Radionuklide durch Bestrahlung in kurzlebige Radionuklide umgewandelt werden können. Die Idee ist hier, dass mit diesem Vorgang die Möglichkeit besteht, die Quantität insbesondere von einigen langlebigen Radionukliden zu minimieren. Dieser Vorschlag bleibt wegen der sehr großen Menge von jetzt existierenden radioaktiven Abfällen unrealistisch [Miller, 2000]. Auch hier ist eine Endlagerung für die durch diesen Vorgang erzeugten kurzlebigen hochradioaktiven Radionuklide erforderlich.

In den meisten Industriestaaten wird heutzutage die Endlagerung in geologischen Formationen favorisiert. Die Einlagerung nahezu Erdoberfläche für schwachradioaktive Abfälle und in tiefen geologischen Formationen (50 bis 1000 m Tiefe) für langlebige und hochradioaktive Abfälle wird in den meisten betroffenen Ländern zur Zeit in Betracht genommen (s. Tabelle 3.1) [Alexander und Mckinley, 2006].

Tabelle 3. 1: Unterschiedlichen Abfallklassen nach IAEO-Definition [Alexander und Mckinley, 2006].

Abfallklasse	Mögliche Endlagerkonzepte
Sehr schwachradioaktiv	Keine Strahlenschutzmaßnahmen, normale Deponie
Kurzlebige (L/IWL-SL)	Nahe der Erdoberfläche oder tiefe geologische Formationen
Langlebige (L/IWL-LL	tiefe geologische Formationen
Hochradiaktiv (HLW)	tiefe geologische Formationen

Die Endlagerung in geologischen Formationen soll gewährleisten, dass die radioaktiven Abfälle über sehr lange Zeiträume isoliert und von der Biosphäre ferngehalten werden. Dementsprechend müssen für ein relevantes Endlager folgende Voraussetzungen erfüllt werden [Miller, 2000]:

- Keine Radionuklid-Freisetzungen in die Umwelt.
- Keine Gefährdung der Atmosphäre oder der Menschen sowie der menschlichen Aktivitäten an der Erdoberfläche
- Eine verfügbare Bau-Technologie und realistische Bau-Kosten
- Abschätzbarkeit des zukünftigen Verhaltens und der Sicherheit

3.10 Endlagerkonzept „das Mehrbarrierensystem“

Für die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen wurde eine große Auswahl von Konzepten, die sich in der Regel auf Einlagerung in speziell dafür gebauten Untergrund-Tunnels oder Kavernen konzentrierten, untersucht. Die entscheidene Voraussetzung dabei war die geologische Stabilität. Daher wurden viele potenzielle Wirtsgesteine identifiziert, darunter kristallinen Grundgebirge, Salz, Ton, Granit und Tuff. In allen Fällen wurde das Mehrbarrierenkonzept (siehe Abb.3.1) übernommen [Mackinely et al., 2006].

Der radioaktive Abfall muss zuerst in eine endlagerfähige Form durch Konditionierungsprozesse überführt werden. In der Regel werden die Abfälle mit geringer bzw. vernachlässigbarer Wärmeentwicklung in einer Beton- oder Bitumenmatrix eingebettet. Abfälle mit starker Wärmeentwicklung werden in flüssiges Glass eingeschmolzen. Eine Glassmatrix weist eine langsame Korrosion auf, sie kann Strahlungsbeschädigungen

gut ertragen und bietet eine homogene Verteilung von Radionukliden. Dann wird diese Abfallmatrix in einem Stahl (Dickstahl)-Behälter verstaut. Solche Stahl-Kanister können eine komplette Isolierung radioaktiver Abfälle über 1000 Jahre sichern [Mckinley et al., 2007]. Korrosionsprodukte des Stahles wirken als chemische Puffersysteme und können die freigesetzten Radionuklide aufnehmen. Die Abfall-Kanister werden mit einer weiteren Ton-Barriere (Bentonit) ummantelt. Diese wird als geotechnische Barrieren genannt. Die Verfüllung mit Bentonit ermöglicht eine sehr lange Verzögerung der Widersättigung mit Wasser, niedrige Wasserfließraten, hohes Sorptionsvermögen und trägt somit zu einer deutlichen Verzögerung des Radionuklidtransports bei. Bentonit bietet eine gute chemische Pufferung, eine niedrige Radionuklidlöslichkeit bei Auslaugung, eine gute Abfiltrierung kolloidaler Nuklide und ist durch eine gute Plastizität gekennzeichnet. Die Einlagerung in einem Wirtsgestein (z. B. Ton) schützt die Lagerzone vor Wasserzuströmen, bietet eine günstige Geochemie (z. B. Puffferkapazität) und eine mechanische Stabilität der Lagerzone. In der Geosphäre trägt das Wirtsgestein zur Verzögerung des mit Wasser transportierten Radionuklids bei, es reduziert die Radionuklidkonzentration durch Verdünnung und Retardation und schützt die technischen Barrieren von eventuellen physikalischen Phänomenen (z. B. Gletschererosion).

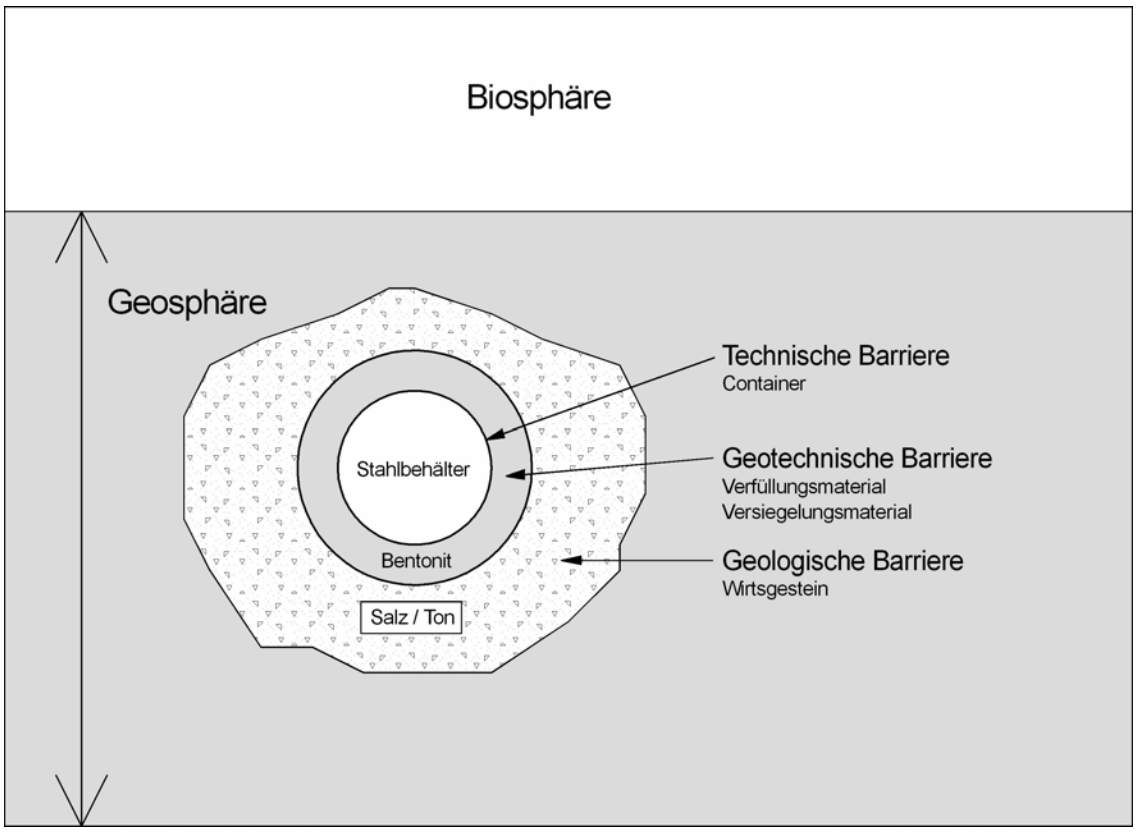


Abb.3. 1: Schematische Darstellung eines Endlagers nach einem Multibarrieren-Konzept.

3.11 Bentonite und Montmorillonite: Aufbau

Der Name Bentonit wurde 1898 von Knight für ein eigenartiges, lehmähnliches, seifenartiges Material, das als kreidezeitliche Formation in Fort Benton (Wyoming, USA) entdeckt wurde, vorgeschlagen. Hewitt (1917) und Wherry (1917) stellten zunächst fest, dass dieser Ton ein Umwandlungsprodukt vulkanischer Asche ist. Im Jahr 1926 definierten Ross und Shannon Bentonit als ein Tongestein, das aus dem Hauptbestandteil Montmorillonit oder Beidellit besteht. Der Begriff Bentonit hat sich mittlerweile für jeden Ton, der überwiegend aus Tonmineralen der Smectit-Gruppe zusammensetzt, etabliert (Wright, 1968). Der hier in vorliegender Arbeit verwendeter Bentonit hat Montmorillonit als Hauptbestandteil (Tabelle 3. 2).

Tabelle 3. 2: Mineralogische Zusammensetzung sowie chemische und physikalische Eigenschaften des Bentonits (MX -80) mit Der chemischen Formel $Na_{0,30}\left(Al_{1,55}Fe^{3+}_{0,20}Fe^{2+}_{0,01}Mg_{0,24}\right)\left(Si_{3,96}Al_{0,04}\right)O_{10}(OH)_2$ nach Müller-Vonmoos und Kahr (1983).

Montmorillonit, %	75
Quarz, %	15,2
Feldspat, %	5-8
Glimmer, %	<1
Karbonat, %	1,4
Sonstige Minerale (z. B. Pyrit), %	2
Organischer Kohlenstoff	0,4
Dichte, g cm^{-3}	2,76
Kationenaustauschkapazität, mol_c /Kg	0,76

Der Begriff Montmorillonit wurde 1847 von Damour und Salvatat für ein Mineral, der in Montmorillon (Frankreich) gefunden wurde, vorgeschlagen. Die innerkristalline Quellung des Montmorillonits wurde 1933 (Hofmann und Mitarbeiter) bei einer Strukturuntersuchung festgestellt. Zunächst wurde vorgeschlagen, alle Mineralen mit ähnlicher Strukturt in eine Gruppe mit dem Namen Montmoringruppe zusammenzufassen. Dieser Vorschlag setzte sich nicht durch. Heutzutage wird „Smektit“ als Gruppenname für

Dreischichtsilikate benutzt, wobei Montmorillonit als ein Mitglied dieser Smektit-Gruppe betrachtet wird.

Tonminerale mit einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht nennt man Zweischichtsilikate oder 1:1-Schichtsilicate (z. B. Kaolinit). Wird eine weitere Tetraederschicht an die Oktaederschicht kondensiert, wird von Dreischichtsilikate oder 2:1-Schichtsilikaten gesprochen (z. B. Montmorillonit, Glimmer).

Montmorillonit ist der am häufigsten vorkommende Smektit und wird zusammen mit anderen Tonmineralen in Vulkangebieten als Produkt hydrothermaler Gesteinszersetzung gefunden. Er kann auch als vorwiegende Neubildung bei der Verwitterung vulkanischer Tuffe und Aschen entstehen. Bausteine des Montmorillonits sind [SiO_4]-Tetraeder und [M(O, OH)]-Oktaeder. In jedem Tetraeder ist ein Si-Atom mit vier O-Atomen umgeben. Die Oktaeder bestehen aus einem zentralen Al^{3+}-, Fe^{3+}-, Fe^{2+}- bzw. Mg^{2+}-Ion und sechs O^{2-}-Ionen. Alle Sauerstoff-Ionen der Oktaederschicht, die nicht gleichzeitig zu einem [SiO_4]-Tetraeder gehören, binden ein Proton und liegen als Hydroxidionen OH^- in der Struktur vor. Die Tetraeder sind über gemeinsame O^{2-}-Ionen zu Schichten verknüpft, sodass die freien Spitzen der Tetraeder in eine Richtung weisen (Abb. 3.2). In der Ebene gestalten die Tetraeder ein Netzwerk von Sechsringen. Diese Tetraederschicht ist an die Oktaederschicht kondensiert. Die Oktaeder sind über ihre Kanten verknüpft und liegen mit zwei ihrer Dreiecksflächen parallel zur Ebene der Tetraedersechsringe (Abb. 3.2). Ein O^{2-}-Ion eines Tetraeders gehört somit gleichzeitig einem Sauerstoffoktaeder an. Bei den Dreischichtsilikaten ist an die Oktaederschicht eine weitere Tetraederschicht koordiniet, deren Spitzen den Spitzen der anderen Tetraederschicht entgegengerichtet sind.

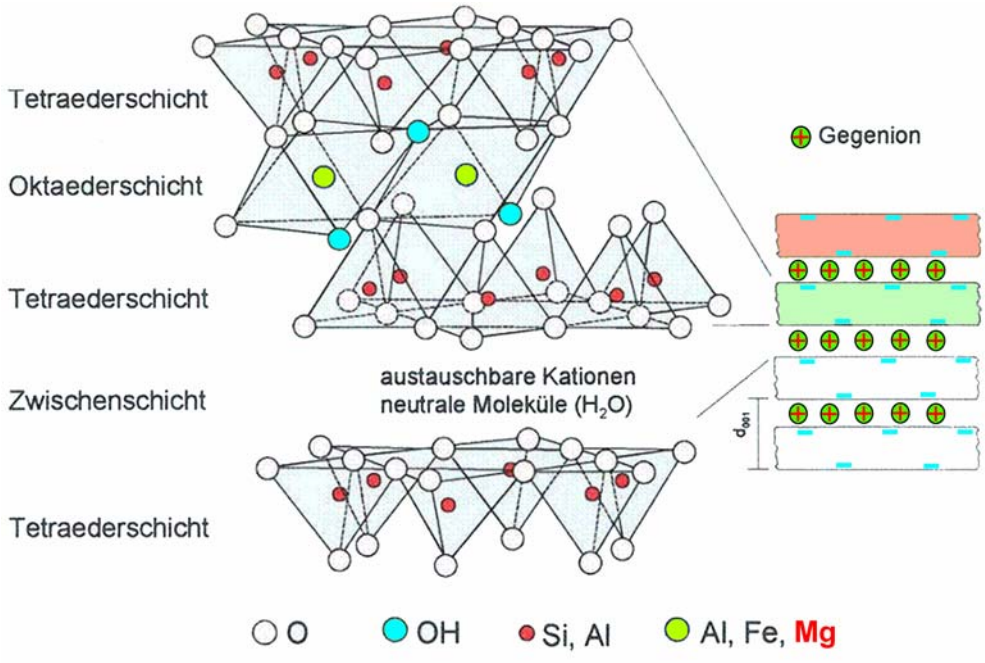


Abb.3. 2: Räumliche Darstellung eines Dreischichtsilikats.

Montmorillonite zeichnen sich im Gegensatz zu den anderen Silikatmineralen durch ihre für die Endlagerung radioaktiver Abfälle günstige mineralogische, chemische und physikalische Eigenschaften aus.

3.11.1 Ionenaustausch

Montmorillonit weist negativ geladene Schichten auf, da die dreiwertigen Metallionen (Al^{3+}) seiner Oktaederschicht durch zweiwertige (z. b. Mg^{2+}) ersetzt werden. Weiterhin können Ladungen durch Substitution von Si^{4+}-Ionen durch Al^{3+}-Ionen in seiner Tetraederschicht entstehen. Zum elektrostatischen Ausgleich der negativen Schichtladung werden zwischen den Schichten positive Gegenionen (K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}) gebunden. Diese in den Zwischenschichtraum eingelagerten Kationen bestimmen die Austauschkapazität des Montmorillonits (Abb. 3.2). In den Glimmern sind die Kalium-Ionen zwischen den Silikatschichten so fest gebunden, dass ihr Austausch sehr schwierig ist. Unter den milden Reaktionsbedingungen, bei denen Smektite bzw. Montmorillonite einen quantitativen Austausch aufweisen, tauschen Glimmer nur Kationen der äußeren Oberflächen aus. Daher ist das Kationenaustauschvermögen bei Smektiten insbesondere im Fall von Montmorilloniten relativ hoch.

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) wurde nach Bache (1976) als Maß für die Fähigkeit eines Bodens bzw. Tonminerals Kationen, die wiederum durch eine im Überschuss zugesetzte Salzlösung ausgetauscht werden können, zu sorbieren. Die KAK wird in Moläquivalent pro kg angegeben ($mol_c\ kg^{-1}$).

An den Rändern der Montmorillonitkristalle können je nach pH-Wert weitere austauschbare Kationen oder Anionen gebunden sein. Im sauren Bereich entstehen positive Randladungen, die durch Anionensorption ausgeglichen werden. Bei einem pH-Wert von 5─6 dürfte die Anzahl der positiven und negativen Randladungen von Smektiten etwa gleich sein, sodass die Ränder neutral wirken [Lagaly und Köster, 1993]. Mit steigendem pH-Wert dissozieren mehr Silanolgruppen und, im stärkeren alkalischen Bereich, Aluminolgruppen. Dadurch nimmt die Anzahl der negativen Randladungen, die durch Bindung von Kationen kompensiert werden kann, zu. Bei Smektiten entspricht der Anteil der Randkationen bei einem pH-Wert von 7 etwa 20 % der Gesamtaustauschkapazität [Lagaly und Köster, 1993].

3.11.2 Das Quellverhalten der Dreischichtsilikate

Aufgrund ihrer geringeren Ladung (0,2-0,6 pro Formeleinheit) weisen Smektite hohe Quelleigenschaften auf. Beim Quellen vergrößert sich das Volumen von Semctiten. Das Quellverhalten der Smektite kann entweder durch intrakristalline Quellung oder interkristalline bzw. osmotische Quellung entstehen.

3.11.3 Intrakristalline Quellung

Die 2:1-Tonminerale können im aquatischen Milieu oder an der feuchten Luft Wassermoleküle in den Schichtzwischenräumen aufnehmen. Je mehr Wassermoleküle im Schichtzwischenraum aufgenommen werden, desto mehr Wasserlagen (ein bis vier) bilden sich zwischen den Mineralschichten (Abb. 3.3). Im dehydratisierten Zustand beträgt der Schichtabstand 10-10,5 Å. Im Wasser oder elektrolytarmen Systemen können mehr als vier Wasserschichten gebildet werden, so dass der Schichtabstand auf mehr als 20 Å vergrößern kann. Bei vier Wasserschichten kann Montmorillonit seine quasikristalline Ordnung beibehalten. Bei Schichtabständen größer als 20 Å geht die quasikristalline Ordnung der Mineralschichten verloren. Die Schichtabstände betragen für die erste, zweite, und vierte Hydratationsstufe jeweils 11,8─12,4 Å, 14,5─15,5 Å und 19─20 Å. Bei Natrium-Smektiten lassen sich Hydrate mit vier und zwei Wasserschichten bei höheren NaCl-Konzentrationen entwickeln. Auch in gesättigter NaCl-Lösung bleiben bimolekulare Wasserschichten in Schichtzwischenraum erhalten. Bei den Kalzium-Smektiten bleiben vier Wasserschichten bis zu hohen Kalziumchloridkonzentrationen stabil [Jasmund und Lagaly, 1993]. Tonhaltige Verschlussmaterialien haben deshalb den Vorteil, bei Wasserzutritt zu quellen und somit die Zugangsstrecken zum Behälter gegenüber Grundwässer bzw. Lösungen völlig abzudichten.

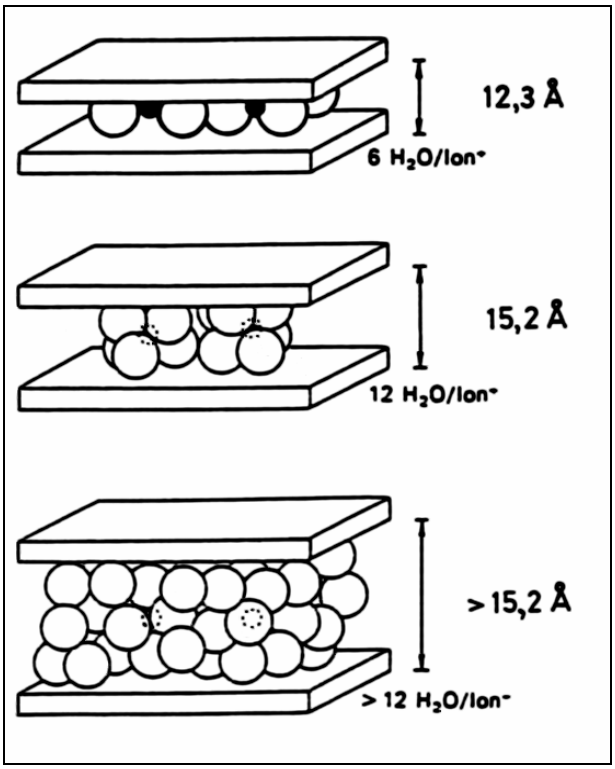


Abb. 3.3: Hydratationsstufen der Dreischichtsilikate [Jasmund und Lagaly, 1993].

3.11.4 Osmotische Quellung (interkristalline Quellung)

Bei Na- bzw. Li-Dreischichtsilikate mit einer Schichtladung < 0,55 je Formeleinheit ((Si, $Al)_4O_{10}$) können sich ihre Schichtabstände in Wasser oder verdünnter Elektrolytlösung so stark vergrößern, dass die einzelnen Silikatschichten sich voneinander trennen. Es entsteht eine kolloidale Suspension aus isolierten Silikatschichten oder dünnen Paketen aus wenigen Schichten, die von den kompensierenden Kationen als diffuse Ionenschicht umgeben werden. Aufgrund der gleichen Ladung dieser Ionenschicht stoßen sich die Partikel gegenseitig ab und es wird eine kolloidale Dispersion gebildet.

Mit Kaliumionen können solche Phänomene nur bei niedriger geladenen Smektiten (Ladung < 0,4) auftreten. Bei Smektiten mit zweiwertigen Zwischenschichtkationen werden keine Strukturen mit diffusen Ionenschichten gebildet.

3.11.5 Koagulationsverhalten von Smektit

Bei Erhöhung des Salzgehaltes und daraus resultierender zunehmender Kompression der diffusen Ionenschichten wird die Annäherung der Silikatschichten bis auf einen Abstand von etwa 10 Å ermöglicht (Lagaly et al., 1993). Die Konzentration von Gegenionen, die um die negativ geladenen Teilchen diffus verteilt sind, steht in einem exponentiellen Zusammenhang mit der Dicke der Ionenschicht (Abb. 3.4). Bei entspre-

chend hoher Lösungskonzentration, nähren sich die Teilchen so gegenseitig an, dass die schwachen Van-der-Waals-Kräfte die elektrostatische Abstoßung überwiegen und die Teilchen koagulieren. Die dazu notwendige Salzkonzentration wird als „kritische Koagulationskonzentration“ genannt [Lagaly und Köster, 1993].

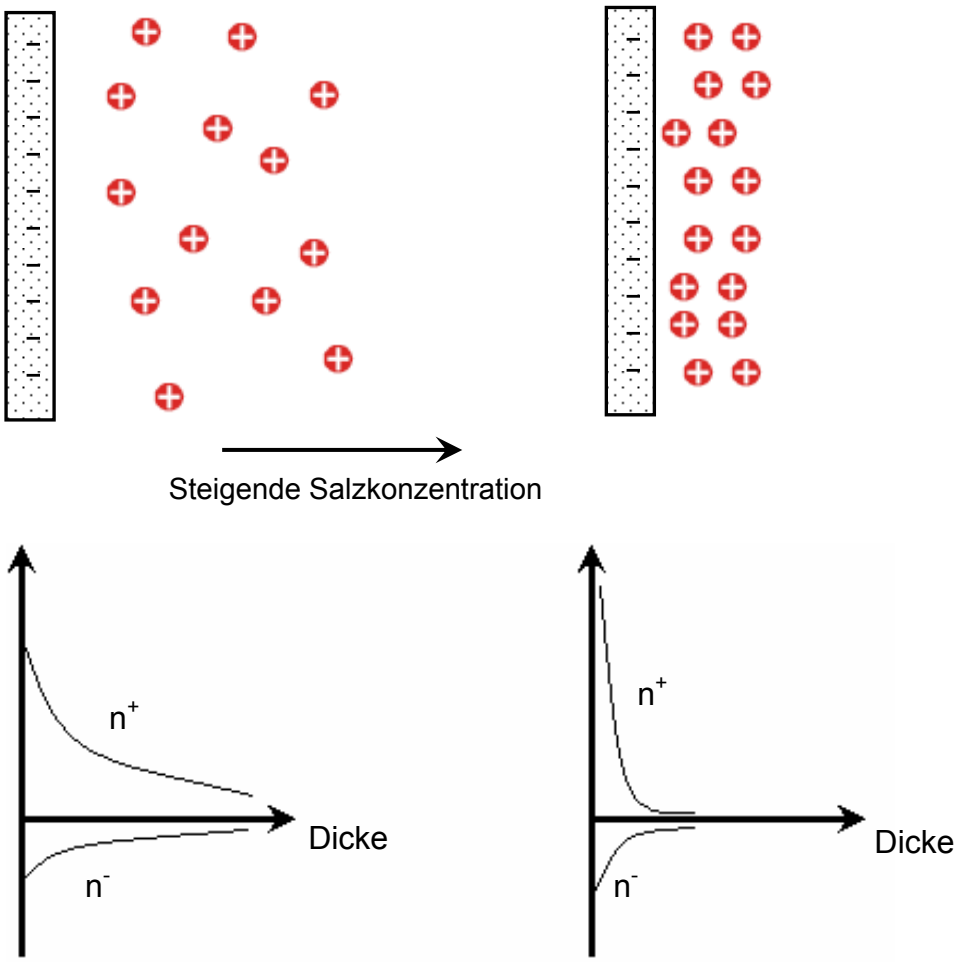


Abb.3. 4: Verteilung der Gegenionen (n+) und der Co-Ionen (Anionen) (n^-) in der Nähe einer Grenzfläche: Bei einer hohen Salzkonzentration wird die diffuse Ionenschicht dünner [Lagaly et al., 1993].

3.11.6 Plastizität

Eine der wichtigsten Eigenschaften eines Tons ist seine Plastizität. Diese soll bei der Endlagerung eine Versieglung- sowie Heilungswirkung, z. B. im Fall eines Grundwasserzutritts, erzeugen. Im feuchten bzw. wässrigen Milieu können die Montmorillonit-Plättchen gegeneinander verschoben werden, jedoch bleiben sie aneinander über die Zwischenschichtkationen gebunden. Im Trockenen bleiben die Hohlräume im Ton weitgehend bestehen und das Gerüst hält seine Festigkeit. Wenn ein natrium-haltiger

Ton trocknet, legen sich die Plättchen direkt aufeinander und es entsteht eine sehr dichte Masse mit hoher Festigkeit [Lagaly et al., 1993].

4 Analytische Methoden

4.1 Induktiv-Gekoppeltes-Plasma-Atomemissionsspektrometer ICP-AES

Das ICP-AES ist heutzutage das am häufigsten genutzte Instrument zur Multielementanalyse. Dabei gelangt die gelöste Probe mittels Zerstäuber als Aerosol in einen Plasmabrenner. Der Brenner besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren, die in einer Spule eines Hochfrequenzgenerators aufgestellt sind und von Argon durchströmt werden. Durch einen Teslafunken wird das Plasma gezündet, wobei das Argon teilweise ionisiert wird und freie Ladungsträger entstehen. Dadurch wird ein Hochfrequenz-Strom induziert, was eine lawinenartige Ionisierung des Gases zur Folge hat. Durch den hohen Widerstand des Gases entstehen Temperaturen von 6000 bis 10 000 K. Das Aerosol wird in der Mitte des Plasmas eingeführt, wobei durch die hohen Temperaturen eine Desolvatisierung stattfindet. Die Moleküle der Probe dissoziieren und die entstehenden Atome werden währenddessen thermisch angeregt. Bei den hohen Plasmatemperaturen werden die meisten Atome einfach ionisiert und die Ionen elektrisch angeregt. Beim Zurückfallen vom angeregten in den Grundzustand geben die Atome Energie in Form von Licht ab, welches vom Spektrometer detektiert wird. Vorteile dieser Methode sind der große lineare Kalibrationsbereich, der über fünf bis sechs Größenordnungen reicht, relativ niedrige Nachweisgrenzen und die geringen chemischen Matrixeffekte [Sapkota, 2005].

4.2 Induktiv-Gekoppeltes-Plasma-Massenspektrometer ICP-MS

Im Jahr 1980 gelang es Houk und seinen Mitarbeitern erstmals ein induktiv gekoppeltes Plasma mit einem Quadrupolmassenspektrometer zu kombinieren [Yergey, 1980]. Dabei diente das Plasma als Ionenquelle, dem die flüssige Probe über eine peristaltische Pumpe zugeführt wird. Bei Plasmatemperaturen von 6000-8000 K entstehen überwiegend einfach positiv geladene Teilchen, die durch eine kegelförmige Lochblende aus dem Plasma in einen Interfacebereich mit einem Umgebungsdruck von wenigen Millibar überführt werden. Durch eine zweite Lochblende gelangen die Ionen dann in den Hochvakuumbereich des Massenspektrometers und werden mit Hilfe des Quadrupols nach ihren Masse-Ladungs (m/z)-Verhältnissen getrennt und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) detektiert. Vorteile dieser Methode sind die geringen Nachweisgrenzen für Uran (bis zu einigen ng kg^{-1}, [El Himri und Pastor, 2000]) und die schnelle und simultane Bestimmung vieler Elemente.

Die Kalibrierung der ICP-MS-Analysen erfolgte durch fünffache Messungen einer Reihe von zehn Standardproben. Zur ICP-MS-Bestimmung von Uran (U) und Titan (Ti) in

den Auslaugungslösungen wurden diese Proben im Verhältnis 1:2500 auf 50 ml mit einer 2 % suprapur Salpetersäure (HNO_3) verdünnt. Vor der Messung wurden zu je Probe 60 µL Wismut-Lösung (Bi in 5 % Salpetersäure) als internem Standard zugegeben [Truscott, 1999; Shinotsuka und Ebihara, 1997]. Mit der ICP-MS-Methode konnten Nachweisgrenzen bis 0,01 und 0,13 µg L^{-1} für jeweils Uran und Titan erreicht werden. Diese Nachweisgrenzen wurden gemäß DIN 32645 berechnet.

4.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, eng. **X**-**r**ay **f**luorescence XRF) beruht auf der Bestrahlung einer Probe mit elektromagnetischer Strahlung, die von einer Röntgenröhre oder radioaktiver Substanz stammt. Unter diesen Umständen werden die Atome bzw. Ionen (bei Lösungen) einer Probe zu einer charakteristischen Röntgenstrahlung angeregt, die unter einem bestimmten Winkel (bei maximaler Unterdrückung der rückgestreuten Primärstrahlung) von einem Detektorsystem auf ihre Intensität und spektrale Verteilung hin untersucht wird. Als Detektoren können wellenlängen- oder energiedispersive Spektrometer verwendet werden [Hahn–Weinheimer et al., 1995]. In vorliegender Arbeit wurde ein energiedispersives Spektrometer verwendet.

Röntgenfluoreszenz-Analyse ist ein Standard-Analyseverfahren und wird in zahlreichen Bereichen, in Forschung, Industrie und Qualitätskontrolle angewendet. Die RFA-Methode zeichnet sich durch die Möglichkeit einer schnellen, genauen und zerstörungsfreien Durchführung von qualitativen und quantitativen Bestimmungen chemischer Elemente mit Ordnungszahlen größer als die des Sauerstoffes (> 8) [Beckhoff et al., 2006]. Die zur Erzeugung eines Mikrostrahls eingesetzten Kapillaren, die zwischen Röntgenröhre und Probe integriert werden, erlauben die Fokussierung der Röntgenstrahlung auf kleinere Spotgröße (einige 10 µm, hier: 50 µm) und ermöglichen daher eine bessere laterale Auflösung, die z. B. für die Untersuchung der Oberflächenverteilung chemischer Elemente von Vorteil ist [Dargel et al., 2007]. Eine schematische Darstellung einer Röntgenfluoreszenzapparatur mit Kapillarsystem ist in Abb. 4.1 aufgeführt.

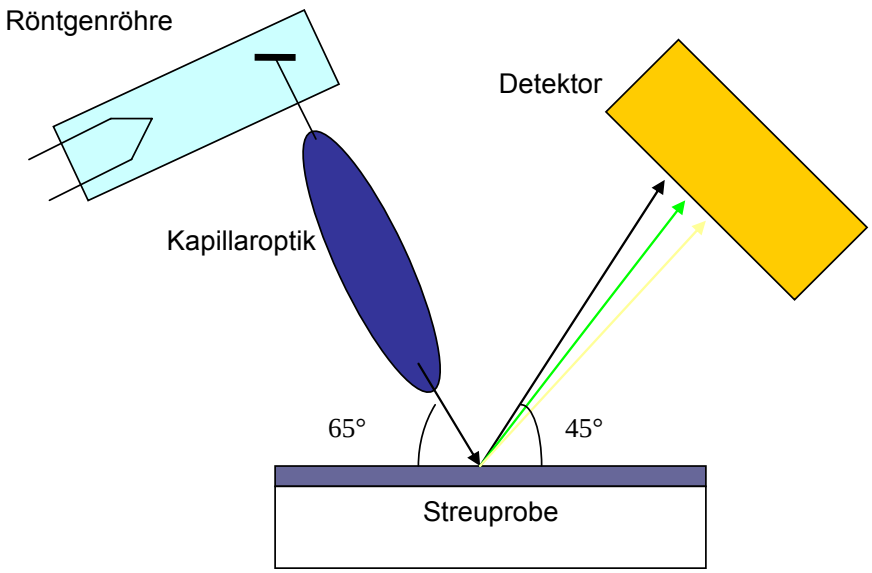


Abb.4. 1: Schematischer Aufbau der Mikro-Röntgenfluoreszenzapparatur

4.3.1 Energiedispersive Spektrometer

Im Gegensatz zu wellenlängendispersiven Spektrometer arbeitet das energiedispersive Verfahren ohne Analysatorkristall. Dabei wird die Röntgenstrahlung nicht nach Wellenlängen zerlegt, sondern das gesamte Röntgenspektrum wird simultan erfasst. Die energiedespersive Röntgenfluoreszenzanalyse zeichnet sich durch den großen Anwendungsbereich und den relativ günstigen Anschaffungspreis. Mit der energiedispersiven Methode lassen sich auch rauhe Oberflächen, größere Flächen oder partikuläres Material ohne Intensitäts- und Auflösungsverringerung analysieren.

Die durch Röntgenstrahlung angeregte Fluoreszenzstrahlung erreicht den Si(Li)-Detektor durch ein Kollimator bzw. ein dünnes Fenster (hier Berylliumfenster). Das moderne energiedispersive Röntgenanalysesystem detektiert fast ausschließlich mit einem mit dem flüssigem Stickstoff gekühlten Silizium-Halbleiterdetektor, der Röntgenquanten im Energiebereich von etwa 1 – 50 eV registrieren kann. Durch Wechselwirkung der Strahlung mit Halbleitermaterial werden Ionisierungen hervorgerufen. Für jeden Ionisierungsprozess, d. h. für die Bildung eines Elektron-Loch-Paares, werden in Silizium 3,8 eV Energie benötigt. Der große Vorteil dieses Materials ist die relativ geringe Bildungsenergie für Elektronen-Loch-Paare und das damit geringe Eigenrauschen des Detektors. Die erzeugten Elektronen werden von einem am Detektor angelegten Hochspannungsfeld abgezogen und zu einem Verstärker geleitet. Der resultierende Spannungsimpuls ist proportional der Anzahl der Elektronen pro Ionisierungsvorgang und damit der Energie des aufgefangenen Röntgenquants [Hahn–Weinheimer et al., 1995].

4.3.2 Quantitative Analyse mittels energiedispersives Spektrometers

Die Röntgenfluoreszenzgeräte können heutzutage quantitative Analysen von Materialien komplexer Zusammenstetzungen mit einer Genauigkeit ausführen, die derjenigen klassischer nasschemischer oder anderer instrumenteller Methoden gleicht oder sogar diese übertrifft. Um so eine Genauigkeit zu erreichen, müssen jedoch Kalibrierungen mit Standardproben, die in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren physikalischen Eigenschaften den zu untersuchenden Materialien entsprechen, durchgeführt werden. Eine Standardfreie Quantifizierung ist mit Hilfe mathematischer Korrekturen möglich. Wenn ein Röntgenstrahl sich durch ein Probenmaterial verbreitet, unterliegt seine Intensität Matrixeffekten: die emittierte Röntgenstrahlung wird entlang ihrer Bahn absorbiert bzw. abgeschwächt. Weitere Effekte wie sekundäre Absorption und sekundäre Verstärkung werden oft vernachlässigt. Die Abschwächung des jeweiligen Strahls ist von Massenschwächungskoeffizienten (μ/ρ) der Matrix abhängig, der seinerseits die Summe aller Massenschwächungsanteile der in der Matrix existierenden Elemente darstellt. D.h. die Gesamtintensität einer Linie, die vom Detektor während des Röntgenfluoreszenzprozesses aufgefangen wird, ist nicht nur von der entsprechenden Elementkonzentration, sondern auch von Konzentrationen anderer Elemente und der Massenschwächungskoeffizienten abhängig [Beckhoff et al., 2006].

Unter der Voraussetzung, dass die Standardproben und die zu untersuchenden Proben dieselbe Matrix aufweisen, sollte die Intensität I_y der charakteristischen Strahlung eines in der Probe vorhandenen Elementes y mit seiner steigender Konzentration c_y linear zunehmen. Für ein Standard (st) ergibt sich folgende Beziehung (E = einfallender Elektronenstrom) [Schmidt, 1994]:

$$c_y = c_{st} \times \left(\frac{I_y}{I_{y,st}} \right) \times \left(\frac{E}{E_{st}} \right)$$

In diesem Fall würden die sogenannten ZAF-Methoden, die zur Berücksichtigung der Unterschiede zwischen Probe und Standards dienen, nicht notwendig sein. Diese Unterschiede sind durch Unterschiede im Atomgewicht jedes in der Probe vorhanden Elements (Z: Ordnungszahlkorrektur), Schwächung von Röntgenquanten durch Absorption im Probenmaterial (A: Absorptionskorrektur) und Auftreten von sekundären Röntgenfluoreszenzstrahlung (F: Fluoreszenzkorrektur), zu erklären.

4.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Als Grundlage der allgemeinen Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe in einem Raster durch einen fein gebündelten Elektronenstrahl Punkt für Punkt gescannt. Es werden an jedem Punkt auf der Oberfläche verschiedene Signale erzeugt. Die von dem bestrahlten Punkt gestreuten Elektronen und Sekundärelektronen werden von einem Detektor gesammelt, das entstehende Signal wird verstärkt und eine Abbildung, die dem gesamten abgerasterten Bereich in der Probenoberfläche entspricht, auf dem Bildschirm hergestellt [Amelinckx, 1997].

Der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (Abbildung 4.2) zeigt die wichtigen Bausteine eines Rasterelektronenmikroskops: Elektronenkanone, die magnetischen Linsen (Kondensorlinsen und Objektivlinse), Ablenkspulen und ein Detektor. Bei der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probenmaterie entsteht eine Reihe verschiedener Signale. Die wichtigsten Signale sind: Sekundärelektronen (SE) aus der obersten Objektschicht, Rückstreuelektronen (backscattered electrons, BSE) aus größerer Tiefe, und Röntgenstrahlen als charakteristische Strahlung. Die letzte wird zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse benutzt (energy dispersive X-ray analysis, EDX).

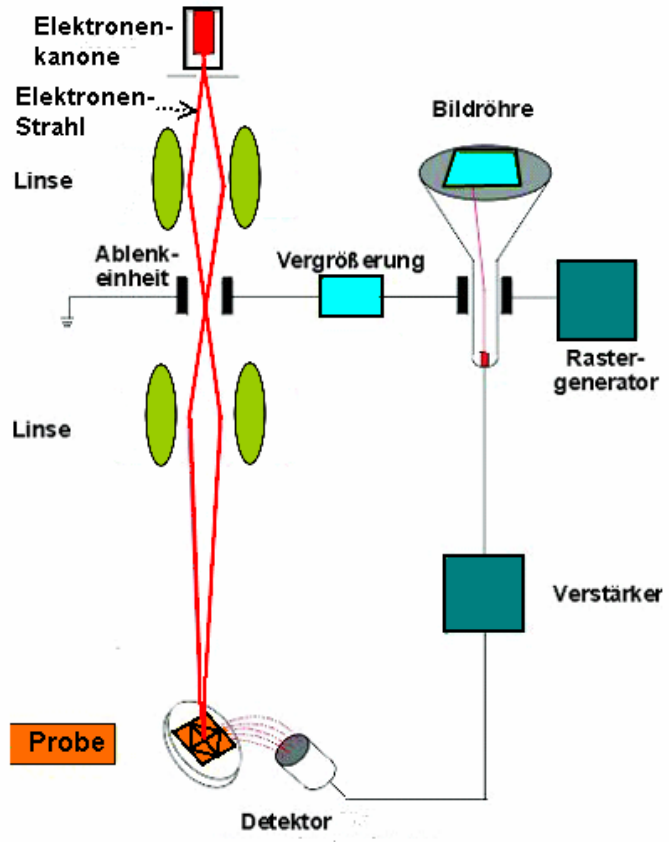


Abb.4. 2: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

Von Interesse hier sind Rückstreuelektronen. Diese Elektronen haben eine Energie größer als 50 eV. Sie entstehen durch elastische Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe. Die Austrittstiefe liegt in der Größenordnung von mehreren µm der Probe. Sie bilden im so genannten Rückstreuelektronenbild Bereiche unterschiedlicher Orientierung oder unterschiedlicher Ordnungszahl, den so genannten Elementkontrast der Probe (Topographie und Materialkonstrast), ab. So können z. B. Uran-Minerale mit ihrer höheren Ordnungszahl als helle Bereiche in einer REM-Abbildung sehr schnell geortet werden.

Als Detektoren dienen Szintillator- oder Festkörperdetektoren. Diese können die Zahl der Sekundärelektronen an jedem Punktbereich der Probenoberfläche erfassen. In der konventionellen Rasterelektronenmikroskopie wird der Everhart-Thornley-Detektor, ein Szintillator-Photomultiplier-Detektor, für das Erfassen der SE verwendet. Für die entstehenden Signale stehen im Allgemeinen folgende Detektoren zur Verfügung: Sekundärelektronendetektor, Rückstreuelektronendetektor, EDX-Detektor (Si-Kristall, Li gedriftet und auf -196 °C gekühlt).

4.4.1 Atmosphärische Rasterelektronenmikroskopie (AREM)

In der AREM sind Wechselwirkungen von Elektronen mit einer Gasatmosphäre (hier Wasserdampf) und die anschließende Bildung von positiven Ionen als Nebenprodukten besonders nützlich, so dass nicht-leitende Proben ohne Auftragung einer leitfähigen Schicht direkt abgebildet werden können. Eine Besonderheit der AREM gegenüber dem konventionellen Hochvakuum-SEM ist, dass der Elektronenstrahl durch mehrere Kammern geführt wird, in denen unterschiedliche Partialdrücke herrschen, und auf einen temperierbaren Probentisch trifft. Die Druckbereiche sind durch entsprechende elektronenstrahldurchlässige Blenden voneinander getrennt und werden durch mehrere Vakuumpumpen separat evakuiert [Stokes, 2008].

Der Detektor benutzt die Gasfüllung der Probenkammer als Verstärkungsmedium. Deshalb ist das Erfassen der SE beim Betrieb der AREM in Feinvakuumbereich (Drücke > 10^{-5} mbar) möglich. Es wird der so genannte Environmental Secondary Electron Detector (ESD) verwendet, welcher sich ringförmig um die Austrittsstelle des Primärelektronenstrahls befindet. Durch die Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche entstehen SE, die in Richtung des Detektors beschleunigt werden (bei Spannungen von etwa 1 kV). Auf ihrem Weg erzeugen die SE durch die Kollision mit Gasmolekülen lawinenartig neue Elektronen (environmental secondary electrons, ESE). Anschließend resultiert ein Verstärkungseffekt, der für die Bildsignalverstärkung

genutzt wird. Ein AREM-Instrement hat in der Regel die in der Abb. 4.3 gezeigten Komponenten.

Für AREM-Untersuchungen stand ein FEI Quanta 600 FEG AREM in Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) zur Verfügung. Dieses AREM arbeitet in drei Druckbereichen: Hochvakuum (ca. 1 x 10^{-6} mbar), Niedrigvakuum (ca. 0.1 bis 1 mbar) und geringes Vakuum (ca. 1 bis 20 mbar). Das Gerät verfügt über eine Feldemissions-Kathode, die zur höchsten Auflösung bei geringer Probenerwärmung und hoher Strahlleistung dient, was insbesondere für die chemische Analyse mit der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) gut ist.

Der Rückstreumodus bei der AREM-Analyse diente vor Allem dem Unterscheiden der Uran-Teilchen von den anderen Probenbestandteilen wie Silikaten und Kalzit. Dabei waren Vergrößerungen bis zum 250 000-fachen möglich. Die elementare Zusammensetzung eines zu untersuchenden Teilchens wurde durch die Messung der emittierten elementcharakteristischen Röntgenstrahlung mittels eines energiedispersiven Röntgendetektors ermittelt. Bei den EDX-Messungen erfolgte die Identifizierung der Uran-Partikeln über das Vorkommen von Uran auf Röntgen-Linien M_α bei 3,17 keV, M_β bei 3,34 keV und in einigen Fällen auch die L_α-Linie bei 13,6 keV.

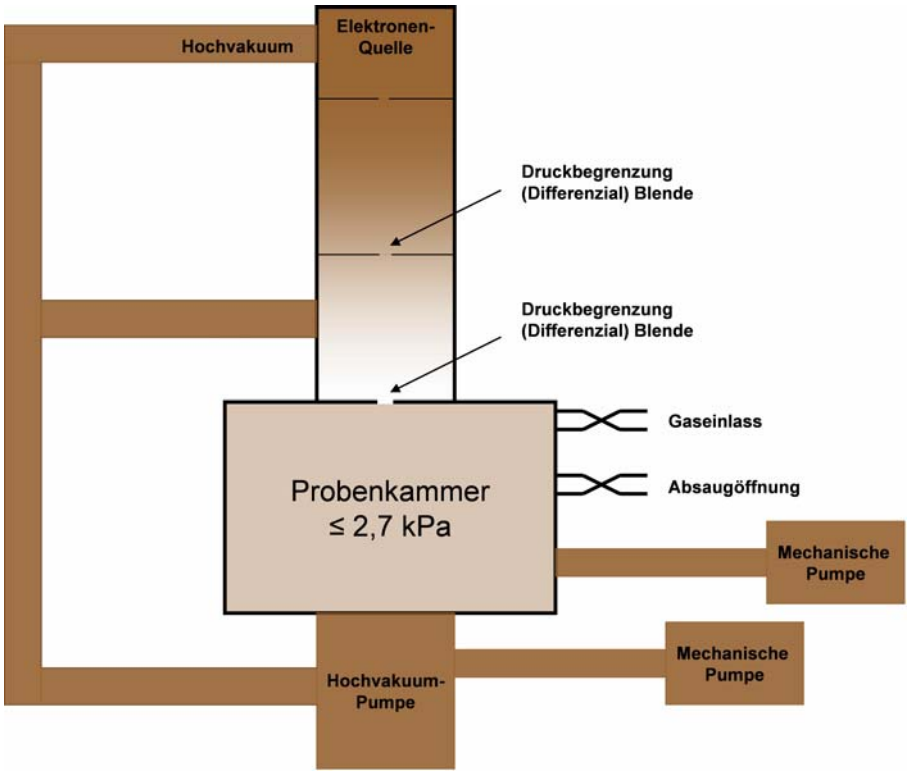


Abb.4. 3: Schematische Darstellung der Anordnung der Kammern mit unterschiedlichen Druck-Bereichen sowie entsprechende Blende eines typischen AREM Instruments.

Das Programm NIH ImageJ von Wayne Rasband (version ImageJ 1.33u) wurde zur Auswertung der AREM-Bilder (Abschätzen der Äquvalentdurchmesser und Partikeloberfläche) sowie für Bildbearbeitung verwendet.

4.5 Speziationsberechnung mittels Visual MINTEQ

In dieser Arbeit erfolgte die Bestimmung der Uran-Speziation in ausgewählten Probenlösungen mit Hilfe des Speziationsprogramms Visual MINTEQ. Die thermodynamischen Daten von gelösten Uran-Spezies wurden der Datenbank von MINTEQA2 Version 4.0 entnommen. Die verwendeten Stabilitätskonstanten sind in der Tabelle 4.1 angeführt. Dieses Programm wurde in 1999 von der USEPA (US Environmental Protection Agency) freigegeben. MINTEQA2 ist ein chemisches Gleichgewicht-Modell für die Berechnung der Metall-Speziation, Löslichkeit, Gleichgewichte usw. Für natürliche Gewässer ist es heute das am weitesten verbreitete Modellierungsprogramm, das auch für seine Stabilität bekannt ist [http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/-vminteq/].

Tabelle 4.1: Stabilitätskonstanten der U(VI)-Spezies und deren Referenzen

Uran-Spezies	Log(K)	Referenz
$(UO_2)_2CO_3(OH)^{3-}$	-0,861	Guillaumont et al., 2003
$(UO_2)_3(OH)^{5+}$	-15,55	Guillaumont et al., 2003
$Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)$	30,7	Dong and Brooks, 2006
$CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$	27,18	Dong and Brooks, 2006
$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	16,61	Guillaumont et al., 2003
$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	21,84	Guillaumont et al., 2003
$UO_2(OH)_{2(aq)}$	-12,15	Guillaumont et al., 2003
$UO_2(SO_4)_2^{2-}$	4,14	Guillaumont et al., 2003
$UO_2CO_{3(aq)}$	9,94	Smith et al., 2003
$UO_2Cl_{2(aq)}$	-1,1	Parkhust and Appelo, 1999
UO_2F^{+}	5,16	Guillaumont et al., 2003
$UO_2F_{2(aq)}$	8,83	Guillaumont et al., 2003
$UO_2H_2PO_4^{+}$	20,693	Guillaumont et al., 2003
$UO_2H_3PO_4^{2+}$	22,481	Smith et al., 2003
$UO_2HPO_{4(aq)}$	19,615	Allison et al., 1991
UO_2OH+	-5,25	Guillaumont et al., 2003
$UO_2PO_4^{-}$	13,23	Guillaumont et al., 2003
$UO_2SO_4(aq)$	3,15	Guillaumont et al., 2003

5 Die U(VI)-Sorption an Bentonit

5.1 Einführung

Im Fall eines Wasserzutritts in eine geologische Endlagerstätte für radioaktive Abfälle besteht die Gefahr von U(VI)-Freisetzung aus den Abfallgebinden. Die darauf folgende U(VI)-Migration hängt sehr stark vom vorliegenden chemischen Milieu ab, das die Speziation und somit die Sorption von U(VI) an der geotechnischen und der geologischen Barriere beeinflusst. Zur Aufklärung dieser Zusammenhänge wurde die Kinetik der U(VI)-Sorption am Na-Bentonit bzw. Ca-Bentonit in einem pH-Bereich untersucht, der für die Bentonitporenlösung charakteristisch ist. Hierbei soll die Wechselwirkung zwischen dem neutralen $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex und Bentonit, sowie zum Vergleich, zwischen dem negativgeladenen $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ und Bentonit, untersucht werden. Nur wenig ist über die Sorption bzw. Migration von neutralen Radionuklid-Spezies an Tonbarrieren bekannt, obwohl z. B. der neutrale $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex sich durch seine hohe Stabilität und Mobilität zeichnet. Des Weiteren ist auch von Interesse sicherzustellen, ob eine eventuelle U(VI)-Sorption an den Begleitmineralen des untersuchten Bentonits (Pyrit, Kalzit, Glimmer etc.) nachzuweisen ist.

5.2 Experimentelles

5.2.1 Synthese vom $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex

Die Synthese des $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplexes wurde nach Anpassung einer Vorschrift von Amayri (2002) durchgeführt (s. Text A1 im Anhang). Hierbei wurde die benötigten Komponenten, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck), Na_2CO_3 (Merck) und $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Fulka), in einer Verdünnung 2 zu 5 im Vergleich zu der Quellungsmethode und in einem Verhältnis 1:3:2 zusammengemischt. Na_2CO_3 (Merck) und $NaHCO_3$ (Merck) dienten zur pH-Einstellung sowie zur Pufferung. Die Synthese dieses Komplexes wird durch folgende Bilanz-Reaktion beschrieben:

$$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2+} + 2Ca^{2+} \rightarrow Ca_2UO_2(CO_3)_3^0$$

Zum Einsetzen in den Batchversuchen wurde die hergestellte Lösung weiter entweder mit einer 0,15 M Kalziumnitrat-Lösung (pH ≈ 7,5) oder 0,3 M Natriumnitrat-Lösung (pH ≈ 7,5) auf U(VI)-Konzentrationen von etwa 3,5 mM verdünnt. In diesen Lösungen wurde experimentell als auch mittels VMINTEQ keine Ausfällung irgendeiner Uran-Phase festgestellt.

5.2.2 Durchführung der Batchversuche

Der Wyoming Bentonit wurde von der Süd-Chemie AG (München) erworben und ohne weitere Behandlung in den Batchversuchen eingesetzt (S. Kap. 3.10). Jedoch wurde die Umwandlung des originalen Na-Bentonits in die Ca-Form durchgeführt, um die beiden Formen auch auf Ihr Verhalten und Eigenschaften gegenüber U(VI)-Sorption zu vergleichen. Analyse der austauschbaren Kationen wurde mit Hilfe von der Cu-Methode von der BGR (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover) ausgeführt. Die Cu-Methode basiert auf der Bestimmung der Konzentrationsabnahme aus einer Ausgangslösung (10 ml 0,01 M) durch die Adsorption von Cu-Triethylentetraaminkomplex (Cu-Trien) an eine definierte Menge Ton (Hier 0,08 g). Weil der Cu-Trien sichtbares Licht mit einem Maximum bei 578 nm absorbiert, lässt sich die Konzentration gemäß dem Lambert-Beer´schen Gesetz photometrisch bestimmen. Natrium (Na) trägt überwiegend mit 70 %, Kalzium (Ca) mit 27 % und Magnesium (Mg) nur noch mit 3 % zu der KAK des originalen Bentonits bei. Zur Überführung in die Ca-Form wurden 12 g Bentonit in einem Liter einer 1 M $CaCl_2$-Lösung suspendiert [Auboiroux et al., 1996]. Die Lösung wurde danach abzentrifugiert, dekantiert und durch frische Lösung ersetzt. Dieser Prozess wurde insgesamt dreimal wiederholt, um eine möglichst hohe Ca-Belegung zu erreichen. Bei dieser Behandlung wurde eine 97 %-Belegung mit Kalzium erreicht und nur 3 % der KAK sind mit Magnesium noch belegt. Dies belegte eine Analyse mit der Cu-Methode.

Zum Einsatz in Batchversuchen wurden zwei unterschiedliche Lösungen hergestellt. Die erste Lösung war aus ca. 3,3 mM U(VI) und 0,15 M $Ca_2(NO_3)_2$ zusammengesetzt, indem der $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex zu über 90 % U(VI)-Speziation dominierte (s. Kapitel 4.1.2.1 sowie Abb. 5.1). Die zweite Lösung bestand aus ca. 3,6 mM U(VI) und 0,3 M $NaNO_3$ (Fulka), wobei U(VI) zu über 90 % als $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$-Komplex vorliegt (Abb. 5.1). Alle Lösungen wurden mit Reinstwasser (Millipore Milli-Q; 18,2 MΩ cm) hergestellt und alle benutzten Reagenzien waren von analytischem Reinheitsgrad.

Bei den Batchversuchen wurden je 1,5 mg Ton in einer 50 ml-Duranflasche eingewogen und mit 30 ml Lösung versetzt. Der Tonsuspension entsprach ein Massen-Volumen-Verhältnis von 50 g L^{-1}. Die Versuche liefen unter atmosphärischen Bedingungen und bei Raumtemperatur 20-23 °C ab. Aus den unterschiedlichen zwei Bentoniten und zwei Lösungen resultierten vier voneinander unabhängige Systeme. Eine Schematische Darstellung der Versuche zeigt die Abbildung 5.2. Zur pH-Einstellung auf 7,5 in den Batch-Proben diente eine ~ 0,7 M Natriumhydrogenkarbonatlösung ($NaHCO_3$). Alle Batch-Proben wurden zu Beginn und danach einmal pro Tag ca. 30 s geschüttelt. Die Phasentrennung erfolgte zu gegebener Reaktionszeiten 1, 4, 9, 14,

und 21 Tage durch Zentrifugieren (4500 rpm, 30 min, 20°C, Zentrifuge Rotixa 120 R der Firma Hettich).

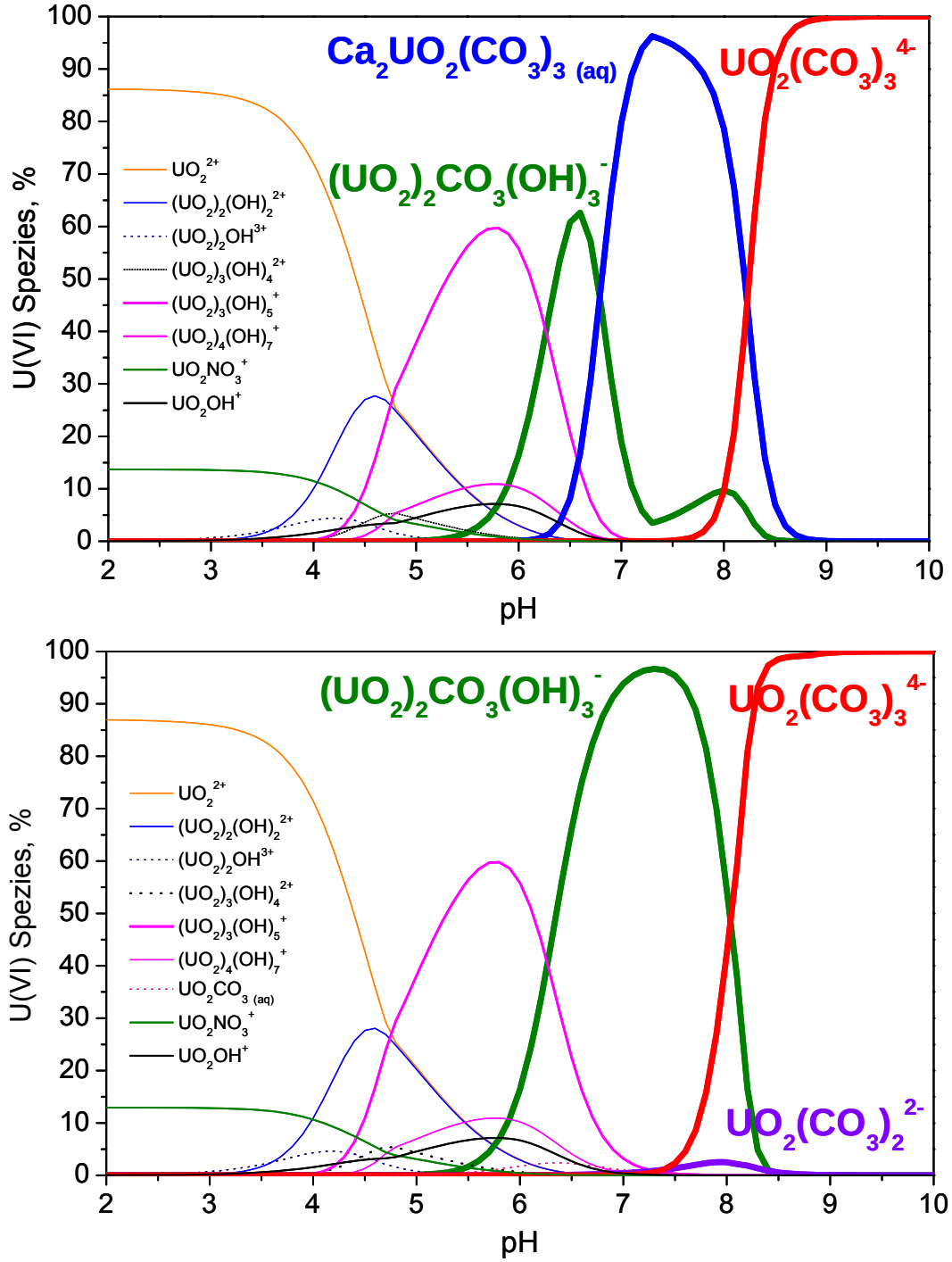


Abb.5. 1: Verteilung der U(VI)-Spezies in $Ca(NO_3)_2$-Lösung (oben) bzw. in $NaNO_3$-Lösung (unten) in Abhängigkeit von pH-Wert unter atmosphärischen Bedingungen ($pCO_2 = 10^{-3,45}$ atm, T = 20-23 °C). Die thermodynamischen Berechnungen wurden mit Visual MINTEQ unter Berücksichtigung der thermodynamischen Daten von Dong and Brooks (2006) für $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$ und $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ sowie von Guillaumont et al. (2003) für die anderen U(VI)-Spezies durchgeführt. Der Markierte pH-Bereich (Hellgrau) zeigt die Variation des pH-Wertes bei allen Proben für die entsprechende Lösung.

Die nasschemische Analyse fand nach sukzessiver Abtrennung der Überstandslösungen durch 200 nm Spritzenfilter (Minisart, Firma Sartorius Stedim Biotech) und durch 20 nm Spritzenfilter (Anotop Polypropylen, Firma Whatman) statt. Die beiden Filtrationsstufen kamen zum Einsatz, um eine eventuelle Kolloidbildung nachzuprüfen. Zur Vermeidung von Selbstabsorption durch die genannten Spritzenfilter wurden die ersten 3 Milliliter der Überstandslösung verworfen.

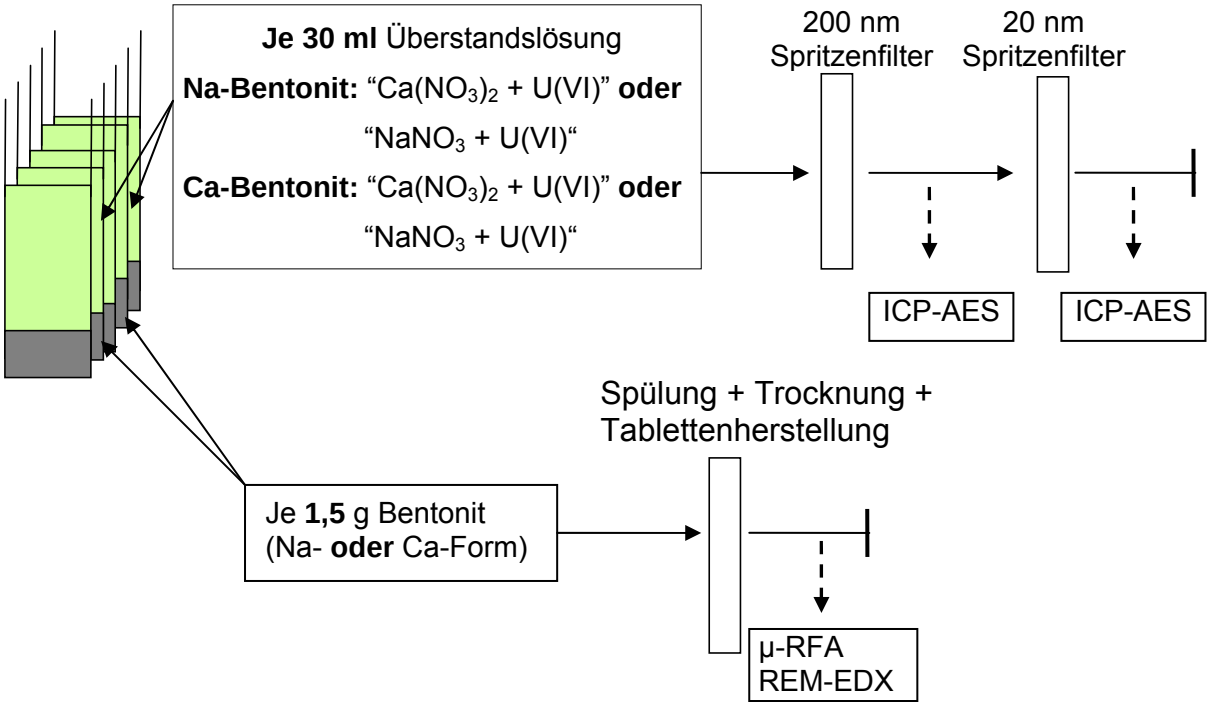


Abb.5. 2: Schematische Darstellung der Methodik der Batchversuche

5.2.3 ICP-AES-Messung

Die aus den Batch-Proben gewonnenen Filtrate (200 nm und 20 nm) wurden mit 2 %iger suprareiner Salpetersäure (HNO_3,) verdünnt und anschließend mittels eines ICP-AES-Gerätes (SPECTROFLAME MODULA, SPECTRO Analytical Instrument Gmbh & Co. KG, Germany) auf Ca, Na, Mg, Si, Al, Fe und U untersucht. Die Nachweisgrenze betrugen für Ca, Na, Mg, Si, Al, Fe und U jeweils 0,5, 0,8, 0,2, 0,8, 0,7, 0,5, und 0,1 µmol/L. Aluminium und Eisen lagen bei allen Proben unter ihren entsprechenden Nachweisgrenzen.

5.2.4 µRFA-Messung

Die Quantifizierung des sorbierten Urans erfolgte nicht nur in den Überstandslösungen sondern auch in den Tonfraktionen, die in den Batchversuchen eingesetzt wurden. Um eine zuverlässige Quantifizierung des Urans in den Tonfraktionen mittels µ-RFA zu ermöglichen, wurde zunächst eine Kalibration durchgeführt. Da keine internationalen

Standards des Urans mit identischer Ton-Matrix und Konzentrationsbereichen vorhanden waren, wurden Standards in Form von Pellets mit definierten U-Konzentrationen hergestellt. Dazu wurden definierte Mengen von U(VI) zu Bentonit-Reinstwasser-Suspensionen (mit einem Verhältnis von 2:2 g ml^{-1}) hinzugefügt und etwa. 30 Sekunden vorsichtig geschüttelt. Zuerst standen diese Standard-Suspensionen etwa einen Tag bei Raumtemperatur, um eine U(VI)-Sorption an Bentonit zu ermöglichen. Dann wurden die Suspensionen bei 40 °C etwa 14 Stunden getrocknet. Danach wurde jede getrocknete Standardprobe gemahlen und zum Schluss je 0,5 g davon zu entsprechendem Pellet gepresst.

Die in den Batchversuchen eingesetzten Tonproben bzw. Feststoffproben wurden gewonnen, indem die Ton-Suspensionen mittels Papierfilter (Schleicher & Schuell Nr. 595 ½) abgetrennt, dreimal mit MilliQ-Wasser gespült, an der Luft getrocknet und anschließend gemahlen wurden. Für jede Probe wurde jeweils 0,5 g Ton zu einem Pellet gepresst. Alle erzeugten Pellets besetzten eine zylinderförmige Geometrie mit einem Durchmesser von etwa 0,5 cm.

Die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalysen wurden mit dem Gerät „Edax μ-Probe“, das eine Rhodium-Anode besitzt und eine Spotgröße bis zu 50 μm ermöglicht, ausgeführt. Die Messungen erfolgten an fünf gleichmäßig verteilten Punkten auf der Oberfläche des Pellets. Die Messzeit betrug 100 s pro Messpunkt.

5.2.5 REM-EDX-Messung

Um die U(VI)-Sorption an Bentoniten aufzuklären, wurden die Bentonit-Proben aus dem Batchversuch nach einer Reaktionszeit von 21 Tage mittels REM-EDX untersucht. Zur Analyse kam ein FEI Quanta 200 Rasterelektronenmikroskop des Instituts für Bodenkunde der Universität Hannover zum Einsatz. Das Gerät verfügt über Sekundärelektronendetektor, ein Rückstreudetektor und einen EDAX NEU XL30 energiedispersiven Röntgen-Spektrometer. Zusätzlich wurde die Möglichkeit benutzt, die Messungen mit JEOL JSM-6700F Gerät, das hochauflösende Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop des Instituts für physikalische Chemie (HREM), an zwei Messterminen durchzuführen. Dieses Gerät ist mit einem Sekundärelektronendetektor, einem Semi-in-lens-Detektor für kleine Arbeitsabstände, einem Rückstreuelektronendetektor (BSE), einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS, Oxford Instruments INCA 300, Detektion ab Be) ausgestattet. Mit diesem Gerät ist ein Auflösungsvermögen bis einige nm je nach Probenart und eingesetzter Beschleunigungsspannung realisierbar. Bei der REM-Analyse mit dem Rückstreuelektronendetektor wurde die Beschleunigungsspannung zwischen 15 kV und 30 kV variiert. Für die REM-

Analyse mit dem Sekundär-Elektronen-Detektor wurden die REM-Aufnahmen bei einem Spannungsbereich von 3 kV bis 15 kV durchgeführt. Bei der EDX-Analyse wurde eine Spannung bis zu 30 kV angelegt. Um die Aufladungseffekte bei konventioneller REM, welche zur Verschlechterung der Qualität der REM-Analyse führen, möglichst zu vermeiden, wurden die Bentonit-Proben mit Kohlenstoff bedampft. Für HREM waren solche Vorbehandlungen nicht notwendig.

5.3 Ergebnisse und Auswertung

5.3.1 Freisetzung von den Elementen Ca, Na, Si, Mg, Al, und Fe (ICP-AES)

Die Kinetiken des Austausches von Ca, Na, Si und Mg zwischen Lösung und Ton sind in den Abbildungen 5.3 und 5.4 dargestellt (s. die Tabellen A. 1-8 im Anhang). Für Ca, im Fall von Ca-Bentonit im Kontakt mit $Ca(NO_3)_2$-Lösung, wies das obere Diagramm der Abb. 5.3 nach 200 nm Filtration auf Auflösung von Ca-Kolloiden hin. Bei den entstandenen Ca-Kolloiden handelte es sich nach IR-Analysen um amorphe Kalziumkarbonate, die aus dem Bentonit stammen [Meleshyn et al., 2009]. Ein Kationenaustausch ist laut Ergebnissen der 20 nm Filtration unsignifikant (Abb. 5.3). Im Fall von Na-Bentonit im Kontakt mit $Ca(NO_3)$-Lösung wurde eine signifikante Abnahme der Ca-Konzentration von bis zu ~14 mM in den Überstandslösungen festgestellt (Abb. 5.3). Dieser Ca-Konzentrationsabfall wurde durch Na-Freisetzung (~25 mM) kompensiert. Dies ist ein Hinweis auf einen Kationenaustausch zwischen Ca und Na. Eine Freisetzung von Kalziumkarbonat-Kolloiden wurde in den $NaNO_3$-Lösungen nicht festgestellt. Daher ist hier von einer völligen Auflösung des amorphen Kalziumkarbonats auszugehen.

In der $NaNO_3$-Lösung wurde ein Anstieg der Ca-Konzentration von bis zu etwa 4,6 und 14,4 mM für Na- bzw. Ca-Bentonit festgestellt (Abb. 5.3, oberes Diagram). Bei einem völligen Ca-Austausch mit Hilfe der Cu-Methode wurden für Na- und Ca-Bentonit Ca-Konzentrationen von 5,3 bzw. 19,2 mM nachgewiesen [Meleshyn et al., 2009]. Daher stimmen die Anstiege der Ca-Konzentration sehr gut mit der Menge an austauschbaren Ca für beide Bentonittypen überein. Der Unterschied zwischen dem gegen Na ausgetauschten Ca (14,4 mM) und dem erwarteten Wert (19,2 mM, Cu-Methode) ist durch die Tatsache zu erklären, dass Ca^{2+}-Ionen eine größere Affinität zu Montmorillonit haben als Na^{+}-Ionen, während Cu^{2+}-Ionen aufgrund ihrer stärkeren Konkurrenz Ca^{2+}-Ionen aus dem Schichtzwischenraum des Montmorillonits quantitativ austauschen.

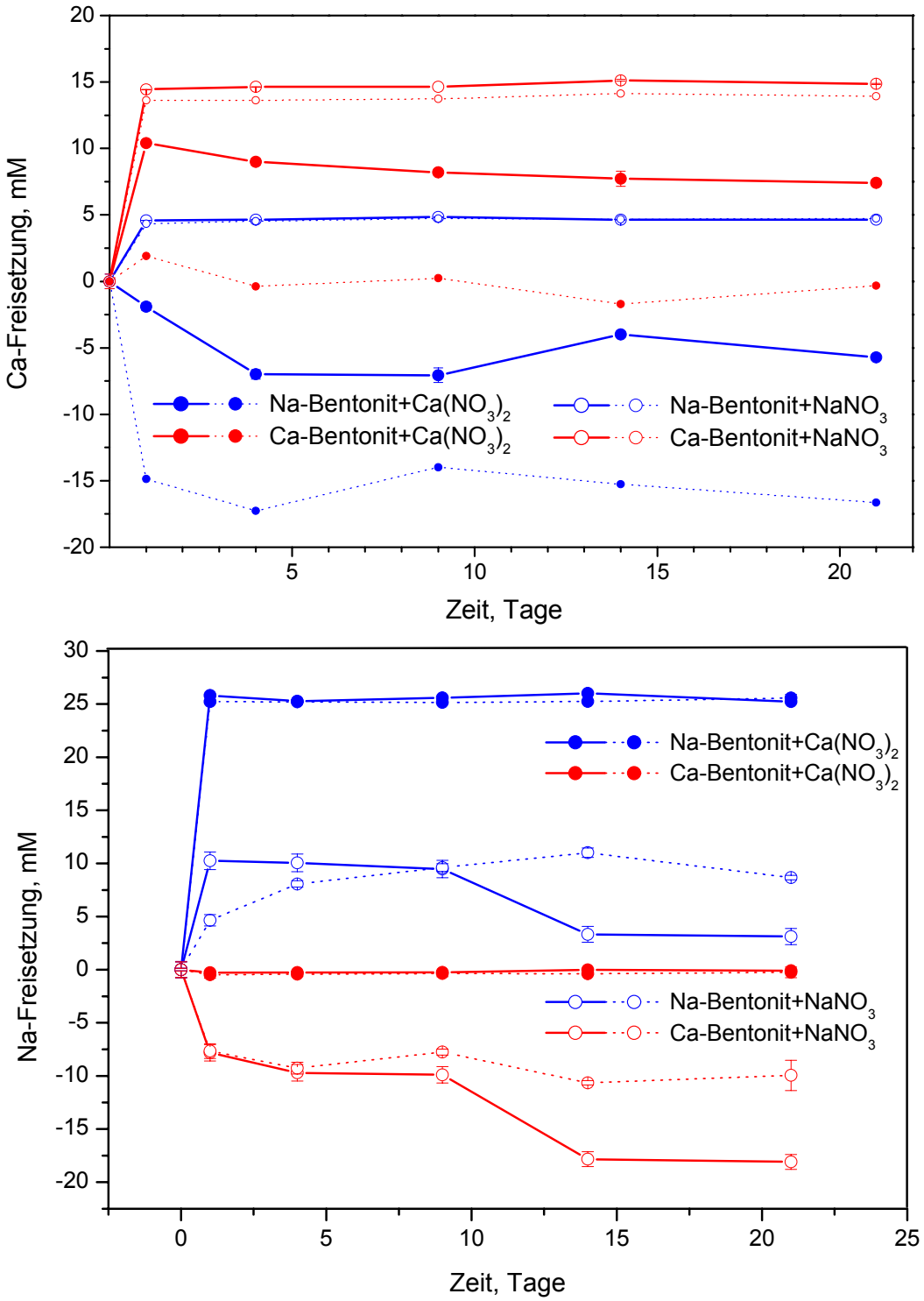


Abb.5. 3: Ca- (oben) und Na-Freisetzung (unten) aus Na- und Ca-Bentonit in die $Ca(NO_3)_2$- und $NaNO_3$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. Die Freisetzung gibt den Konzentrationsunterschied zwischen der Zeit t (t = 1, 4, 9, 14 und 21) und der Zeit t = 0. Durchgezogene und gepunktete Linien stellen die Konzentrationen jeweils nach 200 nm und 20 nm Filtration dar.

Die Si- und Mg-Freisetzungskinetiken sind auf der Abbildung 5.4 dargestellt. Die Si-Freisetzung der < 200 nm Fraktion in die Überstandslösungen nach einem Tag Kontaktzeit ist auf die Dispersion sowohl von löslichen Silikaten (z. B. Kieselsäure,

$H_2Si_3O_7$) als auch kolloidalen amorphen Silikate zurückzuführen. Die letzten liegen in Mengen von bis zu einigen Gewichtsprozenten in den untersuchten Bentoniten vor [Meleshyn et al., 2009]. Die Konzentration von Si für die < 200 Fraktion in den Überstandslösungen ist kleiner als der Wert 3 mM, welcher mit der Auflösung von kolloidalen amorphen Silikaten mit etwa 4 mM (bei 25 °) gut vergleichbar ist (Abbildung 5.4). Die Fraktion < 20 nm in den Überstandslösungen kann als lösliche Silikate, die im Gleichgewicht mit einer Mineralphase stehen, betrachtet werden [Meleshyn et al., 2009]. Die Si-Konzentration in den Überstandslösungen nach 21 Tage Kontaktzeit überschreitete nicht den Konzentrationswert 0,5 mM, welcher die charakteristische Löslichkeit der Silikate im Gleichgewicht mit dem Montmorillonit darstellt. Daher ist es realistisch vorzuschlagen, dass der Montmorillonit für die Freisetzung des gelösten Si verantwortlich ist.

Das untere Diagramm der Abbildung 5.4 zeigt eine mit der Zeit kontinuierliche Zunahme der Mg-Freisetzung in allen Überstandslösungen. Dieses kann nur der Montmorillonit-Auflösung zugeschrieben werden [Meleshyn et al., 2009]. Der Schichtzwischenraum kann mit maximal 0,5 mM zur Mg-Feisetzung beitragen, wobei Mg bis zu etwa 3 % der KAK ausmachen kann. Dieses ist insbesondere für Ca-Bentonit sehr konservativ, denn bei der Belegung mit Ca sollte das meiste Mg aus dem Schichtzwischenraum des Bentonits ausgetauscht werden. Immerhin zeigte ein Anstieg der Mg-Konzentration in den Überstandslösungen nach einem Tag Kontaktzeit von bis zu etwa 1 mM, dass diese Freisetzung vorwiegend im Zusammenhang mit der Auflösung von Mg aus der Kantenoberfläche des Montmorillonits steht. Dieses Phänomen sollte durch den Nachweis von Al und Fe in den Überstandslösungen bestätigt werden. Dieses war jedoch nicht der Fall. Eine mögliche Erklärung besteht in der Tatsache, dass Aluminiumhydroxid ($Al(OH)_3$) und Eisenhydroxid ($Fe(OH)_3$) in allen Batch-Proben ausfällten, was auch in früheren Arbeiten mit ähnlichen Versuchsbedingungen für Smektit-Auflösung bestätigt wurde [Metz et al. 2005; Amram und Ganor, 2005; Meleshyn et al., 2009]. Es ist aber auch möglich, dass eine Resorption von Al (III) bzw. Fe (III) in Schichtzwischenraum und/oder an Kantenoberfläche des Montmorillonit stattfand [Zysset und Schneider, 1996]. Demzufolge lagen diese Elemente unter Nachweisgrenzen der ICP-AES-Methode.

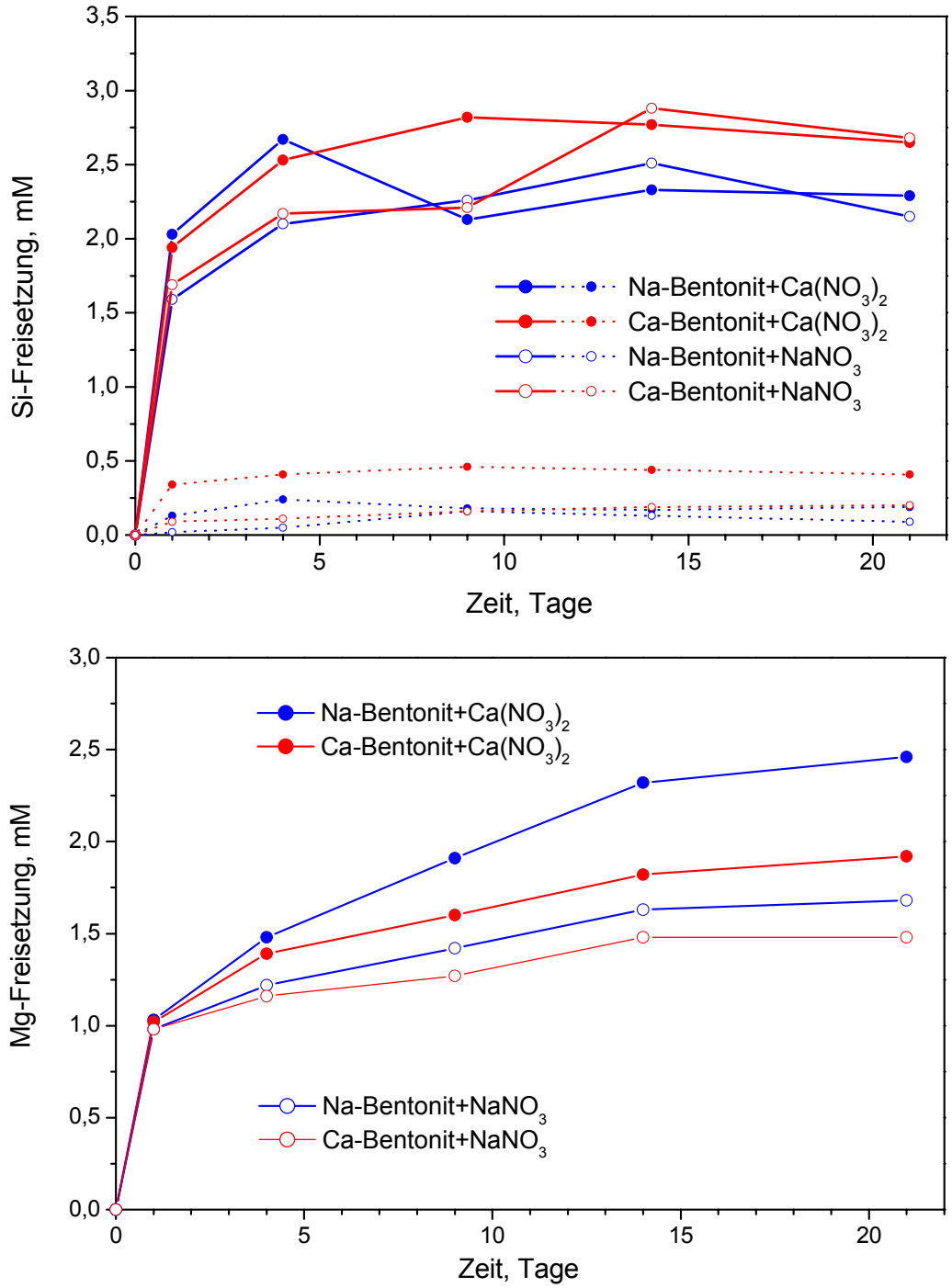


Abb.5. 4: Si- und Mg-Freisetzung aus Na- und Ca-Bentonit in die $Ca(NO_3)_2$- und $NaNO_3$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. Die Freisetzung gibt den Konzentrationsunterschied zwischen der Zeit t (t = 1, 4, 9, 14 und 21) und der Zeit t = 0. Durchgezogene und gepunktete Linien stellen die Konzentrationen jeweils nach 200 nm und 20 nm Filtration für Si. Für Mg sind die Konzentrationen nach 20 nm Filtration angegeben.

5.3.2 U(VI)-Sorption aus Überstandslösungen (ICP-AES)

Die Kinetik der U(VI)-Sorption aus $Ca(NO_3)_2$- und $NaNO_3$-Lösung an Na- bzw. Ca-Bentonit ist auf der Abbildung 5.5 angeführt (s. die Tabellen A. 1-8 im Anhang). Diese Abbildung zeigt die unterschiedliche U(VI)-Sorptionskinetik für die vier Systeme. Die U(VI)-Sorption ist stärker von der Lösungszusammensetzung abhängig als von der Bentonittyp (Na- oder Ca-Form). Bei der $Ca(NO_3)_2$- oder $NaNO_3$-Lösung weist die U(VI)-Sorption unabhängig von Bentonittyp eine sehr ähnliche Kinetik auf. Trotz der ähnlichen Sorptionskinetik immobilisierte Na-Bentonit doppelt so viel U(VI) im Vergleich zu Ca-Bentonit aus der $Ca(NO_3)_2$-Lösung. Die Speziation in der Lösung bzw. in der Phasengrenzfläche fest-flüssig bei hoher Ionenstärke ist somit für U(VI)-Zurückhaltung entscheidend.

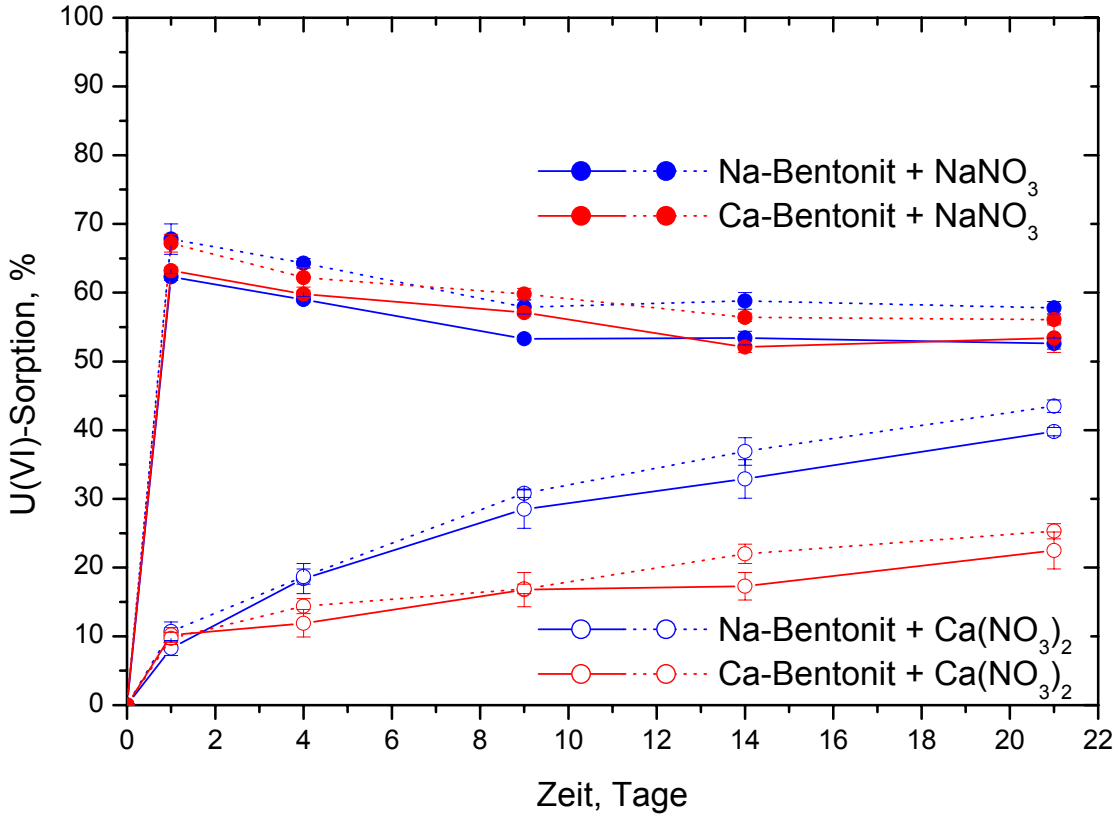


Abb.5. 5: U(VI)-Sorption (in %)* aus $Ca(NO_3)_2$- und $NaNO_3$-Lösung an Ca- und Na-Bentoniten in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. Ergebnisse aus ICP-AES-Messungen der 200 nm abfiltrierten Überstandlösungen (durchgezogene Linien) und der 20 nm abfiltrierten Überstandslösungen (gepunktete Linien) sind hier gezeigt.

* Sorption $(\%) = \frac{[U]_0 - [U]_t}{[U]_0} \times 100\ \%$, wobei $[U]_0$ und $[U]_t$ Konzentrationen zur Zeit null bzw. t sind.

Die Speziation kann jedoch in der Phasengrenzfläche fest-flüssig durch die Wechselwirkung Ton-Lösung so beeinflusst werden, dass daraus eine Begünstigung der U(VI)-Sorption wie im Fall von Na-Bentonit im Kontakt mit $Ca(NO_3)_2$-Lösung resultiert. Die zwei Diagramme der Abbildung 5.1 zeigen diesen Unterschied in der U(VI)-Speziation zwischen der $Ca(NO_3)_2$- und der $NaNO_3$-Lösung. In der $NaNO_3$-Lösung wird die U(VI)-Speziation durch den $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$-Komplex dominiert. Wegen seiner im Vergleich zum $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex niedrigeren Stabilität und seiner negativen Ladung lässt sich aus einer $NaNO_3$-Lösung mehr U(VI) sorbieren. Im Gegensatz dazu wurde aus der $Ca(NO_3)_2$-Lösung, in der der $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex die U(VI)-Speziation dominierte, weniger U(VI) an Na- bzw. Ca-Bentonit sorbiert. Der $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex wechselwirkt indirekt mit dem Bentonit. Hierbei wird der Anteil, der in der Lösung nicht als $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex vorliegt und etwa 10 % der initialen U(VI)-Konzentration $[U]_0$ ausmacht (S. Abb. 5.1), zuerst rasch an Bentonit sorbiert. Dadurch dissoziiert der $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes bzw. des U(VI)-Konzentrationsabfalls in der Phasengrenzfläche teilweise, damit ein neues thermodynamisches Gleichgewicht rekonstruiert wird. Dies wird so weiter durchlaufen bis es zum endgültigen Gleichgewicht bezüglich der UVI)-Sorption kommt. Durch Na-Bentonit wird aus der Lösung nicht nur U(VI) sorbiert sondern auch Ca. Daher wird laut des Massenwirkungsgesetzes das thermodynamische Gleichgewicht des neutralen Komplexes noch mehr beeinträchtigt, was die höhere Sorption an Na- als an Ca-Bentonit erklärt. Die Abb. 5.5 zeigt für die $Ca(NO_3)_2$-Lösung eine mit der Zeit langsam steigende U(VI)-Sorption, die nach 21 Tage Kontaktzeit etwa 40 % für Na-Bentonit und 20 % für Ca-Bentonit erreichte. Für die $NaNO_3$-Lösung hingegen kam es zu einer sehr schnellen U(VI)-Sorption, sodass sie schon nach einem Tag Kontaktzeit ein Maximum von etwa 70 % aufwies. Die unterschiedlichen Sorptionskinetiken sind durch das unterschieidliche Verhalten von Ca^{2+}- und Na^+-Ionen zu erklären, indem sie mit U(VI) bei der Sorption an entsprechende Bentonite unterschiedlich stark konkurrieren.

Darüber hinaus ist zu bedenken, dass nicht nur die gelöste Komponente bzw. U(VI)-Speziation sondern auch Kolloidbildung den U(VI)-Transport beeinflussen können. Aus diesem Grund wurden in diesem Batchversuch alle Überstandslösungen durch 200 nm und 20 nm filtriert. Daraus ergab sich, dass U(VI) in den Überstandslösungen auch in kolloidaler Form vorliegt (Abb. 5.5). Die Überstandslösungen mit Reaktionszeiten von 21 Tage wiesen auf einen Kolloidanteil von 5 % für $Ca(NO_3)_2$- und 10 % für $NaNO_3$-Lösung hin, wobei die Kolloide eine Größe zwischen 20 nm und 200 nm besaßen. Dies bedeutet, dass der in Überstandslösungen gemessene Konzentrationsabfall (< 20 nm, ICP-AES) sowohl auf die Sorption an Ton als auch auf die Kolloidbildung zurückzuführen ist. Der Unterschied im Kolloidanteil für $Ca(NO_3)_2$- und $NaNO_3$-Lösung ist

dadurch zu erklären, dass Ca^{2+}-Ionen stärker als Na^{+}-Ionen mit den Uranyl-Spezies bei der Wechselwirkung mit den Kolloiden konkurrieren. Die entstandenen Kolloide, an denen U(VI) gebunden ist, können weder Fe-Minerale noch Al-(Oxid)-Hydroxide bzw. Aluminosilikate sein, denn Fe und Al wurden in den Überstandslösung nicht festgestellt. Eine Möglichkeit, dass Kalzit-Kolloide vorliegen, ist auch auszuschließen, denn diese Kolloide traten auch in den kalzium-armen Systemen auf. Die einzigen Kolloide, die in den Überstandslösung festgestellt werden können und an denen Uran haften kann, waren Silikat-Kolloide (s. Abb. 5. 4 „obere Diagram“) [Meleshyn et al., 2009].

Für die Interpretation der U(VI)-Sorption an Bentonit müssen seine Bestandteile berücksichtigt werden (Kapitel 3.10). Die U(VI)-Sorption kann an Montmorillonit [Catalano und Braun, 2005; McKinely et al., 1995], an Eisenmineralen wie Goethit, Hämatit und Pyrit [Giammar und Hering, 2001; Catalano et al., 2005; Eglizaud et al., 2006] sowie an Silikatmineralen wie Quarz [Fox al., 2006; Prikryl et al., 2001] stattfinden.

Zum einen kommen Eisenminerale (< 2%) und Quarz (< 15 %) nur selten im Vergleich zu Montmorillonit (75 %) im untersuchten Bentonit vor. Zum anderen zeigen diese Minerale eine unterschiedliche Affinität zur U(VI)-Sorption und halten die folgende Reihenfolge ein: Montmorillonit > Goethit > Quarz [Ticknor et al., 1996]. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die U(VI)-Sorption vorwiegend an Montmorillonit stattfindet. Dieses lässt sich mit Hilfe der REM-EDX-Methode bestätigen (Siehe Abschnitt 5.3.3.4).

Wie später berichtet, wies ein Vergleich der Freisetzungskinetik von Uran mit der von Magnesium auf eine sehr gute Korrelation hin (Abb. 5.6). Diese starke Korrelation zwischen Mg-Freisetung, wofür die Kantenoberfläche des Montmorillonits hauptsächlich verantwortlich ist, und U(VI)-Sorption aus der $Ca(NO_3)_2$- bzw. $NaNO_3$-Lösung an Bentoniten weist darauf hin, dass die U(VI)-Sorption an der Kantenoberfläche des Montmorillonits stattfindet [Meleshyn et al., 2009]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [Mckinley et al., 1995; Hennig et al., 2002; Catalano und Brown, 2005].

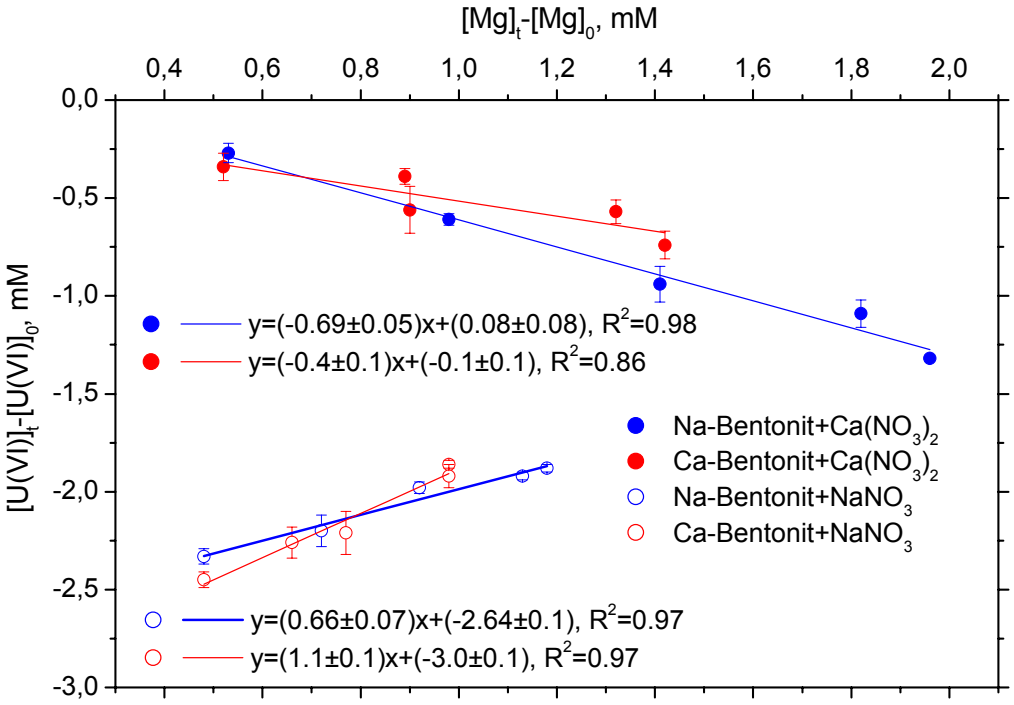


Abb.5. 6: Die U(VI)-Konzentration in den Überstandslösungen in Abhängigkeit von dem aus der Montmorillonit-Kantenoberfläche in die Überstandslösungen freigesetzten Mg. Der eventuelle maximale Beitrag von etwa 0,5 mM des Schichtzwischenraums zur Mg-Freisetzung wurde dabei berücksichtigt.

5.3.3 U(VI)-Sorption an Bentonite (µRFA)

5.3.3.1 Kalibrierung der µRFA

Zur Kalibrierung der µRFA wurden vier hergestellte Standards und ein Blank verwendet. Bentonite wurden nach Wechselwirkung mit den entsprechenden Überstandslösungen auf sorbiertes Uran untersucht, indem die Lα1-Linien des Urans gemessen wurden. Die Messung erfolgte unter den folgenden Messbedingungen: Anregungsstrom 1000 µA, Anregungsspannung 40 Kv, Zeitkonstante 10 µs und Messzeit 100 s. Die Nachweisgrenze betrug dabei etwa 6 µmol g^{-1} (DIN 32645). Niedrigere Nachweisgrenzen sind bei der µRFA-Methode möglich [Azeroual, 2005]. Der Verfahrensvariationskoeffizient der µRFA-Methode für Uran lag bei etwa 4,5 %. Die Kalibrierungsgerade zeigte eine sehr gute Korrelation über die untersuchten Konzentrationsbereiche (Abb. 5.7). Dies deutet auf die gute Eignung der hergestellten Standards für eine quantitative Analyse bezüglich Urans hin.

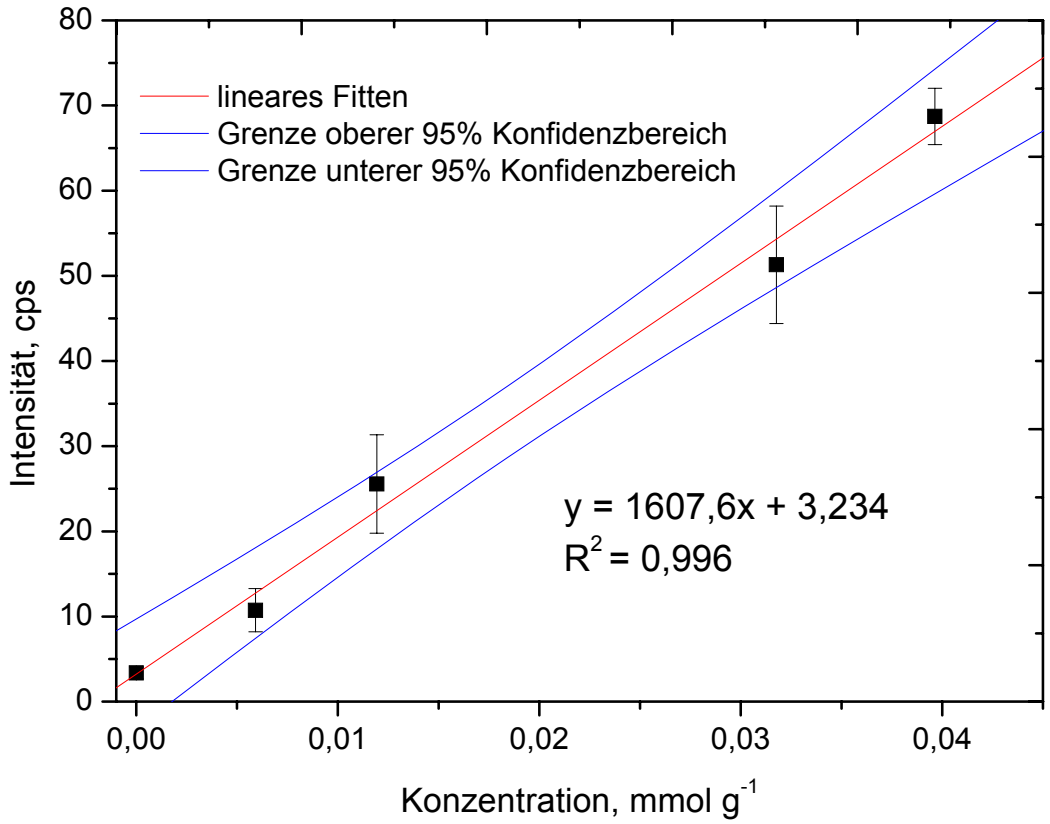


Abb.5. 7: Kalibriergerade der Uran-Standardproben, die in Form von Pellets mittels µRFA gemessen wurden.

5.3.3.2 Bestimmung der U(VI)-Sorptionskinetik in den Bentoniten (µRFA)

Die mittels µRFA ermittelte U(VI)-Sorptionskinetik für die vier untersuchten Systeme (Na- und Ca-Bentonit in Kontakt mit $Ca(NO_3)_2$- oder $NaNO_3$-lösung) ist in der Abbildung 5.8 dargestellt (s. die Tabelle A. 9 im Anhang). Diese Abbildung zeigt für die vier Systeme dieselbe U(VI)-Sorptionskinetik wie die, die mittels ICP-AES ermittelt wurde (Abb. 5.5). Daher wurden die Ergebnisse der U(VI)-Sorption durch unterschiedliche Probenarten (wässrige bzw. Feststoff-Proben) als auch unabhängige Methoden (ICP-AES bzw. µRFA) bestätigt.

Die größere Messunsicherheit der µRFA ist wahrscheinlich der unhomogenen Verteilung des Montmorillonit-Teilchen im entsprechenden Bentonit sowie der ungleichmäßigen U(VI)-Sorptionsverteilung im Montmorillonit selbst zuzuschreiben. Da die U(VI)-Sorption von der Kantenoberfläche abhängt, ist es zu erwarten, dass die Sorption an den kleinen Montmorillonit-Teilchen stärker ist als an den größeren Teilchen. Der Grund hierfür ist, dass kleinere Teilchen eine höhere spezifische Oberfläche aufweisen. Es ist davon auszugehen, dass solche Montmorillonit-Teilchen nicht homogen

verteilt sind, sodass es zu ungleichmäßiger U(VI)-Sorption und somit zur solchen größeren Messunsicherheit der µRFA kommt.

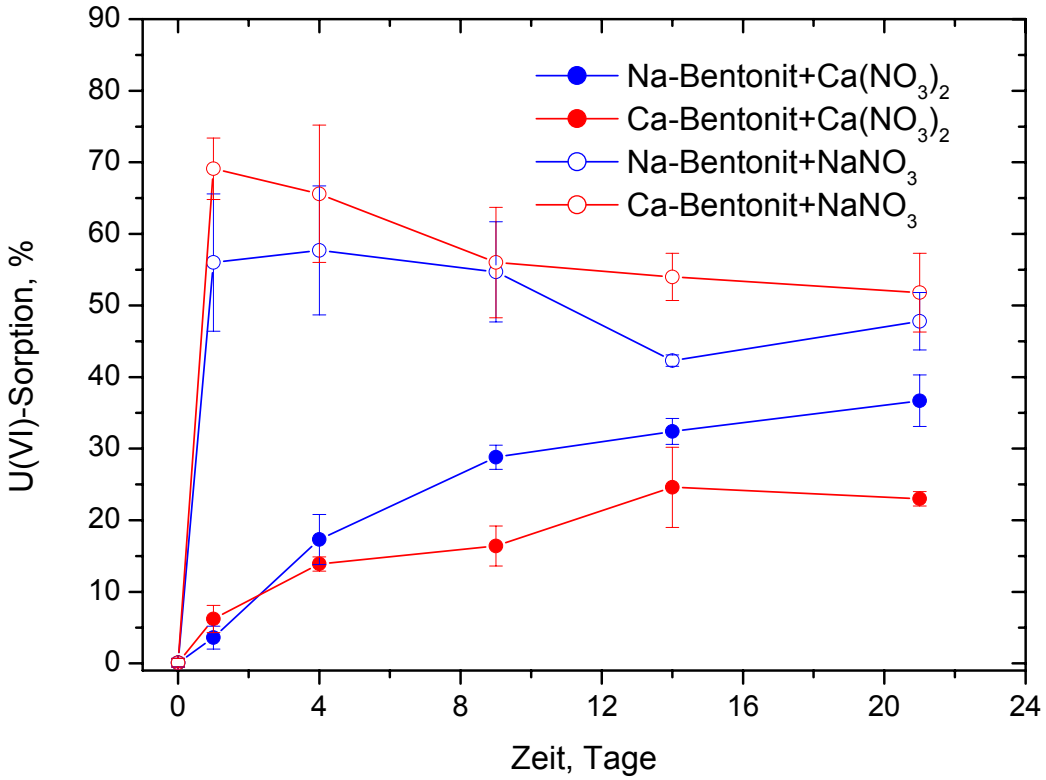


Abb.5. 8: U(VI)-Sorption aus den $Ca(NO_3)_2$- und $NaNO_3$- Überstandslösungen an Na- und Ca-Bentoniten. Die Sorptionskinetik wurde mittels µRFA ermittelt.

5.3.3.3 Vergleich ICP-AES und µRFA

Um einen besseren Vergleich zwischen ICP-AES und µRFA durchzuführen, wurden die Ergebnisse gegeneinander aufgetragen (Abb. 5.9). Die Abbildung 5.9 verdeutlicht die sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen, die mit unterschiedlichen Messmethoden erhalten wurden. Daher eignet sich die µRFA sehr gut für die Uran-Quantifizierung in den Tonproben. Diese gute Übereinstimmung weist weiter darauf hin, dass die hergestellten Standrad-Proben für die µRFA sehr gut geeignet sind.

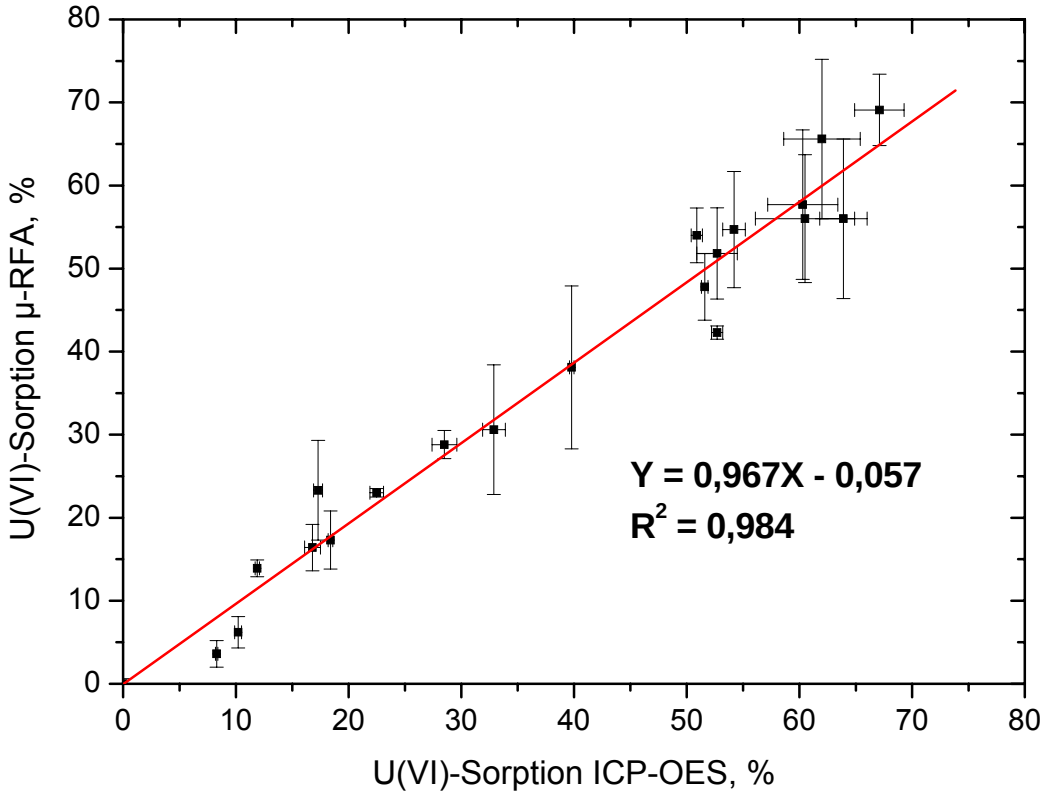


Abb.5. 9: Vergleich der U(VI)-Sorption ermittelt mit ICP-AES bzw. µRFA für Na- und Ca-Bentonit im Kontakt mit $Ca(NO_3)_2$- oder $NaNO_3$-lösung.

5.3.3.4 Aufklärung der U(VI)-Sorption (REM-EDX-Untersuchungen)

Um nachzuweisen, wo die U(VI)-Sorption genau stattfand, und ob die Begleitminerale des untersuchten Na- bzw. Ca-Bentonits zu dieser Sorption beitrugen, wurde eine Reihe von REM-EDX-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde der Na-Bentonit nach 21 Tage Kontaktzeit mit der $NaNO_3$-Lösung ausgewählt, der die höchste U(VI)-Sorption aufwies. Die wichtigsten Ergebnisse dazu sind in den Abbildungen 5.10-12 angeführt. In den Begleitmineralen des untersuchten Na-Bentonits, Pyrit, Feldspat, Glimmer und Kalzit wurde Uran mittels EDX-Analyse nicht festgestellt, wie der Abbildung 5.10 zu entnehmen ist. Im Gegensatz dazu und in Übereinstimmung mit der Diskussion vom Abschnitt 5.3.3.2 wurde Uran in Montmorillonit-Teilchen nachgewiesen (Abb. 8.21, 8.22).

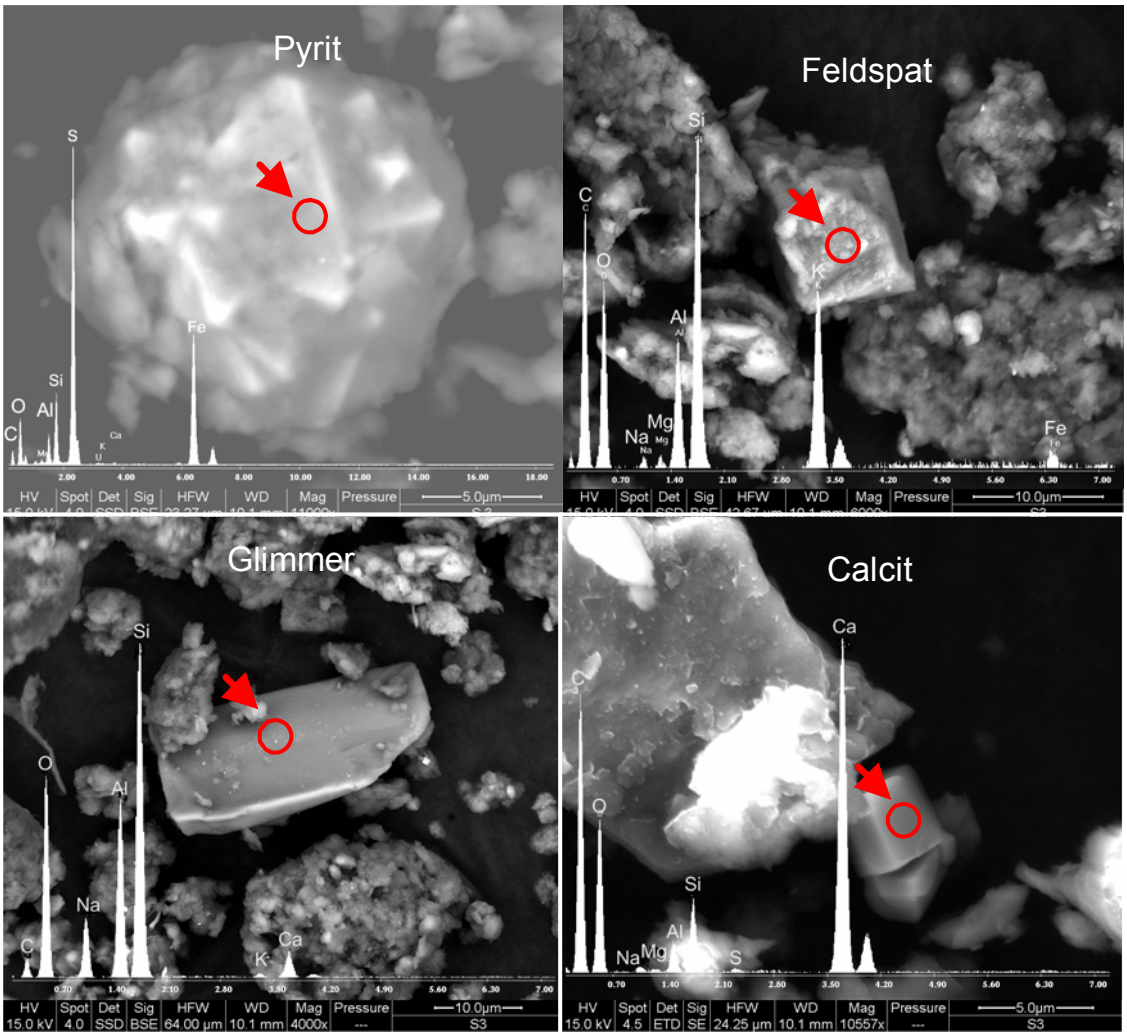


Abb.5. 10: Die wichtigsten Begleitminerale des untersuchten Na-Bentonits nach 21 Tage Kontaktzeit mit der $NaNO_3$-Lösung.

Auf der Abbildung 5.11 lassen sich zahlreiche helle Partikel, die sich durch ihre hohe U(VI)-Gehalte auszeichnen, erkennen. Die Elementanalyse dieser Partikel mittels EDX wies auf die typischen Komponenten des Montmorillonits hin. Dabei war die Auflösung nicht ausreichend, um die morphologische Struktur dieser Partikel aufzuklären. Aus diesem Grund wurde die entsprechende Probe per HREM analysiert (Abb. 5.11).

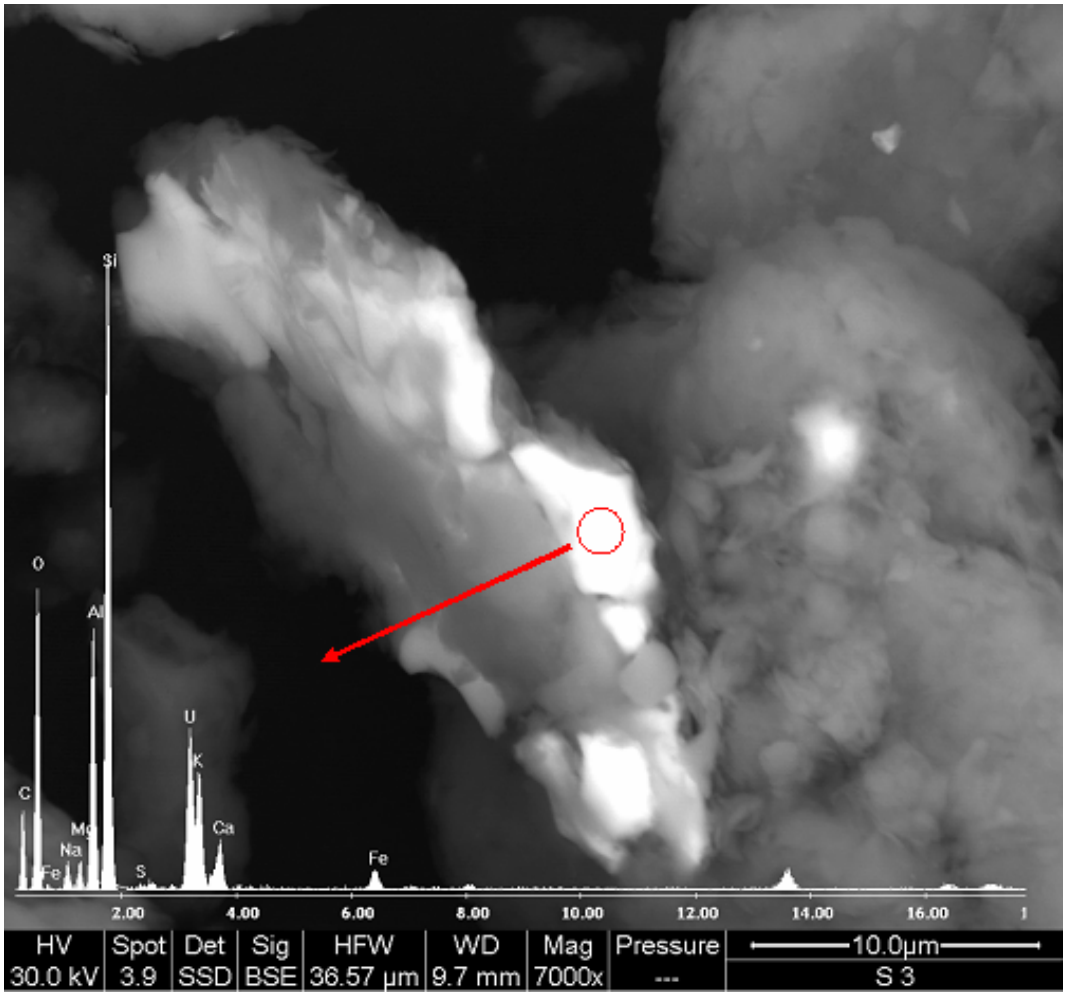


Abb.5. 11: REM-Aufnahme eines Montmorillonit-Aggregates nach 21 Tage Kontakt Zeit mit der $NaNO_3$-Lösung, das eine bedeutsame U(VI)-Sorption zeigte.

Auf der Abbildung 5.12 lassen sich mehrere helle Partikel, in denen Uran akkumulierte, orten. Ein Beispiel eines solchen Partikels ist zum Veranschaulichen auf der Abbildung 5.12 gezeigt. In dieser Partikel lässt sich offensichtlich eine Blättchenstruktur mit Aggregationen feinster Blättchen erkennen (Abb. 5.12 unteres Bild), was typisch für Smektite bzw. Montmorillonite ist. Das dabei gezeigte EDX-Spektrum weist auf die Anwesenheit von Elementen Si, Al, Mg, Fe, Na und Ca als Komponenten dieser Partikel. Daher sowohl durch die Element-Analyse als auch durch die typische Morphologie lässt sich wie besprochen bestätigen, dass diese Partikel Montmorillonit-Teilchen sind, die für die U(VI)-Sorption verantwortlich sind. Anschließend sei darauf hingewiesen, dass sich eine Kombination von REM- mit HREM-EDX für Untersuchung der U(VI)-Sorption an Mineraloberflächen des Bentonits sehr gut eignet.

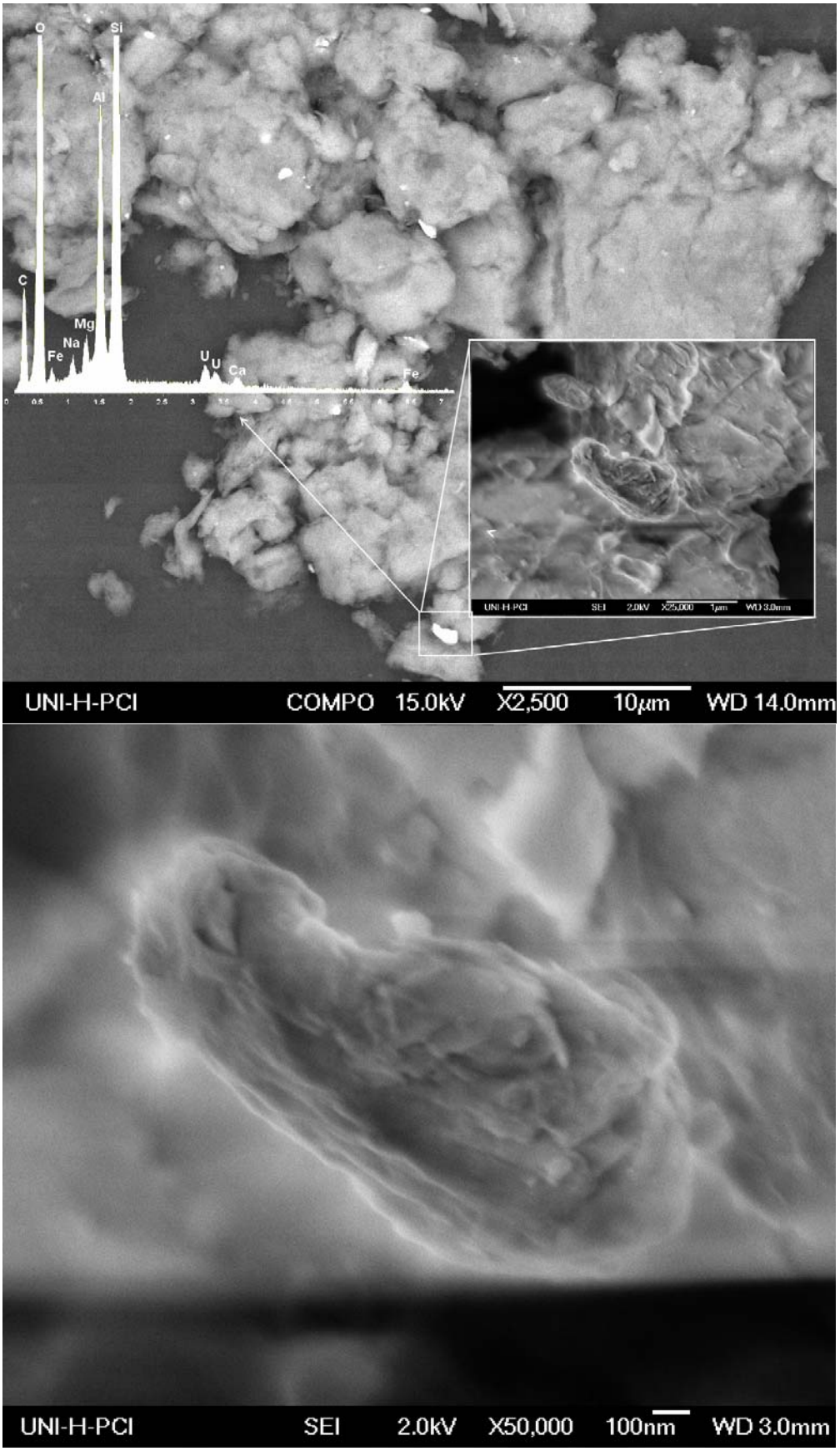


Abb.5. 12: Beispiel einer HREM-Aufnahme für ein Montmorillonit-Teilchen (21 Tage Kontakt Zeit mit der $NaNO_3$-Lösung), das eine bedeutsame U(VI)-Sorption zeigte. Oben: Hintergrundbild (BSE-Aufnahme) und das Bild mit der höheren Auflösung (SE-Aufnahme). Unten: SE-Aufnahme mit einer noch höheren Auflösung.

6 U(VI)-Sorption an Montmorillonit: U(VI)-Konzentrationseffekt

6.1 Einführung

Im Zusammenhang mit den oben vorgestellten Batchversuchen und deren Ergebnissen, wobei eine Korrelation zwischen freigesetztem Mg und sorbiertem U(VI) festgestellt wurde, war es von Interesse, den U(VI)-Konzentrationseffekt auf die Mg-Freisetzung aus Kantenoberflächen des Montmorillonits hin zu untersuchen. Zum einen, soll hier die Mg-U(VI)-Korrelation überprüft bzw. bestätigt werden, und zwar für international vergleichbare Montmorillonit-Standards. Zum anderen, soll der Effekt der Variation der U(VI)-Konzentration auf die Mg-Freisetzung untersucht werden. Vier Montmorillonit-Standards mit unterschiedlichen Mg-Gehalten kamen zum Einsatz, um den Einfluss verschiedener Mg-Gehalte auf die U(VI)-Sorption aufzuklären.

6.2 Experimentelles

6.2.1 Fraktionierung (< 2 µm) mittels Sedimentation im Schwerkraftfeld

Die < 2 µm-Fraktionierung ist die Gewinnung einer Ton-Fraktion, die eine Partikelgröße kleiner 2 µm aufweist, durch Dispergierung und Sedimentation. Dieser Prozess nennt sich Sedimentationstechnik. Die Grundlage der Sedimentationstechnik ist das Stokes-Gesetz, nach dem sich kleine kugelförmige Teilchen in Flüssigkeiten unterschiedlich schnell absetzen. Die Sinkgeschwindigkeit wird durch (Gl. 6.1) und der daraus errechnete Partikeldurchmesser durch Gl. 6.2 beschrieben [Hiltmann und Stribrny, 1998].

$$v = \frac{h}{t} = \frac{(\rho_1 - \rho_2)\, g\, d^2}{18\, \eta} \qquad \text{(Gl. 6. 1)}; \qquad d = \sqrt{\frac{18\, \eta}{g\, (\rho_1 - \rho_2)}}\, v \qquad \text{(Gl. 6. 2)}$$

v = Sinkgeschwindigkeit [cm s^{-1}]	ρ_2 = Dichte der Flüssigkeit [g cm^{-3}]
h = Fallhöhe [cm]	g = Erdbeschleunigung [cm s^{-2}]
t = Fallzeit [s]	d = Partikelgröße [cm]
ρ_1 = Partikeldichte [g cm^{-3}]	η = Viskosität der Flüssigkeit [g cm^{-1} s^{-1}]

6.2.2 Durchführung der Fraktionierung (< 2 µm)

Um die Begleitmineralen der in dieser Arbeit verwendeten Montmorillonite so gut wir möglich zu entfernen, wurde vor den Versuchen eine < 2 µm-Fraktionierung durchgeführt. Dabei kamen SWy-Montmorillonit (bezeichnet als SWy-2, Wyoming), STx-

Montmorillonit (bezeichnet als STx-1b, Texas), SAz-Montmorillonit (bezeichnet als SAz-2, Arizona), und SCa-Montmorillonit (bezeichnet als SCa-3, California) mit einem Montmorillonit-Gehalt von jeweils 90–100, 95–100, 95–100 und 90–100 % zum Einsatz. Je 100 g des entsprechenden Montmorillonit-Standards wurden mit 900 ml bidestilliertem Wasser in eine 1-Liter-PE-Flasche dispergiert und 5 Stunden geschüttelt, um zunächst die Montmorillonitaggregate zerfallen bzw. dispergieren zu lassen. Die Montmorillonitproben wurden anschließend mit einer 0,1 M NaCl-Lösung koaguliert. Die dispergierten Montmorillonitproben wurden in 5-Liter-Steilwandflaschen gefüllt und diese mit bidestilliertem Wasser auf 5 Liter aufgefüllt. Die Flaschen wurden eine Minute kräftig geschüttelt, abgestellt und nach der entsprechenden Fallzeit wurde der Überstand abgehebert [Tributh und Lagaly, 1986]. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die überstehende Flüssigkeit klar war (ca. 10-15 Abzüge). Die Fallzeit nach dem Stokes-Gesetz (Gl. 6.1) für den Äquivalentdurchmesser von 2 µm in Wasser beträgt bei einer Temperatur von 25 °C und einer Fallhöhe von 10 cm näherungsweise 10 Stunden. Zur Ausfällung der so erhaltenen Ton-Fraktionen (< 2 µm) gibt man einen Spatel $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ zu und wäscht die ausgeflockten Proben salzfrei.

Die gewonnene < 2 µm-Fraktion je eines Montmorillonit-Standards wurde danach mit Ca belegt. Dazu wurden jeweils 20 g Montmorillonit in Kontakt mit 1 M $CaCl_2$-Lösung gebracht [Auboiroux et al., 1996]. Dann wurde die Lösung abzentrifugiert, dekantiert und durch frische Lösung ersetzt. Dieser Prozess wurde insgesamt dreimal wiederholt, um eine möglichste hohe Ca-Belegung zu erreichen. Nach dem letzten Dekantieren der Lösung wurde MilliQ-Wasser (18 MΩ cm) zugegeben, um freie Cl^-- bzw. Ca^{2+}-Ionen abzuspülen. Diese Abspülung (geschüttelt, abzentrifugiert und dekantiert) wurde wiederholt durchgeführt, bis die Leitfähigkeit der Überstandslösungen kleiner 10 µS cm^{-1} war [Lopez-Duran et al., 2003]. Die gesamte Kontaktzeit zwischen Lösung und Montmorillonit-Standards bei diesem Fraktionierungsversuch war etwa 7 Wochen. Zum Schluss wurden die dialysierten Montmorillonit-Suspensionen gefriergetrocknet.

Die gewonnenen < 2 µm-Fraktionen der unterschiedlichen Montmorillonit-Standards wurden zur Kontrolle mit Hilfe der REM-EDX untersucht. Die REM-Aufnahmen weisen auf homogene Montmorillonit-Phasen hin, wobei die typische blättchenförmige Struktur und Kartenhausstruktur des geflockten Montmorillonits erkennbar sind (Abb. 6.1-4). Akzessorische Mineralphasen wie Quarz, Kalzit, Feldspat oder Pyrit sind in den entsprechenden Abbildungen 6.1-4 nicht erkennbar.

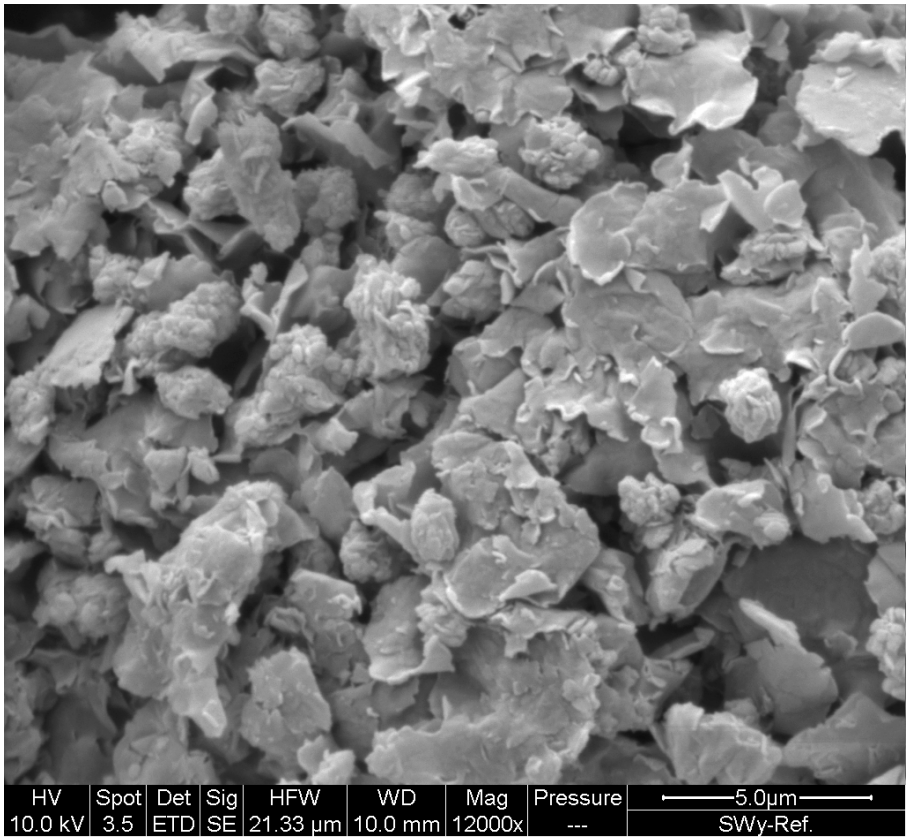


Abb. 6. 1: REM-Aufnahme einer Probe des SWy nach der < 2 µm-Fraktionierung.

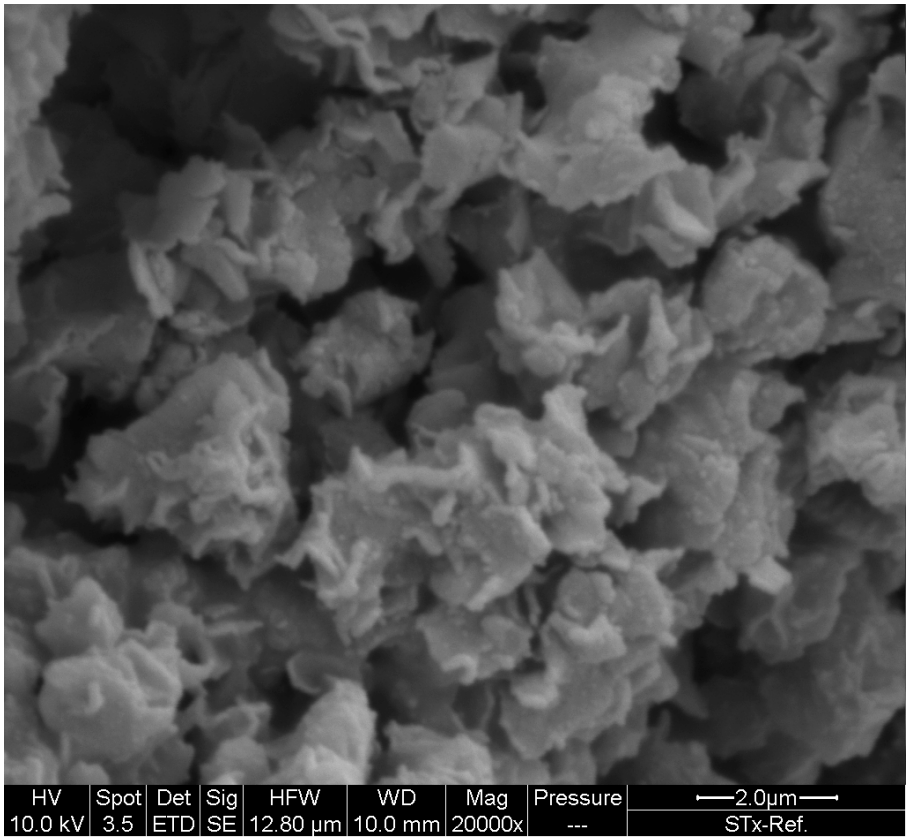


Abb. 6. 2: REM-Aufnahme einer Probe des STx nach der < 2 µm-Fraktionierung.

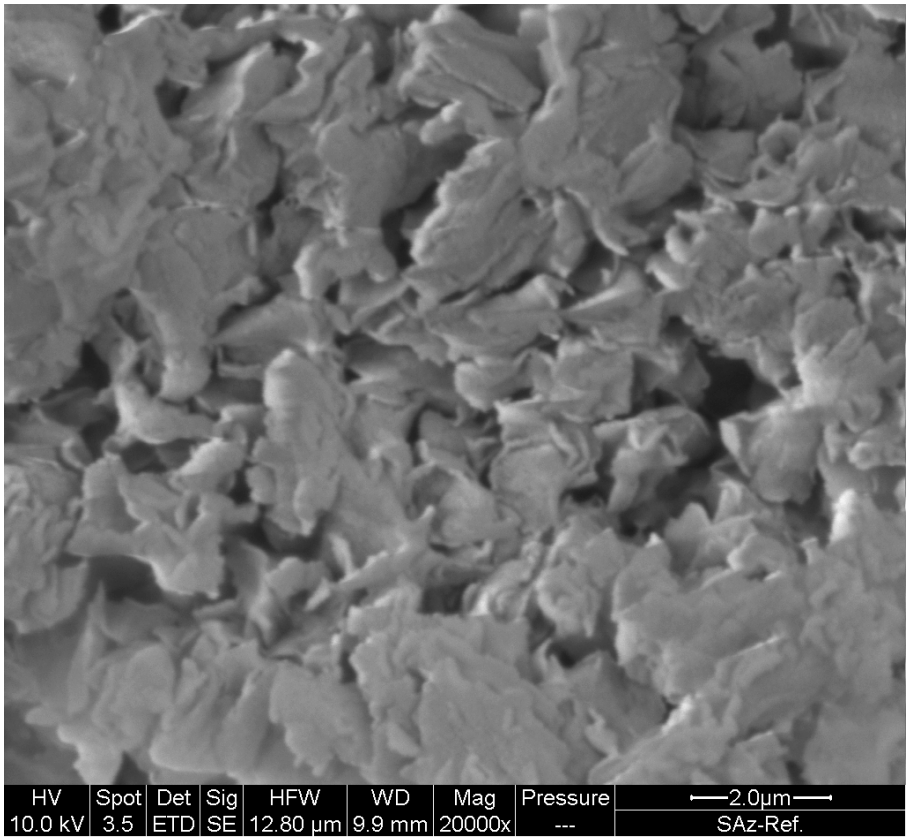


Abb. 6. 3: REM-Aufnahme einer Probe des SAz nach der < 2 µm-Fraktionierung.

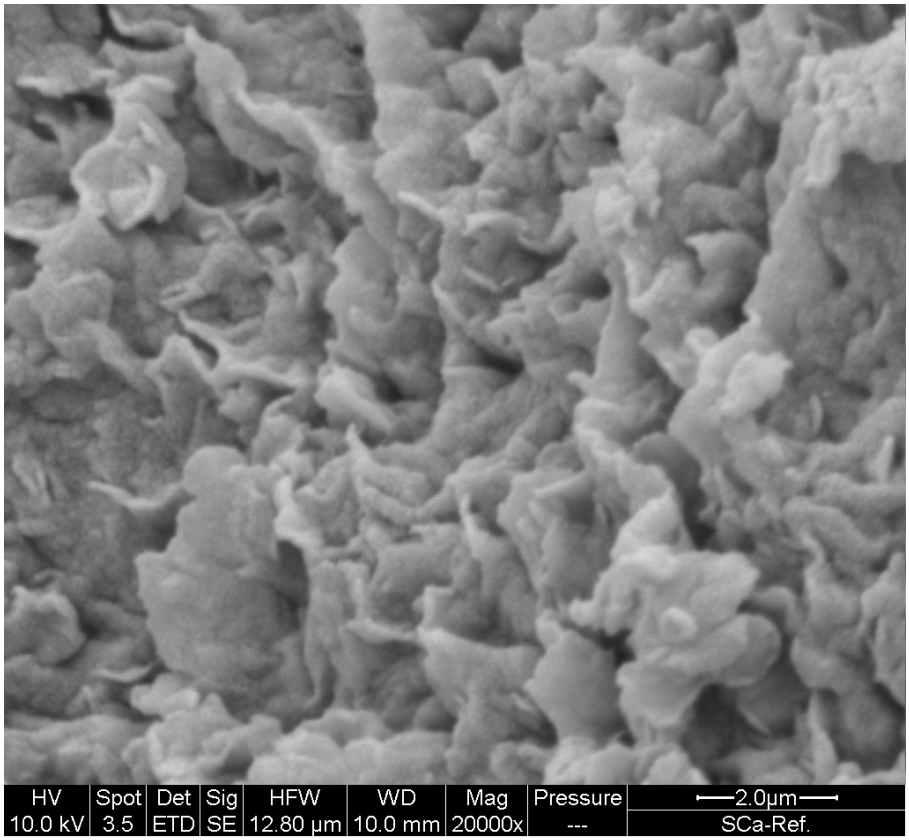


Abb. 6. 4: REM-Aufnahme einer Probe des SCa nach der < 2 µm-Fraktionierung.

6.2.3 Batchversuche: Material und Methoden

Vier separate Montmorillonit-Standards mit unterschiedlichem Mg-Gehalt kamen in den Batchversuchen zum Einsatz. Proben aus < 2 µm SWy-, STx-, SAz- und SCa-Fraktionen mit einem Montmorillonit-Gehalt von jeweils 90–100, 95–100, 95–100, und 90–100 % wurden verwendet. Die Montmorillonit-Standards wurden vom "Source Clay Repository of the Clay Minerals Society" erhalten. Ihre chemischen Formeln und Zusammensetzungen sind in der Tabelle 6.1 angeführt. Die chemische Formel dieser Montmorillonit-Standards wurde nach der < 2 µm-Fraktionierung mittels REM-EDX nachgeprüft (Tabelle 6.1).

Tabelle 6. 1: Chemische Formel und Zusammensetzung der unterschiedlichen Montmorillonit-Standards (wie geliefert). Mittels EDX nachgeprüfte chemische Formel war nach der < 2 µm-Fraktionierung.

	chemische Formel bzw. Gehalt des Montmorillonit-Minerals in (%)	Quarz (%)	Referenz
SWy	**(**$Al_{1,54}$**Mg$_{0,24}$**$Fe(III)_{0,23}$**)(**$Si_{3,88}Al_{0,12}$**)**$O_{10}(OH)_2$*$Na_{0,31}Ca_{0,01}$* **(**$Al_{1,35 \pm 0,19}$ **Mg$_{0,26 \pm 0,07}$**$Fe(III)_{0,2 \pm 0,08}$**)(**$Si_{4,2 \pm 0,8}Al_{0,10 \pm 0,02}$**)** $Na_{0,06 \pm 0,06}Ca_{0,17 \pm 0,03}$# 90-100	5-10	*Zviagina et al., 2004 #Nach EDX
STx	**(**$Al_{1,5}$**Mg$_{0,37}$**$Fe(III)_{0,1}$**)**$Si_4O_{10}(OH)_2Na_{0,05}$ $Ca_{0,15}Mg_{0,03}$** **(**$Al_{1,01 \pm 0,23}$**Mg$_{0,32 \pm 0,09}$**$Fe(III)_{0,07 \pm 0,01}$**)(**$Si_{4,5 \pm 1,5}$**)** $Na_{0,1 \pm 0,08}Ca_{0,19 \pm 0,04}K_{0,01 \pm 0,01}$# 95-100	1-5	**Dähn et al., 2003 #Nach EDX
SAz	**(**$Al_{1,36}$**Mg$_{0,56}$**$Fe(III)_{0,08}$**)**$Si_4O_{10}(OH)_2$ $Na_{0,48}Ca_{0,04}$* **(**$Al_{1,18 \pm 0,17}$**Mg$_{0,55 \pm 0,07}$**$Fe(III)_{0,06 \pm 0,02}$**)(**$Si_{3,7 \pm 1,2}$**)** $Na_{0,14 \pm 0,06}Ca_{0,21 \pm 0,02}$# 95-100	1-2	*Zviagina et al., 2004 #Nach EDX
SCa	**(**$Al_{1,18}$**Mg$_{0,74}$**$Fe(III)_{0,08}$**)(**$Si_{3,92}Al_{0,08}$**)**$O_{10}(OH)_2Na_{0,12}Ca_{0,35}$* **(**$Al_{1,25 \pm 0,13}$**Mg$_{0,68 \pm 0,11}$**$Fe(III)_{0,07 \pm 0,02}$**)(**$Si_{4,1 \pm 0,61}Al_{0,09 \pm 0,01}$**)** $Na_{0,07 \pm 0,03}Ca_{0,24 \pm 0,06}$# 90-100	< 2	*Zviagina et al., 2004 #Nach EDX

Als Elektrolytlösung kam 0,15 M Kalziumnitratlösung ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Merck) zum Einsatz. Zur Herstellung unterschiedlicher Konzentrationen des $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplexes, der mit Montmorillonit bei den Batchversuchen in Kontakt gebracht wird, wurde Uranylnitrat ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Merck) verwendet. Die Synthese dieses Komplexes wurde wie schon im Kapitel 5.2.1 beschrieben durchgeführt. Bei den Batchversuchen wurden je 0,6 mg Probe eines Montmorillonit-Standards in einer 50 ml-Duranflasche eingewogen und mit 25 ml 0,15 M $Ca(NO_3)_2$-Lösung versetzt. In den

0,15 M $Ca(NO_3)_2$-Lösungen, die im Kontakt mit SWy-, STx-, SAz-, bzw. SCa-Montmorillonit standen, betrugen die U(VI)-Konzentrationen 0; 0,1; 0,3; 1 oder 3 mM. In diesen Lösungen ist die UVI)-Speziation durch den $Ca_2UO(CO_3)_3$)-Komplex dominiert (s. Abb. 5.1, oberes Diagramm). Der Montmorillonit-Suspension entsprach ein Massen-Volumen-Verhältnis von 24 g L^{-1}. Die Versuche liefen unter Standardbedingungen (Raumtemperatur 20-23 °C und atmosphärischen Bedingungen) und in dreifacher Wiederholung ab. Der Start-pH-Wert wurde in den Überstandslösungen auf 7,3 eingestellt. Aus den 4 unterschiedlichen Montmorillonit-Standards resultierten vier voneinander unabhängige Systeme, wobei die angebotene U(VI)-Konzentration als Variable und die Zeit als Konstante betrachtet wurden. Eine schematische Darstellung der Versuche zeigt Abbildung 6.5. Alle Batch-Proben wurden während der Versuchszeit (3 Tage) permanent langsam geschüttelt. Nach drei Tagen Reaktionszeit wurden Überstandslösungen von den entsprechenden Proben zuerst durch 200 nm Spritzenfilter abfiltriert (der erste Milliliter wurde verworfen um eine eventuelle Sorption an den Filtern zu minimieren). Die 5 nm Filtration erfolgte mit Hilfe der Zentrifugationsfilter (10 kDa Amicon Ultra, Millipore), mit denen die Lösungen 30 min bei 4500 rpm und 20°C zentrifugiert wurden. Die pH-Werte lagen in den Überstandslösungen nach drei Tagen bei 7,1 ± 0,1; 7,1 ± 0,1; 7,1 ± 0,1 und 7,2 ± 0,1 für SWy-, STx-, SAz-, bzw. SCa-Montmorillonit.

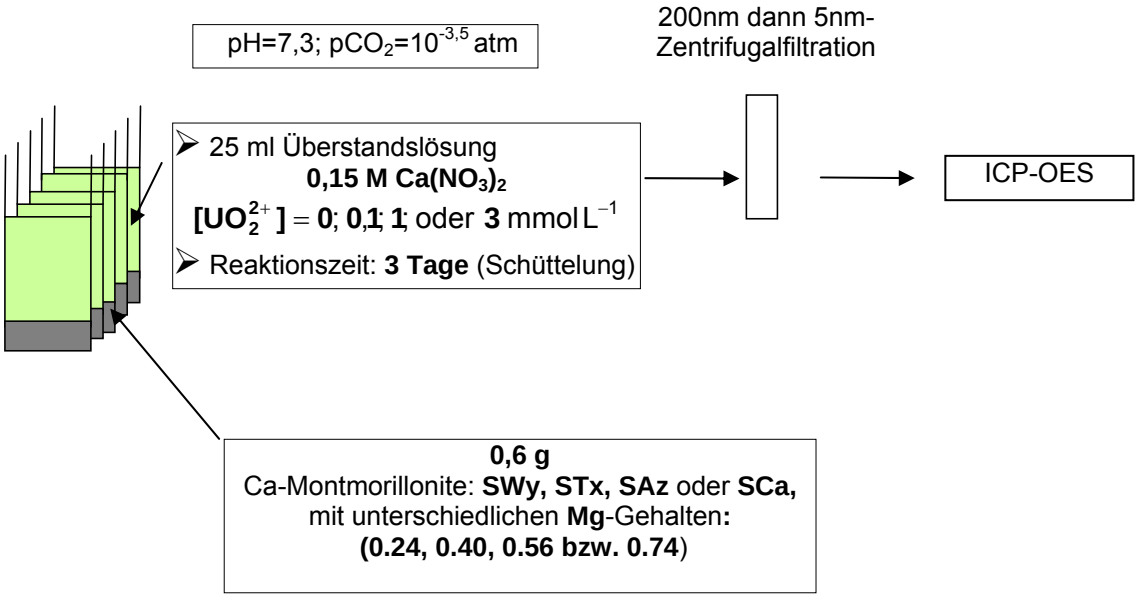


Abb. 6.5: Schematische Darstellung der Batchversuche.

Die aus den Batch-Proben gewonnenen Filtrate (5 nm) wurden mit 2 % HNO_3 (Suprarein) verdünnt, und anschließend mit einem ICP-AES-Gerät (SPECTROFLAME MODULA, SPECTRO Analytical Instrument Gmbh & Co. KG), auf Ca, Na, Mg, Si, Al,

Fe und U untersucht. Die Nachweisgrenze betrug für Ca, Na, Mg, Si, Al, Fe und U jeweils 0,06, 0,07, 0,01, 0,05, 0,06, 0,5 und 0,1 mg L^{-1} (gemäß DIN 32645). Aluminium und Eisen lagen bei allen Proben unter ihren entsprechenden Nachweisgrenzen. Bei den ICP-AES-Messungen wurde Wismut als interner Standard für Uran verwendet [Truscott, 1999; Shinotsuka und Ebihara, 1997], für die anderen Elemente hingegen Scandium [Sapkota et al., 2005].

6.3 Ergebnisse der Batchversuche (ICP-AES)

Die Ergebnisse der U(VI)-Sorption durch die Montmorillonite SWy, STx, SAz bzw. SCa in Abhängigkeit von der angebotenen U(VI)-Konzentration sind auf der Abbildung 6.6 dargestellt (s. Tabellen A. 10-13) im Anhang. Sie zeigen eine mit der angebotenen Konzentration steigende U(VI)-Sorption für die vier Montmorillonite. SWy- und STx-Montmorillonite, welche niedrigere Mg-Gehalte (0,24 bzw. 0,37) aufweisen, zeigten einen ähnlichen Sorptionsablauf in Abhängigkeit von der angebotenen U(VI)-Konzentration. Die U(VI)-Sorption stieg dabei linear in dem Bereich 0,1-1 mmol L^{-1} der angebotenen U(VI)-Konzentration. Eine Erhöhung der angebotenen U(VI)-Konzentration über 1 mmol L^{-1} hat kaum einen Effekt auf die U(VI)-Sorption in SWy- bzw. STx-Montmorillonit nach drei Tagen Kontaktzeit. Im Vergleich dazu zeigten die SAz- und SCa-Montmorillonite mit ihren höheren Mg-Gehalten (0,56 bzw. 0,74) eine steigende Sorption auch bei angebotener U(VI)-Konzentration über 1 mmol L^{-1}. Dies zeigt, dass die U(VI)-Sorption von der Zusammensetzung insbesondere der oktaedrischen Schicht von jeweiligen Montmorilloniten stark abhängt.

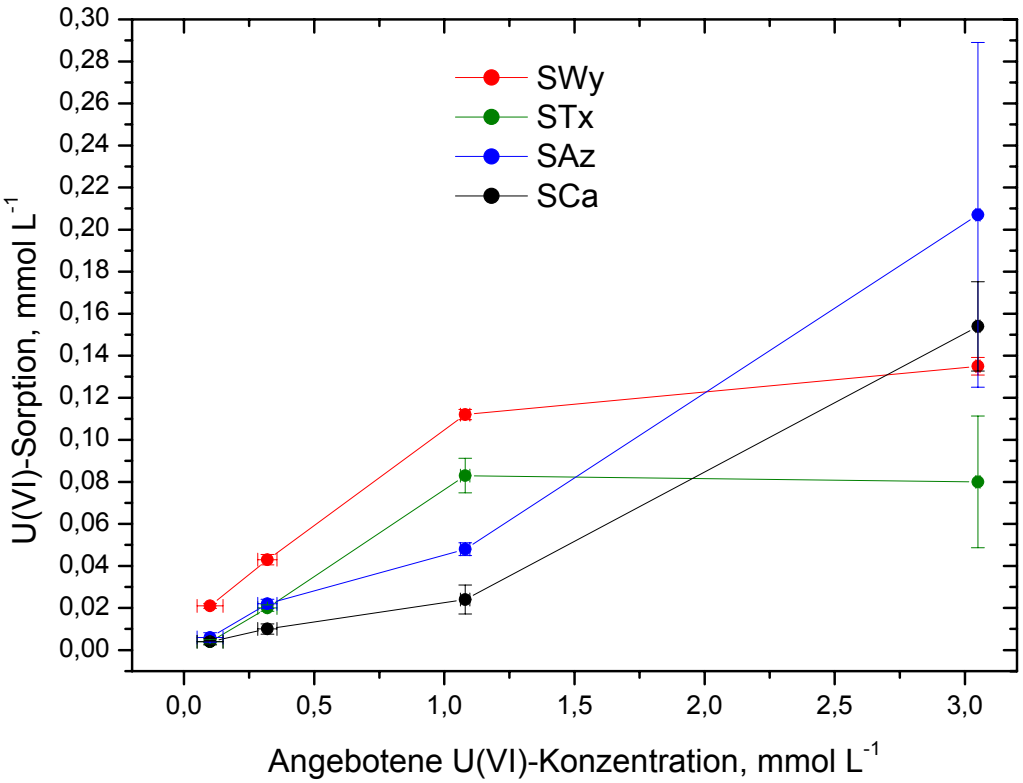


Abb. 6.6: U(VI)-Sorption in Abhängigkeit von der angebotenen U(VI)-Konzentration für SWy-, STx-. SAz- und SCa-Montmorillonite.

Auf der Abbildung 6.7 ist die Mg-Freisetzung in Abhängigkeit von der U(VI)-Sorption, ohne bzw. mit Berücksichtigung der Blanks, dargestellt. Unter Blank wird hier eine Überstandslösung mit einer U(VI)-Konzentration gleich null verstanden. Dies ermöglicht die Berücksichtigung der Auflösungskinetik des Montmorillonits in einer 0,15 M Kalziumnitratlösung und in Abwesenheit von U(VI), indem die entstandene Mg-Freisetzung von den entsprechenden Überstandslösungen in Gegenwart von U(VI) abgezogen werden (Abb. 6.7, unteres Diagramm). Die Abbildung 6.7 zeigt einen ähnlichen Einfluss der U(VI)-Sorption auf die Mg-Freisetzung für SWy, STx, SAz bzw. SCa-Montmorillonit. Das Wichtigste dabei ist die starke Korrelation zwischen U(VI)-Sorption und Mg-Freisetzung für die vier Montmorillonite. Je mehr U(VI) sorbiert wird, desto weniger Mg wird freigesetzt, was sehr stark darauf hinweist, dass U(VI) an den Kantenoberflächen des Montmorillonits sorbiert wird. Dieses stimmt sehr gut überein mit früheren veröffentlichten Ergebnissen über die U(VI)-Sorption an Montmorillonit im neutralen bis leicht basischen pH-Bereich [Mckinley et al., 1995; Hennig et al., 2002; Catalano und Brown, 2005] sowie der Tatsache, dass der Auflösungsprozess des Montmorillonits überwiegend an seinen Kantenoberflächen stattfindet [Zysset und Schindler, 1996]. Als neue Erkenntnis anhand der genannten Ergebnisse gilt die Tatsache, dass U(VI) an den Mg-Oktaedern des Montmorillonits auch sorbiert wird. Von

einer Sorption an den Al- und Fe-Oktaedern ist ausgegangen (von Mckinely et al., 1995; Hennig et al., (2002); Catalano und Brown, 2005).

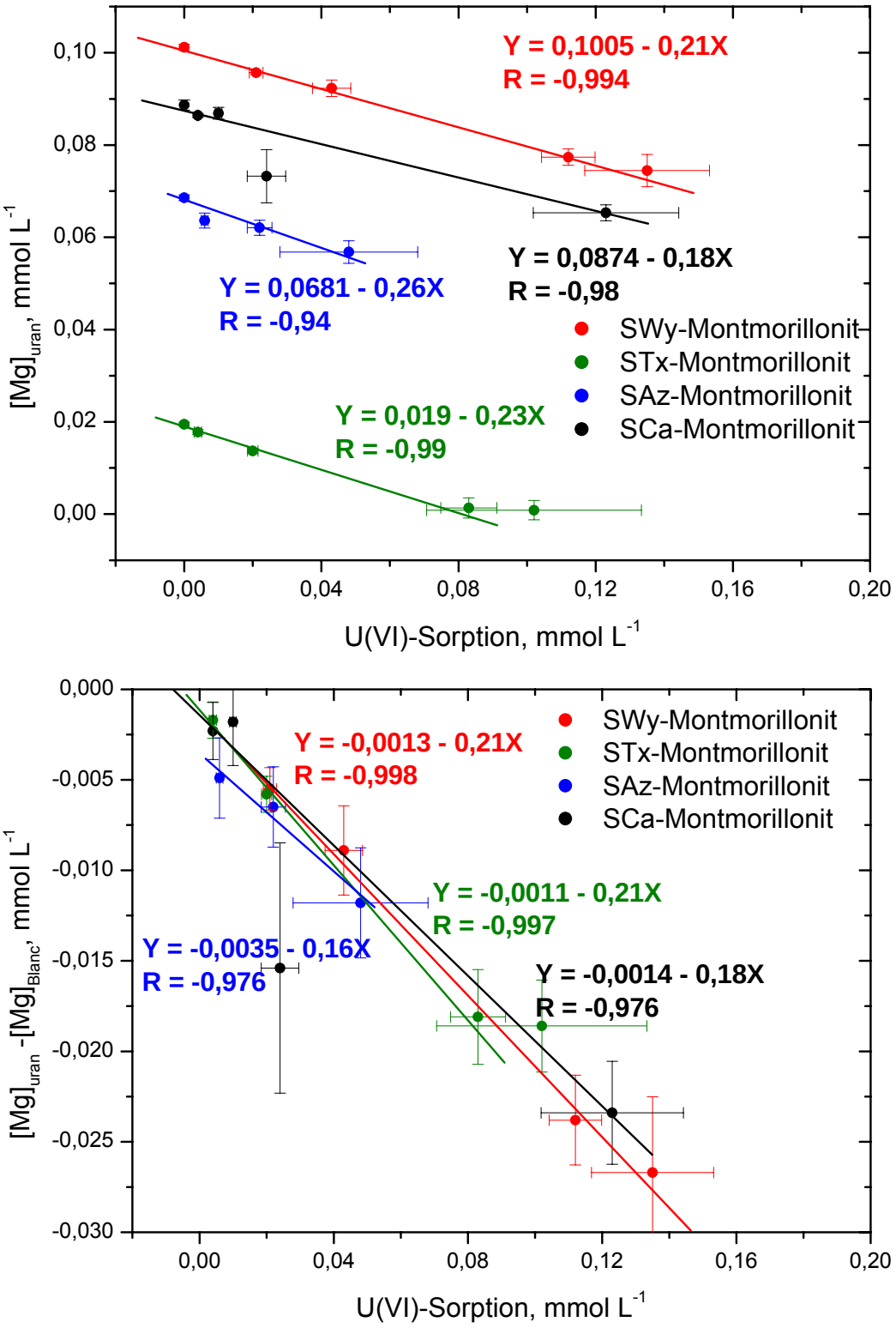


Abb. 6.7: Die Mg-Freisetzung in Abhängigkeit von der U(VI)-Sorption. Oben: Ohne Berücksichtigung der entsprechenden Blanks. Unten: Nach Abzug der entsprechenden Blanks. $[Mg]_{Uran}$ und $[Mg]_{Blanc}$ sind die Mg-Konzentrationen in den Überstandslösungen in Gegenwart bzw. in Abwesenheit von Uran (VI).

Es ist besonders hervorzuheben, dass trotz der bis etwa um den Faktor 3 verschiedenen Mg-Gehalte in den untersuchten Montmorilloniten der Effekt der U(VI)-Sorption auf die Mg-Freisetzung gleich ist (Abb. 6.7, unters Diagramm). Die Korrelationsgeraden (freigesetztes Mg in Abhängigkeit vom sorbierten U(VI)) für die unterschiedlichen untersuchten Systeme ergaben negative Steigungen, die etwa bei 0,2 lagen. D. h. fünf sorbierte U(VI)-Ionen verhindern die Freisetzung von einem einzelnen Mg^{2+}-Ion. Dies weist darauf hin, dass die Mg-Oktaeder hier mit etwa 20 % zur U(VI)-Sorption beitrugen, und zwar in einem U(VI)-Sorptionsbereich von 0,005 bis 0,14 mmol L^{-1} (Abb. 6.7), bei welchem die Variation der Mg-Gehalte in den untersuchten Montmorillonite keinen signifikanten Effekt auf die U(VI)-Sorption hervorrief.

7 Kinetik der U(VI)-Sorption an Montmorillonit

7.1 Einführung

Die U(VI)-Sorption an Tonmineralen und die Mineralauflösung sind kinetisch kontrollierte Phänomene. Daher wurde in dieser Arbeit der Einfluss der U(VI)-Sorption auf die Mg-Freisetzung aus Kantenoberflächen der unterschiedlichen Montmorillonite unter Berücksichtigung kinetischer Effekte untersucht. Die Hauptziele dieses Kapitels sind die Aufklärung des Einflusses der oktaedrischen Substitution (hier Mg) auf die U(VI)-Sorption an den Kantenoberflächen des Montmorillonits sowie die Untersuchung des Einflusses der U(VI)-Sorption auf die Montmorillonitauflösung.

7.2 Experimentelles

7.2.1 Batchversuche: Materialien und Methoden

Wie schon in 6.2.1 beschrieben, kamen auch hier die < 2 µm-Fraktionen der Montmorillonit-Standards (SWy, STx, SAz, SCa) mit unterschiedlichen Mg-Gehalten zum Einsatz (s. Tabelle 6.1). Als Elektrolytlösung wurde eine 0,15 M Kalziumnitratlösung ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Merck) verwendet. Zur Herstellung des $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplexes, der mit Montmorillonit in Batchversuchen in Kontakt gebracht wird, wurde das Uranylnitrat ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Merck) verwendet. Die Synthese dieses Komplexes wurde wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben durchgeführt. Der pH-Wert in der Elektrolytlösung wurde zunächst mit einer 0,5 M Natriumhydrogenkarbonatlösung ($NaHCO_3$) auf 7,5 eingestellt. Bei den Batchversuchen wurden je 0,6 mg eines Montmorillonit-Standards in einer 20 ml-Polyethylenflasche eingewogen und mit 16,5 ml 0,15 M Kalziumnitratlösung ($Ca(NO_3)_2$) versetzt. Die Montmorillonit-Suspensionen entsprachen einem Masse-Volumen-Verhältnis von etwa 40 g L^{-1}. Die U(VI)-Konzentration in der 0,15 M Kalziumnitratlösung, die im Kontakt mit SWy-, STx-, SAz-, bzw. SCa-Montmorillonit stand, betrug entweder 0 oder 3 mM. Die Kalziumnitratlösung ohne U(VI) diente zur Korrektur des Nulleffektes. Die Versuche liefen unter Standardbedingungen (Raumtemperatur 20-23 °C und atmosphärische Bedingungen) und in dreifacher Wiederholung ab. Aus den 4 unterschiedlichen Montmorilloniten resultierten vier voneinander unabhängige Systeme, wobei die Zeit als Variable betrachtet wird. Eine schematische Darstellung der Batchversuche zeigt Abbildung 7.1. Alle Batch-Proben wurden während ihrer Versuchszeit permanent langsam geschüttelt. Die pH-Werte in den Überstandslösungen nach entsprechender Kontaktzeit mit Montmorillonit lagen durchschnittlich bei 7,3 ± 0,1, 7,3 ± 0,2, 7,4 ± 0,1 und 7,4 ± 0,1 für die Suspensionen von SWy-, STx-, SAz- bzw. SCa-Montmorilloniten.

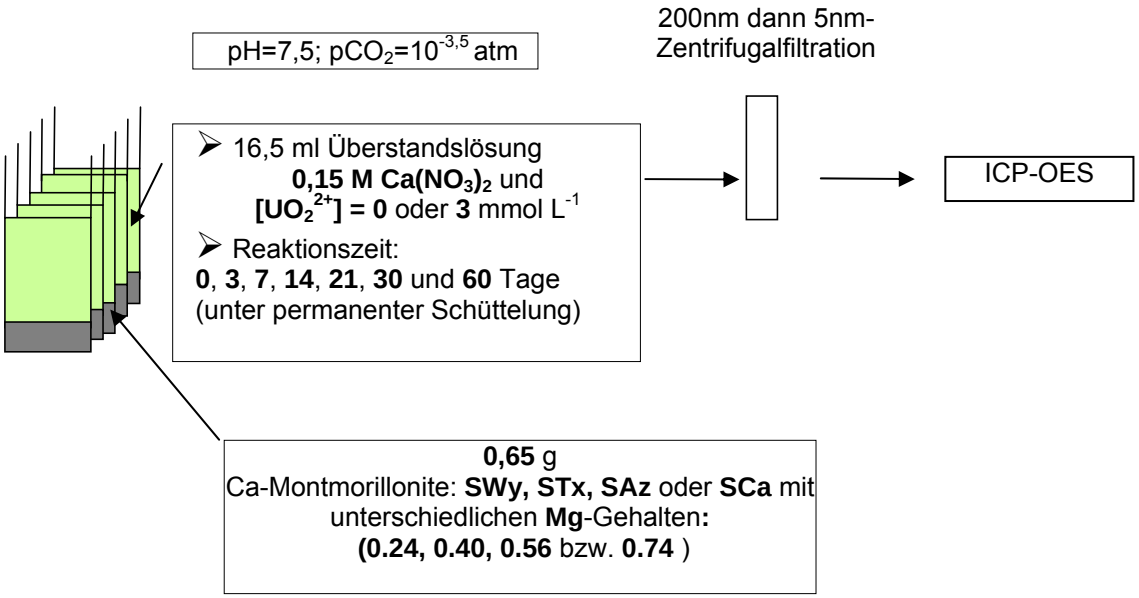


Abb. 7. 1: Schematische Darstellung der Batchversuche.

Zur nasschemischen Analyse wurde die Phasentrennung für jede Batch-Probe durchgeführt, indem die Überstandslösung mit einer Spritze abgesaugt wurde und diese anhand einer 200 nm Spritzenfiltration mit nachfolgender 5 nm Zentrifugalfiltration abfiltriert wurde. Danach wurde jedes Proben-Filtrat (< 5 nm) mit 2 % HNO_3 (Suprarein) verdünnt, und anschließend mit einem ICP-AES-Gerät (SPECTROFLAME MODULA, SPECTRO Analytical Instrument Gmbh & Co. KG), auf die Elemente Ca, Na, Mg, Si, Al, Fe und U hin untersucht. Die Nachweisgrenze für Ca, Na, Mg, Si, Al, Fe und U betrug 0,06, 0,07, 0,01, 0,05, 0,06, 0,5 bzw. 0,1 mg L^{-1} (gemäß DIN 32645). Aluminium und Eisen lagen bei allen Proben unter ihren jeweiligen Nachweisgrenzen. Bei den ICP-AES-Messungen wurde Wismut als interner Standard für Uran verwendet [Truscott et al., 1999; Shinotsuka und Ebihara, 1997], für andere Elemente hingegen Scandium [Sapkota et al., 2005].

7.3 Ergebnisse der Batchversuche (ICP-AES) und Diskussion

Tabelle 7.1 zeigt die Stöchiometrie und Kationenzusammensetzung in den Tetraedern bzw. Oktaedern der untersuchten Montmorillonite (Si^{4+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, und Fe^{3+} „Strukturkationen“ genannt), während Tabelle 7.2 ihre Kantenoberflächenkonzentrationen sowie die der sorbierten Kationen UO_2^{2+}, Ca^{2+} und Na^{+} angibt. Die Berechnung der Kantenoberflächenkonzentrationen von Si^{4+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, und Fe^{3+} beruht auf der Kantenlänge (a = 0,52 nm) und Dicke (0,66 nm) einer Montmorillonit-Schicht [Tsipursky und Drits, 1984; Meleshyn und Azeroual, 2010]. Zur Berechnung der Kantenoberflächen-

konzentrationen für die sorbierten UO_2^{2+}, Ca^{2+} und Na^+ wurde die massenspezifische Oberfläche der Kantenoberfläche des Montmorillonits (S_m = 8,5 m^2 g^{-1}; [Tournassat et al., 2003]) verwendet. Alle Ergebnisse sind auch zum Veranschaulichen als Tabelarische Anhänge angegeben (Tabelle A. 14-17).

Tabelle 7. 1: Stöchiometrie und Kationenzusammensetzung in den Tetraedern bzw. Oktaedern der unersuchten Montmorillonite.

Montmorillonit	Si	Al (tetraedrisch)	Al (oktaedrisch)	**Mg**	Fe	Referenz
SWy	3,90	0,10	1,53	**0,24**	0,23	Zviagina et al., 2004
STx	3,95	0,05	1,56	**0,37**	0,07	Dähn et al., 2003
SAz	4,00	0,00	1,36	**0,56**	0,08	Zviagina et al., 2004
SCa	3,96	0,04	1,18	**0,74**	0,08	Zviagina et al., 2004

Der Tabelle 7.2 ist zu entnehmen, dass die Kantenoberflächenkonzentrationen der Strukturkationen im Vergleich zu den sorbierten Kationen bei einem Verhältnis von etwa 1 liegen. Dies weist auf eine mononukleare Sorption des Ca^{2+}-Ions an der Kantenoberfläche des Montmorillonits hin. Dabei wurde kein signifikanter Effekt der U(VI)-Sorption auf die Ca-Sorption an den Kantenoberflächen des jeweiligen Montmorillonits festgestellt, weil sich die Mengen des sorbierten Ca in Gegenwart oder in Abwesenheit von U(VI) nicht unterscheiden (unter Berücksichtigung der Messunsicherheit) und zwar für alle untersuchten Montmorillonite (Tabelle 7.2). Im Gegensatz dazu, ist zu bemerken, dass sich die Überstandslösungen ohne U(VI) bzw. mit U(VI) bezüglich der Na-Sorption unterscheiden, und zwar sowohl für SWy- und STx- als auch für SAz-Montmorillonite. Dies ist auf die höhere Na-Konzentration in der Überstandslösung mit U(VI) im Vergleich zu der Lösung ohne U(VI) zurückzuführen, und nicht auf die U(VI)-Sorption. Dieses Problem entstand aufgrund der Tatsache, dass die Überstandslösung mit U(VI) mehr Natriumhydrogenkarbonate zur pH-Einstellung verbrauchte als die ohne U(VI). Dies wird auch durch die in Abb. 7.2 gezeigte, ähnliche Sorptionskinetik von Na, Ca und U(VI) bestätigt.

Tabelle 7. 2: Kantenoberflächenkonzentrationen der Strukturkationen sowie der sorbierten Kationen (µmol/m^2) nach 60 Tagen Kontaktzeit für SWy-, STx-, SAz- und SCa-Montmorillonite. Die sorbierten Na-, Ca- und U(VI)-Mengen wurden mit Hilfe der ICP-AES-Analyse erhalten (nach Meleshyn und Azeroual, 2010).

	Si[#,*]	Al*	Mg*	Fe*	Total	Na[§,$]	Ca[§,$]	U(VI)[$]	Total[§]
SWy	19,4	7,4	1,2	1,1	29,1	1,2 ± 0,5	20 ± 4	1,2 ± 0,1	22 ± 4
						(-0,6 ± 0,1)	(23 ± 2)	0	(23 ± 2)
STx	19,4	7,6	1,8	0,3	29,1	5,7 ± 0,4	31 ± 2	1,1 ± 0,1	37 ± 2
						(0,2 ± 0,1)	(29 ± 7)	0	(29 ± 7)
SAz	19,4	6,6	2,7	0,4	29,1	3,6 ± 0,3	11 ± 1	1,0 ± 0,1	15 ± 1
						(0,3 ± 0,2)	(16 ± 9)	0	(16 ± 9)
SCa	19,4	5,7	3,6	0,4	29,1	1,5 ± 2,0	-6 ± 16	0,7 ± 0,1	-4 ± 16
						(0,5 ± 0,2)	(16 ± 14)	0	(16 ± 14)

[#] Der Al-Gehalt in den Tetraedern der Montmorillonite wurde vernachlässigt. Si liegt in den Tetraedern mit einer Stöchiometriezahl von 4 vor.

[*] Kantenoberflächenkonzentrationen der Strukturkationen wurden gemäß $\frac{n_x}{a \cdot h \cdot N_A}$ berechnet, wobei n_x die Stöchiometriezahl des entsprechenden Strukturions „x“ ist (mit x = Si, Al, Mg oder Fe), mit $n_{Si} = 4$ und $n_{Al} + n_{Mg} + n_{Fe} = 2$, a ist die Kantenlänge der Elementarzelle; h ist die Dicke der 2:1-Schicht und N_A ist die Avogadrozahl.

[§] In Klammern sind die entsprechenden Kantenoberflächenkonzentrationen der sorbierten Kationen in Abwesenheit von U(VI) für die untersuchten Systeme angegeben. Jene in Gegenwart von U(VI) liegen oben über diese in Klammern.

[$] Kantenoberflächenkonzentrationen der sorbierten Kationen wurden gemäß $\frac{\Delta C \cdot V}{S_{kante} \cdot m}$ berechnet, wobei ΔC die Konzentrationsvariation in den Überstandslösungen kennzeichnet; V ist das Lösungsvolumen; S_{kante} ist die spezifische Kantenoberfläche, m ist die Masse der Montmorillonit-Probe.

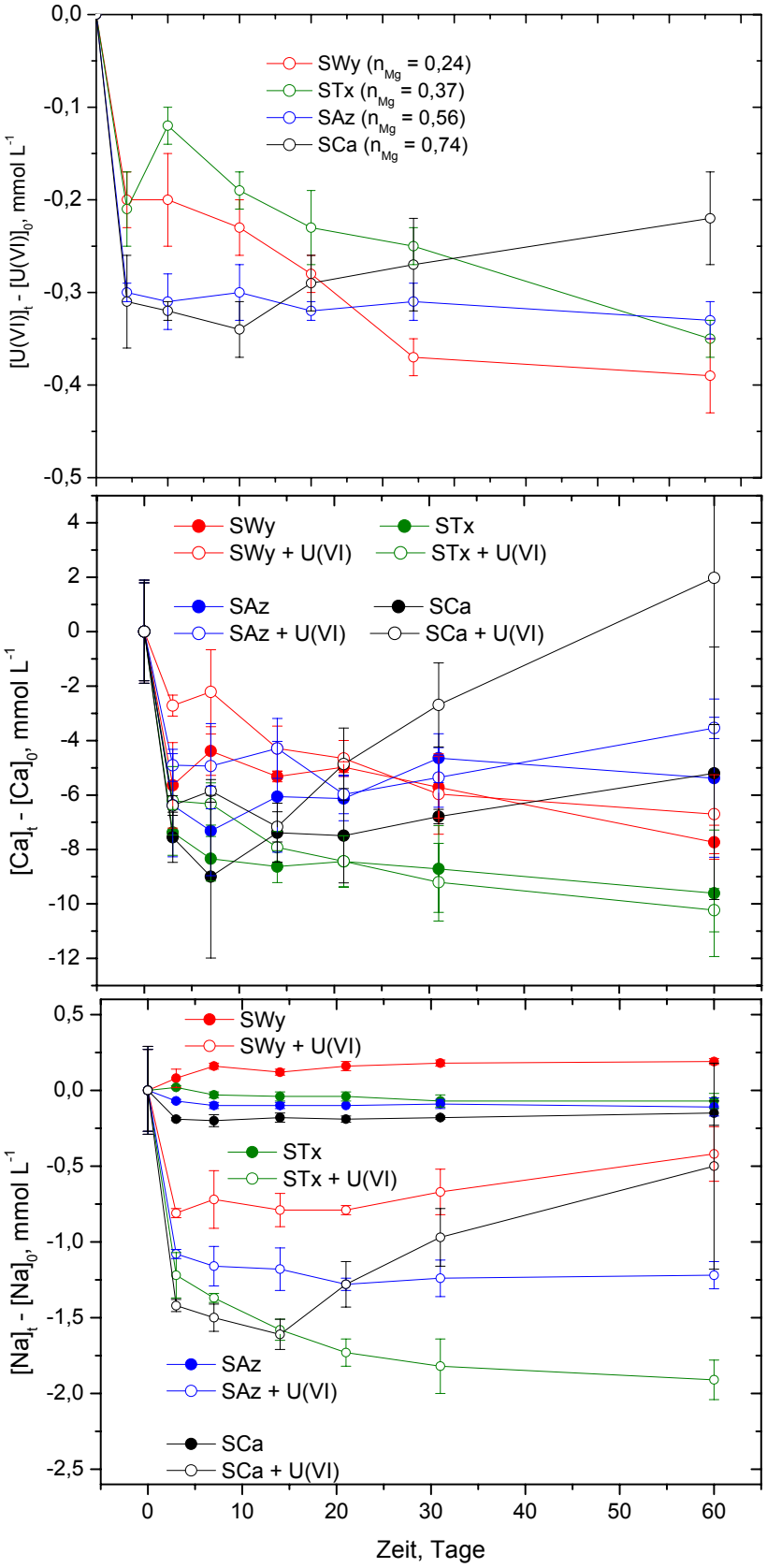


Abb. 7. 2: Sorptionskinetik von U(VI) (oben), Ca (Mitte) und Na (unten) aus den Überstandslösungen für SWy-, STx-, SAz- und SCa-Montmorillonite in Abwesenheit oder in Gegenwart von U(VI). $[M]_t - [M]_0$ stellt den Konzentrationsunterschied zwischen Konzentrationen für die Komponente M (U(VI), Ca oder Na) zur Zeit t (0, 3, 7, 14, 21, 31 und 60 Tage) und zur Zeit t = 0 dar.

Eine wichtige Frage bei der U(VI)-Sorption an Montmorillonit ist, wo die U(VI)-Sorption an den Kantenoberflächen des Montmorillonits genau stattfindet, und welchen Einfluss sie auf die Montmorillonit-Auflösung hat. Eine Möglichkeit ist, dass U(VI)-Sorption ausschließlich an den Fe-Oktaeder ($Fe(O_{6-x}OH_x)$) stattfindet, was aber selbst die EXAFS-Methode (extended x-ray absorption fine structure: Eine Methode der Röntgenabsorptionsspektroskopie, mit der die Art, Anzahl und Entfernung von Nachbaratomen oder Liganden einer bestimmten chemischen Verbindung bestimmt wird) auch nicht nachweisen konnte [Catalano und Brown (2005)]. Dieses wurde in dieser Arbeit ebenfalls bestätigt, da die sehr kleinen Fe-Mengen in den Kantenoberflächen der untersuchten Montmorillonite nicht alleine für die entstandene U(VI)-Sorption verantwortlich sein können (Tabellen 7.2). Die zweite Möglichkeit ist, dass die Al-Oktaeder ($Al(O_{6-x}OH_x)$) für die U(VI)-Sorption verantwortlich sind, welches von Mckinely et al. (1995) und Hennig et al. (2002) gezeigt wurde. Daher sind diese zwei Möglichkeiten hier auch berücksichtigt worden.

Eine weitere Möglichkeit, die nach aktuellem Wissen noch nicht berücksichtigt wurde, ist, dass auch die Mg-Oktaeder ($Mg(O_{6-x}OH_x)$) die U(VI)-Sorption beeinflussen. Zum einen stellten Meleshyn et al. (2009) eine signifikante Korrelation zwischen sorbiertem U(VI) und freigesetztem Mg bei Na- und Ca-Bentoniten fest, wofür die Kantenoberfläche des Montmorillonits (Hauptmineral in Bentonit) verantwortlich war (s. dazu Abb. 5.6 in Kapitel 5). Zum anderen zeigte Abbildung 6.7 in Kapitel 6, dass das sorbierte U(VI) für die vier untersuchten Montmorillonite (SWy, STx, SAz und SCa) sehr gut mit dem freigesetzten Mg korreliert, was ein Hinweis darauf ist, dass die Mg-Oktaeder die U(VI)-Sorption beeinflussen. Überdies zeigen die Ergebnisse in diesem Kapitel, unter Berücksichtigung der kinetischen Ereignisse, dass es eine umgekehrte Beziehung zwischen der sorbierten U(VI)-Menge (Kontaktzeit = 60 Tage) und dem Mg-Gehalt in den untersuchten Montmorilloniten (SWy, STx, SAz und SCa) gibt (Tabelle 7.1 und 7.2). Darüber hinaus ist der dargestellten U(VI)-Sorptionskinetik in der Abbildung 7.3 zu entnehmen, dass die U(VI)-Sorption für SWy- und STx-Montmorillonite (Mg-Stöchiometriezahlen von 0,24 bzw. 0,37) mit der Zeit zunahm, während sie für SAz-Montmorillonit (Mg-Stöchiometriezahl von 0,56) zeitlich in etwa konstant blieb und für SCa-Montmorillonit (Mg-Stöchiometriezahl von 0,74) mit der Zeit abnahm (Abb. 7.3). Je mehr Magnesium also in den Kantenoberflächen der untersuchten Montmorillonite vorliegt, desto negativer wird die Sorptionskinetik des U(VI). Daher müssen die Wechselwirkungsverhältnisse zwischen sorbiertem U(VI) und der Kantenoberflächenzusammensetzung der untersuchten Montmorillonite als komplexierte Prozesse betrachtet werden.

Es wird hier daher unter Berücksichtigung der Diskussion 6.3 vorgeschlagen, dass die U(VI)-Sorption nach drei Tagen Kontaktzeit mit den untersuchten Montmorillonite nicht nur an den Al- und Fe-Oktaedern stattfand, sondern auch an den Mg-Oktaedern erfolgte. Dieser Vorschlag wird durch die Tatsache gestützt, dass (AlMgOH)-Paare in den untersuchten Montmorilloniten existieren [J. Madejová et al., 1998; Zviagina et al., 2004]. Es ist Sogar mit (MgMgOH)-Paaren in SWy-, STx- und SAz-Montmorilloniten sowie wegen seines höheren Mg-Gehaltes auch in SCa-Montmorillonit zu rechnen [Zviagina et al., 2004]. Diese "hydroxylierten Paare" in der oktaedrischen Schicht des Montmorillonits sind offensichtlich in der Lage, U(VI) zu sorbieren.

Da die Mg-Oktaeder in den Montmorilloniten jedoch weniger stabil sind als die Al-Oktaeder und Fe-Oktaeder, wobei Al und Fe eine Oxydationszahl von 3 besitzen, Mg hingegen von 2, hält die Auflösungskinetik der oktaedrischen Kationen die folgende Reihenfolge ein: $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$ [Christidis et al., 1997]. Daher wird bei der Auflösung des Montmorillonits mehr Mg als Fe bzw. Al freigesetzt. Je höher also der Mg-Gehalt eines Montmorillonits ist, desto höher wird auch seine Auflösungskinetik und somit auch die U(VI)-Desorption bzw. –Freisetzung sein (Abbildungen 7.3 und 7.4, mit Ausnahme von SWy-Montmorillonit) [Madejová et al., 1998], was aber eine weitere U(VI)-Sorption an den betroffenen Montmorilloniten nicht ausschließt. Aus diesem Grund und in sehr guter Übereinstimmung mit der Abb. 7.3 nahm für SCa-Montmorillonit (n_{Mg} = 0,74) die U(VI)-Sorption mit der Zeit zunächst zu (0-14 Tage), danach nahm sie wieder ab, und erreichte die niedrigste U(VI)-Sorption nach 60 Tagen Kontaktzeit. Diese Abnahme ist auf die höhere Auflösung des SCa-Montmorillonits wegen seines höheren Mg-Gehaltes zurückzuführen, dadurch wird U(VI) desorbiert bzw. freigesetzt. Für SAz-Montmorillonit (n_{Mg} = 0,56) war die U(VI)-Konzentration in den Überstandslösungen nach drei Tagen Kontaktzeit etwa stabil. Dies rührt wahrscheinlich davon her, dass die U(VI)-Sorptionskinetik an SAz-Montmorillonit nach drei Tagen Kontaktzeit etwa die U(VI)-Freisetzungskinetik in Zusammenhang mit Mg-Auflösung ausgleicht. Für STx-Montmorillonit mit einem geringeren Mg-Gehalt (n_{Mg} = 0,37) konnte dieses Effekt nicht festgestellt werden, denn die Mg-Freisetzung erreichte schon nach drei Tagen Kontaktzeit die Sättigung (Abb. 7.4). Deshalb stieg die U(VI)-Sorption für STx-Montmorillonit mit der Zeit an (Abb. 7.2).

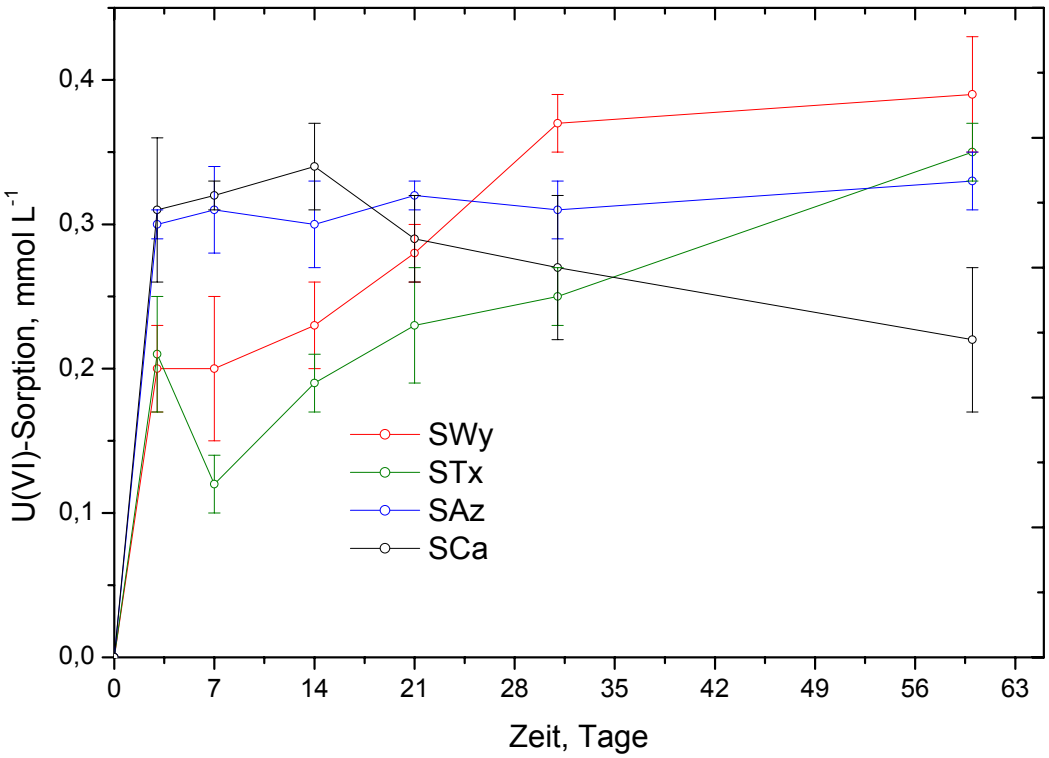


Abb. 7. 3: U(VI)-Sorptionskinetik an SWy-, STx, SAz- und SCa-Montmorilloniten

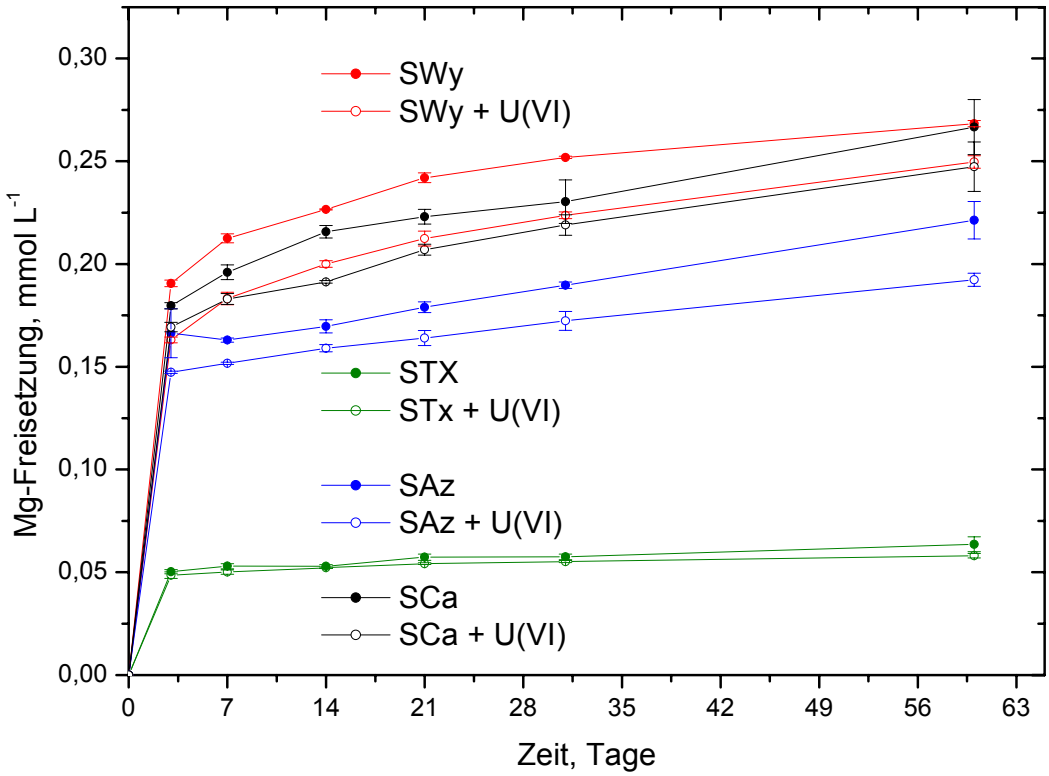


Abb. 7. 4: Mg-Freisetzungskinetik aus SWy- (n_{Mg} = 0,24), STx- (n_{Mg} = 0,37), SAz- (n_{Mg} = 0,56) und SCa-Montmorilloniten (n_{Mg} = 0,74).

Für SWy-Montmorillonit mit dem niedrigsten Mg-Gehalt (n_{Mg} = 0,24) sollte die niedrigste Mg-Freisetzung erwartet werden, was aber nicht der Fall war (Abb. 7.4). Dies liegt wahrscheinlich an dem relativ höheren Fe-Gehalt (n_{Fe} = 0,23) in diesem Montmorillonit. Es ist bekannt, dass je höher der Fe-Gehalt in einem Smectit ist, desto höher wird

seine Auflösungskinetik [J. Madejová et al., 1998]. Dies erklärt in diesem Fall die höhere Mg-Auflösung. Mit seinem höheren Fe-Gehalt zeigte SWy-Montmorillonit die höchste U(VI)-Sorption (Abb. 7.3), was in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Catalano und Brown (2005) steht. Hierbei erreichte die U(VI)-Sorption die Sättigung nach 60 Tagen Kontaktzeit (Abb. 7.3). Die Sättigung wird dadurch erklärt, dass die Kantenoberfläche des SWy-Montmorillonit 1 zu 1 belegt war (Tab. 7.2).

Desweiteren kann Abbildung 7.4 ein signifikanter Unterschied der Mg-Freisetzungskinetik zwischen Lösungen mit U(VI) und Lösungen ohne U(VI) für SWy-, SAz- und SCa-Montmorillonite entnommen werden. Durch die U(VI)-Sorption wird die Mg-Auflösung aus der Kantenoberfläche mit der Zeit niedriger. Dieses Phänomen wurde bei STx-Montmorillonit nicht festgestellt. Dies lag wahrscheinlich an seiner sehr schnellen Auflösungskinetik, wobei die Mg-Freisetzungskinetik schon nach drei Tagen die Sättigung erreichte, so dass solcher Effekt nicht beobachtet werden konnte.

Die Beobachtung, dass die U(VI)-Sorption die Mg-Auflösung aus der Kantenoberfläche der oktaedrischen Schicht erniedrigt, bestätigt erneut die Tatsache, dass die U(VI)-Sorption zum Teil an den Mg-Oktaedern der Kantenoberfläche des Montmorillonits stattfindet. Es kann die Hypothese formuliert werden, dass je höher der Mg-Gehalt eines Montmorillonits ist, desto wahrscheinlicher wird die Bildung von (MMgOH)-Paaren (M = Al, Mg oder Fe) in der oktaedrischen Schicht, die zu der U(VI)-Sorption beitragen. Diese Arbeitshypothese wird durch Abb. 7.5 insofern verstärkt, als dass für unterschiedliche Kontaktzeiten umso mehr U(VI) sorbiert wird, desto weniger wird die Mg-Freisetzung. Dieses wurde für SAz- und SCa-Montmorillonite festgestellt (für SCa-Montmorillonit nur für den Kontaktzeitbereich 3-14 Tage, da danach eine U(VI)-Desorption erfolgte), welche sich durch ihre höheren Mg-Gehalte auszeichnen. Aufgrund ihrer niedrigeren Mg-Gehalte (weniger AlMgOH- bzw. MgMg-Paare) und der raschen Mg-Freisetzungskinetik (Abb. 7.4) kam es wahrscheinlich nicht zu einer solchen zeitlichen Korrelation für SWy- und STx-Montmorillonite. Daher empfiehlt sich bei solchen Montmorilloniten, derartige Phänomene innerhalb kürzerer Versuchszeiten und Zeitabstände zu untersuchen (hier zwischen 0 und drei Tagen).

Für SCa-Montmorillonit lassen sich wie schon erwähnt zwei Bereiche der Sorptionskinetik unterscheiden (Abb. 7.3). Im ersten Zeitbereich (0-14 Tage) fand eine U(VI)-Sorption statt, wobei eine negative Korrelation zwischen U(VI)-Sorptionskinetik und Mg-Freisetzungskinetik gut zu erkennen ist (Abb. 7.5). Mit einer Steigung von etwa 0,5 weist die Korrelationsgerade daraufhin, dass je zwei sorbierte UO^{2+}-Ionen die Freisetzung eines Mg^{2+}-Ions verhindern. Im zweiten Zeitbereich (14-60 Tage) fand für SCa-Montmorillonit eine U(VI)-Desorption statt (Abb. 7.3), wobei eine positive Korrelation

zwischen U(VI)-Desorptionskinetik und Mg-Freisetzungskinetik gut erkennbar ist (Abb. 7.6). Die Steigung der betreffenden Korrelationsgerade betrug etwa +0,5, d. h. die Auflösung von einem Mg^{2+}-Ion, kam nach 14 Tagen Kontaktzeit gefolgt von der Freisetzung von zwei UO^{2+}-Ionen zu Stande. Für SAz-Montmorillonit ist eine negative Korrelation im gesamten Zeitbereich des Versuches erkennbar (Abb. 7.5). Die Steigung der Korrelationsgerade betrug etwa -0,5. Dies weist darauf hin, dass auch bei SAz-Montmorillonit zwei sorbierte UO^{2+}-Ionen die Freisetzung von einem Mg^{2+}-Ion verhindern. Dies deutet darauf hin, dass die Mg-Oktaeder in diesem Fall bis zu 50 % zur U(VI)-Sorption beitrugen, unter Berücksichtigung der schon nach drei Tage Kontaktzeit höheren U(VI)-Sorption (etwa 0,3 mmol L^{-1}, Abb. 7.3) und des hohen Mg-Gehalt (jeweils n_{Mg} = 0,56 und 0,74 für SAz- bzw. SCa-Montmorillonit).

Diese Beobachtungen erlauben die Formulierung eines Modells der U(VI)-Sorption an den Kantenoberflächen des Montmorillonits. Bei niedrigen Mg-Gehalten (hier SWy- und STx-Montmorillonite), in denen der Abstand zwischen den einzelnen Mg-Oktaedern in der oktaedrischen Schicht größer wird, bindet U(VI) monodentat an AlAl-OH-, AlFe-OH-, AlMg-OH-, FeFe-OH-, und FeMg-OH-Paaren (d. h. ein UO_2^{2+}-Ion pro ein Paar) [Drits et al., 1995; Gates, 2008; Sylwester et al., 2002], sodass die Mg-Oktaeder bis zu 20 % zur U(VI)-Sorption beitragen (siehe Kap. 6). Dieses konnte im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 7) nicht beobachtet werden, weil zum einen die Mg-Freisetzung bei STx-Montmorillonit schon in den ersten drei Tagen die Sättigung erreichte und für SWy-Montmorillonit sehr schnell war und weil zum anderen die U(VI)-Sorptionskinetik wegen des höheren Fe-Gehalts (n_{Fe} = 0,23) hauptsächlich von den Fe-Oktaedern beeinflusst wurde.

Bei hohen Mg-Gehalten (hier SAz- und SCa-Montmorillonit), in denen der Abstand zwischen den einzelnen Mg-Oktaedern kleiner wird und das MgMg-OH-Paar in der oktaedrischen Schicht auftreten kann. Daher wird hier vorgeschlagen, dass U(VI) monodentate Oberflächenkomplexe (d. h. ein UO_2^{2+}-Ion pro ein Paar) mit AlAl-OH-, AlFe-OH-, AlMg-OH-, FeFe-OH-, FeMg-OH- und MgMg-OH-Paaren bildet. In diesem Fall tragen die Mg-Oktaeder bis zu 50 % zur U(VI)-Sorption bei.

Es wurde hier auch festgestellt, dass nach 14 Tagen Kontaktzeit eine U(VI)-Desorption für SCa-Montmorillonit stattfindet. Die festgestellten Korrelationen (Steigung = 0,5 bzw. -0,5) zwischen Mg-Freisetzung und U(VI)-Sorption bzw. U(VI)-Desorption deuten darauf hin, dass die U(VI)-Desorption wahrscheinlich von einer kongruenten Auflösung des Montmorillonits an seinen Kantenoberflächen hervorgerufen wurde. Dieses bedeutet, dass nicht nur Mg-Ionen, sondern auch Al- und Fe-Ionen aufgelöst wurden, welche auch für die U(VI)-Desorption verantwortlich waren. Diese Annahme bestätigt die Ab-

bildung 7.2, weil Ca- und Na-Freisetzungen sowie U(VI)-Desorption ähnliche Kinetik für SCa-Montmorillonit zeigen, wobei die Ca^{2+}- und Na^{+}-Ionen ihrerseits von der Kantenoberfläche der oktaedrischen Schicht desorbiert werden (Tabelle 7.2). Die U(VI)-Desorption steht also im Zusammenhang mit der Auflösung der Kationen (Al, Mg und Fe) aus Kantenoberfläche der oktaedrischen Schicht für SCa-Montmorillonit. Diese kongruente Auflösung könnte hier durch eine Bestimmung von Al bzw. Fe nicht bestätigt werden, weil die Al- und Fe-Konzentrationen in allen Proben unter der Nachweisgrenze lagen. Dies liegt daran, dass Aluminiumhydroxide und Eisenhydroxide entweder in allen Batch-Proben ausfällten (in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten bei ähnlichen Versuchsbedingungen für Smektit-Auflösung [Metz et al. 2005; Amram und Ganor, 2005]) oder dass eine Resorption von Al (III) bzw. Fe (III) im Schichtzwischenraum oder an der Kantenoberfläche des Montmorillonits stattfand [Zysset und Schneider, 1996]. Interessanterweise wird der Einfluss der U(VI)-Sorption auf die Stabilität der Mg-Auflösung für SAz-Montmorillonit mit der Zeit signifikant höher (Abb. 7.4). Die Mg-Freisetzung wird hier somit durch die U(VI)-Sorption verhindert.

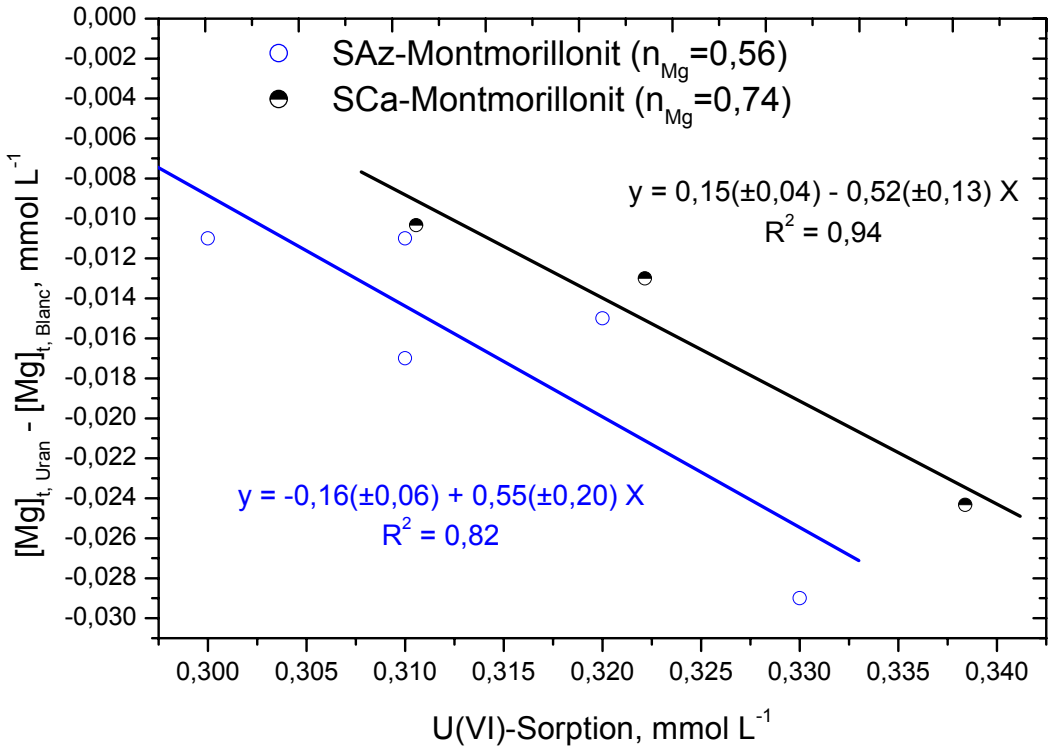


Abb. 7. 5: Einfluss der U(VI)-Sorption auf die Mg-Freisetzung für SAz- und SCa-Montmorillonite. „$[Mg]_{t,Uran} - [Mg]_{t,Blanc}$“ stellt den Konzentrationsunterschied zur Zeit t zwischen Mg-Konzentration in Gegenwart und in Abwesenheit von Uran dar (Blanc = Kalziumnitratlösung). Bei SCa-Montmorillonit werden hier nur die Werte für den Zeitraum 3-14 Tage, in dem die U(VI)-Sorption mit der Zeit zunahm, gezeigt.

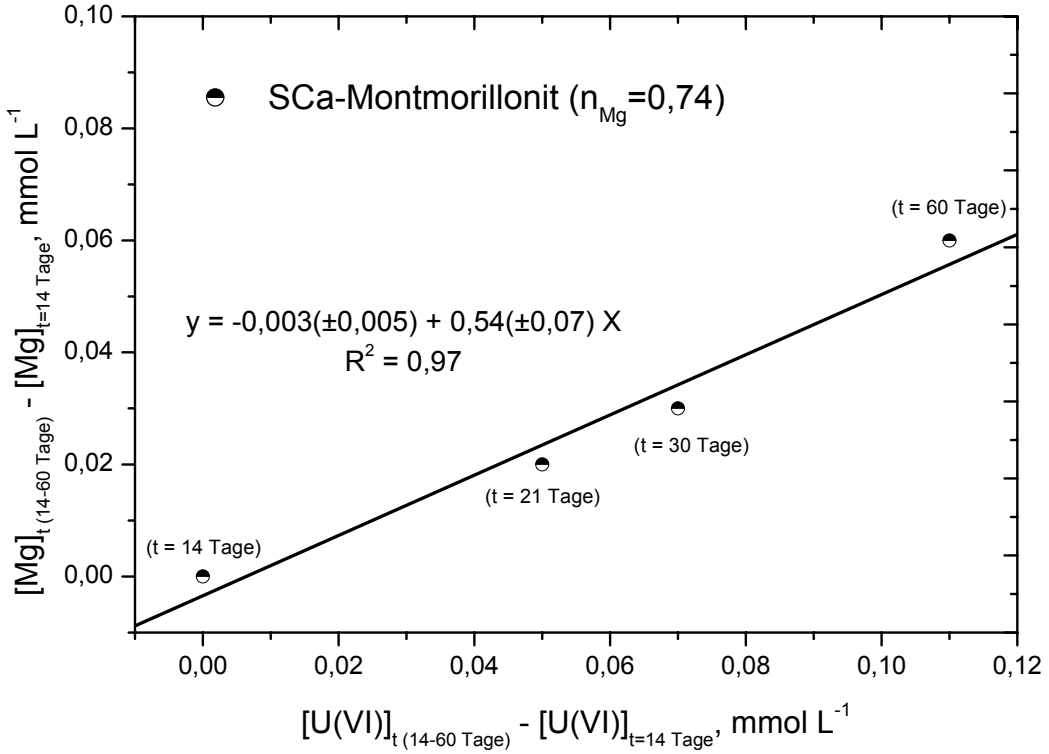


Abb. 7. 6: Einfluss der Mg-Freisetzung auf die U(VI)-Desorption für SCa-Montmorillonit. Dabei ist „$[X]_{t\ (14\text{-}60\ Tage)}$ – $[X]_{t=\ 14\ Tage}$“ der Konzentrationsunterschied zwischen Mg^{2+}- oder U(VI)-Konzentration zur Zeit t = 14, 21, 30, 60 Tage und der entsprechenden Konzentaration zur Zeit t = 14 Tage, ab der die U(VI)-Desorption einsetzte.

8 Untersuchung von Uran in Umweltproben

8.1 U(VI)-Speziation und Kolloid-Effekte in Wasserproben

8.1.1 Einführung

Ursprüngliches Ziel des vorliegenden Kapitels war es, Uran-Speziation in Wasserproben aus Mailuu-Suu (Kirgisistan) sowohl experimentell mittels Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) als auch theoretisch mit einem geeigneten Speziationsprogramm durchzuführen. Bereits zu Beginn der Untersuchungen hatte sich jedoch herausgestellt, dass die Uran-Spezies in den Proben aus Mailuu-Suu mittels LIF nicht nachgewiesen werden konnten, weil die Uran-Konzentrationen in den Proben unter der Nachweisgrenze der zur Verfügung stehenden Geräte lagen. Deshalb beschränkte sich die Untersuchung der Uran-Speziation auf thermodynamische Berechnungen mit Visual MINTEQ.

Des Weiteren sollte der Einfluss von Kolloiden als Bestandteile aquatischer Systeme auf Uran-Mobilisierung bzw. Uran-Transport quantifiziert werden.

8.1.2 Materialien und Methoden

8.1.2.1 Proben

Die Proben 5, 6, 7 und 12 wurden als Maß für die Gefährdung durch Uran-Transport aus Tailing 3 ins Hauptflusswasser bzw. Trinkwasser in Mailuu-Suu (Abbildung 8.1) für die Speziationsberechnung gewählt. In Dörfern, die stromabwärts von der Stadt Mailuu-Suu liegen, wird das Hauptflusswasser für die Landwirtschaft aber auch als Trinkwasser benutzt [Vandenhove et al., 2006]. Die Proben 11 und 14 wurden zusätzlich wegen ihres höheren U(VI)-Gehaltes ausgewählt (Abbildung 8.1). Bei den Berechnungen wurden die im Juli und Oktober 2006 entnommenen Proben berücksichtigt. Die Probenahme wurde durch die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) in der Umgebung von Mailuu-Suu durchgeführt.

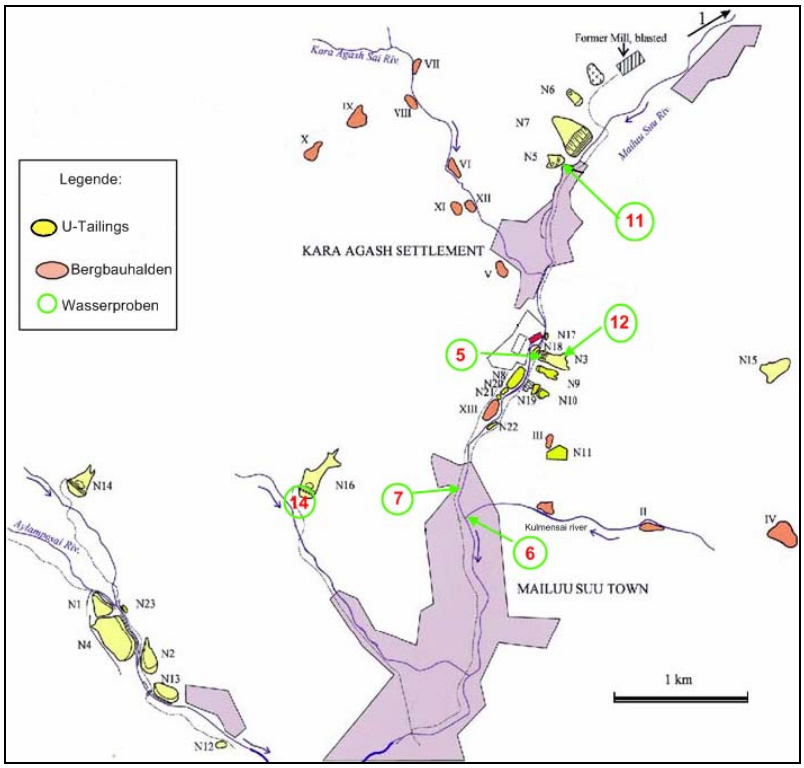


Abb. 8. 1: Standorte der Wasserproben, für die die U(VI)-Speziation berechnet wurde.

8.1.2.2 Uran-Speziation

Wasserstoffexponent (pH) und Redoxpotential (Eh) bestimmen die Speziation von chemischen Elementen wie Uran. Die pH/Eh Bedingungen der Wasserproben von unterschiedlichen Standorten in Mailuu-Suu sind zusammen mit dem abgeschätzten Uran-Stabilitätsbereich und der Uran-Löslichkeitsabgrenzung in der Abbildung 8.2 dargestellt [Brookins, 1988].

Die Bestimmung der Uran-Speziation in ausgewählten Oberflächen- und Grundwässern erfolgte mittels des Speziationsprogramms Visual MINTEQ. Hierbei wurden die für die Uran-Speziation wichtigen Ionen bzw. Liganden sowie pH-Werte berücksichtigt (Tabelle 8.1). Die verwendeten Stabilitätskonstanten von gelösten Uran-Spezies wurden der thermodynamischen Datenbank von MINTEQA2 Version 4.0 entnommen (Tabelle 4.1, Kapitel 4). Es ist zu erwähnen, dass die TOC-Gehälte (Total Organic Carbon) bei den Berechnungen nicht berücksichtigt wurden (s. Diskussion). Die benutzten Elementkonzentrationsangaben sind den ICP-MS-Analysendaten (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) entnommen, die in der BGR durchgeführt worden sind. Für alle Proben wurden die Analysendaten von Oktober 2006 verwendet mit Ausnahme der Probe 12, für die die Analysendaten von Juli 2006 eingesetzt wurden.

Tabelle 8. 1: Konzentrationen der Ionen in den Wasserproben aus Mailuu-Suu (ICP-MS-Ergebnisse, BGR)

Probe Nr.	Beschreibung	pH	UO^{2+} [µM]	F^- [mM]	SO_4^{2-} [mM]	PO_4^{3-} [µM]	Cl^- [mM]	Ca^{2+} [mM]
5	Sickerwasser Tailing 3 + 18	8,2	7,4	0,05	7,5	0,73	1,1	1,3
6	Kulmin-Say in der Nähe von Mailuu-Say	8,6	0,7	0,06	25,57	0,1	7,22	5,84
7	Wasseraustritt Schacht (Isolit)	7,2	0,57	0,07	3,17	0,95	4,71	2,9
11	Sickerwasser Tailing 5	7,2	35,8	0,55	6,1	3,66	1,37	2,15
12	Porenwasser aus Tailing 3 (TB 306)	6,3	12,1	0,03	6,5	-	0,47	1,17
14	Sickerwasser aus Tailing 16	8,8	151,6	0,22	43,44	3,66	2	0,45

8.1.2.3 Kolloid-Effekt

Für die Kolloid-Effekte wurde die Probe 11 ausgewählt. Hierbei wurden die Elemente U, Si, Ca, Mg, S, Al, Fe, K, P und Mn mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) bestimmt. Zur Kolloidenfraktionierung wurden 1,2 und 0,2 µm Sartorius Spritzenfilter Minisart der Firma Sartorius Stedim Biotech sowie 0,02 µm Anotop Polypropylen-Spritzenfilter der Firma Whatman verwendet. Von je 10 ml des Rohwassers der Probe 11 wurde eine Filtration über 1,2 µm, 0,2 µm und 0,02 µm Spritzenfilter durchgeführt. Alle diese Filtrate wurden mit 0,8 M HNO_3 1:10 verdünnt. Die Probe wurde auch ohne Filtration untersucht und gilt als „Originalprobe“ für die entsprechenden Elemente. Diese Proben wurden auf die Elemente U, Si, Al, Ca, Mg, S, P, Fe, K und Mn mittels ICP-OES im Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover untersucht. Die Verfahrensvariationskoeffizienten der ICP-OES-Messungen lagen für diese Elementen unter 2,7 % (mit Ausnahme von S mit 4,8%) und insbesondere für U bei 1,1%.

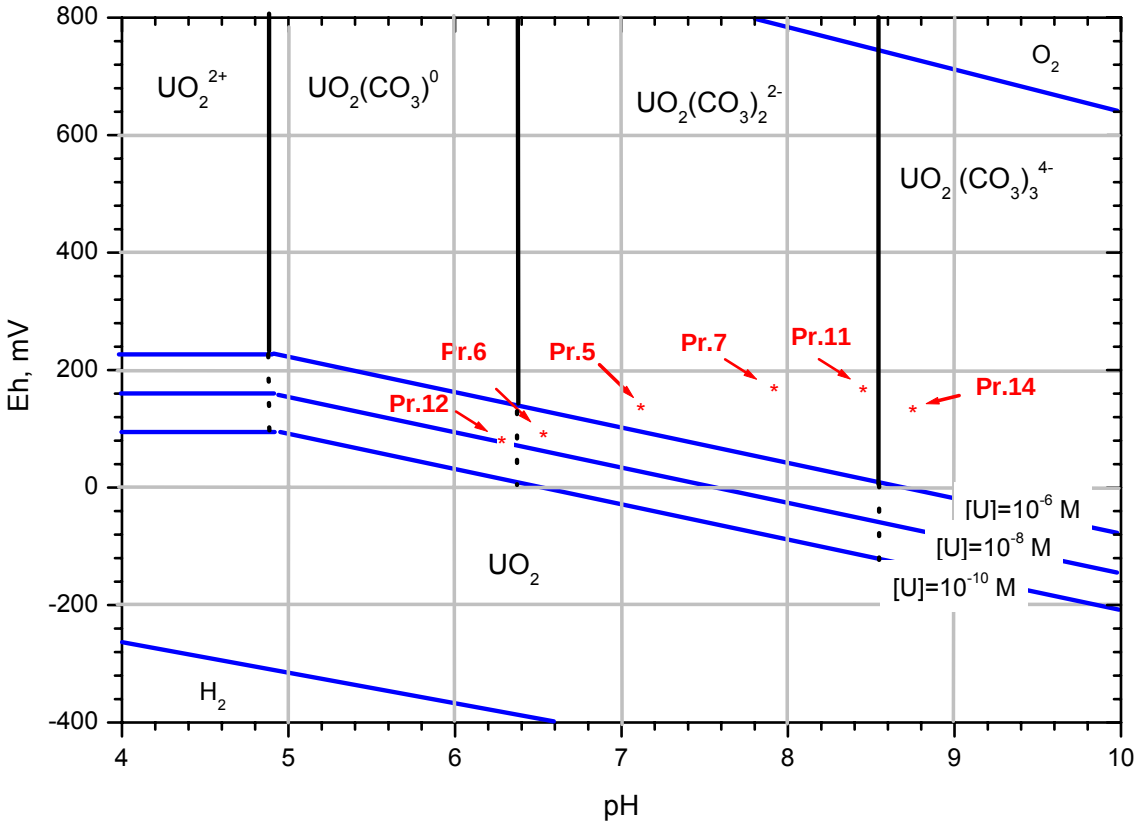


Abb. 8. 2: pH/Eh-Stabilitätsdiagramm für Uran-Speziation der Proben aus Mailuu-Suu bei 1 atm und 25°C (pCO_2=3,55*10^{-4} atm). Die annähernden Stabilitätsbereiche (schwarze fette Linien) und Löslichkeitsabgrenzungen (blaue fette Linien) nach Brookins, 1988, sind angegeben. pH/Eh-Werte wurden bei den Probeentnahmen im Juli 2006 ermittelt. Für die Messung der Uran-Konzentrationen wurden die Proben, die im Oktober (Pr. 5, 6, 7, 11, 14) und im Juli (Pr. 12) 2006 entnommen wurden, verwendet.

8.1.3 Ergebnisse

8.1.3.1 Uran-Speziation

Die Ergebnisse der Speziationsberechnungen sind in der Abbildung 8.3 dargestellt, wobei die wichtigsten U(VI)-Spezies in den untersuchten Proben zusätzlich in der Tabelle 8.2 zusammengefasst sind. Das VMINTEQ-Programm wies bei der Speziationsberechnung auf Präzipitation von Uranylphosphat $(UO_2)_3(PO_4)_2$, Metaautunit $(Ca(UO_2)_2(PO_4)_2)$, Meta-Ankoleit $(K_2(UO_2)_2(PO_4)_2)$ und Saleeit $(Mg(UO_2)_2(PO_4)_2)$ hin. Das bedeutet, dass ein Teil der ursprünglichen Uran-Konzentration in partikulärer Form (z. B. kolloidale U(VI)-Phosphate-Präzipitate) vorliegen sollte. Demzufolge lägen in den Proben 5, 6, 7, 11, 12 und 14 maximal jeweils 15%, 21%, 90%, 15%, 0% (Phosphat nicht gemessen) und 4% der gesamten U(VI)-Konzentration in Wasser in kolloidaler Form vor. Das ist aber nicht der Fall. Einerseits wurde im Rahmen dieser

Arbeit eine ausführliche Untersuchung der Probe 11 bezüglich Kolloid-Effekte durchgeführt, in der keine Uranhaltige Kolloide nachgewiesen wurden (s. Abschnitt 8.1.3.2). Andererseits lösen sich Uranyl-Phosphat-Minerale in aquatischer Lösung, die Karbonate/Hydrogenkarbonat-Spezies (CO_3^{2-}/HCO_3^- in millimolarem Konzentrationsbereich) enthält, in einigen Stunden bis einigen Tagen vollständig auf [Sowder et al., 2001; Zhou and Gu, 2005]. Beispielsweise erfolgt die Auflösungsreaktion des wichtigsten Calcium-Uranyl-Phosphat-Minerals, Metaautunit, durch Karbonat unter Freisetzung von Phosphat, Calcium und Uran(VI):

$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2(s)+6HCO_3^- + 6\ HCO_3^- \rightarrow 2UO_2(CO_3)_3^{4-} + Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} + 6H^+$, [Zhou and Gu, 2005].

8.1.3.2 Kolloid-Effekte

Die Probe 11 wurde wegen ihrer chemischen Zusammensetzung, die derer anderer Mailuu-Suu-Proben sehr ähnlich ist, als repräsentative Probe in Bezug auf Kolloid-Effekte in Wasserproben aus Mailuu-Suu ausgewählt. Diese Probe weist auch einen im Vergleich zu anderen Proben relativ hohen Uran-Gehalt (8,5 ppm gemessen mit ICP-MS in BGR, 8,79 ppm gemessen mit ICP-OES im Institut für Anorganische Chemie) auf. Sollten in dieser Probe keine Uranhaltige Kolloide gefunden werden, könnte von ihrer Abweseinheit in den Proben mit geringerem Uran-Gehalt ausgegangen werden. Tatsächlich wiesen die Ultrafiltrationsuntersuchungen keine Uranhaltige Kolloide in der Probe 11 nach (Abbildung 8.4).

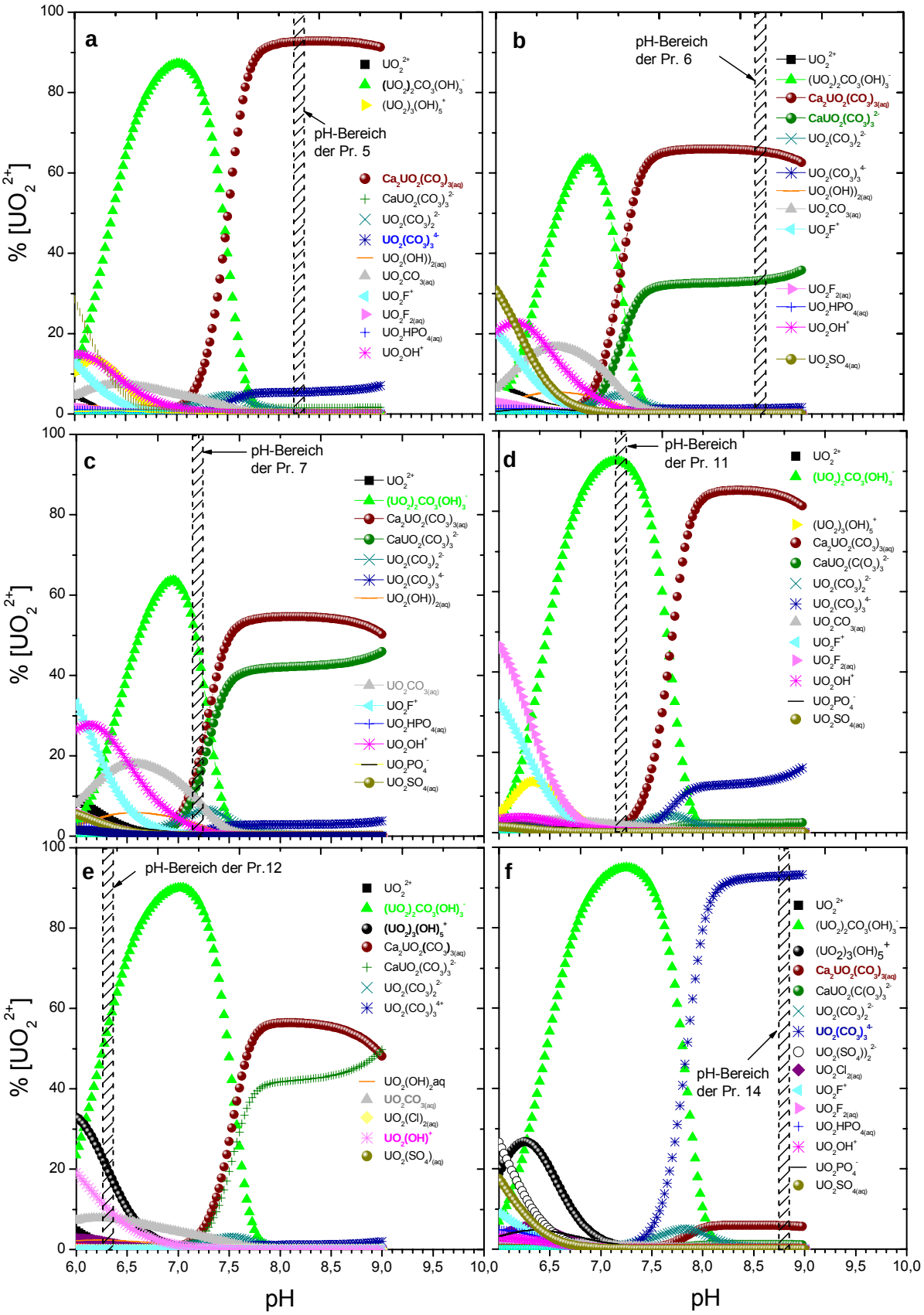


Abb. 8. 3: U(VI)-Speziation in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die thermodynamischen Berechnungen wurden mit VMINTEQ bei 25°C, atmosphärischem CO_2(g)-Partialdruck (pCO_2=3,55*10^{-4} atm). Die Karbonatalkalinitäten (A_c) und Ionenstärken (I) sind in der Tabelle 8.2 aufgeführt.

Tabelle 8. 2: Die dominierenden U(VI)-Spezies in den Mailuu-Suu-Proben (> 5% der U(VI)-Konzentration)

Probe	pH	Eh [mV]	I [mM]	A_c [mM]	Dominierende U(VI)-Spezies
5	8,2	130	44	10,6	$Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$
6	8,6	110	108	5	$Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$, $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$
7	7,2	184	39	15,6	$(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$, $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$, $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$, $UO_2(CO_3)_{(aq)}$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$
11	7,2	181	31	6,2	$(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$
12	6,3	88	15	5,5	$(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $UO_2(OH)^+$, $UO_2CO_{3(aq)}$
14	8,8	141	203	70,42	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$

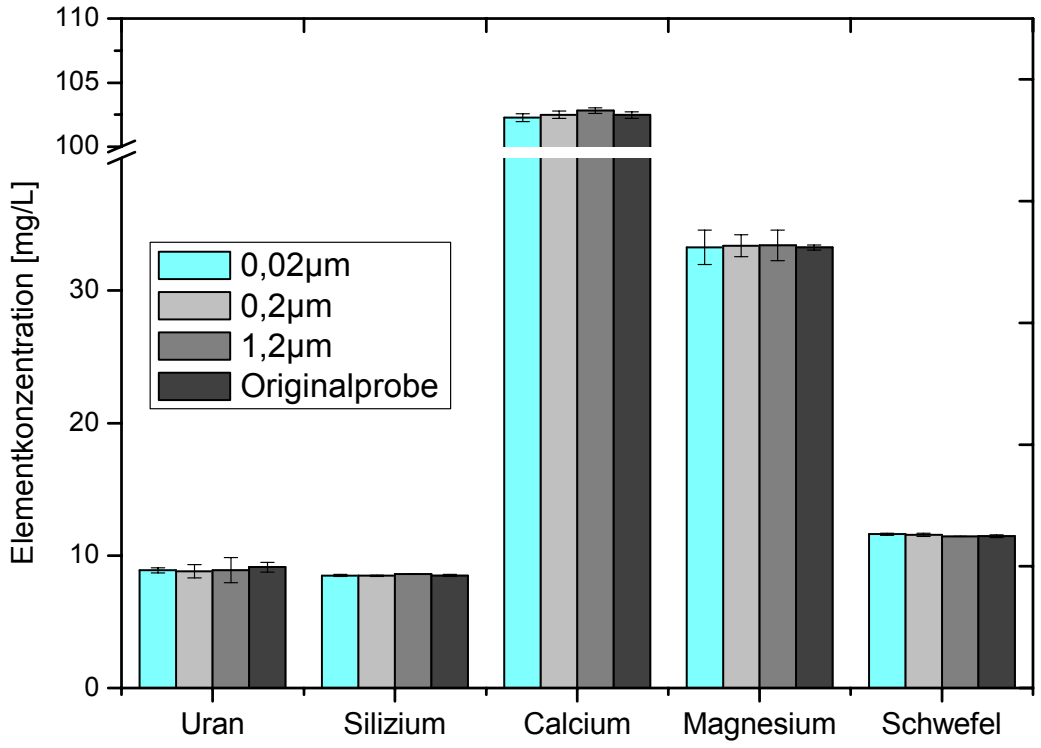


Abb. 8. 4: Konzentrationen der nachgewiesenen kolloidtransportrelevanten Elemente im Filtrat nach der Filtration über Spritzenfilter unterschiedlicher Porenweite (Tabelle 8.3).

Tabelle 8. 3: Elementkonzentrationen in der Probe 11 vor und nach unterschiedlichen Filtrationsstufen (ICP-OES).

Probenart	U [mg/L]	Si [mg/L]	Ca [mg/L]	Mg [mg/L]	S [mg/L]	Al [µg/L]	Fe [µg/L]	K [mg/L]	P [mg/L]	Mn [mg/L]
Rohprobe	9,13 ± 0,37	8,48 ± 0,07	102,46 ± 0,37	33,25 ± 0,20	11,46 ± 0,09	< 20	< 30	< 0,1	< 0,2	< 0,4
Filtrat 1,2 µm	8,90 ± 0,93	8,59 ± 0,02	102,82 ± 0,37	33,41 ± 1,14	11,45 ± 0,03	< 20	< 30	< 0,1	< 0,2	< 0,4
Filtrat 0,2 µm	8,81 ± 0,51	8,481 ± 0,05	102,49 ± 0,37	33,38 ± 0,83	11,55 ± 0,12	< 20	< 30	< 0,1	< 0,2	< 0,4
Filtrat 0,02 µm	8,89 ± 0,19	8,49 ± 0,08	102,26 ± 0,37	33,26 ± 1,30	11,62 ± 0,07	< 20	< 30	< 0,1	< 0,2	< 0,4

8.1.4 Diskussion

Die chemischen Eigenschaften der Oberflächen- und Grundwässer in Mailuu-Suu sind die Hauptfaktoren, die die Uran-Mobilisierung aus Tailingsmaterial bzw. Sedimenten beeinflussen. pH-Wert, Redoxpotential, Elementzusammensetzung der Wässer sowie Mineralzusammensetzung der Festphasen bestimmen das Löslichkeitsprodukt von Uran. Mit Ausnahme von Pr. 12 zeigt Abbildung 8.2, dass die pH/Eh-Bedingungen die Uran-Löslichkeit in allen Mailuu-Suu-Proben begünstigen. Das pH/Eh-Diagramm für Uran- und karbonathaltige Lösung, das wegen der im Vergleich zu anderen Ionen höheren Konzentrationen von Hydrogenkarbonat in Wasserproben aus Mailuu-Suu ausgewählt wurde, weist auf Uranyl-Karbonat-Komplexe als dominierende U(VI)-Spezies hin. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass Grundwässer in Mailuu-Suu prinzipiell das schwerlösliche Uraninit-Mineral in primären Uranerzgebieten lösen und mobilisieren können. Für die Pr. 12 zeigt die Abbildung 8.2 allerdings eine begünstigte U(IV)-Präzipitation. Mittels der ICP-MS-Messung wurde jedoch Uran in dieser Probe nachgewiesen. Dieser Widerspruch kann entweder durch die Ungenauigkeit der In-situ-Messungen der pH/Eh-Werte oder durch ihre jahreszeitbedingten Schwankungen erklärt werden.

Die Schlussfolgerung über die Dominanz der Uranyl-Karbonat-Komplexe in Oberflächen- und Grundwässern in Mailuu-Suu wird auch durch ausführliche thermodynamische Berechnungen mit dem VMINTEQ unterstützt (Abbildung 8.3). Wie die Tabelle 8.2 zeigt sind die Calcium-Uranyl-Karbonat-, Uranyl-Karbonat-Hydroxid- und Uranyl-Karbonat-Komplexe die dominierenden Spezies in den untersuchten Wasserproben.

Die wichtigsten ermittelten Spezies in Wasserproben aus Mailuu-Suu sind $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$, $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$, $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$ und $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Diese dominierenden Uran(VI)-Spezies sind durch die pH/Eh-Bedingungen und die hohen Konzentrationen der Komplexierungsliganden, insbesondere Hydrogenkarbonat und Calcium, kontrolliert.

Wasserproben aus Mailuu-Suu zeichnen sich durch eine TOC-Konzentration von bis zu einigen zehn mg pro Liter aus. Aktiniden können stabile Komplexe mit Huminsäuren bilden [MOULIN, 2005; Sachs et al., 2006], wobei Huminstoffe bis zu 50 % des TOC-Gehaltes darstellen können [Moulin, 1995]. Deshalb könnte die Wahrscheinlichkeit, dass sich ogranische Uranyl-Komplexe bilden, signifikant sein. Die Abbildung 8.5b zeigt, dass es keine Korrelation zwischen TOC und Uran in Wasserproben aus Mailuu-Suu gibt. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass TOC in Wasserproben aus Mailuu-Suu keine große Rolle spielt. Dies stimmt überein mit der Arbeit von Moulin et al., 1995. Dabei ist festgestellt worden, dass im pH-Breich 7-9 selbst bei der Anwesenheit von Huminstoffen die U(VI)-Speziation durch Uranyl-Karbonat-Komplexe dominiert wird. Daher werden nur die anorganischen Spezies im Folgenden diskutiert.

Anhand der veröffentlichten Stabilitätskonstante log(K) = 18,57 ± 0,03 der $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$-Spezie [Dongarra and Langmuir, 1980] kann vorausgesagt werden, dass Phosphat in einem pH-Bereich 4–7,5 auch ein wichtiger Uranyl-Komplexierungsligand sein könnte. Darüber hinaus war die Stabilitätskonstante der aquatischen Uranyl-Phosphat-Spezie in Frage gestellt [Markovic and Pavkovic, 1983; Sandino and Bruno, 1992]. Sandino und Bruno (1992) schlugen vor, dass die $UO_2(HPO4)_2^{2-}$-Spezies aus der geochemischen Modellierung von Uran-Speziation in natürlichen Systemen ausgeschlossen werden sollte. Diese Autoren erklärten, dass U(VI) im pH-Bereich 6–9 mit aquatischem Phosphat erst assoziieren wird, wenn das molare Konzentrationsverhältnis von Phosphat zu Karbonat größer als 10^{-1} ist. Diese Voraussetzung ist für keine der Wasserproben aus Mailuu-Suu erfüllt. Außerdem zeigen die Abbildungen 8.5a und 8.5c, dass es keine signifikante Korrelation zwischen Uran- und Phosphat-Konzentrationen aber eine deutliche Korrelation zwischen Uran- und Bicabonat-Konzentrationen gibt. Diese Argumente unterstützen somit die Aussage der thermodynamischen Modellierung dieser Arbeit, dass die Uran-Speziation in Wasserproben aus Mailuu-Suu durch aquatische Uranyl-Karbonat-Spezies dominiert ist.

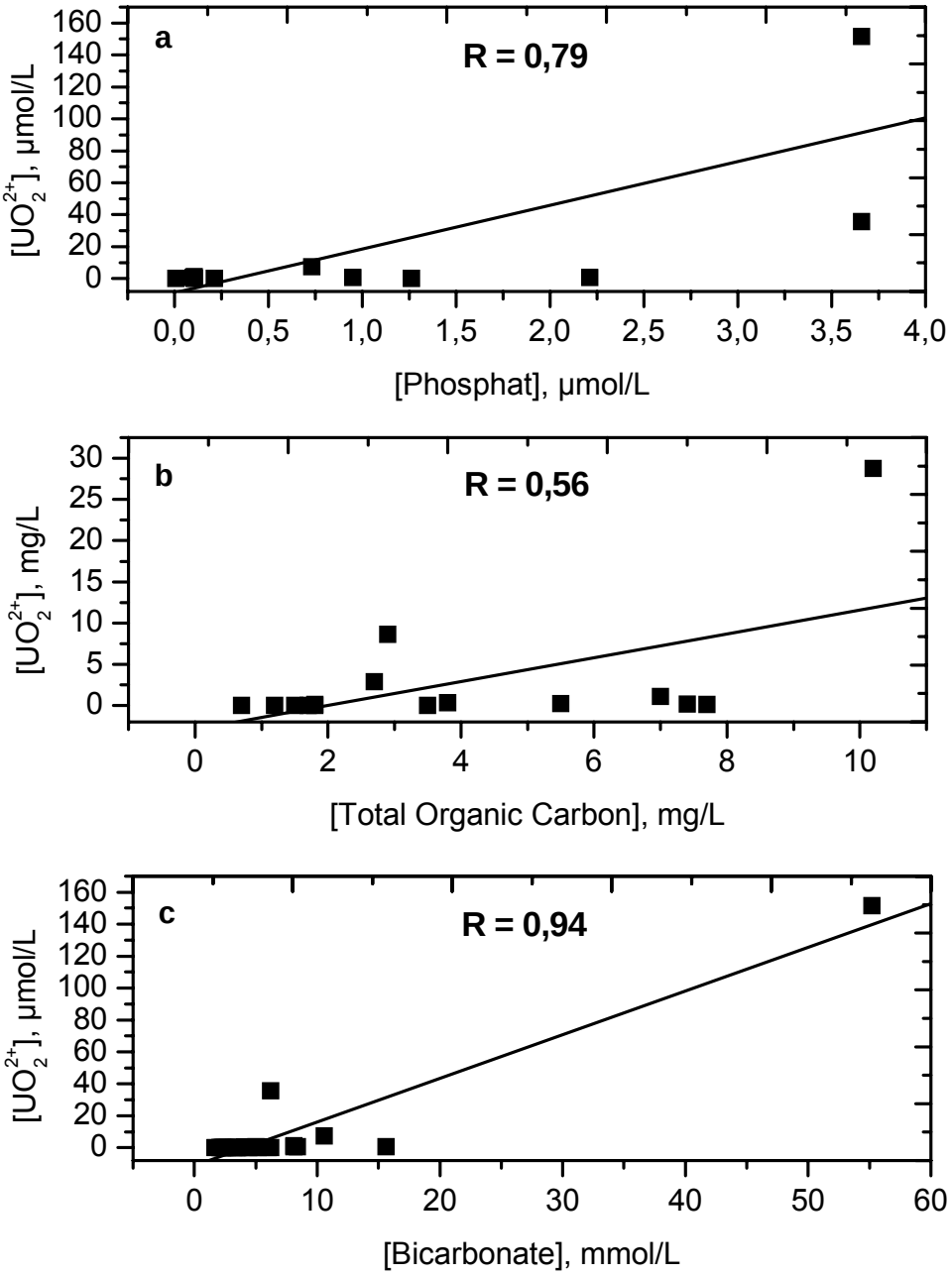


Abb. 8. 5: Korrelation in Wasserproben aus Mailuu-Suu zwischen a) U(VI) und PO_4^{2-} b) U(VI) und TOC c) U(VI) und HCO_3^-. (Daten sind ICP-MS Daten des BGR entnommen).

Die neutrale Calciumuranylkarbonat-Spezies ($Ca_2UO_2(CO_3)_3$) kann auch erheblich zur Uran-Mobilisierung aus Tailingmaterial beitragen. Dieser sehr stabile Komplex zeichnet sich durch seine hohe Stabilitätskonstante (log(K) = 30,55 – 30,70) und die damit verbundene hohe Mobilität aus. Dieser Komplex kann vor allem bei Anwesenheit von Karbonat und Calcium die Uran-Speziation im pH-Bereich 6–9 sehr stark beeinflussen [Bernhard et al., 2001, Dong and Brooks, 2006]. In Übereinstimmung mit Ergebnissen von Dong und Brooks, 2006, zeigen unsere thermodynamischen Berechnungen, dass

$Ca_2UO_2(CO_3)_3$ erst ab einem pH-Wert von etwa 7,3 die Uran-Speziation dominiert (Abbildung 8.3a).

Ultrafiltrationsversuche mit der Probe 11 zeigten keine Kolloid-Effekte in Bezug auf das aquatische Uran: Mehr als 95 % des Urans in Wasserproben aus Mailuu-Suu liegen in löslicher Form vor (Tabelle 8.3, Abbildung 8.4). Das gleiche gilt für Silizium, Schwefel, Calcium und Magnesium. Aluminium-, Eisen-, Mangan- und Phosphat-Konzentrationen waren unter Nachweisgrenze des verwendeten ICP-OES-Gerätes.

8.2 Untersuchungen zur U(VI)-Freisetzung aus Tailingmaterial

8.2.1 Einführung

Ziel dieses Kapitels war es, Uranphasen im Tailingmaterial zu charakterisieren sowie Bedingungen und Prozesse, die die Freisetzung und Migration von Uran bestimmen, zu erkennen. Dementsprechend wurde die Untersuchung der Mobilisierung von Uran aus Tailingmaterial durch Modellwässer durchgeführt. Hierbei wurden karbonatreiche Tailingproben aus zwei unterschiedlichen Tiefen (6 m, 12 m) mit Regenwasser und Porenwasser (6 m) bzw. Porenwasser (12 m) in Kontakt gebracht. Die Überstandslösungen wurden in regelmäßigen Abständen innerhalb eines Jahres beprobt.

8.2.2 Die Mineral-Auflösungsrate

Unter Auflösungsrate eines bestimmten Minerals wird, die Freisetzung seiner Komponenten aus dem Mineralgitter in Abhängigkeit von der Zeit, verstanden. Sie wird durch spezifische Oberfläche und deren Struktur bestimmt [Wehrli, 1990]. Minerale lösen sich in wässrigen Lösungen im Allgemeinen nach folgender Reaktionsgleichung:

$$\mathrm{A}_\alpha\mathrm{B}_\beta \rightarrow \alpha\ \mathrm{A} + \beta\ \mathrm{B} \qquad \text{Gl. 8. 1}$$

Die Variation der Konzentration der in der flüssigen Phase freigesetzten Komponenten in Abhängigkeit von der Zeit lässt sich anhand folgender Gleichungen beschreiben [Zhang, 2008]:

Gemäß des allgemeinen Geschwindigkeits-Gesetzes von einer chemischen Reaktion ergibt sich:

$$R\left[\mathrm{A}_\alpha\mathrm{B}_\beta\right] = -\frac{d\left[\mathrm{A}_\alpha\mathrm{B}_\beta\right]}{dt} = k\left[\mathrm{A}\right]^\alpha\left[\mathrm{B}\right]^\beta, \qquad \text{Gl. 8. 2}$$

sowie

$$R_\mathrm{A}\left[\mathrm{A}\right] = \frac{d\left[\mathrm{A}\right]}{dt}, \qquad \text{Gl. 8. 3}$$

und

$$R_{\mathrm{B}}\,[\mathrm{B}] = \frac{d[\mathrm{B}]}{dt}, \qquad \text{Gl. 8. 4}$$

für die Komponenten A bzw. B. Unter konstanten physikochemischen Randbedingungen ist die Bestimmung der Auflösungsrate möglich [Dietzel und Böhme, 2005].

In Batch-Experimenten nimmt die freigesetzte Konzentration der gelösten Komponenten mit der Zeit zu (siehe als Beispiel die Abbildung 8.6), die daraus resultierende Steigung (m) wird für die Berechnung der Auflösungsrate verwendet, indem sie durch die Komponente-Konzentration (C_k) in der Festphase dividiert wird.

$$\mathrm{R\,[mg\,g^{-1}\,d^{-1}]} = \frac{\mathrm{m\,[mg\,L^{-1}\,d^{-1}]}}{\mathrm{C_k\,[g\,L^{-1}]}}, \qquad \text{Gl. 8. 5}$$

Um diese Lösungsrate mit den theoretischen Werten vergleichen zu können, muss sie auf die spezifische Oberfläche normiert werden.

$$\mathrm{R\,[mg\,m^{-2}\,d^{-1}]} = \frac{\mathrm{R\,[mg\,g^{-1}\,d^{-1}]}}{\mathrm{S_{sp}[\,m^2 g^{-1}]}}, \qquad \text{Gl. 8. 6}$$

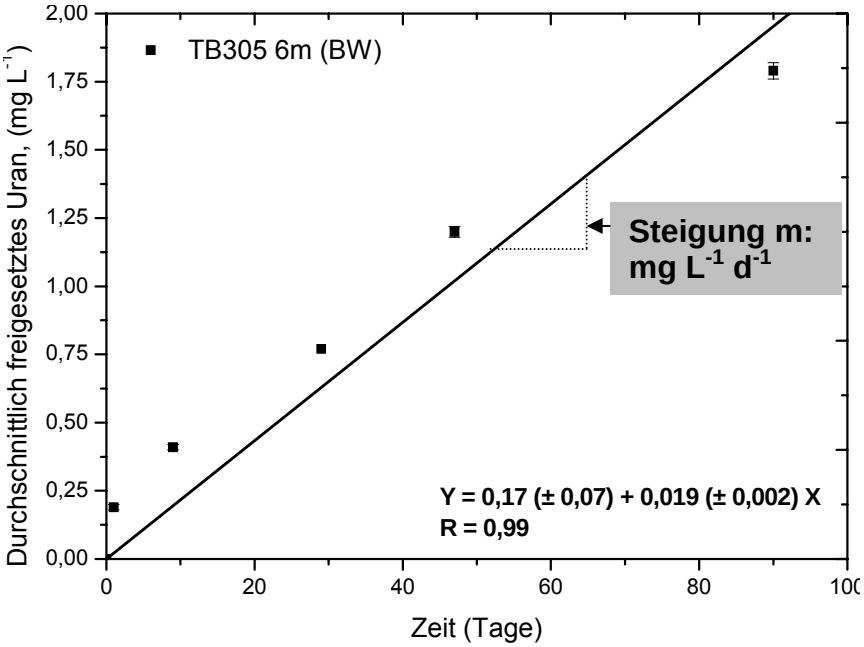


Abb. 8. 6: Bestimmung von Auflösungsraten am Beispiel eines Batchversuchs für die Probe TB305 (6 m) ausgelaugt mit bidestilliertem Wasser**.**

Die Auflösungsrate kann auch anhand des in der Auslaugungslösung gemessenen Urans ermittelt werden. Dieses basiert auf der Berechnung der Konzentrationsentwicklung des Urans im Laufe der Versuchszeit (Gleichung 8.7; [Suzuki, 2006]). Die Auflösungsrate für Uraninit wird z. B. durch eine vorgeschaltete Oxidation beeinflusst und durch den langsamsten Reaktionsschritt kontrolliert. Die Ergebnisse in der Arbeit von

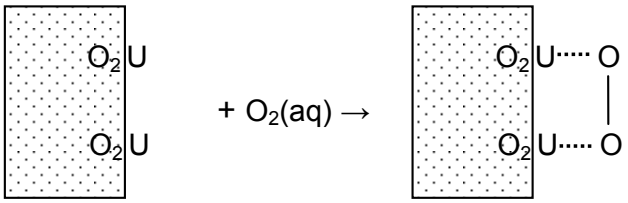
Suzuki und Mitarbeiter (2006) zeigten, dass die UO_2-Oxidation durch H_2O_2 und die UO_2-Auflösung als eine Reihe von sequenziellen Reaktionen verbunden sind. Für eine bestimmte H_2O_2-Konzentration erfolgt die UO_2-Oxidation mit einer konstanten Rate. Bei niedrigen Karbonat-Konzentrationen verläuft die Auflösung des oxidierten UO_2 langsamer als die Oxidation (daher beschränkt die Oxidation nicht die Auflösungsrate). Bei hohen Karbonat-Konzentrationen werden alle oxidierten UO_2-Verbindungen sofort gelöst und so tritt die UO_2-Oxidation gegenüber die UO_2-Auflösung als geschwindigkeitsbestimmender Faktor auf:

$$\mathrm{R\,[mg\,m^{-2}\,d^{-1}]} = \frac{[U]_t - [U]_{t=0}}{t} \times \frac{1}{[U]_{Feststoff}} \times \frac{238{,}03}{S_{sp}}, \qquad \text{Gl. 8. 7}$$

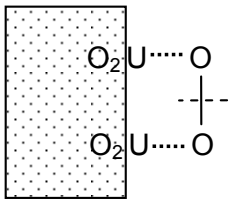
wobei $[U]_{t=0}$ und $[U]_t$ Uran-Konzentrationen in der Lösung zur Zeit 0 bzw. zu einer Zeit t sind. $[U]_{Feststoff}$ ist die Uran-Konzentration in der Feststoffprobe.

In der Arbeit von Posey-Dowty (1987) wurde angegeben, dass die Uraninit-Auflösung in einer Karbonathaltigen Lösung in 5 Schritten stattfindet. Der entsprechende Auflösungsmechanismus lautet:

$O_2(g) \Leftrightarrow O_2(aq)$, schnell (1)



, schnell (2)



→ 2 O_2UO , langsam (3)

$O_2UO(g) + CO_3^{2-} + 2\,HCO_3^- \rightarrow UO_2(CO_3)_3^{4-} + H_2O$, schnell (4)

$UO_2(CO_3)_3^{4-} + Ca^{2+} \rightarrow CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$, schnell (5)

$CaUO_2(CO_3)_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow Ca_2UO_2(CO_3)_3^{0}$, schnell (6)

Der in dieser Arbeit vorgeschlagene Mechanismus unterscheidet sich von dem von Posey-Dowty angegebenen Mechanismus in den Reaktionsgleichungen (4), (5) und (6). Dieser Unterschied rührt daher, dass die $UO_2(CO_3)_3^{4-}$- und $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplexe in Anwesenheit von Karbonaten bzw. Karbonaten und Kalzium die U(VI)-Speziation im neutralen bis leichtbasischen pH-Bereich dominieren [Bostick, 2002; Dong und Brooks, 2006].

8.2.3 Experimentelles

8.2.3.1 Probenahme und Probenaufbereitung

Die untersuchten Proben stammen aus Tailings, die im Bereich um Mailuu-Suu, Kirgisistan, abgelagert wurden (s. Abb. 8.7). Fünfzehn Proben aus Bohrungen in verschieden Tailings sowie eine Oberflächenprobe wurden von BGR gesammelt (s. Tabelle 8.4). Diese Tailingproben wurden im Rahmen der Voruntersuchungen zum TACIS-Bericht im September 2001 gesammelt [Vandenhove, 2003]. Die Tailingproben wurden luftgetrocknet, gesiebt (2 mm), homogenisiert, in PE-Beuteln verpackt und dem ZSR übergeben [Vandenhove, 2003]. Die Probenmenge betrug jeweils etwa 200 g. Die gemahlenen Tailingmaterialien wurden ohne weitere Behandlung in Untersuchungen sowie in den Auslaugungsversuchen verwendet.

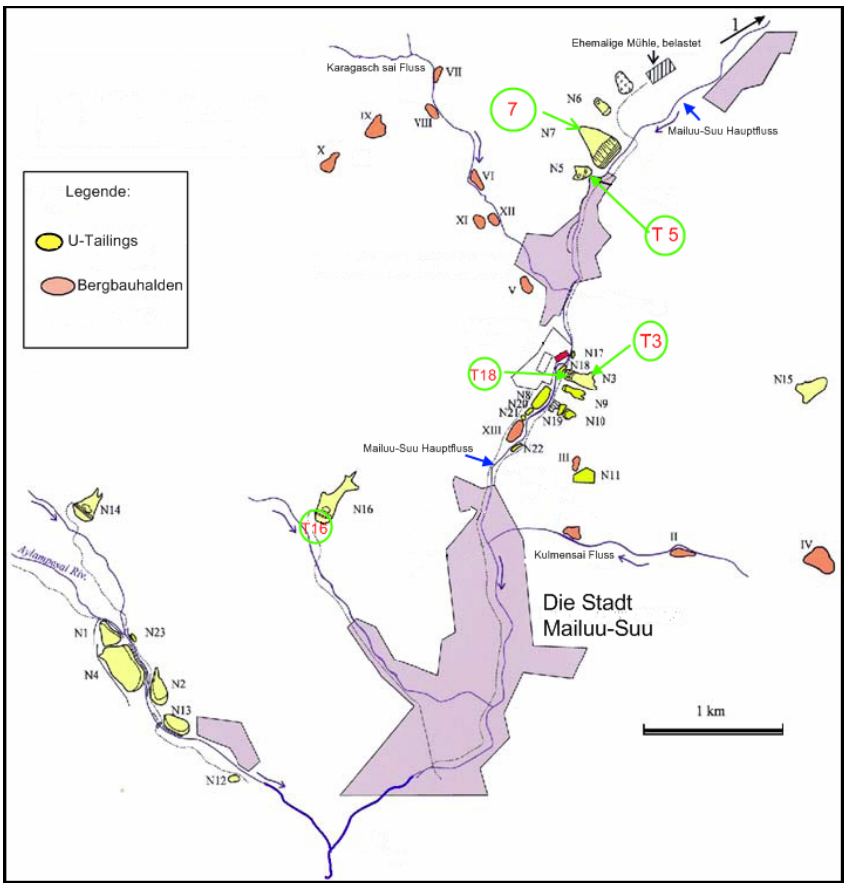


Abb. 8. 7: Abgelagerte Uran-Tailings im Bereich um Mailuu-Suu.

Das besondere Augenmerk gilt dabei vor Allem dem Tailing 3 wegen seines höheren Radionuklidinventars (entspricht etwa der Hälfte der gesamten Radioaktivität), seiner Nachbarschaft zu einem großen Erdrutsch und seiner erhöhten Feuchtigkeit [Vandenhove, 2003]. Demzufolge befassen wir uns in der vorliegenden Arbeit ausschließlich mit Proben aus Tailing 3 (s. Abb. 8.8). Für die AREM-Untersuchungen wurden Proben mit hohen Uran-Gehalten ausgewählt, um das Orten und Identifizieren der Uran-Minerale zu optimieren. Es handelt sich bei der Bohrung TB304 um Proben aus Tiefen 8 und 17 m sowie bei der Bohrung TB305 um Proben aus Tiefen 6, 12 bzw. 17,8 m. Für die Auslaugungsversuche wurden die Proben T305L2 (6 m) und T305L4 (12 m) eingesetzt. Die letzten zwei Proben wurden wegen Ihrer höheren Uran-Gehalte sowie unterschiedlicher Kalzitgehalte für die Auslaugungsversuche ausgewählt. Eine schematische Profil-Darstellung der Bohrung 304 und 305 ist in der Abb. 8.8 gezeigt.

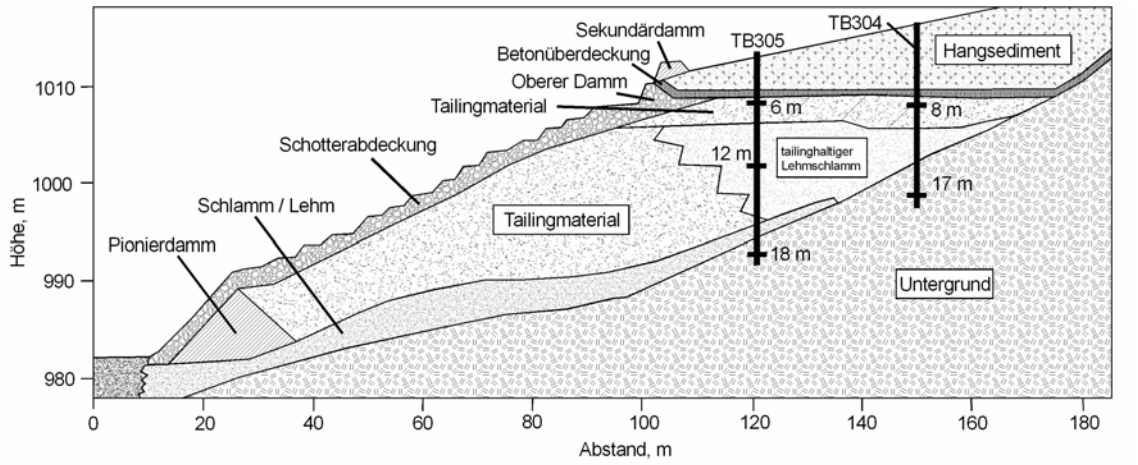


Abb. 8. 8: Schematische Profil-Darstellung der Tiefenbohrungen TB 305 und 304 des Tailings 3.

Tabelle 8.4: Von BGR erhaltenen Tailingproben aus Mailuu-Suu, Kirgisistan. Die in vorliegender Arbeit untersuchten Proben sind fett bezeichnet.

Probenbezeichnug	Tailing, Nr.	Bohrung, Nr.	Tiefe, m
T305L2 (hier: „TB305 (6 m)“)	**3**	**305**	**6**
T305L3	3	305	9,7
T305L4 (hier: „TB305 (12 m)“)	**3**	**305**	**12**
T305L5 (hier: „TB305 (17,8 m)“)	**3**	**305**	**17,8**
T306L2&L3	3	306	3+6
TB B304 17m (hier: „TB304 (17 m)“)	**3**	**304**	**17**
TB B304 14m	3	304	14
TB B304 5m	3	304	5
TB B304 8m (hier: „TB304 (8 m)“)	**3**	**304**	**8**
TB B307 12m	3	307	12
T701L3&L4	7	701	3,4+4
T701L5&L6	7	701	5+6
T701L7&L8	7	701	7+9
T701L9&L10	7	701	11+13
T701L15	7	701	15
SS8T6	6	–	0

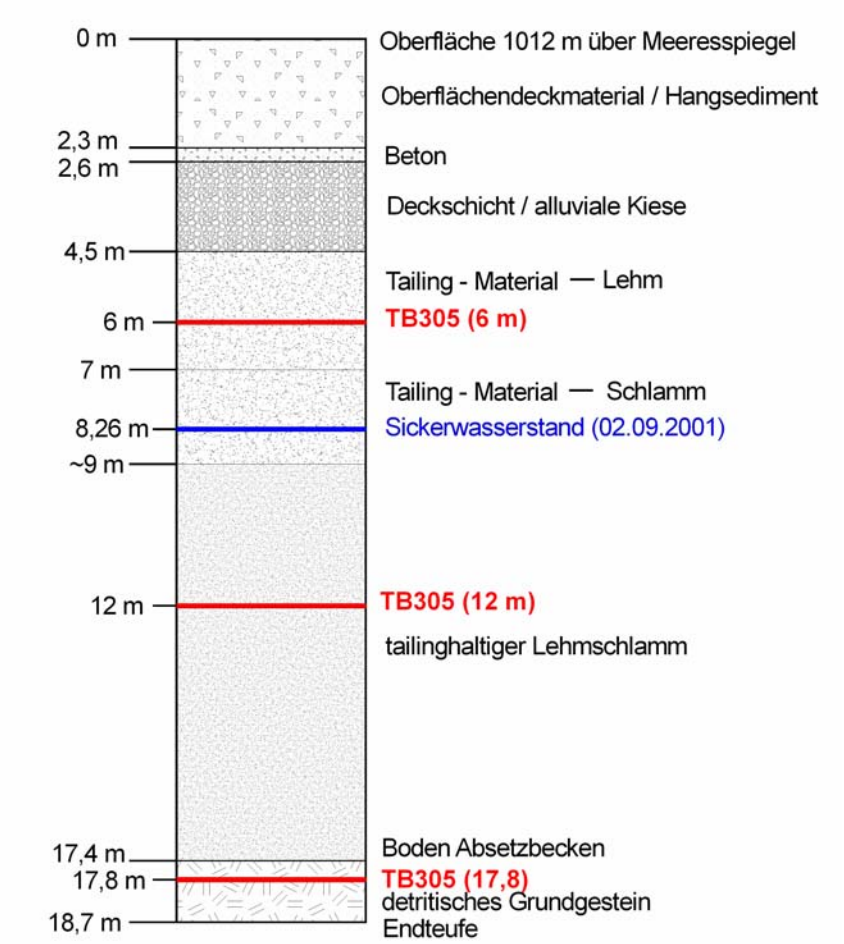


Abb. 8. 9: Schematische Profil-Darstellung der Tiefenbohrung TB 305.

8.2.3.2 Von der BGR durchgeführte Messungen

Von der BGR wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) die Elementanalyse der Tailingproben durchgeführt (Tabelle A. 18 im Anhang). Als Hauptbestandteile dieser Tailingmaterialien ergaben sich SiO_2, CaO, Al_2O_3, MgO und Fe_2O_3 mit jeweils 9-61, 8-46, 1-11, 2-3,6, 0,5-3,5 Gew.-Prozent. Als Nebenbestandteilen wurden Titan-, Mangan-, Phosphor- und Schwefel-Oxyde nachgewiesen. Die ermittelten Urangehalte lagen zwischen ~120 und ~550 ppm. Die Röntgenbeugungsanalyse zeigte Quarz und/oder Kalzit als Hauptmineral sowie Feldspat und Ankerit als Nebenminerale in Übereinstimmung mit der RF-Analyse (s. Tabelle A. 19 im Anhang).

8.2.3.3 Auslaugungsversuche

8.2.3.3.1 Eingesetzte Modelllösungen bzw. Laugungslösungen

Um die Versuchsbedingungen für die Auslaugungsversuche im Batchbetrieb auch im Hinblick auf die Zusammensetzung der Laugungslösungen relevant zu halten, wurden Modellwässer verwendet. Für die Auslaugungsversuche zur Uran-Freisetzung wurden

Modellwässer gewählt, deren Zusammensetzungen sich an das Wasser in entsprechenden Profilen des Tailings 3 im Bereich Mailuu-Suu, Kirgisistan, orientierten. Als Laugungslösung wurde für die Tiefe 6 m entweder Regenwasser oder Porenwasser (PW) und für die Tiefe 12 m Porenwasser als geeignet beurteilt. Da weder originales Regenwasser noch ausreichende Mengen an originalem Porenwasser für die entsprechenden Proben des Tailings 3 zur Verfügung standen, wurde auf Modellwässer zurückgegriffen. Regenwasser wurde durch bidestilliertes Wasser (BW) ersetzt. Es wurde ein Modellwasser synthetisiert mit einer Zusammensetzung, die der Zusammensetzung einer originalen Porenwasserprobe aus Tailing 3 nahezu gleich war (siehe Tabelle 8.5). Dementsprechend wird im weiteren Verlauf das synthetisierte Porenwasser als Porenwasser genannt.

Tabelle 8.5: Zusammensetzung bzw. pH-Werte der Porenwasserprobe aus Tailing 3 so wie der synthetisierten Porenwasser-Modelllösung.

Lösung	pH	Uran	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	K^+	Mg^{2+}	Na^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ionen-stärke
		mg L^{-1}	mmol L^{-1}								
Porenwasser aus Tailing 3	6,4	2,9	1,2	0,5	5,5	0,1	0,6	6,7	0,4	2,2	14,38
synthetisches Porenwasser	6,5	–	1,1	0,5	5,8	0,1	0,6	6,3	0,4	2,1	14,31

Die in der Tabelle 8.5 gezeigten Konzentrations- sowie pH-Werte des originalen Porenwassers aus Tailing 3 stammen aus der physikochemischen Analyse der Wasserproben, die von der BGR durchgeführt wurde. Die Synthese des Porenwassers wurde durch langsame Zugabe von stöchiometrischen Mengen an Metallsalzen zu 2,5 L MilliQ-Wasser durchgeführt. Die Lösung stand dabei unter ständigem Rühren. Der pH-Wert wurde mit $NaH(CO_3)$ und HCl eingestellt. Die für die Herstellung der Lösungen verwendeten Metallsalze können Tabelle 8.6 entnommen werden. Alle verwendeten Chemikalien waren von analytischem Reaktionsgrad.

Tabelle 8.6: Verwendete Metallsalze. (p.a. steht für „pro analysis“).

Ion	Metallsalz	Hersteller	Reinheit
Ca^{2+}	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Fulka	p.a.
	$Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$	Fulka	p.a.
	$Ca(Cl)_2 \cdot 2H_2O$	Merck	p.a.
Cl^-	KCl	Merck	p.a.
	$MgCl \cdot 6H_2O$	Merck	p.a.
	NaCl	Merck	p.a.
	HCl	Merck	p.a.
HCO_3^-	$NaHCO_3$	Merck	p.a.
K^+	KCl	Merck	p.a
	KNO_3	Merck	p.a
	K_2SO_4	Merck	p.a
Mg^{2+}	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Fulka	p.a
	$MgCl \cdot 6H_2O$	Merck	p.a
Na^+	$NaHCO_3$	Merck	p.a.
	$NaNO_3$	Merck	supra-rein
	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	Fulka	p.a.
NO_3^-	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Fulka	p.a.
	$NaNO_3$	Merck	supra-rein
SO_4^{2-}	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Merck	p.a.
	$Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$	Fulka	p.a.
	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	Fulka	p.a.
	K_2SO_4	Merck	p.a.
	H_2SO_4	Merk	p.a.
H^+	HCl,	Merk	supra-rein
	HNO_3	Merk	supra-rein
	H_2SO_4	Merk	p.a.

8.2.3.3.2 Methodik des Uran-Auslaugungsversuchs

Zur Ermittlung der Faktoren, die die Uran-Freisetzung beeinflussen, wurden Tailingmaterialien aus Tailing 3 im Kontakt mit entsprechenden Laugungslösungen in langzeitigen Batchversuchen, für 363 Tage, von 06.08.2008 bis 04.08.2009, untersucht. Porenwasser und bidestilliertes Wasser wurden mit den Tailingmaterialien in einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis 50 g L^{-1} versetzt (je 2 g Tailingmaterial mit 40 ml-Lösung).

Zur Durchführung der Batch-Experimente für Tailingmaterialien, Tiefe 6 m, dienten als Versuchsgefäße die 100 ml-PE-Flaschen. Diese besaßen eine Raumluft von etwa 58 ml im Kontakt mit der 40 ml Lösung. Die Probenflaschen wurden alle Zweiwochen

einmal geöffnet, um möglichst das Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Sauerstoffpartialdruck einzuhalten. Für die Tailingmaterialien, Tiefe 12 m, wurden als Versuchsgefäße die 50 ml-PE-Flaschen benutzt. Diese beinhalteten im Gegensatz zu den 100 ml-Gefäßen weniger Raumluft (~8 ml) und blieben während des gesamten Versuches dicht verschlossen.

Alle Batch-Proben wurden zu Beginn und danach zweimal pro Woche ca. 30 s geschüttelt. Die Batch-Experimente fanden in drei Parallelen statt. Zu gegebener Reaktionszeiten, 0, 1, 9, 29, 47, 90, 167, 260, 318 und 363 Tage, wurden Überstandslösungen von den entsprechenden ausgelaugten Tailingmaterialien abgetrennt bzw. zur nasschemischen Analyse durch 0,02 µm Anotop Polypropylen-Spritzenfilter der Firma Whatman filtriert. Zur Kolloidenfraktionierung wurden zusätzlich 0,2 µm Spritzenfilter Minisart der Firma Sartorius Stedim Biotech und die 10 kda Ultra-Zentrifugalfilter Amicon der Firma Millipore (Membranporengröße entspricht etwa 5 nm) separat verwendet. Zur Vermeidung von Selbstabsorption durch die genannten Spritzenfilter, wurde das erste Milliliter je einer Auslaugungslösung verworfen. Die gewonnenen Filtrate wurden mit 2 % HNO_3 verdünnt, und anschließend mittels ICP-MS auf Uran und Titan und mittels ICP-AES auf Si, P, Ca, Mg, Na, Al und Fe untersucht. Die Abbildung 8.10 zeigt eine schematische Darstellung der Methodik für die Auslaugungsversuche.

Zur Bestimmung der Karbonatalkalinität wurden definierte Probenvolumen aus den Auslaugungslösungen mit Hilfe einer 0,1 M HCl-Lösung bis zu einem vorgegebenen pH-Endpunkt 4,3 titriert. Da der pH-Wert bei allen Auslaugungslösungen kleiner als 8,3 war, ist davon auszugehen, dass die Karbonat-Speziation durch Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) dominiert wird.

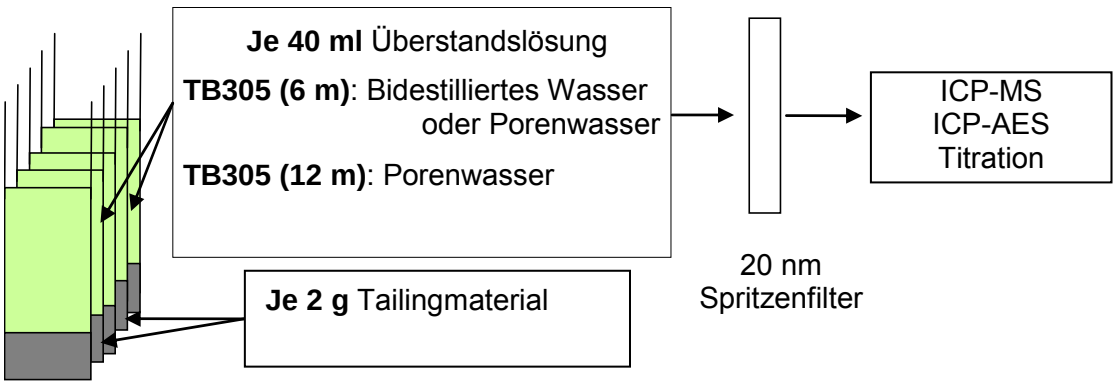


Abb. 8.10: Schematische Darstellung Der Methodik für die Auslaugungsversuche.

8.2.4 Ergebnisse

8.2.4.1 Eignung der AREM-EDX zu einer quantitativen Analyse

Zum Identifizieren der Uran-Minerale in Umweltproben, wobei es sich meistens um komplexe Proben mit heterogenen Bestandteilen handelt, stellt insbesondere der Element- bzw. Stöchiometrie-Nachweis mittels AREM-EDX eine Herausforderung dar. Leichtere Elemente emittieren nur wenig Röntgenenergie, die auch noch von schwereren Matrixelementen absorbiert wird. Dieser Matrixeffekt beeinträchtigt die Messung der leichteren im Zusammenhang mit schwereren Elementen. Zusätzliche Einschränkungen bei der EDX-Analyse sind: der EDX-Detektor erfasst nur die Elemente ab Ordnungszahl 11 (Na) mit einem zugeklappten Beryllium-Fensters oder ab Ordnungszahl 5 (Bor), wenn das Beryllium-Fenster ausgeklappt wird. Kohlenstoff und Sauerstoff können zwar erfasst werden, für sie kann aber wegen Untergrundeffekte (z. B. Luftsauerstoff und Proben-Kohlenstoffkleber) keine genaue Quantifizierung erreicht werden.

Die AREM-EDX-Methode wurde auf die Eignung zur quantitativen Analyse geprüft. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zu diesem Zweck ein von Dr. Samer Amayri (Institut für Kernchemie, Universität Mainz) synthetisiertes Liebigit mit der chemischen Formel $Ca_2UO_2(CO_3)_3 \cdot 11H_2O$ verwendet [Amayri, 2002]. Die Stöchiometrie-Bestimmung bzw. die Bestimmung des atomaren Ca-U-Verhältnisses mittels EDX erfolgte auf zwei Wegen. Die erste Prüfung wurde für reines Liebigit durchgeführt. Die zweite Prüfung wurde mit einem heterogenen Liebigit durchgeführt, welches eine Vermischung von reinem Liebigit mit einer fremden Matrix hergestellt wurde. Es sollte geprüft werden, ob die Stöchiometrie trotz der Matrixeffekte immer noch nachweisbar ist. Dazu wurde Liebigit in einem Verhältnis von 1:50 mit Ton Bentonit-MX-80, der Firma Süd-Chemie, vermengt.

Die AREM-EDX-Ergebnisse zeigten, dass die Libiegit-Teilchen geortet sowie anschließend auf Uran bzw. Kalzium mittels EDX untersucht werden konnten. Das obere Bild der Abbildung 8.11 zeigt ein Liebigit-Aggregat und dazugehörigen EDX-Spektrum. Für die reine Liebigit-Phase wurde ein atomares Ca-U-Verhältnis von 1,9 ± 0,1 ermittelt. Für Liebigit-Bentonit-Gemisch konnte das atomare Ca-U-Verhältnis von 2,1 ± 0,2 bestimmt werden. Die ermittelten atomaren Ca-U-Verhältnisse stimmten sehr gut mit dem erwarteten theoretischen Wert von 2,0 überein.

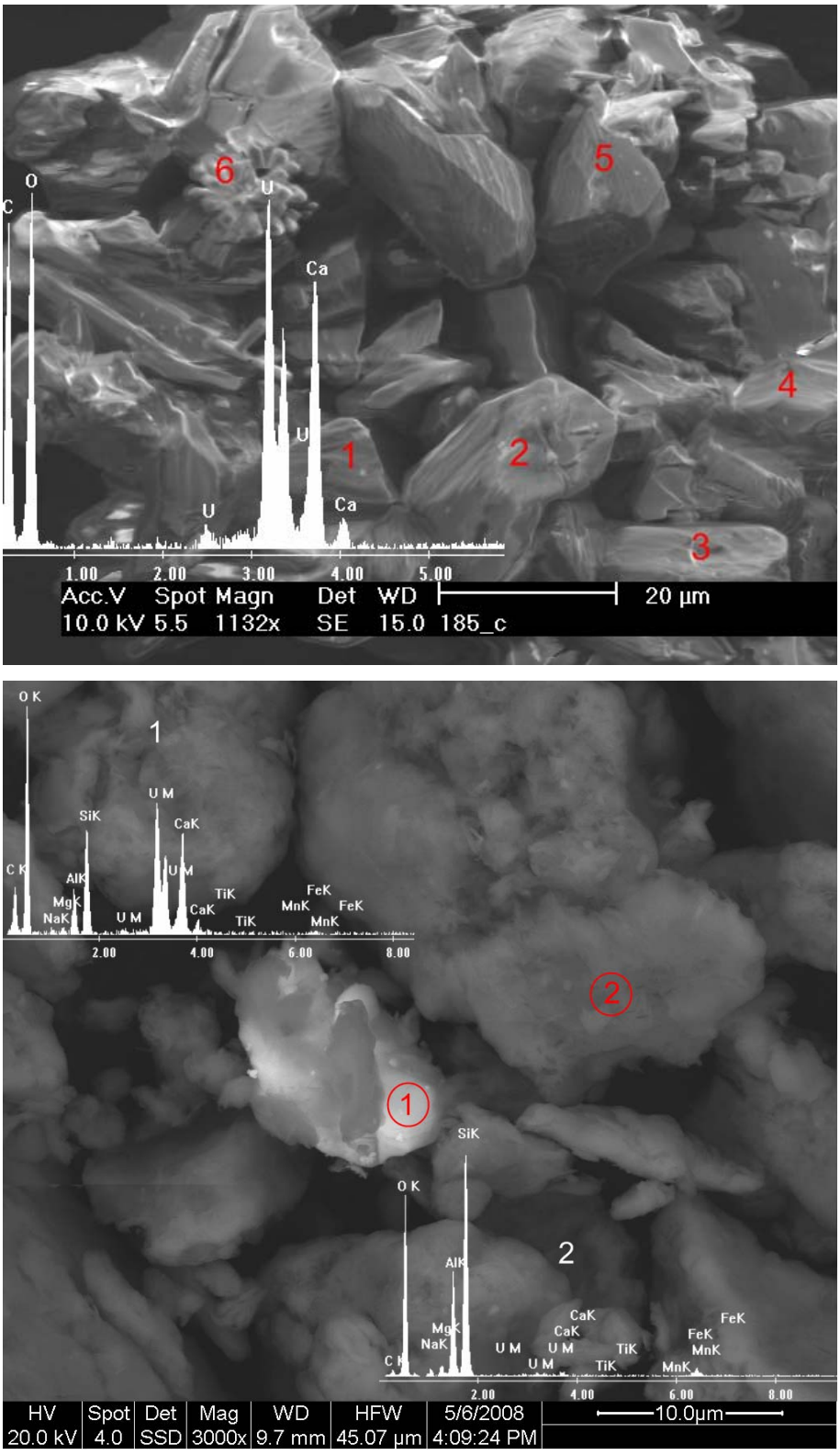


Abb. 8.11: AREM-Aufnahmen sowie EDX-Spektren eines synthetischen Liebigits ($Ca_2UO_2(CO_3)_3 \cdot 11H_2O$. Oben: Eine SE-Aufnahme reines Liebigits mit 6 Messstellen sowie ein dazugehöriges EDX-Spektrum. Unten: Ein BSE-Aufnahme des Liebigits in einer Tonmatrix (Bentonit MX-80) mit dazugehörigen Untergrund- (2) und Partikel-EDX-Spektren (1).

8.2.4.2 Uran-Phasen in den Tailingproben aus Mailuu-Suu

Zur Charakterisierung bzw. Identifizierung der Uran-Phasen konnte ausschließlich auf die AREM-Methode zurückgegriffen werden, da mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD, X ray diffraction) die relativ sehr geringen Gehalte an Uranmineralen nicht nachgewiesen werden konnten.

8.2.4.3 Tailing 3, Bohrung 304, Proben aus Tiefen 8 und 17 m

Wie die Abbildung 8.8 erkennen lässt, stammt die Probe TB304 (8 m) aus einer homogenen Sedimentschicht, die Probe TB304 (17 m) aus einer tiefer liegenden Felsgrundschicht. Die AREM-Aufnahmen für die Bohrung 304, Proben aus 8 und 12 m Tiefe, sind jeweils in den Abbildungen 8.12 und 8.13 gezeigt.

Die uranhaltigen Minerale lassen sich mittels AREM-EDX im BSE-Modus durch ihre hell hervortretenden Mineralkörner erkennen. Die Abbildungen 8.12 und 8.13 zeigen AREM-Bilder zusammen mit den entsprechenden EDX-Spektren. Um eine möglichst genaue Stöchiometrie-Bestimmung mittels EDX durchzuführen, wurden drei Messpunkte mittig auf der Oberfläche von uranhaltigen Teilchen beprobt. Für Bestimmung der Zusammensetzung sowie für Mineralidentifizierung erwies sich die Untergrundmessung als notwendig. Bei den identifizierten Mineralen handelt es sich meistens, wie in den Abbildungen 8.12 und 8.13 exemplarisch gezeigt ist, um Brannerit (UTi_2O_6), Uranoxyde (UO_2, U_3O_8) bzw. Uranhydroxide (z. B. $UO_2(OH)_2$).

Die Brannerit-Teilchen zeigen in den AREM-Aufnahmen zwar kristalline Struktur, auf ihrer Oberfläche sind aber Verwitterungsspuren erkennbar. Uran liegt in diesem Primäruranmineral in der Oxidationsform IV vor. Die Verwitterungsspuren sind entweder auf natürliche Prozesse oder auf die ehemalige Laugung mit Schwefelsäure zur Urangewinnung zurückzuführen.

Die Abbildung 8.12 (Bild unten) zeigt ein kleinkörniges Aggregat, das eine Größe < 3µ hat. Es handelt sich dabei möglicherweise um ein amorphes Uranoxid- oder ein Uranhydroxid-Aggregat. Bei dem Uranoxid sind in erster Linie Uraninit (UO_2) und Pechblende (U_3O_8) zu erwähnen. Uraninit ist das dominierende Primärmineral des Urans [Kinnaird und Nex, 2007]. Die Pechblende (UO_2 bis U_3O_8 mit U^{4+} und U^{6+}) stellt andererseits das wichtigste Uranerz dar [Kraus, 2008]. Bei dem Uranhydroxid sollte vor allem das Sekundärmineral Schoepit ($UO_3 \cdot nH_2O$), das die kleinste im Vergleich zu den anderen U(VI)-Mineralen im neutralen pH-Bereich Löslichkeit aufweist, angesprochen werden. Außerdem ist Schoepit die dominierende Fällungsphase nach pH-Eh-Diagramm für das System CO_2-CaO-UO_3-H_2O im neutralen pH-Bereich [Chen, 2008].

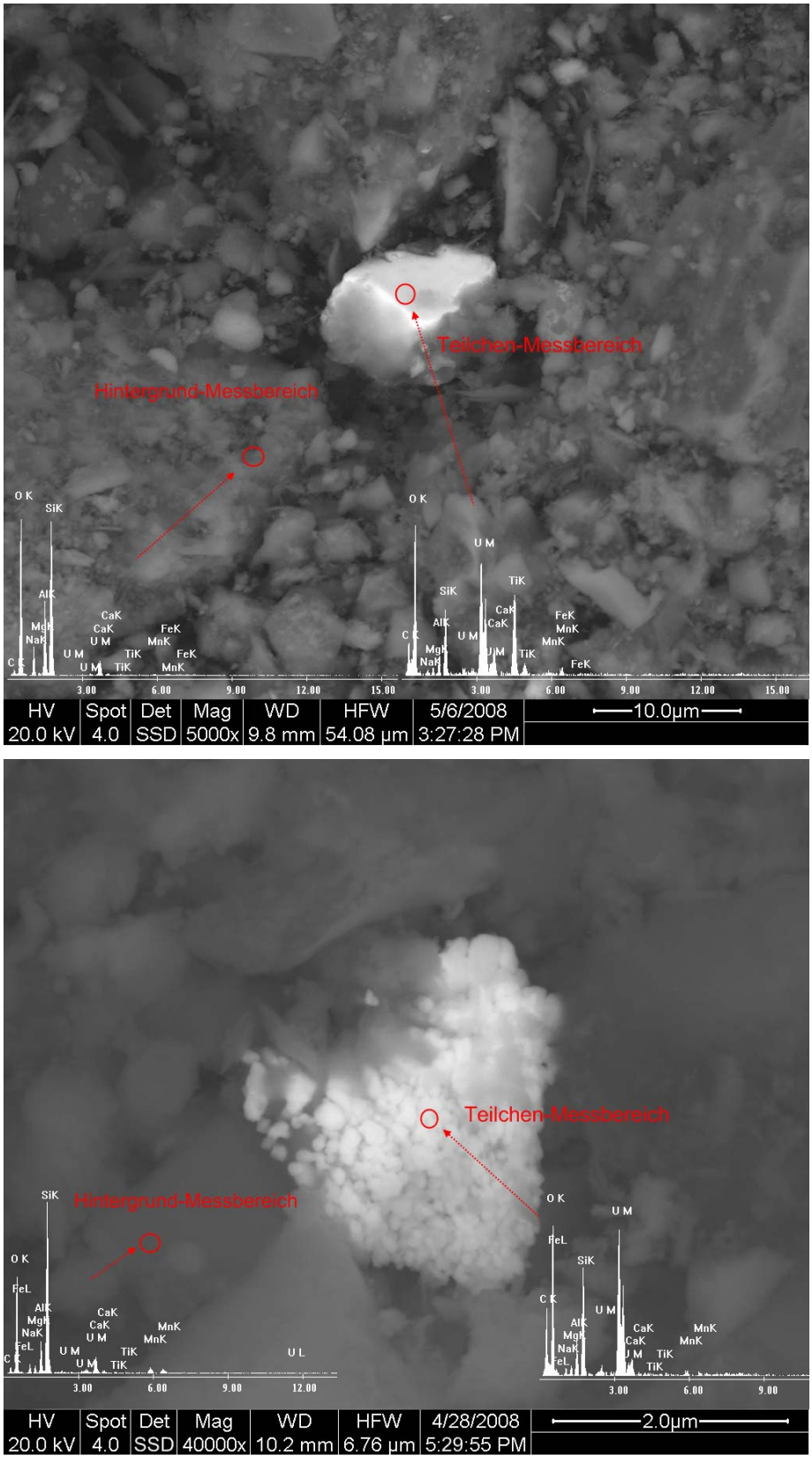


Abb. 8. 12: BSE-Aufnahmen Sowie EDX-Spektren von Tailingmaterialien für TB304 (8 m). Oben: Ein Brannerit-Teilchen mit einem atomaren Ti-U-Verhältnis von 2,07 ± 0,02. Unten: Ein Uranoxid- oder ein Uranhydroxid-Teilchen.

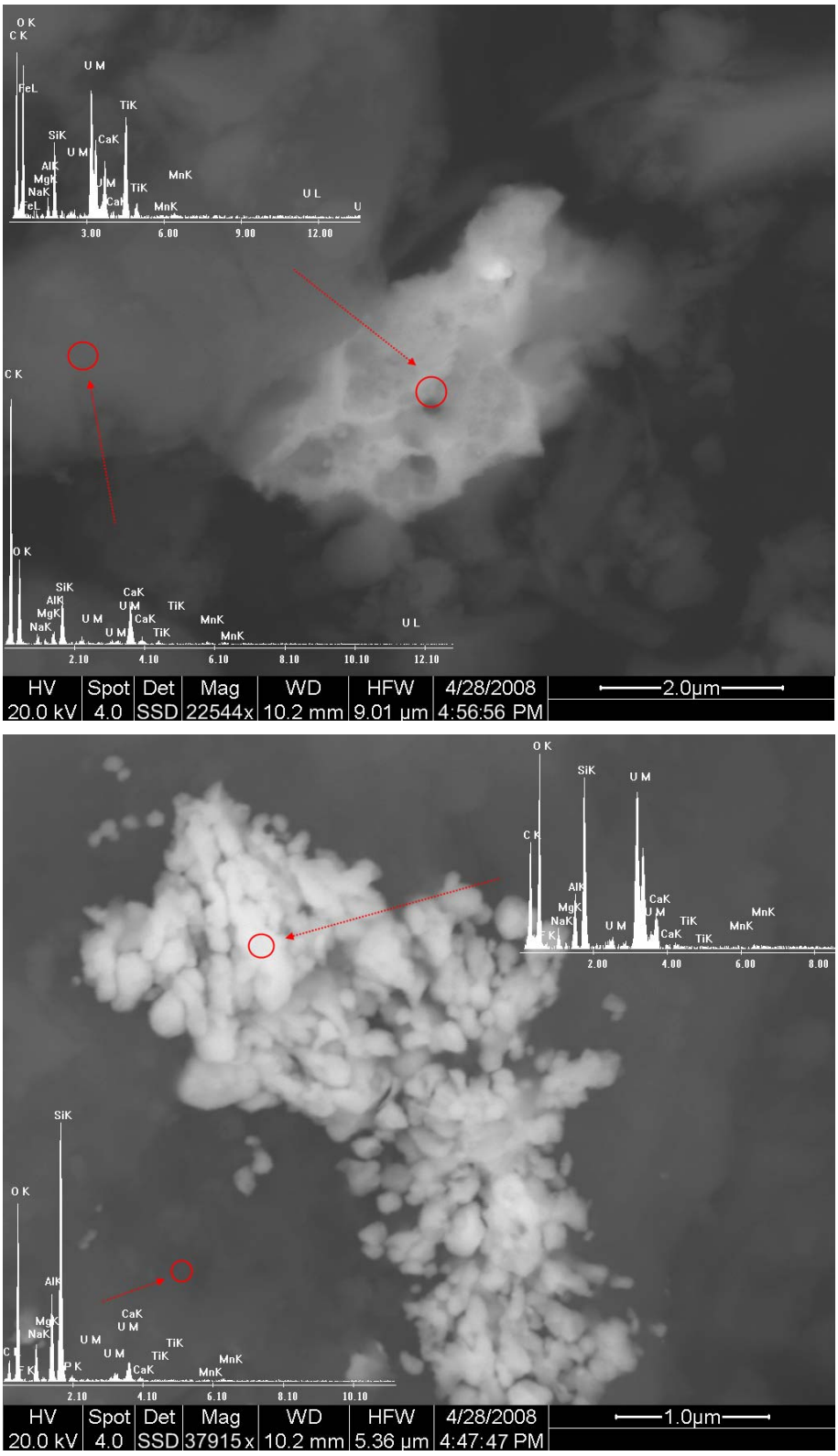


Abb. 8.13: BSE-Aufnahmen sowie EDX-Spektren von Tailingmaterialien für TB304 (17 m). Oben: Ein Brannerit-Teilchen mit atomarem Ti-U-Verhältnis 2,21 ± 0,01. Unten: Ein Uranoxid- oder ein Uranhydroxid-Teilchen.

8.2.4.4 Tailing 3, Bohrung 305, Proben aus Tiefen 6, 12 und 17,8 m

Die Abbildungen 8.14, 8.15 und 8.16 zeigen AREM-EDX-Aufnahmen für die Proben aus den Tiefen 6, 12 bzw. 17,8 m der Bohrung 305. Die Zusammensetzung von Uran-Teilchen in der Bohrung 305 ist unabhängig von der Tiefe und ist sehr ähnlich mit der Zusammensetzung von Uran-Teilchen in der Bohrung 304. Z. B. zeigt das obere Bild der Abbildung 8.14 ein Brannerit-Teilchen umgeben von kleinen Uranpartikeln (einige 100 nm groß), deren EDX-Spektrum kein Ti-Signal aufweist. Es kann sich in diesem Fall um Brannerit und seine Sekundärphasen, die möglicherweise zu den amorphen Uranoxiden oder Uranhydroxiden gehören, handeln. Das obere Bild der Abbildung 8.16 zeigt ein Uran-Aggregat neben Bereichen mit höherem Ca-Gehalt (wahrscheinlich Kalzit). In diesem Fall wäre es nicht möglich, Uranoxid- bzw. Uranhydroxid- von einem Kalzium-Uranyl-Karbonat-Mineral (Liebigit), zu unterscheiden. Bei pH-Werten > 7,3 unter oxidierenden Bedingungen wird die U(VI)-Speziation in aquatischen Milieu bei Anwesenheit von Karbonaten und Kalzium-Ionen durch die $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Spezies dominiert. Diese Spezies weisen allerdings eine hohe Löslichkeit auf (3 mmol L^{-1}, [Meleshyn, 2009]), so dass bei Uran-Konzentrationen, die für In-Situ Porenwasser charakteristisch sind ([U] = 12 µmol L^{-1}) von keiner Liebigit-Fällung auszugehen ist.

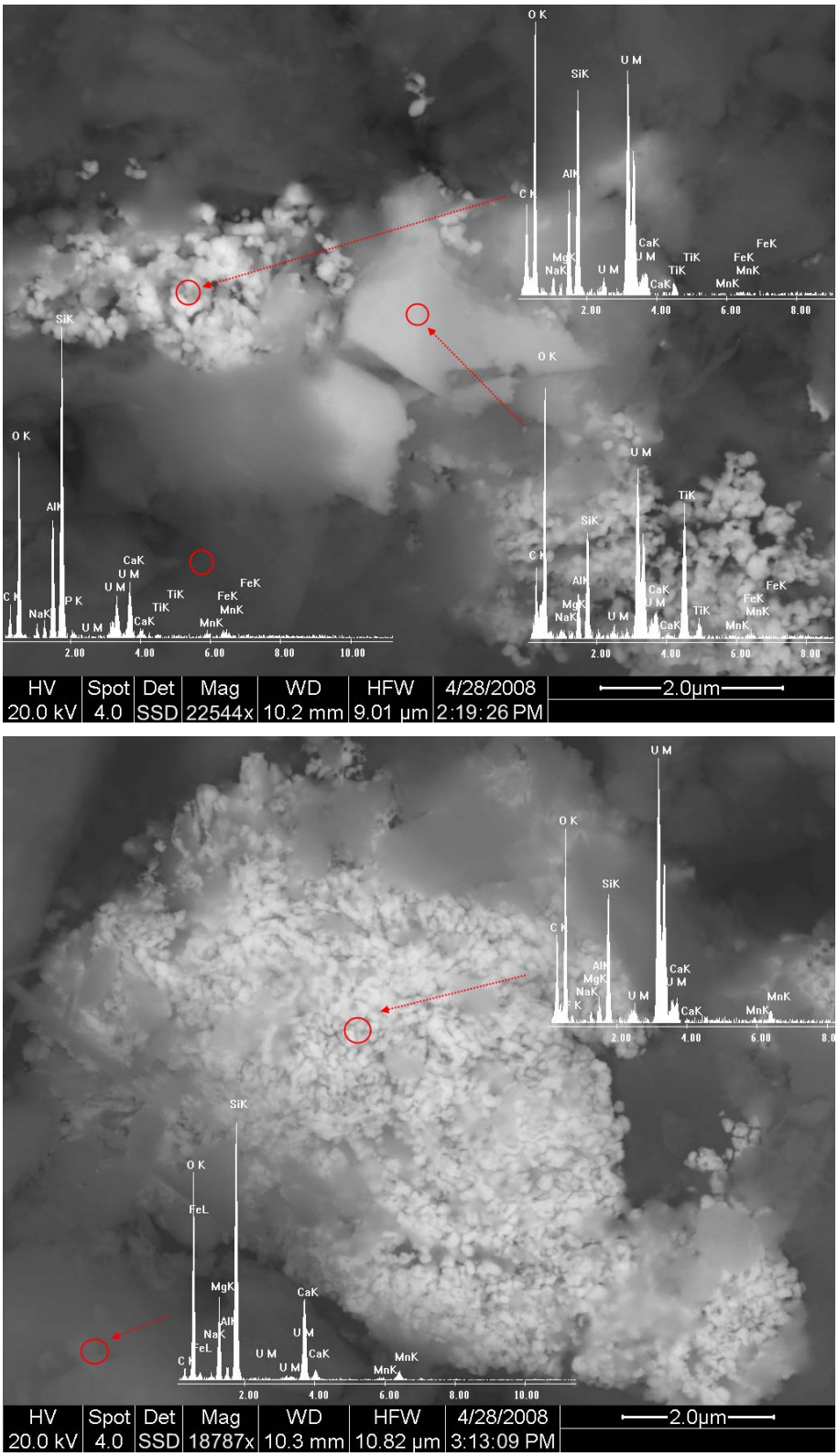


Abb. 8. 14: BSE-Bilder sowie EDX-Spektren von Tailingmaterialien für TB305 (6 m). Oben: ein Brannerit-Teilchen mit atomarem Ti-U-Verhältnis von 2,12 ± 0,03. Unten: Ein Uranoxid- oder ein Uranhydroxid-Teilchen.

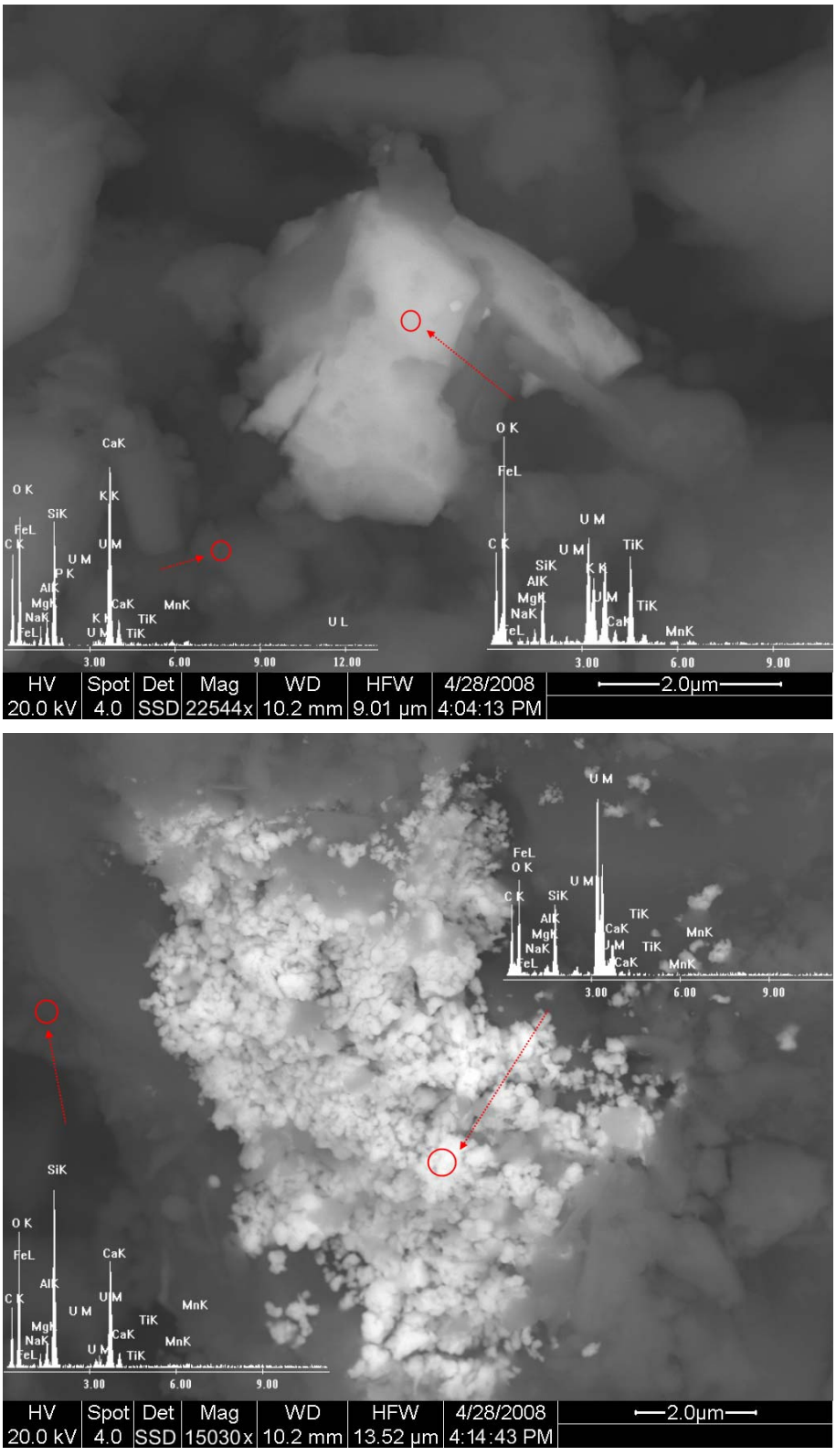


Abb. 8.15: BSE-Bilder sowie EDX-Spektren TB305 (12 m). Oben: ein Brannerit-Mineral einem atomare Ti-U-Verhältnis von 2,28 ± 0,06. Unten: Ein Uranoxid- oder ein Uranhydroxid-Teilchen.

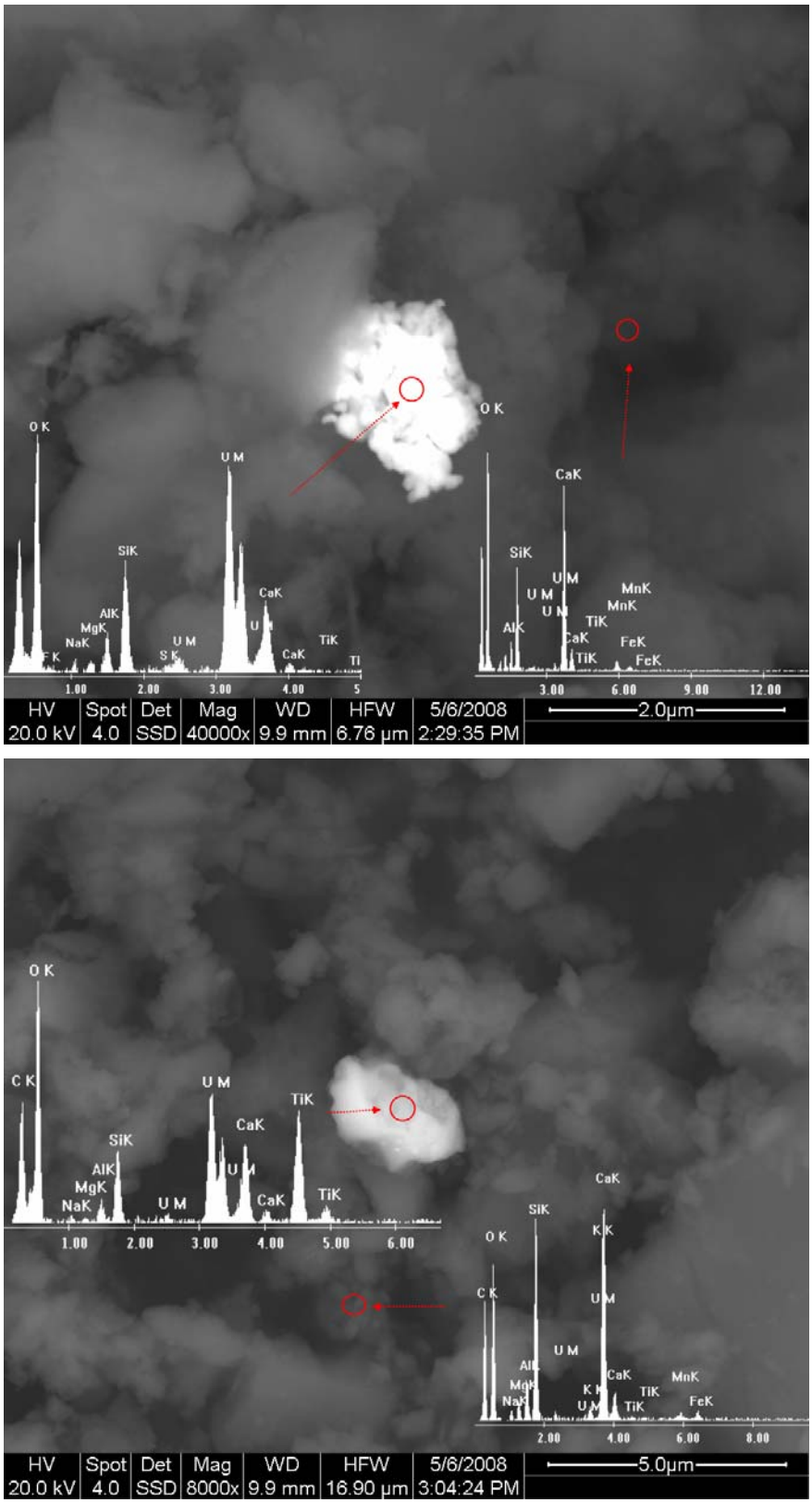


Abb. 8. 16: BSE-Bilder sowie EDX-Spektren für TB305 (17,8 m). Oben: Ein Uranoxid- oder ein Uranhydroxid-Teilchen. Unten: Ein Brannerit-Teilchen mit einem atomaren U-Ti-Verhältnis von 2,28 ± 0,04.

8.2.4.5 Zählung der Uran-Mineralien

Um aussagekräftige Ergebnisse bezüglich Häufigkeit der unterschiedlichen Uranphasen in den Tailingproben zu gewinnen, wurde optisch, anhand der AREM-Bilder, eine Zählung der Uranminerale durchgeführt. Für jede Probe, wurden 20 Teilchen mittels AREM-EDX bei einer Vergrößerung von x 10 000 analysiert und anschließend klassifiziert, um eine brauchbare Statistik zu erreichen. Die Zählung der Uranphasen erfolgte zeilenweise und Spalte für Spalte, bis 20 Teilchen gezählt wurden (Siehe Abbildung 8.17).

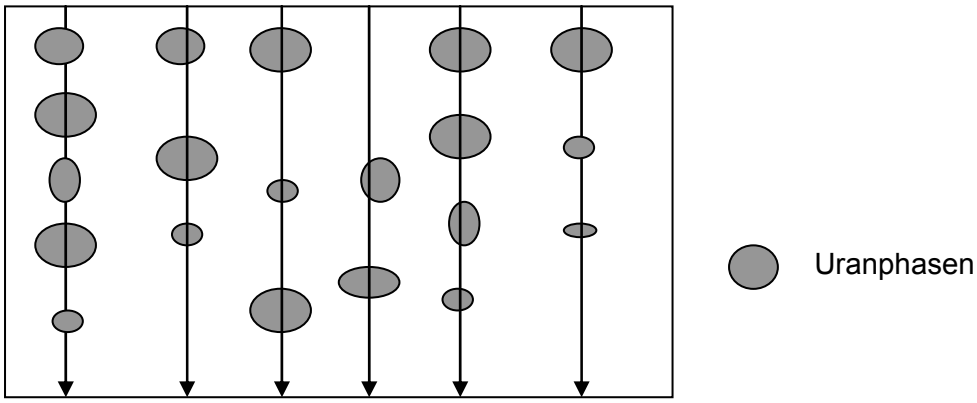


Abb. 8.17: Schematische Darstellung für die durchgeführte Zählung der Uran-Teilchen

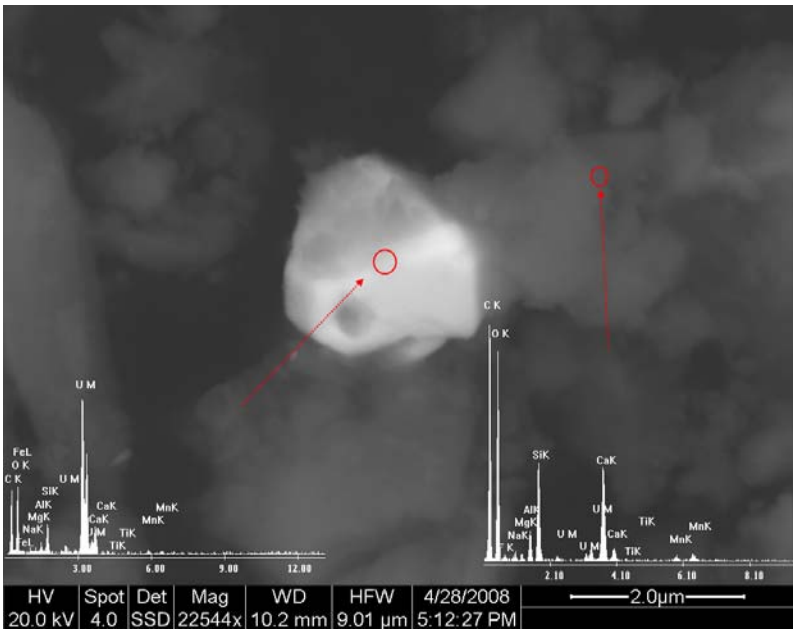


Abb. 8. 18: Beispiel eines Uraninit-Teilchens in der Tailingprobe TB304 (8 m).

Die Abbildung 8.18 zeigt ein Beispiel eines kristallinen Uraninit-Teilchens, welches eine Große von ungefähr 2 µm aufweist. Auf seiner Oberfläche lassen sich Verwitte-

rungsspuren erkennen, die auf geogene Einflüsse zurückzuführen sind. Solche Uraninit-Kristalle wurden in den Tailingproben nur selten gefunden.

Tabelle 8.7: Häufigkeit der Uranminerale ermittelt anhand einer statistischen Zählung mittels AREM-EDX. Unterteilung von Uranmineralteilchen wurde entsprechend ihrer Größe (kolloidal: ≤ 1 µm; partikulär: > 1 µm) durchgeführt.

Probe	Mineral	Häufigkeit (%)	Fläche (%)
TB 304 (8 m)	Uraninit (kolloidal)	50,0	48,3
	Brannerit (partikulär)	40,0	48,1
	Uraninit (partikulär)	10,0	3,6
TB 304 (17 m)	Uraninit (kolloidal)	50,0	26,9
	Brannerit (partikulär)	45,0	68,1
	Uraninit (partikulär)	5,0	4,7
	Unbekannt (partikulär)	5,0	0,4
TB 305 (6 m)	Uraninit (kolloidal)	47,6	76,6
	Brannerit (partikulär)	28,6	21,0
	Uraninit (partikulär)	23,8	2,4
TB 305 (12 m)	Uraninit (kolloidal)	75,0	62,3
	Brannerit (partikulär)	15,6	35,0
	Uraninit (partikulär)	6,3	2,7
Durchschnittliche Werte	Uraninit (kolloidal)	56 ± 13	54 ± 21
	Brannerit (partikulär)	32 ± 13	43 ± 22
	Uraninit (partikulär)	11 ± 9	3 ± 1

Die Tabelle 8.7 zeigt eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse. In den Angaben der Tabelle wurde Pechblende und Schoepit aufgrund der Ergebnisse der Freisetzungskinetik ausgeschlossen (s. Kapitel 8.2.4.7). Durchgeführter Zählungsanalyse ist zu entnehmen, dass Uraninit am häufigsten mit 67 ± 12 % (kolloidal und partikulär) und Brannerit am zweithäufigsten mit 32 ± 13 % in den Tailingproben vorliegen. Die Uraninit-Phasen kommen in den Tailingproben vorwiegend als Aggregate aus Kolloiden, die eine durchschnittliche Größe von etwa 190 nm haben, vor. Trotz ihrer geringen Größe können Uraninit-Kolloide eine kristalline Struktur aufweisen [Opel, 2007].

Es können zwei Szenarien für die Entstehung der beobachteten kolloidalen Uraninit-Aggregate vorgeschlagen werden. Zum einen konnten sie infolge der sauren Laugung

der Uran-Erze entstehen, weil das ursprüngliche partikuläre Uraninit durch die Schwefelsäure nicht vollständig gelöst sondern teilweise in Uraninit-Kolloide, die ein Aggregat bildeten, gespaltet wurde. Die Tatsache, dass die meisten in dieser Arbeit beobachteten Uraninit-Aggregate durch amorphes Silikat gebunden bzw. abgedeckt oder ummantelt sind, stimmt sehr gut überein mit der Beobachtung, dass Uraninit-Kolloiden durch Wechselwirkung mit gelöstem Silikat ab pH 3 aggregieren [Weiß, 2008].

Zum Zweiten können Uraninit-Aggregate als Sekundärminerale durch die Reduktion des aquatischen U(VI) zum schwerlöslichen U(IV) und die darauf folgende Rekristallisation gebildet werden. Einerseits kann eine abiotische Oxydation von HS^- zu SO_4^{2-}, Fe^{2+} zu $Fe(OH)_3$, oder FeS_2 zu Fe^{2+} und SO_4^{2-} eine U(VI)-Reduzierung zum U(IV) und Uraninit-Ausfällung hervorrufen [Langmuir, 1978]. Allerdings muss dafür der Sauerstoff-Gehalt kleiner 0,1 ppm sein und NO_3^- nicht in bedeutender Konzentration vorliegen [Langmuir und Chatham, 1980]. In-situ-Analysen, die von der BGR im August 2007 durchgeführt wurden, zeigten, dass Sauerstoffgehalt im Porenwasser aus Tailing 3 ca. 58 % des Sättigungswertes (unter normalen Bedingungen entspricht ca. 5,3 ppm) erreicht. Außerdem betrug die Nitrat-Konzentration in diesem Porenwasser ca. 22 mg L^{-1}. Dies weist darauf hin, dass dieses Porenwasser oxidierend wirkt, und somit kann nicht davon ausgegangen werden, dass sekundäres Uraninit durch Reduzierung bzw. Rekristallisation gebildet wird.

Andererseits zeigten bisherige Untersuchungen, dass aquatisches U(VI) insbesondere durch in der Natur allgegenwärtige anaerobe eisen- und sulfat-reduzierende Bakterien und, in einigen Fällen, denitrifizierende Bakterien reduziert werden kann [Abdelouas, 2000; Suzuki, 2003]. Diese Bakterien wurden (in einem inaktiven Zustand mangels organischen Kohlenstoffes und Phosphats) auch in Wässern aus einem Tailing in Deutschland gefunden [Abdelouas, 2000]. Signifikante Sauerstoff- sowie Nitrat-Konzentrationen im Porenwasser aus Tailing 3 deuten allerdings darauf hin, dass diese mikrobiologische Prozesse im Tailingporenwasser nicht zu erwarten sind. Darüber hinaus betrug die von der BGR gemessene Sulfat-Konzentration im Tailingporenwasser 2,2 mmol L^{-1}, während die Sulfid-Konzentration unter der Nachweisgrenze lag. Dies schließt die biologische Aktivität von sulfat-reduzierenden Bakterien, die am stärksten zur U (VI)-Reduktion beitragen [Suzuki, 2003], im Porenwasser aus Tailing 3 aus, weil diese auch zur Reduktion von Sulfat zu Sulfid führen würde.

8.2.4.6 Abschätzung der massenspezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche (S_{sp}), die eine wichtige Kenngröße bei der Bestimmung von Lösungsraten für Uran-Minerale ist, wurde geometrisch anhand der AREM-Aufnahmen

abgeschätzt [Posey-Dowty, 1987]. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche basiert auf Partikelgrößenverteilung, die aus der Bildverarbeitung erhalten werden kann. Die durchschnittliche spezifische Oberfläche kann als gewichteter Wert abgeschätzt werden. Für die Berechnung der durchschnittlichen spezifischen Oberfläche wurde die folgende Gleichung eingesetzt [Ventura-Medina, 2000].

$$S_{sp} = \frac{\sum_{i=1}^{N} a_i^2}{\sum_{i=1}^{N} a_i v_i}, \qquad \text{Gl. 8. 8}$$

Die massenspezifische Oberfläche (S_m) berechnet sich aus folgender Gleichung:

$$S_m = \frac{S_{sp}}{\rho}, \qquad \text{Gl. 8. 9}$$

wobei ρ die Dichte des entsprechenden Uran-Minerals, N die Totalanzahl von Uran-Partikeln, a_i die abgeschätzte Partikel-Fläche der i-Partikelklasse und v_i das abgeschätzte Volumen der i-Partikelklasse ist. Unter Annahme, dass die Geometrie einer Uran-Partikel einer späherischen geometrischen Form entsprechen, gilt:

$$a_i = \pi \times d_i^2, \qquad \text{Gl. 8. 10}$$

$$v_i = \frac{1}{6} \times \pi \times d_i^3, \qquad \text{Gl. 8. 11}$$

wobei d_i der Äquivalenzdurchmesser der i-Partikelklasse ist.

Die Fortpflanzung von Messunsicherheit berechnet sich anhand der Ableitung der entsprechenden logarithmischen Funktion von Gleichung 8.8:

$$\frac{dS_{sp}}{S_{sp}} = \frac{d\sum_{i=1}^{N} a_i^2}{\sum_{i=1}^{N} a_i^2} - \frac{d\sum_{i=1}^{N} a_i v_i}{\sum_{i=1}^{N} a_i v_i}, \qquad \text{Gl. 8. 12}$$

Unter Annahme, dass die Uraninit-Partikel eine kugelförmige Geometrie mit einem Äquivalentdurchmesser d aufweisen. Der Ausdruck für a_i und v_i als Funktion von d_i ergibt eine Messunsicherheit (ΔS_{sp}) als Funktion von Δd, die als identisch für alle gemessene Partikel angenommen wurde:

$$\Delta S_{sp} = \left(\left| \frac{4 \sum_{i=1}^{N} d_i^3}{\sum_{i=1}^{N} d_i^4} - \frac{5 \sum_{i=1}^{N} d_i^4}{\sum_{i=1}^{N} d_i^5} \right| \right) \Delta d \,, \qquad \text{Gl. 8. 13}$$

wobei die beiden vertikalen Balken als Absolutwert zu verstehen sind.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass der Variationskoeffizient der Teilchengrößenverteilung für die Uraninit-Partikel in den Tailingmaterialien bei etwa 50 % lag. Die gesamte Unsicherheit ($u_{ges.}$) berechnet sich aus Gl. 8.14. Die Berechneten massenspezifischen Oberflächen und die zugehorigen Unsicherheiten sind in der Tabelle 8.8 dargestellt.

$$u_{ges.} = \sqrt{(\Delta S_{sp})^2 + s^2} \,, \qquad \text{Gl. 8. 14}$$

wobei *s* die Standardabweichung bezüglich der Teilchengrößenverteilung ist.

Tabelle 8.8: Berechnete massenspezifische Oberflächen (S_m) von Uraninit und Brannerit in Tailingproben (das selten vorkommende partikuläre Uraninit wurde bei der Berechnung vernachlässigt).

Probe	Uran-Mineral	S_m ($m^2\ g^{-1}$)
TB305 (6 m)	Uraninit (kolloidal)	1,3 ± 0,6
	Brannerit	0,07 ± 0,06
TB305 (12 m)	Uraninit (kolloidal)	2,1 ± 0,2
	Brannerit	0,2 ± 0,4

8.2.4.7 Ermittlung der Uranfreisetzungskinetik bzw. Lösungsraten

Die Ergebnisse der Uranbestimmung sind in den Tabellen A. 20, A. 21 und A. 22 im Anhang aufgeführt. Titan lag bei allen Proben unter Nachweisgrenze der ICP-MS-Methode. Die angegebenen Messunsicherheiten stellen die Untergrenzen und Obergrenzen des 95 % Vertrauensbereiches dar. Die Abbildung 8.12 zeigt die Uranfreisetzungskinetik für zwei untersuchte Tailingproben aus Bohrung 305: Probe TB305 (6 m) ausgelaugt mit bedestilliertem Wasser („TB305 (6 m) + BW“), Probe TB305 (6 m) ausgelaugt mit Porenwasser („TB305 (6 m) + PW“) und Probe TB305 (12 m) ausgelaugt mit Porenwasser („TB305 (12 m) + PW“).

Der Abbildung 8.19 ist zu entnehmen, dass sich drei Bereiche bei der Freisetzungskinetik unterscheiden lassen. Während der ersten 90 Tagen stieg die Urankonzentration im Bereich (1) strikt monoton von < 0,01 auf 1,79 ± 0,03, 2,18 ± 0,04 und 4,07 ± 0,08 mg L^{-1} für jeweils "TB305 (6 m) + BW", „TB305 (6 m) + PW" und „TB305 (12 m) + PW". Von 90 bis ~ 170 Tage blieben die Urankonzentrationen im Bereich (2) für alle drei Systeme nahezu unverändert. Danach nahm die Urankonzentration in den Auslaugungslösungen wieder monoton im Bereich (3) zu, bis sie ein Maximum bei 3,0 ± 0,2, 4,7 ± 0,2 bzw. 6,2 ± 0,3 mg L^{-1} für die jeweiligen Systeme erreichte. Die Urankonzentration in der originalen Porenwasserprobe aus Tailing 3 lag bei etwa 2,9 mg L^{-1} (Tabelle 8.5) und stimmt daher sehr gut mit Ergebnissen aus den Batchversuchen überein. Die maximalen Konzentrationen des gelösten Urans machen für die jeweiligen Systeme nur 13 ± 1 %, 20 ± 1 % bzw. 23 ± 1 % des gesamten Urangehalts aus. Im ersten System „TB305 (6 m) + BW" wurden zwei Sättigungen erreicht. In den Systemen mit Porenwasser wurde hingegen nur die erste Sättigung erreicht. Die Unterschiede in Uran-Freisetzungskinetiken für die drei Systeme sind durch unterschiedliche Lösungs- sowie Feststoff-Zusammensetzungen, insbesondere in Bezug auf Hydrogenkarbonatgehalte, zu erklären. In der Tat korreliert die Uran-Freisetzung mit der Hydrogenkarbonatkonzentration in den Lösungen (Abb. 8.20). Des Weiteren korreliert sie auch mit Kalzium- und Magnesium-Freisetzungen (Abb. 8.20). Weil Hydrogenkarbonat, Ca und Mg ebenfalls korrelieren wie im Abschnitt 8.2.4.8 detailliert diskutiert wird, kann die beobachtete Uran-Freisetzungskinetik auf die Auflösung von Kalzit und Dolomit sowie auf Bildung von UO_2-CO_3- bzw. Ca-UO_2-CO_3-Komplexen zurückgeführt werden [Langmuir, 1978].

Zur Berechnung der Lösungsraten nach Gl. 8.6 wurden die Regressionssteigungen aus der beobachteten Uranfreisetzungskinetik wie in der Abbildung 8.21 dargestellt gewonnen. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in der Tabelle 8.9 aufgeführt. Die berechneten Lösungsraten betrugen jeweils 0,8, 1,2 und 1,9 mg m^{-2} d^{-1} für die Systeme „TB305 (6 m) + BW", „TB305 (6 m) + PW" und „TB305 (12 m) + PW". Diese Werte sind vergleichbar mit der für Uraninit angegebenen Lösungsrate von 2,4 mg m^{-2} d^{-1} [Bernhard, 2001]. Dies weist darauf hin, dass Uranfreisetzung aus den Tailingmaterialien durch die Uraninit-Auflösung kontrolliert wird. Die Uraninit-Auflösung wird wiederum durch die Hydrogenkarbonatkonzentration in den Auslaugungslösungen, wie oben diskutiert, sehr stark begünstigt. Die höhere eingesetzte Karbonatkonzentration erklärt dementsprechend die höhere von Steward and Mones (1996) ermittelte Auflösungsrate (Tabelle 8.9). Laut Literatur [Steward, 1996] wird die Uraninit-Auflösung durch drei Vorgänge bestimmt: (1) Oxydation gefolgt von (2) Koordination der Karbonate zur U-

raninit-Oberfläche und (3) Ablösung der Uranyl-Karbonate von der Uraninit-Oberfläche.

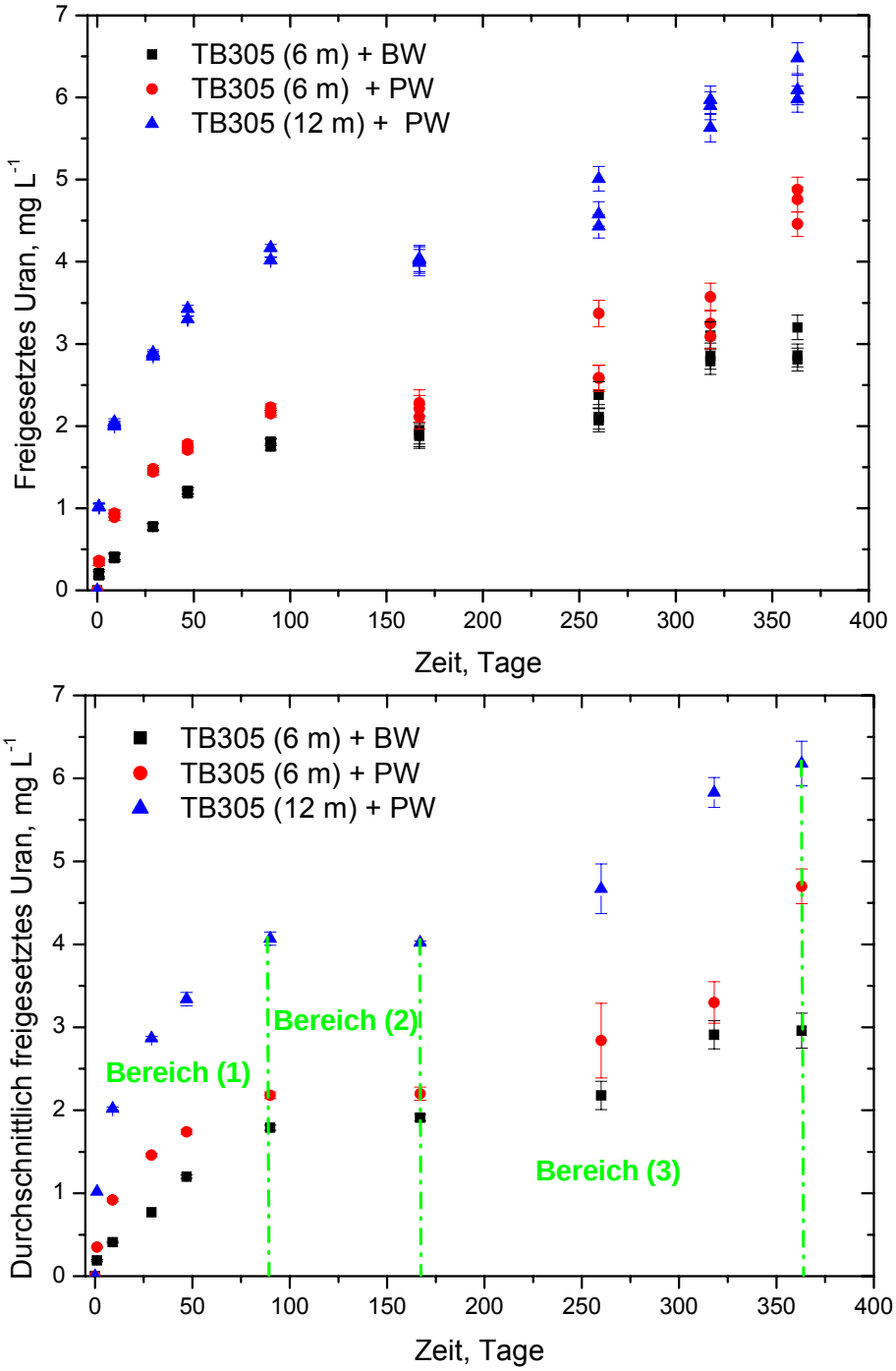


Abb. 8.19: Uran-Freisetzungskinetik für die Systeme, „TB305 (6 m) + BW“, „TB305 (6 m) + PW“ und „TB305 (12 m) + PW“. Oben: Alle Analysenwerte (dreifache Wiederholung). Unten: Mittelwerte. Die gepunkteten vertikalen Linien markieren drei Bereiche mit unterschiedlicher Uran-Freisetzungskinetik.

Die Beobachtung, dass Uran-Freisetzung durch Uraninit-Auflösung kontrolliert wird und nicht durch Brannerit, stimmt mit der sehr niedrigen Lösungsrate des letzteren und mit der Beobachtung [Liu, 2004], dass Brannerit im Vergleich zu Uraninit eine deutlich geringere Auflösung in karbonathaltigen Lösungen zeigt, überein.

Dem Bereich (3) entsprachen die Auflösungsraten von etwa 0,3, 0,5 und 0,3 mg m^{-2} d^{-1} für jeweils „TB305 (6 m) + BW“, „TB305 (6 m) + PW“ und „TB305 (12 m) + PW“. Diese Werte sind etwa 30-mal größer als der des Brannerits (R_L = 0,009 mg m^{-2} d^{-1}). Wie die AREM-Untersuchungen zeigten, waren manche Uraninit-Teilchen durch amorphen Silikat ummantelt (siehe dazu ein Beispiel auf der Abb. 8.22). Anteil an mit amorphem Silikat ummanteltem Uraninit kann als Verhältnis zwischen Lösungsraten der Bereiche (3) und (1) abgeschätzt werden. Wird die C_k in der Gl. 8.5 mit diesem Verhältnis multipliziert, So ergeben sich für den Bereich (3) wieder die typischen Lösungsraten von Uraninit.

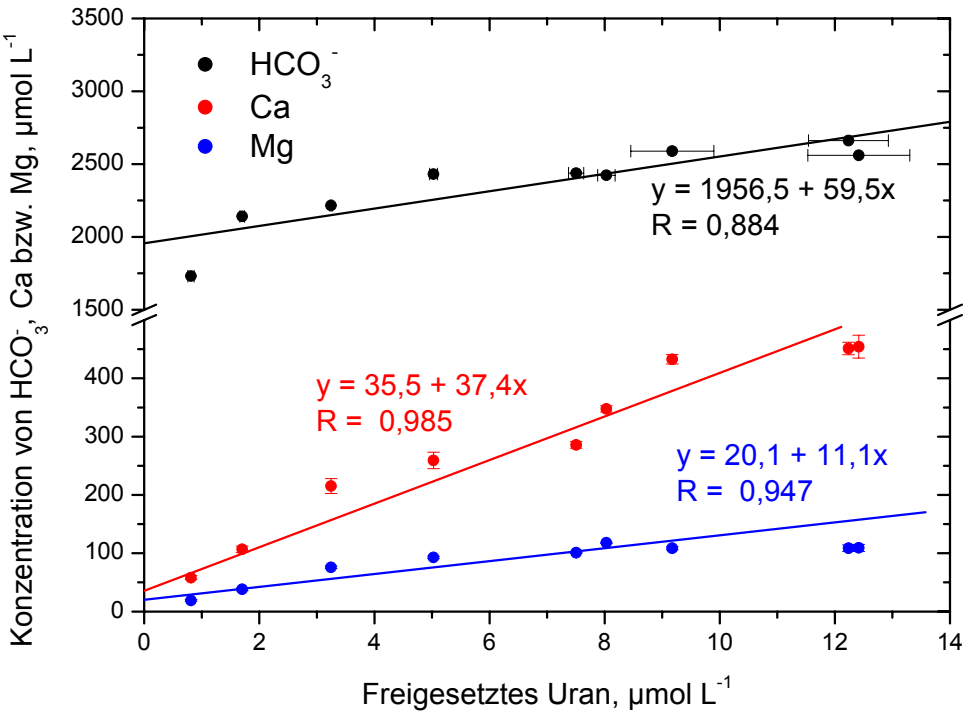


Abb. 8. 20: Hydrogenkarbonat-, Ca- und Mg-Konzentration in Abhängigkeit von freigesetztem Uran für „TB305 (6 m) + BW“.

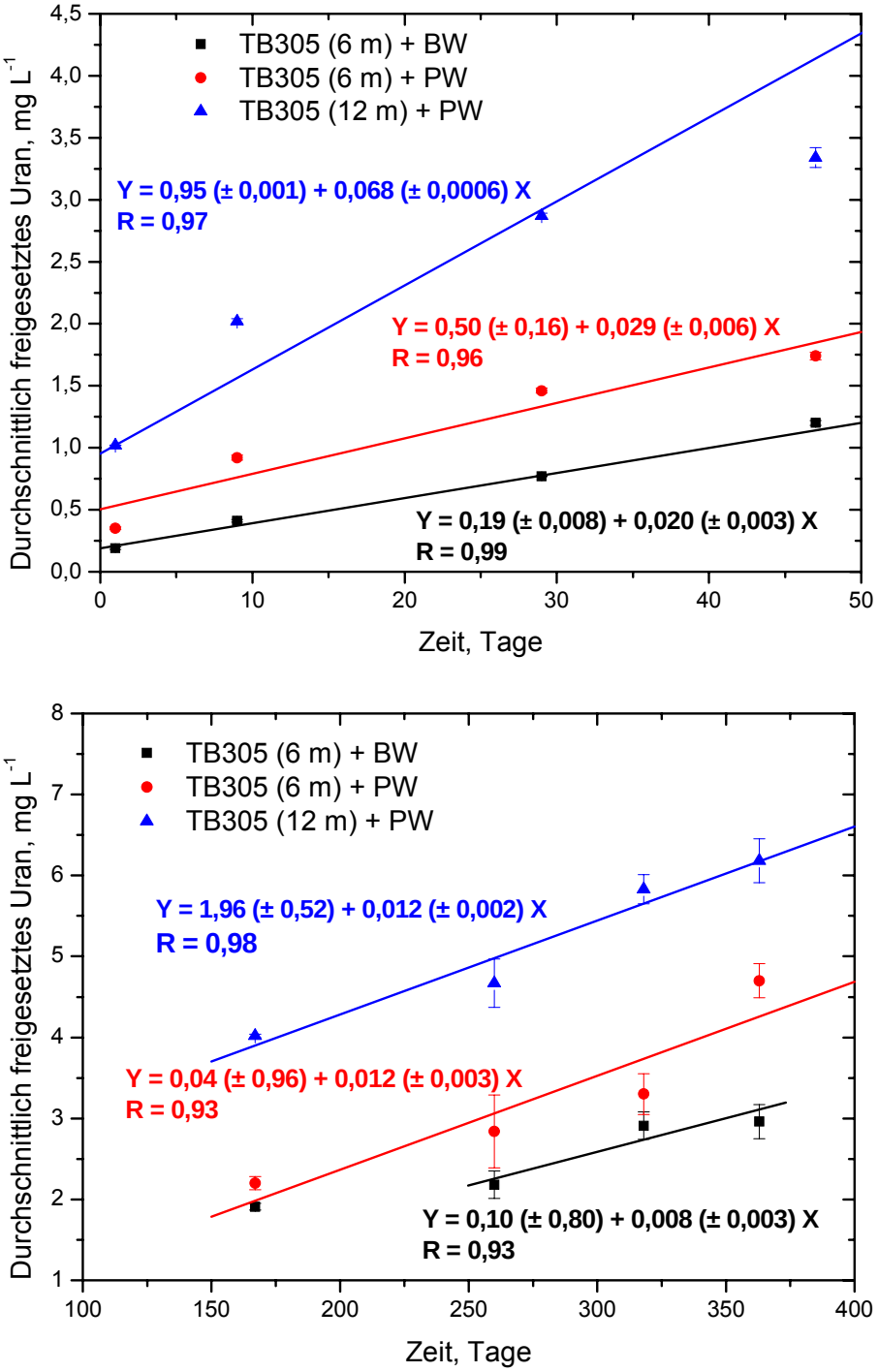


Abb. 8.21: Gewichtete Regressionssteigungen für Uraninit-Lösungsraten in den zwei ausgelaugten Proben. Oben: Bereich (1) der Freisetzungskinetik. Unten: Bereich (3) der Uran-Freisetzungskinetik.

Tabelle 8.9: Berechnete sowie in der Literatur angegebene Lösungsraten für Uran-Minerale (T = 25 °C).

System	pH	Karbonat (mol L^{-1})	Lösungsrate ($mg \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)	Referenz
TB305 6m (BW), 1. Steigung, Bereich (1)	8,2	0,003	**0,8 ± 0,5**	Diese Arbeit
TB305 6m (PW), 1. Steigung, Bereich (1)	8,3	0,004	**1,2 ± 0,8**	Diese Arbeit
TB305 12m (PW), 1. Steigung, Bereich 1	8,3	0,004	**1,9 ± 0,4**	Diese Arbeit
TB305 6m (BW), 2. Steigung, Bereich (3)	8,2	0,003	0,3 ± 0,2 (0,8 ± 0,5)*	Diese Arbeit
TB305 6m (PW), 2. Steigung, Bereich (3)	8,3	0,004	0,5 ± 0,3 (1,2 ± 0,8)*	Diese Arbeit
TB305 12m (PW), 2. Steigung, Bereich (3)	8,3	0,004	0,3 ± 0,1 (1,9 ± 0,4)*	Diese Arbeit
Schoepit, $UO_3.H_2O$	8	0,02	~ 700	Steward and Mones, 1996
Triuranoctoxid (Pechblende), U_3O_8	8	0,02	19	Steward and Mones, 1996
Uraninit, UO_2	8	0,02	**2,4**	Steward and Mones, 1996
Brannerit, Ti_2UO_6	8	-	0,009	Robert et. al., 2000

* Korrigierte Werte mit Berücksichtigung des Anteils an Uraninit-Partikeln, die durch Silikat ummantelt sind.

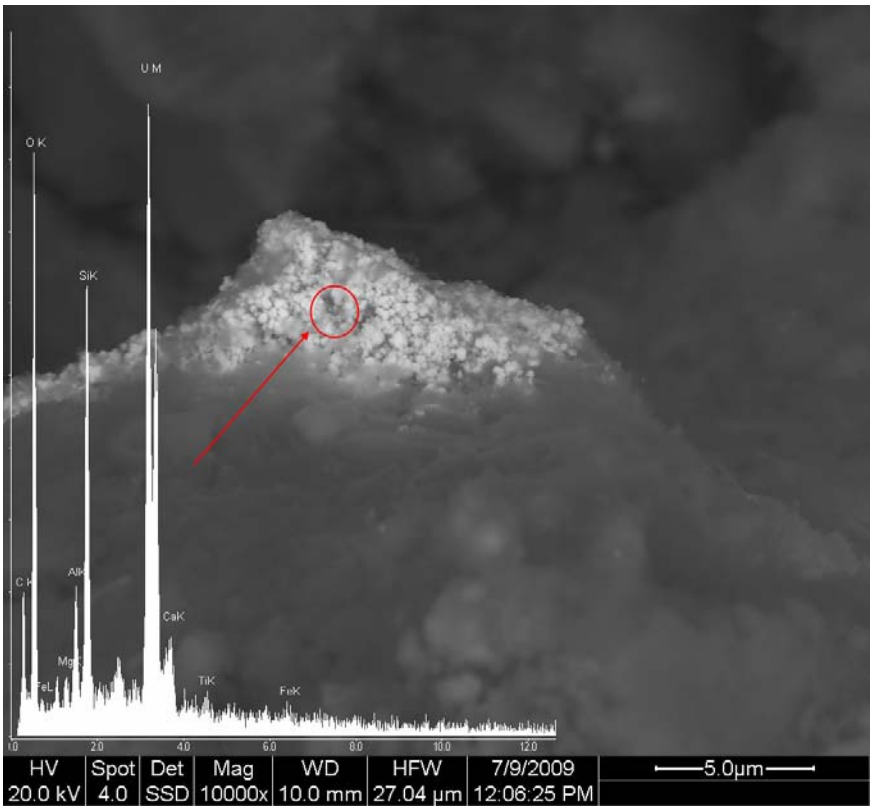


Abb. 8.22: AREM-Aufnahme eines von Silikat ummantelten Uraninit-Aggregats

8.2.4.8 Freisetzungskinetik von HCO_3^- sowie Ca, Mg, Na, Si, Al und Fe

Alle Ergebnisse bezüglich HCO_3^-, Ca, Mg, Na, und Si sind in den Tabellen A. 20, A. 21 und A. 22 im Anhang gezeigt. Aluminium und Eisen lagen bei allen Proben unter Nachweisgrenze. Die angegebenen Messunsicherheiten stellen die Untergrenzen und Obergrenzen des 95 % Vertrauensbereiches dar. Für das System „TB305 (6 m) + BW" korrelieren die Anstiege von Ca-, Mg- und HCO_3^--Konzentrationen bis zum Erreichen einer Sättigung, was auf das Vorliegen eines Ca-Mg-CO_3-haltigen Minerals (Kalzit, $CaCO_3$, bzw. Dolomit $CaMg(CO_3)$), hinweist (Abb. 8.23). Kalzium, Magnesium und Hydrogenkarbonat stiegen strikt monoton bis auf eine Konzentration von jeweils 18,6 ± 0,4 mg L^{-1}, 2,7 ± 1,3 mg L^{-1} und 2,56 mmol L^{-1}.

Für die Systeme „TB305 (6 m) + PW" und „TB305 (12 m) + PW" erfolgte ein Abfall der Ca- bzw. HCO_3^--Freisetzung mit der Zeit (Abb. 8.23). Dies ist durch Kalzit-Präzipitation zu erklären. Nach 260 Tagen erreichte die Kalzium-Konzentration einen konstanten Wert. Die Mg-Konzentration blieb unverändert während des gesamten Versuches. Obwohl in der Literatur auf eine mögliche Uran-Kalzit-Kopräzipitation unter ähnlichen Bedingungen hingewiesen wird [Zhang, 2003], kann aus den gewonnenen Daten (Abb. 8.19) auf keine Uran-Kalzit-Kopräzipitation zurückgeschlossen werden.

Die Abbildung 8.24 stellt die Auflösungskinetik von Na und Si für die drei Systeme dar. Natrium war dabei die dominierende gelöste kationische Spezies und zeigte sehr ähnliche Kinetik. Na-Konzentration steigt strikt monoton auf 2,7 ± 0,01, 8,8 ± 0,1 und 8,8 ± 0,1 am 260. Tage zu, und nahm dann wieder auf 1,83 ± 0,05, 7,84 ± 0,01 und 7,71 ± 0,03 mmol L^{-1} ab. Diese Natrium-Freisetzungskinetik deutet möglicherweise auf Auflösung eines natriumhaltigen Alumosilikats.

Die Silizium-Freisetzung stieg für alle drei Systeme während der ersten 90 Tage des Versuches bis eine Sättigung erreicht wurde. Diese Gleichgewichtskonzentration wird durch Sättigungs- bzw. Präzipitationsphänomene kontrolliert. Die Si-Konzentration betrug am 363. Tag 0,31 ± 0,01, 0,30 ± 0,01 und 0,27 ± 0,01 mmol L^{-1} für jeweils „TB305 (6 m) + BW", „TB305 (6 m) + PW" und „TB305 (12 m) + PW". Die Silizium-Freisetzung in den Auslaugungslösungen wird möglicherweise durch Quarz-Auflösung kontrolliert.

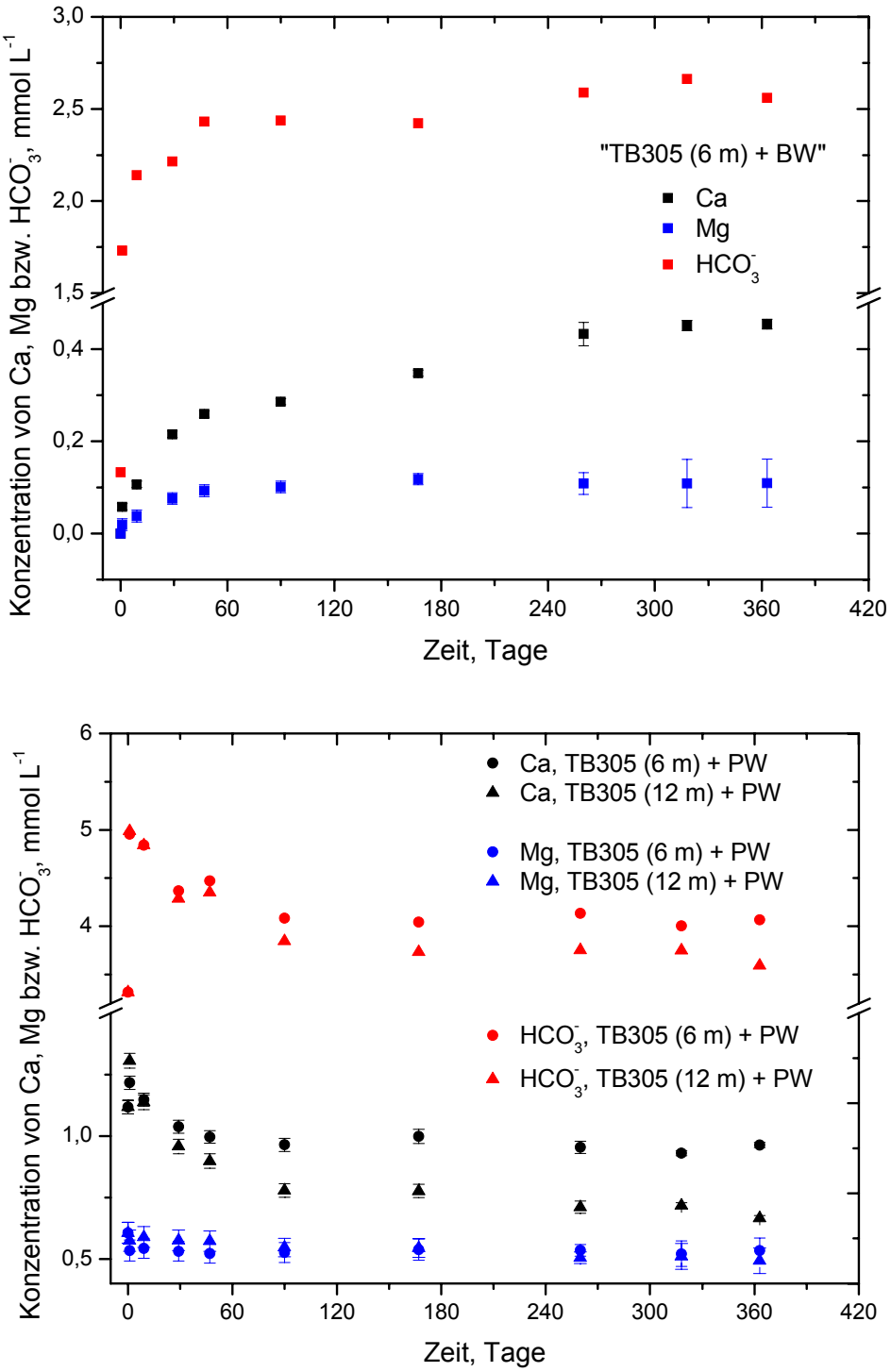


Abb. 8.23: Auflösungskinetik von Ca, Mg und HCO_3^-, Oben: System 1, „TB305 (6 m) + BW“, unten: Systeme 2 und 3, jeweils „TB305 (6 m) + PW“ und „TB305 (12 m) + (PW).

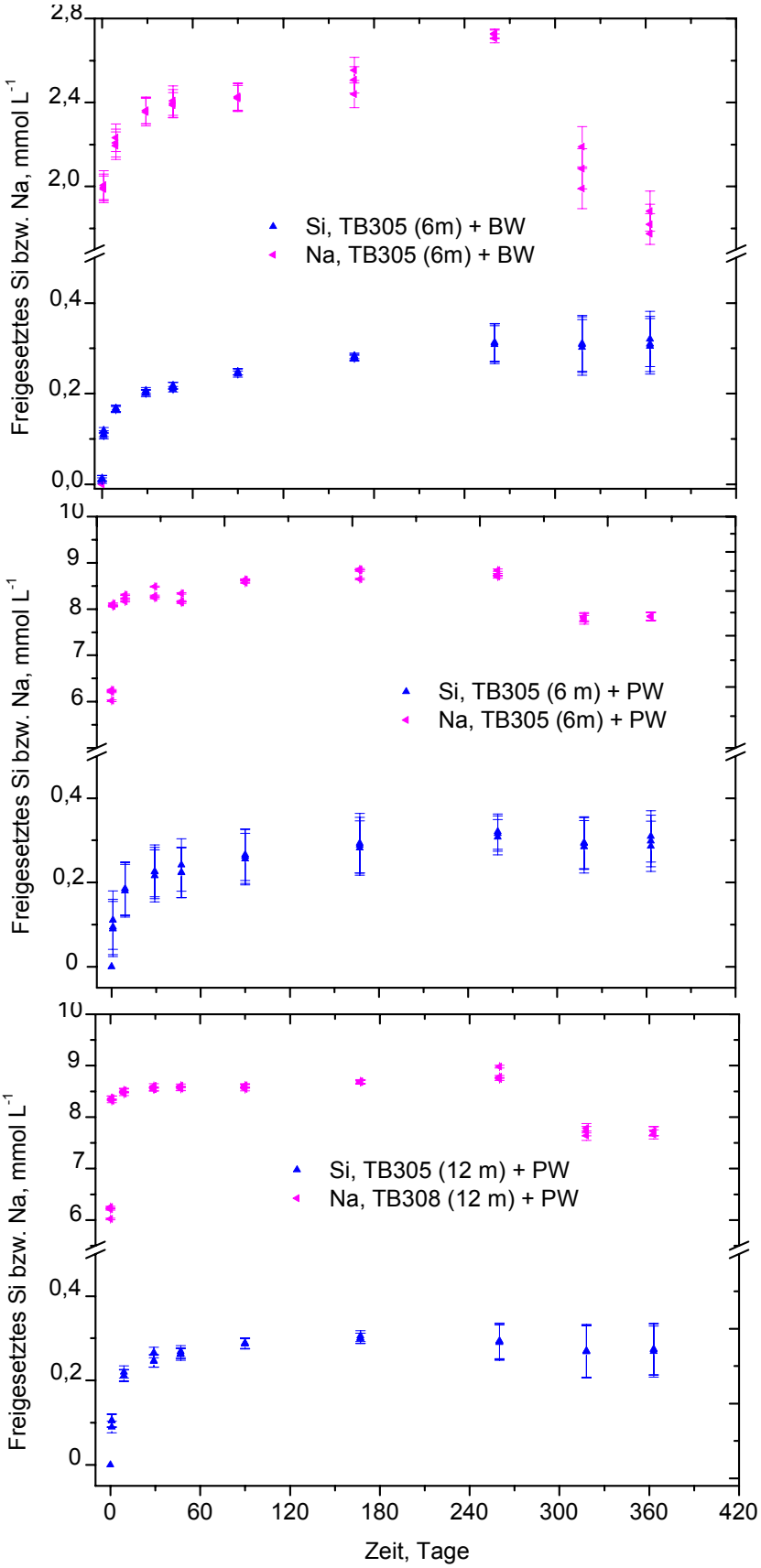


Abb. 8.24: Auflösungskinetik von Si und Na. Oben: „TB305 (6 m) + BW“. Mitte: „TB305 (6 m) + PW“. Unten: „TB305 (12 m) + PW“.

8.2.4.9 Berechnung der Uran(VI)-Speziation in den Auslaugungslösungen

Die Bestimmung der Uran-Speziation in den Auslaugungslösungen erfolgte mit Hilfe vom Programm Visual MINTEQ. Hierbei wurden die für die Uran-Speziation wichtigen Ionen bzw. Liganden sowie pH-Werte berücksichtigt (Tabellen A20, A21 und A22 im Anhang). Für diese Berechnungen wurden atmosphärische Randbedingungen vorausgesetzt (T = 25°C, p(CO2) = $10^{-3,45}$ atm). Die verwendeten Stabilitätskonstanten von gelösten Uran-Spezies wurden der thermodynamischen Datenbank von MINTEQA2 Version 4.0 entnommen und sind in der Tabelle 8.10 aufgeführt.

Tabelle 8.10: Stabilitätskonstanten der U(VI)-Spezies mit Referenzen.

Uran-Spezies	log(K)	Referenz
$(UO_2)_2CO_3(OH)^{3-}$	-0,861	Guillaumont et al., 2003
$(UO_2)_3(OH)^{5+}$	-15,55	Guillaumont et al., 2003
$Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)$	30,7	Dong and Brooks, 2006
$CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$	27,18	Dong and Brooks, 2006
$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	16,61	Guillaumont et al., 2003
$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	21,84	Guillaumont et al., 2003
$UO_2(OH)_{2(aq)}$	-12,15	Guillaumont et al., 2003
$UO_2CO_{3(aq)}$	9,94	Smith et al., 2003
UO_2OH^+	-5,25	Guillaumont et al., 2003

Die Ergebnisse dieser Berechnungen (Tabelle 8.11) weisen auf die Kalzium-Uranyl-Karbonate $Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)$ und $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$ als dominierende Spezies in den untersuchten Systemen hin. Bildung dieser aquatischen Komplexe wird durch die pH/Eh-Bedingungen sowie die Konzentrationen der Komplexierungsliganden, insbesondere Hydrogenkarbonat und Kalzium, kontrolliert. Dadurch, dass diese Spezies ungeladen bzw. negativ geladen sind, ist es zu erwarten, dass das aus den Tailingmaterialien gelöste U(VI) sehr mobil in den Sedimenten mit vorwiegend negativ geladenen Mineraloberflächen sein wird. Dies kann eine mögliche Kontamination vom Grundwasser begünstigen.

Tabelle 8.11: Die dominierenden U(VI)-Spezies in den Auslaugungslösungen.

System	pH	Eh [mV]	Dominierende U(VI)-Spezies
1: TB305 (6 m) + BW	8,2	210	~ 58% $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$, ~ 40% $CaUO_2(CO_3)_3^{4-}$
2: TB305 (6 m) + PW	8,3	218	~ 46% $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$, ~ 52% $CaUO_2(CO_3)_3^{4-}$
3: TB305 (12 m) + PW	8,3	228	~ 49% $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$, ~ 48% $CaUO_2(CO_3)_3^{4--}$

8.2.4.10 Untersuchungen zur Kolloidbildung

Abschätzung des Kolloid-Beitrags zum Elementtransport sowie Elementspeziation wurde mit Hilfe von Filtration untersucht. Mikrofiltration (0,1-0,5 µm) bzw. Ultrafiltration (0,01-0,1 µm)-Techniken bilden leistungsfähige Methoden insbesondere zur Kolloid-Trennung von gelösten Phasen der Gewässer. Es können daraus wichtige Informationen über das Verhalten und Speziation des betreffenden Ions gewonnen werden [Reeder, 2001]. Zur Kolloid-Untersuchung wurden die wässrigen Phasen am letzten Tag der Auslaugungsversuche (363 Tage) aus den Systemen „TB305 (6m) + BW“ und „TB305 (12 m) + PW“ verwendet.

Die Abbildung 8.25 zeigt Konzentrationen von Na, Mg, Ca, Si und U nach unterschiedlichen Filtrationsstufen. Die Elemente Ti (0,13 µg L^{-1}), P (0,5 mg L^{-1}), Al (0,1 mg L^{-1}) und Fe (0,17 mg L^{-1}) lagen unter Nachweisgrenze der entsprechenden Analysenmethoden. Es wurde keine Kolloid-Bildung für die Elemente Na, Mg, Ca und Si festgestellt. Die Uran-Konzentrationen sinken in den Auslaugungslösungen der beiden Systeme nach jeweils 200 nm und 5 nm Abtrennung signifikant. Dieses zeigt, dass Uran in den Auslaugungslösungen zu einem bestimmten Anteil in kolloidaler Form vorliegt. Für das System “TB305 (6m) + BW“ ergibt sich aus Uran-Konzentrationen nach den 200 nm und 5 nm Abtrennungen von 3,5 ± 0,2 bzw. 2,8 ± 0,2 mg L^{-1} ein kolloidaler Uran-Anteil von 20 ± 5 %. Die jeweiligen Urankonzentrationen betrugen 6,2 ± 0,2 und 5,3 ± 0,1 für das System “TB305 (12 m) + PW“. Dieses entspricht einem kolloidalen Uran-Anteil von 16 ± 5 %. Weil in beiden untersuchten Systemen keine Fremdkolloide, die Uran adsorbieren können, vorhanden sind, zeigen diese Ergebnisse, dass Uran-Mineral-Kolloide kleiner 200 nm in die Lösungen mobilisiert wurden. Eine Mobilisierung von Brannerit-Kolloiden kann ausgeschlossen werden, weil Ti-Konzentration in den Lösungen unter der Nachweisgrenze der ICP-MS-Methode lag. Der für Schoepit mittels VMINTEQ berechnete Sättigungsindex für die Systeme 1 und 2 betrug ~ –0,7 und

somit deutlich unter der Löslichkeitsgrenze. Es wird daher auf die beobachtete Mobilisierung von Uraninit-Kolloide in Übereinstimmung mit frühren Ergebnissen [Olivié-Lauquet, 2000; Kaminski, 2005] zurückgeschlossen.

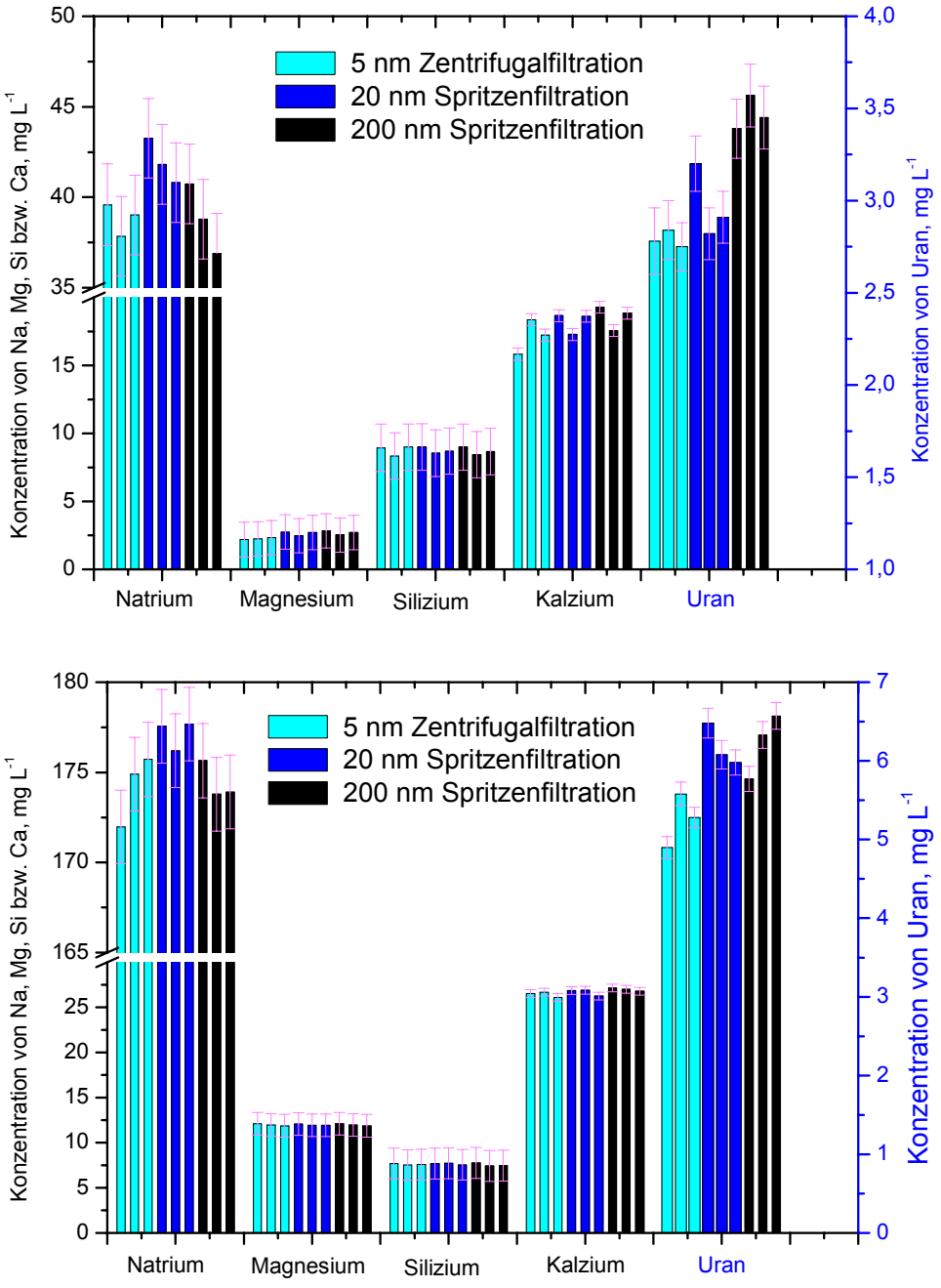


Abb. 8.25: Konzentrationen von Na, Mg, Si, Ca und U nach der Filtration über Spritzenfilter mit Porenweiten von 5, 20 und 200 nm. Oben: System 1 „TB305 (6 m) + BW“. Unten: System 3 „TB305 (12 m) + PW“.

9 Zusammenfassung

9.1 U(VI)-Sorption an Bentonit

Vorliegende Arbeit untersuchte U(VI)-Sorption an einem kommerziell erhältlichen belassenen Ton, Bentonit MX-80, bei U(VI)-Konzentrationen von bis zu einigen Millimols und unter umweltrelevanten Bedingungen. Eine besondere Aufmerksamkeit wurde dabei der Ca-UO_2-CO_3-Komplexierung, welche zur Entstehung des sehr stabilen und mobilen ungeladenen $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplexes führen kann, gegeben.

Die Immobilisierung von Uran (VI) aus einer Kalziumnitratlösung, welche sich durch den ungeladenen $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplex als vorwiegende U(VI)-Spezies auszeichnete, war um Faktor 1,5 bis 3 (je nach Bentonittyp) kleiner als die aus einer Natriumnitratlösung, in der der negative $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$-Komplex die U(VI)-Speziation dominierte. Während die U(VI)-Sorption aus der Kalziumnitratlösung am Na-Bentonit um Faktor 2 größer war als am Ca-Bentonit, hing sie vom Bentonittyp in Kontakt mit der Natriumnitratlösung nicht ab. U(VI)-Sorption an Bentonit wird somit stärker von der Lösungszusammensetzung, die die U(VI)-Speziation entscheidend bestimmen kann, als vom Bentonittyp beeinflusst. Im Bezug auf U(VI)-Sorption eignet sich also Na-Bentonit besser als Ca-Bentonit für den Einsatz als geotechnische Barriere.

Des Weiteren bestätigten die REM-EDX- und HREM-EDX-Methoden, dass Uran (VI) bei Wechselwirkung mit Bentonit an seinem Hauptmineral Montmorillonit vorwiegend adsorbiert wird. Eine eventuelle Adsorption an seinen Begleitmineralen Pyrit, Kalzit, Glimmer oder Feldspat, wurde nicht festgestellt. Diese Untersuchungen zeigten, dass ICP-OES- und µRFA-Messungen zur Bestimmung der U(VI)-Sorption an Bentonit sehr gut übereinstimmen. Darüber hinaus zeigte sich der Einsatz von REM- und HREM-EDX zur Untersuchung der U(VI)-Sorption an Mineraloberflächen als sehr hilfreich.

In dieser Arbeit wurde eine Korrelation zwischen Mg- und U(VI)-Freisetzungskinetik für Na- und Ca-Bentonite festgestellt, die auf eine U(VI)-Sorption an den Kantenoberflächen des Montmorillonits hinweist. In Erweiterung der früheren Studien, stellte sich hierbei die Frage, ob bei höheren eingesetzten U(VI)-Konzentrationen (millimolarer Bereich) nicht nur die Aluminium- bzw. Eisen-Oktaeder sondern auch die Magnesium-Oktaeder als weitere Komponente der oktaedrichen Schicht des Montmorillonits zur U(VI)-Sorption beitragen.

9.2 U(VI)-Sorption an Montmorillonit

Diese Fragestellung leitete Batchversuche mit verschiedenen U(VI)-Ausgangskonzentrationen ein, um den Einfluss von Mg-Gehalt in der oktaedrischen Schicht des Montmorillonits zu untersuchen (Kapitel 6). Darüber hinaus wurden Batchversuche mit Versuchszeiten bis zu sechzig Tagen eingesetzt, um die kinetischen Effekte infolge der Montmorillonit-Auflösung zu berücksichtigen (Kapitel 7). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigten, dass die Magnesiumsubstitutionen in der oktaedrischen Schicht des Montmorillonits die U(VI)-Sorption sehr stark beeinflussen.

Tatsächlich korrelierten die U(VI)-Sorption und Mg-Freisetzung für die vier Montmorillonite sehr stark und zwar führte eine steigende Uran(VI)-Sorption zu einer geringeren Mg-Freisetzung. Zum einen bestätigt dies, dass Uran(VI) an den Kantenoberflächen des Montmorillonits sorbiert wird. Zum anderen zeigt diese Beobachtung, dass die Mg-Oktaeder an U(VI)-Sorption beteiligt sind, was die bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus der U(VI)-Sorption an Montmorillonit erweitert. Die Steigungen der Korrelationsgeraden, die für alle Montmorillonite bei etwa 0,2 lagen, weisen auf einen Beitrag der Mg-Oktaeder im untersuchten U(VI)-Sorptionsbereich von bis zu 20 %.

In Erweiterung dieser Ergebnisse zeigten die im Kapitel 7 diskutierten Batchversuche, in denen die Montmorillonit-Auflösung berücksichtigt wurde, dass der Zusammenhang zwischen der Kationenzusammensetzung der oktaedrischen Schicht und der U(VI)-Sorption sehr kompliziert ist. Die U(VI)-Sorptionskinetik wird also sowohl durch die Kationenzusammensetzung der oktaedrischen Schicht als auch durch die Montmorillonit-Auflösungskinetik bestimmt, wobei die Montmorillonit-Auflösungskinetik selbst sehr stark von der Kationenzusammensetzung abhängt.

Es wurde einerseits festgestellt, dass je höher der Mg-Gehalt ist, desto mehr wird die Mg-Freisetzung (mit Ausnahme von SWy-Montmorillonit). Der SWy-Montmorillonit, welcher trotz des niedrigsten Mg-Gehaltes die höchste Mg-Freisetzungskinetik zeigte, ist wegen seines besonders hohen Fe-Gehaltes mit den anderen untersuchten Montmorilloniten nicht vergleichbar.

Andererseits ergab sich, dass je höher der Mg-Gehalt eines Montmorillonits ist, desto stärker wird der Beitrag der Mg-Oktaeder zur U(VI)-Sorption. Für SAz- und SCa-Montmorillonite, die hohe Mg-Gehalte (n_{Mg} = 0,56 bzw. 0,74) aufweisen, war eine lineare Korrelation zwischen U(VI)-Sorptionskinetik und Mg-Freisetzungskinetik mit einer Steigung von etwa - 0,5 beobachtet. Somit verhindern je sorbierte zwei UO^{2+}-Ionen die

Freisetzung eines Mg^{2+}-Ions. Dies deutet darauf hin, dass Mg-Oktaeder in diesem Fall bis zu 50 % zur U(VI)-Sorption beitrugen.

Diese Beobachtungen erlauben den Vorschlag eines Modells für den Mechanismus der U(VI)-Sorption an den Kantenoberflächen des Montmorillonits. Bei niedrigeren Mg-Gehalten der oktaedrischen Schicht (hier SWy- und STx-Montmorillonite), bei denen der Abstand zwischen den einzelnen Mg-Oktaedern größer wird, bindet Uran (VI) monodentat an AlAl-OH-, AlFe-OH-, AlMg-OH-, FeFe-OH-, und FeMg-OH-Paaren und die Mg-Oktaeder tragen bis zu 20 % zur U(VI)-Sorption bei. Bei hohen Mg-Gehalten der oktaedrischen Schicht (hier SAz- und SCa-Montmorillonite), bei denen der Abstand zwischen den einzelnen Mg-Oktaedern kleiner wird, können die MgMg-OH-Paare auftreten. Dementsprechend bildet Uran (VI) monodentate Oberflächenkomplexe mit AlAl-OH-, AlFe-OH-, AlMg-OH-, FeFe-OH-, FeMg-OH- und MgMg-OH-Paaren und die Mg-Oktaeder tragen bis zu 50 % zur U(VI)-Sorption bei.

9.3 Untersuchung von Uran in Umweltproben

Die U(VI)-Speziation in Wasserproben aus Mailuu-Suu (Kirgisistan) wird durch pH-Wert sowie Hydrogenkarbonat- und Calcium-Konzentrationen kontrolliert und ist durch die sehr stabilen aquatischen Uranyl-Karbonat-Komplexe $Ca_2UO_2(CO_3)_3$, $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ und $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ dominiert. Phosphat-Liganden spielen wegen ihrer im Vergleich zu Hydrogenkarbonat-Liganden geringeren Konzentrationen keine Rolle bei der U(VI)-Komplexierung in Wasserproben aus Mailuu-Suu. Es wurde kein Einfluss von Huminstoffen auf U(VI)-Komplexierung in Wasserproben aus Mailuu-Suu festgestellt. Mindestens 95 % des Urans(VI) in Wasserproben aus Mailuu-Suu liegen in gelöster Form vor, so dass Kolloid-Effekte auf die Uran-Migration vernachlässigt werden können.

Die AREM-EDX-Methode ermöglichte den Nachweis von Brannerit (UTi_2O_6) im Tailingmaterial aus Mailuu-Suu. Uraninit-Mineral (UO_2) konnte erst mit Hilfe von den Ergebnissen aus den Batch-Experimenten eindeutig identifiziert werden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Schoepit und Pechblende in den untersuchten Proben nicht vorliegen. Mit Hilfe von AREM-Untersuchungen konnten jeweils 67 % und 32 % der identifizierten Uran-Partikeln Uraninit bzw. Brannerit zugeordnet werden.

Die 363-Tage-Batchversuche zeigten, dass die Uran-Freisetzung durch die Auflösung von Uraninit kontrolliert wird. Diese Freisetzung wird durch erhöhte Hydrogenkarbonatkonzentration, die durch Kalzit-Auflösung bestimmt wird, verstärkt. Das gelöste Uran betrug jeweils 13 ± 1 %, 20 ± 1 % bzw. 23 ± 1 % von der Gesamtkonzentration für

die Systeme „TB305 (6 m) + BE“, „TB305 (6 m) + PW“ bzw. „TB305 (12 m) + PW“. Zusätzlich wurden 16 bis 20 % Uran in kolloidaler Form mobilisiert. Dabei handelt es sich um die Mobilisierung von Uraninit-Kolloiden kleiner 200 nm.

In den Systemen mit Porenwasser als Laugungslösung wurde eine zunehmende Kalzit-Präzipitation, die eine Sättigung erst nach etwa 260 Tagen erreichte, beobachtet. Es wurde kein Einfluss von einer eventuellen Uran-Kalzit-Kopräzipitation auf die Uran-Freisetzung festgestellt. Die Uran-Konzentration in den Auslaugungslösungen stimmte sehr gut mit der Uran-Konzentration, die in Porenwasser aus Tailing 3 durch BGR gemessen wurde, überein. Deshalb kann das gewählte Feststoff-Flüssig-Verhältnis (40 g L^{-1}) als realistisch in Bezug auf die lokalen chemischen Verhältnisse im Tailing 3 angesehen werden. Thermodynamische Berechnungen deuten darauf hin, dass das gelöste Uran hauptsächlich in aquatischen Komplexen $Ca_2UO_2(CO_3)_{3(aq)}$ und $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$ vorliegt. Diese Spezies sind in der Umwelt sehr mobil, weil sie eine hohe Stabilität aufweisen und mit negativ geladenen Mineraloberflächen nur schwach wechselwirken.

10 Ausblick

Um das in dieser Arbeit vorgeschlagene Model der U(VI)-Sorption an Montmorillonit in Abhängigkeit von der Kationenzusammensetzung der oktaedrischen Schicht und insbesondere bezüglich der Mg-Substitution endgültig zu belegen, werden für zukünftige Experimente EXAFS-Untersuchungen vorgeschlagen.

Eine Fragestellung, die weiterer Untersuchungen bedarf, ist die Durchführung der Versuche unter sauren Bedingungen, um die Ausfällung von Aluminium bzw. Eisen nach ihrer Freisetzung aus der der oktaedrischen Schicht zu vermeiden. Dies wird möglicherweise das Ermitteln der erwarteten Korrelation zwischen den sorbierten Mengen an Uran(VI) und den freigesetzten Mengen an Aluminium bzw. Eisen ermöglichen.

Zukünftige U(VI)-Desorptionsversuche aus den in Batchversuchen eingesetzten Montmorillonit-Proben werden auch vorgeschlagen, was bis jetzt kaum untersucht wurde. Dies würde die Aufklärung des Einflusses der Montmorillonitauflösungskinetik in Abhängigkeit von der Kationenzusammensetzung der oktaedrischen Schicht auf die U(VI)-Desorptionskinetik ermöglichen.

11 Anhang

11.1 Ergebnisse U(VI)-Sorption an Bentonit

Text. A. 1: Synthese des Calciumuranykarbonats, Ca_2 [UO2 $(CO_3)_3$].10H_2O

Chemikalien:
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Na_2CO_3, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, verdünnte 1 M Natriumkarbonate-Lösung, 0,8 M HNO_3 und MilliQ-Wasser.

Geräte:
1 Becherglas möglichst klein wie nötig, 2 10ml-Gefässe, 3 Spatel, entsprechende Mikropipette, Spritzen, Spritzenfilter, eine 1L- Aufbewahrungsflasche, ein Rührstäbchen, Magnetrührer, eine elektronische Waage, ein pH-Meter und eine TRLFS-Anlage.

Vorzubereitende Lösungen
Lösung A: $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 1,004 g in 5 Milliter MilliQ-Wasser lösen, was einer Molzahl von 2 mmol entspricht.
Lösung B: Na_2CO_3: 0,636 g in 50 Milliter MilliQ-Wasser lösen, was einer Molzahl von 6 mmol entspricht.
Lösung C: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$: 0,944 g in 5 Milliter MilliQ-Wasser lösen, was einer Molzahl von 4 mmol entspricht.

Durchführung
Die Lösung B stand unter ständigen Rühren (600 min^{-1}) und der pH-Wert betrug etwa 11,1. Zu dieser Lösung B wurde die ganze Lösung A tropfenweise zugegeben. Daraus resultierte ein pH-Wert von 10,0. Danach wurde die Lösung C langsam und tropfenweise zupipettiert. Als die gesamte Lösung C zupipettiert wurde, war der pH-Wert ~ 9,5. Der pH-Wert wurde mit Hilfe einer 0,8 M HNO_3-Lösung auf 8,2 eingestellt. Es ergab sich zum Schluss eine klare, gelb-grüne Lösung.

Mittels Zeitaufgelöster Laserfluoreszenz Spektroskopie (TRLFS) könnte bestätigt werden, dass diese Synthes erfolgreich war, wobei das charakteristische Kalziumuranyl-Karbonat-TRLFS-Signal auftrat.

Tabelle A.1: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Bentonit (ICP-OES). Für Uran sind hier die Sorptionswerte gegeben, für die anderen Elemente hingegen die Freisetzungswerte. Die Freisetzung gibt den Konzentrationsunterschied zwischen der Zeit t (t = 1, 4, 9, 14 und 21 Tage) und der Zeit t = 0. System: „Na-Bentonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung (200 nm Filtration)“.

Kontaktzeit (Tage)	pH	U(VI)-Sorption (%)	Δ[Na] (mM)	Δ[Mg] (mM)	Δ[Si] (mM)	Δ[Ca] (mM)
0	7,2	0,0 ± 0,9	0,00	0,000 ± 0,002	0,00	0,00
1	7,3	8,3 ± 1,1	25,81	1,03 ± 0,01	2,89	-1,90
4	7,2	18,4 ± 2,2	25,27	1,48 ± 0,01	3,79	-6,99
9	7,2	28,5 ± 2,8	25,59	1,91 ± 0,01	3,04	-7,06
14	7,3	32,9 ± 2,8	26,01	2,32 ± 0,01	3,32	-3,99
21	7,2	39,8 ± 0,6	25,22	2,46 ± 0,01	3,26	-5,72

Tabelle A.2: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Bentonit (ICP-OES). Für Uran sind hier die Sorptionswerte gegeben, für die anderen Elemente hingegen die Freisetzungswerte. Die Freisetzung gibt den Konzentrationsunterschied zwischen der Zeit t (t = 1, 4, 9, 14 und 21 Tage) und der Zeit t = 0. System: **„Na-Bentonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung (20 nm Filtration)“**.

Kontaktzeit (Tage)	pH	U(VI)-Sorption (%)	Δ[Na] (mM)	Δ[Mg] (mM)	Δ[Si] (mM)	Δ[Ca] (mM)
0	7,2	0,0 ± 0,9	0,00	0,000 ± 0,002	0,00	0,00
1	7,3	10,7 ± 1,4	25,23	1,03 ± 0,01	0,13	-14,85
4	7,2	18,7 ± 1,1	25,21	1,51 ± 0,01	0,24	-17,26
9	7,2	30,8 ± 0,6	25,14	1,91 ± 0,01	0,18	-14,00
14	7,3	36,9 ± 2,0	25,24	2,15 ± 0,01	0,17	-15,26
21	7,2	43,5 ± 0,9	25,58	2,34 ± 0,01	0,19	-16,65

Tabelle A.3: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Bentonit (ICP-OES). Für Uran sind hier die Sorptionswerte gegeben, für die anderen Elemente hingegen die Freisetzungswerte. Die Freisetzung gibt den Konzentrationsunterschied zwischen der Zeit t (t = 1, 4, 9, 14 und 21 Tage) und der Zeit t = 0. System: **„Ca-Bentonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung (200 nm Filtration)“**.

Kontaktzeit (Tage)	pH	U(VI)-Sorption (%)	∆[Na] (mM)	∆[Mg] (mM)	∆[Si] (mM)	∆[Ca] (mM)
0	7,2	0,0 ± 0,9	0,00	0,000 ± 0,002	0,00	0,00
1	7,5	10,2 ± 1,1	-0,28	1,02 ± 0,01	2,76	10,40
4	7,5	11,9 ± 2,0	-0,27	1,39 ± 0,01	3,59	8,99
9	7,3	16,8 ± 2,5	-0,25	1,60 ± 0,01	3,99	8,19
14	7,3	17,3 ± 2,0	-0,01	1,82 ± 0,01	3,92	7,72
21	7,2	22,5 ± 2,7	-0,10	1,92 ± 0,01	3,75	7,40

Tabelle A.4: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Bentonit (ICP-OES). Für Uran sind hier die Sorptionswerte gegeben, für die anderen Elemente hingegen die Freisetzungswerte. Die Freisetzung gibt den Konzentrationsunterschied zwischen der Zeit t (t = 1, 4, 9, 14 und 21 Tage) und der Zeit t = 0. System: **„Ca-Bentonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung (20 nm Filtration)“**.

Kontaktzeit (Tage)	pH	U(VI)-Sorption (%)	∆[Na] (mM)	∆[Mg] (mM)	∆[Si] (mM)	∆[Ca] (mM)
0	7,2	0,0 ± 0,9	0,00	0,000 ± 0,002	0,00	0,00
1	7,5	9,7 ± 0,9	-0,47	1,26 ± 0,01	0,34	1,90
4	7,5	14,4 ± 1,1	-0,42	1,61 ± 0,01	0,41	-0,37
9	7,3	16,9 ± 0,7	-0,36	1,80 ± 0,01	0,46	0,25
14	7,3	22,0 ± 1,4	-0,38	1,91 ± 0,01	0,44	-1,72
21	7,2	25,3 ± 1,1	-0,25	2,02 ± 0,01	0,41	-0,32

Tabelle A.5: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Bentonit (ICP-OES). Für Uran sind hier die Sorptionswerte gegeben, für die anderen Elemente hingegen die Freisetzungswerte. Die Freisetzung gibt den Konzentrationsunterschied zwischen der Zeit t (t = 1, 4, 9, 14 und 21 Tage) und der Zeit t = 0. System: **„Na-Bentonit + 0,3 M Natriumnitratlösung (200 nm Filtration)“**.

Kontaktzeit (Tage)	pH	U(VI)-Sorption (%)	Δ[Na] (mM)	Δ[Mg] (mM)	Δ[Si] (mM)	Δ[Ca] (mM)
0	7,8	0,0 ± 0,7	0,00	0,00 ± 0,01	0,00	0,00
1	7,9	62,3 ± 0,5	10,25	0,98 ± 0,01	2,30	4,59
4	7,4	59,0 ± 0,4	10,05	1,22 ± 0,01	3,00	4,63
9	7,7	53,3 ± 0,4	9,47	1,42 ± 0,01	3,22	4,83
14	7,5	53,4 ± 1,0	3,33	1,63 ± 0,01	3,57	4,63
21	7,3	52,6 ± 0,8	3,12	1,68 ± 0,01	3,06	4,65

Tabelle A.6: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Bentonit (ICP-OES). Für Uran sind hier die Sorptionswerte gegeben, für die anderen Elemente hingegen die Freisetzungswerte. Die Freisetzung gibt den Konzentrationsunterschied zwischen der Zeit t (t = 1, 4, 9, 14 und 21 Tage) und der Zeit t = 0. System: **„Na-Bentonit + 0,3 M Natriumnitratlösung (20 nm Filtration)“**.

Kontaktzeit (Tage)	pH	U(VI)-Sorption (%)	Δ[Na] (mM)	Δ[Mg] (mM)	Δ[Si] (mM)	Δ[Ca] (mM)
0	7,8	0,0 ± 0,7	0,00	0,00 ± 0,01	0,00	0,00
1	7,9	67,8 ± 2,2	4,65	1,09 ± 0,01	0,02	4,33
4	7,4	64,3 ± 0,7	8,07	1,35 ± 0,01	0,05	4,52
9	7,7	57,9 ± 1,0	9,61	1,55 ± 0,01	0,16	4,72
14	7,5	58,8 ± 1,2	11,02	1,64 ± 0,01	0,13	4,68
21	7,3	57,8 ± 0,9	8,67	1,71 ± 0,01	0,09	4,73

Tabelle A.7: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Bentonit (ICP-OES). Für Uran sind hier die Sorptionswerte gegeben, für die anderen Elemente hingegen die Freisetzungswerte. Die Freisetzung gibt den Konzentrationsunterschied zwischen der Zeit t (t = 1, 4, 9, 14 und 21 Tage) und der Zeit t = 0. System: „Ca-Bentonit + 0,3 M Natriumnitratlösung (200 nm Filtration)“.

Kontaktzeit (Tage)	pH	U(VI)-Sorption (%)	∆[Na] (mM)	∆[Mg] (mM)	∆[Si] (mM)	∆[Ca] (mM)
0	7,8	0,0 ± 0,7	0,00	0,00 ± 0,01	0,00	0,00
1	7,7	63,2 ± 0,5	-7,81	0,98 ± 0,01	2,43	14,43
4	7,4	59,8 ± 0,5	-9,70	1,16 ± 0,01	3,10	14,63
9	7,5	57,1 ± 0,5	-9,90	1,27 ± 0,01	3,15	14,63
14	7,9	52,1 ± 0,8	-17,83	1,48 ± 0,01	4,09	15,13
21	7,7	53,4 ± 2,1	-18,09	1,48 ± 0,01	3,81	14,85

Tabelle A.8: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Bentonit (ICP-OES). Für Uran sind hier die Sorptionswerte gegeben, für die anderen Elemente hingegen die Freisetzungswerte. Die Freisetzung gibt den Konzentrationsunterschied zwischen der Zeit t (t = 1, 4, 9, 14 und 21 Tage) und der Zeit t = 0. System: **„Ca-Bentonit + 0,3 M Natriumnitratlösung (20 nm Filtration)“.**

Kontaktzeit (Tage)	pH	U(VI)-Sorption (%)	∆[Na] (mM)	∆[Mg] (mM)	∆[Si] (mM)	∆[Ca] (mM)
0	7,8	0,0 ± 0,7	0,00	0,00 + 0,01	0,00	0,00
1	7,7	67,2 ± 1,3	-7,66	1,11 + 0,01	0,09	13,62
4	7,4	62,2 ± 1,4	-9,26	1,27 + 0,01	0,11	13,61
9	7,5	59,8 ± 0,8	-7,75	1,38 + 0,01	0,16	13,73
14	7,9	56,4 ± 0,6	-10,65	1,48 + 0,01	0,19	14,12
21	7,7	56,1 ± 0,8	-9,95	1,48 + 0,01	0,20	13,94

Tabelle A.9: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Bentonit (µRFA). Hier sind die sorbierten Uran-Mengen für die vier untersuchten Systeme in Prozent (%) angegeben.

Kontaktzeit (Tage)	U(VI)-Sorption „Na-Bentonit+$Ca(NO_3)_2$“ (%)	U(VI)-Sorption „Ca-Bentonit+$Ca(NO_3)_2$“ (%)	U(VI)-Sorption „Na-Bentonit+$NaNO_3$“ (%)	U(VI)-Sorption „Ca-Bentonit+$NaNO_3$“ (%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	3,6 ± 1,6	6,2 ± 1,9	56 ± 9,6	69,1 ± 4,3
4	17,3 ± 3,5	13,9 ± 1,0	57,7 ± 9,0	65,6 ± 9,6
9	28,8 ± 1,7	16,4 ± 2,8	54,7 ± 7,0	56 ± 7,7
14	32,4 ± 1,8	24,6 ± 5,6	42,3 ± 0,8	54 ± 3,3
21	36,7 ± 3,6	23 ± 1,0	47,8 ± 4,0	51,8 ± 5,5

11.2 Ergebnisse U(VI)-Sorption an Montmorillonit

Tabelle A.10: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Montmorillonit (ICP-OES): Effekt der angebotenen U(VI)-Konzentration nach drei Tagen Versuchzeit. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung sind hier angegeben. System: **„SWy-Montmorillonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung“**.

Angebotene [U(VI)] in mM	pH	U(VI)-Sorption (mM)	U(VI)-Sorption durschchnittlich (mM)	Mg-Freisetzung (mM)	Mg-Freisetzung durschchnittlich (mM)
0	7,0	n. b.*	n. b.	0,102	0,101 ± 0,001
		n. b.		0,100	
		n. b.		0,101	
0,1	7,1	0,023	0,021 ± 0,002	0,096	0,099 ± 0,001
		0,019		0,095	
		0,019		0,096	
0,3	7,1	0,045	0,043 ± 0,006	0,095	0,097 ± 0,002
		0,047		0,094	
		0,036		0,092	
1	7,0	0,107	0,112 ± 0,008	0,085	0,090 ± 0,002
		0,121		0,088	
		0,107		0,088	
3	7,1	0,123	0,135 ± 0,02	0,071	0,074 ± 0,003
		0,126		0,069	
		0,156		0,075	

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

Tabelle A.11: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Montmorillonit (ICP-OES): Effekt der angebotenen U(VI)-Konzentration nach drei Tagen Versuchzeit. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung sind hier angegeben. System: **„STx-Montmorillonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung“**.

Angebotene [U(VI)] in mM	pH	U(VI)-Sorption (mM)	U(VI)-Sorption durschchnittlich (mM)	Mg-Freisetzung (mM)	Mg-Freisetzung durschchnittlich (mM)
0	7,0	n. b.*	n. b.	0,020	0,019± 0,001
		n. b.		0,020	
		n. b.		0,019	
0,1	7,0	0,004	0,004 ± 0,001	0,017	0,018 ± 0,001
		0,004		0,018	
		0,006		0,018	
0,3	7,1	0,019	0,020 ± 0,002	0,015	0,014 ± 0,001
		0,019		0,014	
		0,021		0,013	
1	7,1	0,082	0,083 ± 0,008	0,0015	0,0013 ± 0,0002
		0,075		0,0013	
		0,091		0,0011	
3	7,2	0,124	0,102 ± 0,03	0,001	0,002 ± 0,001
		-		-	
		0,080		0,003	

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

Tabelle A.12: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Montmorillonit (ICP-OES): Effekt der angebotenen U(VI)-Konzentration nach drei Tagen Versuchzeit. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung sind hier angegeben. System: **„SAz-Montmorillonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung“**.

Angebotene [U(VI)] in mM	pH	U(VI)-Sorption (mM)	U(VI)-Sorption durschchnittlich (mM)	Mg-Freisetzung (mM)	Mg-Freisetzung durschchnittlich (mM)
0	6,9	n. b.*	n. b.	0,069	0,019 ± 0,001
		n. b.		0,068	
		n. b.		0,068	
0,1	7,0	0,023	0,002 ± 0,002	0,062	0,064 ± 0,002
		0,019		0,065	
		0,019		0,063	
0,3	7,1	0,045	0,043 ± 0,006	0,062	0,062 ± 0,002
		0,047		0,064	
		0,036		0,061	
1	7,0	0,107	0,11 ± 0,008	0,056	0,057 ± 0,002
		0,121		0,056	
		0,107		0,060	
3	7,1	0,123	0,14 ± 0,02	0,059	0,058 ± 0,001
		0,126		0,059	
		0,156		0,057	

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

Tabelle A.13: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Montmorillonit (ICP-OES): Effekt der angebotenen U(VI)-Konzentration nach drei Tagen Versuchzeit. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung sind hier angegeben. System: **„SCa-Montmorillonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung“**.

Angebotene [U(VI)] in mM	pH	U(VI)-Sorption (mM)	U(VI)-Sorption durschchnittlich (mM)	Mg-freisetzung (mM)	Mg-Freisetzung durschchnittlich (mM)
0	7,2	n. b.*	n. b.	0,090	0,089 ± 0,001
		n. b.		0,088	
		n. b.		0,088	
0,1	7,1	0,004	0,004 ± 0,0003	0,086	0,086 ± 0,001
		0,004		0,087	
		0,004		0,086	
0,3	7,2	0,010	0,010 ± 0,001	0,087	0,087 ± 0,001
		0,010		0,086	
		0,011		0,089	
1	7,3	0,023	0,024 ± 0,0056	0,079	0,073 ± 0,006
		0,019		0,070	
		0,030		0,069	
3	7,3	0,060	0,123 ± 0,057	0,067	0,065 ± 0,002
		0,139		0,064	
		0,169		0,065	

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

11.3 Ergebnisse der U(VI)-Sorptionskinetik an Montmorillonit

Tabelle A.14: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Montmorillonit (ICP-OES): U(VI)-Sorptionskinetik mit Versuchzeit zwischen 0 und 60 Tagen. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung von Natrium, Kalzium, Magnesium und Uran sind hier angegeben. Angegebene Messunsicherheiten stellen die Ober- und Untergrenze des 95 % Vertrauenbereiches dar. System: **„SWy-Montmorillonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung ([UO_2^{2+}] = 0 oder 3 mM)“**.

Kontaktzeit (Tage)	pH		ausgetauschtes Na (mM)		freigesetztes Mg (mM)		ausgetauschtes Ca (mM)		sorbiertes U(VI) (mM)	
	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM
0	7,5	7,5	2,61± 0,27	20,16 ± 0,29	n. b.*	n. b.	153,7 ± 1,8	161,7 ± 1,9	n. b.	0 ± 0,01
3	7,3	7,3	2,62 ± 0,08	19,37 ± 0,08	0,19 ± 0,01	0,17 ± 0,01	146,5 ± 0,4	158,6 ± 0,4	n. b.	0,23 ± 0,03
			2,74 ± 0,08	19,37 ± 0,08	0,19 ± 0,01	0,16 ± 0,01	149,7 ± 0,4	159,4 ± 0,4	n. b.	0,20 ± 0,03
			2,71 ± 0,08	19,31 ± 0,08	0,19 ± 0,01	0,16 ± 0,01	147,8 ± 0,4	158,9 ± 0,4	n. b.	0,18 ± 0,03
7	7,2	7,4	2,75 ± 0,08	19,22 ± 0,08	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01	148,3 ± 0,4	157,9 ± 0,4	n. b.	0,22 ± 0,03
			2,76 ± 0,08	19,59 ± 0,08	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01	149,4 ± 0,4	161,0 ± 0,4	n. b.	0,13 ± 0,03
			2,79 ± 0,08	19,49 ± 0,08	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01	150,1 ± 0,4	159,5 ± 0,4	n. b.	0,17 ± 0,03
14	7,5	7,4	2,72 ± 0,08	19,47 ± 0,08	0,23 ± 0,01	0,18 ± 0,01	148,2 ± 0,4	158,3 ± 0,4	n. b.	0,24 ± 0,03
			2,72 ± 0,08	19,25 ± 0,08	0,23 ± 0,01	0,19 ± 0,01	148,2 ± 0,4	156,8 ± 0,4	n. b.	0,26 ± 0,03
			2,75 ± 0,08	19,39 ± 0,08	0,23 ± 0,01	0,19 ± 0,01	148,6 ± 0,4	157,1 ± 0,4	n. b.	0,20 ± 0,03
21	7,3	7,2	2,76 ± 0,08	19,38 ± 0,08	0,24 ± 0,01	0,23 ± 0,01	148,5 ± 0,4	156,7 ± 0,4	n. b.	0,26 ± 0,03
			2,75 ± 0,08	19,39 ± 0,08	0,24 ± 0,01	0,23 ± 0,01	148,9 ± 0,4	157,8 ± 0,4	n. b.	0,29 ± 0,03
			2,81 ± 0,08	19,34 ± 0,08	0,25 ± 0,01	0,23 ± 0,01	148,6 ± 0,4	156,6 ± 0,4	n. b.	0,28 ± 0,03
31	7,3	7,3	2,80 ± 0,08	19,62 ± 0,08	0,25 ± 0,01	0,20 ± 0,01	149,0 ± 0,4	156,8 ± 0,4	n. b.	0,38 ± 0,03
			2,76 ± 0,08	19,53 ± 0,08	0,25 ± 0,01	0,20 ± 0,01	148,0 ± 0,4	156,3 ± 0,4	n. b.	0,35 ± 0,03
			2,80 ± 0,08	19,32 ± 0,08	0,25 ± 0,01	0,20 ± 0,01	146,8 ± 0,4	154,0 ± 0,4	n. b.	0,37 ± 0,03
60	7,3	7,2	2,79 ± 0,08	19,94 ± 0,08	0,27 ± 0,01	0,24 ± 0,01	145,4 ± 0,4	156,6 ± 0,4	n. b.	0,34 ± 0,03
			2,78 ± 0,08	19,59 ± 0,08	0,27 ± 0,01	0,24 ± 0,01	145,8 ± 0,4	154,0 ± 0,4	n. b.	0,40 ± 0,03
			2,83 ± 0,08	19,69 ± 0,08	0,27 ± 0,01	0,25 ± 0,01	146,6 ± 0,4	154,3 ± 0,4	n. b.	0,42 ± 0,03

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

Tabelle A.15: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Montmorillonit (ICP-OES): U(VI)-Sorptionskinetik mit Versuchzeit zwischen 0 und 60 Tagen. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung von Natrium, Kalzium, Magnesium und Uran sind hier angegeben. Angegebene Messunsicherheiten stellen die Ober- und Untergrenze des 95 % Vertrauenbereiches dar. System: **„STx-Montmorillonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung ([UO_2^{2+}] = 0 oder 3 mM)“**.

Kontaktzeit (Tage)	pH		ausgetauschtes Na (mM)		freigesetztes Mg (mM)		ausgetauschtes Ca (mM)		sorbiertes U(VI) (mM)	
	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM
0	7,5	7,5	2,61± 0,27	20,16 ± 0,29	n. b.*	n. b.	153,7 ± 1,8	161,7 ± 1,9	n. b.	0 ± 0,01
3	7,5	7,4	2,64 ± 0,03	18,84 ± 0,03	0,050 ± 0,007	0,047 ± 0,007	146,4 ± 0,9	155 ± 1	n. b.	0,24 ± 0,03
			2,62 ± 0,03	19,10 ± 0,03	0,049 ± 0,007	0,050 ± 0,007	145,4 ± 0,9	157 ± 1	n. b.	0,17 ± 0,03
			2,63 ± 0,03	18,86 ± 0,03	0,051 ± 0,007	0,049 ± 0,007	147,1 ± 0,9	155 ± 1	n. b.	0,22 ± 0,03
7	7,5	7,5	2,57 ± 0,03	18,82 ± 0,03	0,052 ± 0,007	0,051 ± 0,007	144,4 ± 0,9	156 ± 1	n. b.	0,11 ± 0,03
			2,59 ± 0,03	18,76 ± 0,03	0,053 ± 0,007	0,049 ± 0,007	145,5 ± 0,9	155 ± 1	n. b.	0,15 ± 0,03
			2,60 ± 0,03	18,78 ± 0,03	0,054 ± 0,007	0,050 ± 0,007	146,0 ± 0,9	155 ± 1	n. b.	0,10 ± 0,03
14	7,6	7,5	2,55 ± 0,03	18,66 ± 0,03	0,052 ± 0,007	0,052 ± 0,007	144,8 ± 0,9	154 ± 1	n. b.	0,18 ± 0,03
			2,60 ± 0,03	18,52 ± 0,03	0,053 ± 0,007	0,052 ± 0,007	145,7 ± 0,9	153 ± 1	n. b.	0,22 ± 0,03
			2,55 ± 0,03	18,56 ± 0,03	0,054 ± 0,007	0,053 ± 0,007	144,6 ± 0,9	154 ± 1	n. b.	0,18 ± 0,03
21	7,4	7,3	2,54 ± 0,03	18,53 ± 0,03	0,056 ± 0,007	0,054 ± 0,007	144,9 ± 0,9	154 ± 1	n. b.	0,18 ± 0,03
			2,59 ± 0,03	18,39 ± 0,03	0,059 ± 0,007	0,054 ± 0,007	146,3 ± 0,9	153 ± 1	n. b.	0,25 ± 0,03
			2,57 ± 0,03	18,37 ± 0,03	0,058 ± 0,007	0,054 ± 0,007	144,5 ± 0,9	153 ± 1	n. b.	0,25 ± 0,03
31	7,4	7,3	2,55 ± 0,03	18,54 ± 0,03	0,057 ± 0,007	0,055 ± 0,07	144,1 ± 0,9	154 ± 1	n. b.	0,22 ± 0,03
			2,50 ± 0,03	18,28 ± 0,03	0,057 ± 0,007	0,055 ± 0,007	144,0 ± 0,9	152 ± 1	n. b.	0,27 ± 0,03
			2,58 ± 0,03	18,21 ± 0,03	0,059 ± 0,007	0,056 ± 0,007	146,8 ± 0,9	152 ± 1	n. b.	0,25 ± 0,03
60	7,0	7,1	2,49 ± 0,03	18,39 ± 0,03	0,060 ± 0,007	0,059 ± 0,007	143,3 ± 0,9	152 ± 1	n. b.	0,37 ± 0,03
			2,59 ± 0,03	18,16 ± 0,03	0,063 ± 0,007	0,059 ± 0,007	146,7 ± 0,9	151 ± 1	n. b.	0,32 ± 0,03
			2,54 ± 0,03	18,18 ± 0,03	0,067 ± 0,007	0,057 ± 0,007	142,2 ± 0,9	151 ± 1	n. b.	0,36 ± 0,03

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

Tabelle A.16: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Montmorillonit (ICP-OES): U(VI)-Sorptionskinetik mit Versuchzeit zwischen 0 und 60 Tagen. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung von Natrium, Kalzium, Magnesium und Uran sind hier angegeben. Angegebene Messunsicherheiten stellen die Ober- und Untergrenze des 95 % Vertrauenbereiches dar. System: **„SAz-Montmorillonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung ([UO_2^{2+}] = 0 oder 3 mM)“**.

Kontaktzeit (Tage)	pH		ausgetauschtes Na (mM)		freigesetztes Mg (mM)		ausgetauschtes Ca (mM)		sorbiertes U(VI) (mM)	
	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM
0	7,5	7,5	2,61± 0,27	20,16 ± 0,29	n. b.*	n. b.	153,7 ± 1,8	161,7 ± 1,9	n. b.	0 ± 0,01
3	7,6	7,3	2,5 ± 0,3	19,1 ± 0,3	0,180 ± 0,012	0,148 ± 0,001	145,3 ± 1,7	157,4 ± 1,8	n. b.	0,30 ± 0,01
			2,5 ± 0,3	19,0 ± 0,3	0,161 ± 0,012	0,147 ± 0,001	147,5 ± 1,7	156,5 ± 1,8	n. b.	0,31 ± 0,01
			2,5 ± 0,3	19,1 ± 0,3	0,158 ± 0,012	0,147 ± 0,001	149,1 ± 1,7	156,3 ± 1,8	n. b.	0,28 ± 0,01
7	7,5	7,4	2,5 ± 0,3	18,9 ± 0,3	0,162 ± 0,001	0,151 ± 0,001	144,9 ± 1,7	155,1 ± 1,8	n. b.	0,33 ± 0,03
			2,5 ± 0,3	19,1 ± 0,3	0,164 ± 0,001	0,152 ± 0,001	148,1 ± 1,7	158,2 ± 1,9	n. b.	0,29 ± 0,03
			2,5 ± 0,3	19,0 ± 0,3	0,163 ± 0,001	0,152 ± 0,001	146,0 ± 1,7	157,0 ± 1,8	n. b.	0,30 ± 0,03
14	7,5	7,3	2,5 ± 0,3	18,8 ± 0,3	0,172 ± 0,003	0,160 ± 0,002	147,9 ± 1,7	157,4 ± 1,8	n. b.	0,33 ± 0,03
			2,5 ± 0,3	19,0 ± 0,3	0,166 ± 0,003	0,160 ± 0,002	145,4 ± 1,7	156,3 ± 1,8	n. b.	0,29 ± 0,03
			2,5 ± 0,3	19,1 ± 0,3	0,171 ± 0,003	0,157 ± 0,002	149,5 ± 1,7	158,5 ± 1,9	n. b.	0,27 ± 0,03
21	7,4	7,2	2,5 ± 0,3	18,9 ± 0,3	0,178 ± 0,003	0,165 ± 0,004	148,1 ± 1,7	155,7 ± 1,8	n. b.	0,32 ± 0,01
			2,5 ± 0,3	18,8 ± 0,3	0,182 ± 0,003	0,160 ± 0,004	147,9 ± 1,7	155,0 ± 1,8	n. b.	0,32 ± 0,01
			2,5 ± 0,3	18,9 ± 0,3	0,177 ± 0,003	0,167 ± 0,004	146,6 ± 1,7	156,4 ± 1,8	n. b.	0,30 ± 0,01
31	7,4	7,3	2,55 ± 0,3	18,9 ± 0,3	0,190 ± 0,002	0,167 ± 0,005	149,6 ± 1,7	155,2 ± 1,8	n. b.	0,31 ± 0,02
			2,5 ± 0,3	18,8 ± 0,3	0,188 ± 0,002	0,175 ± 0,005	148,0 ± 1,7	157,4 ± 1,8	n. b.	0,33 ± 0,02
			2,5 ± 0,3	19,1 ± 0,3	0,191 ± 0,002	0,175 ± 0,005	149,4 ± 1,7	156,4 ± 1,8	n. b.	0,29 ± 0,02
60	7,2	7,3	2,5 ± 0,3	19,0 ± 0,3	0,228 ± 0,009	0,191 ± 0,003	151,5 ± 1,8	158,5 ± 1,9	n. b.	0,33 ± 0,02
			2,6 ± 0,3	18,8 ± 0,3	0,225 ± 0,009	0,190 ± 0,003	147,6 ± 1,7	157,7 ± 1,8	n. b.	0,35 ± 0,02
			2,5 ± 0,3	19,0 ± 0,3	0,211 ± 0,009	0,196 ± 0,003	145,8 ± 1,7	158,2 ± 1,9	n. b.	0,31 ± 0,02

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

Tabelle A.17: Ergebnisse des Batchversuches U(VI)-Sorption an Montmorillonit (ICP-OES): U(VI)-Sorptionskinetik mit Versuchzeit zwischen 0 und 60 Tagen. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung von Natrium, Kalzium, Magnesium und Uran sind hier angegeben. Angegebene Messunsicherheiten stellen die Ober- und Untergrenze des 95 % Vertrauenbereiches dar. System: **„SCa-Montmorillonit + 0,15 M Kalziumnitratlösung ([UO_2^{2+}] = 0 oder 3 mM)“**.

Kontaktzeit (Tage)	pH		ausgetauschtes Na (mM)		freigesetztes Mg (mM)		ausgetauschtes Ca (mM)		sorbiertes U(VI) (mM)	
	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM	[UO_2^{2+}] = 0	[UO_2^{2+}] = 3 mM
0	7,5	7,5	2,61± 0,27	20,16 ± 0,29	n. b.*	n. b.	153,7 ± 1,8	161,7 ± 1,9	n. b.	0 ± 0,01
3	7,6	7,3	2,43 ± 0,27	18,74 ± 0,28	0,181 ± 0,002	0,168 ± 0,002	147,2 ± 1,7	155,5 ± 1,8	n. b.	0,25 ± 0,05
			2,42 ± 0,27	18,79 ± 0,28	0,178 ± 0,002	0,172 ± 0,002	145,7 ± 1,7	154,9 ± 1,8	n. b.	0,34 ± 0,05
			2,40 ± 0,27	18,70 ± 0,28	0,180 ± 0,002	0,168 ± 0,002	145,5 ± 1,7	155,5 ± 1,8	n. b.	0,33 ± 0,05
7	7,6	7,5	2,44 ± 0,27	18,73 ± 0,28	0,193 ± 0,004	0,182 ± 0,003	145,7 ± 1,7	156,3 ± 1,8	n. b.	0,32 ± 0,01
			2,36 ± 0,27	18,70 ± 0,28	0,200 ± 0,004	0,186 ± 0,003	141,3 ± 1,6	155,7 ± 1,8	n. b.	0,31 ± 0,01
			2,44 ± 0,27	18,56 ± 0,28	0,195 ± 0,004	0,181 ± 0,003	147,0 ± 1,7	155,5 ± 1,8	n. b.	0,34 ± 0,01
14	7,6	7,3	2,46 ± 0,27	18,63 ± 0,28	0,215 ± 0,003	0,191 ± 0,001	147,4 ± 1,7	155,1 ± 1,8	n. b.	0,33 ± 0,03
			2,41 ± 0,27	18,43 ± 0,28	0,213 ± 0,003	0,192 ± 0,001	145,3 ± 1,7	154,1 ± 1,8	n. b.	0,37 ± 0,03
			2,42 ± 0,27	18,60 ± 0,28	0,219 ± 0,003	0,191 ± 0,001	146,2 ± 1,7	154,2 ± 1,8	n. b.	0,31 ± 0,03
21	7,4	7,2	2,42 ± 0,27	18,75 ± 0,28	0,222 ± 0,004	0,208 ± 0,003	145,2 ± 1,7	155,7 ± 1,8	n. b.	0,32 ± 0,03
			2,40 ± 0,27	19,04 ± 0,29	0,220 ± 0,004	0,209 ± 0,003	145,2 ± 1,7	158,3 ± 1,9	n. b.	0,26 ± 0,03
			2,44 ± 0,27	18,86 ± 0,29	0,227 ± 0,004	0,204 ± 0,003	148,2 ± 1,7	156,5 ± 1,8	n. b.	0,29 ± 0,03
31	7,4	7,3	2,44 ± 0,27	19,40 ± 0,29	0,232 ± 0,011	0,224 ± 0,005	146,9 ± 1,7	159,6 ± 1,9	n. b.	0,21 ± 0,05
			2,42 ± 0,27	19,03 ± 0,29	0,240 ± 0,011	0,214 ± 0,005	146,6 ± 1,7	157,2 ± 1,8	n. b.	0,30 ± 0,05
			2,44 ± 0,27	19,13 ± 0,29	0,219 ± 0,011	0,219 ± 0,005	147,1 ± 1,7	160,1 ± 1,9	n. b.	0,29 ± 0,05
60	7,2	7,3	2,42 ± 0,27	20,41 ± 0,29	0,261 ± 0,013	0,259 ± 0,012	145,6 ± 1,7	169,7 ± 2,0	n. b.	0,18 ± 0,05
			2,40 ± 0,27	19,50 ± 0,29	0,257 ± 0,013	0,248 ± 0,012	146,0 ± 1,7	161,8 ± 1,9	n. b.	0,22 ± 0,05
			2,55 ± 0,27	19,08 ± 0,29	0,282 ± 0,013	0,235 ± 0,012	153,8 ± 1,8	159,4 ± 1,9	n. b.	0,27 ± 0,05

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

11.4 Ergebnisse der Untersuchung von Uran in Umweltproben

Tabelle A.18: Ergebnisse der RFA-Analysen (Durchgeführt von BGR) von Feststoffproben aus Tailing 3. Für die In Batchversuchen eingesetzten Proben sind die Werte fett geschrieben.

Tailingprobe	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	CaO (%)	U (mg Kg^{-1})
TB304 (17 m)	38,8	7,1	2,4	3,2	23,2	343
TB304 (8 m)	58,9	11,3	3,5	3,6	7,7	477
TB305 (12 m)	**36,1**	**6,1**	**2,0**	**2,8**	**26,4**	**547**
TB305 (6 m)	**61,2**	**10,4**	**3,6**	**3,1**	**8,0**	**472**

Tabelle A.19: Mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Tailingproben aus Tailing 3, ermittelt mittels XRD und vom BGR durchgeführt.

Probe	Hauptminerale	Nebenminerale	Spuren
TB305 (6m)	Quarz	Feldspat, Kalzit	Diopsid, Hornblende (Actinolit), Muskovit-Illit, Chlorit
TB305 (12m)	Kalzit, Quarz	Feldspat, Ankerit	Hornblende, Muskovit-Illit
TB304 (17m)	Kalzit Quarz	Feldspat, Ankerit	Hornblende, Muskovit-Illit
TB304 (8m)	Quarz	Feldspat, Diopsid	Kalzit, Ankerit, Hornblende, Muskovit-Illit, Chlorit

Tabelle A.20: Konzentration der aus Tailingmaterialien gelösten Komponenten in Abhängigkeit von der Zeit. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung sind hier angegeben. Für den pH-Wert und Hydrogenkarbonatkonzentration wurden durchschnittliche Werte ermittelt. Das Feststoff–Flüssigkeit-Verhältnis (40 g L^{-1}) war für alle eingesetzten Batch-Proben gehalten. System: **„TB305 (6 m) + Bidestilliertes Wasser“**.

Reaktionszeit	pH	Uran	Na	Mg	Si	Ca	HCO_3^-
Tage		mg L^{-1}	mmol L^{-1}				
0	6,4	n. b.*	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,13
		n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	
		n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	
1	8,7	0,18 ± 0,04	2,0 ± 0,1	0,02 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,1 ± 0,01	1,7
		0,21 ± 0,04	2,0 ± 0,1	0,02 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,1 ± 0,01	
		0,19 ± 0,04	2,0 ± 0,1	0,02 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,1 ± 0,01	
9	8,4	0,41 ± 0,04	2,2 ± 0,1	0,04 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,1 ± 0,01	2,1
		0,41 ± 0,04	2,2 ± 0,1	0,04 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,1 ± 0,01	
		0,39 ± 0,04	2,2 ± 0,1	0,04 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,1 ± 0,01	
29	8,0	0,77 ± 0,04	2,4 ± 0,1	0,07 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,2 ± 0,01	2,2
		0,77 ± 0,04	2,4 ± 0,1	0,08 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,2 ± 0,01	
		0,78 ± 0,04	2,4 ± 0,1	0,07 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,2 ± 0,01	
47	8,0	1,21 ± 0,04	2,4 ± 0,1	0,09 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,2 ± 0,01	2,4
		1,18 ± 0,04	2,4 ± 0,1	0,09 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,3 ± 0,01	
		1,21 ± 0,04	2,4 ± 0,1	0,09 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,3 ± 0,01	
90	7,9	1,81 ± 0,04	2,4 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,3 ± 0,01	2,4
		1,75 ± 0,04	2,4 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,3 ± 0,01	
		1,80 ± 0,04	2,4 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,3 ± 0,01	

Fortsetzung der Tabelle A.20

Reaktionszeit	pH	Uran	Na	Mg	Si	Ca	HCO_3^-
Tage		mg L^{-1}	mmol L^{-1}				
167	8,1	1,90 ± 0,15	2,6 ± 0,1	0,12 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,4 ± 0,01	2,4
		1,88 ± 0,15	2,4 ± 0,1	0,12 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,3 ± 0,01	
		1,95 ± 0,17	2,5 ± 0,1	0,12 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,3 ± 0,01	
260	8,0	2,11 ± 0,15	2,7 ± 0,1	0,11 ± 0,02	0,31 ± 0,04	0,4 ± 0,03	2,6
		2,38 ± 0,16	2,7 ± 0,1	0,11 ± 0,02	0,31 ± 0,04	0,4 ± 0,03	
		2,07 ± 0,14	2,7 ± 0,1	0,11 ± 0,02	0,31 ± 0,04	0,4 ± 0,03	
318	8,0	2,85 ± 0,16	2,2 ± 0,1	0,11 ± 0,05	0,31 ± 0,06	0,5 ± 0,01	2,7
		3,10 ± 0,17	2,1 ± 0,1	0,11 ± 0,05	0,31 ± 0,06	0,5 ± 0,01	
		2,79 ± 0,16	2,0 ± 0,1	0,10 ± 0,05	0,30 ± 0,06	0,4 ± 0,01	
363	8,2	3,20 ± 0,15	1,9 ± 0,1	0,11 ± 0,05	0,32 ± 0,06	0,5 ± 0,01	2,6
		2,81 ± 0,14	1,8 ± 0,1	0,10 ± 0,05	0,30 ± 0,06	0,4 ± 0,01	
		2,86 ± 0,14	1,8 ± 0,1	0,11 ± 0,05	0,31 ± 0,06	0,5 ± 0,01	

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

Tabelle A.21: Konzentration der aus Tailingmaterialien gelösten Komponenten in Abhängigkeit von der Zeit. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung sind hier angegeben. Für den pH-Wert und Hydrogenkarbonatkonzentration wurden durchschnittliche Werte ermittelt. Das Feststoff–Flüssigkeit-Verhältnis (40 g L^{-1}) war für alle eingesetzten Batch-Proben gehalten. System: „**TB305 (6 m) + Tailingporenwasser“.**

Reaktionszeit	pH	Uran	Na	Mg	Si	Ca	HCO_3^-
Tage		mg L^{-1}	mmol L^{-1}				
0	7,1	n. b.*	6,21 ± 0,01	0,61 ± 0,04	n. b.	1,11 ± 0,02	3,3
		n. b.	6,02 ± 0,02	0,61 ± 0,04	n. b.	1,11 ± 0,03	
		n. b.	6,25 ± 0,02	0,61 ± 0,05	n. b.	1,12 ± 0,03	
1	7,7	0,34 ± 0,04	8,12 ± 0,02	0,54 ± 0,04	0,11 ± 0,07	1,24 ± 0,03	5,0
		0,36 ± 0,04	8,07 ± 0,01	0,53 ± 0,04	0,09 ± 0,07	1,21 ± 0,03	
		0,34 ± 0,04	8,06 ± 0,02	0,53 ± 0,04	0,09 ± 0,07	1,20 ± 0,03	
9	7,8	0,89 ± 0,04	8,17 ± 0,01	0,54 ± 0,04	0,18 ± 0,06	1,15 ± 0,03	4,8
		0,94 ± 0,04	8,31 ± 0,01	0,55 ± 0,04	0,19 ± 0,06	1,15 ± 0,03	
		0,93 ± 0,04	8,23 ± 0,01	0,54 ± 0,04	0,18 ± 0,06	1,14 ± 0,03	
29	8,1	1,48 ± 0,04	8,29 ± 0,02	0,52 ± 0,04	0,23 ± 0,06	1,01 ± 0,03	4,4
		1,44 ± 0,04	8,24 ± 0,01	0,53 ± 0,04	0,22 ± 0,06	1,04 ± 0,03	
		1,45 ± 0,04	8,49 ± 0,01	0,55 ± 0,04	0,22 ± 0,06	1,07 ± 0,02	
47	8,1	1,73 ± 0,04	8,34 ± 0,01	0,53 ± 0,04	0,24 ± 0,06	1,01 ± 0,03	4,5
		1,71 ± 0,04	8,17 ± 0,01	0,52 ± 0,04	0,22 ± 0,06	0,99 ± 0,03	
		1,78 ± 0,04	8,14 ± 0,01	0,52 ± 0,04	0,22 ± 0,06	0,99 ± 0,03	
90	7,9	2,15 ± 0,04	8,64 ± 0,01	0,53 ± 0,04	0,27 ± 0,06	0,96 ± 0,03	4,1
		2,23 ± 0,04	8,57 ± 0,01	0,52 ± 0,04	0,26 ± 0,06	0,96 ± 0,03	
		2,17 ± 0,04	8,62 ± 0,02	0,53 ± 0,04	0,26 ± 0,06	0,96 ± 0,03	

Fortsetzung der Tabelle A.21

Reaktionszeit	pH	Uran	Na	Mg	Si	Ca	HCO_3^-
Tage		mg L^{-1}	mmol L^{-1}				
167	8,1	2,28 ± 0,16	8,65 ± 0,02	0,53 ± 0,04	0,28 ± 0,06	0,99 ± 0,03	4,0
		2,21 ± 0,16	8,86 ± 0,02	0,54 ± 0,04	0,29 ± 0,07	0,98 ± 0,03	
		2,11 ± 0,16	8,83 ± 0,02	0,55 ± 0,05	0,29 ± 0,07	1,02 ± 0,03	
260	8,0	3,37 ± 0,15	8,84 ± 0,03	0,54 ± 0,02	0,32 ± 0,04	0,98 ± 0,02	4,1
		2,58 ± 0,15	8,70 ± 0,03	0,52 ± 0,02	0,31 ± 0,04	0,92 ± 0,02	
		2,59 ± 0,14	8,74 ± 0,03	0,54 ± 0,02	0,32 ± 0,04	0,96 ± 0,02	
318	8,0	3,09 ± 0,17	7,83 ± 0,09	0,52 ± 0,05	0,29 ± 0,06	0,92 ± 0,01	4,0
		3,57 ± 0,17	7,81 ± 0,09	0,53 ± 0,05	0,29 ± 0,06	0,96 ± 0,01	
		3,25 ± 0,17	7,77 ± 0,09	0,51 ± 0,05	0,28 ± 0,06	0,91 ± 0,01	
363	8,3	4,88 ± 0,19	7,85 ± 0,09	0,54 ± 0,05	0,31 ± 0,06	0,98 ± 0,01	4,1
		4,76 ± 0,18	7,83 ± 0,09	0,53 ± 0,05	0,30 ± 0,06	0,97 ± 0,01	
		4,46 ± 0,16	7,84 ± 0,09	0,52 ± 0,05	0,29 ± 0,06	0,93 ± 0,01	

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

Tabelle A.22: Konzentration der aus Tailingmaterialien gelösten Komponenten in Abhängigkeit von der Zeit. Die Ergebnisse aus dreifacher Wiederholung sind hier angegeben. Für den pH-Wert und Hydrogenkarbonatkonzentration wurden durchschnittliche Werte ermittelt. Das Feststoff–Flüssigkeit-Verhältnis (40 g L^{-1}) war für alle eingesetzten Batch-Proben gehalten. System: „**TB305 (12 m) + Tailingporenwasser“.**

Reaktionszeit	pH	Uran	Na	Mg	Si	Ca	HCO_3^-
Tage		mg L^{-1}	mmol L^{-1}				
0	7,0	n. b. *	6,21 ± 0,01	0,61 ± 0,04	0,01 ± 0,06	1,11 ± 0,02	3,3
		n. b.	6,02 ± 0,02	0,61 ± 0,04	0,01 ± 0,07	1,11 ± 0,03	
		n. b.	6,25 ± 0,02	0,61 ± 0,05	0,01 ± 0,06	1,12 ± 0,03	
1	7,9	1,02 ± 0,04	8,37 ± 0,04	0,57 ± 0,05	0,10 ± 0,02	1,31 ± 0,03	5,0
		1,02 ± 0,04	8,37 ± 0,04	0,57 ± 0,04	0,09 ± 0,01	1,29 ± 0,03	
		1,01 ± 0,04	8,32 ± 0,04	0,58 ± 0,04	0,11 ± 0,01	1,31 ± 0,03	
9	7,8	2,02 ± 0,04	8,52 ± 0,04	0,59 ± 0,04	0,22 ± 0,01	1,15 ± 0,03	4,8
		2,00 ± 0,04	8,46 ± 0,04	0,59 ± 0,04	0,21 ± 0,01	1,13 ± 0,03	
		2,05 ± 0,04	8,51 ± 0,04	0,59 ± 0,04	0,21 ± 0,01	1,13 ± 0,03	
29	8,2	2,85 ± 0,04	8,61 ± 0,04	0,57 ± 0,05	0,25 ± 0,02	0,95 ± 0,03	4,3
		2,87 ± 0,04	8,55 ± 0,04	0,58 ± 0,04	0,25 ± 0,01	0,98 ± 0,03	
		2,89 ± 0,04	8,54 ± 0,03	0,58 ± 0,04	0,27 ± 0,01	0,95 ± 0,03	
47	8,2	3,43 ± 0,04	8,56 ± 0,04	0,57 ± 0,04	0,27 ± 0,01	0,89 ± 0,03	4,4
		3,30 ± 0,04	8,55 ± 0,04	0,57 ± 0,04	0,26 ± 0,01	0,90 ± 0,03	
		3,30 ± 0,04	8,61 ± 0,04	0,57 ± 0,04	0,26 ± 0,01	0,91 ± 0,03	
90	7,9	4,17 ± 0,04	8,61 ± 0,03	0,55 ± 0,04	0,29 ± 0,01	0,77 ± 0,03	3,8
		4,02 ± 0,03	8,60 ± 0,03	0,54 ± 0,04	0,29 ± 0,01	0,80 ± 0,03	
		4,02 ± 0,04	8,54 ± 0,03	0,55 ± 0,04	0,29 ± 0,01	0,77 ± 0,03	

Fortsetzung der Tabelle A.22

Reaktionszeit	pH	Uran	Na	Mg	Si	Ca	HCO_3^-
Tage		mg L^{-1}	mmol L^{-1}				
167	7,9	3,99 ± 0,16	8,68 ± 0,03	0,52 ± 0,02	0,30 ± 0,01	0,79 ± 0,03	3,7
		4,04 ± 0,16	8,69 ± 0,04	0,50 ± 0,02	0,31 ± 0,01	0,75 ± 0,03	
		4,02 ± 0,16	8,69 ± 0,03	0,50 ± 0,02	0,30 ± 0,01	0,79 ± 0,03	
260	8,1	5,01 ± 0,15	8,74 ± 0,03	0,51 ± 0,05	0,29 ± 0,04	0,74 ± 0,03	3,8
		4,58 ± 0,15	8,98 ± 0,03	0,51 ± 0,05	0,29 ± 0,04	0,71 ± 0,03	
		4,43 ± 0,14	8,78 ± 0,03	0,51 ± 0,05	0,29 ± 0,04	0,68 ± 0,03	
318	8,0	5,63 ± 0,17	7,78 ± 0,09	0,51 ± 0,05	0,27 ± 0,06	0,73 ± 0,01	3,8
		5,97 ± 0,17	7,64 ± 0,03	0,51 ± 0,05	0,27 ± 0,06	0,71 ± 0,01	
		5,90 ± 0,17	7,72 ± 0,03	0,51 ± 0,05	0,27 ± 0,06	0,71 ± 0,01	
363	8,3	6,48 ± 0,19	7,72 ± 0,03	0,50 ± 0,05	0,27 ± 0,06	0,67 ± 0,01	3,6
		6,09 ± 0,18	7,66 ± 0,03	0,49 ± 0,05	0,27 ± 0,06	0,67 ± 0,01	
		5,98 ± 0,16	7,73 ± 0,03	0,49 ± 0,05	0,27 ± 0,06	0,66 ± 0,01	

* n. b. = nicht bestimmt, da die jeweiligen Konzentrationen unter entsprechenden Nachweisgrenzen lagen.

11.5 Abbildungsverzeichnis

Abb.2. 1: Diagramm oben: Verteilung der unterschiedlichen Oxidationsstufen der Uran-Ionen. Diagramm unten: Verteilung der unterschiedlichen Oxidationsstufen der Uran-Ionen in Abhängigkeit von Redoxpotential. 17

Abb.2.2: Räumliche Struktur von $U_6(SO_4)_6O_4(OH)_4$(s). Die sechs Uranatome (schwarz) bilden ein Oktaeder. 20

Abb.2.3: Räumliche Struktur von $UO_2(CO_3)$ (s). Die $UO_2(CO_3)$-Molekulen bilden eine hexagonal bipyramidale Koordination aus. 20

Abb.2.4: Darstellung der räumlichen Struktur vom $UO_2(CO_3)_3^{4-}$-Komplex. 21

Abb.2.5: Eine schematische Darstellung des Karbonatsystems in Ozean.. 22

Abb.2. 6: Verteilung der Karbonatspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert. 23

Abb.2. 7: CO_2-Löslichkeit (K_0) in Abhängigkeit von der Temperatur. 24

Abb.2. 8: Räumliche Strukturen der wichtigsten Uranyl-Karbonat-Komplexe: $UO_2(CO_3)$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, und $(UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$. 25

Abb.2. 9: Räumliche Struktur des $Ca_2UO_2(CO_3)_3$-Komplexes [Bernhard et al., 2001] 25

Abb.3. 1: Schematische Darstellung eines Endlagers nach einem Multibarrieren-Konzept. 36

Abb.3. 2: Räumliche Darstellung eines Dreischichtsilikats. 39

Abb. 3.3: Hydratationsstufen der Dreischichtsilikate [Jasmund und Lagaly, 1993]. 41

Abb.3. 4: Verteilung der Gegenionen (n+) und der Co-Ionen (Anionen) (n^-) in der Nähe einer Grenzfläche. 42

Abb.4. 1: Schematischer Aufbau der Mikro-Röntgenfluoreszenzapparatur 46

Abb.4. 2: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. 48

Abb.4. 3: Schematische Darstellung der Anordnung der Kammern mit unterschiedlichen Druck-Bereichen sowie entsprechende Blende eines typischen AREM Instruments. 50

Abb.5. 1: Verteilung der U(VI)-Spezies in $Ca(NO_3)_2$-Lösung (oben) bzw. in $NaNO_3$-Lösung (unten) in Abhängigkeit von pH-Wert unter atmosphärischen Bedingungen ($pCO_2 = 10^{-3,45}$ atm, T = 20-23 °C). 54

Abb.5. 2: Schematische Darstellung der Methodik der Auslaugungsversuche 55

Abb.5. 3: Ca- (oben) und Na-Freisetzung (unten) aus Na- und Ca-Bentonit in die $Ca(NO_3)_2$- und $NaNO_3$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. 58

Abb.5. 4: Si- und Mg-Freisetzung aus Na- und Ca-Bentonit in die $Ca(NO_3)_2$- und $NaNO_3$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. 60

Abb.5. 5: U(VI)-Sorption (in %)* aus $Ca(NO_3)_2$- und $NaNO_3$-Lösung an Ca- und Na-Bentoniten in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. (ICP-OES) 61

Abb.5. 6: Die U(VI)-Konzentration in den Überstandslösungen in Abhängigkeit von dem aus der Montmorillonit-Kantenoberfläche in die Überstandslösungen freigesetzten Mg. 64

Abb.5. 7: Kalibriergerade der Uran-Standardproben, die in Form von Pellets mittels µRFA gemessen wurden. 65

Abb.5. 8: U(VI)-Sorption aus den $Ca(NO_3)_2$- und $NaNO_3$- Überstandslösungen an Na- und Ca-Bentoniten (µRFA) 66

Abb.5. 9: Vergleich der U(VI)-Sorption ermittelt mit ICP-AES bzw. µRFA für Na- und Ca-Bentonit im Kontakt mit $Ca(NO_3)_2$- oder $NaNO_3$-lösung. 67

Abb.5. 10: Die wichtigsten Begleitminerale des untersuchten Na-Bentonits nach 21 Tage Kontaktzeit mit der $NaNO_3$-Lösung. 68

Abb.5. 11: REM-Aufnahme eines Montmorillonit-Aggregates nach 21 Tage Kontakt Zeit mit der $NaNO_3$-Lösung, das eine bedeutsame U(VI)-Sorption zeigte. 69

Abb.5. 12: Beispiel einer HREM-Aufnahme für ein Montmorillonit-Teilchen (21 Tage Kontakt Zeit mit der $NaNO_3$-Lösung), das eine bedeutsame U(VI)-Sorption zeigte. 70

Abb. 6. 1: REM-Aufnahme einer Probe des SWy nach der < 2 µm-Fraktionierung. 73

Abb. 6. 2: REM-Aufnahme einer Probe des STx nach der < 2 µm-Fraktionierung. 73

Abb. 6. 3: REM-Aufnahme einer Probe des SAz nach der < 2 µm-Fraktionierung. 74

Abb. 6. 4: REM-Aufnahme einer Probe des SCa nach der < 2 µm-Fraktionierung. 74

Abb. 6.5: Schematische Darstellung der Batchversuche. 76

Abb. 6.6: U(VI)-Sorption in Abhängigkeit von der angebotenen U(VI)-Konzentration für SWy-, STx-. SAz- und SCa-Montmorillonite. 78

Abb. 6.7: Die Mg-Freisetzung in Abhängigkeit von der U(VI)-Sorption. Oben: Ohne Berücksichtigung der entsprechenden Blanks. Unten: Nach Abzug der entsprechenden Blanks. $[Mg]_{Uran}$ und $[Mg]_{Blanc}$ sind die Mg-Konzentrationen in den Überstandslösungen in Gegenwart bzw. in Abwesenheit von Uran (VI). 79

Abb. 7. 1: Schematische Darstellung der Batchversuche. 82

Abb. 7. 2: Sorptionskinetik von U(VI) (oben), Ca (Mitte) und Na (unten) aus den Überstandslösungen für SWy-, STx-, SAz- und SCa-Montmorillonite in Abwesenheit oder in Gegenwart von U(VI). 85

Abb. 7. 3: U(VI)-Sorptionskinetik an SWy-, STx, SAz- und SCa-Montmorilloniten 88

Abb. 7. 4: Mg-Freisetzungskinetik aus SWy- (n_{Mg} = 0,24), STx- (n_{Mg} = 0,37), SAz- (n_{Mg} = 0,56) und SCa-Montmorilloniten (n_{Mg} = 0,74). 88

Abb. 7. 5: Einfluss der U(VI)-Sorption auf die Mg-Freisetzung für SAz- und SCa-Montmorillonite. 91

Abb. 7. 6: Einfluss der Mg-Freisetzung auf die U(VI)-Desorption für SCa-Montmorillonit. 92

Abb. 8. 1: Standorte der Wasserproben, für die die U(VI)-Speziation berechnet wurde. 94

Abb. 8. 2: pH/Eh-Stabilitätsdiagramm für Uran-Speziation der Proben aus Mailuu-Suu bei 1 atm und 25°C (pCO_2=3,55*10^{-4} atm). 96

Abb. 8. 3: U(VI)-Speziation in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die thermodynamischen Berechnungen wurden mit VMINTEQ bei 25°C, atmosphärischem CO_2(g)-Partialdruck (pCO_2=3,55*10^{-4} atm). Die Karbonatalkalinitäten (A_c) und Ionenstärken (I) sind in der Tabelle 8.2 aufgeführt. 98

Abb. 8. 4: Konzentrationen der nachgewiesenen kolloidtransportrelevanten Elemente im Filtrat nach der Filtration über Spritzenfilter unterschiedlicher Porenweite (Tabelle 8.3). 99

Abb. 8. 5: Korrelation in Wasserproben aus Mailuu-Suu zwischen a) U(VI) und PO_4^{2-} b) U(VI) und TOC c) U(VI) und HCO_3^-. (Daten sind ICP-MS Daten des BGR entnommen). 102

Abb. 8. 6: Bestimmung von Auflösungsraten am Beispiel eines Batchversuchs für die Probe TB305 6m ausgelaugt mit bidestilliertem Wasser. 104

Abb. 8. 7: Abgelagerte Uran-Tailings im Bereich um Mailuu-Suu. 107

Abb. 8. 8: Schematische Profil-Darstellung der Tiefenbohrungen TB 305 und 304 des Tailings 3. 108

Abb. 8. 9: Schematische Profil-Darstellung der Tiefenbohrung TB 305. 109

Abb. 8.10: Schematische Darstellung Der Methodik für die Auslaugungsversuche. 112

Abb. 8.11: AREM-Aufnahmen sowie EDX-Spektren eines synthetischen Liebigits ($Ca_2UO_2(CO_3)_3 \cdot 11H_2O$.). 114

Abb. 8. 12: BSE-Aufnahmen Sowie EDX-Spektren von Tailingmaterialien für TB304 (8 m). Oben: Ein Brannerit-Teilchen mit einem atomaren Ti-U-Verhältnis von 2,07 ± 0,02. Unten: Ein Uranoxid- oder ein Uranhydroxid-Teilchen. 116

Abb. 8.13: BSE-Aufnahmen sowie EDX-Spektren von Tailingmaterialien für TB304 (17 m). 117

Abb. 8. 14: BSE-Bilder sowie EDX-Spektren von Tailingmaterialien für TB305 (6 m)……. 119

Abb. 8.15: BSE-Bilder sowie EDX-Spektren TB305 (12 m). Oben: ein Brannerit-Mineral einem atomare Ti-U-Verhältnis von 2,28 ± 0,06. 120

Abb. 8. 16: BSE-Bilder sowie EDX-Spektren für TB305 (17,8 m). 121

Abb. 8.17: Schematische Darstellung für die durchgeführte Zählung der Uran-Teilchen 122

Abb. 8. 18: Beispiel eines Uraninit-Teilchens in der Tailingprobe TB305 (8 m). 122

Abb. 8.19: Uran-Freisetzungskinetik für die Systeme, „TB305 (6 m) + BW“, „TB305 (6 m) + PW“ und „TB305 (12 m) + PW“. 128

Abb. 8. 20: Hydrogenkarbonat-, Ca- und Mg-Konzentration in Abhängigkeit von freigesetztem Uran für „TB305 (6 m) + BW“. 129

Abb. 8.21: Gewichtete Regressionssteigungen für Uraninit-Lösungsraten in den zwei ausgelaugten Proben. 130

Abb. 8.22: AREM-Aufnahme eines von Silikat ummantelten Uraninit-Aggregats . 131

Abb. 8.23: Auflösungskinetik von Ca, Mg und HCO_3^-, Oben: System 1, „TB305 (6 m) + BW“, unten: Systeme 2 und 3, jeweils „TB305 (6 m) + PW“ und „TB305 (12 m) + (PW). 133

Abb. 8.24: Auflösungskinetik von Si und Na. Oben: „TB305 (6 m) + BW“. Mitte: „TB305 (6 m) + PW“. Unten: „TB305 (12 m) + PW“. 134

Abb. 8.25: Konzentrationen von Na, Mg, Si, Ca und U nach der Filtration über Spritzenfilter mit Porenweiten von 5, 20 und 200 nm. 137

11.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2. 1: Stöchiometrien und Gleichgewichtskonstanten der Uran-Komplexe mit anorganischen Liganden 19

Tabelle 2. 2: Stöchiometrie sowie Löslichkeitskonstanten der U(VI)-Komplexe der Hydrolyse. 19

Tabelle 2. 3: Komplexierungskonstanten sowie Stöchiometrien von U(VI) mit einigen wichtigen organischen Liganden 26

Tabelle 3. 1: Unterschiedlichen Abfallklassen nach IAEO-Definition. 35

Tabelle 3. 2: Mineralogische Zusammensetzung sowie chemische und physikalische Eigenschaften des Bentonits (MX -80) 37

Tabelle 4.1: Stabilitätskonstanten der U(VI)-Spezies und deren Referenzen 51

Tabelle. 6. 1: Chemische Formel und Zusammensetzung der unterschiedlichen Montmorillonit-Standards 75

Tabelle 7. 1: Stöchiometrie und Kationenzusammensetzung in den Tetraedern bzw. Oktaedern der unersuchten Montmorillonite. 83

Tabelle 7. 2: Kantenoberflächenkonzentrationen der Strukturkationen sowie der sorbierten Kationen (µmol/m^2) nach 60 Tagen Kontaktzeit für SWy-, STx-, SAz- und SCa-Montmorillonite. 84

Tabelle 8. 1: Konzentrationen der Ionen in den Wasserproben aus Mailuu-Suu (ICP-MS-Ergebnisse, BGR) 95

Tabelle 8. 2: Die dominierenden U(VI)-Spezies in den Mailuu-Suu-Proben (> 5% der U(VI)-Konzentration) 99

Tabelle 8. 3: Elementkonzentrationen in der Probe 11 vor und nach unterschiedlichen Filtrationsstufen (ICP-OES). 100

Tabelle 8.4: Von BGR erhaltenen Tailingproben aus Mailuu-Suu, Kirgisistan. Die in vorliegender Arbeit untersuchten Proben sind fett bezeichnet. 108

Tabelle 8.5: Zusammensetzung bzw. pH-Werte der Porenwasserprobe aus Tailing 3 so wie der synthetisierten Porenwasser-Modelllösung. 110

Tabelle 8.6: Verwendete Metallsalze. (p.a. steht für „pro analysis“) 111

Tabelle 8.7: Häufigkeit der Uranminerale ermittelt anhand einer statistischen Zählung mittels AREM-EDX.. 123

Tabelle 8.8: Berechnete massenspezifische Oberflächen (S_m) von Uraninit und Brannerit in Tailingproben (das selten vorkommende partikuläre Uraninit wurde bei der Berechnung vernachlässigt). 126

Tabelle 8.9: Berechnete sowie in der Literatur angegebene Lösungsraten für Uran-Minerale (T = 25 °C). 131

Tabelle 8.10: Stabilitätskonstanten der U(VI)-Spezies mit Referenzen..... 135

Tabelle 8.11: Die dominierenden U(VI)-Spezies in den Auslaugungslösungen. 136

12 Literaturvrzeichnis

- Abdelouas, A.; Lutze, W.; Gong, W.; Nuttall, E. H.; Strietelmeier, B. A. and Travis, B. J.; (2000): Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil. The Sc. of the Total Envir. 250, 21-35.

- Alexander, W.R. und McKinley, L.E.; (2006): deep geological disposal of radioactive waste, Radioactivity in the Environement, Volume 9. Serie Ed. M.S. Baxter. Villigen, Switzerland.

- Allen, G. C. und Holmes, N. R. (1995) J. Nucl. Mater., 223, 231–7.

- Allison, J.D. ; Brown, D.S. ; Novo-Gradac, K.J. (1991): MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user`s manual. Environmental Protection Agency, Athens, GA (United States).

- Amayri, S., (2002): Synthese, Charakterisierung und Löslichkeit von Erdalkaliuranylcarbonaten M2 [UO2(CO3)3] xH2O; M: Mg, Ca, Sr, Ba. Dissertation. FZR-359, Forschungszentrum Roßendorf.

- Amelinckx, S.; van Dyck, D.; van Landuyt, J. und van Tendeloo, G.; (1997): Electron Microscopy; Principles and Fundamentals. Handbook of Microscopy. 305-491.

- Amram, K. und Ganor, J.; (2005): The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 2535–2546.

- Anderson, A.; Chieh, C.; Irish, D. E.; and Tong, J. P. K.; (1980): Can. J. Chem. 58, 1651–8.

- Auboiroux, M. Baillif, P. Touray, J.C. Bergaya, F. (1996): Fixation of Zn2 + and Pb2+ by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions. Preliminary results. Applied Clay Science. 11, 117-126.

- Azeroual, M.; (2005): Kontrolle und Analyse der durch PLD hergestellten Agx-Sey-Schichten mittels µ-RFA und Untersuchung mittels ICP-MS und ICP-AES. Masterarbeit, Institut für anorganische Chemie, Universität Hannover.

- Beckhoff, B.; Kanngießer, B.; Langhoff, N.; Wedell, R. und Wolff, H.; (2006): Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg.

- Bernard L. C.; (1986): Risk analysis of buried wastes from electricity generation; American Journal of Physics, Band 54, Ausgabe 1, Seite 38-45.

- Bernhard, G.; Geipel, G.; Reich, T.; Brendler, V.; Amyri, S.; Nitsche, H.; (2001): Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the Ca2UO2(CO3)3aq species. Radiochim. Acta. 89, 511-518.

- Bleise, A.; Danesi, P.R; und Burkart, W.; (2003): Properties, use and health effects of depleted Uranium. J. Env. Radioactivity. 64, 93–112.

- Bostick, C.; Fendorf, S.; Barnett, O.; Jardine, M.; und Brooks, C.; (2002): Uranyl Surface Complexes Formed on Subsurface Media from DOE Facilities.

- Brookins, D. G.; (1988): Eh-pH Diagrams for geochemistry. Springer-Verlag, New York. 53, S. 763.

- BSF, Bundesamt für Strahlenschutz, (2008): Warum wir in Deutschland Endlager für radioaktive Abfälle brauchen; http://www.endlagerkonrad.de/cln_108/nn_1072978/DE/Themen/Entstehung/__node.html?__nnn=true.

- Buddemeier, R.W.; Hunt, J.R.; (1988): Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada test site. Appl. Geochem., 15, 535-548.

- Bunka, M.; (2009): radiochemische Untersuchungen natürlicher Radionuklide in Umweltproben; Masterarbeit; Hannover

- Burns, P.C.; (1999): The crystal chemistry of uranium. Reviews in Mineralogy 38, 23-90.

- Catalano, J. G. and Brown, Jr., G. E.; (2005): Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. Geochimica et Cosmochimica Acta. 69, 2995–3005.

- Catalano, J. G.; Trainor, T. P.; Eng, P. J.; Waychunas, G. A.; And Brown, Jr.; (2005): CTR diffraction and grazing-incidence EXAFS study of U(VI)

adsorption onto α-Al2O3 and α-Fe2O3 surfaces. Geochim. Cosmochim. Acta. 69, 3555–3572.

- Chapman, N.A.; McKinley, I.G. (1987): The geological disposal of nuclear waste. 280 S., John Wiley & Sons; New York.

- Chen, F.; Ewing, R. C.; und Clark, S. B.; (1999): The Gibbs free energies and enthalpies of formation of U6+ phases: an empirical method of prediction. Amer. Mineral. 84, 650.

- Christidis, G.E.; Scott, P.W. and Dunham, A.C.; (1997): Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. Appl. Clay Sci. 12, 329–347.

- Dargel, R.; Azeroual, M.; Mogwitz, B.; Janek, J. und Vogt, C.; (2007): Non-destructive analysis of silver selenide films obtained by Pulsed Laser Deposition (PLD) with Micro-XRF. J Mater Sci. 42. 7375–7380.

- Dietzel, M.; und Böhme, G. (2005): Dissolution of gibbsite in the presence of chloride, nitrate, silica, sulfate, and citrate at open and closed system conditions. Geochim. et Cosmochim. Acta. 69, 1199-1211.

- Dong, W. und Brooks, S.C.; (2006): Determination of the Formation Constants of Ternary Complexes of Uranyl and Carbonate with Alkaline Earth Metals (Mg2+, Ca2+, Sr2+, and Ba2+) Using Anion Exchange Method. Environ. Sci. Technol. 40, 4689-4695.

- Dong, W.; Ball, W. P.; Liu, C.; Wang, Z.; Stone, A. T.; Bai, J. und Zachara, J. M; (2005): Influence of calcite and dissolved calcium on uranium(VI) sorption to a Hanford subsurface sediment. Environ. Sci. Technol. 39, 7949–7955.

- Dongarra, G. and Langmuir, D.; (1980): The stability of UO2OH+ and UO2[HPO4]22- complexes at 25°C. Geochim. Cosmochim. Acta. 44, 1747-1751.

- Drits, V. A.; Besson G. and Muller, F.; (1995): An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. Clays Clay Miner. 43, 718–731.

- Dusausoy, Y.; Ghermain, N.; Podor, R. and Chuney, M.; (1996): Eur. J. Miner., 8, 667–73.

- Eglizaud, N.; Miserque, F.; Simoni, E.; Schlegel, M. and Descostes, M.; (2006): Uranium interaction with pyrite (FeS2): Chemical and spectroscopic studies. Radiochim. Acta. 94, 651–656.

- El Himri, M.; und Pastor A.; (2000): Determination of uranium in tap water by ICP-MS. Fresenius J Anal. Chemistry. 367, 151–156.

- Elless, M. P. und Lee, S. Y.; (1998): Uranium solubility of carbonate-rich uranium-contaminated soils. Water, Air, Soil Pollut. 107, 147–162.

- Falbe, J.; Regitz (Hrsg.), M.; (1995): Römpp Chemie Lexikon. 9. Auflage. Thieme, Stuttgart, ISBN 3-13-102759-2.

- Finch, R.J. and Murakami, T.; (1999): Systematics and paragenesis of uranium minerals. In P.C. Burns and R. Finch, Eds., Uranium: Mineralogy, Geochemistry, and the Environment. 38, 91–179.

- Fox, P.M.; Davis, J.A. und Zachara, J.M.; (2006): The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz. Geochimica et Cosmochimica Acta. 70 1379–1387.

- Gates, w.p.; (2008): cation mass-valence sum (CM-VS) approach to assigning OH-bending bands in dioctahedral smectites. Clays and Clay Minerals. 56, 10–22.

- Gauglitz, R und Müller-Hoeppe, N.; (1999): Bericht Endlagerung: Ein neuer Ansatz zur Bewertung der Wirksamkeit von Barrieren im Endlager. Abschlussbericht, Technischer Anhang 3.

- Giammar D. und Hering, J.G.; (2001): Time Scales for Sorption-Desorption and Surface Precipitation of Uranyl on Goethite. Environ. Sci. Technol. 35, 3332-3337.

- Guillaumont, R.; Fanghänel T.; Fuger J.; Grenthe I.; Neck V.; Palmer D. A. und Rand M. H.; (2003): Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Chemical Thermodynamics, OECD Nuclear Energy Agency. Bd. 5, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam,London, New York, Tokyo.

- Hahn–Weinheimer, P.; Hirner, A.; Weber-Diefenbach, K.; (1995): Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden – Grundlagen und praktische Anwendun-

gen in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften. Vieweg, Braunschweig Wiesbaden. 2. Auflage.

- Hennig, C.; Reich, T.; Da¨hn, R. und Scheidegger, A. M.; (2002): Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites. Radiochim. Acta, 90, 653–657.

- Hiltmann, W. und Stribrny, B.; (1998): Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Tonmineralogie und Bodenphysik. Bd.5, 176-178.

- Holleman, A. F.; Wiberg, E.; und Wiberg, N.; (1995): Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, W. de Gruyter-Verlag, Berlin, New York.

- Holleman, A. F.; Wiberg, E.; und Wiberg, N.; (2007): Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, W. de Gruyter-Verlag, Berlin, New York.

- IAEA; (1994): Classification of Radioactive Waste, Safety Series No. 111-G-1.1. Safety Guides. IAEA. Vienna, Austria.

- Jasmund, K. und Lagaly, G.; (1993): Tonminerale und Tone-Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. Steinkopff Verlag Darmstadt.

- Kaminski, M.D.; Dimitrijevic, N.M.; Mertz, C.J. und Goldberg, M.M.; (2005): Colloids from the aqueous corrosion of uranium nuclear fuel. Jour. of Nucl. Materials. 347, 77-87.

- Kinnaird, J. A. und Nex, P. A. M.; (2007): A review of geological controls on uranium mineralisation in sheeted leucogranites within the Damara Orogen, Namibia. 116, 68-85.

- Krebs, R.E.; (2006): The History and Use of Our Earth's Chemical Elements. A Reference Guide, 2nd edn. Greenwood Press, Westport, Connecticut. 312-315

- Kribek, B. and Podlaha, J.; (1980): The stability constant of the UO22+-humic acid complex. Org. Geochem. 2, 93–97.

- Lagaly, G. und Köster, H. M.; (1993): Tone und Tonminerale. In: Tonminerale und Tone. Hrsg: Jasmund K., Lagaly G., Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1-32

- Lagaly, G.; (1993): Reaktionen der Tonminerale. In: Tonminerale und Tone. Hrsg: Jasmund K, Lagaly G, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 89-167.

- Langmuir, D. and CHATHAM, J.R.; (1980): Groundwater prospecting for sandstone-type uranium deposits: a preliminary comparison of the merits of mineral-solution equilibria, and single-element tracer methods. J. of Geochim. Explorat. 13, 201-219.

- Langmuir, D.; (1978): Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochim. Cosmochim. Acta. 42, 547-569.

- Liu, C.; Zachara, M.; QAFOKU, O.; MCKINLEY, P.; HEALD, M.; und Wang, Z.; (2004): Dissolution of uranyl microprecipitates in subsurface sediments at Hanford Site, USA.

- López-Durán, J. Khaldoun, A. Kerkeb, M. Ramos-Tejada, M. González-Caballero, F.; (2003): Wettabillity Of montmorillonite Clays In Humic Acid Solutions. Clays and Clay Minerals., 51, 65-74.

- Lottermoser, B.G.; (2007): Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts. Springer Berlin Heidelberg, 2. Edition.

- Madejova, J.; Bujda, J.; Janek, k.M. und Komadel, P.; (1998): Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. Spectrochimica Acta. Part A, 54, 1397–1406.

- Majumdar, D.; Roszak, S.;Balasubramanian, K. Und Nitscheet, H.; (2003): Theoretical study of aqueous uranyl carbonate (UO2CO3) and its hydrated complexes. UO2CO3.nH2O (n = 1-3). Chemical physics letters. 372, 232-241.

- Markovic, M.; and Pavkovic, N.; (1983): Solubility and equilibrium constants of uranyl(2+) in phosphate solutions. Inorg. Chem. 22, 978-982.

- McKinley, I.G.; Alexander, W.R.; Blaser, P.C.; (2008): Development of geological disposal concepts, deep geological disposal of radioactive waste, Volume 9, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

- McKinley, J. P.; Zachara, J. M.; Smith, S. C. und Turner, G. D.; (1995): The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactionson adsorption of U(VI) to montmorillonite. Clays Clay Miner., 43, 586–598.

- Meleshyn, A. und Azeroual, M.; (2010): a Uranium(VI) adsorption and dissolution of montmorillonite: Effect of the octahedral sheet composition" - nd, wird in journal of Environmental Science & Technology eingereicht.

- Meleshyn, A.; Azeroual, M.; Reeck, T.; Houben, G.; Riebe, B.; und Bunnenberg, C.; (2009): Influence of (Calcium-)Uranyl-Carbonate Complexation on U(VI) Sorption on Ca- and Na-Bentonites. Environ. Sci. Technology. 43, 4896-4901.

- Merkel, B.; (2002): Kinetics of Uranium Removal from Water. In: FG. Simon, T. Meggyes and C. McDonald (Editors): Advanced groundwater remediation: 195–209.

- Merkel, B.J. und Hasche-Berger, A.; (2008): Uranium, Mining and Hydrogeology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg

- Metz, V.; Amram, K. und Ganor J.; (2005): Stoichiometry of smectite dissolution reaction. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 1755–1772.

- Miller, W.M.; Alexander, W.R.; Chapman, N.A.; McKinley, I.G.; Smellie, J.A.T.; (2000): Geological Disposal of Radioactive Wastes & Natural Analogues. - Waste Management Series; Vol. 2, Pergamon Elsevier Science Ltd., Amsterdam.

- Missana, T.; García-Gutiérrez, M.; Alonso, Ú.; (2004): Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. Appl. Clay Sc. 26, 137-150.

- Moll, H.; (1996): Solubility and speciation of (UO2)2SiO4.2H2O in aqueous systems. Radiochimica acta. 74, 3-7.

- Moll, H.; Reich, T.; Hennig, C.; Rossberg, A.; Szabo´ , Z. and Grenthe, I.; (2000): Radiochim. Acta. 88, 559–566.

- Morss, L.R.; Edelstein, N.M.; Joseph, J.F. und Katz J.; (2008): the chemistry of the actinide and transactinide elements. Springer. Netherlands.

- Moulin, V. and Moulin, C.; (1995): Fate of actinides in the presence of humic substances under conditions relevant to nuclear waste disposal. Applied Geochem. 10, 573-580.

- Moulin, V.; (2005): Complexation of Radionuclides with Humic Substances. Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice. Springer-Verlag, Netherlands. 52, 155-173.

- Noubactep, C.; Sonnefeld, J.; Sauter, M.; (2005): Laboruntersuchungen zur Freisetzung von Unat aus einem Gestein unter oxischen naturnahen Bedingungen. Z. der Fachsektion Hydrogeologie. 1, 35-42

- Olivié-Lauquet, G.; Allard, T.; Bertaux J.; und Muller, J.-P.; (2000); Crystal chemistry of suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa), Chem. Geology. 170, 113–131.

- Opel, K.; Weiß, S.; Hübener, S.; Zänker, H. and Bernhard, G.; (2007): Study of the solubility of amorphous and crystalline uranium dioxide by combined spectroscopic methods. Radiochim. Acta. 95, 143–149.

- Owen, S.M. und Brooker, A.T.; (1994): Konzepte der anorganischen Chemie. Braunschweig, Wiesbaden, Vieweg.

- Parkhust, DL.; Appelo, CA. J.; (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. U.S. Geological Survey. Plenum Press, New York.

- Porecelli, D.; Andersson, P.S.; Wasserburg, G.J.; Ingri, J.; Baskaran, M.; (1997): The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. Geochim. Cosmochim. Acta. 61, 4095-4113.

- Posey-Dowty, J.; Axtmann, E.; Crerar, D.; Borcsik, M.; Ronk, A.; und Woods, W.; (1987): Dissolution Rate of Uraninite and Uranium Roll-Front Ores. Economic G eology. 82, 184-194.

- Prikryl, D.; Jain, A.; Turner, D.R. und Pabalan, R.T.; (2001): UraniumVI sorption behavior on silicate mineral mixtures. Journal of Contaminant Hydrology. 47, 241–253.

- Reeder, R. J., Nugent, M., Lamble, G. M., Tait, C. D., and Morris, D. E. (2000): Environ. Sci. Technol., 34, 638–44.

- Reeder, R. J.; Nugent, M.; Tait, C. D.; Morris, D. E.; Heald, S. M.; Beck, K. M.; Hess, W. P. und Lanzirotti, A.; (2001): Coprecipitation of Uranium(VI) with Calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization. Geochim. et Cosmochim. Acta. 65, 3491-3503.

- Riley, G. R.; Zachara, J. M. und Wobber, F. J.; (1992) : Chemical Contamination of DOE Lands and Selection of Contaminated Mixtures for Subsurface Science Research. DOE/ER-0547T. U.S. Department of Energy: Washington, DC.

- Sachs, S.; Brendler, V.; Geipel, G.; (2007): U(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy. Radiochim. Acta 95, 103–110.

- Sandino, A. and Bruno J.; (1992): The solubility of (UO,),(PO& l 4H20(s) and the formation of U(VI) phosphate complexes: Their influence in uranium speciation in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta. 56, p. 4135-4145.

- Sapkota, A.; Krachler, M.; Scholz, Ch.; Cheburkin, A.K. und Shotyk, W.; (2005): Analytical procedures for the determination of selected major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Ti) and trace (Li, Mn, Sr, and Zn) elements in peat and plant samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. Analytica Chimica Acta. 540, 247–256.

- Schmidt, P.F.; (1994): Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Renningen-Malmsheim. expert-Verl.

- Shinotsuka, K. und Ebihara, M.; (1997): Precise determination of rare earth elements, thorium and uranium in chondritic meteorites by inductively coupled plasma mass spectrometry - a comparative study with radiochemical neutron activation analysis. Analytica Chimica Acta. 338, 237-246.

- Smith, R. M. und Martell, A. E.; (1989): Critical Stability Constants, vol. 6, Second Suppl. Plenum, New York.

- Smith, S.M.; (2001): National Geochemical Database; Reformatted data from the National Uranium Resource Evaluation (NURE) Hydrogeochemical and Stream Sediment Reconnaissance (HSSR) Program, Version 1.30: U.S. Geological Survey Open-File Report 97-492

- Smith, S.M.; Smith, D.B.; and Bailey, E.A.; (2003): The U.S. Geological Survey's National Geochemical Database [abs.]: Geological Society of America Abstracts with Program, v. 35, no. 7, 366.

- Sowder A.G.; Clark S.B.; Fjeld R.A.; (2001): The impact of mineralogy in the U (VI)-Ca-PO4 system on the environmental availability of uranium. J. Radioanal. Nucl. Chem. 248, 517–524.

- Steward, S.A. und Mones, E.T.; (1996): Comparison and Modeling of Aqueous Dissolution Rates of Various Uranium Oxides. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 465, 557–564.

- Stokes, D.; (2008): Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). A John Wiley and Sons, Ltd, Publication. 17-62.

- Suzuki, T.; Abdelouas, A.; Grambow, B.; Mennecart, T.; und Blondiaux, G.; (2006): Oxidation and dissolution rates of UO2(s) in carbonate-rich solutions under external alpha irradiation and initially reducing conditions. Radiochim. Acta 94, 567–573.

- Suzuki, Y; Kelly, S. D.; Kemner, K. M.; and Banfield, J. F.; (2003): Microbial Populations Stimulated for Hexavalent Uranium Reduction in Uranium Mine Sediment. App. and Envir. Microb. 69, 1337-1346.

- Sylwester, E. R.; Hudson, E. A. und Allen, P. G.; (2000): The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 2431–2438.

- Ticknor, K. V.; Vilks, P. und Vandergraaf, T. T.; (1996): The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals. Applied Geochemistry. 1, 555-565.

- Tournassat, C.; Neaman, A.; Villéras, F.; Bosbach, D. und Charlet, L.; (2003): Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge

sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. Am. Miner. 88, 1989–1995.

- Tributh, H. und Lagaly, G.; (1986):Aufbereitung und Identifizierung von Boden und Lagerstättentonen- GIT Fachz. Lab. 6, 524-529.

- Truscott, J.B.; Bromley, L.; Jones, P.; Evans, E.H.; Turnerb, J. und Fairmanb B. (1999): Determination of natural uranium and thorium in environmental samples by ETV–ICP-MS after matrix removal by on-line solid phase extraction. J. Anal. At. Spectrom. 14, 627–631

- Tsipursky, S. I. und Drits, V. A.; (1984): The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. Clay Miner. 19, 177–193.

- Vandenhove H.; Sweeck L.; Mallants D.; Vanmarcke H.; Aitkulov A.; Sadyrov O.; Savosin M.; Tolongutov B.; Mirzachev M.; Clerc J.J.; Quarch H.; Aitaliev A.; (2006): Assessment of radiation exposure in the uranium mining and milling area of Mailuu-Suu, Kyrgyzstan. J. Environ. Radioactivity. 88, 118-139

- Vandenhove, H.; Quarch, H.; Clerc , J.J.; Lejeune, J.M.; Sweeck, L.; Sillen, X.; Mallants, D.; und Zeevaert, Th.; (2003): Remediation of Uranium Mining and Milling Tailing in Mailuu-Suu District of Kyrgyzstan. Final report in frame of EC-TACIS Project. Contract Report, R-3721, SCK CEN: Mol, Belgium. Draft Version.

- Ventura-Medina, E.; und Cilliers, J.J.; (2000): CALCULATION OF THE SPECIFIC SURFACE AREA IN FLOTATION. Minerals Engineering. 13, 265-275.

- Wang, Z.; Zachara, J.M.; Yantasee, W.; Gassman, P.L.; Liu, C.; Joly, A. und Cryogenic, G.; (2004): laser induced fluorescence characterization of U(VI) in Hanford vadose zone pore waters. Environ. Sci. Technol. 38, 5591–5597.

- Wehrli, B.; Wieland, E.; und Furrer, G.; (1990): Chemical mechanisms in the dissolution kinetics of minerals; the aspect of active sites. Aquatic Sciences. 52, 03-29.

- Weiner, E.R.; (2008): Applications of Environmental Aquatic Chemistry, A Practical Guide. 2. Edition. by Taylor & Francis Group, LLC.

- Weiß, S. and Zänker, H.; (2008): Investigations of the interaction of colloidal U(IV) with silicate. Annual Report 2007, Editor: Prof. Dr. G. Bernhard. FZD-489.

- Wellman, DM.; Fruchter, JS.; Vermeul, VR. und Williams, MD.; (2008): Challenges Associated with Apatite Remediation of Uranium in the 300 Area Aquifer. U.S. Department of Energy. Richland, Washington.

- Yergey, L.; Vieira, E.; und Hansen, W.; (1980): Isotope Ratio Measurements of Urinary Calcium with a Thermal Ionization Probe in a Quadrupole Mass Spectrometer. Anal. Chemistry. 52, 1811-1814.

- Ysset, M. and Schindler, P. W.; (1996): The proton promoted dissolution kinetics of Kmontmorillonite. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 921–931.

- Zeebe, R.E. und Wolf-Gladrow, D.; (2001): CO2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Elsevier Science B.V. Amsterdam, The Netherlands.

- Zhang, Y.; (2008): Geochemical Kinetics, Princeton University Press, Princeton. 14-22, 49-52.

- Zhang, Y.; Thomas, B.S.; Lumpkin, G.R.; Blackford, M.; Zhang, Z.; Colella, M.; und Aly, Z.; (2003): Dissolution of synthetic brannerite in acidic and alkaline fluids. Journal of Nuclear Materials. 321, 1–7.

- Zhou P.; Gu B.; (2005). Extraction of Oxidized and Reduced Forms of Uranium from Contaminated Soils: Effects of Carbonate Concentration and pH, Environ. Sci. Technol. 39, 4435 -4440.

- Zviagina, B. B.; McCarty, D. K.; Środoń, J. und Drits, V. A.; (2004): Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations. Clays Clay Miner. 52, 399–410.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2005 bis April 2010 im Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Universität Hannover angefertigt.

Einen vielen Dank geht an Herr Prof. Dr. R. Michel, der mir ermöglichte, auf diesem wissenschaftlich interessanten Gebiet zu promovieren sowie mein Dank auch für das große Vertrauen und die stets hilfreiche Unterstützung und Motivation bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. Vogt danke ich sehr für die großzügige Nutzung der wichtigen Analysengeräte, ohne die meine Arbeit nicht durchführen können hätte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. A. Meleshyn für die viele Zeit und Hilfsbereitschaft, sei es bei den persönlichen Angelegenheiten oder auch bei vielen wissenschaftlichen Diskussionen sowie für die zahlreichen wissenschaftlichen Ratschläge, welche stets zur Verbesserung meiner Arbeit beigetragen haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. C. Bunnenberg für die viele Zeit und Engagement, die er mir geschenkt hat sowohl bei den wissenschaftlichen Auseinandersetzungen als auch bei den persönlichen Angelegenheiten. In dieser stelle möchte ich mich ganz herzlich bei Frau G. Erb-Bunnenberg, die mich auch sowohl bei den persönlichen Angelegenheiten als auch bei Durchführung der Experimente immer unterstützt hat, bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt Frau Dr. B. Riebe für ihre Hilfsbereitschaft und hilfreiche Unterstützung. Ein herzlichen Dank gelt Herrn Dr. D. Jakob, Herrn H. Wicke und Herr K.-H. Iwannek sowie Frau M. Gorny für ihre herausragende Hilfsbereitschaft. Ich möche mich auch herzlich und ganz besonders bei Herren A. Daraoui, der mir immer unterstützte und bei vielen Gelegenheiten mir immer geholfen hat, bedanken.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern, Doktoranden und Diplomanten des ZSR bin ich für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre und für die Hilfe in allen möglichen Angelegenheiten sehr dankbar.

Ich danke außerdem dem Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie für die Finanzierung dieser Arbeit.

Dem Institut für anorganische Chemie der Universität Hannover ein riesiger Dank gilt den Mitarbeitern insbesondere Frau Stella Kittel als auch Kai Bechstein, Ina Schaumann und Robert Lehmann und allen anderen Mitarbeitern.

Der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe ein ganz herzlichen Dank gilt Herrn Dr. F. Wagner und D. Klosa für die sehr gute Zusammenarbeit bzw. für die AREM-Messungen.

Dem Institut für Bodenkunde der Universität Hannover gilt mein Dank Herrn Dr. St. Dultz und R. M. Klatt für die Unterstützung und Hilfeleistung bei den Fraktionierungsversuchen bzw. REM-EDX-Messungen.

Dem Institut für Physikalische Chemie möchte ich Herrn Dr. A. Feldhoff und Herrn F. Steinbach für die HREM-EDX-Messungen bedanken.

Besonderer Dank gebührt meinem Bruder Mustapha Azeroual meinen Eltern sowie meiner Frau, die mir dieses Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben.

Lebenslauf

Geburtsdatum, -Ort	13.03.1976, Ouaouizerth (Marokko)
Familienstand	Verheiratet, ein Kind
Staatsangehörigkeit	Deutsch und Marokkanisch

Ausbildung

10/2005 – 09/2010	Promotionsstudium bei Herrn Prof. R. Michel am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover Dissertation: Untersuchungen zur Uran-Sorption an Bentonit bzw. Montmorillonit sowie von Uran in Umweltproben
10/2001 – 12/2004	Masterstudium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover, Schwerpunktfach: Analytische Chemie, Nebenfach: Organische Chemie Masterarbeit : Kontrolle und Analyse der durch PLD hergestellten Ag_xSe_y-Schichten mittels µ-RFA und Untersuchung mittels ICP-MS und ICP-OES
09/1995 – 07/1999	Studium der Physik und Chemie an der technischen Fakultät der Universität Cady-Ayyad in Beni-Mellal (Marokko) Schwerpunktfach: Analytik und Qualitätskontrolle, Abschluss: Maîtrise és Sciences et Techniques (anerkannt als Bachlor)
09/1982 – 07/1995	Schulbildung, Abitur im Fachbereich Naturwissenschaft am Gymnasium Hassan II in Beni-Mellal (Marokko)

Publikationen

1. A. Meleshyn, M. Azeroual, T. Reeck, G. Houben, B. Riebe and C. Bunnenberg. Influence of (Calcium-)Uranyl-Carbonate Complexation on U(VI) Sorption on Ca- and Na-Bentonites. Journal of Environmental Science & Technology, 43, 4896–4901 (2009)

2. A. Meleshyn, M. Azeroual, T. Reeck, G. Houben, B. Riebe and C. Bunnenberg. Effect of montmorillonite dissolution on U(VI) sorption in bentonite. Geochim. Cosmochim. Acta, 71 (15), A651-A651 (2007)

3. R. Dargel , M. Azeroual, B. Mogwitz, J. Janek and C. Vogt. Non destructive analysis of silver selenide films obtained by Pulsed Laser Deposition (PLD) with Micro-XRF. Journal of Materials Science, 42, 7375-7380 (2007)

4. A. Meleshyn and M. Azeroual. Uranium(VI) adsorption and dissolution of montmorillonite: Effect of the octahedral sheet composition. Wird in Journal of Environmental Science & Technology eingereicht.

5. M. Azeroual, A. Meleshyn, F. Wagner and R. Michel. Uranium release from a tailing under near-natural oxidizing conditions. In Vorbereitung.