

WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE

FZR-359

November 2002

ISSN 1437-322X

Archiv-Ex.:



Samer Amayri

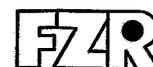
**Synthese, Charakterisierung und Löslichkeit
von Erdalkaliuranylcarbonaten**

$M_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot xH_2O$; M: Mg, Ca, Sr, Ba

Herausgeber:
Forschungszentrum Rossendorf e.V.
Postfach 51 01 19
D-01314 Dresden
Telefon +49 351 26 00
Telefax +49 351 2 69 04 61
<http://www.fz-rossendorf.de/>

Als Manuskript gedruckt
Alle Rechte beim Herausgeber

FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF



WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE

FZR-359

November 2002

Samer Amayri

**Synthese, Charakterisierung und Löslichkeit
von Erdalkaliuranylcarbonaten**

$M_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot xH_2O$; M: Mg, Ca, Sr, Ba

Dissertation

**Synthese, Charakterisierung und Löslichkeit von
Erdalkaliuranylcarbonaten
 $M_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot xH_2O$; M: Mg, Ca, Sr, Ba**

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt:

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Samer Amayri

geboren am 25. März 1971 in Damaskus/Syrien

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Karsten Gloe
Prof. Dr. rer. nat. habil. Gert Bernhard
Prof. Dr. rer. nat. Heino Nitsche

Eingereicht am: 10.06.2002

Tag der Verteidigung: Dresden, den 18.10.2002

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Zusammenfassung

1	Einleitung und Zielstellung.....	1
2	Das System $M^{2+} - UO_2^{2+} - CO_3^{2-} (H_2O)$.....	3
2.1	Speziation: Theoretische Grundlagen.....	3
2.2	Die Komplexierung im wässrigen System.....	4
2.2.1	Das binäre System U(VI)-H ₂ O	5
2.2.2	Das binäre System U(VI)-CO ₂ (H ₂ O).....	7
2.2.3	Das ternäre System M^{2+} -U(VI)-CO ₂ (H ₂ O).....	9
2.3	Festphasen als Quellen und Senken der Ausbreitung des Urans in der Umwelt.....	12
3	Natürliche Vorkommen der Erdalkaliuranylcarbonate.....	15
3.1	Das Mineral Bayleyit, $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$	16
3.2	Das Mineral Liebigit, $Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$	17
4	Die Synthese der Erdalkaliuranylcarbonate.....	20
4.1	Darstellung des Magnesiumuranylcarbonats, $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$	21
4.2	Darstellung des Calciumuranylcarbonats, $Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$	22
4.3	Darstellung des Strontiumuranylcarbonats, $Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$	23
4.4	Darstellung des Bariumuranylcarbonats, $Ba_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$	23
5	Charakterisierung der hergestellten Erdalkaliuranylcarbonate.....	25
5.1	Bestimmung der Elementzusammensetzung und der Stöchiometrie von Syntheseprodukten durch ICP-MS, AAS und Thermoanalyse (TG/DTA).....	25
5.1.1	Bestimmung des Uran- und Erdalkalimetallgehalts durch ICP-MS und AAS.....	25
5.1.2	Bestimmung des Carbonat- und Wassergehalts durch Thermoanalyse (TG, DTA).....	26
5.1.2.1	Thermoanalyse des Magnesiumuranylcarbonats, $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$	27
5.1.2.2	Thermoanalyse des Calciumuranylcarbonats, $Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$	29
5.1.2.3	Thermoanalyse des Strontiumuranylcarbonats, $Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$	30
5.1.2.4	Thermoanalyse des Bariumuranylcarbonats, $Ba_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$	32

5.2	Struktur der Erdalkaliuranylcarbonate.....	35
5.2.1	Bestimmung der Struktur der Erdalkaliuranylcarbonate mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD).....	35
5.2.1.1	Struktur des Magnesiumuranylcarbonats.....	35
5.2.1.2	Struktur des Calciumuranylcarbonats.....	41
5.2.1.3	Struktur des Strontiumuranylcarbonats.....	46
5.2.1.4	Struktur des Bariumuranylcarbonats.....	52
5.2.2	Strukturbestimmung der festen und flüssigen Erdalkaliuranylcarbonate mittels kantenferner Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums (EXAFS).....	54
5.2.2.1	Prinzip der Methode.....	54
5.2.2.2	Angewandte Messtechnik.....	57
5.2.2.3	Datenanalyse der EXAFS-Spektren von Erdalkaliuranylcarbonaten im Vergleich mit der Röntgenbeugungsanalyse (XRD).....	59
5.3	Charakterisierung der Erdalkaliuranylcarbonate mit der Infrarot(IR)- und Raman-spektroskopie.....	72
5.4	Identifizierung der Erdalkaliuranylcarbonate mittels zeitaufgelöster laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS).....	76
5.4.1	Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie.....	76
5.4.2	Die spektroskopischen Eigenschaften des Uranylions.....	78
5.4.3	Detektions- und Messprinzipien.....	80
5.4.4	Fluoreszenzeigenschaften des Magnesiumuranylcarbonats.....	83
5.4.5	Fluoreszenzeigenschaften des Calciumuranylcarbonats.....	85
5.4.6	Fluoreszenzeigenschaften des Strontiumuranylcarbonats.....	87
5.4.7	Fluoreszenzeigenschaften des Bariumuranylcarbonats.....	89
5.5	Oberflächencharakterisierung der Erdalkaliuranylcarbonate mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (REM/EDX).....	92
6	Bestimmung der Löslichkeit von Erdalkaliuranylcarbonaten.....	98
6.1	Vorgehensweise und Ergebnisse der Vorfiltrationsexperimente.....	98
6.2	Kinetik des Lösungsprozesses der Erdalkaliuranylcarbonate in 0,1 mol/l NaClO ₄ ...100	100
6.2.1	Magnesiumuranylcarbonat.....	100
6.2.2	Calciumuranylcarbonat.....	101
6.2.3	Strontiumuranylcarbonat.....	102
6.2.4	Bariumuranylcarbonat.....	103

6.3	Charakterisierung der Spezies der flüssigen Phase im Gleichgewicht.....	106
6.3.1	Bestimmung der Komplexbildungskonstanten für Magnesium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonatspezies mittels TRLFS.....	106
6.3.2	Modellrechnungen im System M^{2+} -U(VI)-CO ₂ (H ₂ O).....	116
6.3.3	Charakterisierung der flüssigen Phase im Gleichgewicht mittels TRLFS und EXAFS.....	117
6.3.3.1	Charakterisierung der wässrigen Phase im Gleichgewicht mittels TRLFS....	117
6.3.3.2	Charakterisierung der wässrigen Phase im Gleichgewicht mittels EXAFS....	120
6.3.4	Charakterisierung der Festphasen im Gleichgewicht.....	121
6.3.4.1	Charakterisierung der Festphasen mittels XRD.....	121
6.3.4.2	Charakterisierung der Festphasen mittels REM.....	124
6.4	Bestimmung der Löslichkeitsprodukte der Erdalkaliuranylcarbonate.....	125
7	Uran(VI) Sorption an Phyllit und Granit.....	128
7.1	Einleitung.....	128
7.2	Uran(VI) Sorption am Phyllit in Abhängigkeit von Calcium und Carbonat der wässrigen Phase.....	131
7.3	Untersuchungen zur Sorption von Uran(VI) an Phyllit und Granit im Stabilitätsbereich vom Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) _{3(aq)}	134
8	Experimentelle Einzelheiten.....	141
8.1	Synthese der Erdalkaliuranylcarbonate.....	141
8.1.1	Synthese des Magnesiumuranylcarbonats, Mg ₂ [UO ₂ (CO ₃) ₃]·18H ₂ O.....	141
8.1.2	Synthese des Calciumuranylcarbonats, Ca ₂ [UO ₂ (CO ₃) ₃]·10H ₂ O.....	141
8.1.3	Synthese des Strontiumuranylcarbonats, Sr ₂ [UO ₂ (CO ₃) ₃]·8H ₂ O.....	142
8.1.4	Synthese des Bariumuranylcarbonats, Ba ₂ [UO ₂ (CO ₃) ₃]·6H ₂ O.....	142
8.1.5	Synthese der Erdalkaliuranylcarbonate nach der Kationenaustauschmethode.....	143
8.2	Analysenmethoden.....	143
8.2.1	Chemische Analyse der Erdalkaliuranylcarbonate.....	143
8.2.1.1	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).....	143
8.2.1.2	Thermoanalyse (TG, DTA)	144
8.2.1.3	Gesamtkohlenstoffmessung (TOC).....	144
8.2.2	Röntgenstrahlungsmethode.....	144
8.2.2.1	Röntgenbeugungsanalyse (XRD).....	144

8.2.2.2	Kantenferne Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums (EXAFS).....	144
8.2.3	IR- und Ramanspektroskopie.....	145
8.2.4	Zeitaufgelöste laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS).....	145
8.2.5	Rasterelektronenmikroskopie/energiedispersive Röntgenmikroanalyse (REM/EDX).....	146
8.2.6	Experimentelle Durchführung der Löslichkeitsuntersuchungen der Erdalkali- uranylcarbonate.....	146
8.2.7	Experimentelle Durchführung der Sorptionsuntersuchungen.....	147
9	Literaturverzeichnis.....	149

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

%	Prozent
°	Grad
°C	Grad Celsius
a	Gitterkonstante
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie (dtsch.)
Abb.	Abbildung
aq	Aqua
äq	Äquatorial
ax	Axial
b	Gitterkonstante oder Langmuirparameter
BET	Brunauer-Emmet-Teller
Bq	Bequerel
bzw.	Beziehungsweise
c	Gitterkonstante oder Konzentration
ca.	Circa
C ₀	Ausgangskonzentration
cm	Zentimeter
d	Tag oder Netzebenenabstand oder Probendicke
dis	Entfernte
d.h.	Das heißt
DW	Debye-Hückel Term
DTA	Differentialthermoanalyse (dtsch.)
E	Energie oder Photonenergie
E ₀	Bindungsenergie
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse (dtsch.)
Eh	Redoxpotential
eq	Equivalent
et al.	Und Mitarbeiter (dtsch.)
E _{kin}	Kinetische Energie
exp	Exponentiell
eV	Elektronenvolt
EXAFS	Kantenferne Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums (dtsch.)
f	Funktion
F	Rückstreuamplitude oder Amplitudenfunktion
FT	Fouiertransformierte
g	Gasförmig
ħ	Plancksches Wirkungsquantum
hkl	Millersche Indizes
I	Ionenstärke oder Intensität der Strahlung
I ₀	Intensität der einfallenden Strahlung
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (dtsch.)
IDC	Geräte Entwicklungsgesellschaft (dtsch.)
IR	Infrarot (dtsch.)

I_t	Phasenkontaktdauer
IUPAC	Internationaler Verein der reinen und angewandten Chemie (dtsch.)
JCPDS	Gemeinschaftliches Komitee der Standard-Röntgenbeugung (dtsch.)
K	Geschwindigkeitskonstante oder Grad Kelvin
k	Wellenzahl
$K_{\alpha(\text{Cu})}$	Charakteristische Röntgenlinie, hier des Kupfers
Kap.	Kapitel
kBq	Kilobequerel
K_d	Verteilungskoeffizient
keV	Kiloelektronenvolt
K_f	Freundlichkonstante
kg	Kilogramm
K_L	Löslichkeitsprodukt
kV	Kilovolt
l	Liquid oder Liter
L_{III}	Charakteristische Röntgenlinie der L_{III} -Kante
LIPAS	Laserinduzierte photoakustische Spektroskopie (dtsch.)
Log K	Oberflächenkomplexbildungskonstante oder Protolysekonstante
LS-Messung	Flüssigszintillationsmessung
m	Masse
max	Maximal
min	Minimal
Mio.	Million
MS	Massenspektroskopie (dtsch.)
n	Stoffmenge
N	Koordinationszahl oder Anzahl der Basis-Spezies
nat.	Natürliche Probe
nm	Nanometer
Nr.	Nummer
ns	Nanosekunde
p	Druck
p.a.	Pur analysum
p_{CO_2}	Partialdruck des CO_2 der Luft
PDF	Pulverbeugungsdatei (dtsch.)
PE	Primärelektronenstrahl
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Aktivität in der Lösung
ppm	Teile pro Million
ppt	Teile pro Billion
R	Atomarer Abstand
R_s	Verteilungsverhältnis
RGW	Rat für Gegenseitige Wirtschaftshilfe
rel.	Relativ
REM	Rasterelektronmikroskopie
s	Sekunde
S	Amplitudenreduktionsfaktor oder Spin
SDAG-Wismut	Sowjetisch-Deutsche Aktien Gesellschaft-Wismut

SE	Sekundärelektronen
t	Zeit oder Ton
τ_m	Intrinsische Fluoreszenzlebensdauer
T	Temperatur oder Triplett
T_i	Anfangstemperatur
τ_i	Fluoreszenzlebensdauer
T_p	Mitteltemperatur
T_f	Endtemperatur
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie (dtsh.)
TRLFS	Zeitaufgelöste laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie (dtsh.)
u.a.	Unter anderem
UV	Ultraviolett-Strahlung (dtsh.)
URD	Universal-Röntgen-Diffraktometer
V	Volumen oder Volt
Vol. %	Volumenprozent
Vis	Sichtbar
W	Fensterfunktion
X	Zeit zum Zeitpunkt X oder Stöchiometrikoeffizient oder Oberfläche
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (dtsh.)
XRD	Röntgenbeugungsanalyse (dtsh.)
XANES	Kantennahe Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums (dtsh.)
Y	Gemessene Fluoreszenzintensität
Z	Ladung
z.B.	Zum Beispiel
z.Z.	Zur Zeit
β	Komplexbildungskonstante oder Gleichgewichtskonstante
γ	Aktivitätskoeffizient
μ	Röntgenabsorptionskoeffizient
μm	Mikrometer
μ_{exp}	Gemessener Absorptionskoeffizient
μs	Mikrosekunde
μ_{vic}	Atomarer Absorptionskoeffizient
v	Streckschwingung oder Deformationsschwingung
Π	Produkt
ρ	Dichte
Δ	Differenz
ΔM	Massedifferenz
ΔR	Verwendeter EXAFS-Bereich
Θ	Glanzwinkel
ψ	Elektrostatisches Potential
λ	Wellenlänge
λ_m	Intrinsische Zerfallskonstante
σ	Standardabweichung
σ^2	Debye-Waller-Faktor
Σ	Summe

τ	Fluoreszenzlebensdauer
$\chi(k)$	EXAFS-Funktion
ϕ	Phasenfunktion
ϵ	Molarer Extinktionskoeffizient oder Ionenwechselwirkungskoeffizient
2-D	Zwei-Dimensional
3-D	Drei-Dimensional

Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund der Sanierung der vom Uranbergbau kontaminierten Gebiete, gerade im Osten Deutschlands (Sachsen und Thüringen), sind umfassende Kenntnisse zum Ausbreitungsverhalten des Urans notwendig. Dieses Wissen ist unerlässlich für die Abschätzung der radiologischen Konsequenzen für Mensch und Umwelt bei der Auswahl und Durchführung der Sanierungsarbeiten.

Die Bildung von Uransekundärmineralen kann zur Immobilisierung des Urans beitragen, aber gleichzeitig können die Sekundärminerale eine Quelle der Freisetzung von Uran sein. Magnesium- und Calciumuranylcarbonate treten als Sekundärminerale (Bayleyit und Liebigit) in urankontaminierten Gebieten auf und beeinflussen dann als Löslichkeitskontrollierende Festphasen über längere Zeiträume die Löslichkeit des Urans(VI).

Ziel der Arbeit war es, die Bildungsbedingungen von Erdalkaliuranylcarbonaten vor dem Hintergrund ihres natürlichen Auftretens aufzuklären und die Frage zu beantworten, ob außer den genannten, weitere Erdalkaliuranylcarbonate in der Natur auftreten können und deshalb selbst als Quellterm berücksichtigt werden müssen. Um dies aufzuklären, war die Synthese der Erdalkaliuranylcarbonate mit hoher Phasenreinheit, die Charakterisierung ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Bestimmung der Löslichkeit erforderlich. Die Sorption des Urans an Phyllit und Granit wurde im ternären System M^{2+} - UO_2^{2+} - CO_3^{2-} (H_2O) vergleichend mit der Sorption aus wässrigen Lösungen, die den Komplex $Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)$ enthalten, untersucht.

Zur Darstellung der Erdalkaliuranylcarbonate wurden zwei Varianten entwickelt:

Die Direktmethode: stöchiometrische Umsetzung von Uranylnitrat mit Erdalkalimetallnitrat oder -chlorid und Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat;

Die Kationenaustauschmethode: die Doppelumsetzung der Ammonium-, Natrium- oder Magnesiumuranylcarbonate mit den entsprechenden Erdalkalinitraten oder -chloriden.

Zur Erlangung einer höchstmöglichen Phasenreinheit der Erdalkaliuranylcarbonate müssen die Konzentrationen der Ausgangsstoffe, die Einhaltung des pH-Werts (pH = 8,0), die Reihenfolge der Zugabe der Ausgangsstoffe und die Temperatur beachtet werden.

Das entscheidende Kriterium für die Optimierung der Synthesemethoden war die Reinheit der erhaltenen Substanzen. Zur Beurteilung der Phasenreinheit und zur Bestimmung der chemisch-physikalischen Eigenschaften wurden die synthetisierten Produkte mit folgenden Analysemethoden charakterisiert:

Zur Bestimmung der Stöchiometrie der hergestellten Präparate wurden die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) (Uran), die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) (Erdalkalimetalle) und die Thermoanalyse (TG/DTA) (Wasser- und Carbonatgehalt) eingesetzt. Die bestimmten Werte stimmen innerhalb ihrer Fehler mit den theoretischen Werten überein. Daraus ergab sich die Formel: $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$ für Magnesiumuranylcarbonat, $Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$ für Calciumuranylcarbonat, $Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$ für Strontiumuranylcarbonat und $Ba_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ für Bariumuranylcarbonat.

Die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) wurde als klassische Methode zur Strukturaufklärung kristalliner Festkörper eingesetzt. Die mit der XRD bestimmten Gitterkonstanten des orthorhombischen Kristallgitters des synthetisierten Calciumuranylcarbonats und monoklinischen Kristallgitters des synthetisierten Magnesium- und Strontiumuranylcarbonats sind wie folgt:

$\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: Raumgruppe: $\text{P}2_1/a$, a (nm): $2,659 \pm 0,010$, b (nm): $1,526 \pm 0,005$, c (nm): $0,650 \pm 0,003$, β° : $92,90$; $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Raumgruppe: $\text{Bba}2 - \text{C}_{2v}^{17}$, a (nm): $1,669 \pm 0,025$, b (nm): $1,755 \pm 0,045$, c (nm): $1,371 \pm 0,034$, β° : 0 ; $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: Raumgruppe: $\text{P}2_1/c$, a (nm): $1,132 \pm 0,016$, b (nm): $1,140 \pm 0,014$, c (nm): $2,561 \pm 0,042$, β° : $93,40$. Die detektierten Reflexlagen und Intensitäten ermöglichen eine eindeutige Zuordnung der Daten der Syntheseprodukte zu den in den PDF-Dateien gespeicherten Daten.

In der internationalen Diffraktionsdatenbank (JCPDS) sind keine Daten für $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthalten. Somit ist es erstmalig gelungen, diese teilweise kristalline Substanz herzustellen und zu charakterisieren. Informationen über deren Struktur wurden mittels kantenferner Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums (EXAFS) gewonnen.

Die EXAFS wurde komplementär zur XRD eingesetzt, um durch einen Vergleich der beiden Methoden die EXAFS-Daten validieren zu können. Mit Hilfe der EXAFS-Analyse konnte erstmals die mit der XRD berechnete atomare Umgebung des U(VI) im Kristallgitter der Erdalkaliuranylcarbonate experimentell bestätigt werden. Diese Validierung ermöglicht die Anwendung dieser Methode zur Strukturaufklärung auf atomarer Ebene (Bindungsabstände, Koordinationszahl) von teilweise kristallisiertem Bariumuranylcarbonat und auch zur Charakterisierung der U(VI)-Spezies in den Lösungen bei den Löslichkeitsuntersuchungen. Die mittels EXAFS erhaltenen Strukturparameter des Bariumuranylcarbonats deuten darauf hin, dass es eine ähnliche Nahstrukturordnung wie die anderen Homologen besitzt. ($N_{\text{ax}} = 2$, $R_{\text{U-Oax}} = 1,81 \text{ \AA}$; $N_{\text{aq}} = 6$, $R_{\text{U-Oaq}} = 2,44 \text{ \AA}$; $N_{\text{C}} = 3$, $R_{\text{U-C}} = 2,89 \text{ \AA}$; $N_{\text{Odis}} = 3$, $R_{\text{U-Odis}} = 4,19 \text{ \AA}$; $N_{\text{Ba}} = 2$, $R_{\text{U-Ba}} = 3,90 \text{ \AA}$).

Mit Hilfe der Infrarot(IR)- und der Ramanspektroskopie, konnten in den synthetisierten Erdalkaliuranylcarbonaten die charakteristischen Schwingungen der Uranylgruppe (UO_2^{2+}), der Carbonatgruppe (CO_3^{2-}) sowie des molekularen Wassers nachgewiesen werden. Anhand der Spektren der Ausgangsstoffe und der Endprodukte konnte die Vollständigkeit der Umsetzung bestätigt werden. Es wurden keine Verunreinigungen festgestellt.

Mittels der zeitaufgelösten laser-induzierten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) wurden erstmalig die Emissionsbanden und die Lebensdauer der Erdalkaliuranylcarbonate bestimmt. Die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern liegen im μs Bereich und können mit den Emissionsbanden als „Fingerprint“ zur Identifizierung dieser Verbindungen dienen:

$\tau(\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 17,9 \pm 0,5 \mu\text{s}$; $\tau(\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 145,0 \pm 5,0 \mu\text{s}$;
 $\tau(\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = 77,3 \pm 1,1 \mu\text{s}$ und $\tau(\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 16,3 \pm 0,4 \mu\text{s}$.

Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) bestätigen die Resultate der anderen Analysemethoden und zeigen damit, dass es sich bei den synthetisierten Erdalkaliuranylcarbonaten tatsächlich um reine Magnesium-, Calcium-, Strontium-, und Bariumuranylcarbonate handelt und dass diese Präparate reproduzierbar herzustellen sind. Diese Erdalkaliuranylcarbonate sind die Grundlage für die Löslichkeitsuntersuchungen.

Die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit der Erdalkaliuranylcarbonate wurde unter den Bedingungen des Untersättigungsprinzips in 0,1 mol/l NaClO₄ an Luft bei 25 °C durchgeführt. Alle Systeme erreichten nach maximal 50 Tagen den Gleichgewichtszustand „steady state“.

Aus den gemessenen Konzentrationen des Uran(VI) und des Erdalkalimetalls ergibt sich ein Molverhältnis U(VI) zu Erdalkalimetall 1:2, was der theoretischen Formel M₂[UO₂(CO₃)₃]·xH₂O entspricht. Die Löslichkeit der Erdalkaliuranylcarbonate verringert sich in der Reihe vom Magnesiumuranylcarbonat zum Bariumuranylcarbonat wie folgt:

Mg₂[UO₂(CO₃)₃]·18H₂O (188,92 g/l), Ca₂[UO₂(CO₃)₃]·10H₂O (9,87 g/l), Sr₂[UO₂(CO₃)₃]·8H₂O (5,11 g/l), Ba₂[UO₂(CO₃)₃]·6H₂O (0,11 g/l).

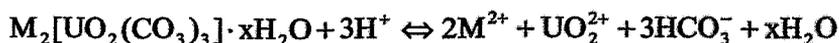
Die Charakterisierung der wässrigen Phasen bei pH 8,0 im „steady state“ mittels EXAFS zeigt, dass die UO₂(CO₃)₃-Gruppe in allen Lösungen sicher nachweisbar ist. Im Falle des Calciumuranylcarbonatsystems wurde das Ca₂UO₂(CO₃)₃-Spezies mit großer Wahrscheinlichkeit detektiert. Dies wurde in der TRLFS-Messung bestätigt (τ (Ca₂[UO₂(CO₃)₃]_(aq)) = 43 ± 12 ns; Emissionsbanden: 464,6 nm, 483,6 nm, 504,0 nm, 525,8 nm und 550,6 nm) und durch die Speziationberechnung mit dem Programm EQ3/6 gezeigt.

Die Analyse der Festphasen während und nach dem „steady state“ mittels XRD ergab, dass während der Löslichkeitsexperimente keine Ausfällung sekundärer kristalliner Phasen erfolgte und dass die Festphasen über den gesamten pH-Bereich 7,0 - 9,0 die löslichkeitsbestimmende Phase darstellen. Daraus folgt, dass sowohl in der Lösung als auch im Bodenkörper bei den untersuchten pH-Werten dasselbe Uranylcarbonatspezies vorhanden ist.

Die Komplexierung des Mg, Sr und Ba mit UO₂(CO₃)₃⁴⁻ wurde erstmals unter Ausnutzung der Fluoreszenzeigenschaften des Urans(VI) mittels TRLFS bei pH 8,0 untersucht und die Komplexbildungskonstanten der dazugehörigen Spezies bestimmt.

Die Auswertung ergab, dass eine Spezies der Form MUO₂(CO₃)₃²⁻ im Gesamtsystem bei pH 8,0 dominiert. Die berechneten Komplexbildungskonstanten betragen log β₁₁₃⁰ = 23,48 ± 0,07 für MgUO₂(CO₃)₃²⁻, β₁₁₃⁰ = 25,89 ± 0,22 für SrUO₂(CO₃)₃²⁻ und β₁₁₃⁰ = 26,00 ± 0,26 für BaUO₂(CO₃)₃²⁻. Die in dieser Arbeit bestimmten Komplexbildungskonstanten sind in der gleichen Größenordnung wie die bereits bekannte Konstante des CaUO₂(CO₃)₃²⁻ (log β₁₁₃⁰ = 25,40 ± 0,25). Das 2:1:3-Komplexspezies (M₂UO₂(CO₃)₃) bildet sich bei der Erhöhung der Konzentration des Erdalkalimetalls (Mg, Sr, Ba) ≥ 1·10⁻² mol/l in einem kleinen Bereich. Dieser Existenzbereich ist sehr schmal, so dass die entstehenden 2:1:3-Komplexspezies sofort abgeschieden werden.

Die Auflösung der Erdalkaliuranylcarbonate M₂[UO₂(CO₃)₃]·xH₂O lässt sich unter den gegebenen Bedingungen im pH-Bereich 7,0 - 9,0 durch folgende Reaktion beschreiben:



Das Löslichkeitsprodukt der Erdalkaliuranylcarbonate berechnet sich nach dieser Reaktionsgleichung:

$$K_L = \frac{[UO_2^{2+}] \cdot [M^{2+}]^2 \cdot [HCO_3^-]^3}{[H^+]^3}$$

Die berechneten Löslichkeitsprodukte der Erdalkaliuranylcarbonate ergaben die folgenden Werte:

$\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: $\log K_L^0 = 4,83 \pm 0,14$; $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: $\log K_L^0 = -1,50 \pm 0,06$; $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $\log K_L^0 = 0,43 \pm 0,10$ und $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\log K_L^0 = -4,84 \pm 0,67$. Es sind in der Literatur bis jetzt keine vergleichbaren Werte bekannt.

Es wurde der Einfluss von Ca^{2+} und CO_3^{2-} auf die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit untersucht. Dabei galt es aufzuklären, ob die Bildung des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ im schwach alkalischen pH-Bereich die U(VI)-Sorption beeinflusst.

Die U(VI)-Sorption am Phyllit bei pH 7,6 wird durch die Anwesenheit von Calcium in Konzentrationen oberhalb $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l stark beeinflusst (U(VI)-Sorption von 98,5 bis 88 % reduziert). Die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit aus einer $1 \cdot 10^{-6}$ molaren U(VI)-Lösung mit 10^3 fachem Überschuss an Calcium und Carbonat zeigt eine deutliche Ausprägung eines Minimums bei pH 9,0. Im Falle des Phyllits sinkt die Sorption auf unter 40 % bei pH 9,0 - 9,5. Im Falle des Granits wird ein breites Sorptionsminimum im pH-Bereich 8,0 - 10,0 mit etwa 35 % Sorption gefunden. Die Speziationberechnung zeigt eindeutig das Auftreten des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ im pH-Bereich 7,5 - 10,5. Dies ist derselbe pH-Bereich, in dem das deutlich verstärkte Minimum der U(VI)-Sorption aus der stark calciumhaltigen Lösung liegt. Das $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ verringert die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit.

In uranhaltigen calcitreichen Wässern dominiert das $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, die Speziation des Urans im pH-Bereich 7,5 - 10,5. Bei entsprechenden Konzentrationsverhältnissen und Überschreiten des Löslichkeitsproduktes ($\log K_L^0 = -1,50 \pm 0,06$) kommt es zur Bildung des Sekundärminerals Liebigit aus diesen Wässern. Die Bildung von Bayleyit erfolgt in ähnlicher Weise aus stark dolomithaltigen Wässern. Unter natürlichen Bedingungen ist die Bildung des Strontium- und Bariumuranylcarbonats nicht wahrscheinlich, da die Bildungsbedingungen (z.B. Konzentrationen an Strontium und Barium) nicht erreicht werden.

1 Einleitung und Zielstellung

Seit dem Mittelalter waren in Sachsen und Thüringen die reichen Silbervorkommen in Gestalt von polymetallischen Mineralisationen der Vererzungen (Bi-Co-Ni-Ag-As-Se-U-Hg-W) Gegenstand bergbaulicher Aktivitäten [1]. Da ein großer Teil der Vererzungen in Paragenese mit den Uranmineralisationen stand, wurden die Uranerze als Abraum auf Halden abgelagert. Die Bedeutung des Urans, das 1789 von Klaproth entdeckt und beschrieben worden war, wurde erst nach der Entdeckung der Kernspaltung durch Lise Meitner, Otto Hahn und Fritz Strassmann im Jahre 1938 offenbar. Von 1853 bis zum Ende des 2. Weltkriegs wurde Uran vorwiegend in der böhmischen Glas- und Porzellanindustrie zur Färbung des Glases bzw. als Bestandteil der Farbglasur genutzt. Seit 1945 stand die Förderung von Uran im Mittelpunkt der bergbaulichen Aktivitäten. Während einer 40-jährigen Periode von 1950 bis 1990 wurden durch die SDAG-Wismut über 220000 t Uran für das sowjetische Kernenergie- und Atomwaffenprogramm gewonnen [1, 2].

Die Grubenanlagen erreichten Tiefen bis 2000 m und sind damit die tiefsten Untertagesaufahrungen in Europa. Hauptbergbauregion war in Sachsen das Gebiet um Aue und Schlema, in Thüringen war der Bergbau in der Region Gera-Ronneburg konzentriert [3, 4]. Die ökologischen Folgeschäden des Uranbergbaus dokumentieren sich in den Halden, den Grubensystemen, den ehemaligen Betriebsstätten und den Absetzbecken der Uranerzaufbereitung. Es besteht somit eine große Notwendigkeit, das Umweltverhalten von Uran in diesen dicht besiedelten Gebieten Sachsens und Thüringens zu untersuchen. Seit der Einstellung der Uranerzeugung 1990 ist die Sanierung der kontaminierten Gebiete Ziel unterschiedlicher Arbeiten.

Uran als natürliches radioaktives Element stellt gemeinsam mit seinen Zerfallsprodukten in Gebieten der Uranerzförderung die radioaktive Hauptkontamination dar [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Für die Freisetzung und den Transport von Uran in die Umwelt sind zwei prinzipielle Mechanismen denkbar, zum einen über den Luftpfad, gebunden an Aerosole und zum anderen der aquatische Transport [12]. Diese Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchungen des aquatischen Transports, der wesentlich ist für die Ausbreitung des Urans.

Uran gehört zu den reduktions/oxidationssensitiven Elementen und kann in Abhängigkeit vom Eh und pH in der Natur in den Oxidationsstufen IV und VI auftreten. Unter den natürlichen Bedingungen ist U(VI) mobil, während U(IV) immobil bleibt. Das Transportverhalten des Urans wird durch seinen chemischen Zustand in der Lösung (Speziation) und seine Anbindung an das Geomedium (Minerale, Gesteine, Sedimente, Böden) bestimmt. Die Art der auftretenden Spezies ist u.a. abhängig von der Oxidationsstufe des Metallions, der Art der Liganden, der Stöchiometrie der Komplexe und dem pH-Wert der Lösung. Unter oxidierenden Bedingungen liegt das Uran in der stabilen Oxidationsstufe +6 vor. Im stark sauren pH-Bereich dominieren in wässriger Lösung das UO_2^{2+} als freies Ion und im schwach sauren pH-Bereich unterschiedliche Hydroxokomplexe [13, 14]. Durch den Eintrag von atmosphärischem CO_2 und Wechselwirkung mit carbonatischem Gestein in den sauerstoffreichen Oberflächenwässern im Neutralbereich ist die Bildung der beständigen, löslichen Uranylcarbonatkomplexe dominant.

Die wichtigsten Spezies sind UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$. In den Gruben- und Sickerwässern der Uranbergbaugebiete, insbesondere der des Westerbirges, die reich an Calcit und Dolomit sind, ist das gesamte Uran durch Carbonat koordiniert. Bei der Untersuchung der Gruben- und Sickerwässern im Gebiet Schlema/Alberoda, die bis zu 0,025 mmol Uran und 20 mmol Calcium, Magnesium und Carbonat enthalten, wurde das komplexe Spezies $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ gefunden [10, 15]. Dieses Spezies kann auch als ein erster Schritt zur Bildung des sekundären Minerals Liebigit ($\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) gesehen werden [16]. Von den möglichen Erdalkaliuranylcarbonaten ist auch Magnesiumuranylcarbonat in Form des Sekundärminerals Bayleyit ($\text{Mg}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) gefunden worden [17]. Es war deshalb zu prüfen, ob auch die Bildung anderer Erdalkaliuranylcarbonate in der Natur möglich ist. Diese Sekundärminerale in der Geosphäre, die mit wässrigen Medien in Wechselwirkung stehen, stellen eine Quelle der Freisetzung von Uran in die Ökosphäre dar. Das Transport- und Ausbreitungsverhalten des Urans in wässrigen Systemen unter umweltrelevanten Bedingungen ist ein Schwerpunkt auf dem Gebiet der Umweltchemie. Darüber hinaus sind Prognosen zur Uranmigration vor und nach einer Sanierungsmaßnahme wichtig für die Abschätzung der ökologischen Konsequenzen für Mensch und Umwelt.

Das Hauptziel dieser Arbeit bestand in der Aufklärung der Bildungsbedingungen von Erdalkaliuranylcarbonaten vor dem Hintergrund ihres natürlichen Auftretens und der Bestimmung der bisher unbekanntenen Löslichkeit. Aufgabe war es deshalb, die Erdalkaliuranylcarbonate in hoher Reinheit darzustellen und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften zu ermitteln. Stöchiometrisch genau definierte Verbindungen sind die Voraussetzung für die Bestimmung der Löslichkeit. Dazu war es notwendig, die Speziation des Urans im Gleichgewicht in der wässrigen und der festen Phase zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten des Magnesiums, Strontiums und Bariums mit Uranylionen und Carbonat in wässriger Lösung beschrieben und die dazugehörigen Komplexbildungskonstanten der jeweiligen Spezies bestimmt. Dazu wurden u.a. die Methoden der Massenspektroskopie, der Laserfluoreszenzspektroskopie, der Röntgenbeugungsanalyse und der Röntgenabsorptionsspektroskopie eingesetzt. Zur Beurteilung des Beitrags des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Spezies zum Transportverhalten des Urans in Oberflächen- und Grundwässern der Region Schlema/Alberoda war es das Ziel, sowohl die Löslichkeit dieser Verbindung als auch die Retardation am phyllitischen und granitischen Geomedium zu bestimmen. Demzufolge wurde die Sorption von $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ an Phyllit und Granit und der Einfluss von Calcium und Carbonat auf die Uran(VI)-Sorption im schwach alkalischen pH-Bereich untersucht.

Die in dieser Arbeit gemessenen chemisch-physikalischen Daten dienen zur Verbesserung der Risikoabschätzungen und zur Unterstützung der Sanierung der urankontaminierten Gebiete. Damit sind verbesserte Vorhersagen für die Uranmigration und die damit verbundenen Gefährdungen der Umwelt möglich.

2 Das System $M^{2+} - UO_2^{2+} - CO_3^{2-} (H_2O)$

In den folgenden Abschnitten wird der Kenntnisstand auf dem Gebiet der Wechselwirkungen von Uran mit Erdalkalimetallionen und Carbonat im wässrigen System dargelegt. Im Weiteren wird auf bereits bestimmte Komplexbildungsgleichgewichte in den Systemen Uran-Wasser, Uran-Carbonat und Erdalkalimetall-Uranylcarbonat-Wasser Bezug genommen.

Unter hydrothermalen Bedingungen, z.B. bei der Verwitterung der Pechblende, ist die Bildung der Sekundärminerale wie Bayleyit und Liebigit (Magnesium- und Calciumuranylcarbonat) denkbar. Diese Substanzen und ihrer Homologen (Strontium- und Bariumuranylcarbonat) eignen sich somit als Startmaterial zur Untersuchung des Erdalkaliuranylcarbonatsystems.

2.1 Speziation: Theoretische Grundlagen

Die Kenntnisse über die Speziation und die Löslichkeit eines Radionuklids ist für die vorher-sage seiner Migration wesentlich.

Speziation ist die Verteilung eines oder mehrerer Elemente auf mögliche Verbindungen (Spezies) in einem chemischen System. Mögliche Spezies sind z.B. einfache Ionen oder neutrale Moleküle, Ionenpaare, Assoziate, Komplexe, Hydrolyseprodukte, reine Minerale, feste Stoffe, Lösungen, Gase und Oberflächenkomplexe (Sorption). Als Systeme kommen wässrige Lösungen in Wechselwirkung mit Festphasen, Gasphasen oder weiteren Flüssigphasen (Organika), Kolloide und Aerosole in Betracht.

Die Speziation entspricht dem chemischen Zustand der Elemente und ermöglicht die Unterscheidung zwischen Komplexen mit unterschiedlichen Liganden in Lösung, zwischen verschiedenen Redoxzuständen [18] und zwischen verschiedenen möglichen Bindungsformen eines Elements z.B. zwischen gelösten und an festen Phasen gebundenen Spezies. Von der Speziation hängt es ab, ob ein Schwermetall als gelöste Komponente leicht transportiert und aufgenommen werden kann, als feste mineralische Phase ausfällt oder an Oberflächen adsorbiert wird. Die Speziesverteilung wird in natürlichen Systemen durch vielfältige Parameter wie Temperatur, Druck, Konzentrationen der Elemente, Ionenstärke (Aktivitätskoeffizienten), pH-Wert, Redoxpotentiale, vorhandene feste Phasen sowie Art, Größe und Struktur vorhandener Oberflächen, Kolloide und Mikroorganismen bestimmt.

Die mathematische Beschreibung der Speziesverteilung erfolgt durch Aufstellen der Massenbilanz für jedes Element. Jedes chemische Element in einem definierten System wird durch eine bestimmte Komponente, entsprechend dem Basis-Spezies/Master-Spezies-Modell, repräsentiert. Die folgende Gleichung (2.1) bildet dabei die Grundlage [19, 20].

$$T_i = F_i + \sum_{j=1}^R \left[\frac{x_{ji} \beta_j}{f_j} \prod_{b=1}^N (F_b f_b)^{x_{jb}} \right] \quad (2.1)$$

F = (freie) Konzentration einer Komponente (Basis-Spezies)

T = Gesamtkonzentration des entsprechenden Elements für eine Komponente
(z.B. aus analytisch bestimmter Totalkonzentration)

f = Aktivitätskoeffizient einer Verbindung oder Komponente

R = Anzahl der Verbindungen (= unabhängige chemische Gleichgewichte/Reaktionen)

N = Anzahl der Komponenten (= Anzahl chemischer Elemente)

x = Stöchiometrikoeffizienten

β = Gleichgewichtskonstante (z.B. Bruttostabilitätskonstante einer Verbindung)

Es ergibt sich somit ein nichtlineares Gleichungssystem vom Rang N. Unbekannt sind alle Werte für F_i . Zur Lösung dieses Gleichungssystems sind N einschränkende Bedingungen notwendig. Dies sind die Konzentrationen aller Elemente (Basis-Spezies). Dabei sind folgende Ausnahmen zu beachten: Als zusätzliche Einschränkung in ionischen Systemen tritt die Ladungsbilanz auf. Dadurch ist eine Aktivität (meist H^+ /pH) nicht mehr frei wählbar. Sauerstoff tritt nicht als Basis-Spezies auf, da es durch die interne Normierung in der Konzentration des Lösungsmittels H_2O fixiert ist. Anstelle von Totalkonzentrationen können auch die freien Konzentrationen vorgegeben werden. Das Gleichungssystem wird iterativ gelöst. Es werden die freien Aktivitäten F_i variiert. Als Ergebnis erhält man die Speziesverteilung aller Elemente, die Aktivität und Aktivitätskoeffizienten aller Spezies, Redoxzustände und die Sättigungsindizes der Minerale. Die Numerik beruht meist auf einem zweistufigen Verfahren. Im ersten Schritt werden die Startwerte abgeschätzt und eine grobe Näherung durchgeführt. Danach folgt ein hybrides Newton-Raphson-Verfahren mit Relaxation. In jedem Iterationsschritt werden die Aktivitätskonstanten konstant gehalten und nach Bestimmung aller Konzentrationen neu berechnet. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt anhand der Davies-Gleichung [21, 22].

Wie schon erwähnt, erfolgte die Berechnung der Speziesverteilung auf der Basis der jeweiligen Elementkonzentrationen im System und der ablaufenden Komplexreaktionen mit den entsprechenden Komplexbildungskonstanten mittels Rechenprogrammen wie z.B. RAMESES [19], EQ3/6 [20], HYDRAQL [23] und FITEQL [24].

In vielen Publikationen bildet die Ermittlung der Speziesverteilung die Grundlage der Untersuchungen, so z.B. für Prognosen zu Folgen der Flutung der Grube Königstein. Es konnte der Einfluss des sinkenden pH-Wertes und des sinkenden $O_2(g)$ -Gehaltes auf die Speziation von Radium und Uran geklärt werden [8]. Ein weiteres Beispiel ist die Bestimmung der Speziation der Schwermetalle (U, As, Cd, Pb, u.a.) in Haldensickerwässern [5].

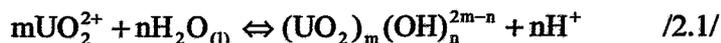
2.2 Die Komplexierung im wässrigen System

Nach Grenthe et al. liegt Uran im neutralen pH-Bereich als Mischung verschiedener Uranylhydroxylkomplexe vor [25]. Das Uranylion UO_2^{2+} , als stabile Verbindung der Oxidationsstufe +6, geht wie die meisten Actinide, starke Komplexe mit OH^- und CO_3^{2-} ein [26, 27, 28]. Der chemische Zustand des Urans kann von einer Vielzahl von Reaktionen, wie Auflösung, Hydrolyse, Komplexierung, Redoxreaktionen, Fällung, Sorption beeinflusst werden. Wegen der Bedeutung des Urans innerhalb des gesamten Kernbrennstoffzyklus ist sein sechswertiger Zustand während der letzten Jahre intensiv, vor allem in Bezug auf die Hydrolyse und die Carbonatkomplexbildung, untersucht worden. Die chemischen Reaktionen des U(VI) mit Wasser sind bedeutend für das Ausbreitungsverhalten dieses Schwermetalls in der Umwelt. Die Daten der Hydrolyse und Carbonatkomplexbildung finden Eingang in die Modellierung des Transportverhaltens dieses Radionuklids in natürlichen aquatischen Systemen. In letzter Zeit kamen verstärkt moderne spektroskopische Methoden, wie die zeitaufgelöste laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) [29], zur experimentellen Bestimmung der Uran-

spezies und der Komplexbildungskonstanten zum Einsatz. Der Vorteil dieser direkten Methode ist, dass sie sehr empfindlich auf Veränderungen der Koordinationsphäre des Urans reagiert und relativ geringe Urankonzentrationen bestimmt werden können. Somit ist z.B. die direkte Bestimmung der Uranspeziation in natürlichen Grund- und Oberflächenwässern möglich [30, 31, 32, 33]. So ermittelte Brachmann [29] mittels TRLFS für den 1:1 Hydrolysekomplex eine Komplexbildungskonstante von $\log\beta_{1:1} = -5,25$ und bestätigte den in der NEA-Datenbank [25] angegebenen Wert. In dieser Datenbank sind die bisher bekannten Komplexbildungskonstanten des Urans mit verschiedenen Liganden zusammengefasst und kritisch überprüft worden. Für die möglichen wässrigen Erdalkaliuranylcarbonatkomplexe (z.B. $\text{MUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$) sind keine thermodynamischen Daten (z.B. Stabilitätskonstanten) bekannt. Aus grundlagenwissenschaftlicher Sicht ist es aber wichtig, diese Lücke zu schließen und die ermittelten unterschiedlichen Stabilitätskonstanten in die entsprechenden Datenbanken einzuarbeiten, was Ziel dieser Arbeit war.

2.2.1 Das binäre System U(VI)-H₂O

Die Bildung der wässrigen Uranylhydroxokomplexe lässt sich mit einer grundlegenden Reaktionsgleichung beschreiben [25]:



Da die Ionenstärke der meisten natürlichen Wässer ca. 0,1 mol/l beträgt, wird die Berechnung der Bruttostabilitätskonstanten der Uranylhydroxo- und Uranylcarbonatospezies bei der Ionenstärke $I = 0,1$ mol/l für die Speziationsberechnung erforderlich.

Die folgenden Komplexbildungskonstanten von U(VI)-Hydroxid-Spezies wurden unter Verwendung der Davies-Gleichung [21] für die Ionenstärke $I = 0,1$ mol/l nach [34] unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten γ berechnet.

$$\beta(I) = \beta^0 \cdot \prod_{\gamma^{vi}} \quad (2.2)$$

$\prod_{\gamma^{vi}}$: Produkt der Aktivitätskoeffizienten unter Berücksichtigung der Stöchiometrikoeffizienten (v) der an der Reaktion /2.1/ beteiligten Spezies

Die Komplexbildungskonstante bei unendlicher Verdünnung (β^0) berechnet sich dann:

$$\beta^0 = \frac{\beta(I)}{\prod_{\gamma^{vi}}} \quad (2.3)$$

Durch Logarithmieren von Gleichung (2.3) erhält man:

$$\log\beta^0 = \log\beta(I) + m \log\gamma_{\text{UO}_2^{2+}} - \log\gamma_{(\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{2m-n}} - n \log\gamma_{\text{H}^+} \quad (2.4)$$

Die Aktivitätskoeffizienten $\log\gamma$ der beteiligten Ionen berechnen sich nach der Davies-Gleichung [21]:

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \cdot A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - B \cdot I \right) \quad (2.5)$$

Z_i^2 : Quadrat der Ladung des Ions; A: Konstante 0,509 (Debye-Hückel-Gesetz für sehr verdünnte Lösungen bei 25 °C); B: Konstante 0,3; I: Ionenstärke

Für $I = 0,1$ mol/l ergibt sich:

$$\log \gamma_i = -0,509 \cdot z_i^2 \cdot 0,210 \quad (2.6)$$

Durch Einsetzen der berechneten Aktivitätskoeffizienten in Gleichung (2.4) ist die Komplexbildungskonstante der Reaktion /2.1/ für die Ionenstärke $I = 0,1$ mol/l berechenbar.

In der Tabelle 2.1 sind die bisher bekannten Stabilitätskonstanten der U(VI)-Hydroxid-Spezies mit den in dieser Arbeit berechneten Stabilitätskonstanten unter Verwendung der Davies-Gleichung [21] bei $I = 0,1$ mol/l zusammengefasst dargestellt.

Tab. 2.1: Bruttostabilitätskonstanten des U(VI)-Hydroxid-Systems bei 25 °C, $I = 0$ mol/l [25] und $I = 0,1$ mol/l unter Bezug auf die Reaktionsgleichung /2.1/ nach der Davies-Gleichung

n:m	Reaktion	$\log \beta (I = 0)$	$\log \beta (I = 0,1)$
1:1	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{UO}_2\text{OH}^+$	$-(5,20 \pm 0,30)$	-5,41
1:2	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	$-(\leq 10,30)$	$\leq -10,51$
1:3	$3\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	$-(19,20 \pm 0,40)$	-19,20
1:4	$4\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	$-(33,00 \pm 2,00)$	-32,57
2:1	$\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$	$-(2,70 \pm 1,00)$	-2,49
2:2	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	$-(5,62 \pm 0,04)$	-5,83
3:4	$4\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 3\text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2+}$	$-(11,90 \pm 0,30)$	-12,33
3:5	$5\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 3\text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons 5\text{H}^+ + (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	$-(15,55 \pm 0,12)$	-16,19
3:7	$7\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 3\text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons 7\text{H}^+ + (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	$-(31,00 \pm 2,00)$	-31,43
4:7	$7\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4\text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons 7\text{H}^+ + (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	$-(21,90 \pm 1,00)$	-22,76

In der Abbildung 2.1 ist ein Speziationsdiagramm der Uranhydrolyse unter Ausschluss von CO_2 bei einer Urankonzentration von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l ($I = 0,1$ mol/l) im pH-Bereich 2,0 - 12,0 dargestellt. Die Verteilung der Uranspezies wurde mit dem Programm EQ3/6 [20] unter Verwendung der in Tabelle 2.1 zusammengefassten Komplexbildungskonstanten berechnet.

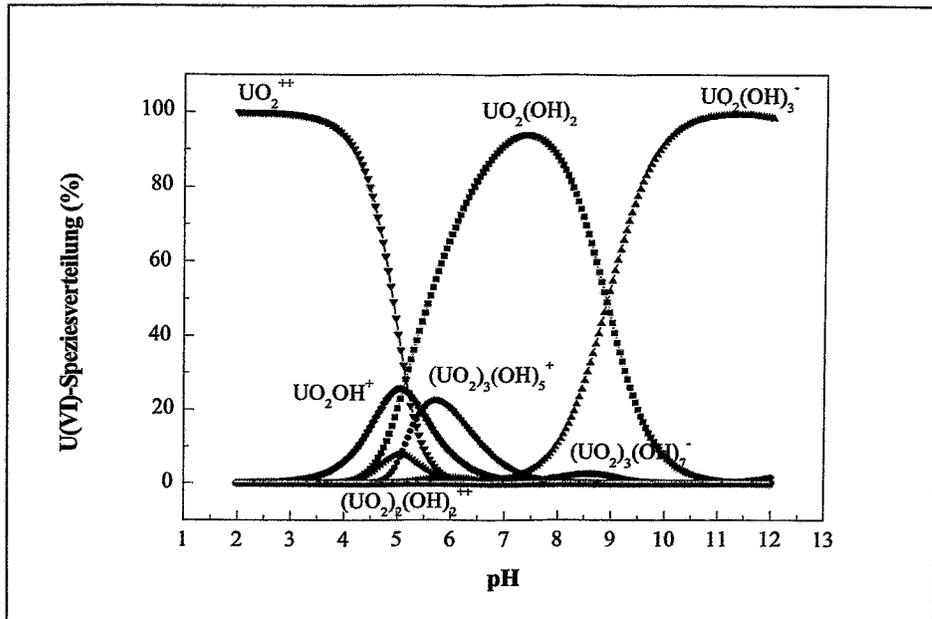


Abb. 2.1: Speziationsdiagramm der Uranhydrolyse im pH-Bereich 2,0 - 12,0 bei einer Urankonzentration von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l unter CO_2 -Ausschluß (EQ3/6 [20])

Das Diagramm zeigt:

- dass die Hydrolyse bei etwa pH 4,5 mit dem Steilabfall der Konzentration des freien Uranylions beginnt;
- dass im pH-Bereich von 4,0 bis 6,0 als untergeordnete Spezies UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ und $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ auftreten;
- dass im pH-Bereich von 4,5 bis 8,5 das Spezies $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ vorherrscht;
- dass oberhalb pH 9,0 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ vorliegt;
- dass bei pH 8,5 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ erscheint und oberhalb pH 12,0 $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ entsteht.

Die Speziationsverteilung ist abhängig von der Urankonzentration. Mit zunehmender Urankonzentration dominieren im pH-Bereich 4,0 - 8,0 die polymeren Uranylhydroxide ($(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ und $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^-$) im Vergleich zum monomeren $\text{UO}_2(\text{OH})_2$.

2.2.2 Das binäre System U(VI)- CO_2 (H_2O)

Bei offenen wässrigen Systemen, die in Kontakt mit der Atmosphäre stehen, dringt CO_2 in die Lösung ein. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmendem pH-Wert. Dabei werden die Anionen HCO_3^- und CO_3^{2-} gebildet (Tab. 2.3). Dies sind ubiquitäre Anionen, die in hohen Konzentrationen im Sicker- und Grubenwasser der Uranbergbauhalden gefunden werden.

Tab. 2.2: Zusammenstellung der Gleichgewichtsreaktionen im Systems H₂O-CO₂ bei 25 °C, nach [25]

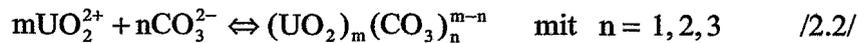
Reaktion	log K ⁰
CO _{2(g)} ⇌ CO _{2(aq)}	- (1,47 ± 0,02)
CO _{2(aq)} + H ₂ O ⇌ H ⁺ + HCO ₃ ⁻	- (6,35 ± 0,08)
HCO ₃ ⁻ ⇌ H ⁺ + CO ₃ ²⁻	- (10,33 ± 0,02)

Aus den in der Tabelle 2.2 dargestellten Gleichgewichtskonstanten ergibt sich folgende Abhängigkeit der gelösten Carbonatkonzentration vom pH-Wert (durchschnittlicher Partialdruck des CO₂ in Luft: 10^{-3,5} atm):

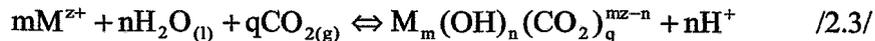
$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = 2 \text{ pH} - 21,6 \quad (2.7)$$

Im pH-Bereich 7,0 - 9,0 ergibt sich mit der Gleichung (2.7) eine gelöste Carbonatkonzentration von 2,5·10⁻⁸ mol/l bis 2,5·10⁻⁴ mol/l. Diese ist nicht mehr zu vernachlässigen, da eine große Komplexbildungstendenz der Uranylionen mit Carbonationen besteht (Abb. 2.2) [26, 30].

Carbonatkomplexe werden nach der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung gebildet:



Mit steigendem pH-Wert können gemischte Carbonatohydroxokomplexe gebildet werden [24]:



Die dazu angegebenen Gleichgewichtskonstanten beinhalten die Carbonatkomplexbildung bei gleichzeitiger Hydrolyse, wobei das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers berücksichtigt ist. In der Tabelle 2.3 sind die bisher bekannten Stabilitätskonstanten der U(VI)-Carbonatospezies [25] mit den in dieser Arbeit berechneten Stabilitätskonstanten unter der Verwendung der Davies-Gleichung [21] bei I = 0,1 mol/l zusammengefasst dargestellt.

Tab. 2.3: Bruttostabilitätskonstanten des U(VI)-CO₂ (H₂O) Systems bei 25 °C, I = 0 mol/l [24], und I = 0,1 mol/l unter Annahme der Reaktionsgleichungen /2.2, 2.3/ nach der Davies-Gleichung

Reaktion	logβ (I = 0)	logβ (I = 0,1)
UO ₂ ²⁺ + CO ₃ ²⁻ ⇌ UO ₂ CO _{3(aq)}	(9,68 ± 0,04)	-7,22
UO ₂ ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻ ⇌ UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	(16,94 ± 0,12)	-16,00
UO ₂ ²⁺ + 3CO ₃ ²⁻ ⇌ UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	(21,60 ± 0,05)	-26,52
3UO ₂ ²⁺ + 6CO ₃ ²⁻ ⇌ (UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁶⁻	(54,00 ± 1,00)	-42,25
2UO ₂ ²⁺ + CO _{2(g)} + 4H ₂ O _(l) ⇌ (UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻ + 5H ⁺	- (19,01 ± 0,50)	-17,75
3UO ₂ ²⁺ + CO _{2(g)} + 6H ₂ O _(l) ⇌ (UO ₂) ₃ CO ₃ (OH) ₅ ⁻ + 7H ⁺	- (17,50 ± 0,50)	-16,46
11UO ₂ ²⁺ + 6CO _{2(g)} + 18H ₂ O _(l) ⇌ (UO ₂) ₁₁ (CO ₃) ₆ (OH) ₁₂ ²⁻ + 24H ⁺	- (72,50 ± 2,00)	-72,74

Die Uranylspeziation bei Anwesenheit von Carbonat ist in der Abbildung 2.2 dargestellt. Dabei ergibt sich die Carbonatkonzentration in der Lösung aus dem durchschnittlichen CO_2 -Gehalt in der Luft ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm).

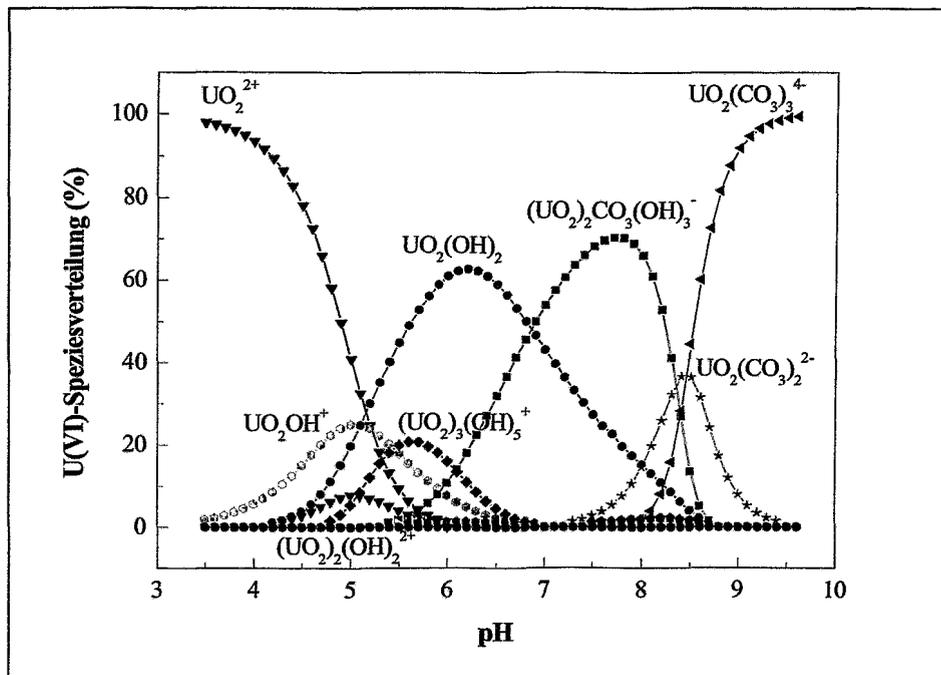


Abb. 2.2: Uran(VI)-Speziesverteilung im pH-Bereich 4,0 bis 10,0 bei einer Uranylkonzentration von $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l und einem CO_2 -Partialdruck von $10^{-3,5}$ atm (EQ3/6 [20])

Das Diagramm zeigt:

- dass im pH-Bereich von 4,5 bis 5,5 die Konzentration des freien Uranyliions absinkt;
- dass im pH-Bereich von 5,0 bis 7,5 das Hydrolyseprodukt $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ auftritt, welches oberhalb pH 6,0 in den Komplex $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ übergeht;
- dass oberhalb des pH 9,0 der Komplex $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ dominiert;
- dass die Spezies UO_2OH^+ und $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ im pH-Bereich 4,5 bis 6,0 und $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ bei pH = 8,0 als untergeordnete Spezies auftreten.

2.2.3 Das ternäre System M^{2+} -U(VI)- CO_2 (H_2O)

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten die chemischen Reaktionen im System UO_2^{2+} - H_2O - CO_3^{2-} näher erläutert wurden, sollen nun die Erdalkalitionen (wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) in die Betrachtung einbezogen werden.

In Wässern gefluteter Stollen und in Halden des sächsischen Uranbergbaus wurde ein Uranspezies gefunden, welches Uran, Calcium und Carbonat enthält [10, 11]. Dieses ist die erste bekannte Carbonatverbindung des Urans, die in Lösung Fluoreszenzeigenschaften zeigt. Die Existenz des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Komplexes beeinflusst beträchtlich die Speziation des Urans im

pH-Bereich von 7,5 bis 10,0. Dieser Komplex kann als ein erster Schritt zur Bildung des sekundären Minerals Liebigit, $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ betrachtet werden.

Die Komplexbildungskonstante des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ wurde durch verschiedene Methoden z.B. durch TRLFS [15, 35] und durch LIPAS [36] bestimmt. Bernhard et al. [15] ermittelten die Komplexbildungskonstante des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ durch Verwendung der TRLFS nach zwei Vorgehensweisen:

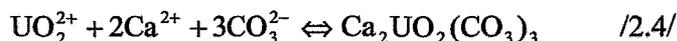
1. durch Titration des nicht fluoreszierenden Uranyltricarbonatkomplexes mit Calciumionen und quantitative Bestimmung des erzeugten fluoreszierenden Calciumkomplexes;
2. durch konkurrierende Komplexbildung des Calciums mit Na_2EDTA bei Variation der Calciumkonzentration im Komplex.

Trägt man \log Fluoreszenzintensität gegen $\log \text{Ca}^{2+}$ auf, zeigt die Steigungsanalyse, dass zwei Calciumionen benötigt werden, um den Komplex $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ zu bilden.

Die durch zwei unabhängige Vorgehensweisen bestimmte Komplexbildungskonstante hat die Werte: 1) $\log\beta_{123}^0 = 30,45 \pm 0,35$ und 2) $\log\beta_{123}^0 = 30,77 \pm 0,25$.

Die Laserfluoreszenzuntersuchungen zum System $\text{Ca}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$ haben für die Bildung des Komplexes $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ eine mittlere Stabilität bei unendlicher Verdünnung von $\log\beta_{123}^0 = 30,55 \pm 0,25$ ergeben [15]. Dieser Komplex ist die Grundlage für die Berechnung der Speziation mit dem Rechenprogramm EQ3/6.

Die folgende Komplexbildungskonstante des Calciumuranylcarbonatspezies wurde unter der Verwendung der Davies-Gleichung und unter der Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten γ für die Ionenstärke $I = 0,1 \text{ mol/l}$ und die Reaktion /2.4/ berechnet.



Die berechnete Stabilitätskonstante des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ für die Ionenstärke $0,1 \text{ mol/l}$ beträgt $\log\beta_{123} = 28,23$. Durch Einsatz der Stabilitätskonstante für $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ wurde die Uran(VI)-Speziesverteilung im System $\text{Ca}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$ ermittelt (Abb. 2.3).

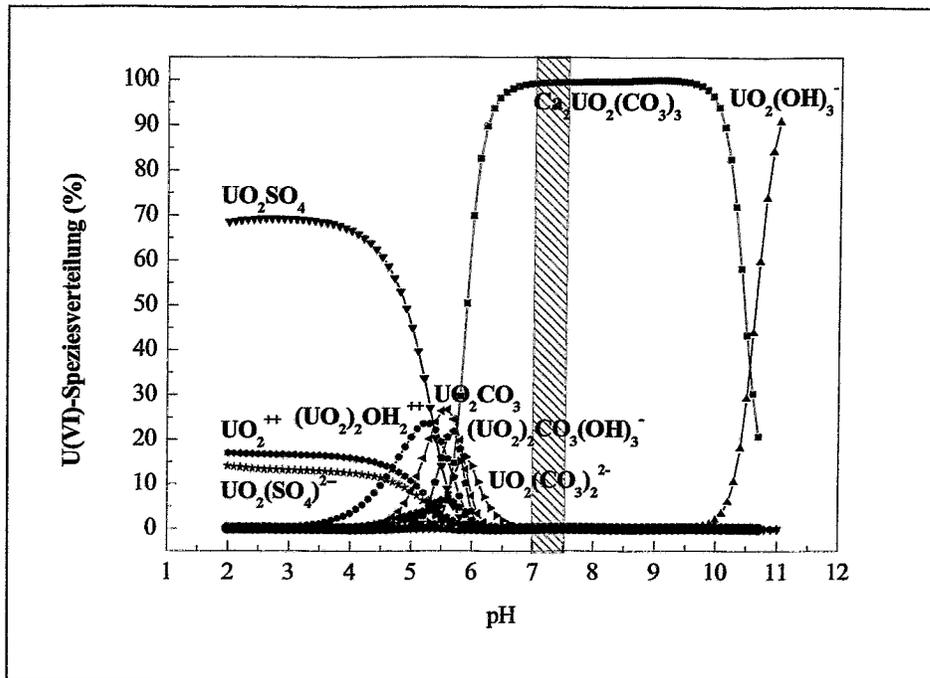


Abb. 2.3: Uran(VI)-Speziesverteilung im System Ca^{2+} - UO_2^{2+} - CO_3^{2-} im pH-Bereich 3,0 - 11,0 unter Zugrundlegung der Analyse von Sickerwasser der Halde Nr. 66 im Uranbergbaugebiet Schlema/Sachsen [10] ($[\text{UO}_2^{2+}] = 0,02 \text{ mmol/l}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 6,9 \text{ mmol/l}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 18,9 \text{ mmol/l}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 20,7 \text{ mmol/l}$, pH-Bereich 7,0 - 7,5, EQ3/6 [21])

Die Speziesverteilung zeigt:

- dass das $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ im pH-Bereich 6,5 - 10,5 auftritt, wobei es im pH-Bereich 7,5 - 10,0 mit > 95 % dominiert;
- dass im pH-Bereich 4,0 - 6,5 außerdem die Spezies, UO_2SO_4 , UO_2^{2+} , UO_2OH^+ und $\text{UO}_2(\text{SO}_4)^{2-}$, UO_2CO_3 , $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})^-$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ und $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ aufeinanderfolgend anzutreffen sind.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass die Präparation des Calciumuranylcarbonats im pH-Bereich 7,5 - 10,0 durchgeführt werden muss. Analog sollte es möglich sein, auch Magnesium-, Strontium-, und Bariumuranylcarbonate in diesem pH-Bereich zu synthetisieren.

Nach IUPAC werden die Erdalkaliuranylcarbonatokomplexe der Form $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ als Dierdalkalimetalltricarbonatdioxouran bezeichnet, z.B. für $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$: Dicalciumtricarbonatdioxouran. Diese Komplexe und die dazu gehörenden Festphasen werden in der vorliegenden Arbeit vereinfacht als Erdalkaliuranylcarbonate benannt, wie z.B. $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$: Calciumuranylcarbonatspezies und $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Calciumuranylcarbonat.

2.3 Festphasen als Quellen und Senken der Ausbreitung des Urans in der Umwelt

Festphasen in der Geosphäre, die mit wässrigen Medien in Wechselwirkung stehen, stellen eine Quelle der Migration von Uran in die Ökosphäre dar. Uran kommt in der Natur meist in Form von U(IV)-Oxiden vor, als Uranpecherz (Uranpechblende UO_2 und U_3O_8). Uranpechblende kristallisiert als Uraninit (UO_2). Natürliches Wasser enthält Sauerstoff und aktiviert intensiv die Oxidation des Urans. Unter solchen Hydratation-Oxidation-Verwitterungsbedingungen wird Uran von U^{4+} zu U^{6+} wie z.B. in Uraninit und Coffinit oxidiert [37].

In der Natur bildet Uran zwei wesentliche Gruppen von Mineralen:

1. Primärminerale welche U^{4+} enthalten;
2. Sekundärminerale welche U^{6+} enthalten.

Uran(VI) tritt in der Regel als beständiges Uranylion UO_2^{2+} auf. Die meisten natürlich vorkommenden Uranminerale sind Sekundärminerale. In der Reihe der Uransekundärminerale wird eine Abnahme der Löslichkeit in der Reihenfolge: Carbonat > Sulfat > Phosphat = Arsenat > Silicat > Vanadat [38] beobachtet.

Die Bildung der Uranylminerale wird nach Chernikov [39] hauptsächlich durch folgende Prozesse bestimmt:

- Oxidation der Uranminerale, die vorwiegend Uran(IV) enthalten, begleitet von Hydratationsprozessen, die die verschiedenen Anionen liefern;
- Ausfällung aus Lösungen als Phosphate, Carbonate, Silicate, Sulfate, Arsenate, Vanadate oder als ihre Erdalkalimineralen. Die Ausfällung der Uranminerale wird sowohl durch physikalische (Temperatur, Druck) als auch durch chemische Faktoren (pH, Eh, chemische Zusammensetzung der Lösungen) beeinflusst [40];
- Sorption und Desorption der Uranylionen oder der Uranylkomplexe an und von Lehmmineralen, Limoniten, organischen Materialien;
- Verdampfung von Uranylionen enthaltenden Wässern und folgende Aufkonzentrierung des Urans und der anwesenden Anionen;
- Neutralisation von Uranlösungen, die Sulfat-, Hydrogensulfat-, Chlorid- oder Hydrogencarbonatsulfationen enthalten. Dies zerstört die Uranylionenkomplexe und führt zur Kristallisation der Uranylminerale.

Die Bildung der beständigen, löslichen Uranylkomplexionen, wie $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ermöglicht die Ausbreitung des Urans im Oberflächen- und Grundwasser sowie das Entstehen von Uransekundärmineralen fern von der ursprünglichen Uranlagerstätte.

Die Komplexität des Systems, in dem Uranylionen neben diversen anderen Metallkationen und Anionen bei sehr unterschiedlichen pH-Werten enthalten sind, führt zu mehr als 200 sekundären Uranmineralen. Dazu zählen Oxide, Hydroxide, Halogenide, Carbonate, Sulfate, Chromate, Molybdate, Wolframate, Phosphate, Arsenate, Vanadate, und Silikate. Allein die Anzahl der Uranylcarbonate (bislang 22) ist beeindruckend [16, 35, 39, 40].

Zweckmäßigerweise teilt man diese Gruppe von Mineralen nach ihrem Uran/Carbonat Verhältnis ein [41]. In Tabelle 2.4 sind die Uranylcarbonatverbindungen mit den zugehörigen chemischen Formeln zusammengefasst [37, 41, 42, 43].

Tab. 2.4: Zusammenstellung der verschiedenen Minerale im System $M^{2+}-UO_2^{2+}-CO_3^{2-} (H_2O)$

Art des Komplexes	$UO_2^{2+} : CO_3^{2-}$	Beispiele
$[UO_2CO_3]$	1:1	$M[UO_2CO_3OH(H_2O)_3]$; $M: Ti^+; Ag^+; NH_4^+; 1/2Ba^{2+}$ UO_2CO_3 $[UO_2CO_3] \cdot xH_2O$ $M[UO_2CO_3(C_2O_4)(H_2O)_2] \cdot xH_2O$, $M: K^+; Na^+(H_2O); NH_4^+; 1/2Ba^{2+}(2H_2O)$
$[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$	1:2	$Ca[UO_2(CO_3)_2] \cdot 5H_2O$ $Ca[UO_2(CO_3)_2(H_2O)] \cdot 3H_2O$ $M_2[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2] \cdot xH_2O$; $M: Na^+(?H_2O); NH_4^+; Li^+(?H_2O)$; $1/2Ba^{2+}(2H_2O); Cs^+(?H_2O); Rb^+(H_2O)$ $K_3[UO_2(CO_3)_2(OH)H_2O]$
$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$	1:3	$M_4[UO_2(CO_3)_3] \cdot xH_2O$, $M: Na^+; K^+; NH_4^+; 1/2Ba^{2+}(6H_2O)$; $1/2Mg^{2+}(18H_2O); 1/4Na_2^+Ca^{2+}(6H_2O)$; $1/4Ca^{2+}Mg^{2+}(12H_2O); Ag^+; 1/3La^{3+}; Ti^+$; $1/2Sr^{2+}(8H_2O); 1/2Ca^{2+}(10H_2O); Li^{3+}; Cs^+; Rb^+$ $[Co(NH_3)_6]_2[UO_2(CO_3)_3](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $Ca_3Na[UO_2(CO_3)_3]SO_4F \cdot 10H_2O$ $Ca_3Mg_3[UO_2(CO_3)_3(OH)_2]_2 \cdot 18H_2O$ $K_3Na[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$ $CaZn_{12}[UO_2(CO_3)_3(OH)_{22}] \cdot 4H_2O$ $Pb_2[UO_2(CO_3)_3]$
$[UO_2(CO_3)_4]^{6-}$	1:4	$Ca_2Cu[UO_2(CO_3)_4] \cdot 6H_2O$ $Ca(Nd, Sm, Y)_2[(UO_2)(CO_3)_4(OH)_2] \cdot 6H_2O$
$[UO_2(CO_3)_5]^{8-}$	1:5	$Cu^{2+}(Ce, Nd, La)_2[(UO_2)(CO_3)_5(OH)_2] \cdot 3H_2O$
$[(UO_2)_2CO_3]^{2+}$	2:1	$[(UO_2)_2CO_3(OH)_3(H_2O)_n]^-$
$[(UO_2)_2(CO_3)_3]^{2-}$	2:3	$M_3[(UO_2)_2(CO_3)_3OH(H_2O)_5] \cdot xH_2O$, $M: Ti^+; Ag^+; NH_4^+; 1/2Ba^{2+}(4H_2O)$ $(NH_4)_4[(UO_2)_2(CO_3)_3C_2O_4(H_2O)_4]$
$[(UO_2)_2(CO_3)_4]^{4-}$	2:4	$Ca_2Cu[(UO_2)_2(CO_3)_4] \cdot 6H_2O$,
$[(UO_2)_2(CO_3)_5]^{6-}$	2:5	$M_6[(UO_2)_2(CO_3)_5(H_2O)_2] \cdot xH_2O$; $M: Na^+; Li^+; NH_4^+(H_2O); 1/2Ba^{2+}(8H_2O)$
$[(UO_2)_2(CO_3)_6]^{8-}$	2:6	$Ca_3Mg_3[(UO_2)_2(CO_3)_6(OH)_4] \cdot 18H_2O$, $Ca_4Mg[(UO_2)_2(CO_3)_6F_2] \cdot 17H_2O$

Fortsetzung der Tab. 2.4: Zusammenstellung der verschiedenen Minerale im System $M^{2+} - UO_2^{2+} - CO_3^{2-} (H_2O)$

Art des Komplexes	$UO_2^{2+} : CO_3^{2-}$	Beispiele
$[(UO_2)_3 CO_3]^{4+}$	3:1	$Ca[(UO_2)_3 CO_3 (OH)_6] \cdot 3H_2O$
$[(UO_2)_3 (CO_3)_2]^{2+}$	3:2	$Ca_2[(UO_2)_3 (CO_3)_2 O_2 (OH)_2] \cdot 4H_2O$
$[(UO_2)_3 (CO_3)_4]^{2-}$	3:4	$Ca[(UO_2)_3 (CO_3)_4] \cdot 3H_2O$
$[(UO_2)_4 (CO_3)_3]^{2+}$	4:3	$(Y, Nd, Gd)_2[(UO_2)_4 (CO_3)_3 O_4] \cdot 14,5H_2O$
$[(UO_2)_4 (CO_3)_4]$	4:4	$(Y, Dy)_2[(UO_2)_4 (CO_3)_4 (OH)_6] \cdot 11H_2O$
$[(UO_2)_6 (CO_3)_2]^{8+}$	6:2	$Ca_3 U^{4+} [(UO_2)_6 (CO_3)_2 (OH)_{18}] \cdot 3 - 5H_2O$
$[(UO_2)_6 (CO_3)_5]^{2+}$	6:5	$Ca[(UO_2)_6 (CO_3)_5 (OH)_4] \cdot 6H_2O$

Viele der Verbindungen der 2:1 Gruppe wurden wegen ihrer hohen Löslichkeit bisher noch nicht isoliert. Zu der 1:1 Gruppe gehören u.a. die Minerale Rutherfordin (UO_2CO_3), Blatonit ($UO_2CO_3 \cdot H_2O$) und Joliotit ($UO_2CO_3 \cdot 2H_2O$). Die Minerale der 1:3 Gruppe sind die bekannten Erdalkaliuranylcarbonate der sogenannten Grimselit-Liebigitserie wie Grimselit, Bayleyit, Swartzit, Andersonit, Fontanit, Metazellerit, Zellerit und Liebigit (siehe Tab. 3.1). Dieser 1:3 Gruppe gilt das besondere Augenmerk der vorliegenden Arbeit.

Bei den Technologien zur Uranaufbereitung spielen die Uranylcarbonate eine wichtige Rolle. Demzufolge zeigen Wissenschaftler großes Interesse an dieser Substanzklasse. Carbonat beeinflusst die Uranspeziation und damit das Löslichkeitsverhalten, so dass Uran durch Auflösen oder Ausfällen der Carbonatverbindungen gereinigt werden kann.

Die Stärke der Liganden sinkt in der folgenden Reihe: $CO_3^{2-} > OO^{2-} > OH^- > F^- > CH_3COO^- > C_2O_4^{4-}$. Damit ist die Verdrängung von Hydroxyl- und Peroxygruppen durch CO_3^{2-} erklärbar [44]. Die große Stabilität der Uranylcarbonate wird durch die große Stabilitätskonstante ($\log \beta_{13}^0 = 21,60$) des Tricarbonatouranyliions bestätigt [25].

Die Reaktion der festen Verbindungen mit wässrigen und/oder gasförmigen Phasen definiert den Ausgangspunkt für Transportprozesse. Der Migrationprozess über den Wasserpfad wird durch die bereits genannten chemischen und physikochemischen Phänomene bestimmt. Bei der Simulation der Mobilisierung der unter definierten Bedingungen gelagerten Radionuklide und durch Wasserzutritt wurden als Umwandlungsprodukte des Urans u.a. Erdalkaliuranylcarbonatphasen, wie z.B. Bayleyit und Alkaliuranylsilikatphasen, wie z.B. Soddyit [45, 46] nachgewiesen. Es wurde festgestellt, dass die Mobilisierung des Urans aus dem Haldenmaterial über die hexavalente Form (wasserlösliche Spezies) erfolgt. Zu beachten ist weiterhin, dass in der Natur oft Mischungen von Feststoffen vorliegen, deren Löslichkeit von denen der reinen Verbindungen abweicht [47]. Um sich den komplizierten Verhältnissen der Realität zu nähern, ist es sinnvoll, reine Festphasen als Ausgangspunkt der Untersuchungen zu wählen.

3 Natürliche Vorkommen der Erdalkaliuranylcarbonate

Die zahlreichen möglichen Uranylkomplexe, verbunden mit den vielen in wässrigen Lösungen vorhandenen Metallkationen im Zusammenhang mit unterschiedlichen pH-Werten, führen zu einer Vielfalt sekundärer Uranminerale (insgesamt mehr als 215) in der Natur. Unter ihnen befinden sich Oxide, Hydroxide, Halogenide, Carbonate, Sulfate, Chromate, Molybdate, Vanadate und Silikate. Liebigit ist ein wichtiger Vertreter der Familie der Uranylcarbonatminerale, die mehr als 22 Verbindungen umfasst (Tab. 3.1) [37, 41, 42, 43, 48].

Tab. 3.1: Uranylcarbonatminerale

Art	Zusammensetzung	Struktur & Raumgruppe
Rutherfordin	UO_2CO_3	orthorhombisch (Pmmm)
Joliotit	$\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch (P222, Pmm2)
Blatonit	$\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	hexagonal (Unk)
Grimselit	$\text{K}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	hexagonal-bipyramidal (P62c-)
Bayleyit	$\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	monoklin-prismatisch (P21/a)
Swartzit	$\text{CaMg}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	monoklin-prismatisch (P21/m)
Andersonit	$\text{Na}_2\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	trigonal-rhombohedral (R3-)
Fontantit	$\text{Ca}[(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch (Pmnm, Pmn21)
Metazellerit	$\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch (Pbn21, Pbnm)
Zellerit	$\text{Ca}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch (Pbnm, Pbn21)
Liebigit	$\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch (Bba2)
Roubaultit	$\text{Cu}_2[(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	triclin-pinacoidal (P1-)
Znucalit	$\text{CaZn}_{12}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{22}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	triclin (P1 oder P-1)
Voglit	$\text{Ca}_2\text{Cu}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	monoklin-sphenoidal (P21)
Uranalcarit	$\text{Ca}[(\text{UO}_2)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch (Pbnm, Pbn21)
Sharpit	$\text{Ca}[(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch (Unk)
Rabbittit	$\text{Ca}_3\text{Mg}_3[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	monoklin (Unk)
Albrechtschraufit	$\text{Ca}_4\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_6\text{F}_2] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	triclin-pinacoidal (P-1)
Wyartit	$\text{Ca}_3\text{U}^{4+}[(\text{UO}_2)_6(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{18}] \cdot 3 - 5\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch-bisphenoidal P212121
Astrocyanit-(Ce)	$\text{Cu}^{2+}(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Ca}, \text{Y})_2$ $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	hexagonal-bihexagonal dipyramidal (P6/mmm)
Shabait-(Nd)	$\text{Ca}(\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y})_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	monoklin (P2, P2/m, Pm)
Kamotoit-(Y)	$(\text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd})_2[(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_3] \cdot 14,5\text{H}_2\text{O}$	monoklin-prismatisch (P21/a)
Bijvoetit-(Y)	$(\text{Y}, \text{Dy})_2[(\text{UO}_2)_4(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	orthorhombisch (C2ma)
Widenmannit	$\text{Pb}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	orthorhombisch (P22121)

Die Uranylcarbonate wurden nach ihrer chemischen Struktur in sieben Serien klassifiziert [16]. Als Glieder der Grimselit-Liebigit-Serie (Grimselit, Bayleyit, Swarzit, Andersonit, Fontanit, Metazellerit, Zellerit und Liebigit) müssen auch die bisher in der Natur nicht gefundenen und daher als Minerale nicht klassifizierten Homologen, Strontium- und Bariumuranylcarbonat, betrachtet werden. Diese Erdalkaliuranylcarbonate wurden bisher nur durch chemische Synthese gewonnen. Im nächsten Abschnitt wird ein Überblick zu den Fundorten und einigen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Liebigits und Bayleyits gegeben.

3.1 Das Mineral Bayleyit, $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$

Axelrod et al. berichteten 1949 von einer Uranablagerung in 300 Fuß Höhe des Hillsidebergwerkes in Arizona, dass Bayleyit, Swarzit und Andersonit zusammen mit Schroeckingerit gefunden worden sind [49, 50]. Das Mineral Bayleyit wurde 1951 nach W. S. Bayley (1861-1943), der Geologieprofessor an der Illinois-Universität war, benannt. Die von Axelrod et al. entdeckten scharf und gut facettierten Bayleyitskristalle zersetzen sich in der trockeneren Atmosphäre zu gelbem Pulver. In den USA wurde Bayleyit auch in Sektion 35 Mine, Grants, New Mexiko nachgewiesen (Abb. 3.1 (A)) [50]. Gleichzeitig wurde Bayleyit von Branche et al. in Azgor aus Marokko beobachtet [51]. 1951 fand Stern eine gelbe fluoreszierende Kruste eines hoch radioaktiven Minerals von Hideout Nr. 1 auf Deer Flats in Utah. Es handelt sich um einen hydratisierten Bayleyit [52]. Eine Zusammenstellung weiterer Fundorte sowie der Daten zu dem Fundmaterial gibt Frondel 1958 [53]. In Deutschland (Ronneburg) wurde Bayleyit zum ersten Mal 1998 als Sekundärmineral von T. Witzke et al. nachgewiesen. Bayleyit tritt zusammen mit Liebigit und Gips im Schacht Schmirchau in Form gelber langgestreckter Kristalle auf (Abb. 3.1 (B)) [17].

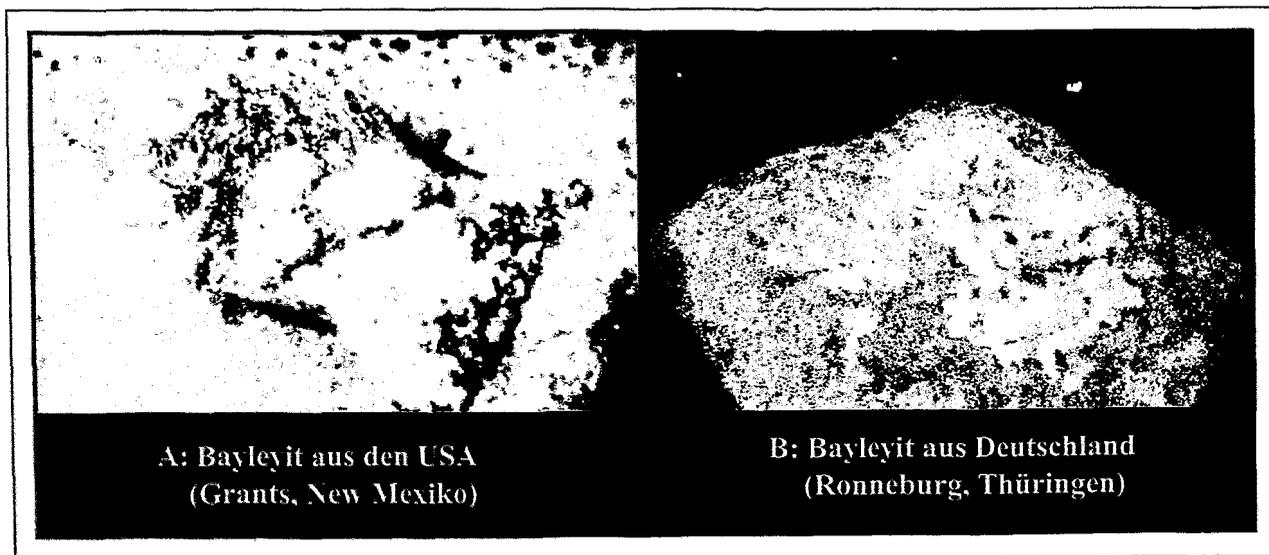


Abb. 3.1: Vorkommen des Bayleyits in der Natur A: Bayleyit aus der Sektion 35, Grantsbergbau, New Mexiko, USA; B: Bayleyit aus Deutschland Ronneburg, Thüringen

3.2 Das Mineral Liebigit, $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Liebigit wurde 1848 von J. Lawrence Smith (amerikanischer Chemiker und Mineraloge 1818 - 1883) beschrieben. Der Fundort war Tharkien in der Türkei. Er benannte sein Mineral nach dem Deutschen Chemiker Justus Freiherr von Liebig (1803 - 1873). Die erste Analyse ergab folgende Gewichtsanteile der Komponenten: CaO: 8,0, UO_2 : 38,0, $\text{CO}_2 = 10,2$ und $\text{H}_2\text{O} = 45,2$ Gew. % [16, 54]. Unabhängig davon entdeckte J.H. Vogl auf Pechblendestufen aus Joachimsthal dieses Mineral. Er nannte es 1853 Uran-Kalk-Carbonat [55]. Als Bezeichnung für dieses Mineral wurden von unterschiedlichen Autoren unterschiedliche Namen wie z.B. Uranothallit oder Flutherit gewählt [56, 57]. Priorität besitzt nach dem Gesagten der Name Liebigit [54]. Durch spätere Studien, die hauptsächlich mit synthetischem Material durchgeführt wurden, ergaben sich für Liebigit Wassergehalte zwischen 8 und 11 Molekülen H_2O [58, 59, 60, 61, 62, 63]. Liebigit ist ein verbreitetes Uransekundärmineral, dessen Entstehung in mäßig alkalischem Milieu begünstigt wird. Es wird aber wegen seiner schlechten und untypischen Ausbildung oft mit anderen der zahlreichen Uransekundärminerale verwechselt. Liebigit wurde an verschiedenen Standorten der Welt gefunden.

In Deutschland gibt es mehrere Fundorte:

- bei Hasserode im Harz und in der Grube Fürstenvertrag in Schneeberg im Erzgebirge (Abb. 3.2 (A)) [17, 58, 64];
- in Uranlagerstätten Müllenbach bei Baden-Baden in gelblichen nierenförmigen Krusten und mikroskopischen kleinen Kristallen [64, 65];
- in Bayern im Alten Bruch [66];
- im Gebiet von Eisleben/Harz in Form gelblicher Krusten (Graf-Hohenthal-, Vitzthum- und Fortschrittschacht).

Liebigit wurde auch in der Tschechischen Republik (Gangrevier von St. Joachimsthal [55]), in Polen (Wolnosc-Uranbergbaugebiet bei Kowary [67]), in Frankreich (Urangrube Les Mares 3 bei St. Martin du Bosc (Abb.3.2 (B))), in Großbritannien (Wheal Basset bei Redruth [16]), in Österreich (Kölbreinsperre im Maltatal und Böckstein [68]), in Schweden (Eisenbergwerk in Stripa [69]), in den USA (Wyoming: Lucky MC Mine ;Utah: Mi Vida Mine; New Mexico: Hanosh Mines; Washington: Midnight Mine (Abb.3.2) (C)); Colorado: Schwartzwalder Mine [16]), in Kanada (Nicholson Mine bei Goldfields), Japan (Tono-Uranbergbau [70]), in der Türkei (Edrine [54, 58]) und in Zaire (Shinkolobwo, Shaba [71]) nachgewiesen.

Liebigit tritt in der Natur normalerweise als körnige oder schuppige Gesamtheit oder als dünne Kruste oder Film auf. Liebigitkrusten sind meist nierenförmig bzw. spärolithisch ausgebildet. Die Filme treten oft entlang der Schichten von Pechblende auf, die dem Verwitterungsprozess ausgesetzt sind [72]. Die Fluoreszenz des Liebigits ist intensiv grün sowohl im langwelligen als auch im kurzwelligen Bereich der Ultraviolettstrahlung (Abb. 3.3).

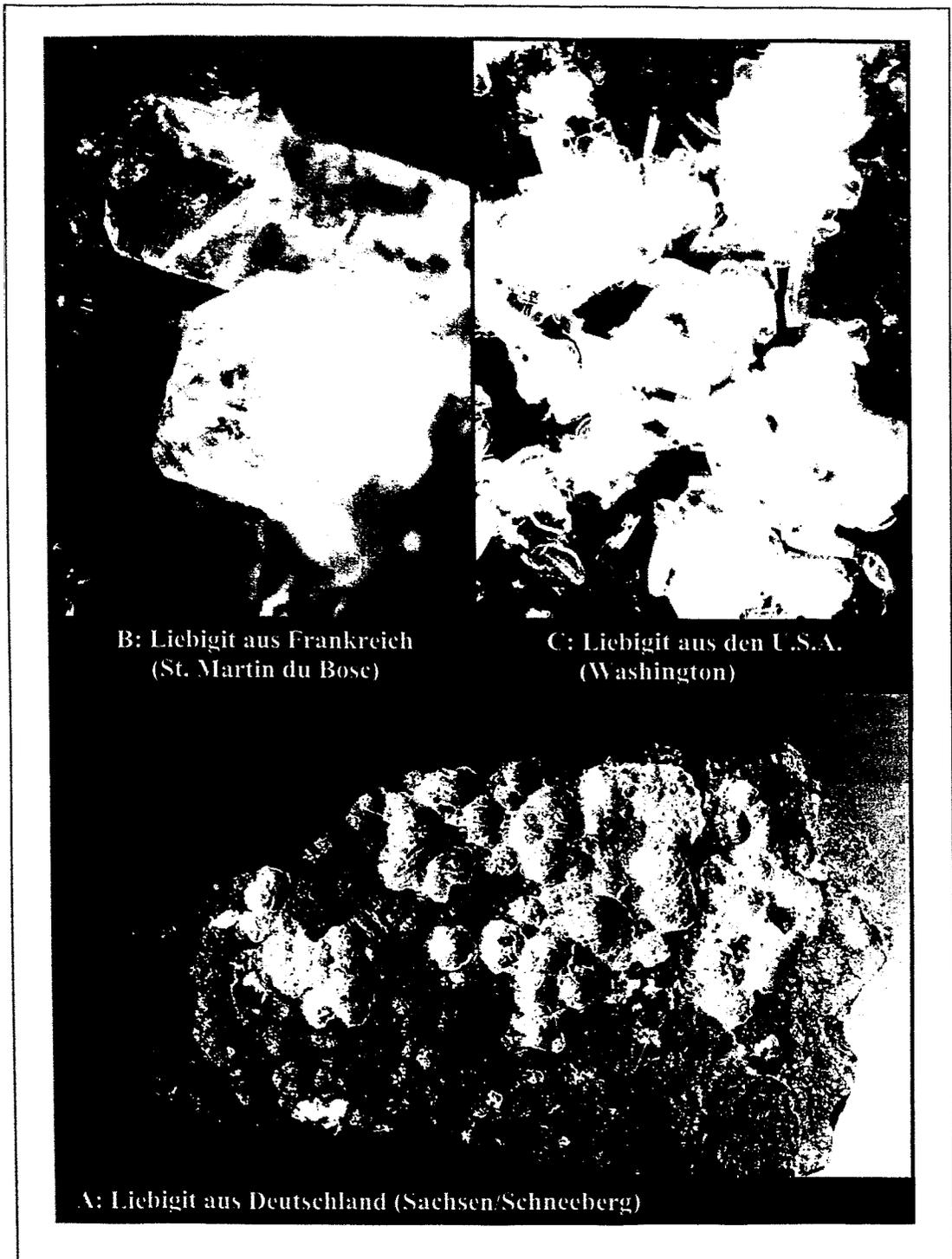


Abb. 3.2: Vorkommen des Liebigits in der Natur A: Liebigit-Krusten auf einer 6,5 cm breiten Matrixstufe aus Schneeberg/Sachsen, Deutschland; B: Liebigit-Einzelkristall (1,5 mm) aus der Uranmine Les Mares 3 bei St. Martin du Bosc, Frankreich und C: Tafelige Kristalle aus der Midnight Mine, Washington, USA

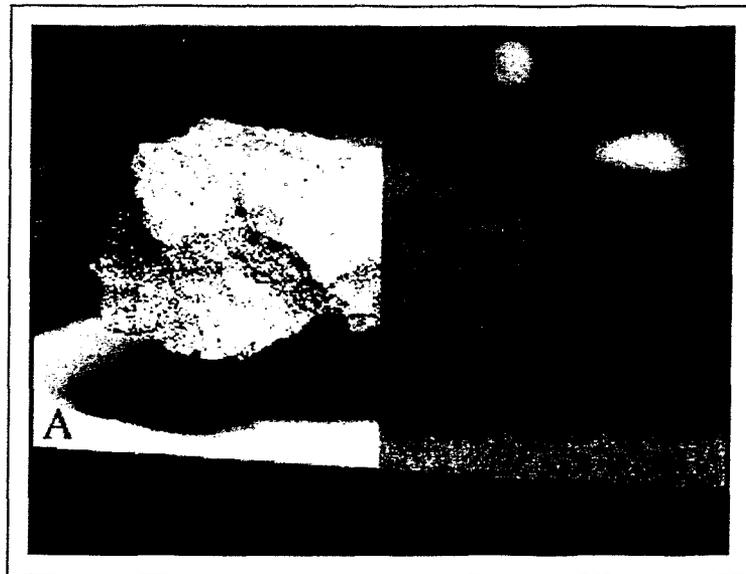


Abb. 3.3: Natürlicher Liebigit: (A) ohne und (B) unter UV-Strahlung

Aufgrund sehr niedriger Konzentrationen von Strontium und Barium in Gruben- und Sickerwässern des Uranbergbaus wie z.B. in Sachsen (Schlema/Alberoda) [10, 73] im Vergleich zu den Calcium- und Magnesiumkonzentrationen ist die Komplexbildung jener Erdalkalimetalle (Sr, Ba) mit Uran und Carbonat, die sich in hoher Konzentration in diesen Wässern befinden, unwahrscheinlich. Darüber hinaus wurde durch die Konkurrenz um das Uranyltricarbonat zwischen dem Calcium/Magnesium einerseits und Strontium/Barium andererseits die Bildung des Calciumuranylcarbonats (Liebigit) oder Magnesiumuranylcarbonats (Bayleyit) bevorzugt gebildet. Deshalb sind Strontium- und Bariumuranylcarbonat bis jetzt nicht in der Natur gefunden und als Minerale klassifiziert worden.

4 Die Synthese der Erdalkaliuranylcarbonate

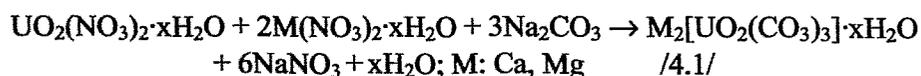
Da Uransekundärminerale in der Natur meistens als Mischung mit anderen Uran- und/oder nicht Uran-Mineralen und häufig nur in sehr kleinen Mengen vorkommen, sind chemisch reine Minerale nur durch chemische Synthese zu erhalten. Der Einsatz definierter synthetischer Minerale aus der Reihe der Uranylcarbonate bietet bei der Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Stoffklasse einige wesentliche Vorteile. Durch die Herstellung von Einkristallen, die in der Natur kaum zu finden sind, ist es möglich, exakte Kristallstrukturparameter zu ermitteln. Durch Untersuchungen an reinen synthetischen Mineralen wird die exakte Beschreibung der chemischen Struktur, d.h. die Ermittlung der Elementarzusammensetzung als auch die Anzahl der Kristallwassermoleküle, ermöglicht. Beispiele hierfür sind die Bestimmung des Wassergehalts an Andersonit [74] und Johannit [75]. Die Synthese von Uranylcarbonaten mit Kationen der homologen Reihe ermöglicht den direkten Vergleich der chemischen Strukturen und der Anzahl der Kristallwassermoleküle. In mehreren Fällen wurden Verbindungen synthetisiert, bevor sie in der Natur als Minerale gefunden wurden (z.B. Grimselit [76]). Das ist ebenso der Fall bei Strontium- und Bariumuranylcarbonat.

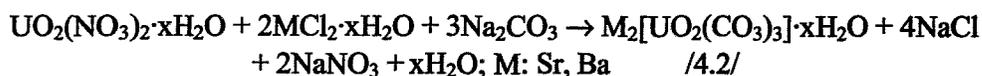
Aus Berechnungen der U(VI)-Speziation in Haldensickerwässern oder -grubenwässern der Bergbauregion Schlema/Alberoda (Sachsen) unter Berücksichtigung der Festphasen ging hervor, dass unter den herrschenden ökologischen Bedingungen sich die Erdalkaliuranylcarbonate wie Magnesium- und Calciumuranylcarbonat hauptsächlich abscheiden könnten [10, 15, 17]. Bayleyit und Liebigit können sich prinzipiell in diesen natürlichen Wässern als löslichkeitskontrollierende Festphase bilden. Um die unbekannte Löslichkeit dieser Verbindungen zu bestimmen, wurden deshalb für unsere Untersuchungen Magnesium- und Calciumuranylcarbonat mit anderen Erdalkaliuranylcarbonaten (Strontium- und Bariumuranylcarbonat) als Modellsubstanzen für die festen Phasen im System Erdalkalien-Uran(VI)-Carbonat ausgewählt. Ein Ziel war es, Syntheseverfahren für Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonat zu erarbeiten bzw. zu optimieren, die es ermöglichen, diese Verbindungen reproduzierbar und mit hoher Phasenreinheit herzustellen und dann als Ausgangs- und Modellsubstanz für die Löslichkeitsbestimmung und Speziationsuntersuchungen unter umweltrelevanten Bedingungen einzusetzen.

Die in der Literatur dargestellten Synthesevarianten wurden kritisch betrachtet, wobei das Hauptaugenmerk auf einer höchstmöglichen Phasenreinheit und Reproduzierbarkeit der Syntheseverfahren lag. Zur Synthese der Erdalkaliuranylcarbonate wurden die Direktmethode und die Kationenaustauschmethode verwendet.

1. Die Direktmethode:

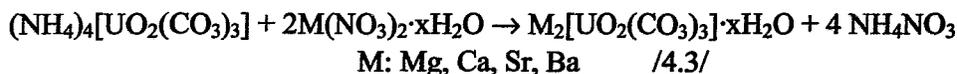
Sie besteht aus der Umsetzung von Uranylnitrat mit Erdalkalinitrat oder -chlorid und Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat nach folgenden Gleichungen:





2. Die Kationenaustauschmethode:

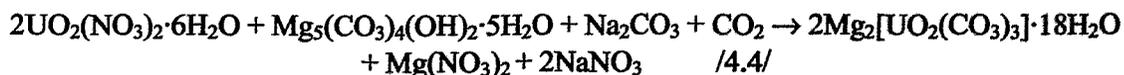
Die Herstellung von Erdalkaliuranylcarbonaten beruhte auf der Doppelumsetzung des Ammonium-, Natrium- oder Magnesiumuranylcarbonats mit den entsprechenden Erdalkalinitraten oder Chloriden. Dabei wird aus einem Uranylcarbonat das schwächere Kation durch ein Erdalkalimetall nach der folgenden Gleichung verdrängt:



4.1 Darstellung des Magnesiumuranylcarbonats, $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

1945 teilten J.M. Axelrod et al. in „American Mineralogist“ mit, dass sie Minerale der allgemeinen Formel $\text{M}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ entdeckt hätten, darunter M: Na_2Ca mit $x = 6$, CaMg mit $x = 12$ und Mg_2 mit $x = 18$. Sie beschrieben auch die Synthesemethode [50]. Wenig später meldeten 1954 in „Bull. Soc. fr. Minéralogie Cristallographie“ Branche et al. im Rahmen einer allgemeinen Untersuchung von Uranmineralen die Existenz von Magnesiumuranylcarbonat. Sie publizierten die kristallographischen Konstanten und eine Präparationsmethode [51]. 1952 berichteten Bachelet et al., dass Magnesiumuranylcarbonat aus einer gesättigten Lösung von Uranoxid und basischem Magnesiumcarbonat und Kohlendioxid abgeschieden wurde [77]. Meyrowitz et al. synthetisierten 1960 Magnesiumuranylcarbonat durch die Umsetzung von Uranylnitrat, Natriumcarbonat und Magnesiumnitrat [78]. Cherkasov et al. synthetisierten 1968 Magnesiumuranylcarbonat durch die Reaktion von Uranylnitrat oder -acetat mit gesättigter Magnesiumhydrogencarbonatlösung [79].

Magnesiumuranylcarbonat wurde nach der Direktmethode hergestellt. Stöchiometrische Mengen von Uranylnitrat, basischem Magnesiumcarbonat und Natriumcarbonat wurden im wässrigen Medium miteinander nach folgender formalen Reaktionsgleichung umgesetzt:



Da Magnesiumcarbonat sehr schwer löslich ist, wurde das gut löslich basische Magnesiumcarbonat ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eingesetzt.

Die schrittweise Zugabe dieses Ausgangsstoffes wurde unter konstantem Rühren und Durchleiten von Kohlendioxid durchgeführt. Nach 12 Stunden waren praktisch alle Reagenzien aufgelöst. Die erhaltene gelbgrüne Lösung wurde in einer Kristallisierschale an der Luft bei Zimmertemperatur eingeeengt. Dabei bildeten sich zitronengelbe Nadeln (siehe Kap. 5.5, Abb. 5.48). Diese wurden dreimal mit MilliQ-Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute entsprach $95 \pm 3 \%$ der theoretischen Ausbeute. Das in Form zitronengelber Nadeln erhaltene Magnesiumuranylcarbonat ist stark hydratisiert. Diese Kristalle verwittern an trockener Luft und schmelzen bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in ihrem Kristallwasser.

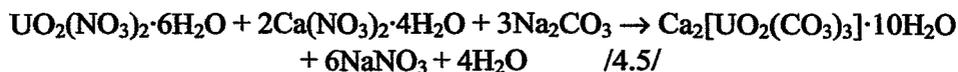
Magnesiumuranylcarbonat wurde auch nach anderen Methoden, wie z. B. der Kationenaustauschmethode mit Ammonium- und Natriumuranylcarbonat synthetisiert.

Im Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Synthesemethoden und im Gegensatz zur Kationenaustauschmethode für Magnesiumuranylcarbonat, bei der in der 1. Stufe Ammonium- bzw. Natriumuranylcarbonat hergestellt und dieses in einer 2. Stufe zum Magnesiumuranylcarbonat umgewandelt wird, weist die von uns entwickelte Direktmethode einige entscheidende Vorzüge auf. Hierbei handelt es sich um ein Einstufenverfahren, das ohne erheblichen apparativen und zeitlichen Aufwand ein sehr reines, kristallines Produkt liefert. Das in dieser Arbeit eingesetzte Magnesiumuranylcarbonat wurde vor allem nach der Direktmethode hergestellt. Detaillierte Informationen über die Herstellung der Erdalkaliuranylcarbonate sind im experimentellen Teil (Siehe Kap. 8, Abschnitt 8.1.1) zu finden.

4.2 Darstellung des Calciumuranylcarbonats, $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

1925 zitierte Hedvall [80], dass Blinkoff [81] das Calciumuranylcarbonat $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ durch Behandeln einer Suspension des Calciumuranats mit Kohlendioxid unter einem Druck von 10 Atmosphären synthetisiert hätte. 1952 berichtete Bachelet [77], dass dieses Calciumuranylcarbonat durch Umsetzung von halbhydratisiertem Uranoxid und Calciumcarbonat unter Durchströmung von Kohlendioxid synthetisiert werden kann. 1963 synthetisierte Meyrowitz Calciumuranylcarbonat aus Natriumcarbonat, Uranylnitrat und Calciumnitrat [60]. 1993 wurde Calciumuranylcarbonat von Vochten durch die Umsetzung von Natriumuranylcarbonat und Calciumchlorid hergestellt [82].

Für die weiteren Versuche wurde Calciumuranylcarbonat nach der Direktmethode entsprechend folgender Reaktionsgleichung hergestellt:



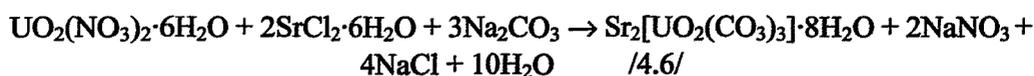
Zu einer Lösung von Natriumcarbonat wurde unter konstantem Rühren eine Lösung von Uranylnitrat tropfenweise zugegeben. Anschließend erfolgte die tropfenweise Zugabe von Calciumnitratlösung. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wurde durch tropfenweise (vorsichtige Zugabe) einer 0,1 mol/l Natriumcarbonatlösung von 7,2 auf 8,0 korrigiert. Nach ca. 5 Minuten setzte die Kristallisation des Calciumuranylcarbonats ein. Der resultierende feinkristalline gelbgrüne Niederschlag wurde filtriert und dreimal mit MilliQ-Wasser gewaschen. Die isolierten Produkte wurden 24 Stunden an der Luft getrocknet und anschließend homogenisiert. Die Ausbeute betrug $72 \pm 5\%$. Diese Methode war sehr gut geeignet, um das für diese Arbeit benötigte Calciumuranylcarbonat rein herzustellen.

Große Kristalle von Calciumuranylcarbonat wurden durch das Umkristallisationsverfahren gewonnen (siehe Kap. 5.5, Abb. 5.49). Dies wurde durch Auflösung einer definierten Menge vom feinkristallinen Niederschlag im mit Kohlendioxid angereicherten Wasser bei Zimmertemperatur durchgeführt. Calciumuranylcarbonat wurde auch nach einem alternativen Verfahren ausgehend von Calciumcarbonat synthetisiert. Bei dieser Synthesemethode wird eine Suspension von Uran(VI)-Oxid (bzw. Uranylnitrat) und Calciumcarbonat im Überschuss durch Einleiten von CO_2 zunächst gelöst. Anschließend wird überschüssiges Calcium und Carbonat entfernt. Dabei kristallisiert Calciumuranylcarbonat aus.

4.3 Darstellung des Strontiumuranylcarbonat, $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Strontiumuranylcarbonat ist bisher in der Natur nicht nachgewiesen worden. Diese Verbindung wurde von Bachelet et al. 1952 als Nanohydrat bezeichnet [77]. Die erste Synthesevorschrift für diese Substanz wurde mit Strontiumcarbonat, halbhydratisierter Uranoxidsuspension und Kohlendioxid durchgeführt. Bachelet et al. haben auch $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ durch die Reaktion von Natriumuranylcarbonat mit Strontiumchlorid hergestellt [77]. Jindra und Skramovsky synthetisierten 1966 $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ auf ähnliche Weise wie Bachelet, aber statt Natriumuranylcarbonat wurde Ammoniumuranylcarbonat benutzt [83]. Mereiter et al. berichteten 1986, dass sie gelbe Kristalle von Strontiumuranylcarbonat durch Umsetzung von Uranylnitrat, Natriumcarbonat und Strontiumnitrat erhalten haben [84].

Strontiumuranylcarbonat mit der Formel $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde in dieser Arbeit nach der Direktmethode nach folgender Gleichung hergestellt:



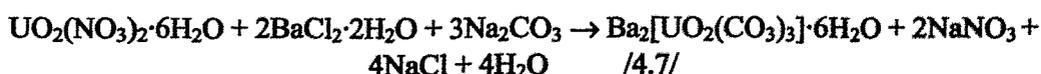
Zu einer Lösung von Natriumcarbonat wurde unter konstantem Rühren eine Lösung von Uranylnitrat tropfenweise zugegeben. Danach erfolgte die Zugabe von Strontiumchloridlösung. Die erhaltene gelbe Lösung wurde an der Luft bei Zimmertemperatur mehrere Wochen (3 - 5) eingengt. Dabei bildeten sich gelbe, große (≤ 3 mm) Kristalle (siehe Kap. 5.5, Abb. 5.50). Diese wurden dreimal mit MilliQ-Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute entsprach 37 ± 3 % der theoretischen Ausbeute. Diese Methode war sehr gut geeignet, um das für diese Arbeit benötigte reine Strontiumuranylcarbonat herzustellen. Strontiumuranylcarbonat kann ebenfalls nach der Kationenaustauschmethode mittels Ammoniumuranylcarbonat synthetisiert werden.

4.4 Darstellung des Bariumuranylcarbonats, $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Bariumuranylcarbonat ist wie Strontiumuranylcarbonat bisher in der Natur nicht nachgewiesen und daher nicht als Mineral klassifiziert. In der Literatur wurde bisher keine exakte Vorschrift für die Synthese des Bariumuranylcarbonats publiziert. Es wurde nur erwähnt, dass diese Verbindung durch die allgemeinen Methoden zur Herstellung von Erdalkaliuranylcarbonaten erhalten werden könnte. Hedvall schrieb 1925, dass er $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch Mischen von Natriumuranylcarbonat und Bariumnitrat erhielt [80]. Bachelet et al. beschrieben 1952, dass Bariumuranylcarbonat durch Umsetzung von suspendiertem Uranoxid mit Bariumcarbonat in Anwesenheit von Kohlendioxid dargestellt werden könnte [77].

Bariumuranylcarbonat wurde durch zwei Methoden hergestellt:

1. Die Direktmethode nach folgender Gleichung:

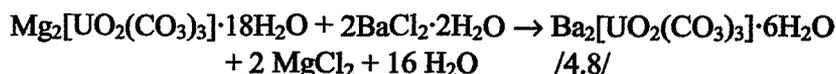


Diese Methode wurde durchgeführt, indem Uranylнитratlösung zu einer Natriumcarbonatlösung zugegeben wurde. Zu dieser Uranylcarbonatlösung wurde Bariumchloridlösung zugegeben. Nach wenigen Tropfen von Bariumchloridlösung bildete sich Bariumuranylcarbonat in Form eines Niederschlages. Nach Filtration wurde ein hellgelber Niederschlag erhalten (siehe Kap. 5.5, Abb. 5.51). Dieser wurde mit MilliQ-Wasser dreimal gewaschen und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Ausbeute entsprach 98 ± 2 % der theoretischen Ausbeute. Es ist nicht gelungen einen großen Kristall von Bariumuranylcarbonat durch unterschiedliche klassische Umkristallisationsverfahren zu erhalten.

Bei dieser Methode ist es notwendig, verdünnte Lösungen (10^{-3} mol/l) von Ausgangsstoffen zu verwenden, da bei konzentrierten Lösungen Bariumcarbonat statt Bariumuranylcarbonat ausfallen würde.

2. Die Kationenaustauschmethode:

Bariumuranylcarbonat wurde erstmalig nach folgender Gleichung dargestellt:



Eine Bariumchloridlösung wurde tropfenweise zu einer Magnesiumuranylcarbonatlösung gegeben. Nach wenigen Tropfen wurde die Lösung trüb und es bildete sich Bariumuranylcarbonat. Nach der Filtration wurde ein hellgelber Niederschlag erhalten. Der Niederschlag wurde mit MilliQ-Wasser dreimal gewaschen und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Ausbeute entsprach 98 ± 2 % der theoretischen Ausbeute. Zum ersten Mal wurde Bariumuranylcarbonat im Vergleich zur Literatur nicht nur durch Reaktion von Bariumchlorid mit Ammoniumuranylcarbonat sondern auch mit Magnesiumuranylcarbonat hergestellt. Diese neue Herangehensweise ermöglicht mit geringem Aufwand, reine Erdalkaliuranylcarbonate in kurzer Zeit mit hoher Ausbeute herzustellen. Das gleiche Ergebnis wurde mit Ammoniumuranylcarbonat bei identischer Vorgehensweise erhalten.

Es wurde festgestellt, dass zur Syntheseoptimierung, d.h. zur Erreichung einer höchstmöglichen Phasenreinheit und Reproduzierbarkeit sowie Kristallinität der Produkte, die Direktmethode für alle Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonate geeignet ist. Sie stellte sich als einfachster Weg heraus, diese Erdalkaliuranylcarbonate in kurzer Zeit herzustellen. Die Kationenaustauschmethode dient als alternative Methode, ausgehend von schon synthetisierten und vollkommen charakterisierten sauberen Ausgangssubstanzen (Ammonium-, Natrium- und Magnesiumuranylcarbonat), zur Gewinnung der gewünschten Erdalkaliuranylcarbonate.

5 Charakterisierung der hergestellten Erdalkaliuranylcarbonate

Es ist das Ziel mit Hilfe der verwendeten Analysemethoden, neben einer eindeutigen Substanzidentifizierung, besonders die Phasenreinheit der synthetisierten Verbindungen zu beurteilen. Eindeutig identifizierte Syntheseprodukte mit höchstmöglicher Phasenreinheit stellen die Voraussetzung für die Löslichkeitsbestimmung dar.

Die chemische Analyse der Substanzen mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS), Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und die Kristallwasser- und Carbonatgehaltsbestimmung mittels Thermoanalyse (TG/DTA) klärt die Stöchiometrie der synthetisierten Erdalkaliuranylcarbonate auf. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) als klassische Methode zur Strukturaufklärung kristalliner Festkörper eingesetzt. Anschließend wurde die Struktur der Verbindungen von zwei Seiten betrachtet. Die atomare Umgebung des Uran(VI) ist mit der kantenfernen Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums (EXAFS) an der L_{III} -Kante des Urans experimentell zugänglich. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde hier komplementär zur Röntgenbeugung eingesetzt, um durch einen Vergleich der beiden Methoden die EXAFS-Datenanalyse validieren zu können. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird die Ermittlung von Strukturparametern röntgenamorpher Festproben und Flüssigkeiten möglich. Für die experimentelle Ermittlung der Wechselwirkung des Uran(VI) mit Erdalkalimetallen und der Komplexbildung mit Carbonaten in Lösungen sowie auch in Feststoffen bietet sich die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) an. Als weitere spektroskopische Methoden wurden die Infrarot(IR)- und Raman-Spektroskopie eingesetzt. Zur Charakterisierung von Oberflächen der Präparate wurden Methoden wie die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) genutzt.

5.1 Bestimmung der Elementzusammensetzung und der Stöchiometrie von Syntheseprodukten durch ICP-MS, AAS und Thermoanalyse (TG/DTA)

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung und der Stöchiometrie der synthetisierten Substanzen wurden Messungen mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) für das Uran und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) für die Erdalkalien durchgeführt. Die Carbonat- und Wassergehalte wurden mittels Thermoanalysen wie Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermoanalyse (DTA) bestimmt.

5.1.1 Bestimmung des Uran- und Erdalkalimetallgehalts durch ICP-MS und AAS

Zur Aufklärung der Stöchiometrie der synthetisierten Proben wurden ICP-MS und AAS Messungen durchgeführt. Theoretisch setzen sich Erdalkaliuranylcarbonate der Formel $M_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot xH_2O$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) aus einem Uran, zwei Erdalkalimetallatomen sowie drei Carbonatgruppen und Kristallwasser zusammen. Das stöchiometrische Verhältnis $n(U):n(M)$ beträgt 1:2. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 5.1: Elementzusammensetzung der verschiedenen synthetisierten Substanzen

Substanz		U (%)*	M (%)*
$\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	exp.	$29,03 \pm 0,60$	$5,90 \pm 0,70$
	theo.	28,92	5,91
$\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	exp.	$33,94 \pm 0,60$	$11,45 \pm 0,50$
	theo.	33,51	11,28
$\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	exp.	$31,39 \pm 0,50$	$22,72 \pm 0,50$
	theo.	30,94	22,78
$\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	exp.	$28,77 \pm 0,70$	$32,98 \pm 0,65$
	theo.	28,58	32,98

* Mittelwert aus 3 Messungen

Die Ergebnisse der ICP-MS- und AAS-Bestimmungen für Uran und die Erdalkalimetalle stimmen innerhalb ihrer Fehler mit den theoretischen Werten sehr gut überein. Daraus ergibt sich bei allen Verbindungen ein Verhältnis von Uran zu Erdalkalimetall von 1:2, was der theoretischen Formel $\text{M}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

5.1.2 Bestimmung des Carbonat- und Wassergehalts durch Thermoanalyse (TG/DTA)

Die Thermoanalyse stellt sich als klassisches Verfahren zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens von Feststoffen dar. Sie ist eine Simultanmethode zur Bestimmung der Massenänderungen (Thermogravimetrie TG, $\Delta M = f(T)$) und der thermischen Effekte (Differentialthermoanalyse DTA, $\Delta T = f(T)$) in einem definierten Temperaturgradienten. Die erforderlichen Messwerte ΔM und ΔT werden durch eine empfindliche Thermowaage (TG) und eine Differenzschaltung zweier Thermoelemente zwischen einem Proben- und einem Vergleichstiegel (DTA) gemessen. Mit der Thermoanalyse können Oxidationsrückstände- und Feuchtigkeitsbestimmungen durchgeführt werden, die für die Korrektur von Elementaranalyseergebnissen von Bedeutung sind. Darüber hinaus ist die Methode zur Bestimmung des Metallgehaltes in Komplexverbindungen geeignet [85]. Mittels dieser Methode wurden der Wassergehalt, der Carbonatgehalt und der Glührückstand der präparierten Erdalkaliuranylcarbonate bestimmt und damit die Stöchiometrie der Substanzen kontrolliert. Hierzu wurden die Proben im Sauerstoffstrom thermisch zersetzt. Dabei werden CO_2 und H_2O in Abhängigkeit von der Temperatur freigesetzt und die TG- und DTA- Kurven während der Reaktion registriert. Da sich die Effekte der Freisetzung von H_2O und CO_2 überlagern können und beide Vorgänge endotherm sind, wurde ergänzend eine IR-spektrometrische Bestimmung der Produkte durchgeführt.

5.1.2.1 Thermoanalyse des Magnesiumuranylcarbonats, $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Die Abbildung 5.1 stellt die TG- und DTA- Kurve des Magnesiumuranylcarbonats dar.

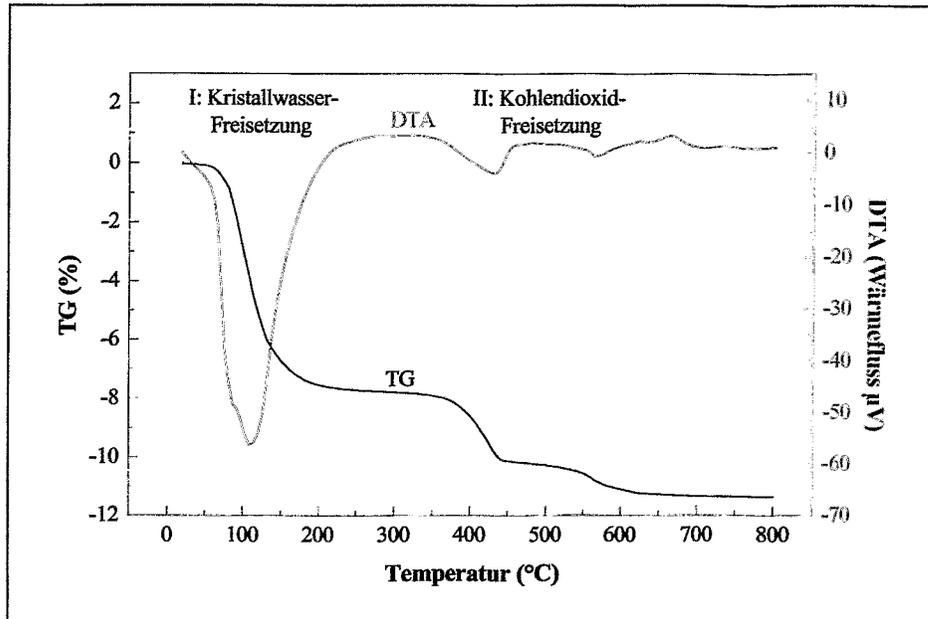


Abb. 5.1: TG- und DTA- Kurve des $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Bedingungen 10 °C/min, Sauerstoff

Magnesiumuranylcarbonat zersetzt sich in zwei wesentlichen Stufen mit mehreren Teilschritten: Die erste Stufe des endothermen Effekts bis 311,6 °C wird von einer Gewichtsabnahme von 38,33 % begleitet, die mit der Dehydratisierung von 17,60 Mol H_2O übereinstimmt. Die zweite Stufe beginnt mit einer Gewichtsabnahme von 11,58 %, das entspricht der Freisetzung von 1,98 Mol CO_2 . Während in den nächsten Schritten von 476,2 °C bis 800 °C 1,07 Mol CO_2 freigesetzt werden. Die Gesamtgewichtsabnahme der Reaktion beträgt 55,63 %, das entspricht einen Rückstand von 44,37 %. Dieser Wert stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 44,55 % für die Bildung von Magnesiumuranat Mg_2UO_5 als Endprodukt überein. Im Temperaturbereich bis 320 °C können CO_2 und H_2O freigesetzt werden. Die freiwerdenden Gase (H_2O und CO_2) wurden mittels IR-Messungen bestimmt.

Tab. 5.2: Ergebnisse der Thermoanalyse von Magnesiumuranylcarbonat

Reaktion Nr.	Temperatur (°C)			Masse - ΔM (%)	Freisetzung H ₂ O bzw. CO ₂ (Mol)
	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)		
1 endotherm	20,8		37,1		Feuchte
2 endotherm	37,5	105,8	311,6	38,33	17,60 H ₂ O
3 endotherm	311,6	417,9	476,2	11,58	1,98 CO ₂
4 endotherm	476,2	560,4	639,8	5,23	0,98 CO ₂
5 endotherm	639,8		800,0	0,49	0,09 CO ₂
Σ	20,8		800,0	55,63	Rückstand Mg ₂ UO ₅ = 44,37 %
Formel					Mg ₂ [UO ₂ (CO ₃) _{3,05}]·17,60H ₂ O

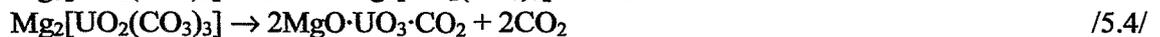
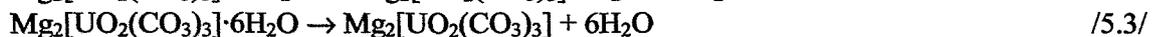
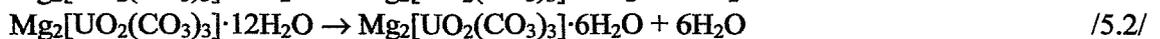
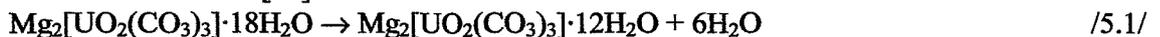
Die erzielten Ergebnisse für die Formelindizes sind in der Tabelle 5.3 zusammengestellt und mit den theoretischen Werten verglichen.

Tab. 5.3: Formelindizes von CO₂ und H₂O des Magnesiumuranylcarbonats im Vergleich mit den theoretischen Werten (in Klammern)

Probe	Formelindex	
	Kristallwasser (18)	Kohlendioxid (3)
Magnesiumuranylcarbonat	17,60 ± 0,11	3,05 ± 0,06

Die in der Tabelle 5.3 dargestellten Ergebnisse der Thermoanalyse des Magnesiumuranylcarbonats zeigen, dass die Ergebnisse mit den theoretischen Werten sehr gut übereinstimmen.

Die thermische Zersetzung des Magnesiumuranylcarbonats kann durch folgende Reaktionen beschrieben werden [86]:



Der Vergleich dieser Umsetzungen mit den Ergebnissen der Thermoanalyse in Abbildung 5.1 und den Tabellen 5.2 und 5.3 zeigt, dass hierbei die Wasserfreisetzung als eine Reaktionsstufe erscheint, während die CO₂-Freisetzung in drei Stufen abläuft und bei 800 °C abgeschlossen ist. Die Bildung von Mg₂UO₅ erfolgt erst oberhalb 600 °C. Unter Normalbedingungen ist Magnesiumuranylcarbonat beständig. Durch Thermoanalyse wurde jedoch festgestellt, dass ab 37 °C die Dehydratisierung einsetzt, die zur Zersetzung der Kristalle führt.

5.1.2.2 Thermoanalyse des Calciumuranylcarbonats, $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Die TG- und DTA- Kurve des Calciumuranylcarbonats sind in der Abbildung 5.2 dargestellt.

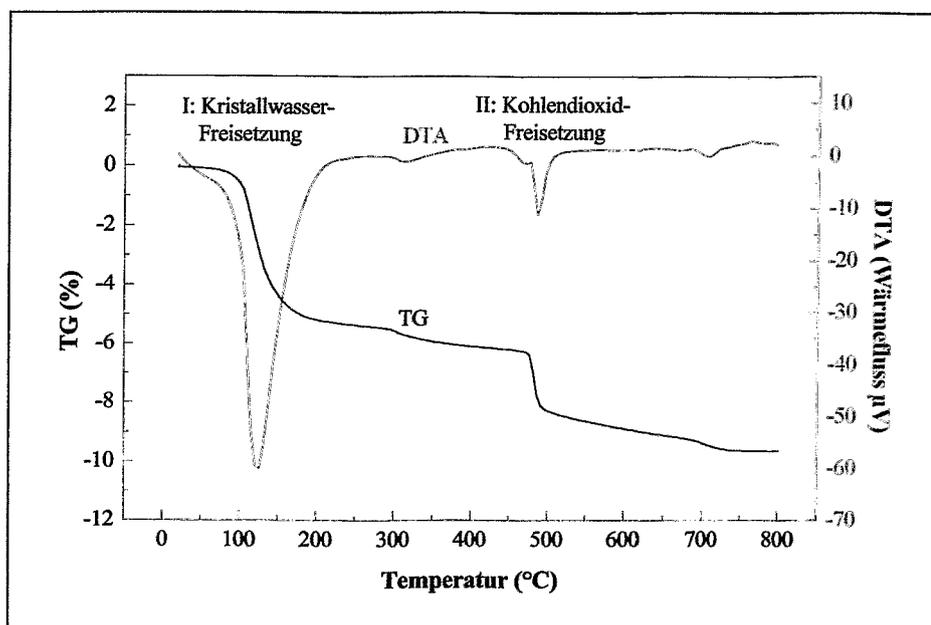


Abb. 5. 2: TG- und DTA- Kurve des $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Bedingungen $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, Sauerstoff

Calciumuranylcarbonat zersetzt sich in zwei Hauptstufen mit mehreren Teilschritten: Die erste Stufe umfasst den Bereich $46 - 246\text{ }^\circ\text{C}$ und ist charakterisiert durch einen endothermen Effekt, begleitet von einer Gewichtsabnahme um $24,85\%$. Diese entspricht der vollständigen Dehydratisierung des Präparates. Während der zweiten Stufe erfolgt die Gewichtsabnahme in drei Etappen: die erste mit $3,96\%$ entspricht der Freisetzung von $0,65\text{ Mol CO}_2$, die zweite und die dritte mit $31,61\%$ und $3,12\%$ entsprechen der Freisetzung von $2,78\text{ Mol CO}_2$. Die Gesamtgewichtsabnahme bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt $45,54\%$, der Rückstand beträgt damit $54,46\%$. Der theoretische Wert für die Bildung von Calciumuranat Ca_2UO_5 liegt bei $56,05\%$.

Tab. 5.4: Ergebnisse der Thermoanalyse von Calciumuranylcarbonat

Reaktion Nr.	Temperatur ($^\circ\text{C}$)			Masse - ΔM (%)	Freisetzung H_2O bzw. CO_2 (Mol)
	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_p ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)		
1 endotherm	21,8		45,7		Feuchte
2 endotherm	45,7	121,5	246,1	24,85	$10,07\text{ H}_2\text{O}$
3 endotherm	246,1	309,9	420,4	3,96	$0,65\text{ CO}_2$
4 endotherm	420,4	481,7	625,5	13,61	$2,26\text{ CO}_2$
5 endotherm	625,5	702,1	800,1	3,12	$0,52\text{ CO}_2$
Σ	21,8		800,1	45,54	Rückstand $\text{Ca}_2\text{UO}_5 = 54,46\%$
Formel					$\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3,43}] \cdot 10,07\text{H}_2\text{O}$

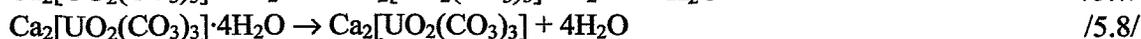
Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurden die stöchiometrischen Indizes der Bruttoformel der Verbindung berechnet. In der Tabelle 5.5 sind die erzielten Ergebnisse im Vergleich mit den theoretischen Werten zusammengefasst.

Tab. 5.5: Formelindizes von CO₂ und H₂O des synthetisierten Calciumuranylcarbonats im Vergleich mit den theoretischen Werten (in Klammern)

Probe	Formelindex	
	Kristallwasser (10)	Kohlendioxid (3)
Calciumuranylcarbonat	10,07 ± 0,25	3,43 ± 0,04

Die in der Tabelle 5.5 dargestellten Ergebnisse der Thermoanalyse des Calciumuranylcarbonats zeigten, dass der ermittelte Wassergehalt mit dem theoretischen Wert gut übereinstimmt, während der Carbonatgehalt über dem theoretischen Wert liegt.

Die thermische Zersetzung des Calciumuranylcarbonats kann durch folgenden Reaktionsablauf beschrieben werden [87]:



Es wurde festgestellt, dass die Kristallstruktur des Calciumuranylcarbonats zerstört wird, wenn die synthetisierten Proben bei 50 °C getrocknet werden. Dabei entstehen aus den Kristallen amorphe Substanzen, die im Röntgenbeugungsdiagramm nicht dem Calciumuranylcarbonat zuzuordnen sind.

5.1.2.3 Thermoanalyse des Strontiumuranylcarbonats, Sr₂[UO₂(CO₃)₃]·8H₂O

Die TG- und DTA- Kurve des Strontiumuranylcarbonats sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

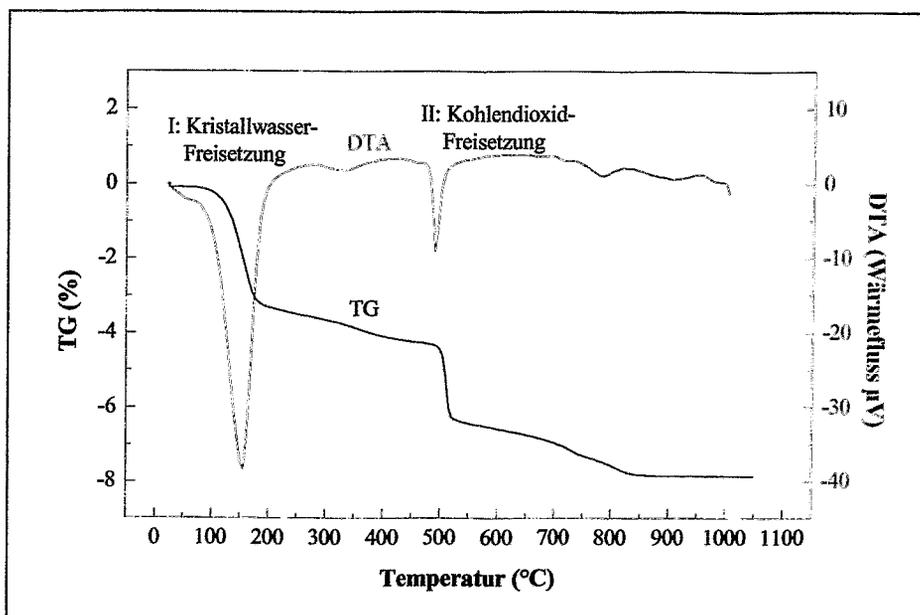


Abb. 5.3: TG- und DTA- Kurve des $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Bedingungen $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Sauerstoff.

Strontiumuranylcarbonat zersetzt sich in drei Hauptstufen: Die erste Stufe verläuft analog der Zersetzung des Calciumuranylcarbonats und ist der Kristallwasserabgabe zuzuordnen. Die Gewichtsabnahme von 15,60 % entspricht dem Entweichen von 6,67 Mol H_2O . Die nachfolgende Gewichtsänderung von 3,63 % resultiert aus den sich überlagernden H_2O - und CO_2 -Peaks (1,29 Mol H_2O und 0,10 CO_2 Mol). Die zweite Stufe mit endothermem Effekt, verbunden mit einer Gewichtsabnahme von 10,46 %, entspricht der Freisetzung von 1,83 Mol CO_2 . In der dritten Stufe werden insgesamt 1,07 Mol CO_2 freigesetzt. Die Gesamtgewichtsabnahme bis 1000°C beträgt 35,84 %. Der Rückstand beträgt damit 64,16 %. Dieser stimmt mit dem theoretischen Wert von 64,11 % für die Bildung von Strontiumuranat Sr_2UO_5 gut überein.

Tab. 5.6: Ergebnisse der Thermoanalyse von Strontiumuranylcarbonat

Reaktion Nr.	Temperatur ($^\circ\text{C}$)			Masse - ΔM (%)	Freisetzung H_2O bzw. CO_2 (Mol)
	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_p ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)		
1 endotherm	22,1		54,3		Feuchte
2 endotherm	54,3	141,4	231,3	15,60	6,67 H_2O
3 endotherm	231,3	339,2	442,6	3,63	1,29 H_2O + 0,10 CO_2
4 endotherm	442,6	458,2	552,8	10,46	1,83 CO_2
5 endotherm	552,8	694,2	732,0	4,02	0,70 CO_2
6 endotherm	732,0	768,3	1002,4	2,13	0,37 CO_2
Σ	22,1		1002,4	35,84	Rückstand $\text{Sr}_2\text{UO}_5 = 64,16\%$
Formel					$\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3,00}] \cdot 7,96\text{H}_2\text{O}$

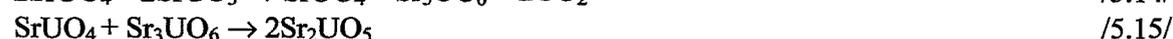
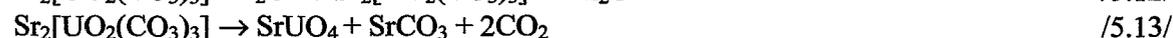
Die erzielten Ergebnisse für die Formelindizes sind in der Tabelle 5.7 zusammengestellt und mit den theoretischen Werten verglichen.

Tab. 5.7: Formelindizes von CO₂ und H₂O des synthetisierten Strontiumuranylcarbonats im Vergleich mit den theoretischen Werten (in Klammern)

Probe	Formelindex	
	Kristallwasser (8)	Kohlendioxid (3)
Strontiumuranylcarbonat	7,96 ± 0,03	3,00 ± 0,01

Die in der Tabelle 5.7 dargestellten Ergebnisse der Thermoanalyse des Strontiumuranylcarbonats zeigten, dass die Ergebnisse mit den theoretischen Werten sehr gut übereinstimmen.

Die thermische Zersetzung des Strontiumuranylcarbonats kann folgendermaßen beschrieben werden:



Es wurde festgestellt, dass die Kristallstruktur des Strontiumuranylcarbonats zerstört wird, wenn die synthetisierten Proben bei > 50 °C getrocknet werden.

5.1.2.4 Thermoanalyse des Bariumuranylcarbonats, Ba₂[UO₂(CO₃)₃]·6H₂O

Die TG- und DTA- Kurve des Bariumuranylcarbonats sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

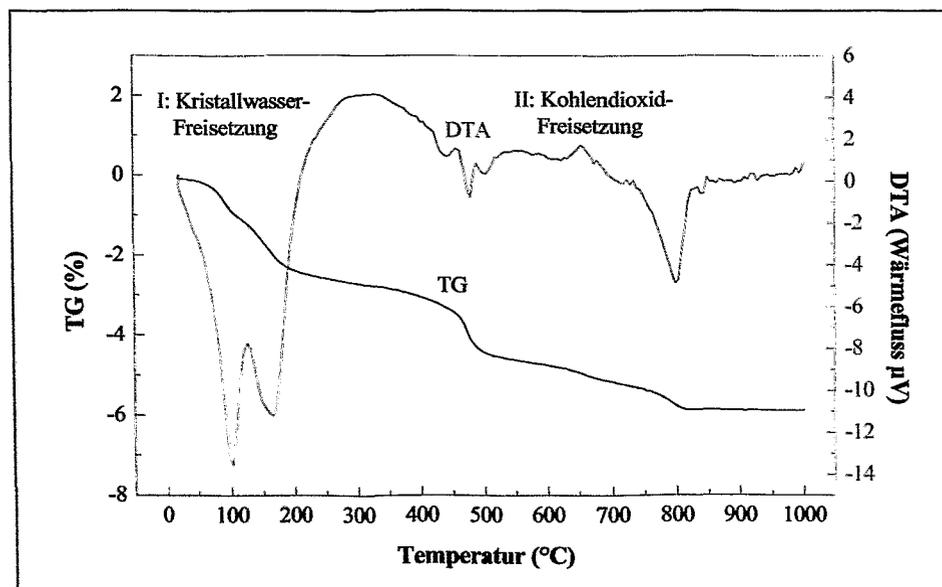


Abb. 5.4: TG- und DTA- Kurve des Ba₂[UO₂(CO₃)₃]·6H₂O, Bedingungen 10 °C/min, Sauerstoff

Bariumuranylcarbonat zersetzt sich in vier Hauptstufen: Die ersten beiden endothermen Reaktionen entsprechen der Kristallwasserabgabe (2,31 Mol und 3,60 Mol), während die nachfolgenden Stufen der CO₂-Abgabe zuzuordnen sind. Die Gesamtgewichtsabnahme bis 1000 °C beträgt 28,43 %. Der Rückstand beträgt damit 71,57 %. Es ist eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 71,71 % für die Bildung von Bariumuranat Ba₂UO₅ feststellbar.

Tab. 5.8: Ergebnisse der Thermoanalyse von Bariumuranylcarbonat

Reaktion Nr.	Temperatur (°C)			Masse - ΔM (%)	Freisetzung H ₂ O bzw. CO ₂ (Mol)
	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)		
1 endotherm	22,0		37,0		Feuchte
2 endotherm	37,0	95,5	121,7	5,03	2,31 H ₂ O
3 endotherm	121,7	155,1	306,2	7,82	3,60 H ₂ O
4 endotherm	306,2	472,7	571,0	9,66	1,82 CO ₂
5 endotherm	571,0	654,2	720,8	2,77	0,52 CO ₂
6 endotherm	720,8	789,3	829,3	3,14	0,59 CO ₂
Σ	22,0		1001,9	28,43	Rückstand Ba ₂ UO ₅ = 71,57 %
Formel					Ba ₂ [UO ₂ (CO ₃) _{2,93}]-5,91H ₂ O

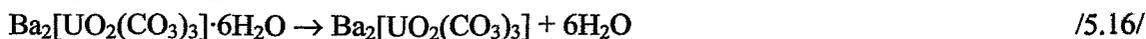
Die erzielten Ergebnisse für die Formelindizes sind im Vergleich mit den theoretischen Werten in der Tabelle 5.9 zusammengestellt.

Tabelle 5.9: Formelindizes von CO₂ und H₂O des synthetisierten Bariumuranylcarbonats im Vergleich mit den theoretischen Werten (in Klammern)

Probe	Formelindex	
	Kristallwasser (6)	Kohlendioxid (3)
Bariumuranylcarbonat	5,91 ± 0,03	2,93 ± 0,02

Die in der Tabelle 5.9 dargestellten Ergebnisse der Thermoanalyse des Bariumuranylcarbonats weisen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten auf.

Die thermische Zersetzung des Bariumuranylcarbonats kann durch folgende Reaktionen beschrieben werden:



Die Thermoanalyse der Erdalkaliuranylcarbonate kann folgendermaßen zusammengefasst werden:

1. die Werte für die Formelindizes für den Kristallwasser- und Carbonatgehalt aller synthetisierten Substanzen stimmten gut mit den jeweiligen theoretischen Werten überein;
2. es wurden parallel Pulver- und Kristallproben jeder Substanz untersucht. Die TA/TG-Diagramme zeigen sowohl für kristalline als auch für die Pulverproben (63 - 200 μm) das typische Bild für gut kristallisierte Proben. Bezüglich der Formelindizes für den H_2O - und CO_3 -Gehalt kommen die kristallinen Proben näher an die theoretischen Werte heran als die Pulverproben;
3. diese Produkte können nur an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet werden, da sie im allgemeinen ab 40 °C ihr Kristallwasser freisetzen;
4. die Bildung des Erdalkaliuranats ist die letzte Stufe und die Endphase bei der thermischen Zersetzung der Erdalkaliuranylcarbonate.

Die Ergebnisse der ICP-MS, AAS und Thermoanalyse zeigen, dass der Uran-, Erdalkalimetall-, Carbonat- und Wassergehalt aller Verbindungen den theoretischen Werten entspricht, und damit die gewünschten Verbindungen vorliegen.

Es ist festzustellen, dass die synthetisierten Produkte nach unseren Synthesevorschriften die höchste Phasenreinheit besitzen. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser hergestellten Verbindungen werden im nächsten Kapitel näher erläutert.

5.2 Struktur der Erdalkaliuranylcarbonate

Die Struktur der Erdalkaliuranylcarbonate wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) und kantenferner Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums (EXAFS) bestimmt. Die atomare Umgebung des Uran(VI) ist mit der L_{III} -Kante des Urans experimentell zugänglich. Die EXAFS wurde bei den festen Proben komplementär zur XRD eingesetzt, um durch einen Vergleich der beiden Methoden die EXAFS-Datenanalyse validieren zu können. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird die Ermittlung von Strukturparametern röntgenamorpher Festproben und entsprechender wässriger Uranylkomplexe mittels EXAFS möglich.

5.2.1 Bestimmung der Struktur der Erdalkaliuranylcarbonate mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

Eine der wichtigsten Methoden zur Identifizierung von synthetisierten pulverförmigen Festphasen stellt die Röntgenbeugungsanalyse dar. In einer pulverisierten Substanz ist die Vielzahl der sehr kleinen Kristalle in alle Richtungen orientiert. Beim Eindringen des Röntgenstrahls in ein Pulver kann man davon ausgehen, dass die Braggsche Gleichung in Bezug auf die Reflexion an den verschiedensten möglichen Netzebenenabständen für eine ausreichende Anzahl von Teilchen erfüllt ist [88, 89]:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (5.1)$$

n: Beugungsordnung, λ : Wellenlänge, d: Netzebenenabstand, Θ : halber Streuwinkel

Die Probe wird in monochromatischer Strahlung (z.B. der K_{α} -Linie des Kupfers) ausgesetzt. Durch Variieren des Streuwinkels 2Θ bei konstanter Röntgenwellenlänge λ erhält man ein Diffraktogramm der Intensität in Abhängigkeit vom Winkel 2Θ . Die Netzebenenabstände d sind aus der bekannten Wellenlänge und dem gemessenen Winkel unter Verwendung der Braggschen Gleichung zugänglich. Die Substanzidentifizierung erfolgte in der Regel durch Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit bekannten Diffraktogrammen aus Datenbanken (z.B. PDF-Datei).

5.2.1.1 Struktur des Magnesiumuranylcarbonats

Kristallstrukturuntersuchungen mittels XRD wurden an Magnesiumuranylcarbonat bereits von Axelrod [50], Meyrowitz [78] und Mayer [86] durchgeführt. Trotz unterschiedlicher Kristallbildungshypothesen erhielten die Autoren ein identisches monoklines Kristallsystem und bestimmten die Raumgruppe $P2_1/a$.

Das Beugungsdiagramm des hier synthetisierten Magnesiumuranylcarbonats wurde mit dem URD 6 bestimmt und in der Abbildung 5.5 mit dem Strichdiagramm entsprechend den Daten von Mayer [86] verglichen.

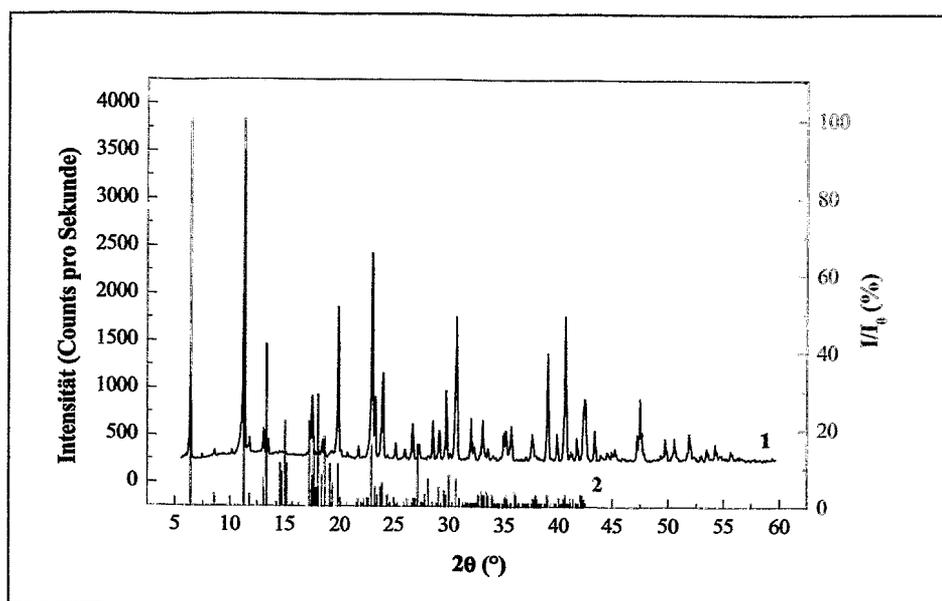


Abb. 5.5: Röntgenbeugungsdiagramm des Magnesiumuranylcarbonats

1: eigene Arbeit (schwarz)

2: PDF-85-970 (rot)

In dem gemessenen Diffraktogramm sieht man eine schmale Peakstruktur, die einer gut kristallinen Substanz mit monoklinem Gitter entspricht. Im Vergleich mit den Literaturdaten [50, 78, 86, 90] bezüglich der gemessenen Reflexpositionen war eine gute Übereinstimmung festzustellen. Die Intensitäten weichen jedoch voneinander ab. Sie sind von der Kristallorientierung und Korngröße des Pulverpräparates abhängig. Die Korngröße des Magnesiumuranylcarbonats lag zwischen 63 - 200 μm . Das gilt auch für alle nachfolgenden Proben.

In der folgenden Tabelle 5.10 ist zum Vergleich die mit guter Statistik gemessene Magnesiumuranylcarbonatprobe (Abb. 5.5) der natürlichen Probe (PDF-4-130) und synthetischen Probe (PDF-85-970) gegenübergestellt. Die natürliche Probe stammte aus der Hillsidegrube in Arizona, USA und die synthetische wurde von Mayer hergestellt und analysiert [50, 86].

Tab. 5.10: d-Werte und relative Intensitäten der (hkl) Reflexe der gemessenen Probe des Magnesiumuranylcarbonats im Vergleich mit den unter PDF-4-130 und PDF-85-970 aufgeführten Werten

h	k	l	PDF-4-130		PDF-85-970		vorliegende Arbeit	
			d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)
2	0	0			13,225	100,0	13,218	24,7
1	1	0	13,100	90,0	13,225	100,0	13,218	24,7
2	1	0			10,009	3,0	9,833	2,6
3	1	0			7,650	100,0	7,607	100
0	2	0	7,660	100,0	7,650	100,0	7,607	100
1	2	0			7,331	3,0	7,293	6,7
4	0	0			6,612	7,0	6,568	9

Fortsetzung der Tab. 5.10:

h	k	l	PDF-4-130		PDF-85-970		vorliegende Arbeit	
			d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)
2	2	0			6,612	7,0	6,568	9
0	0	1	6,530	40,0	6,497	42,0	6,436	8,5
3	2	0	5,850	40,0	5,774	22,0	5,743	7
1	1	1			5,774	22,0	5,743	7
-3	1	1	5,080	40,0				
4	2	0			4,994	8,0	4,991	19
1	3	0			4,994	8,0	4,991	19
-1	2	1	4,890	40,0			4,84	4
3	1	1			4,848	29,0	4,84	4
4	0	-1			4,763	8,0	4,748	5,9
2	3	0			4,763	8,0	4,748	5,9
-2	2	1	4,710	10,0				
4	0	1	4,540	20,0	4,528	6,0	4,457	4,01
-3	2	1	4,410	20,0				
6	0	0			4,408	11,0	4,408	46
3	3	0			4,408	11,0	4,408	46
4	2	-1			4,040	2,0	4,035	3,8
4	3	0			4,040	2,0	4,035	3,8
6	2	1			3,825	16,0	3,802	62,3
0	4	0	3,830	60,0	3,825	16,0	3,802	62,3
1	4	0			3,775	5,0	3,76	18,1
-5	2	1	3,700	20,0				
5	3	0			3,671	6,0	3,661	26,1
2	4	0			3,671	6,0	3,661	26,1
3	3	1			3,606	3,0	3,605	1,8
6	1	1			3,476	1,0	3,493	4,8
4	3	-1			3,476	1,0	3,493	4,8
7	2	0			3,394	1,0	3,385	3,2
4	4	0			3,306	1,0	3,288	10,7
0	0	2	3,260	40,0	3,248	16,0	3,223	4,9
5	3	-1			3,248	16,0	3,223	4,9
1	1	2	3,150	20,0	3,136	7,0	3,135	1,3
7	1	1			3,136	7,0	3,135	1,3
5	4	0			3,097	1,0	3,092	12
3	4	1			3,056	1,0		
8	2	0	3,050	20,0				
8	0	-1			3,016	1,0	3,027	9,9
6	3	-1			3,016	1,0	3,027	9,9
4	0	-2			2,977	3,0	2,968	21,7
4	4	-1			2,977	3,0	2,958	21,7

Fortsetzung der Tab. 5.10:

h	k	l	PDF-4-130		PDF-85-970		vorliegende Arbeit	
			d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)
7	2	1	2,960	20,0				
2	2	-2			2,944	8,0	2,934	2,4
3	1	2			2,944	8,0	2,934	2,4
2	2	2			2,884	7,0	2,882	43
3	5	0			2,884	7,0	2,882	43
-3	2	2	2,880	40,0				
5	4	1			2,762	1,0	2,764	12,2
0	5	1			2,762	1,0	2,764	12,2
4	2	2	2,690	50,0	2,678	2,0	2,677	12
3	3	-2			2,647	3,0	2,646	3,8
5	5	0			2,647	3,0	2,646	3,8
10	1	0			2,613	2,0	2,614	1,6
6	2	-2			2,531	3,0	2,534	9,1
1	6	0			2,531	3,0	2,534	9,1
-9	3	1	2,420	20,0				
7	1	2			2,377	1,0	2,372	7,7
4	6	0			2,377	1,0	2,392	7,7
-1	6	1	2,370	20,0				
7	2	2	2,300	20,0	2,293	3,0	2,291	32
5	6	0			2,293	3,0	2,921	32
-11	2	1	2,210	50,0				
6	6	0			2,204	3,0	2,201	43,5
11	2	-1			2,204	3,0	2,201	43,5
7	6	0	2,120	40,0				
3	7	0			2,116	2,0	2,111	18,4
13	1	1	1,910	30,0				
13	3	1	1,800	20,0				
1	8	0					1,9	18,8

Für die Vereinfachung und den besseren Vergleich zwischen den eigenen Werten und den PDF-Daten werden die aufgeführten Daten (d (nm) und I/I₀ (%)) in der Tab. 5.10 graphisch dargestellt.

In der folgenden Abbildung 5.6 sind die Strichdiffraktogramme des Magnesiumuranylcarbonats der verschiedenen Autoren zum Vergleich zusammengestellt.

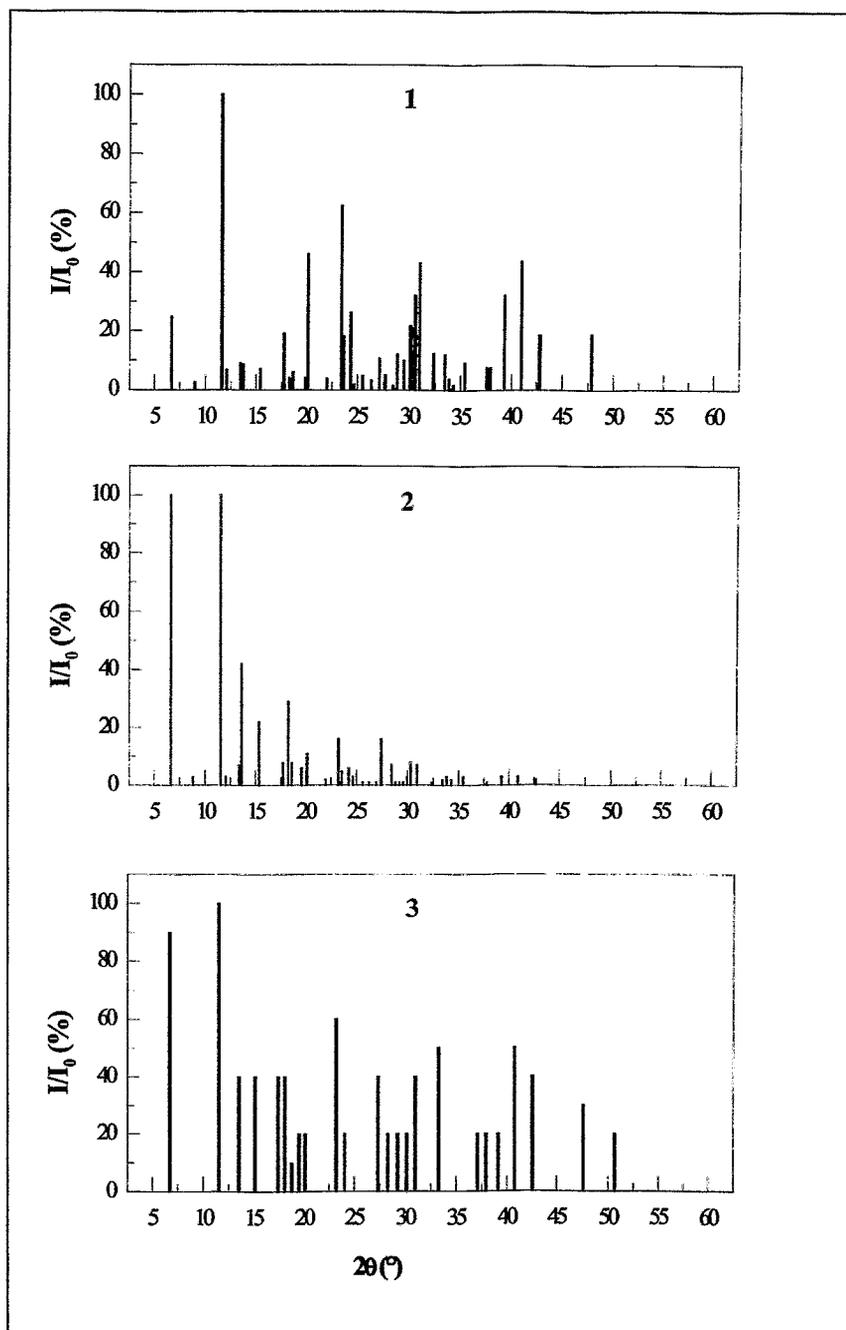


Abb. 5.6: Diffraktogramme des Magnesiumuranylcarbonats verschiedener Autoren:
 1: vorliegende Arbeit (schwarz)
 2: Mayer et al. [86]; PDF-85-970 (rot)
 3: Axelrod et al. [50]; PDF-4-130 (blau)

In die Berechnung der Gitterkonstanten des gemessenen Magnesiumuranylcarbonats sind alle eindeutig indizierbaren Reflexe eingeflossen. Die Berechnung erfolgte mit dem Standardprogramm Win-Metric [91]. Die Ergebnisse sind im Vergleich mit den PDF-Dateien in der Tabelle 5.11 aufgeführt.

Tab. 5.11: Gitterparameter des synthetisierten Bayleyits im Vergleich mit den PDF-4-130 und PDF-85-970 (Raumgruppe: $P2_1/a$, $\beta = 92,90^\circ$)

$Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm) ³
vorliegende Arbeit	$2,659 \pm 0,010$	$1,526 \pm 0,005$	$0,650 \pm 0,003$	$2,636 \pm 0,030$
PDF-85-970	2,656	1,526	0,650	2,632
PDF-4-130	2,665	1,531	0,653	2,660

Die Daten zeigen, dass die für das synthetisierte Magnesiumuranylcarbonat ermittelten Gitterkonstanten in den Werten a, b und c in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten stehen. Die Abweichung von ± 0.005 nm liegt in der Toleranz.

Die erhaltenen Gitterparameter wurden in das Programm PowderCell [92] eingegeben. Die Atompositionen wurden aus der Literatur [86] entnommen. Die Struktur zeigt, dass das Magnesiumuranylcarbonat achtzehn Wassermoleküle enthält, zwölf davon sind an Magnesium gebunden. Die Elementarzelle bildet sich aus isolierten $Mg(H_2O)_6$ -Oktaedern, den $UO_2(CO_3)_3$ -Gruppen und Kristallwassermolekülen, die ausschließlich durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten (Abb. 5.7, 5.8), d. h. insgesamt 240 Atome [50, 86].

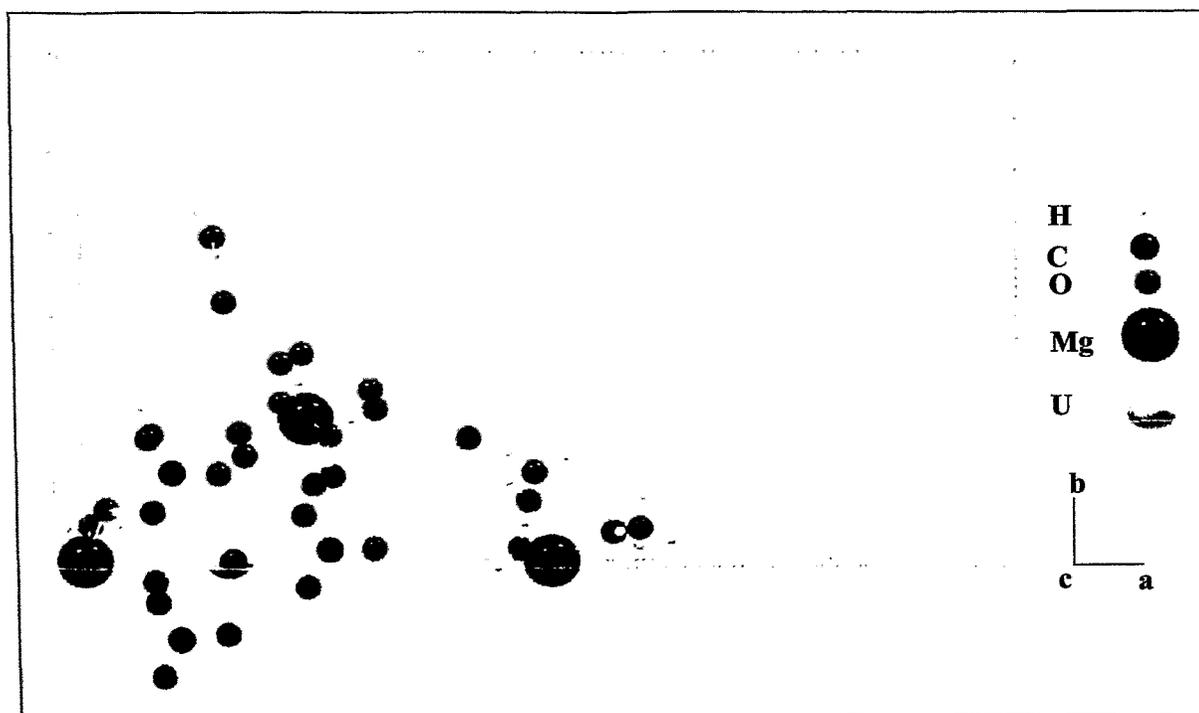


Abb. 5.7: Ausdehnung der strukturellen Formeleinheit des Magnesiumuranylcarbonats

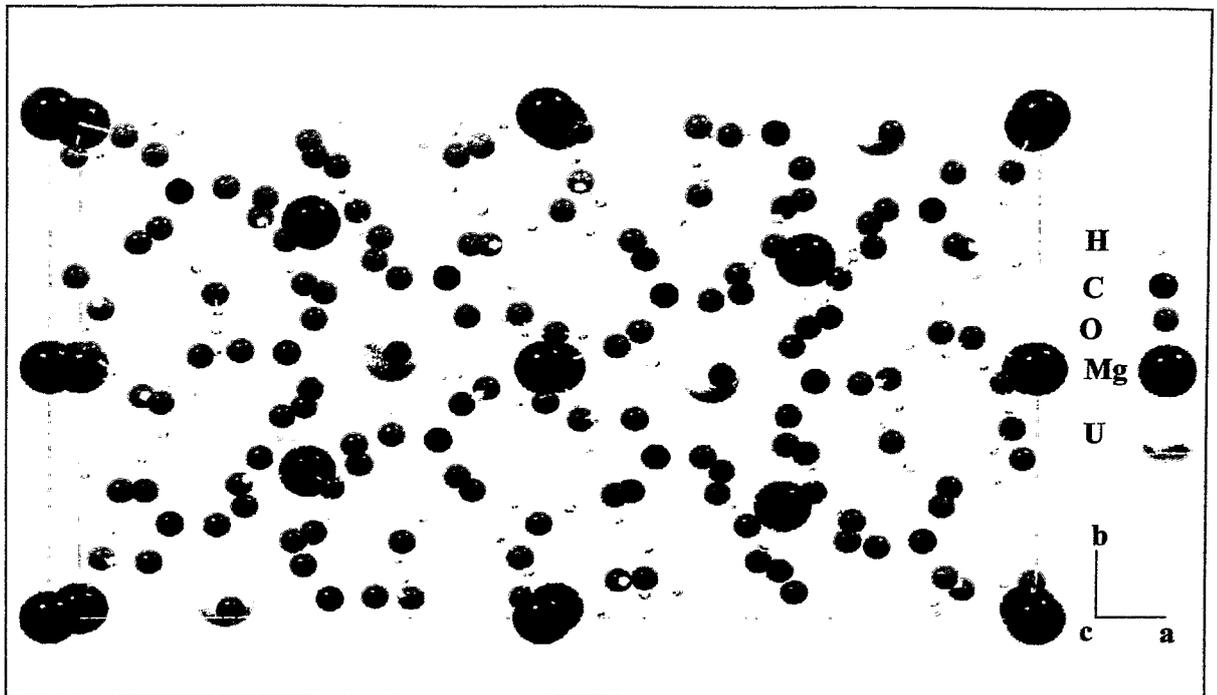


Abb. 5.8: Die Atompositionen des Magnesiumuranylcarbonats in der Elementarzelle

5.2.1.2 Struktur des Calciumuranylcarbonats

Kristallstrukturuntersuchungen an Calciumuranylcarbonat wurden 1966 von Appelman [61] und 1982 von Mereiter [93] veröffentlicht. Die Untersuchungen wurden ausschließlich an natürlichen Proben durchgeführt. Daraus resultierten folgende Ergebnisse: Die chemische Formel $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{-}11\text{H}_2\text{O}$, die orthorhombische Kristallstruktur und die Raumgruppe $\text{Bba}2 - \text{C}_{2v}^{17}$.

In der Abbildung 5.9 ist das Diffraktogramm des synthetisierten Calciumuranylcarbonats dargestellt und zum Vergleich das Strichdiffraktogramm nach PDF-75-1705 eingefügt.

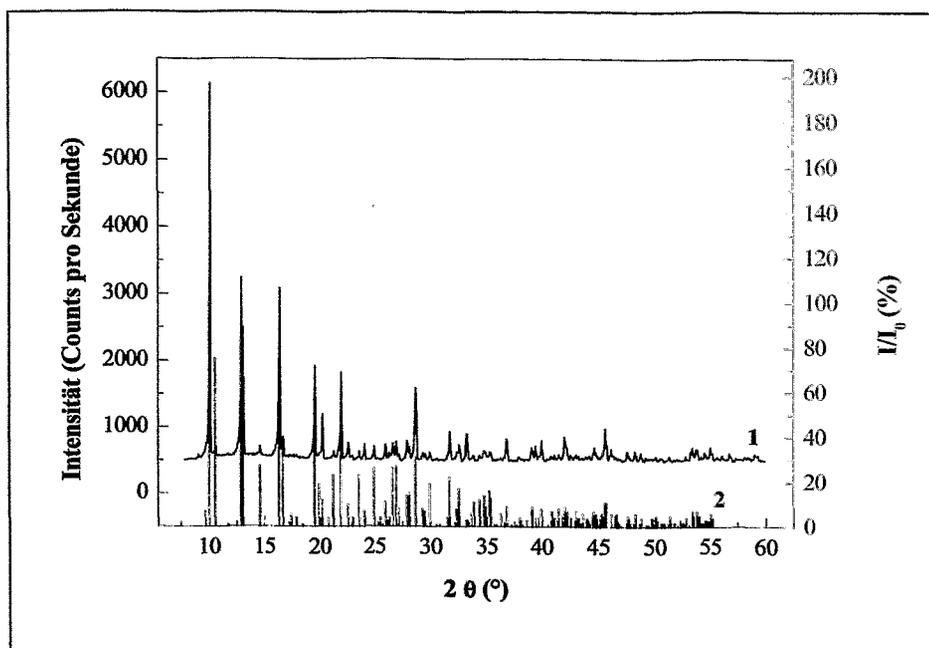


Abb. 5.9: Diffraktogramm des synthetisierten Calciumuranylcarbonats
 1: eigene Arbeit (schwarz)
 2: PDF-75-1705 (rot)

Das gemessene Diffraktogramm des hergestellten Calciumuranylcarbonats lässt sich nach dem orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe $Bba_2 - C_{2v}^{17}$ indizieren. Die Positionen der Reflexe stimmten mit den in der Literatur angegebenen sehr gut überein. Die Intensitätsverhältnisse zwischen Literaturangaben und gemessenen Daten sind ähnlich. Das Spektrum entspricht einem gut kristallinen orthorhombischen Calciumuranylcarbonat.

Die Tabelle 5.12 enthält die Daten der beiden Literaturstellen PDF-11-296 und PDF-75-1705 und die der gemessenen Probe. Die in der Literatur beschriebenen Proben stammen aus Joachimsthal, Tschechische Republik [58, 93].

Tab. 5.12: d-Werte und relative Intensitäten der gemessene (hkl) Reflexe der Probe des Calciumuranylcarbonats im Vergleich mit den unter PDF-11-296 und PDF-75-1705 aufgeführten Werten

h	k	l	PDF-11-296		PDF-75-1705		vorliegende Arbeit	
			d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)
0	2	0	8,680	90,0	8,779	100,0	8,755	100,0
2	0	0	8,270	10,0	8,350	75,0	8,202	2,0
2	1	0	7,520	5,0	7,540	1,0	7,577	2,4
0	0	2			6,849	83,0	6,837	73,3
1	2	1	6,810	100,0	6,758	89,0		
2	2	0	6,110	20,0	6,050	27,0	6,053	5,3
0	2	2	5,400	90,0	5,400	74,0	5,396	69,2
3	1	1	4,950	10,0	4,948	4,0		

Fortsetzung der Tab. 5.12:

h	k	l	PDF-11-296		PDF-75-1705		vorliegende Arbeit	
			d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)
2	2	2	4,550	60,0	4,534	57,0	4,510	37,9
3	2	1			4,446	19,0	4,352	18,4
4	0	0	4,170	10,0	4,175	23,0	4,167	4,5
1	4	1	4,040	20,0	4,055	47,0	4,031	35,4
1	2	3	3,950	10,0	3,936	10,0	3,915	6,8
4	2	0	3,750	20,0	3,770	23,0	3,736	3,5
0	4	2			3,695	7,0		
4	0	2	3,580	30,0	3,565	26,0	3,541	5,4
1	5	1	3,330	50,0			3,317	7,4
4	2	2	3,310	50,0	3,303	27,0	3,278	9,5
5	1	1	3,190	10,0	3,190	14,0		
2	0	4			3,168	15,0	3,154	7,7
1	4	3	3,100	60,0	3,109	31,0	3,081	29,0
4	4	0	3,020	10,0	3,025	7,0	3,005	2,9
5	3	1	2,840	10,0	2,838	4,0	2,783	11,3
4	4	2	2,770	10,0	2,767	8,0	2,710	6,7
4	0	4			2,648	11,0	2,616	2,7
2	4	4	2,570	30,0	2,569	9,0	2,538	3,6
3	1	5	2,440	10,0	2,437	9,0	2,398	8,6
3	2	5	2,370	20,0	2,367	4,0	2,324	1,4
5	4	3	2,300	20,0	2,297	9,0	1,952	5,7
3	7	1			2,253	8,0	2,211	8,0
2	6	4	2,150	40,0	2,149	6,0		
3	4	5			2,145	9,0	2,100	10,9
6	2	4	2,100	10,0	2,097	7,0	2,047	2,3
2	8	2	2,020	10,0	2,027	7,0	1,975	5,6
8	0	2	1,998	50,0	1,997	6,0		0,0
1	6	5			1,986	11,0	1,935	13,0
8	3	0			1,964	6,0	1,912	5,6
4	2	6	1,957	10,0	1,953	5,0		
8	2	2			1,947	6,0		
5	4	5	1,911	10,0	1,908	5,0	1,853	3,6
3	6	5			1,882	6,0	1,828	3,8
9	1	1	1,830	10,0	1,829	4,0	1,777	1,5
4	9	2			1,711	5,0	1,651	5,3
10	0	0	1,670	30,0	1,671	3,0		
2	10	2			1,666	6,0	1,603	5,1
8	7	2	1,561	20,0		100,0	1,495	2,7

Analog zum Magnesiumuranylcarbonat sind in der Abbildung 5.10 die Strichdiffraktogramme des Calciumuranylcarbonats der verschiedenen Autoren zum Vergleich zusammengestellt.

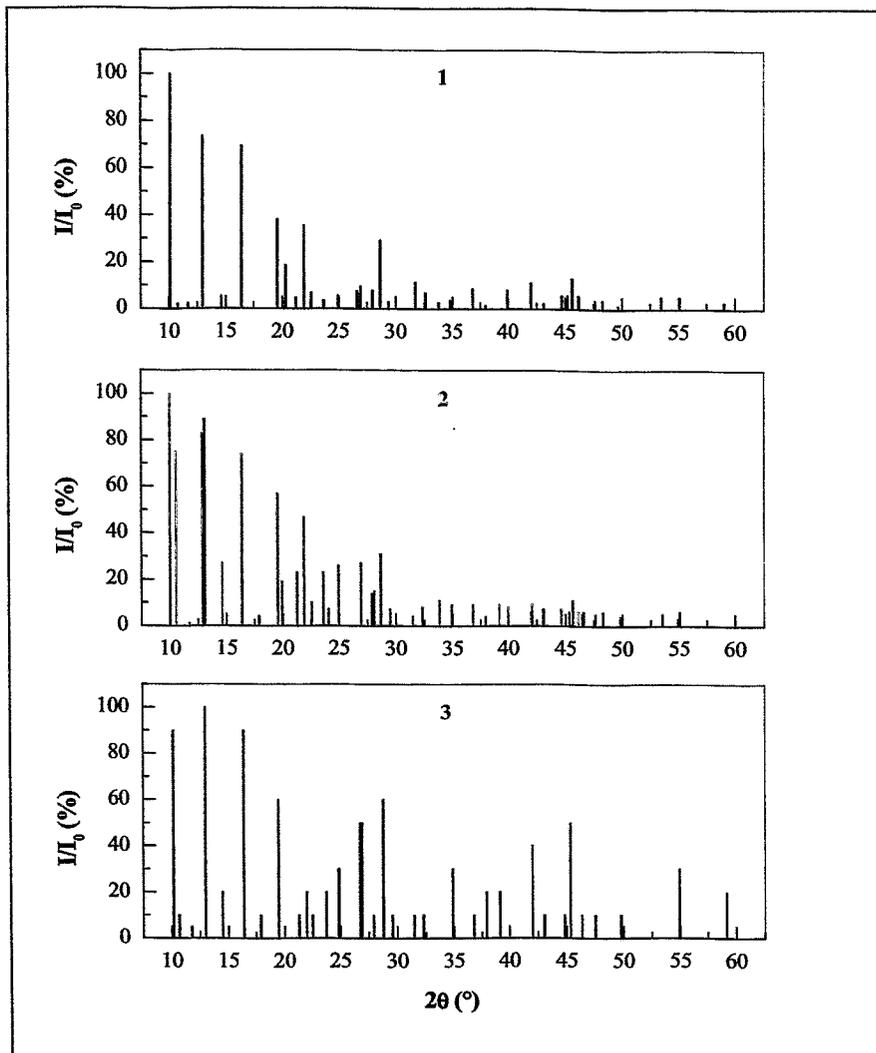


Abb. 5.10: Diffraktogramme des Calciumuranylcarbonats verschiedener Autoren:
 1: vorliegende Arbeit (schwarz)
 2: Mereiter [93]; PDF-75-1705 (rot)
 3: Frondel [58]; PDF-11-296 (blau)

Für die Berechnung der Gitterparameter wurden die eindeutig indizierbaren Reflexe genutzt.

Tab. 5.13: Gitterparameter des synthetisierten Calciumuranylcarbonats im Vergleich mit PDF-11-296, PDF-75-1705 (Raumgruppe: $Bb_2 - C_{2v}^{17}$)

$Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm) ³
vorliegende Arbeit	$1,669 \pm 0,025$	$1,755 \pm 0,045$	$1,371 \pm 0,034$	$4,016 \pm 0,105$
PDF-75-1705	1,670	1,756	1,370	4,016
PDF-11-269	1,670	1,751	1,374	4,019

Die in der Tabelle 5.13 dargestellten Gitterparameter des synthetisierten Calciumuranylcarbonats wurde auf der Basis der orthorhombischen Indizierung ermittelt. Der Vergleich mit den Daten des PDF-75-1705 zeigt für die Werte von a, b und c eine sehr gute Übereinstimmung, abgesehen von geringen Abweichungen im Vergleich mit den Daten des PDF-11-296 für $b \pm 0.004$ nm und $c \pm 0.003$ nm. Innerhalb ihrer Fehlergrenzen kann dann auch von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden.

Die erhaltenen Gitterparameter und die Atompositionen, die aus der Literatur [93] stammen, wurden analog zum Magnesiumuranylcarbonat, in das Programm PowderCell [92] eingegeben und die Struktur dargestellt. Die Elementarzelle (Abb. 5.11, 5.12) des Calciumuranylcarbonats enthält eine $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Gruppe, eine $\text{CaO}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ -Gruppe, zwei $\text{CaO}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ -Gruppen und drei freie H_2O -Moleküle. Diese $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Gruppen sind parallel zu den beiden Calciumpolyhydraten verbunden und bauen Multischichten auf. Diese Schichten sind über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Die Elementarzelle enthält zwölf Formeleinheiten, d. h. 224 Atome [58; 93].

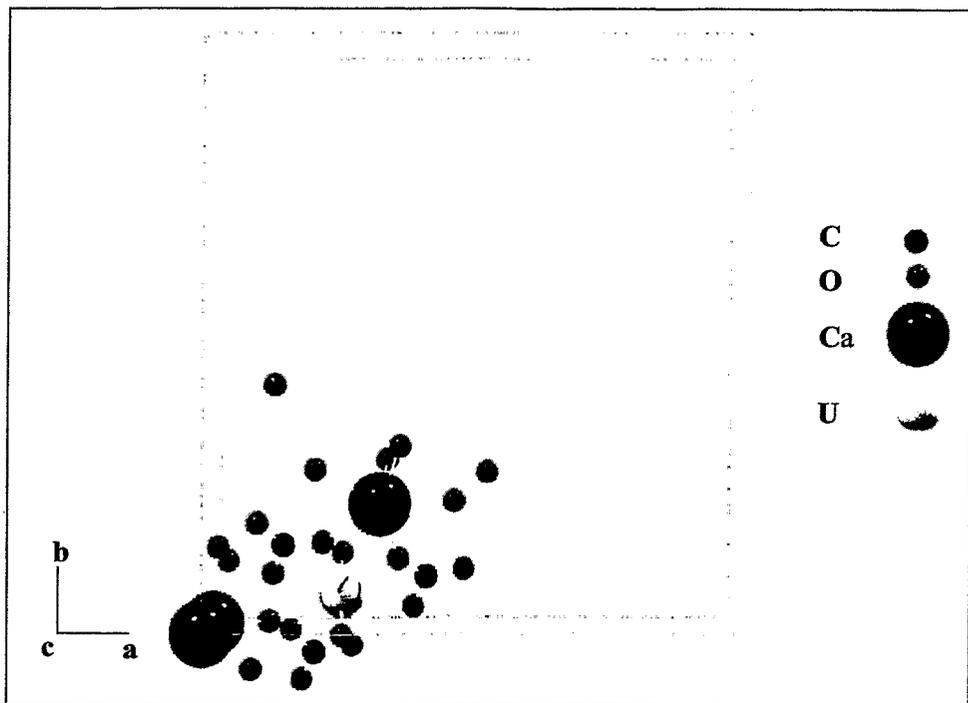


Abb. 5.11: Ausdehnung der strukturellen Untereinheit des Calciumuranylcarbonats

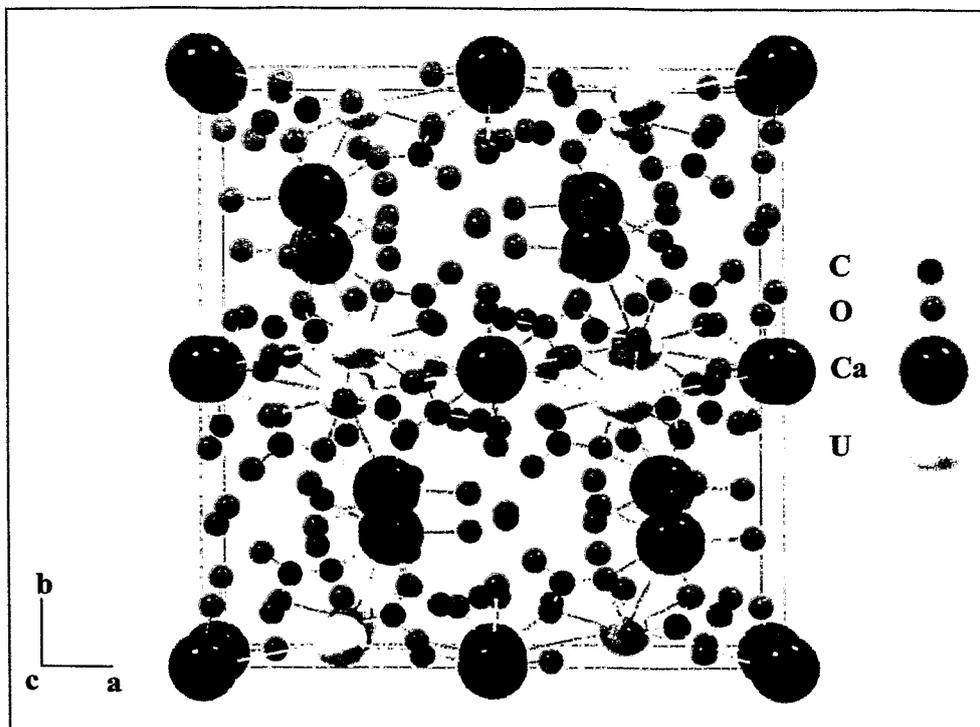


Abb. 5.12: Die Atompositionen des Calciumuranylcarbonats in der Elementarzelle

5.2.1.3 Struktur des Strontiumuranylcarbonats

Die Kristallstruktur des Strontiumuranylcarbonats wurde von Mereiter [84] aus Einkristallstrukturuntersuchungen bestimmt. Der einzige Datensatz für diese Verbindung in der PDF-Datei bezieht sich auf diese Veröffentlichung. Nach Mereiter ist die Struktur des Strontiumuranylcarbonates monoklin und wird durch die Raumgruppe $P2_1/c$ beschrieben.

In der Abbildung 5.13 ist das hier gemessene Diffraktogramm von Strontiumuranylcarbonatpulver dargestellt. Im Vergleich ist das Strichdiffraktogramm des Datensatzes aus der PDF-Datei gezeigt.

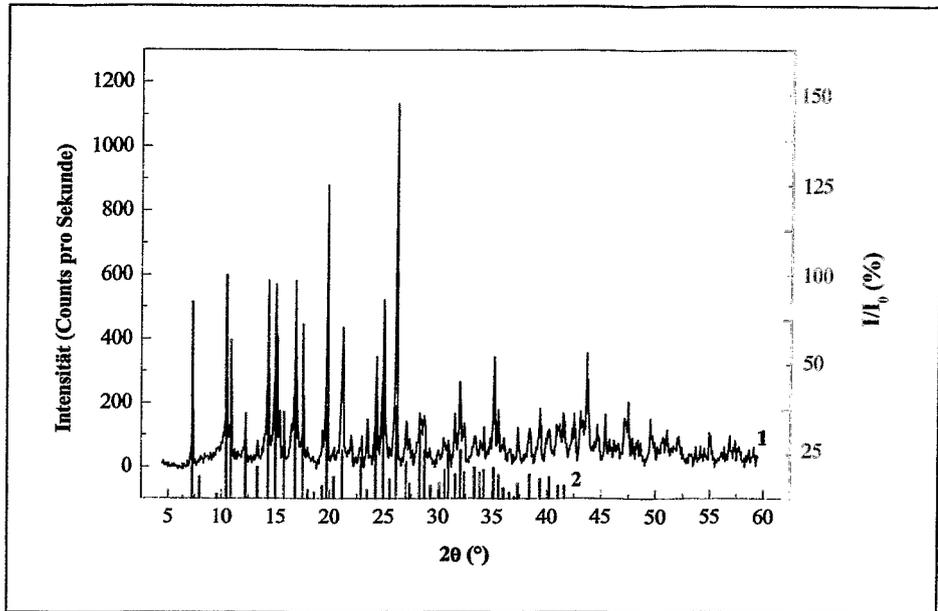


Abb. 5.13: Röntgenbeugungsdiagramm des synthetisierten Strontiumuranylcarbonat
 1: eigene Arbeit (schwarz)
 2: PDF-78-452 (rot)

Aus dem Diffraktogramm ist unmittelbar zu sehen, dass die Pulverprobe eine gute Kristallinität aufweist und eine monokline Struktur vorliegt. Der Vergleich mit den Daten von Mereiter ergab eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexpositionen. Die Ursache für Differenzen im Intensitätsverhältnis ist bei Strontiumuranylcarbonat vor allem durch die Kristallitanordnung gegeben. In der folgenden Tabelle 5.14 ist zum Vergleich die gemessene Strontiumuranylcarbonatprobe (Abb. 5.13) mit der von Mereiter synthetisierten Probe [84] (PDF-87-452) gegenübergestellt.

Tab. 5.14: d-Werte und relative Intensitäten der gemessene Probe des Strontiumuranylcarbonats im Vergleich mit PDF-78-452

h	k	l	PDF-78-452		vorliegende Arbeit	
			d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)
0	0	2	12,804	1,0	12,875	0,8
1	0	0	11,359	88,0	11,424	14,3
0	1	1	10,450	10,0	10,435	2,4
-1	0	2	8,759	2,0	8,730	5,1
1	1	0	8,063	100,0	8,064	32,6
-1	1	1	7,785	71,0	7,770	30,1
-1	1	2	6,956	24,0	6,992	0,7
0	0	4	6,402	14,0	6,385	7
-1	1	3	5,989	70,0	5,980	51,3
-1	0	4	5,724	74,0	5,698	50,2
0	2	0	5,724	74,0	5,698	50,2

Fortsetzung der Tab. 5.14:

h	k	l	PDF-78-452		vorliegende Arbeit	
			d (nm)	I/I ₀ (%)	d (nm)	I/I ₀ (%)
1	0	4	5,441	39,0	5,410	9
-1	1	4	5,120	57,0	5,107	51,2
1	2	0	5,120	57,0	5,107	51,2
1	1	4	4,914	78,0	4,906	19,6
-1	2	2	4,791	4,0	4,788	5,6
2	1	2	4,644	3,0	4,654	2,9
-2	1	3	4,476	6,0	4,455	11
-2	0	4	4,379	41,0	4,361	77
1	1	5	4,243	10,0	4,217	6,1
-2	1	4	4,090	22,0	3,943	7,7
2	2	2	3,800	19,0	3,767	9,4
-2	1	5	3,709	4,0	3,685	13,1
-2	2	3	3,709	4,0	3,685	13,1
3	1	0	3,595	43,0	3,570	30,4
2	2	3	3,595	43,0	3,570	30,4
-1	3	2	3,498	68,0	3,473	45,9
0	2	6	3,421	9,0	3,400	6,9
2	2	4	3,347	42,0	3,317	100
-3	0	4	3,347	42,0	3,317	100
-2	2	5	3,235	17,0	3,205	12,6
1	2	6	3,235	17,0	3,205	12,6
0	0	8	3,201	7,0	3,174	9
-3	2	2	3,098	31,0	3,068	16,2
-2	3	2	3,098	31,0	3,068	16,2
2	3	2	3,051	22,0	3,025	14,1
-2	1	7	3,051	22,0	3,025	14,1
-2	2	6	2,994	6,0	2,970	5,1
3	2	3	2,915	7,0	2,892	4,5
2	2	6	2,871	13,0	2,856	9,3
3	1	5	2,871	13,0	2,856	9,3
0	3	6	2,844	22,0	2,816	7,2
4	0	0	2,844	22,0	2,857	7,2
-1	3	6	2,785	11,0	2,758	14,7
-1	2	8	2,746	22,0	2,718	23,4
-1	4	2	2,720	12,0	2,684	12,9
-1	1	9	2,720	12,0	2,684	12,9
1	1	9	2,647	14,0	2,612	8,4
2	1	8	2,647	14,0	2,612	8,4
0	4	4	2,608	12,0	2,573	8,1
3	3	2	2,608	12,0	2,573	8,1

Fortsetzung der Tab. 5.14:

h	k	l	PDF-78-452		vorliegende Arbeit	
			d (nm)	I/I ₀	d (nm)	I/I ₀
-4	1	4	2,585	13,0	2,550	11
-2	3	6	2,585	13,0	2,550	11
-3	0	8	2,519	14,0	2,477	30,3
4	2	1	2,519	14,0	2,477	30,3
-4	1	5	2,488	11,0	2,444	8,9
-3	1	8	2,460	5,0	2,423	8
1	4	5	2,425	3,0	2,387	4,9
-3	3	5	2,425	3,0	2,387	4,9
-2	4	4	2,395	1,0	2,336	10,9
0	4	6	2,377	7,0	2,336	10,9
-1	2	10	2,314	11,0	2,271	10,7
1	4	6	2,314	11,0	2,271	10,7
-3	4	2	2,261	9,0	2,220	16,2
4	3	1	2,261	9,0	2,220	16,2
-1	5	2	2,215	10,0	2,174	10,4
1	1	11	2,215	10,0	2,174	10,4
5	1	2	2,172	6,0	2,127	11,3
3	1	9	2,172	6,0	2,127	11,3
-3	1	10	2,144	6,0	2,100	14,4
-4	2	7	2,144	6,0	2,100	14,4
0	1	12			2,054	15,3
1	2	11			2,054	15,3
1	3	10			2,024	16,3
1	5	5			1,999	31,5
-3	1	11			1,957	12,6
-1	3	11			1,925	14,8
5	0	6			1,907	7,3
3	1	11			1,854	14,3
6	0	0			1,841	18,2
-5	1	8			1,827	8,1
12	1	3			1,767	14,1
-4	3	9			1,767	14,1
-1	6	5			1,714	10,6

In der Abbildung 5.14 sind die Daten der Tabelle 5.14 graphisch dargestellt. Die Strichdiffraktogramme des Strontiumuranilcarbonats der vorliegenden Arbeit und des Datensatzes aus der PDF-Datei sind zum Vergleich zusammengestellt.

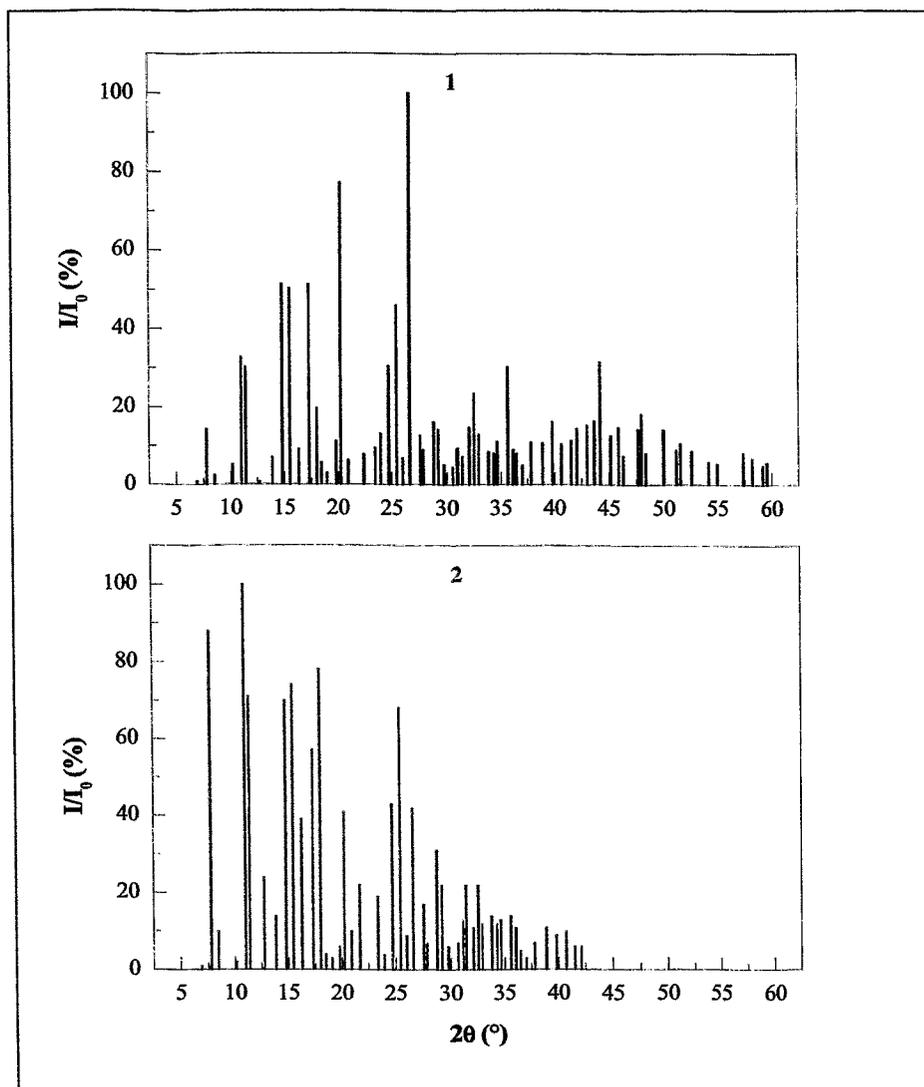


Abb. 5.14: Röntgenbeugungsdiagramme des Strontiumuranylcarbonats verschiedener Autoren:

- 1: vorliegende Arbeit (schwarz)
- 2: Mereiter [84]; PDF-78-452 (rot)

Für die Berechnung der monoklinen Gitterparameter wurden alle Reflexe genutzt (Tab. 5.15).

Tab. 5.15: Gitterparameter des synthetisierten Strontiumuranylcarbonats im Vergleich mit PDF-78-452: (Raumgruppe: $P2_1/c$, $\beta = 93,40^\circ$)

$Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm) ³
vorliegende Arbeit	$1,132 \pm 0,016$	$1,140 \pm 0,014$	$2,561 \pm 0,042$	$3,303 \pm 0,014$
PDF-78-452	1,138	1,145	2,565	3,335

Im Vergleich zu den Gitterparametern von Mereiter sind die hier für a, b und c bestimmten Werte um ± 0.005 nm kleiner. Innerhalb der Fehlergrenzen ist dies jedoch eine gute Übereinstimmung. Das Programm PowderCell [92] wurde wiederum zur Darstellung der erhaltenen Daten benutzt. Für die Atompositionen in der Elementarzelle wurden entsprechende Literaturdaten [84] verwendet. Die Untereinheit der Elementarzelle (Abb. 5.15, 5.16) des Strontiumuranylcarbonats enthält eine Gruppe von acht koordinierten Sr-Atomen und eine Gruppe von neun koordinierten Sr-Atomen, zwei Einheiten der $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Gruppe, 13 gebundene Sr-Atome mit Wassermolekülen und drei Kristallwassermoleküle. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten, d. h. 200 Atome [84].

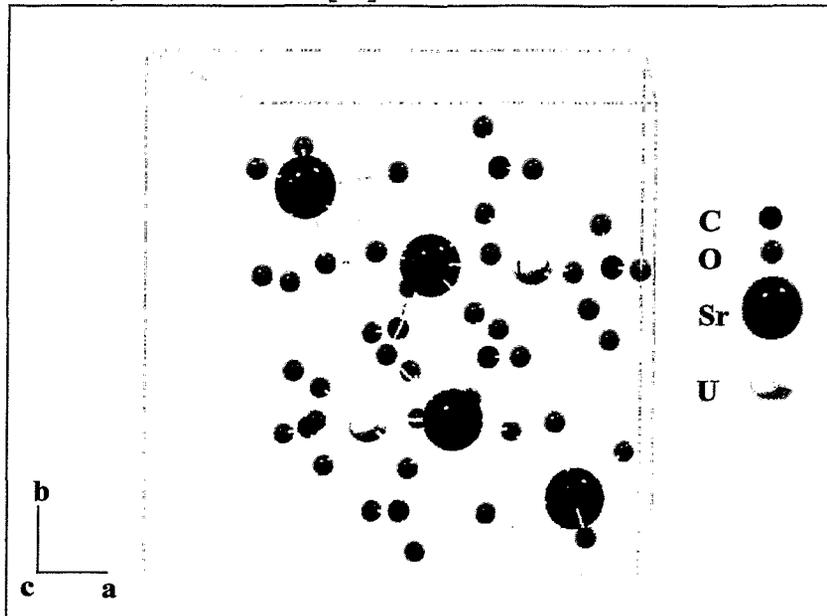


Abb. 5.15: Ausdehnung der strukturellen Untereinheit des Strontiumuranylcarbonats

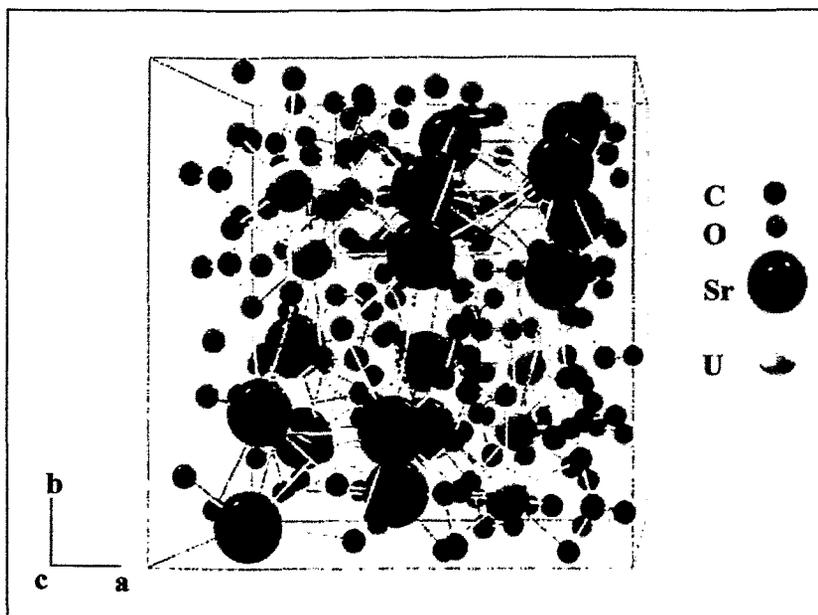


Abb. 5.16: Die Atompositionen von Strontiumuranylcarbonat in der Elementarzelle

5.2.1.4 Struktur des Bariumuranylcarbonats

Die Synthese des Bariumuranylcarbonats beruht auf den Erfahrungen, die bei der Herstellung der Erdalkaliuranylcarbonate gesammelt wurden. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm zeigt eine hinreichende Kristallinität des Präparates.

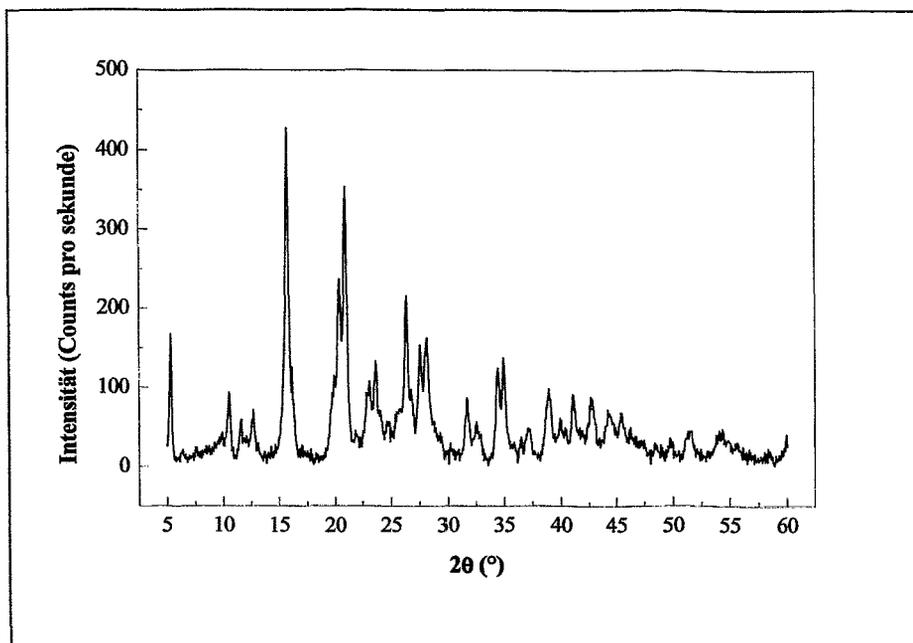


Abb. 5.17: Diffraktogramm des synthetisierten Bariumuranylcarbonats

Der Untergrundverlauf des Diffraktogramms lässt den Schluss zu, dass neben der kristallinen Hauptphase auch amorphe Anteile vorhanden sind. Durch verschiedene Umkristallisationsverfahren bleibt die erhaltene Kristallinität unbeeinflusst. Nach genauer Auswertung des Diffraktogramms kann aber mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass keine Ausgangsstoffe (Uranylнитrat, Bariumchlorid und Natriumcarbonat) und kein Bariumcarbonat im Präparat vorhanden sind. Bisher gibt es keine Literaturdaten zur Struktur dieser Verbindung. Aus dem Röntgenbeugungsdiffraktogramm kann aber die Struktur nicht ohne weiteres bestimmt werden. Deshalb wird die Struktur des Bariumuranylcarbonats auf atomarer Ebene (Bindungsabstände, Koordinationszahl) durch die Anwendung der EXAFS aufgeklärt (siehe Kap. 5.2.2, Abschnitt 5.2.2.3).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Synthesen zu den gewünschten und in der Literatur bekannten Resultaten geführt haben. In allen untersuchten Erdalkaliuranylcarbonaten stellt sich die Uranylcarbonatgruppe ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$) als Komplexanion dar. Diese $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Gruppe hat eine 2-D Geometrie, d.h. die drei Carbonatgruppen sind um die Uranylgruppe herum in einer Ebene (siehe Abb. 5.18) angeordnet. Die durchschnittlichen Bindungslängen und die Winkel in allen Komplexen sind fast gleich groß und betragen für $\text{U-O}_{(\text{ax})} = 1,78 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $\text{U-O}_{(\text{äq})} = 2,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\text{U-C} = 2,89 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\text{C-O} = 1,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $\text{U-O}_{(\text{dis})} = 4,12 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Der O-C-O Winkel der Carbonatgruppen beträgt in allen diesen Komplexen 114° .

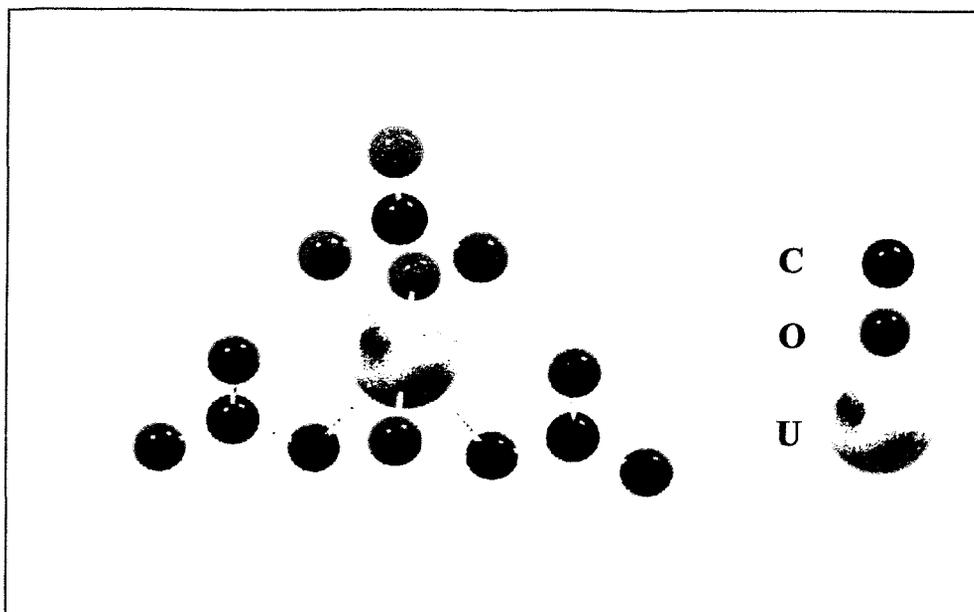


Abb. 5.18: Schematische Darstellung der Uranylcarbonatgruppe in Erdalkaliuranylcarbonaten

Die Erdalkaliuranylcarbonate haben unterschiedliche Bindungsarten zwischen den Atomgruppen. Aus den Strukturen kann man zwei Arten von Bindungen zwischen Erdalkalimetallatomen und Uranatomen erkennen. Mg- und U-Atome sind indirekt durch Wasserstoffbrücken der $(Mg(H_2O)_6)$ gebunden. Dagegen ist das Calcium des Calciumpolyeders $(CaO_4(H_2O)_4)$ direkt an das Uran-Atom gebunden. Ebenso verhalten sich die Bindungen im Strontiumuranylcarbonat. Der Übergang findet von einer inselartigen Struktur in Magnesiumuranylcarbonat, über eine Schichtstruktur in Calciumuranylcarbonat zu einer Gerüststruktur in Strontiumuranylcarbonat statt.

Die Anzahl der Kristallwassermoleküle verringert sich von Magnesiumuranylcarbonat über Calciumuranylcarbonat und Strontiumuranylcarbonat zum Bariumuranylcarbonat. Die Literaturangaben über den Anteil des Kristallwassers im Calciumuranylcarbonat variieren zwischen zehn und elf Wassermolekülen [58, 60]. In der vorliegenden Arbeit wurden unter zur Hilfenahme aller relevanten Analysenmethoden (z.B. Thermoanalyse) für Calciumuranylcarbonat zehn Kristallwassermoleküle nachgewiesen (siehe Kap. 5.1, Abschnitt 5.1.2.2).

Die in der Literatur [84, 86, 93] aufgestellten chemischen Formeln für Strontiumuranylcarbonat $Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 9H_2O$ basieren auf neun Kristallwassermolekülen. Im Gegensatz dazu gibt Mereiter [84] acht Kristallwassermoleküle an. Bei seiner Einkristalluntersuchung stellte er fest, dass keine Hohlräume existieren, in denen sich ein zusätzliches Wassermolekül einlagern könnte. Diese Angaben wurden in der vorliegenden Arbeit bestätigt (siehe Kap. 5.1, Abschnitt 5.1.2.3).

Zur Komplettierung der Kristallstrukturbestimmungen der Erdalkaliuranylcarbonate wäre die Verfügbarkeit geeigneter großer Einkristalle von Bariumuranylcarbonat notwendig. Informationen über die Struktur des Bariumuranylcarbonats könnten dann mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) gewonnen werden (siehe Kap. 5.2.2, Abschnitt 5.2.2.3).

5.2.2 Strukturbestimmung der festen und flüssigen Erdalkaliuranylcarbonate mittels kantenferner Feinstruktur des Röntgenabsorptionspektrums (EXAFS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist seit etwa siebzig Jahren bekannt. Wegen des Mangels an leistungsfähigen Röntgenquellen und fehlender theoretischer Beschreibung, wird sie erst seit zwanzig Jahren angewendet. Mit dem Aufkommen der Synchrotronstrahlung hat sich die Situation entscheidend geändert. Heute wird diese Methode zur Lösung unterschiedlicher chemischer Fragestellungen eingesetzt. Die außergewöhnliche Fähigkeit der XAS, in nahezu jeder beliebigen Matrix und unabhängig vom Aggregatzustand mit hoher Empfindlichkeit lokale Strukturen bestimmen zu können, ist ein großer Vorteil im Vergleich zur Röntgenbeugung, da auch Strukturparameter in röntgenamorphen Feststoffproben und in Lösungen bestimmbar sind. Die kantenferne Feinstruktur des Röntgenabsorptionspektrums (EXAFS) wird vor allem zur Aufklärung von Strukturparametern auf atomarer Ebene (Bindungsabstände, Koordinationszahl) in verschiedensten Systemen angewendet. Sie ist für die Charakterisierung umweltrelevanter Systemen sehr gut geeignet [94, 95, 96, 97, 98, 99, 100]. In dieser Arbeit wurde diese Methode komplementär zur Röntgenbeugung eingesetzt. Anhand der bekannten Röntgenstrukturdaten für Magnesium-, Calcium- und Strontiumuranylcarbonat ist eine Validierung der Ergebnisse der EXAFS möglich. Da diese Methode einen Schwerpunkt für die Strukturaufklärung teilweise kristalliner Substanzen wie z.B. Bariumuranylcarbonat und zur Charakterisierung der U(VI)-Spezies in Lösung bildete, soll hier näher darauf eingegangen werden.

5.2.2.1 Prinzip der Methode

Durchdringt monochromatische Röntgenstrahlung die Materie, so wird die Intensität dieser Strahlung gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz geschwächt:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot d) \quad (5.2)$$

Mit I_0 : Intensität der einfallenden Strahlung und I : Intensität der Strahlung nach Durchlaufen der Wegstrecke d in einem Stoff mit dem linearen Absorptionskoeffizienten μ [101, 102].

In Bereichen, in denen die anregende Röntgenstrahlung den Bindungsenergien der Elektronen (E_0) der inneren Schalen eines Absorberatoms entspricht, ist das Absorptionsspektrum durch Kanten geprägt. Diese Absorptionskanten entsprechen dem Herausschlagen von Elektronen aus den inneren Schalen (K, L, M) eines Atoms. Die freigesetzten Photoelektronen können als Kugelwelle mit dem Zahlfaktor k aufgefasst werden.

Befinden sich nahe dem Absorberatom andere Atome, so wird die Kugelwelle des Photoelektrons von den Nachbaratomen rückgestreut. Die ursprüngliche und die reflektierte Elektronenwelle interferieren, d.h. sie können sich, je nach Umgebung und zurückgelegter Weglänge, verstärken oder auslöschen Abb. 5.19 (C, D). Diese Streuung des Photoelektrons an Nachbaratomen muss quantenmechanisch interpretiert werden.

Die graphische Darstellung der Röntgenabsorption $\ln I_0/I$ gegen die Energie der anregenden Strahlung E wird als Röntgenabsorptionsspektrum bezeichnet. Der Energiebereich des XAS-Spektrums wird in einen kantennahen, mit XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

bezeichneten Bereich und einen kantenfernen Bereich von 40 bis 1000 eV oberhalb der Absorptionskante EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), unterteilt. Der EXAFS-Bereich des Spektrums ist durch kleinere und scheinbar regelmäßige Schwingungen charakterisiert. Physikalisch kann diese Feinstruktur durch Interferenz der bei Anregung entstehenden Kugelwelle (Photoelektron) mit den rückgestreuten Kugelwellen erklärt werden (Abb. 5.19 A: Mehrfachstreuung (XANES), B: Einfachstreuung (EXAFS)) [103, 104].

H. Fricke und G. Herz entdeckten diese Feinstruktur im Jahr 1920 [105, 106]. Der Effekt konnte damals jedoch theoretisch nicht zufriedenstellend erklärt werden. R. de L. Kronig publizierte in den dreißiger Jahren die ersten grundlegenden Ideen [107, 108], doch erst D.E. Sayers, E.A. Stern und E.W. Lytle formulierten in den siebziger Jahren eine bis heute allgemein akzeptierte Theorie [109, 110].

In der Abbildung 5.19 ist ein typisches XAS-Spektrum von $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ an der Uran L_{III} Kante dargestellt.

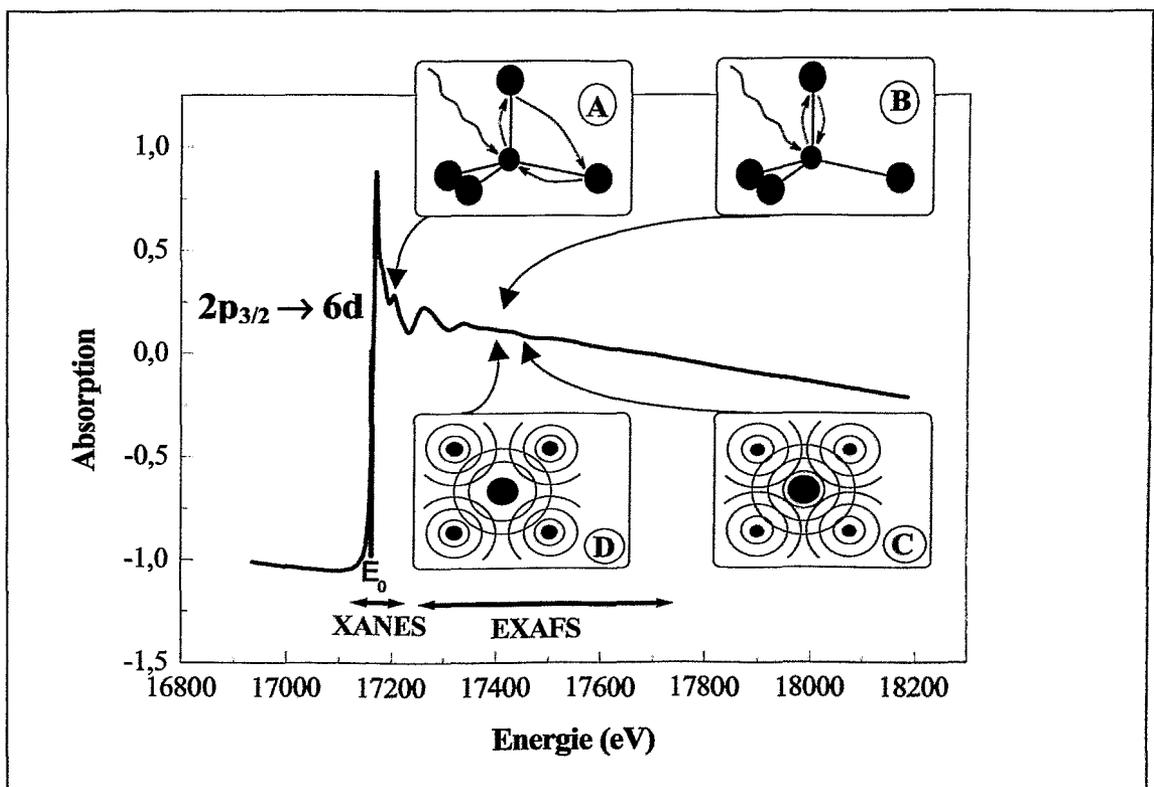


Abb. 5.19: Röntgenabsorptionsspektrum von $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ an der Uran L_{III} Kante mit Unterscheidung in dem XANES- und dem EXAFS-Bereich und dem schematischen physikalischen Prozess (die Einblendungen veranschaulichen A: Mehrfachstreuung, B: Einfachstreuung, C und D die verstärkende und die sich auslöschende Elektronenwelle)

Im XANES-Bereich werden die kernnahen Elektronen durch Absorption von Röntgenphotonen der Energie E angeregt. Es handelt sich hier vorwiegend um diskrete Eielektronenübergänge. Wenn die Energie E kleiner als die Bindungsenergie E_0 ist, erfolgt die Anregung bis in die lokalisierten unbesetzten Zustände, im Falle des Urans vom $2p_{3/2}$ -Niveau in das $6d$ -

Orbital. Die Energie reicht noch nicht aus, um das kernnahe Elektron bis in das Kontinuum anzuheben, sie ist aber groß genug, um inneratomare Dipol-Übergänge zu induzieren [111]. Ist die Photonenenergie $E \approx E_0$, so führt das im Falle der L_{III} -Absorptionskante beim Uran zu einer Ionisierung von $2p_{3/2}$ -Kernelektronen. Ist die Energie höher als E_0 erfolgt der Übergang in ein Kontinuum, welches nicht am absorbierenden Atom lokalisiert ist.

Der XANES- Bereich besitzt eine komplizierte Struktur, die durch eine große Zahl von Effekten (z.B. Vielfachstreuung) bedingt ist. Die XANES-Untersuchungen werden häufig zur Bestimmung des Oxidationszustandes des Absorberatoms genutzt [94, 112].

In der EXAFS-Region überwiegen Einfachstreuungsprozesse. Die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachstreuungsprozessen ist relativ gering. Die Feinstruktur des Absorptionsspektrums spiegelt die Bindungs- und Koordinationsverhältnisse des absorbierenden Atoms, hier des Urans, wieder [96, 99, 113, 114]. Die Oszillation des Absorptionskoeffizienten (μ , d) im EXAFS-Bereich wird durch Rückstreuung des herausgelösten Elektrons an der Elektronenhülle der Nachbaratome hervorgerufen.

Um einen Zusammenhang zwischen den Größen, welche die Nahordnung um das Absorberatom charakterisieren, und dem Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$ herstellen zu können, muss zunächst die Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten auf die Untergrundabsorption $\mu_0(E)$ bezogen und normiert werden (Gleichung 5.3) [103].

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (5.3)$$

Danach ist die Funktion $\chi(E)$ in die Funktion $\chi(k)$ umzuformen, wobei k der Betrag des Wellenvektors des Photoelektrons ist. Er ergibt sich aus der Energie des einfallenden Röntgenphotons E und der Lage der Absorptionskante E_0 gemäß dem Welle-Teilchen-Dualismus. Die kinetische Energie des erzeugten Photoelektrons als Welle betrachtet beträgt nach der Einsteinschen Beziehung [111, 115]:

$$E_{\text{kin}} = E - E_0 = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_e} \quad (5.4)$$

Der Wellenzahlvektor k berechnet sich nach [101, 105]:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \cdot (E - E_0)} \quad (5.5)$$

Dabei ist k die Wellenzahl, m_e die Masse des Elektrons, \hbar ($\hbar = h/2\pi$) das Plancksches Wirkungsquantum, E die Energie in eV und E_0 die Ionisationsenergie in eV.

Die Welle wird von den Nachbaratomen gestreut. In Abhängigkeit von der Wellenlänge und dem Abstand zum Rückstreuatom führt dies zu konstruktiven (C in Abb. 5.19) oder destruktiven (D in Abb. 5.19) Interferenzen beim absorbierenden Atom. So entstehen die Maxima und Minima der Absorption. Bei der Aufnahme des Absorptionsspektrums ändert sich E_{kin} in Ab-

hängigkeit von E und somit die Wellenlänge der gestreuten Elektronen. Dies führt zu den langwelligen Oszillationen des Absorptionskoeffizienten im EXAFS-Bereich. Die Frequenz dieser Oszillationen korreliert mit dem Abstand zwischen dem untersuchten, absorbierenden Atom und den Nachbaratomen (Bestimmung von atomaren Abständen). Die Amplitude enthält Informationen über die Anzahl der Nachbaratome (Bestimmung der Koordinationszahlen). Diese EXAFS-Theorie lässt sich in folgender vereinfachter Gleichung zusammenfassen [116, 117]:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j S_j(k) F_j(k, R_j)}{k R_j^2} \cdot e^{\frac{2R_j}{\lambda(k)}} \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot \sin[2kR_j + \phi_j(k, R_j) + \phi_c(k)] \quad (5.6)$$

$\chi(k)$: EXAFS-Funktion; S_0^2 : Amplitudenreduktionsfaktor; Σ : Summe über die Koordinationsschalen; N_j : Anzahl der Rückstreuatome in der Koordinationsschale j; R_j : Abstand der j-ten Schale vom Absorberatom; $\exp.(-2R_j/\lambda(k))$: Dämpfungsterm mit der mittleren freien Weglänge λ des Elektrons; $\exp.(-2\sigma_j^2 k^2)$: Dämpfungsterm mit dem Debye-Waller-Faktor, der die thermische und statische Unordnung berücksichtigt; $F_j(k, R_j)$: Amplitudenfunktion der elastischen Streuung; $\phi_j(k, R_j)$: Phasenfunktion der elastischen Streuung des Rückstreuers j; $\phi_c(k)$: Phasenfunktion der elastischen Streuung vom Zentralatom.

Die EXAFS-Funktion im k-Raum enthält zwar die gesamte Information, ist aber nicht anschaulich zu interpretieren. Durch Fouriertransformation von $\chi(k)$ ergibt sich eine radiale Verteilungsfunktion $F(r)$, die Maxima bei $R_j = r_j - x_j$ und damit die Verteilung der Rückstreuer anzeigt und folgender Gleichung genügt:

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) \cdot k^n \cdot w(k) \cdot \exp(i2kr) \, dk \quad (5.7)$$

$w(k)$: Fensterfunktion

Dargestellt wird fast ausschließlich der Betrag von $F(r)$, oft als Modulfunktion der Fouriertransformierten der EXAFS-Funktion, aber auch als Strukturfunktion $F(r)$ bezeichnet.

In dieser Arbeit wurde diese Methode erstmalig, wie bereits erwähnt, zur Strukturaufklärung der Erdalkaliuranylcarbonate, insbesondere Bariumuranylcarbonat und zur Charakterisierung der Uranspezies in Lösung bei den Löslichkeitsuntersuchungen eingesetzt.

5.2.2.2 Angewendete Messtechnik

Die am häufigsten benutzte Röntgenabsorptionsspektroskopiemethode beruht auf der direkten Messung von $\mu(E)$, der Messung der Intensitäten der Röntgenstrahlung vor und nach der Probe gemäß der Gleichung (5.2). Die zur Aufzeichnung von EXAFS-Spektren notwendige intensive Röntgenstrahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum wird durch ein Synchrotron bereitgestellt. In der Abbildung 5.20 (A) ist das optische Layout skizziert. Für die Röntgenabsorptionsspektroskopie von Metallen mit höherer Ordnungszahl (wie z.B. Uran) wird Strahlung von harter Röntgenenergie verwendet. Diese liegt zwischen 5 keV und 40 keV. Das vom Synchrotron ausgesendete, polychromatische Licht wird nach einer Eintrittsblende von einem

Spiegel fokussiert und auf den Monochromator gelenkt. Dieser besteht aus zwei parallel angeordneten Si-Kristallen, die entsprechend ihrem Anschnitt (Si-111, Si-311, etc.) Bragg'sche Reflexe mit der auftretenden Synchrotronstrahlung erzeugen. Entsprechend dem Bragg'schen Gesetz (Gl. 5.1) sind die Reflexe monochromatisch. Durch Änderung des Kristallanstellwinkels kann die Wellenlänge des monochromatischen Lichts verändert werden. Somit ist die Aufnahme von Spektren möglich. Hinter dem Monochromator wird das Licht auf eine gasgefüllte Ionisationskammer I_0 gelenkt. Mit Hilfe dieser lässt sich die Intensität der auftretenden Strahlung messen. Hinter der ersten Ionisationskammer (I_0) ist in der Regel die zu messende Probe angeordnet, danach zwei Ionisationskammern I_1 und I_2 . In der Ionisationskammer (I_1) wird die Intensität der Strahlung hinter der Probe gemessen. Eine Referenzprobe befindet sich zwischen diesen zwei Ionisationskammern (I_1, I_2). Deren Absorptionsspektrum wird zur Kalibration der Monochromatorenergie genutzt. Aus dem logarithmischen Verhältnis der Intensitäten von I_1 und I_0 lässt sich der energieabhängige Absorptionskoeffizient berechnen. Der experimentelle Aufbau ist in der Abbildung 5.20 (B, C) schematisch gezeigt.

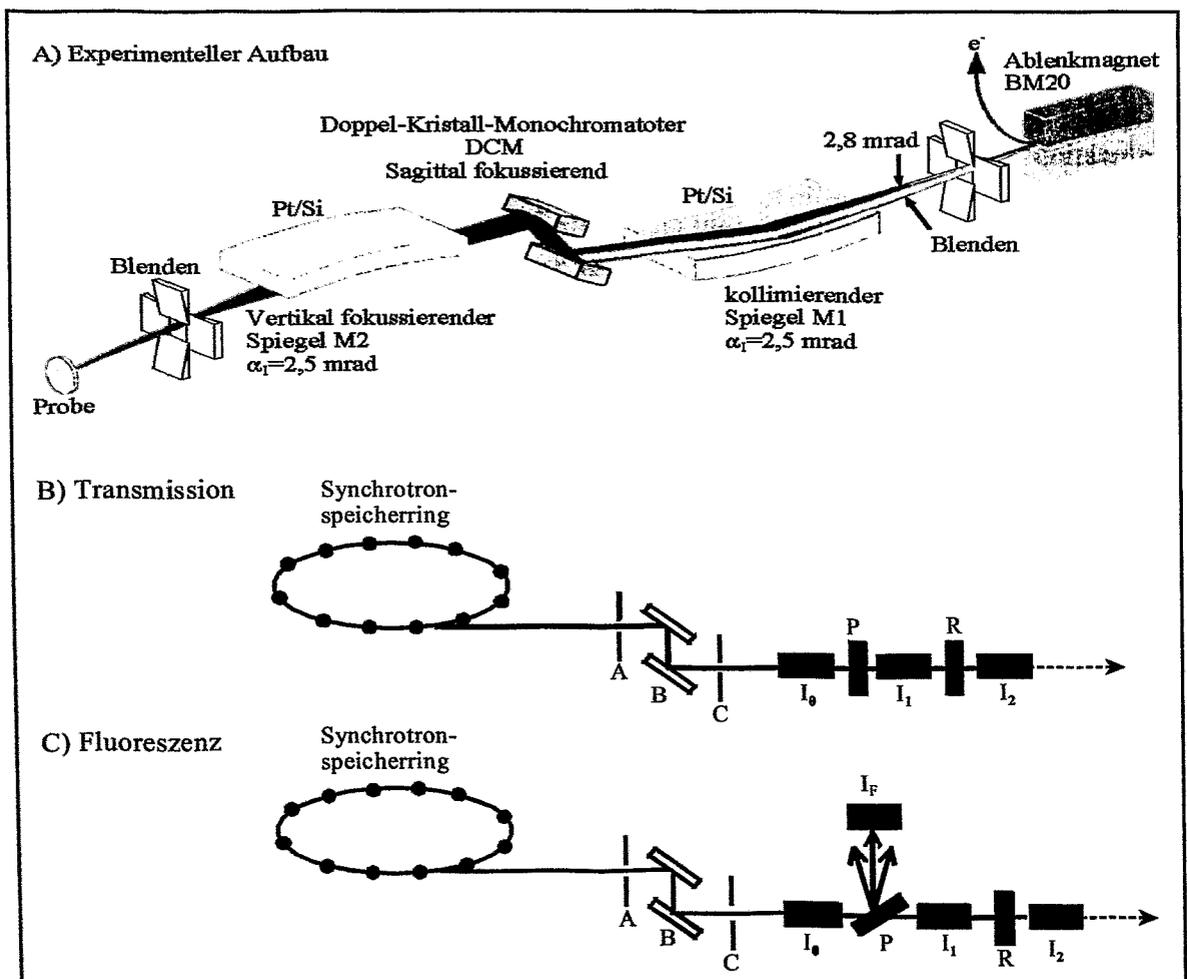


Abb. 5.20: Der Experimentelle Aufbau für die EXAFS-Spektroskopie: A) Das optische Layout; B) Transmissionmessung und C) Fluoreszenzmessung: A-Monochromator-Eingangsspalt; B-Doppelkristall-Monochromator; C-Monochromator-Ausgangsspalt; I_0 I_1 , I_2 -Ionisationskammern; R-Referenzprobe; P-Probe; I_F -Fluoreszenzdetektor [118, 119]

5.2.2.3 Datenanalyse der EXAFS-Spektren von Erdalkaliuranylcarbonaten im Vergleich mit der Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

Bei den in dieser Arbeit dargestellten EXAFS-Messungen wurde monochromatische Röntgenstrahlung verwendet [118, 119]. Die experimentell ermittelten Absorptionsdaten wurden entsprechend den Standardprozeduren mit dem Programm EXAFSPAK [120] ausgewertet. Die theoretischen Rückstreuphasen und -amplituden wurden „ab initio“ berechnet mit Hilfe des Programms FEFF6 [121] ausgewertet. Dabei wird ein experimentelles Spektrum vor der quantitativen Analyse einer Bearbeitung unterzogen, bei der die gemessenen Daten auf die EXAFS-Funktion reduziert werden. Beiträge durch andere Effekte, wie den atomaren Untergrund, wurden entfernt. Das Spektrum wird normiert und in die Dimension eines energieabhängigen Wellenvektors überführt.

Als erster Schritt in der Datenauswertung wird die Absorptionskante des gemessenen Spektrums bestimmt. Dazu bildet man die erste Ableitung des Spektrums und bestimmt den Energiewert des Maximums. Der zweite Schritt ist die Korrektur des Untergrunds der Vorkantenenergie. Ein Polynom der Ordnung-1 wird unter Nutzung der Victoreen-Koeffizienten an die experimentellen Daten des Vorkantenbereiches angepasst und in den weiteren Energiebereich des gemessenen Spektrums extrapoliert. Die Wahl der Anpassungsfunktion hängt von den experimentellen Bedingungen ab [104, 116]. Den dritten Schritt stellt die Entfernung des atomaren Untergrunds im Spektrum dar. Dazu wird eine Spline-Funktion verwendet [122]. Diese Spline-Funktion ist eine starre aber flexible Polynomfunktion, welche durch die EXAFS-Region gelegt wird. Parameter für diese Funktion sind die Anzahl der individuellen Polynome und deren Ordnung. Der energetische Ursprung (Ionisationsenergie, E_0) der Spline-Funktion liegt üblicherweise ca. 20 eV über der ermittelten Absorptionskante des Spektrums [104]. Gleichzeitig erfolgt eine Überführung des Spektrums aus der Energiedimension in die Dimension des Wellenvektors k (Einheit \AA^{-1}), der sich aus der Gleichung (5.5) berechnet. Die experimentellen Daten werden anschließend mit Hilfe eines Victoreen-Polynoms normalisiert und mit k^n ($n = 1 - 3$) gewichtet. Letzteres ist notwendig, da die Amplituden der EXAFS-Oszillationen mit zunehmender Energie abnehmen.

Das Ergebnis der Datenverarbeitung ist die $\chi(k)$ -Funktion, welche die EXAFS-Oszillationen darstellt. Sie berechnet sich analog der Gleichung (5.8) [120]:

$$\chi(k) = \frac{\mu_{\text{exp.}} - \mu_{\text{spline}}}{\mu_{\text{victoreen}}} \quad (5.8)$$

Die Verfahren zur Datenreduktion sind in der Abbildung 5.21 dargestellt.

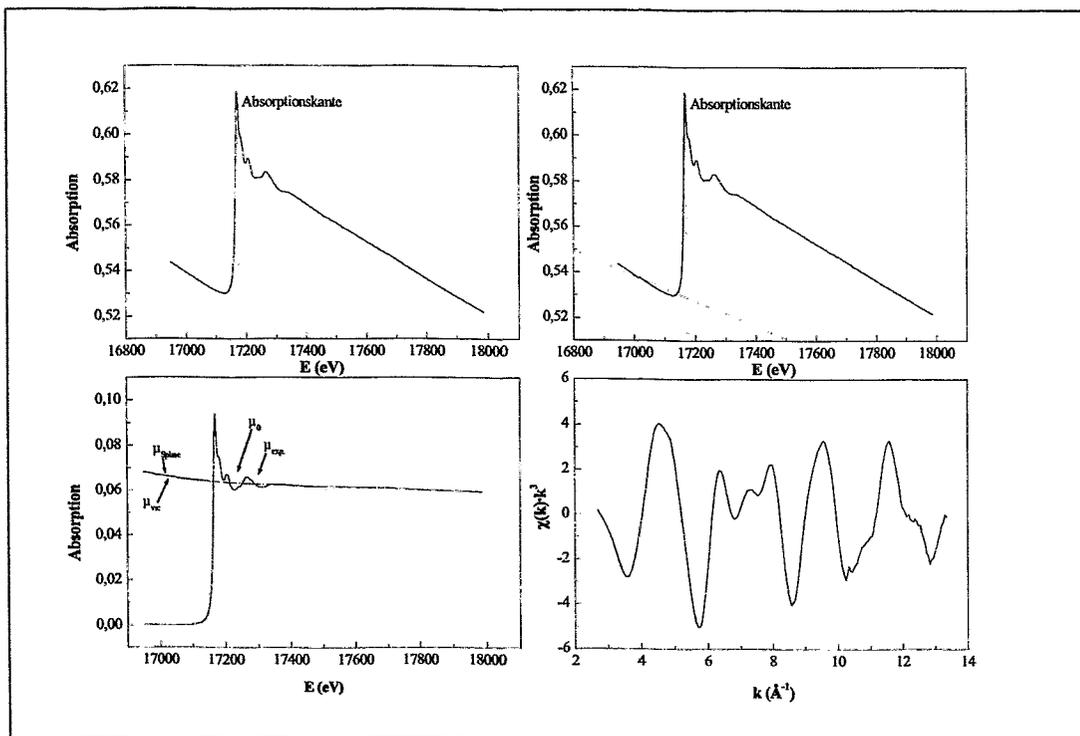


Abb. 5.21: Datenreduktion von EXAFS-Spektren

Das EXAFS-Spektrum setzt sich aus einer Summe von Sinus-Wellen (Oszillationen) zusammen, die durch die Streuung der Elektronenwelle des absorbierenden Atoms an den Nachbaratomen entsteht. Die Beiträge der einzelnen Koordinationsschalen zu den entsprechenden EXAFS-Oszillationen lassen sich durch die Fouriertransformation in den Ortsraum separieren. Es kann eine radiale Verteilungsfunktion der Ligandenatome um das Metall-Absorberatom erhalten werden [123]. Darüber hinaus ergibt sich eine Pseudoverteilungsfunktion der Rückstreuer um das Absorberatom in der Abstandsdimension R (siehe Gl. 5.7 und Abb. 5.22). Die Intensität der Peaks ist ein Maß für die Koordinationszahl N_j und die Lage der Peaks gibt Aufschluss über die Atomabstände R_j . Die Fouriertransformation enthält einen realen und einen imaginären Teil. Der in der Fouriertransformation erhaltene Abstand der Rückstreuer ist aufgrund einer Phasenverschiebung in der Phasenfunktion der EXAFS-Gleichung (Gl. 5.6) um 0,2 - 0,5 Å kleiner als der reale Abstand [120].

In der Abbildung 5.22 sind die isolierten EXAFS-Oszillationen des natürlichen Calciummuranlylcarbonats und der Beitrag der Fouriertransformierten des EXAFS-Spektrums dargestellt.

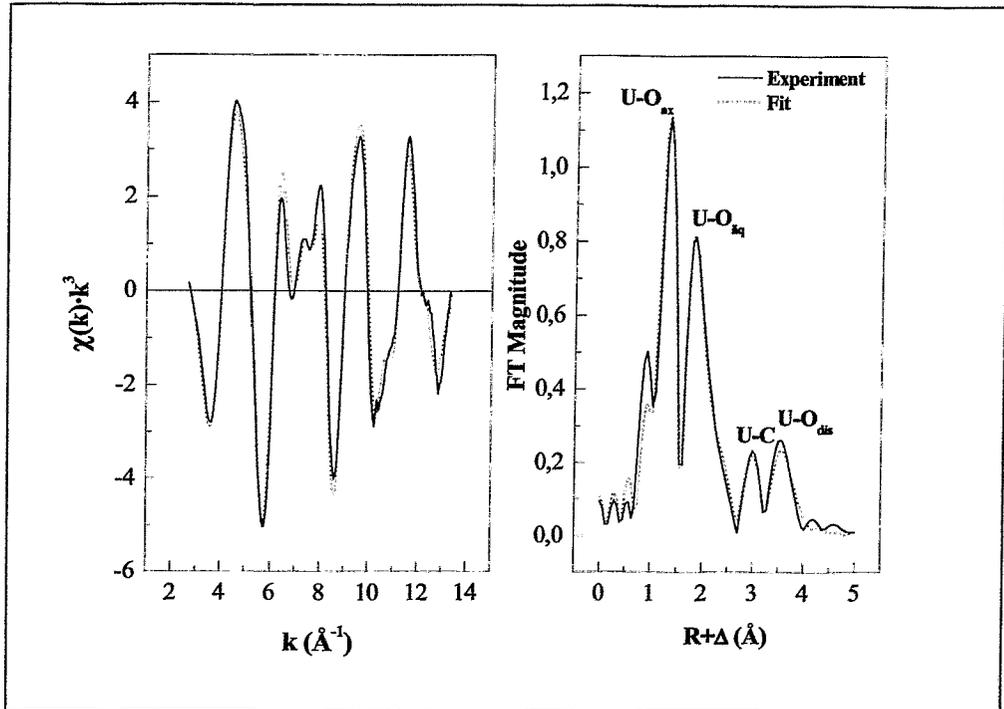


Abb. 5.22: Gegenüberstellung von Experiment und Fit der EXAFS-Spektren der Uran L_{III} -Kante des natürlichen Calciumuranylcarbonats (links) und des Betrags der Fouriertransformierten des EXAFS-Spektrums (rechts)

Durch die Fourier-Filterung kann die oben erwähnte Komplexität von EXAFS-Spektren aufgrund der Überlagerung von Rückstreuungsfunktionen verschiedener Ligandenatome verringert werden. Dazu werden klar aufgelöste Peaks in der Fouriertransformation in die k -Dimension zurücküberführt. Die Koordinationsschalen können dann in der k -Dimension einzeln analysiert werden. Die Analyse der gemessenen EXAFS-Spektren erfolgt über die Anpassung von Funktionen ($N, R, \Delta E$) an die experimentellen Daten. Ein Maß für die Qualität der Anpassung ist der F^2 -Wert [121]. Er ist definiert als die Summe der Quadrate der Differenz zwischen den Datenpunkten der experimentellen und der angepassten Funktion. Die simultane Analyse von mehreren Koordinationsschalen gleicher Ligandenatome ist durch die Auflösung zwischen den Koordinationsschalen ΔR limitiert (Nyquist-Theorem) [104]. Sie kann berechnet werden aus:

$$\Delta R = \frac{\pi}{2\Delta k} \quad (5.9)$$

Mit Δk : verwendeter EXAFS-Bereich.

Zur Validierung, der durch Röntgenbeugungsanalyse ermittelten Atomkoordinationen bzw. Abstände für Calcium- und Strontiumuranylcarbonat [84, 93] sowie für Magnesiumuranylcarbonat [86], wurden EXAFS-Messungen an diesen Verbindungen sowie auch an Bariumuranylcarbonat durchgeführt. Außer diesen Feststoffen wurden bei den Löslichkeitsuntersuchungen auch deren gesättigte Lösungen mit EXAFS analysiert und miteinander verglichen.

Basierend auf den bekannten Kristallstrukturen dieser Verbindungen wurde für die Auswertung die detaillierte Anpassung zu den experimentellen EXAFS-Spektren von den gemessenen Proben mit Hilfe des vorgeschlagenen strukturellen Modells gewährleistet (Abb. 5.23). Das Modell enthält die Uranylcarbonatgruppe, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, als Hauptkern der untersuchten Verbindungen, d.h. U-O_{ax} , $\text{U-O}_{\text{äq}}$, U-C and U-O_{dis} . Die U-O_{dis} Koordinationsschale ist durch eine dreibeinige Mehrfachstreuungsinteraktion entlang des linearen $\text{U-C-O}_{\text{dis}}$ Pfades modelliert. Da die $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Gruppe mit mehreren Arten von Erdalkalimetallpolyedern verbunden ist, konnte eine zusätzliche U-M^{2+} Schale in der Anpassung einbezogen werden. Für die einzelnen Erdalkaliuranylcarbonate differiert dabei nur der Abstand Uran-Erdalkalimetall.

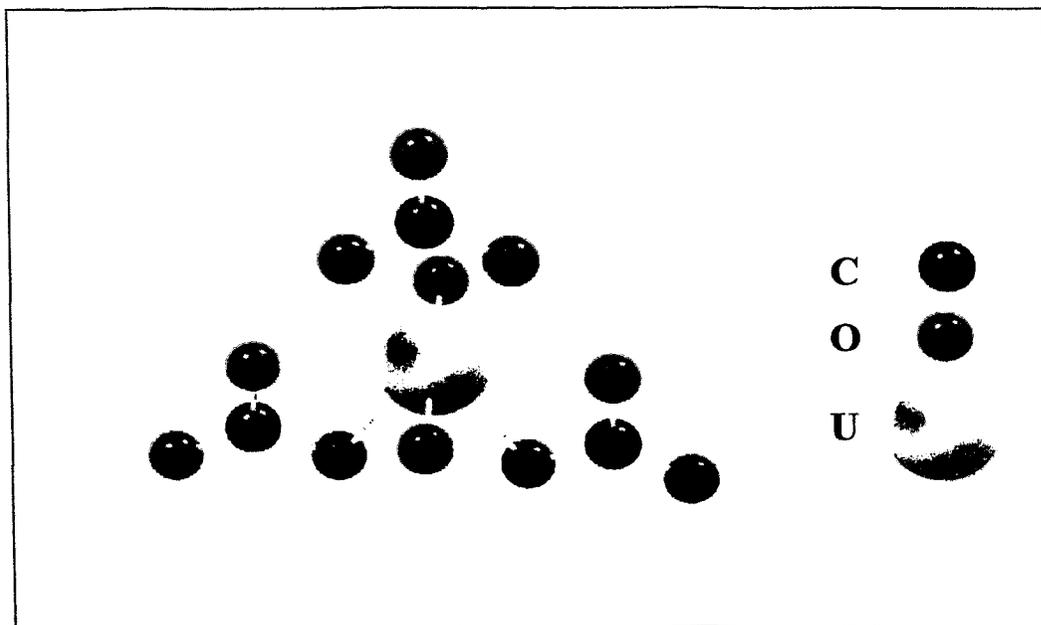


Abb. 5.23: Schematische Darstellung der Uranylcarbonatgruppe in Erdkaliuranylcarbonaten

Zur Anpassung der gemessenen EXAFS-Spektren wurden mit dem Programm FEFF 6 [121] die theoretischen Rückstreuphasen und -amplituden für alle möglichen Rückstreupfade berechnet und anschließend hinsichtlich der Relevanz (U-O_{ax} , U-O_{ax} MS, $\text{U-O}_{\text{äq}}$, U-C , U-C-O MS, U-O_{dis} MS) bewertet. Danach wurden diese bedeutenden Streupfade für die Berechnung von Koordinationszahlen und der entsprechenden Abstände der Urannachbaratome in die Parametermatrix des EXAFSPAK (Programmteil OPT) eingesetzt. Zunächst wurden durch Fourier-Filterung die ersten drei Koordinationsschalen (U-O_{ax} , U-O_{ax} MS, $\text{U-O}_{\text{äq}}$, U-C), ersichtlich in Abb. 5.22 an den 3 Peaks bei 1,3 Å, 2,0 Å und 2,5 Å ($R+\Delta$), optimiert. In einem zweiten Schritt wurden von den gemessenen EXAFS-Spektren der Beitrag der optimierten drei Koordinationsschalen (U-O_{ax} , U-O_{ax} MS, $\text{U-O}_{\text{äq}}$, U-C) abgezogen und das resultierende Spektrum mit den relevanten Mehrfachstreupfaden (U-C-O , U-O_{dis}) und zum Teil mit dem Rückstreupfaden des Uran-Erdalkalimetalls (U-M^{2+}) angepasst und die dazugehörigen Parameter optimiert. Die aus den zwei Anpassungen erhaltenen Parameter wurden kombiniert und in einer finalen Anpassung nochmals optimiert.

Für den Fit des EXAFS-Spektrums wurden die Atomkoordinaten N_j und die atomaren Abstände R_j mit den dazugehörigen Debye-Waller-Faktoren σ_j^2 und der Energie ΔE_0 variiert. Der Debye-Waller-Faktor korreliert stark mit der Koordinationszahl N_j . Dieses N_j wurde ent-

sprechend den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse der Erdalkaliuranylcarbonate im Fit zuerst konstant gehalten und die Abstände, die Debye-Waller Faktoren und die Energie variiert. Dies wurde aus zwei Gründen durchgeführt:

1. zum Verringern der Zahl der freien Parameter, die für die Anpassung der sechs Schalen erforderlich sind;
2. zur Erhöhung der Fitstabilität von $U-O_{dis}$ und $U-M^{2+}$ Schalen, die aufgrund des geringen Unterschieds hinsichtlich des Abstandes miteinander interferieren.

Unabhängig davon, ob N_j konstant gehalten oder variiert wird, bekommt man für N_j beim Fitten innerhalb der Fehlergrenze ähnliche Werte. Dieses wurde durch frühere Anpassung mit einem variablen N_j für die ersten drei Koordinationsschalen bestätigt. Aufgrund der Einfach- und Mehrfachstreueffekte von $U-O_{dis}$ ist außerdem eine genaue Bestimmung vom entsprechenden N_j für die äußeren Urankoordinationsschalen sehr schwierig.

Die in den folgenden Abbildungen (5.24 - 5.28) dargestellten fouriertransformierten Spektren sind nicht phasenkorrigiert. Die Peakmaxima sind aufgrund einer Phasenverschiebung der Photoelektronenwelle, die durch die Atompotentiale des Absorberatoms (hier U(VI)) und Nachbaratome (C, O, M) hervorgerufen wird, gegenüber den wahren Atomabständen R verschoben ($R+\Delta$).

In der Abbildung 5.24 sind die k^3 -gewichteten Uran L_{III} -Kanten EXAFS-Oszillationen der gemessenen Proben des Magnesiumuranylcarbonats mit der dazu gehörigen fouriertransformierten Spektren dargestellt.

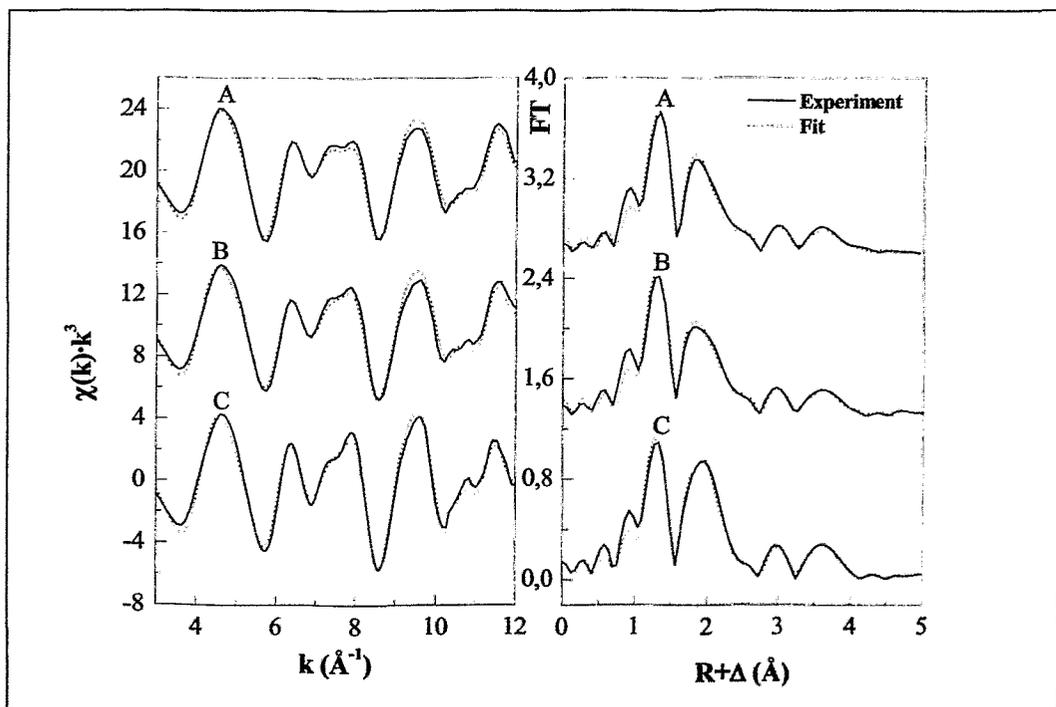


Abb. 5.24: Gegenüberstellung von Experiment und Fit der EXAFS-Spektren der Uran L_{III} -Kante (links) und Fouriertransformation (rechts): (A) Magnesiumuranylcarbonatlösung ($23,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l } UO_2^{2+}$; $46,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l } Mg^{2+}$; $69,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l } HCO_3^- / CO_3^{2-}$; pH = 8,0);

Fortsetzung Abb. 5.24: (B) synthetisiertes Magnesiumuranylcarbonat; (C) synthetisiertes Magnesiumuranylcarbonat im Kryostat bei 84 K (Zur besseren Darstellung wurden die EXAFS-Spektren um $10,0 \chi(k)k^3$ und die fouriertransformierten Spektren um 1,3 FT verschoben)

In der Abbildung 5.24 zeigen alle Proben des Magnesiumuranylcarbonats ähnliche EXAFS-Oszillationen und fouriertransformierte Spektren bis zu $k = 12 \text{ \AA}^{-1}$. Dies könnte auf die vergleichbare Nachbaratomumgebung des Urans zurückgeführt werden. Die Anpassung der gemessenen EXAFS-Spektren erfolgte mit einem Rückstreumodell, das auf der Kristallstruktur von Magnesiumuranylcarbonat basiert [86]. Die Anpassungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5.16 zusammengefasst.

Tab. 5.16: Zusammenfassung der Schalen-Fitparameter der fouriertransformierten Uran L_{III} -Kante für gemessene Magnesiumuranylcarbonatproben

Probe *	$2x(U-O_{ax})$		$6x(U-O_{\ddot{a}q})$		$3x(U-C)$		$3x(U-O_{dis})$		$2x(U-Mg)$	
	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)
A	1,80	0,002	2,44	0,007	2,91	0,003	4,19	0,005	-	-
B	1,79	0,002	2,45	0,006	2,90	0,003	4,20	0,005	-	-
C	1,80	0,002	2,45	0,004	2,90	0,003	4,20	0,003	-	-
X-ray [86]	1,79		2,44		2,89		4,13		5,29	

* $\Delta E_0 = -8,16$ (A), $-8,57$ (B) und $-7,65$ (C)

Die aus der Anpassung der EXAFS-Spektren erhaltenen Strukturparameter für Magnesiumuranylcarbonat zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Atomabständen des Magnesiumuranylcarbonats [86]. Zum Beispiel wurde für den $U-O_{ax}$ -Abstand sowohl in der Lösung als auch im Feststoff der $1,80 \pm 0,002 \text{ \AA}$ bestimmt. Genauso wurden keine relevanten Abweichungen für die anderen Abständen $U-O_{\ddot{a}q}$, $U-C$ und $U-O_{dis}$ festgestellt. Die N_j -Werte zeigten eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten der Uranylcarbonatgruppe ($O_{ax} = 2$, $O_{\ddot{a}q} = 2$, $C = 3$ und $O_{dis} = 3$). Die in der Tabelle 5.16 ermittelten Strukturparameter zeigen, dass sowohl im Feststoff als auch in der Lösung von Magnesiumuranylcarbonat die Position der Magnesiumatome nicht bestimmbar ist. Der Abstand $U-Mg$ wurde aus Röntgenbeugungsdaten (XRD) ermittelt und beträgt $5,29 \text{ \AA}$. Der Beitrag des Abstands bedingt, dass er mit EXAFS weder bei Zimmertemperatur noch bei Tieftemperatur (84 K) detektierbar ist. Die Resultate der EXAFS Messungen des Magnesiumuranylcarbonats bestätigen die Existenz der Uranylcarbonatgruppe als $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ -Ion.

In Analogie zum Magnesiumuranylcarbonat wurden mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie die synthetisierten Präparate von Calcium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonat sowie deren Lösungen bei den Löslichkeitsuntersuchungen analysiert. Die Abbildung 5.25 stellt die k^3 -gewichteten Uran L_{III} -Kanten EXAFS-Oszillationen der gemessenen Proben des Calciumuranylcarbonats mit der dazugehörigen fouriertransformierten Spektren dar.

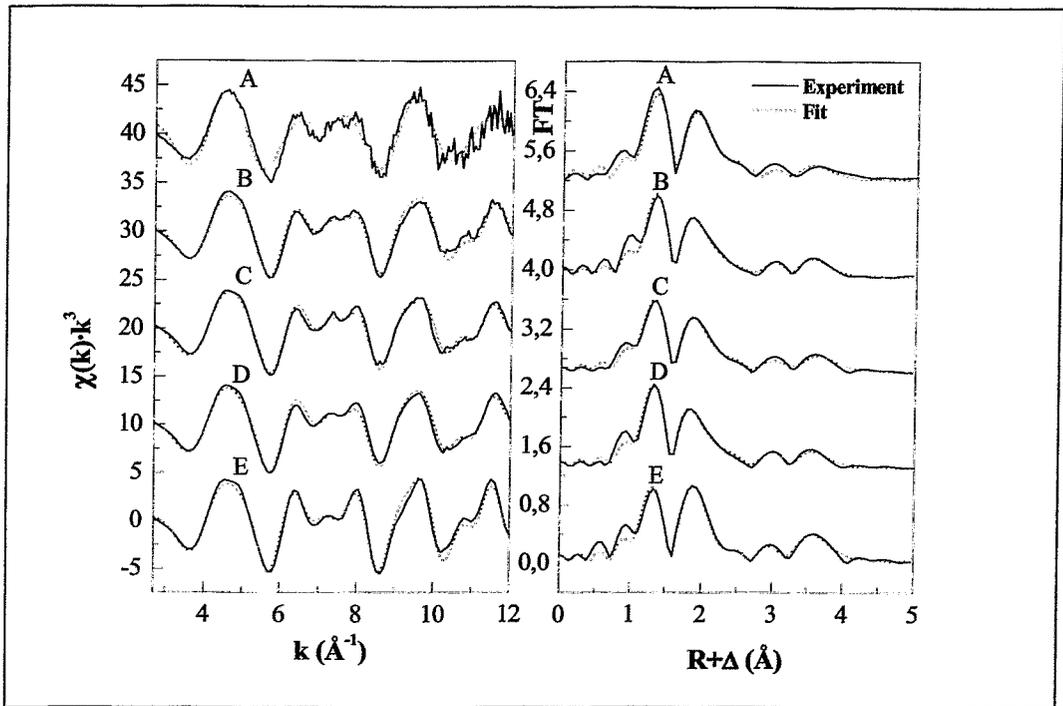


Abb. 5.25: Gegenüberstellung von Experiment und Fit der EXAFS-Spektren der Uran L_{III} -Kante (links) und Fouriertransformation (rechts): (A) Uranylcarbonatlösung ($1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l UO_2^{2+} ; $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l HCO_3^- / CO_3^{2-} ; pH = 8,0 = 98,2 % $UO_2(CO_3)_3^{4-}$; (B) Calciumuranylcarbonatlösung ($13,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l UO_2^{2+} ; $27,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l Ca^{2+} ; $41,7 \cdot 10^{-3}$ mol/l HCO_3^- / CO_3^{2-} ; pH = 8,0 = 90 % $Ca_2UO_2(CO_3)_3$; (C) natürliches Calciumuranylcarbonat; (D) synthetisiertes Calciumuranylcarbonat; (E) synthetisiertes Calciumuranylcarbonat im Kryostat bei 26 K

Natürliches und synthetisches Calciumuranylcarbonat zeigen ähnliche EXAFS-Oszillationen und fouriertransformierte Spektren bis zu $k = 12 \text{ \AA}$. Wegen der niedrigeren Urankonzentration in den Lösungen A und B ist das Signal-Rausch-Verhältnis in ihren EXAFS-Spektren schlechter als bei den anderen Proben. Trotzdem zeigen sie ähnliche EXAFS-Oszillationen und fouriertransformierte Spektren wie das Mineral Liebigit (Probe C). Daraus folgt, dass Uran in allen Proben die gleiche Nahordnung hat.

Die Anpassung der gemessenen EXAFS-Spektren erfolgte mit einem Rückstreumodell, das auf der Kristallstruktur von Calciumuranylcarbonat basiert [93]. Die Anpassungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5.17 zusammengefasst.

Tab. 5.17: Zusammenfassung der Schalen-Fitparameter der fouriertransformierten Uran L_{III} -Kante für gemessene Calciumuranylcarbonatproben

Probe *	2x(U-O _{ax})		6x(U-O _{äq})		3x(U-C)		3x(U-O _{dis})		2x(U-Ca)	
	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)
A	1,80	0,001	2,44	0,005	2,89	0,002	4,20	0,004	-	-
B	1,81	0,001	2,44	0,005	2,90	0,0004	4,22	0,002	3,94	0,008
C	1,80	0,002	2,43	0,006	2,88	0,003	4,17	0,002	4,04	0,014
D	1,81	0,0009	2,43	0,006	2,89	0,004	4,18	0,007	4,00	0,005
E	1,80	0,002	2,43	0,003	2,88	0,0006	4,15	0,005	4,05	0,002
X-ray [93]	1,78		2,43		2,86		4,12		4,07	

* $\Delta E_0 = -9,60$ (A), $-9,36$ (B), $-9,35$ (C), $-10,52$ (D) und $-8,29$ (E)

Die Anpassung erfolgte zuerst ohne die U-Ca-Schale. Es ist schwierig, die vorhandenen zwei Calciumatome bei 4,07 Å eindeutig zu ermitteln, da die Differenz zwischen U-O_{dis} und U-Ca Abstand nur 0,5 Å beträgt. Deswegen wurde der Fit erneut unter Berücksichtigung der U-Ca Schale berechnet. Dies führte tatsächlich zu einer besseren Anpassung. Diese Verbesserung der Anpassung war jedoch nicht signifikant, da bei der Berechnung des Fits unter Ausschluss der U-Ca Schale der fehlende EXAFS-Anteil durch ein Anwachsen der U-O_{dis} Amplitude kompensiert wurde. Nach Abzug beider Spektren voneinander konnte deshalb die Position der Calciumatome nicht genauer bestimmt werden. Das EXAFS-Spektrum der calciumfreien Lösung (Uranylcarbonatlösung) wurde mit dem gleichen Strukturmodell wie die anderen Calciumuranylcarbonatproben, aber ohne die U-Ca Schale gefittet. Die erhaltenen Abstände und σ^2 -Werte stimmten gut mit denen des kristallinen Calciumuranylcarbonats überein (Tab. 5.17). Das heißt, die Uranylcarbonatgruppe, die im Calciumuranylcarbonat vorhanden ist, existiert auch in Form der $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ -Ionen. Dies stimmt auch mit der Speziationsberechnung der Probe B überein, bei welcher $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ dominiert. Obwohl ein besserer Fit mit der U-Ca Schale erhalten wurde, kann die Existenz der Calciumatome nicht von dem minimalen Unterschied in der Anpassung der Spektren (mit oder ohne Calcium) abgeleitet werden. Die EXAFS-Messung des festen synthetisierten Calciumuranylcarbonats bei Tieftemperatur (26 K) weist darauf hin, dass bei dieser Temperatur die Wechselwirkung zwischen U-Ca bei 4,05 Å und U-O_{dis} bei 4,15 Å sich voneinander unterscheiden lässt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Ergebnisse der EXAFS-Messungen des Calciumuranylcarbonats eine identische Nahordnung von $UO_2(CO_3)_3$ -Gruppen in Feststoff und Lösung zeigen. Die genaue Bestimmung der Calciumatome in der Calciumuranylcarbonatlösung ist nicht möglich, da die interatomaren Abstände von U-Ca und U-O_{dis} nahezu gleich sind. Die EXAFS-Ergebnisse erlauben damit die Annahme, dass im Feststoff die Calciumatome die gleiche Position wie im Mineral Liebigit, $Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$, zwischen zwei Carbonatgruppen in äquatorialer Ebene der Uranylgruppe einnehmen.

Strontiumuranylcarbonat wurde als Feststoff und als gesättigte Lösung mit EXAFS untersucht. Die k^3 -gewichteten Uran L_{III} -Kanten EXAFS-Oszillationen der Proben sind mit den dazugehörigen fouriertransformierten Spektren in der Abbildung 5.26 dargestellt.

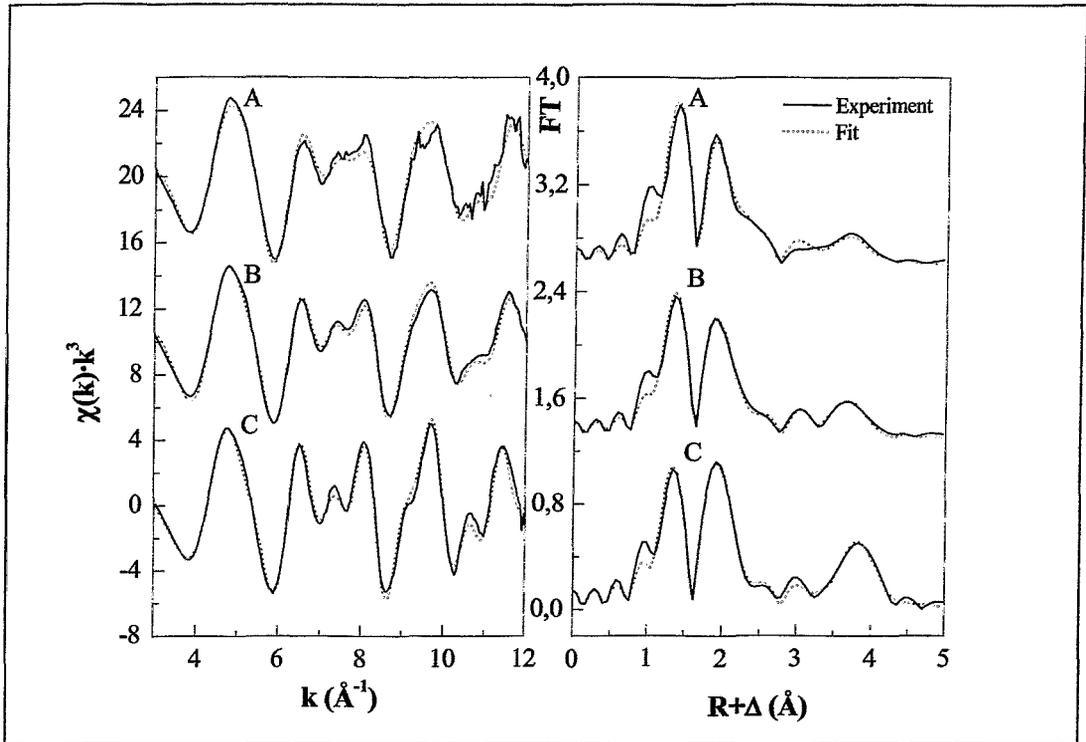


Abb. 5.26: Gegenüberstellung von Experiment und Fit der EXAFS-Spektren der Uran L_{III} -Kante (links) und Fouriertransformation (rechts): (A) Strontiumuranylcarbonatlösung ($6,7 \cdot 10^{-3}$ mol/l UO_2^{2+} ; $13,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l Sr^{2+} ; $19,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l HCO_3^- / CO_3^{2-} ; pH=8,0); (B) synthetisiertes Strontiumuranylcarbonat bei Zimmertemperatur; (C) synthetisiertes Strontiumuranylcarbonat im Kryostat bei 15 K

Das EXAFS-Spektrum der Strontiumuranylcarbonatlösung ist aufgrund der niedrigeren Urankonzentration leicht verrauscht, zeigt jedoch ähnliche EXAFS-Oszillationen wie die Festphase von Strontiumuranylcarbonat (Abb. 5.26). Die Anpassungsergebnisse der EXAFS-Spektren sind in Tabelle 5.18 zusammengefasst.

Tab. 5.18: Zusammenfassung der Schalen-Fitparameter der fouriertransfomierten Uran L_{III} -Kante für gemessene Strontiumuranylcarbonatproben

Probe *	$2x(U-O_{ax})$		$6x(U-O_{aq})$		$3x(U-C)$		$3x(U-O_{dis})$		$2x(U-Sr)$	
	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)
A	1,81	0,002	2,43	0,006	2,90	0,001	4,19	0,003	-	-
B	1,81	0,002	2,44	0,006	2,90	0,002	4,18	0,001	4,28	0,002
C	1,81	0,001	2,43	0,004	2,90	0,001	4,16	0,001	4,26	0,002
X-ray [84]	1,79		2,42		2,89		4,12		4,25	

* $\Delta E_0 = -1,91$ (A), $-0,98$ (B) und $-1,44$, (C)

Der Fit der erhaltenen EXAFS-Spektren wurde mit Hilfe der Filterungsprozedur und des angenommenen Modells durchgeführt. Aus der XRD beträgt die Abstandsdifferenz zwischen der U-O_{dis} und U-Sr 0,13 Å. Da Strontium ein Schwermetallatom ist, zeigen die EXAFS-Spektren (B und C) eine typische Feinstruktur. Für den Fit dieser Proben war es notwendig, die U-Sr Schale zu berücksichtigen. Die durch den Fit mit den gemessenen EXAFS-Spektren des festen Strontiumuranylcarbonats erhaltenen Strukturparameter zeigen die Präsenz von $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Ionen mit zwei Strontiumatomen bei 4,25 Å an. Dieser Abstand ist mit EXAFS bei Zimmertemperatur sowie auch bei der Tieftemperatur (15 K) sehr gut messbar. In der Fouriertransformierten (C) ist der Effekt des Strontiumatoms bei 4,25 Å sehr deutlich und verursacht den Anstieg des zugehörigen Peaks. In der Strontiumuranylcarbonatlösung (Probe A) war es schwierig, die vorhandenen zwei Strontiumatome bei 4,25 Å eindeutig zu ermitteln, da der ausgeführte Fit sich mit oder ohne die U-Sr Schale nicht signifikant ändert. Der Einfluss des Mehrfachstreuungseffektes der U-O_{dis} Schale verhindert die Detektion der U-Sr Schale. Damit bestätigen, die durch EXAFS erhaltenen Strukturparameter des Strontiumuranylcarbonats, die XRD-Atomabstände [84].

Die mittels EXAFS erhaltenen Strukturparameter des Magnesium-, Calcium und Strontiumuranylcarbonats bestätigen die XRD-Abstände dieser Verbindungen. Diese Validierung der EXAFS-Datenanalyse ermöglicht die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung von Strukturparametern der amorphen Substanzen des teilweise kristallinen Bariumuranylcarbonats sowie auch der entsprechenden Urankomplexe in Lösungen wie zum Beispiel bei den Löslichkeitsversuchen, was das Hauptziel der Anwendung dieser Methode war.

Bariumuranylcarbonat wurde mit EXAFS untersucht und in der Abbildung 5.27 sind die k^3 -gewichteten Uran L_{III} -Kanten EXAFS-Oszillationen der gemessenen Proben des Bariumuranylcarbonats mit der dazugehörigen fouriertransformierten Spektren dargestellt.

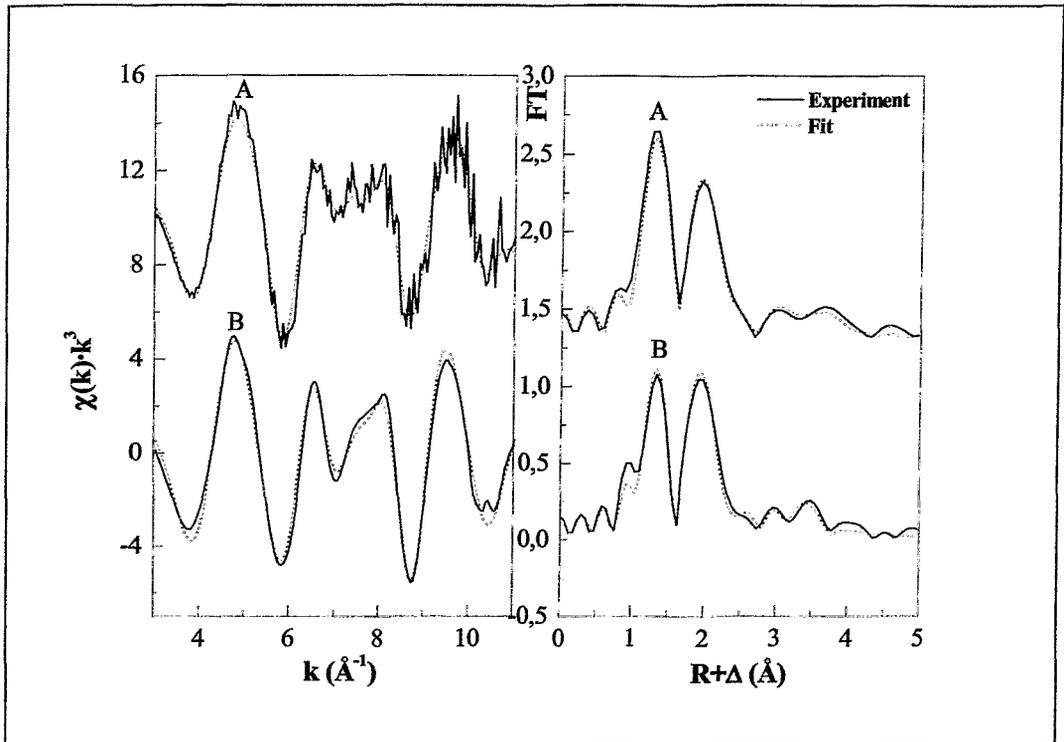


Abb. 5.27: Gegenüberstellung von Experiment und Fit der EXAFS-Spektren der Uran L_{III} -Kante (links) und Fouriertransformation (rechts): (A) Bariumuranylcarbonatlösung ($1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l UO_2^{2+} ; $2,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l Ba^{2+} ; $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l HCO_3^- / CO_3^{2-} ; pH=8,0); (B) synthetisiertes Bariumuranylcarbonat im Kryostat bei 15 K

Das EXAFS-Spektrum der Bariumuranylcarbonatlösung (A) zeigte wegen der geringen Urankonzentration ein starkes Rauschen. Die Anpassungsergebnisse der EXAFS-Spektren sind in der folgenden Tabelle 5.19 zusammengefasst.

Tab. 5.19: Zusammenfassung der Schalen-Fitparameter der fouriertransformierten Uran L_{III} -Kante für gemessene Bariumuranylcarbonatproben

Probe *	$2x(U-O_{ax})$		$6x(U-O_{äq})$		$3x(U-C)$		$3x(U-O_{dis})$		$2x(U-Ba)$	
	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)
A	1,80	0,002	2,42	0,006	2,88	0,001	4,19	0,005	-	-
B	1,81	0,002	2,44	0,004	2,89	0,002	4,19	0,005	3,90	0,002
X-ray	Kristallstruktur ist nicht bekannt									

* $\Delta E_0 = -2,60$ (A) und $-1,32$ (B)

Die erhaltenen Strukturparameter zeigen, dass in den Bariumuranylcarbonatproben (Lösung oder Feststoff) eine Struktur mit $UO_2(CO_3)_3$ -Gruppen als $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ -Ionen vorliegt. Die EXAFS-Anpassung der Festprobe zeigt eine U-Ba Schale mit einem Abstand von 3,90 Å, welche für den Fit der Festprobe erforderlich ist (Abb. 5.28).

Wie erwartet zeigt Bariumuranylcarbonat eine ähnliche Struktur wie die anderen Homologen. Damit ist mit dieser Methode die Nahstrukturordnung des Bariumuranylcarbonats ermittelt wurden.

In der Abbildung 5.28 ist das EXAFS-Spektrum der U-Ba Schale dargestellt.

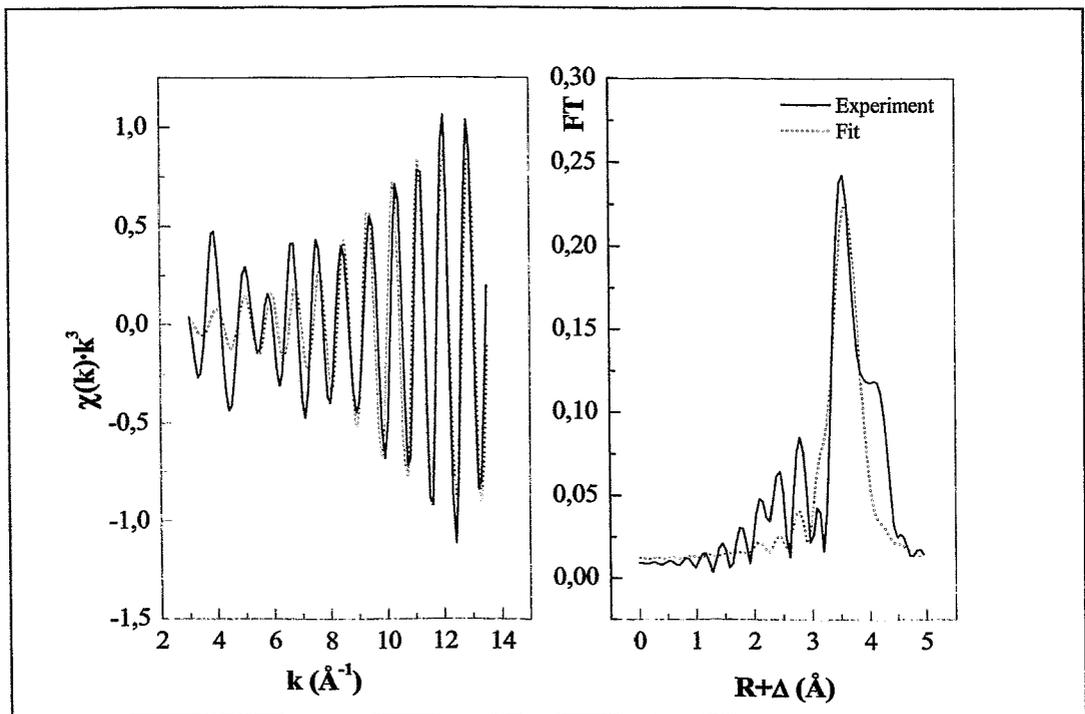


Abb. 5.28: EXAFS-Spektrum der Bariumschale des festen synthetisierten Bariumuranylcarbonats im Kryostat bei 15 K und die dazugehörige Fouriertransformation

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Modell für die Nahordnung des Urans in den Erdalkaliuranylcarbonaten gut durch die Anpassung der experimentellen EXAFS-Spektren wiedergegeben wird. Das Zentralatom Uran ist von zwei axialen Sauerstoffatomen (O_1, O_2) mit einem mittleren Abstand von 1,79 \AA , sechs Sauerstoffatomen in der äquatorialen Ebene ($O_{11}, O_{12}, O_{21}, O_{22}, O_{31}, O_{32}$), deren Abstand zwischen 2,39 \AA und 2,45 \AA variiert und die einen mittleren Abstand von 2,43 \AA besitzen und drei Kohlenstoffatomen (C_1, C_2, C_3) mit einem mittleren Abstand von 2,87 \AA sowie drei distalen Sauerstoffatomen (O_{13}, O_{23}, O_{33}), die zu den Carbonatgruppen gehören, mit einem mittleren Abstand von 4,12 \AA , umgeben. Daraus resultiert, dass das Uranatom in diesen Erdalkaliuranylcarbonaten vier Hauptkoordinationschalen besitzt, mit der Wahrscheinlichkeit eine zusätzliche Schale aus U-Erdalkalimetall zu besitzen. Diese Schale ist in der Tieftemperaturmessung deutlich sichtbar. Im Allgemeinen beträgt der Fehler in dem gemessenen Abstand mittels EXAFS $R = \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Die mittels EXAFS erhaltenen Strukturparameter stimmen sehr gut mit den bekannten Mittelwerten überein, welche sich aus der Röntgenbeugung (XRD) dieser Substanzen ergeben. Die Strukturparameter für das Bariumuranylcarbonat deuten darauf hin, dass es eine ähnliche Nahstrukturordnung wie die anderen Homologen besitzt. Eine genaue Bestimmung der Bariumuranylcarbonatstruktur war in dieser Arbeit nicht möglich.

Es konnte bestätigt werden, dass die EXAFS-Ergebnisse mit der Anpassung der EXAFS-Daten für kristalline Erdalkaliuranylcarbonate (Magnesium-, Calcium- und Strontiumuranylcarbonat) und amorphes Bariumuranylcarbonat unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuung ($U-O_{\text{dis}}$) und $U-M^{2+}$ zu denselben Strukturparametern in den angegebenen Fehlergrenzen führen, wie die XRD Daten. Die ermittelten Strukturen der Lösungen bestätigen die Existenz der $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ -Gruppe. Die mittels Röntgenbeugungsanalyse und EXAFS-Spektroskopie bestimmten Strukturparameter gestatten eine Abschätzung der Möglichkeiten und Grenzen einer Anwendung der EXAFS-Analyse auf nichtkristalline und wässrige Systeme, welche Uran, Carbonate und Erdalkalimetalle enthalten. Damit wurde die Voraussetzung geschaffen für die Untersuchung gelöster Erdalkaliuranylcarbonate.

5.3 Charakterisierung der Erdalkaliuranylcarbonate mit der Infrarot(IR)- und Ramanspektroskopie

Durch Schwingungsspektroskopie, insbesondere der Infrarot(IR)- und der Ramanspektroskopie, werden direkte Aussagen zur Konstitution über Strukturgruppen organischer und anorganischer Moleküle möglich [125].

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wird die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Moleküle im Spektralbereich zwischen 25,0 μm und 2,5 μm untersucht. Dabei gehen diese aus dem Schwingungsgrundzustand in angeregte Schwingungszustände über, die für bestimmte Strukturelemente im Molekül charakteristisch sind.

Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie ist die Ramanspektroskopie keine Absorptionsmethode. Sie beruht auf der unelastischen Streuung monochromatischen IR-Lichts an Molekülen, die mit einer Frequenzverschiebung gegenüber dem eingestrahlten IR-Licht einhergeht. Diese Methode erfasst neben den Bindungsarten auch die Phasenreinheit und Kristallinität der Probe [126].

Die Literatur enthält nur wenige IR-spektroskopische Untersuchungen von Erdalkaliuranylcarbonaten, Ramanspektroskopische Untersuchungen sind nicht bekannt. In dieser Arbeit wurden erstmalig die Erdalkaliuranylcarbonate mit der Ramanspektroskopie untersucht. Ziel der IR- und Ramanuntersuchungen war es, die Reinheit und die charakteristischen Schwingungsgruppen nachzuweisen.

In der Abbildung 5.29 sind die IR-Spektren der Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonate abgebildet.

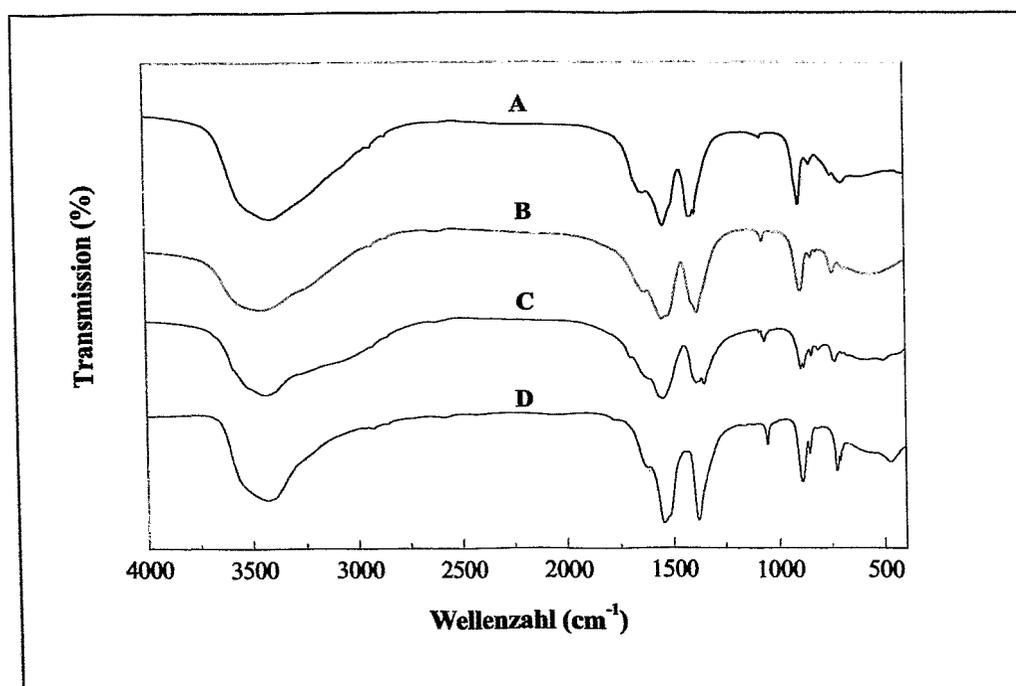


Abb. 5.29: Zusammenstellung der IR-Spektren der Erdalkaliuranylcarbonate:
A: $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ B: $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, C: $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
und D: $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Abbildung 5.29 zeigt die charakteristischen UO_2^{2+} -, CO_3^{2-} - und H_2O - Schwingungsgruppen in den untersuchten Erdalkaliuranylcarbonaten. Eine Zusammenfassung der charakteristischen Schwingungsgruppen in den Erdalkaliuranylcarbonaten ist in der Tabelle 5.20 im Vergleich mit den Literaturdaten von Cejka und Urbanec für Calciumuranylcarbonat [42, 124] aufgeführt.

Tab. 5.20: IR-Absorptionsbanden und Intensitäten der Erdalkaliuranylcarbonate im Vergleich mit den Ergebnissen von Cejka [42] und Urbanec [124]

Struktur- element	Wellenzahlen (cm^{-1}) [42, 124]	Gemessene Wellenzahlen (cm^{-1})				
	$\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
$\nu \text{H}_2\text{O} \nu_3$	3450 st,sch,b	3440,6 st,b	3401,6 st,b	3435,4 st,b	3430,1 st,b	
$\delta \text{H}_2\text{O} \nu_2$	1590 st	1627,0 st	1620,0 st	1616,5 st	1616,5 st	
$\nu_{\text{as}} \text{CO}_3^{2-} \nu_3$	1538 st	1546,9 sst 1512,7 sst	1537,0 sst	1564,9 sch 1545,0 sst	1544,8 sst 1517,0 sch	
$\nu_{\text{as}} \text{CO}_3^{2-} \nu_3$	1378 ss	1379,3 st	1404,3 st 1384,8 sch	1384,4 st 1346,5 st	1379,5 st	
$\nu_{\text{s}} \text{CO}_3^{2-} \nu_1$	1069 mschw	1069,0 mschw	1075,7 schw	1060,4 mschw	1050,8 mschw	
$\nu_{\text{as}} \text{UO}_2^{2+} \nu_3$	890 st	894,7 st	898,6 st	893,7 st 879,5 st	891,6 st	
$\delta \text{CO}_3^{2-} \nu_2$	841 schw	844,9 schw	846,9 schw	843,3 schw	855,2 mschw	
$\delta \text{CO}_3^{2-} \nu_4$	737 st	742,3 mschw	743,8 sschw	729,6 mschw	722,8 mschw	
$\delta \text{CO}_3^{2-} \nu_4$	682 schw	683,3 sschw	691,6 schw	-	-	

* st = stark; sst = sehr stark; m = mittel; schw = schw; sschw = sehr schwach; mschw = mittel schwach; b = breit, sch = Schulter; ν = Streckschwingung; δ = Deformationsschwingung

Aus der Tabelle 5.20 ist zu sehen, dass

- die charakteristische asymmetrische Streckschwingung ($\nu_{\text{as}} \text{UO}_2^{2+} \nu_3$; IR-aktiv) des UO_2^{2+} im Absorptionsbereich $1000 - 880 \text{ cm}^{-1}$ liegt;
- vier charakteristischen Absorptionsbanden des CO_3^{2-} vorhanden sind: Deformationsschwingung ($\delta \text{CO}_3^{2-} \nu_4$; IR-aktiv) im Absorptionsbereich $745 - 680 \text{ cm}^{-1}$ (kaum zu sehen beim Strontium- und Bariumuranylcarbonat), antisymmetrische Streckschwingung ($\nu_{\text{as}} \text{CO}_3^{2-} \nu_3$; IR-aktiv) im Bereich $1510 - 1350 \text{ cm}^{-1}$, Deformationsschwingung "out of plane" ($\delta \text{CO}_3^{2-} \nu_2$; IR-aktiv) im Bereich $840 - 855 \text{ cm}^{-1}$ und symmetrische Streck-schwingung; ($\nu_{\text{s}} \text{CO}_3^{2-} \nu_1$; IR- und Ramanaktiv) im Bereich $1070 - 1050 \text{ cm}^{-1}$;
- zwei charakteristischen Absorptionsbanden des H_2O nachweisbar sind, Deformationsschwingung ($\delta \text{H}_2\text{O} \nu_2$; IR-aktiv) im Bereich $1590 - 1630 \text{ cm}^{-1}$, symmetrische Streck-schwingung ($\nu \text{H}_2\text{O} \nu_3$; IR-aktiv) im Bereich $3450 - 3400 \text{ cm}^{-1}$.

Die Abweichungen in Bandenlagen von $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ liegen im Fehlerbereich der Messung.

Die experimentell ermittelten Ergebnisse für die Erdalkaliuranylcarbonate, insbesondere für das Calciumuranylcarbonat stimmen sehr gut mit denen von Cejka [42] und Urbanec [124] überein. Die Uranyl- und Carbonatgruppe sowie Wassermoleküle wurden eindeutig nachgewiesen, Fremdphasen waren in den hergestellten Proben nicht nachweisbar.

Als Beispiel wird in der Abbildung 5.30 anhand der Zusammenstellung der Ausgangsstoffe und dem Endprodukt (Calciumuranylcarbonat) gezeigt, dass eine vollständige Umsetzung zum Zielprodukt erfolgte. Es sind keine Verunreinigungen im $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ feststellbar.

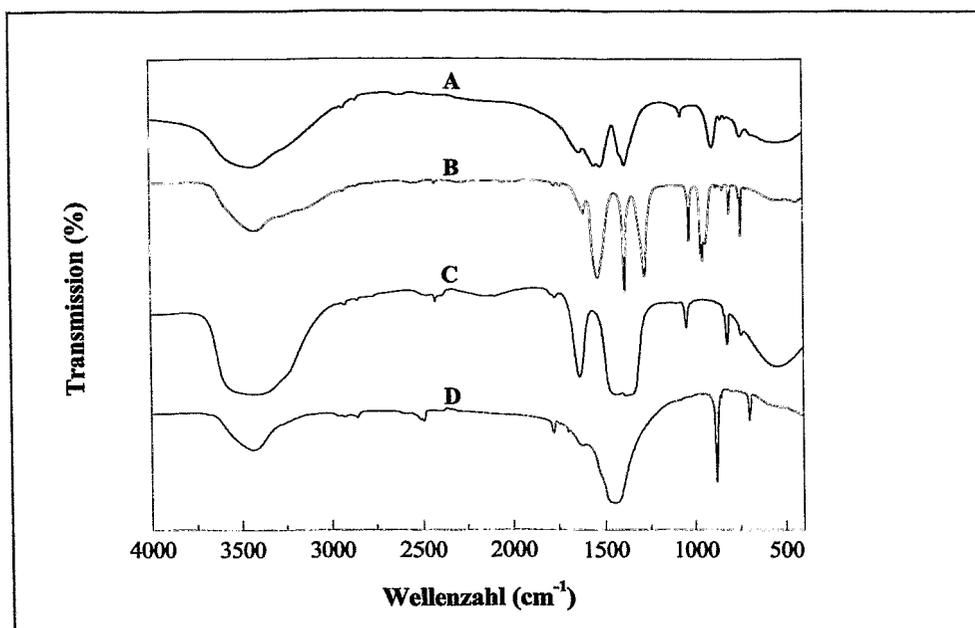


Abb. 5.30: Zusammenstellung der IR-Spektren der Reaktionsprodukte B: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, C: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, D: Na_2CO_3 mit dem Endprodukt A: $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Die bei höherer Auflösung aufgespaltenen asymmetrischen UO_2^{2+} -Streckschwingungen im Uranylnitrat zwischen 935,8 und 960,5 cm^{-1} verschieben sich im Calciumuranylcarbonat zu 898,6 cm^{-1} .

Die Erdalkaliuranylcarbonate wurden erstmalig mittels Ramanspektroskopie untersucht. Ziel dieser Untersuchung war es, die ramanaktiven charakteristischen Schwingungen nachzuweisen. Am wichtigsten ist die symmetrische Streckschwingung ($\nu_s \text{UO}_2^{2+} \nu_1$) der Uranylgruppe. Die Ramanspektren der Erdalkaliuranylcarbonate (Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonat) sind in den Abbildungen 5.31 dargestellt.

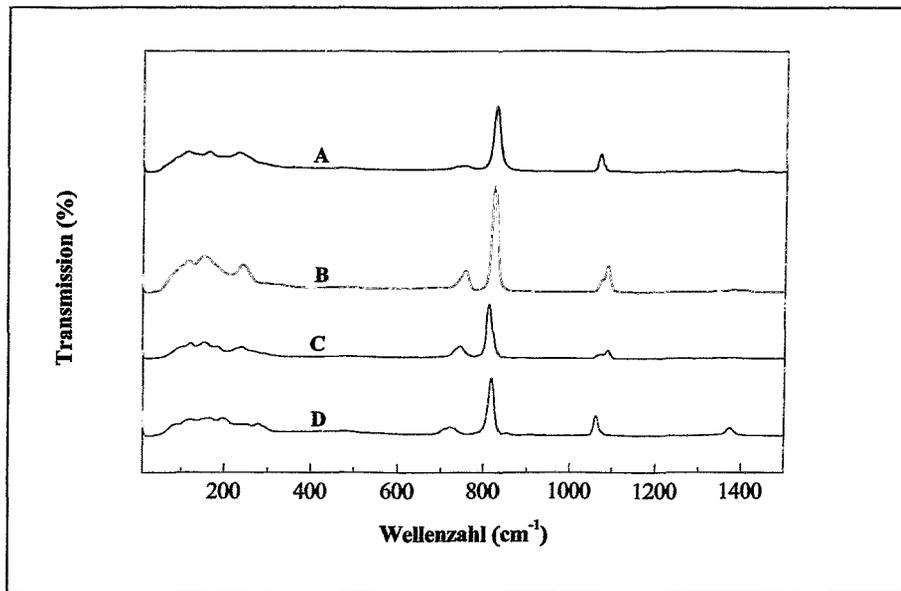


Abb. 5.31: Zusammenstellung der IR-Spektren der Erdalkaliuranylcarbonate:
 A: $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ B: $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, C: $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 und D: $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Eine Zusammenfassung der charakteristischen Ramanbanden der Erdalkaliuranylcarbonate befindet ist in der Tabelle 5.21.

Tab. 5.21: Ramanbanden der Erdalkaliuranylcarbonate

Strukturelement	gemessene Wellenzahlen (cm^{-1})			
	$\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\nu_s \text{CO}_3^{2-} \nu_1$	1088,0	1068,80	1088,0	1061,0
$\nu_s \text{UO}_2^{2+} \nu_1$	821,96	825,82	812,32	818,10
$\delta \text{CO}_3^{2-} \nu_4$	756,39	756,39	742,89	721,68

Aus den Daten in Tabelle 5.21 ist zu erkennen, dass

- die charakteristische symmetrische Streckschwingung des UO_2^{2+} ($\nu_s \text{UO}_2^{2+} \nu_1$; Ramanaktiv) im Absorptionsbereich $826 - 818 \text{ cm}^{-1}$ liegt;
- zwei charakteristische symmetrische Streckschwingungen ($\nu_s \text{CO}_3^{2-} \nu_1$; Ramanaktiv) des CO_3^{2-} sind im Bereich $1088 - 1061 \text{ cm}^{-1}$ und Deformationsschwingung ($\delta \text{CO}_3^{2-} \nu_4$; IR- und Ramanaktiv) im Bereich $757 - 722 \text{ cm}^{-1}$.

Die Abweichungen in Bandenlagen von $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ liegen im Fehlerbereich der Messung. Zusammenfassend konnten in den synthetisierten Erdalkaliuranylcarbonaten die charakteristischen IR- und Ramanschwingungen der Uranyl- (UO_2^{2+}), der Carbonatgruppe (CO_3^{2-}) sowie des molekularen Wassers nachgewiesen werden. In den Spektren lassen sich keine Verunreinigungen erkennen.

5.4 Identifizierung der Erdalkaliuranylcarbonate mittels zeitaufgelöster laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Als wichtigste Methode zur Untersuchung der Komplexbildung, der Speziation und der molekularen Vorgänge wird die zeitaufgelöste laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) eingesetzt. Diese Methode gestattet es, Untersuchungen bei umweltrelevanten Konzentrationen durchzuführen und erreicht die niedrigsten Nachweisgrenzen z.B. für UO_2^{2+} von $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol/l und Cm(III) von $2,0 \cdot 10^{-8}$ mol/l [126]. Das liegt vor allem am einfachen und sehr sensitiven Nachweis von Photonen. Diese TRLFS-Methode ist in der Gruppe der Actinide allerdings nur für Uran(VI), Americium(III) und Curium(III) einsetzbar [128, 129, 130]. Es ist aber möglich, die Fluoreszenz der organischen Liganden zu nutzen, um Aussagen zum Komplexbildungsverhalten der Actiniden zu erhalten [29].

Die TRLFS wurde in dieser Arbeit zur Identifizierung der synthetisierten Erdalkaliuranylcarbonate und zur Untersuchung der Wechselwirkung der Urancarbonate mit den Erdalkalien im wässrigen System angewendet. Diese Methode reagiert sehr empfindlich auf Änderungen in der elektronischen Struktur des U(VI) durch die Liganden. Durch Wechselwirkung mit der elektronischen Umgebung des Erdalkalimetalls wird die elektronische Umgebung des Urans beeinflusst. Damit kommt es zu Veränderungen des spektralen Absorptions- und Emissionsverhaltens des komplexierten Metallatoms (hier U(VI)) im Vergleich zum unkomplexierten Atom. Neben den spektralen Informationen sind die Fluoreszenzlebensdauern die wichtigsten Daten eines zeitaufgelösten Fluoreszenzspektrums des Urans. Die einzelnen U(VI)-Spezies sind anhand ihrer unterschiedlichen Lebensdauern und Spektren unterscheidbar. Für das U(VI)-Hydroxid-System existieren in der Literatur zahlreiche Informationen zur Komplexbildung, Fluoreszenzeigenschaften und Werten zur Fluoreszenzlebensdauer [131]. Ebenso wurde das Komplexverhalten des U(VI) mit Arsenat- [132], Carbonat- [30], Phosphat- [133], Silicat- [134] und Sulfat-Spezies [11] untersucht. Außerdem wurden verschiedene Uranminerale mittels TRLFS untersucht und deren Fluoreszenzeigenschaften und Fluoreszenzlebensdauern bestimmt [33]. Komplexbildungen zum System Erdalkalien-Uranyl-Carbonat wurden in der Literatur bisher nur beim $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ diskutiert [10, 15, 35].

5.4.1 Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie

Die Diskussion der Absorption und Emission von Licht in molekularen Systemen erfolgt auf Grundlage der Ausführungen von Haken und Wolf [135]. Die Betrachtungen zu Linienprofilen und mathematischen Beschreibungen von Spektren-Banden basieren auf den Angaben von Demtröder [136]. Zunächst soll auf allgemeine Grundlagen der Lichtabsorption und Emission eingegangen werden. Es folgen Ausführungen zu speziellen spektroskopischen Eigenschaften des Uranylions.

Bei der Fluoreszenzspektroskopie handelt es sich um ein Analysenprinzip der optischen Spektroskopie, bei dem das von einem Atom bzw. Molekül auf der Basis von Photonenabsorptionen und -emissionen entstandene Spektrum ausgewertet wird.

Die Abbildung 5.32 stellt das Termschema von Jablonski [137] zur Veranschaulichung der wichtigsten Absorptions- und Emissionsvorgänge im Molekül dar.

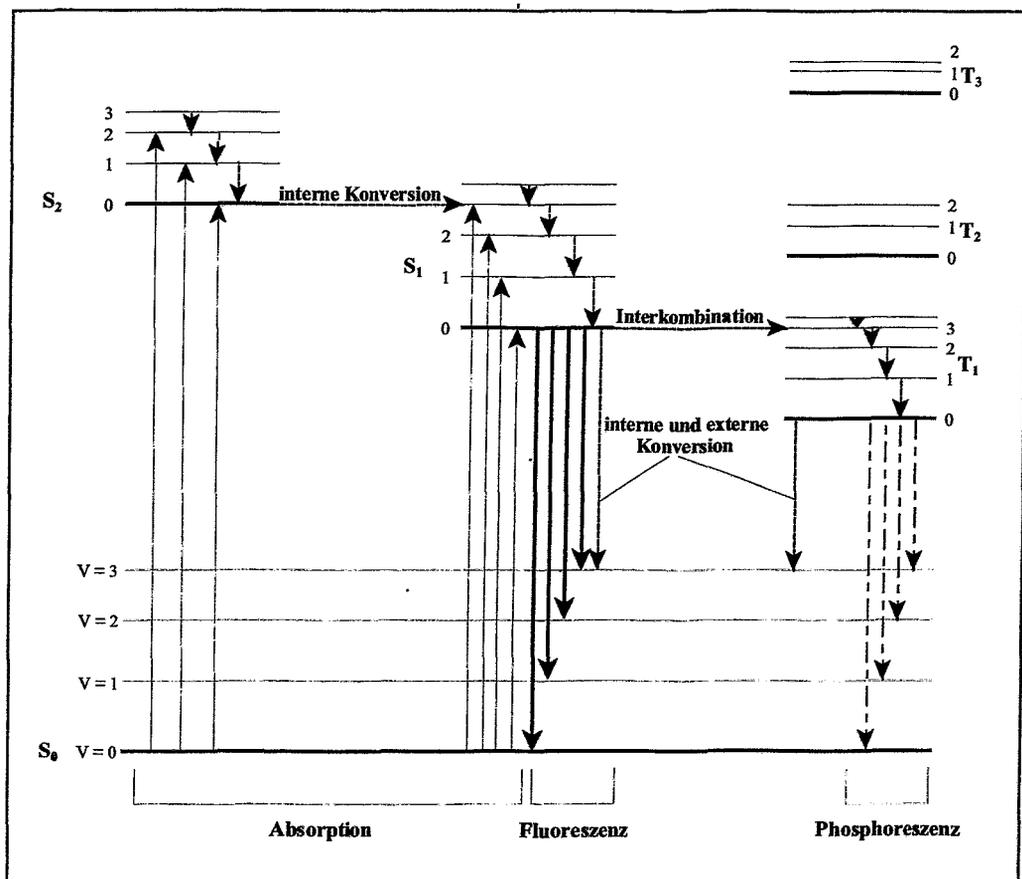


Abb. 5.32: Termschema eines Moleküls mit Singulett- ($S_0 - S_2$) und Triplettssystem ($T_1 - T_3$) zur Darstellung wichtiger strahlender und nichtstrahlender Relaxationen [137]

Bei Lichtabsorption und nach Anregung eines Atoms oder Moleküls werden die Elektronen aus einem Grundzustand S_0 in höhere elektronische und vibratorische Niveaus (S_1, S_2) mit der Quantenzahl v angeregt. Die Rückkehr des Moleküls aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand kann durch verschiedene Prozesse erfolgen. Dazu gehören strahlungslose Übergänge, die durch Energieabgabe ohne oder mit Änderung des Elektronenzustandes erfolgen. Energieabgabe im gleichen Energiezustand ist durch thermische Equilibrierung oder durch Relaxation von Schwingungen möglich. Strahlungslose Übertragung bei Änderung des Elektronenzustandes erfolgt durch innere oder externe Konversion oder durch Übergänge zwischen Elektronenzuständen, die mit einer Änderung des Spins einhergehen (Interkombinationen). Zu den Deaktivierungsvorgängen durch Strahlung zählen Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Bei Fluoreszenz handelt sich um spinerlaubte Übergänge, d.h. Übergänge im gleichen Termsystem unter Beibehaltung des Spins der Elektronen. Die Fluoreszenz findet im Allgemeinen nur aus den tiefsten elektronischen Anregungszuständen (Kasha-Regel) statt. Im Gegensatz dazu treten bei Phosphoreszenz Übergänge zwischen verschiedenen Termsystemen auf, die mit einer Änderung des Spins verbunden sind (zum Beispiel Triplett \rightarrow Singulett Übertragung). Es handelt sich dabei um spinverbotene Übergänge [137, 138].

Absorptions- und Fluoreszenzspektren tragen Spiegelbildcharakter. Ursache dafür ist, dass bei elektronischen Übertragungen ($S_0 \rightarrow S_1, S_1 \rightarrow S_0$) die entsprechenden vibratorische Niveaus in „umgekehrter“ Reihenfolge erreicht werden (siehe Abb. 5.32). Der Spiegelbildcharakter

wird allerdings nur annähernd erreicht, da die elektronischen Zustände S_0 und S_1 in Abhängigkeit von der Übergangsrichtung ($S_0 \rightarrow S_1$) unterschiedlich „hoch“ liegen. Fluoreszenzspektren sind gegenüber den entsprechenden Absorptionsbanden bathochrom, d.h. zu einer größeren Wellenlänge hin verschoben, bezeichnet als Stokessche-Verschiebung. Stokessche-Verschiebung ist die auftretende Differenz der Wellenlängemaxima von Anregung und Emission, die charakteristisch für das entsprechende Molekül ist [139].

Die Fluoreszenz eines Moleküls wird näher durch die Spektralverteilung des emittierten Lichts, durch die Lebensdauer des fluoreszenzfähigen Zustandes und durch Fluoreszenzquantenausbeute charakterisiert. Das Fluoreszenzspektrum resultiert aus der spektralen Zerlegung des Fluoreszenzlichtes einer Probe und der Darstellung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Wellenlänge (λ). Unter Fluoreszenzlebensdauer versteht man die Abklingzeit der Fluoreszenz auf den Anteil e^{-1} ihrer Anfangsintensität. Das Abklingen der Fluoreszenz wird durch einen exponentiellen Zusammenhang beschrieben und durch Geschwindigkeitskonstanten für die emittierende (k_a), strahlungslose (k_b) Relaxation und die Funktion der Wellenlänge (I) charakterisiert. Das Zeitgesetz für den Fluoreszenzzerfall lautet [138]:

$$\frac{dI}{dt} = -(k_a + k_b) \cdot I = \lambda_m \cdot I \quad (5.10)$$

Die Integration über die Zeit $t = 0$ bis t führt zur Zerfallsgleichung der Fluoreszenz

$$I = I_0 \cdot e^{-\lambda_m \cdot t} = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} \quad (5.11)$$

Wobei I , I_0 : Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt t und t_0 ; λ_m : intrinsische Zerfallskonstante; t : Zeit nach Fluoreszenzanregung; τ_m : intrinsische Fluoreszenzlebensdauer

Unterschiedliche Moleküle weisen neben unterschiedlichen Fluoreszenzspektren auch verschiedene Fluoreszenzlebensdauern auf, wodurch sich verschiedene Spezies in einer Lösung bestimmen lassen. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist als der Quotient der Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Photonen und der Zahl der pro Zeiteinheit absorbierten Photonen definiert. Die Zahl der emittierten Photonen wird durch die Geschwindigkeitskonstante der strahlenden Deaktivierung sowie durch die Konzentration an angeregten Molekülen bestimmt. Die Zahl der absorbierten Photonen pro Konzentrationeneinheit ist durch die Intensität des eingestrahlten Lichts gegeben [137, 138].

5.4.2 Die spektroskopischen Eigenschaften des Uranylions

Das Element Uran gehört zu den 5f-Elementen und besitzt im gasförmigen Zustand die Elektronenkonfiguration $5f^3 6d^1 7s^2$ [140]. Ein umfassender Überblick über die spektroskopischen Eigenschaften und die elektronische Struktur des Uranylions findet sich bei Rabinowitch und Beitz [128, 141]. Einen schematischen Überblick zu den Fluoreszenzübergängen gibt die Abbildung 5.33. Die relativ schwachen Absorptionsbanden des Uranylions vom blauen bis nahen UV-Spektralbereich gehören zu Elektronentransferbanden, wobei ein Elektron aus dem vibronischen Grundzustand in ein unbesetztes 5f Orbital übergeht [142]. Der Grundzustand des Uranylions ist $1\Sigma_g^+$ Molekülorbital. Das Absorptionsspektrum wird in sieben Banden-

gruppen unterteilt, die sich wiederum aus insgesamt 24 Einzelbanden zusammensetzen. Die ersten beiden Bandengruppen repräsentierten zwei vibronisch gestörte Triplet-Zustände. Die zweiten Bandengruppen weisen keine Vibrationsstruktur auf und repräsentieren Elektronenübergänge aus dem Grundzustand in fünf angeregte elektronische Zustände. In wässriger Lösung findet Fluoreszenz aus dem vibronischen Grundniveau des elektronischen Anregungszustandes S_{10} (20502 cm^{-1}) in die vibronischen Niveaus des Grundzustandes S_{0v} mit $v = 0 - 4$ statt. Bei 472 nm (Energie 21270 cm^{-1}) tritt eine „heiße“ Bande auf, die dem Übergang $S_{11}-S_{00}$ aus dem dazugehörigen thermisch populierte vibronischen Niveau v_1 entspricht. Die fünf Fluoreszenzübergänge aus dem niederenergetischen Niveau (20502 cm^{-1}) zeigen einen durchschnittlichen Energieabstand von $855 \pm 20\text{ cm}^{-1}$. Die Energiedifferenz zwischen den Anregungs- und den Emissionsbanden wird in Form von strahlungslosen Relaxationen abgegeben. Ursache ist der Übergang von elektronischer Energie auf vibronische Zustände von koordinierten H_2O Molekülen. Entsprechend den integralen Intensitäten der Emissionsbanden werden 4.66% der Gesamtenergie aus dem Energieniveau bei 21270 cm^{-1} emittiert.

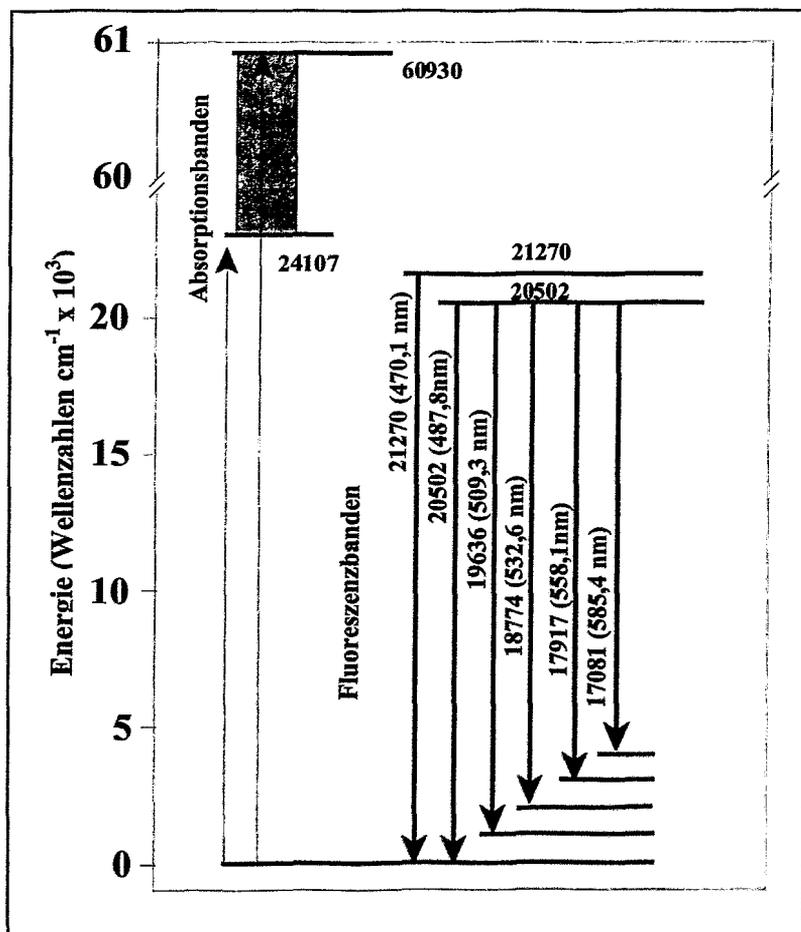


Abb. 5.33: Energieniveauschema der Absorptions- und Emissionsübergänge des Uranylions

5.4.3 Detektions- und Messprinzipien

Bei der Fluoreszenzspektroskopie erfolgt die Anregung der Fluoreszenzprozesse mittels Licht bei niedrigeren Wellenlängen als bei der emittierenden Fluoreszenz. Für die zeitaufgelöste laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie wird ein gepulster Nd:YAG Laser (vierte Harmonische, 266 nm oder 355 nm) mit einer Repetitionsrate von 10 Hz verwendet. Die Messprobe wird mit dem Laserpuls angeregt. Das aus der Probe austretende Fluoreszenzlicht wird in einem Winkel von 90° in einem Spektrographen in seine wellenlängenabhängigen Anteile zerlegt. Als Detektionssystem wird ein Photodiodenarray eingesetzt, das in der Lage ist, das gesamte Fluoreszenzspektrum zu messen. Dabei wird das Photodiodenarray durch einen zwischen dem Spektrographen und dem Photodiodenarray befindlichen Bildverstärker nur in ganz bestimmten, einstellbaren Zeiträumen belichtet. Die Zeitdauer der Belichtung (gate) und deren Verzögerung (delay) gegenüber dem Laserpuls wird über einen speziellen Delaygenerator von der Datenaufnahmesoftware gesteuert. Auf diese Weise ist es möglich, eine Serie von Fluoreszenzspektren zu bestimmen, die sich untereinander durch eine Zeitdifferenz gegenüber dem Laserpuls unterscheiden. Der schematische Aufbau der zeitaufgelösten laser-induzierten Fluoreszenzspektroskopie ist in der Abbildung 5.34 dargestellt.

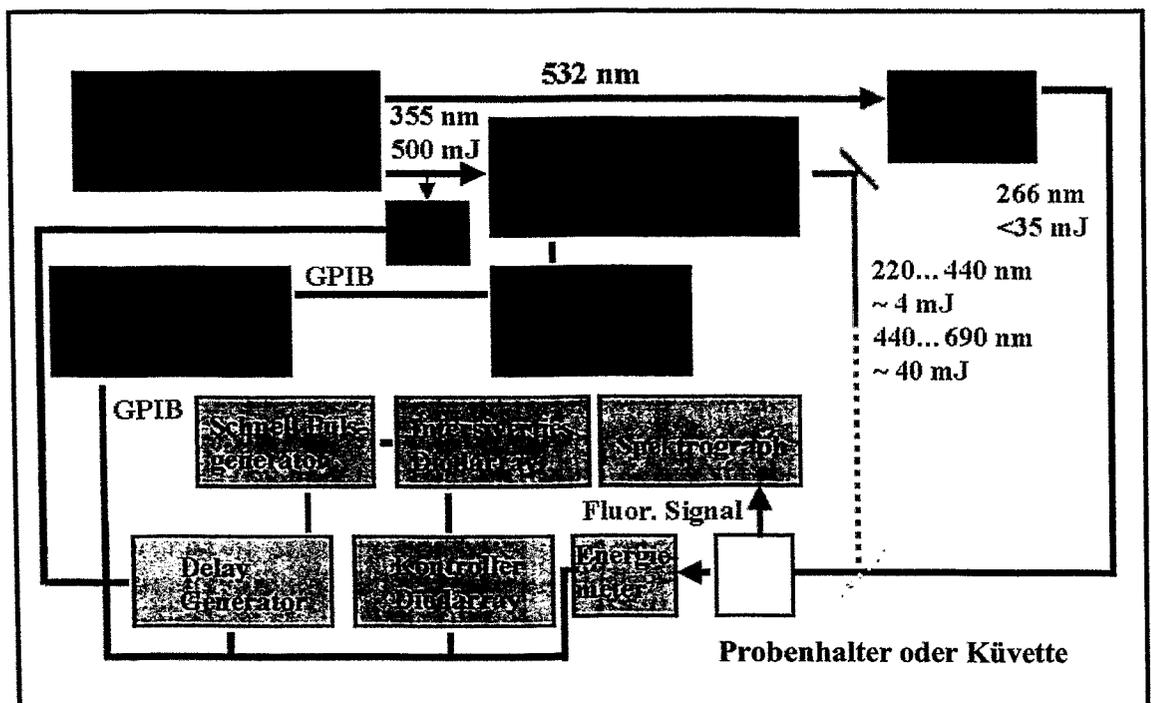


Abb. 5.34: Schema der zeitaufgelösten laser-induzierten Fluoreszenzspektroskopie mit den Erläuterungen der Abkürzungen: Nd:YAG: Puls laser mit 2. harmonischen Generator, Output 532 nm/800 mJ; OPO/FDO: Abstimmbarer Festkörperlaser (wird für TRLFS in der Regel nicht benutzt); OPO-Kontroller FHG: 4. harmonischer Generator; Output 266 nm/ < 35 mJ; Küvette/rechtwinklig zur Laserstrahlrichtung; Fiberankopplung zur Ableitung des emittierten Fluoreszenzlichtes; Spektrograph: 500 mm Gitterspektrograph mit drei wechselbaren Gratings (Auflösung: 0,6 nm, 0,1 nm und 0,06 nm pro Diode); Intensiviertes Diodenarray: Kopplung Bildverstärker/Diodenarray mit 1024 Photodioden;

Fortsetzung der Abb. 5.34: Schneller Pulsgenerator: Ansteuergerät zum Schalten des Bildverstärkers, Gateweite 5 ns bis 2 ms; Controller Diodenarray: Interface zum Auslesen der einzelnen Photodioden Delay; Generator: Steuergerät zur zeitlichen Verschiebung der Schaltphase des Bildverstärkers relativ zum Laserpuls, Delayzeit 1ns bis 0,99 s; PC zur Steuerung und Datenaufnahme [11]

Die folgende Abbildung 5.35 zeigt den Aufbau des optischen Systems für Fluoreszenzmessungen.

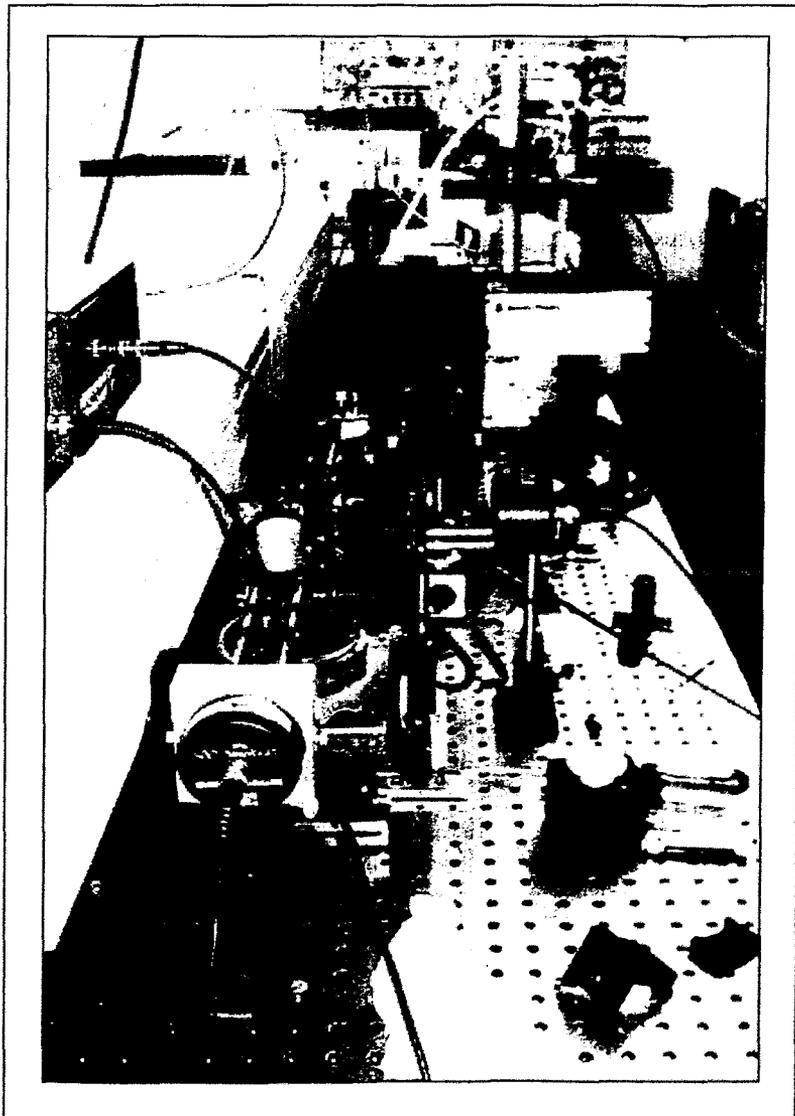


Abb. 5.35: Apparativer Aufbau für Fluoreszenzmessungen

- vorn Energiemesskopf
- unter der Al-Kappe befindet sich die Küvette bzw. Probe
- dahinter Teleskop zur Energieeinstellung und Pellim-Broka Prisma zur Ausfilterung von restlicher Laserstrahlung bei 532 nm
- rechts Energiemeter für Experimente mit Energiemessung vor der Küvette
- Black Box: FHG zur Erzeugung der vierten Harmonischen Laserstrahlung

Diese Methode ermöglicht es, Messungen im zeitaufgelösten Modus durchzuführen, indem die Länge der Belichtung einstellbar ist und der Zeitpunkt der Spektrenaufnahme relativ zum Laserpuls variiert werden kann. Auf diesem Weg können mit der zeitaufgelösten laser-induzierten Fluoreszenzspektroskopie in einer Lösung gemeinsam auftretende Spezies aufgrund verschiedener Fluoreszenzlebensdauern nebeneinander durch zeitliche Fluoreszenzdiskriminierung bestimmt werden. Die Fluoreszenzlebensdauer der Spezies wird nach einem exponentiellen Zerfallsgesetz berechnet. Gleichung (5.12) zeigt dies für die bei zwei Spezies auftretende diexponentielle Intensitätsabnahme [138].

$$Y = \sum_i A_i \cdot e^{-\frac{t_x}{\tau_i}} \quad (5.12)$$

- Y : gemessene Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt x
- A_i : Fluoreszenzintensitäten der Spezies i zum Zeitpunkt 0
- τ_i : Fluoreszenzlebensdauern der Spezies i
- X : Zeit zum Zeitpunkt x.

Die Wahl der experimentellen Bedingungen für die zeitaufgelöste laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie wird durch die spektroskopischen Eigenschaften, die chemische Zusammensetzung des untersuchten Systems und die experimentellen Voraussetzung bestimmt. Mittels TRLFS wurden alle hergestellten Erdalkaliuranylcarbonate, die für die Löslichkeitsuntersuchungen verwendet werden, untersucht. Ebenso wurden auch bei den Löslichkeitsuntersuchungen die Festphasen und ihre Lösungen analysiert. Dabei wurden zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren der Proben aufgenommen und daraus die spektralen Informationen und Fluoreszenzlebensdauern der darin enthaltenen Verbindungen ermittelt.

5.4.4 Fluoreszenzeigenschaften des Magnesiumuranylcarbonats

Synthetisiertes Magnesiumuranylcarbonat wurde mit einem Laserstrahl (266 nm) angeregt und das Fluoreszenzspektrum aufgenommen (Abb. 5.36).

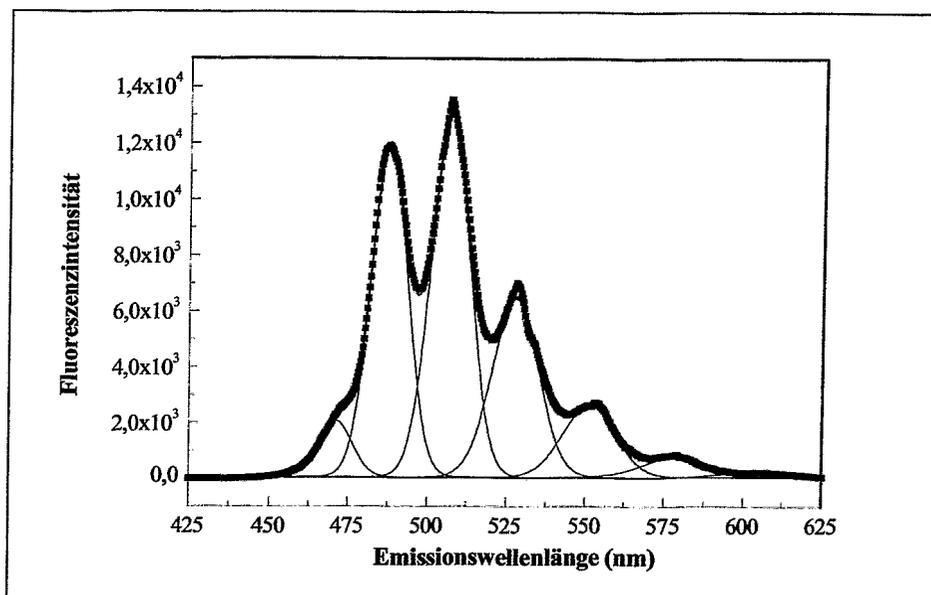


Abb. 5.36: Emissionsspektrum des synthetisierten Magnesiumuranylcarbonats

Das Magnesiumuranylcarbonat wurde nach verschiedenen Zeiten (von 0,1 μs bis 40,0 μs) nach der Anregung durch den Laserpuls gemessen. In der Abbildung 5.37 ist das Abklingverhalten bzw. die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Delayzeit 2-D dargestellt.

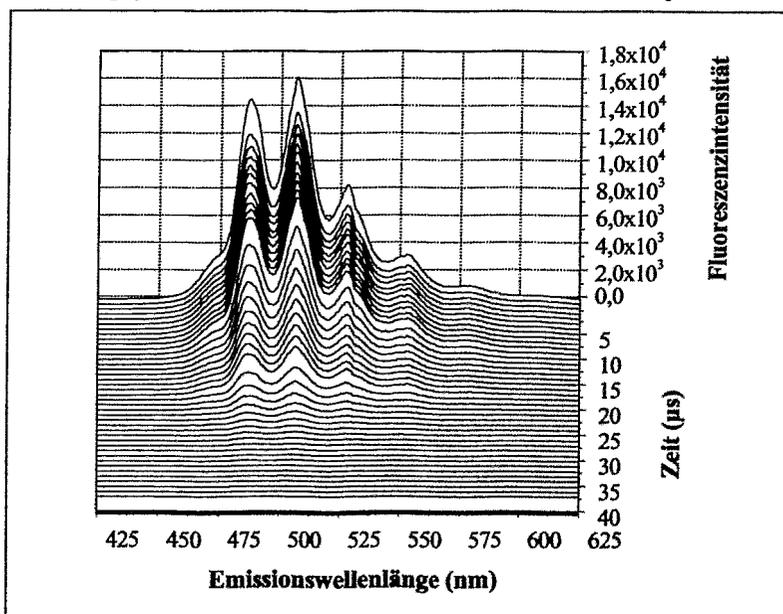


Abb. 5.37: Emissionsspektrum des Magnesiumuranylcarbonats als Funktion der Delayzeit

Innerhalb der Fehlergrenze (drei Pixel) wurde festgestellt, dass keine Verschiebung der Fluoreszenzsignale in Abhängigkeit von der Delayzeit zu beobachten ist. Durch diexponentielle Fitanpassung der erhaltenen Daten wurde die Lebensdauer bestimmt (Abb. 5.38).

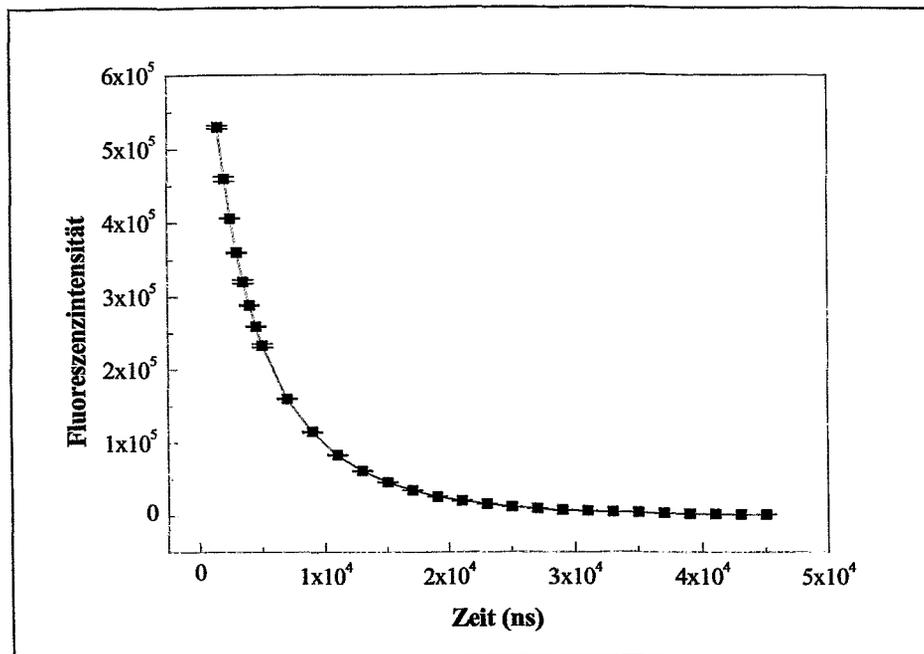


Abb. 5.38: Diexponentielles Fluoreszenzabklingverhalten des Magnesiumuranylcarbonats

Mit Hilfe des Fitting Modul des Programms ORIGIN 6.1G [143] wurde die Emissionswellenlänge des Magnesiumuranylcarbonatspezies ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.22 aufgeführt.

Tab. 5.22: Fluoreszenzwellenlänge und Fluoreszenzlebensdauern des Magnesiumuranylcarbonats

Festphase	Wellenlänge λ (nm) der Fluoreszenzmaxima						Lebensdauer (μs)
	I	II	III	IV	V	VI	
$\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	471,3	487,7	506,9	527,6	551,4	578,3	$\tau_1: 17,9 \pm 0,5$ $\tau_2: 0,2 \pm 0,01$

Die in der Tab. 5.22 zusammengestellten Werte zeigen, dass der Feststoff des Magnesiumuranylcarbonats zwei Lebensdauern ($\tau_1: 17,9 \pm 0,5 \mu\text{s}$, $\tau_2: 0,2 \pm 0,01 \mu\text{s}$) hat. Die zweite Lebensdauer τ_2 deutet darauf hin, dass die Kristallstruktur der festen Probe nicht vollständig monoklin ist und noch andere Kristallstrukturen vorhanden sind.

5.4.5 Fluoreszenzeigenschaften des Calciumuranylcarbonats

Die Abbildung 5.39 zeigt das mit TRLFS ermittelte Fluoreszenzspektrum des synthetisierten Calciumuranylcarbonats.

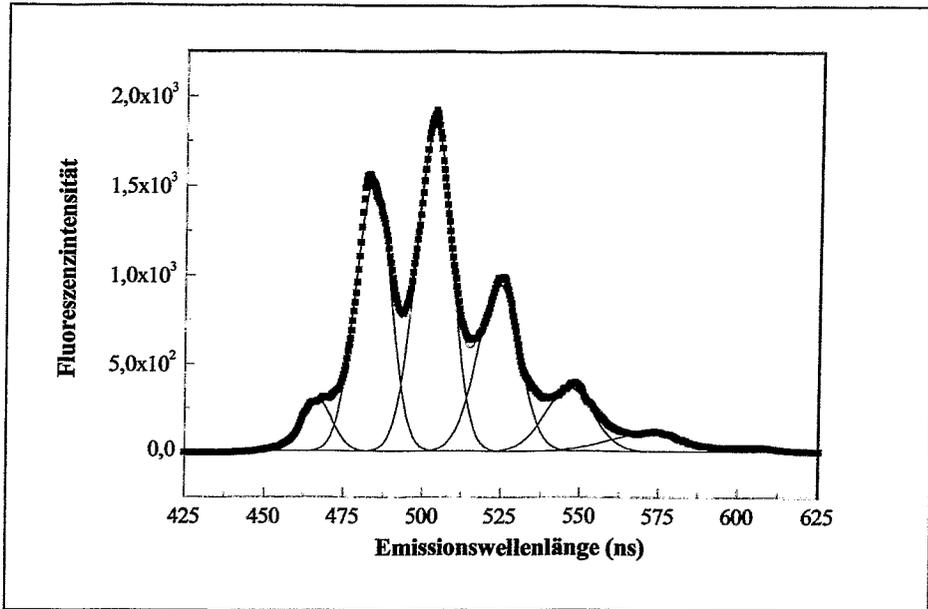


Abb. 5.39: Emissionsspektrum des synthetisierten Calciumuranylcarbonats

Calciumuranylcarbonat wurde nach verschiedenen Zeiten (von $0,1 \mu\text{s}$ bis $159,0 \mu\text{s}$) nach der Anregung durch den Laserpuls gemessen. Die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Delayzeit ist in der Abbildung 5.40 2-D abgebildet.

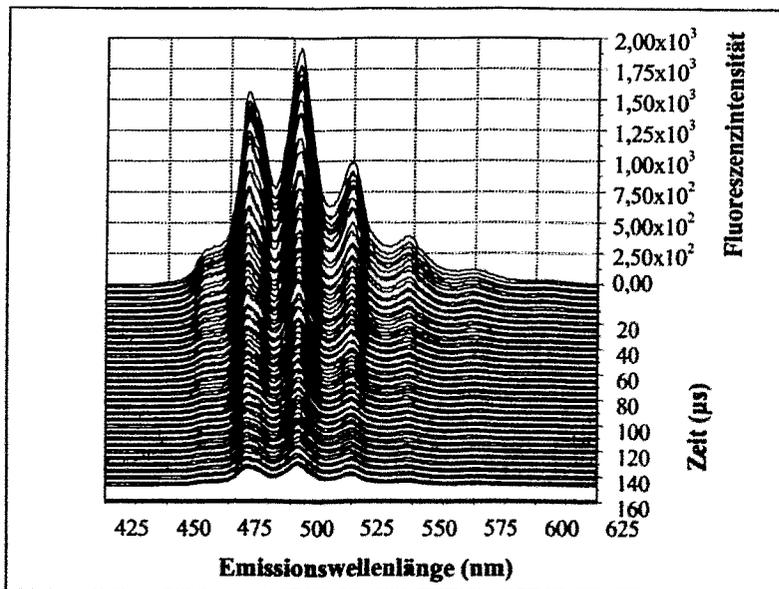


Abb. 5.40: Emissionsspektrum des Calciumuranylcarbonats als Funktion der Delayzeit

Innerhalb der Fehlergrenze wurde festgestellt, dass keine Verschiebung der Fluoreszenzsignale in Abhängigkeit von der Delayzeit zu erkennen ist. Die Lebensdauer wird anhand des Abklingens der Fluoreszenz bestimmt. Die Lebensdauer des Calciumuranylcarbonats wurde durch diexponentielle Fitanpassung der erhaltenen Daten bestimmt (Abb. 5.41).

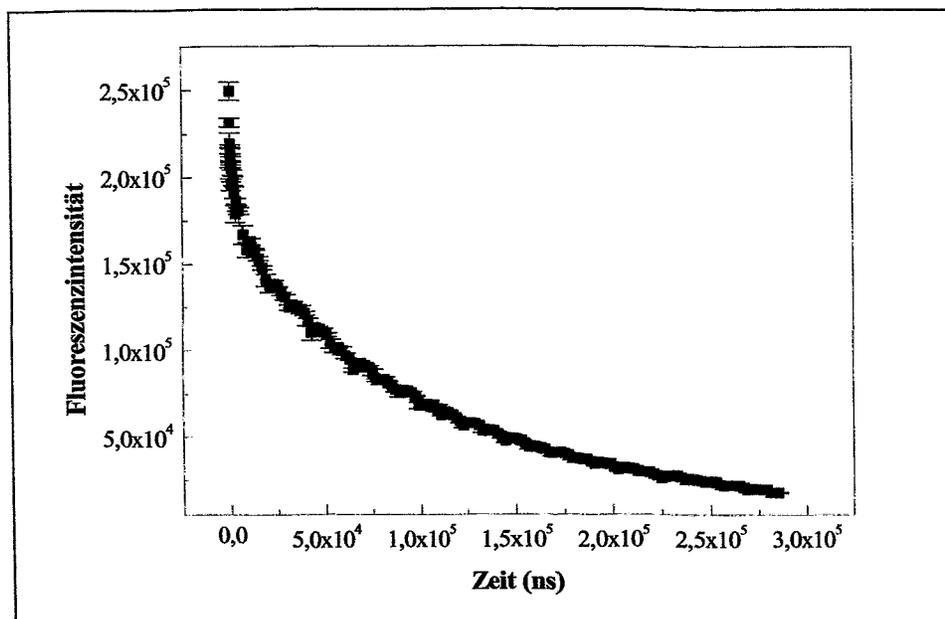


Abb. 5.41: Diexponentielles Fluoreszenzabklingverhalten des Calciumuranylcarbonats

Die Tabelle 5.23 fasst die Emissionswellenlänge und Fluoreszenzlebensdauern des Calciumuranylcarbonats zusammen.

Tab. 5.23: Fluoreszenzemissionswellenlänge und Fluoreszenzlebensdauern des Calciumuranylcarbonats

Festphase	Wellenlänge λ (nm) der Fluoreszenzmaxima						Lebensdauer (μ s)
	I	II	III	IV	V	VI	
$\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	465,4	482,9	502,7	524,5	545,4	571,5	$\tau_1: 145 \pm 5$ $\tau_2: 2,7 \pm 0,1$
nat. Liebigit [10]	465,7	482,4	502,8	523,7	545,8		$\tau: 270 \pm 30$

Man kann den in der Tabelle 5.23 zusammengestellten Werten entnehmen, dass der Feststoff des Calciumuranylcarbonats zwei Lebensdauern ($\tau_1: 145 \pm 5 \mu\text{s}$, $\tau_2: 2,7 \pm 0,1 \mu\text{s}$) besitzt, wobei die gemessene Lebensdauer von $145 \mu\text{s}$ der des natürlichen Calciumuranylcarbonats (Liebigit: $\tau = 270 \mu\text{s}$) im gleichen μs -Bereich sehr nahe kommt. Die Lebensdauer τ_2 lässt vermuten, dass in der gemessenen Probe keine vollständige orthorhombische Kristallstruktur vorliegt, sondern noch andere Kristallstrukturen vorhanden sind.

5.4.6 Fluoreszenzeigenschaften des Strontiumuranylcarbonats

Die Abbildung 5.42 zeigt die Fluoreszenzsignale des synthetisierten Strontiumuranylcarbonats.

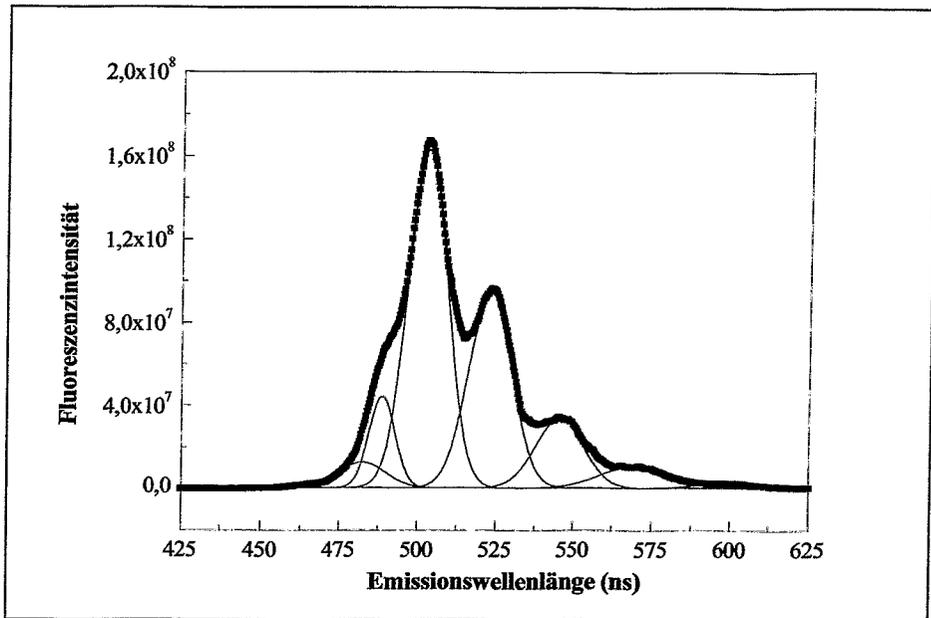


Abb. 5.42: Emissionsspektrum des synthetisierten Strontiumuranylcarbonats

Strontiumuranylcarbonat wurde nach verschiedenen Delayzeiten (von $0,1 \mu\text{s}$ bis $45,0 \mu\text{s}$) nach der Anregung durch den Laserpuls gemessen. Die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Delayzeit ist in der Abbildung 5.43 2-D graphisch abgebildet.

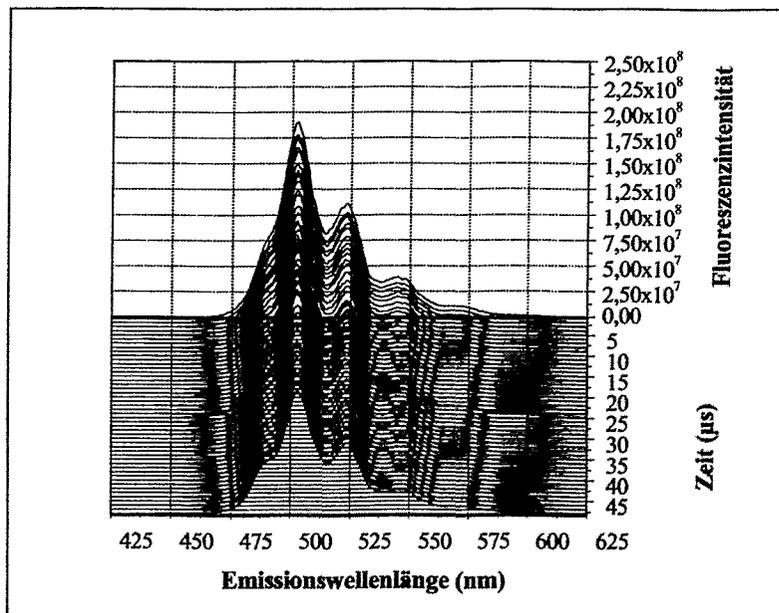


Abb. 5.43: Emissionsspektrum des Strontiumuranylcarbonats als Funktion der Delayzeit

Innerhalb der Fehlergrenze wurde festgestellt, dass keine Verschiebung der Fluoreszenzsignale in Abhängigkeit von der Delayzeit zu ermitteln ist. Mittels diexponentieller Fitangepassung der Daten wurde die Lebensdauer bestimmt (Abb. 5.44).

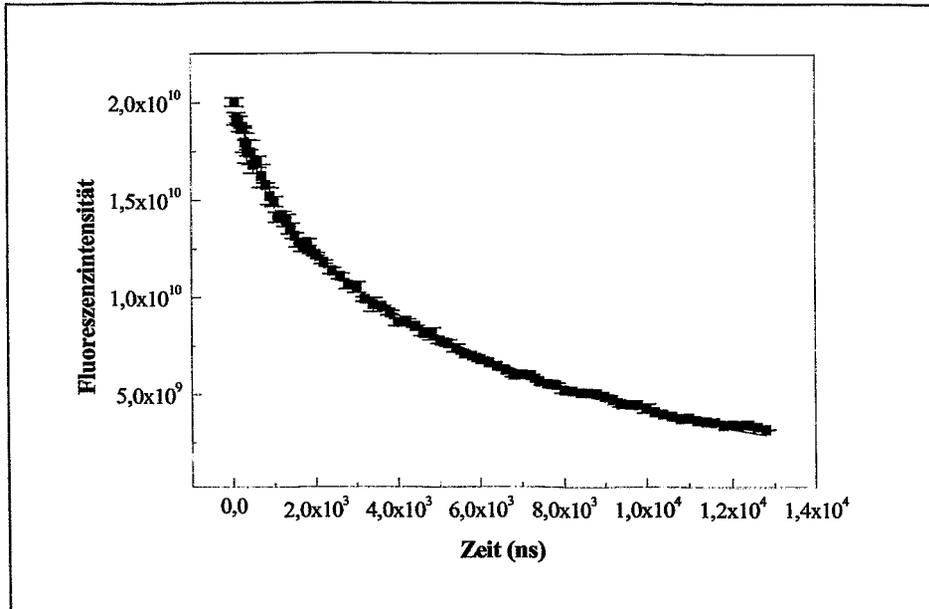


Abb. 5.44: Diexponentielles Fluoreszenzabklingverhalten des Strontiumuranylcarbonats

Die Tabelle 5.24 fasst die Fluoreszenzsignale und Fluoreszenzlebensdauern des Strontiumuranylcarbonats zusammen.

Tab. 5.24: Fluoreszenzsignale und Fluoreszenzlebensdauern des Strontiumuranylcarbonats

Festphase	Wellenlänge λ (nm) der Fluoreszenzmaxima						Lebensdauer (μs)
	I	II	III	IV	V	VI	
$\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	482,5	488,8	502,8	522,9	545,4	569,2	$\tau_1: 77,3 \pm 1,1$ $\tau_2: 0,5 \pm 0,2$

Aus den Werten wird ersichtlich, dass der Feststoff des Strontiumuranylcarbonats zwei Lebensdauern ($\tau_1: 77,3 \pm 1,1 \mu\text{s}$, $\tau_2: 0,5 \pm 0,2 \mu\text{s}$) besitzt. Die Lebensdauer τ_2 deutet darauf hin, dass der Feststoff nicht aus einer vollständig monoklinen Kristallstruktur besteht, sondern noch andere Kristallstrukturen hat.

5.4.7 Fluoreszenzeigenschaften des Bariumuranylcarbonats

Die Abbildung 5.45 zeigt die Fluoreszenzsignale des Bariumuranylcarbonats.

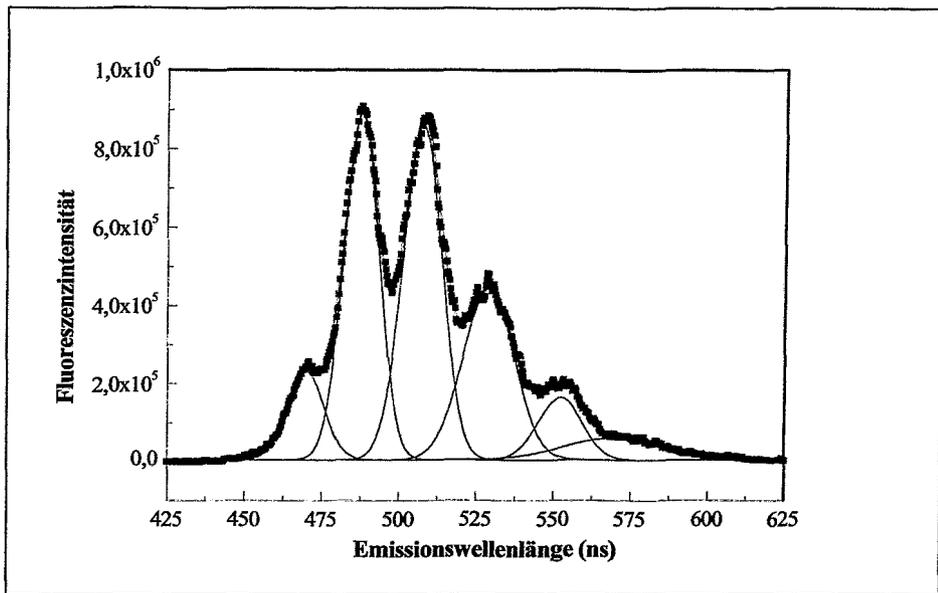


Abb. 5.45: Emissionsspektrum des synthetisierten Bariumuranylcarbonats

Nach der Anregung durch den Laserpuls wurde das Bariumuranylcarbonat bei verschiedenen Delayzeiten (von $0,1 \mu\text{s}$ bis $120,0 \mu\text{s}$) gemessen. Die Abbildung 5.46 zeigt die graphische Darstellung im zweidimensionalen Raum der Fluoreszenzintensität mit der Delayzeit in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge.

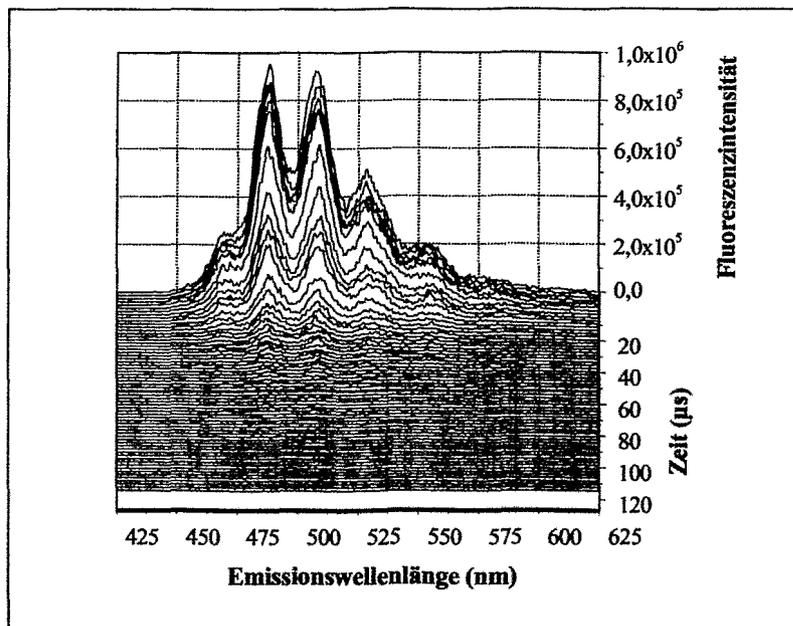


Abb. 5.46: Emissionsspektrum des Bariumuranylcarbonats als Funktion der Delayzeit

Innerhalb der Fehlergrenze wurde festgestellt, dass keine Verschiebung der Fluoreszenzsignale in Abhängigkeit von der Delayzeit zu beobachten ist. Aus der triexponentiellen Fitangabe der erhaltenen Daten ergab sich die Lebensdauer (Abb. 5.47).

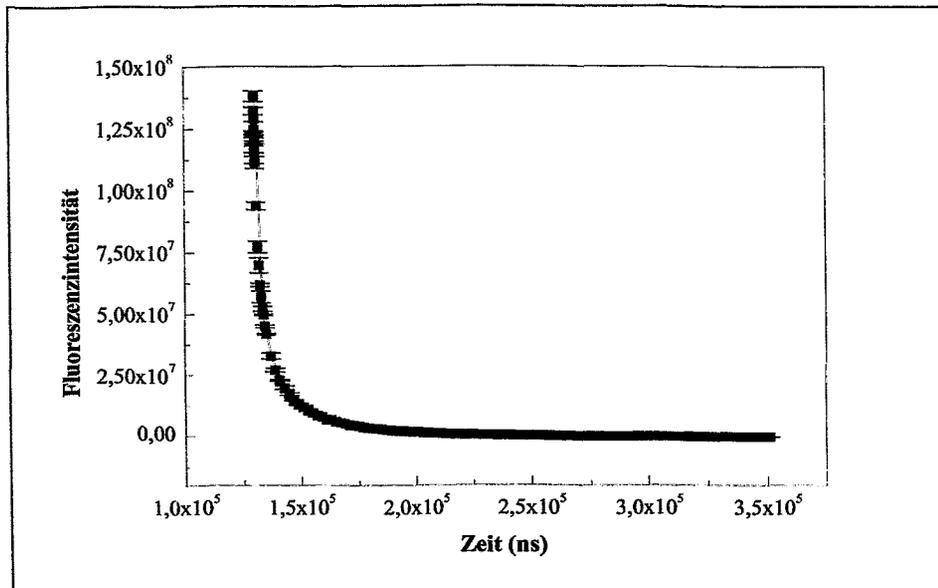


Abb. 5.47: Triexponentielles Fluoreszenzabklingverhalten des Bariumuranylcarbonats

Die Tabelle 5.25 beinhaltet die Fluoreszenzsignale und Fluoreszenzlebensdauern des Bariumuranylcarbonats.

Tab. 5.25: Fluoreszenzsignale und Fluoreszenzlebensdauern des Bariumuranylcarbonats

Festphase	Wellenlänge λ (nm) der Fluoreszenzmaxima						Lebensdauer (μ s)
	I	II	III	IV	V	VI	
$\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	469,9	487,7	507,3	528,9	552,2	570,5	$\tau_1: 16,3 \pm 0,4$ $\tau_2: 1,7 \pm 0,05$ $\tau_3: 0,02 \pm 0,001$

Die Tabelle 5.25 zeigt, dass der Feststoff des Bariumuranylcarbonats drei Lebensdauern ($\tau_1: 16,3 \pm 0,4 \mu\text{s}$, $\tau_2: 1,7 \pm 0,05 \mu\text{s}$, $\tau_3: 0,02 \pm 0,001 \mu\text{s}$) besitzt.

Die Lebensdauern τ_2 und τ_3 deuten darauf hin, dass das Präparat nicht vollständig kristallin ist und vermutlich noch andere Kristallstrukturen und ein amorpher Anteil vorhanden sind.

Erstmalig wurden die Fluoreszenzeigenschaften der Erdalkaliuranylcarbonate nach der Laseranregung untersucht. Jede Verbindung hat ihr charakteristisches Fluoreszenzspektrum und ihre charakteristische Lebensdauer. Dies sind zusätzliche Parameter um diese Verbindungen zu identifizieren.

Die längsten Lebensdauern und die Wellenlänge der Emissionsbanden der Erdalkaliuranylcarbonate sind in der Tabelle 5.26 zusammengefasst.

Tab. 5.26: Fluoreszenzsignale und Fluoreszenzlebensdauern der Erdalkaliuranylcarbonate

Phase	Wellenlänge λ (nm) der Fluoreszenzmaxima						Lebensdauer (μ s)
	I	II	III	IV	V	VI	
$\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	471,3	487,7	506,9	527,6	551,4	578,3	$\tau: 17,9 \pm 0,5$
$\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	465,4	482,9	502,7	524,5	545,4	571,5	$\tau: 145,0 \pm 5,0$
$\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	482,5	488,8	502,8	522,9	545,4	569,2	$\tau: 77,3 \pm 1,1$
$\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	469,9	487,7	507,3	528,9	552,2	570,5	$\tau: 16,3 \pm 0,4$

Die gemessenen Fluoreszenzsignale und die Lebensdauern der Erdalkaliuranylcarbonate weichen voneinander ab. Die Wellenlängen der Emissionsbanden des Calcium- und Strontiumuranylcarbonats sind im Vergleich zu denen des Magnesium- und Bariumuranylcarbonats in Richtung blau um ca. 0,5 nm verschoben. Das Strontiumuranylcarbonat liegt annähernd im gleichen Bereich wie das Calciumuranylcarbonat. Die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern liegen im μ s Bereich und kommen sehr nahe an die Lebensdauer des natürlichen Calciumuranylcarbonats (Liebigit) heran. Die Unterschiede in den Fluoreszenzmaxima und den Lebensdauern werden durch mehrere Faktoren beeinflusst. Die Erdalkaliuranylcarbonate enthalten z.B. unterschiedliche Erdalkalien (Mg, Ca, Sr, Ba), die unterschiedliche Atomradien haben. Das führt zu unterschiedlichen Abschirmungsfaktoren, insbesondere, weil diese Erdalkalimetalle in den Verbindungen hydratisiert vorliegen. Diese Verbindungen haben unterschiedliche Kristallstrukturen und unterschiedliche Anteile an Kristallwasser. Durch den Einfluss des Kristallwassers nimmt die Lebensdauer vom Calcium- zum Strontium- und Bariumuranylcarbonat ab. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Geipel et al. für die Uranminerale überein [33].

Als Schlussfolgerung kann gesagt werden, dass die bestimmten Fluoreszenzdaten der Erdalkaliuranylcarbonate als „Fingerprint“ verwendet werden können, um diese Verbindungen künftig zu identifizieren.

Bei den Löslichkeitsuntersuchungen (Kap. 6) wurden die Festphasen innerhalb der Auflösungsprozesse und die Rückstände nach Beendigung der Versuche mittels TRLFS untersucht. Die erhaltenen Fluoreszenzeigenschaften dieser Feststoffe sind mit den vorherigen TRLFS-Resultaten der jeweiligen Verbindungen identisch. Durch die TRLFS wurde bestätigt, dass die eingesetzten Ausgangsstoffe und die verbleibenden Rückstände dieselben Substanzen sind.

5.5 Oberflächencharakterisierung der Erdalkaliuranylcarbonate mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (REM/EDX)

Die Untersuchung der Zusammensetzung und der Eigenschaften von synthetischen Erdalkaliuranylcarbonaten erfolgte mit verschiedenen Festphasencharakterisierungsmethoden. Neben der XRD und EXAFS wurden dazu auch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die energiedispersive Röntgenanalyse eingesetzt (EDX).

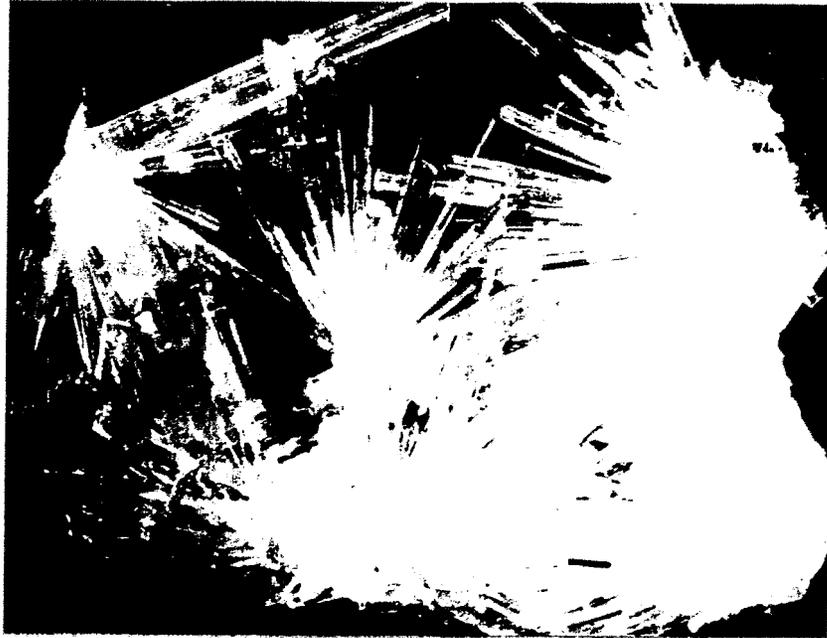
Bei Löslichkeitsuntersuchungen von definierten Festphasen in wässrigen Systemen beginnt der Auflösungsprozess durch chemische Reaktion an der Phasengrenze fest/flüssig. Diese Prozesse können zu Veränderungen der Oberfläche des Feststoffs führen. Fällungsreaktionen, die während der Löslichkeitsbestimmung möglich sind, verändern ebenfalls die Oberflächeneigenschaften der Erdalkaliuranylcarbonate. Um diese Vorgänge beurteilen zu können, wurden mit ausgewählten Methoden die Oberfläche der Syntheseprodukte, die Größenverhältnisse sowie die Oberflächenstruktur charakterisiert.

Die Rasterelektronenmikroskopie dient im Wesentlichen dazu, die Topographie von rauhen Oberflächen (Topographiekontrast), Kristallorientierungen, Materialunterschiede (Materialkontrast), elektrische Potentiale oder Magnetfelder abzubilden [144].

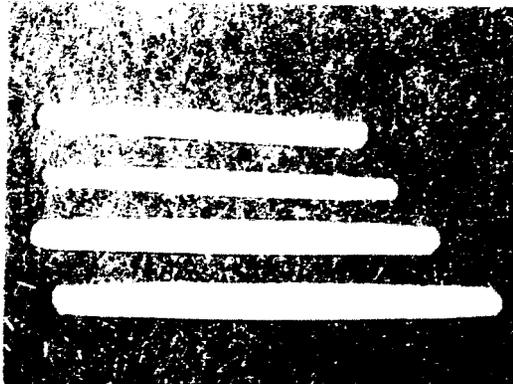
Die EDX wurde als weitere qualitative Analysenmethode zur Charakterisierung der hergestellten Erdalkaliuranylcarbonate eingesetzt.

In den folgenden Abbildungen sind die REM-Aufnahmen der hergestellten Erdalkaliuranylcarbonate dargestellt. Die Abbildung 5.48 zeigt Stereomikroskop- und REM-Aufnahmen des Magnesiumuranylcarbonats.

Die Abbildung 5.48 A zeigt die Kristallverwachsung des nadelförmigen synthetisierten Magnesiumuranylcarbonats. Mit der Stereomikroskopie wurden einzelne Kristalle vergrößert dargestellt. Die Länge der meisten Nadeln liegt im μm -Bereich (Abb. 5.48 B). Sie erreichte maximal fünf μm . Die Dicke der Nadeln ist kleiner als drei μm . Mittels REM ist die 1000-fache Vergrößerung der monoklinen Kristallstruktur an ausgewählten Kristallen dargestellt (Abb. 5.48 C). Die Oberfläche ist glatt und zeigt keine Verunreinigungen.



A: Stereomikroskopaufnahme der gewachsenen Kristalle von Magnesiumuranylcarbonat, 14 cm Bildbreite (8-fache Vergrößerung)



B: Stereomikroskopaufnahme der einzelnen Magnesiumuranylcarbonatkristalle, 8,8 cm Bildbreite (9-fache Vergrößerung)



C: REM-Aufnahme der ausgewählten Magnesiumuranylcarbonatkristalle (1000-fache Vergrößerung, 15 kV)

Abb. 5.48: Mikroskopische Aufnahmen von Magnesiumuranylcarbonat:

A: Nadelkristallbildung (Stereomikroskopie, 8-fache Vergrößerung)

B: einzelne Nadeln (Stereomikroskopie, 9-fache Vergrößerung)

C: Vergrößerung einer Nadel (REM-Aufnahme, SE-Detektion, 15 kV, 1000-fache Vergrößerung)

Zum Vergleich wurden auch Bilder von Calciumuranylcarbonatkristallen mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abb. 5.49) angefertigt.

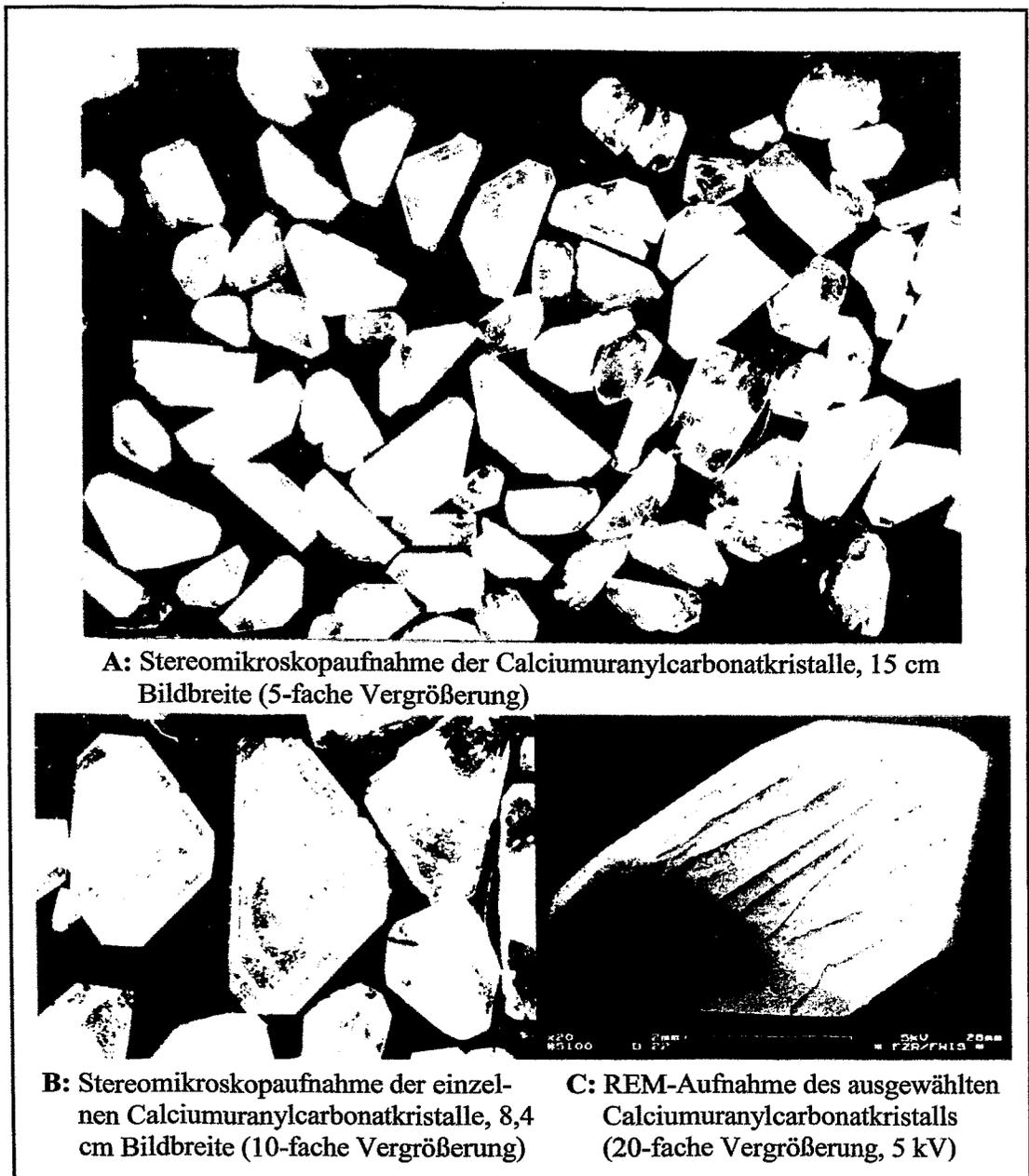


Abb. 5.49: Mikroskopische Aufnahmen von Calciumuranylcarbonat:

A: orthorhombische Kristallbildung (Stereomikroskopie, 5-fache Vergrößerung)

B: einzelne Kristalle (Stereomikroskopie, 10-fache Vergrößerung)

C: Vergrößerung eines Kristalls (REM-Aufnahme, SE-Detektion, 5kV, 20-fache Vergrößerung)

Wie aus der Abbildung 5.49 A zu erkennen ist, kristallisiert das Calciumuranylcarbonat in Form einzelner Kristalle. Bei 10-facher Vergrößerung erkennt man die orthorhombische Struktur. Die Größe beträgt zwischen 2 und 5 mm im Durchmesser (Abb. 5.49 B). Da während der REM-Untersuchungen im Vakuum gearbeitet werden musste, wird den Calciumuranylcarbonatkristallen Kristallwasser entzogen. Dabei entstehen an der Oberfläche erkennbare Risse (Abb. 5.49 C).

Als weiteres synthetisches Produkt wurden Strontiumuranylcarbonatkristalle mit mikroskopischen Methoden untersucht (Abb. 5.50). Bei 6- und 7-facher Vergrößerung war es möglich, die Kristallverwachsung des Strontiumuranylcarbonats zu zeigen. Wie aus der Abbildung 5.50 (A, B) zu erkennen ist, bilden die Strontiumuranylcarbonate bevorzugt Agglomerate. Mittels REM-Aufnahme war es möglich, einzelne Kristalle abzubilden. Die Abbildung 5.50 (C) zeigt eine monokline Kristallstruktur der synthetischen Strontiumuranylcarbonatkristalle. Auch hier wurde aufgrund des Vakuums Kristallwasser entzogen, so dass deutliche Risse auf der Oberfläche entstanden.

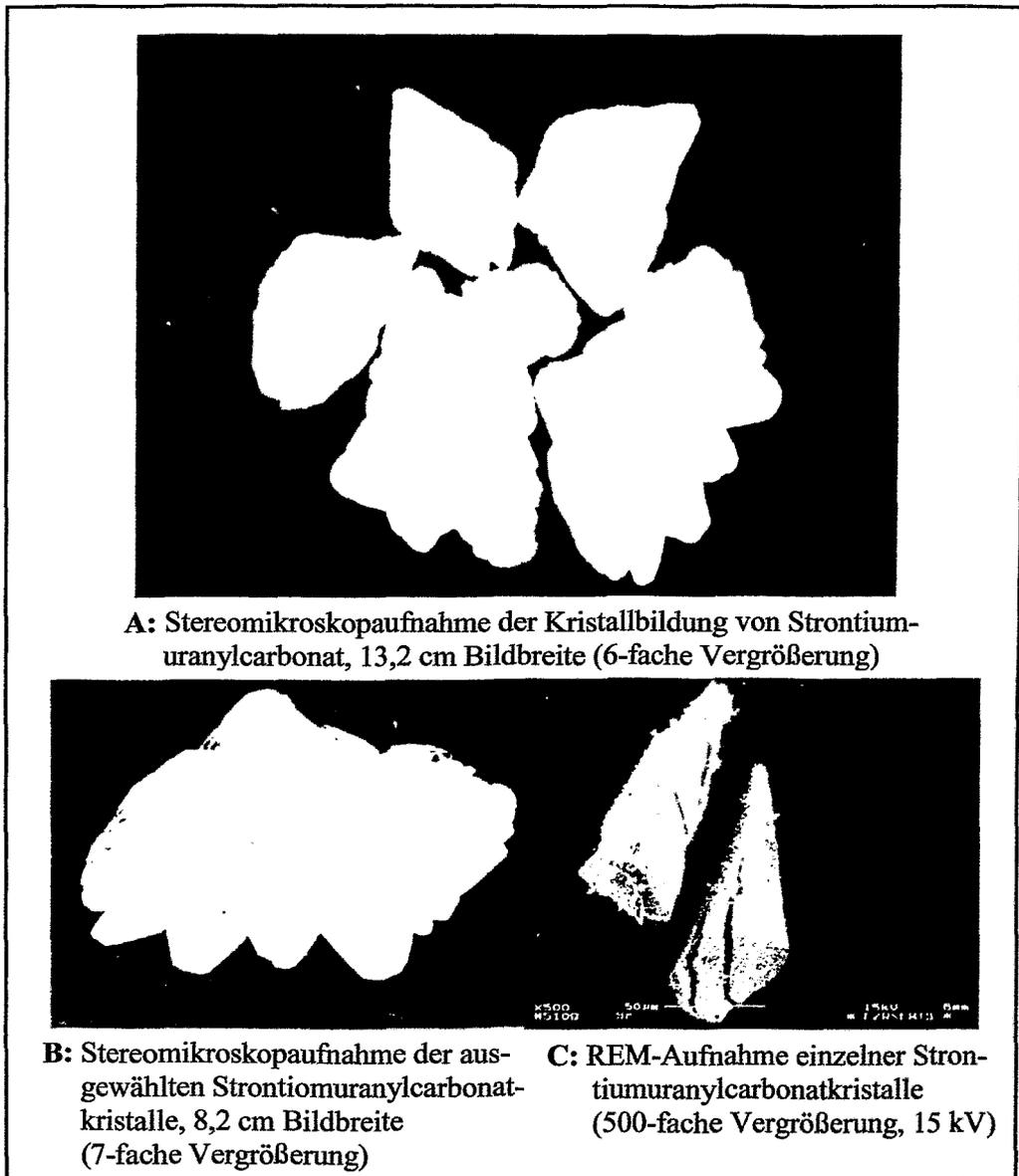


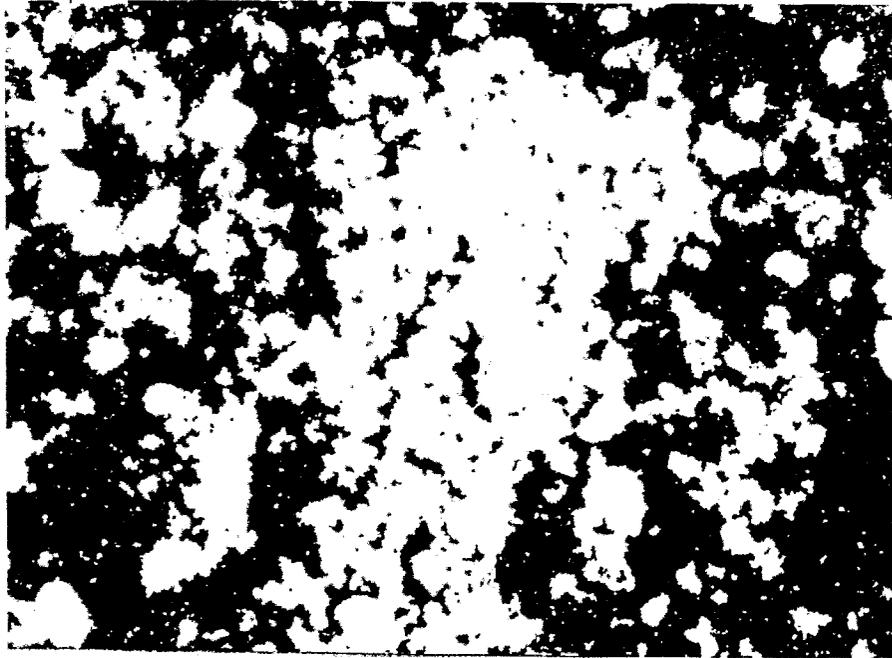
Abb. 5.50: Mikroskopische Aufnahmen von Strontiumuranylcarbonat

A: Kristallbildung (Stereomikroskopie, 6-fache Vergrößerung)

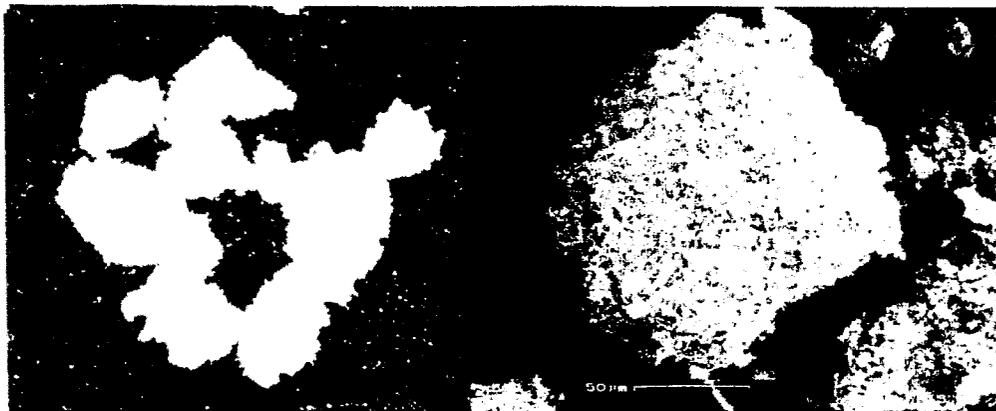
B: Einzelkristalle (Stereomikroskopie, 7-fache Vergrößerung)

C: Vergrößerung eines Kristalls (REM-Aufnahme, SE-Detektion, 15 kV, 500-fache Vergrößerung)

Wie bereits erwähnt, war es im Fall des Bariumuranylcarbonats nicht möglich einzelne Bariumuranylcarbonatkristalle zu gewinnen (Abb. 5.51).



A: Stereomikroskopaufnahme von Bariumuranylcarbonatkristallen, 13,2 cm Bildbreite (8-fache Vergrößerung)



B: Stereomikroskopaufnahme des Bariumuranylcarbonats, 7,1 cm Bildbreite (16-fache Vergrößerung)

C: REM-Aufnahme des Bariumuranylcarbonats (500-fache Vergrößerung, 15 kV)

Abb. 5.51: Mikroskopische Aufnahmen von Bariumuranylcarbonat:

A: teilweise kristalline Substanz (Stereomikroskopie, 8-fache Vergrößerung)

B: ausgewählte Anteile (Stereomikroskopie, 16-fache Vergrößerung)

C: Vergrößerung von Bariumuranylcarbonat (REM-Aufnahme, SE-Detektion, 15 kV, 500-fache Vergrößerung)

Die Stereomikroskopaufnahmen zeigen teilweise kristalline Strukturen (Abb. 5.51 A, B). Bariumuranylcarbonat besteht aus zwei Phasen (amorphe und kristalline Anteile). Auch REM-Untersuchungen bei 500-facher Vergrößerung zeigten, dass die Substanz in zwei Phasen vorlag (Abb. 5.51 C).

An den Erdalkaliuranylcarbonatkristallen konnte mittels EDX keine Verunreinigung durch Fremdionen nachgewiesen und die Anwesenheit der Erdalkalimetalle (Mg, Ca, Sr, Ba) sowie des Urans, des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs bestätigt werden.

Bei den Löslichkeitsuntersuchungen wurden zwischen den hergestellten Verbindungen und den Rückständen keine signifikanten Unterschiede in der Topographie und Kristallitgröße festgestellt. Es waren keine neuen Sekundärphasen nachweisbar.

Durch REM und EDX-Analysen konnte bestätigt werden, dass reine Substanzen von Erdkaliuranylcarbonaten hergestellt wurden. Die durch Stereomikroskopie und Rasterelektronmikroskopie ermittelten Kristallstrukturen sind in guter Übereinstimmung mit den durch Röntgendiffraktometrie erhaltenen Strukturen. Damit wurden die bisher gefundenen Ergebnisse weiter bestätigt.

Die Ergebnisse der REM, EDX und TRLFS bestätigen die Resultate der vorhergegangenen Analysenmethoden und zeigen damit, dass die Herstellungsmethoden reine, reproduzierbare Erdalkaliuranylcarbonate liefert. Diese Erdalkaliuranylcarbonate sind die Grundlage für die Löslichkeitsuntersuchungen.

6 Bestimmung der Löslichkeit von Erdalkaliuranylcarbonaten

Die Bildung von Uransekundärmineralen kann zur Immobilisierung des Urans beitragen, aber gleichzeitig können die Sekundärminerale (wie z.B. die Erdalkaliuranylcarbonate), die in der Geosphäre mit gasförmigen und wässrigen Medien in Wechselwirkung stehen, eine Quelle der Freisetzung von Uran sein. Wie schon erwähnt, besitzen für die Ausbreitung des Urans in Grund- und Oberflächenwässern die Wechselwirkungen mit Carbonaten und Erdalkalimetallen einen großen Einfluss auf dessen Speziation und Löslichkeit.

Die Löslichkeit des Urans ist bestimmt durch die Sättigungskonzentration in der flüssigen Phase und ist abhängig von verschiedenen Faktoren, wie Redoxpotential (Eh), pH-Wert und von anorganischen und organischen Komplexbildnern in wässrigen Systemen. Um den Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf das Löslichkeitsverhalten der Erdalkaliuranylcarbonate einschätzen zu können, wurde die Untersuchung unter Luft durchgeführt. Der in der Luft enthaltene Sauerstoff dürfte kaum eine Veränderung der Löslichkeitseigenschaften hervorrufen, da das Uran im untersuchten System die stabile Oxidationsstufe +6 besitzt. Eine weitaus größere Rolle dürfte das in der Luft zu 0,03 Vol. % enthaltene CO_2 spielen. Es ist bekannt, dass sich in der Luft enthaltenes Kohlendioxid in wässrigen Systemen, besonders im neutralen bis basischen pH-Bereich löst und sich ein Gleichgewicht einstellt. Damit wird die Löslichkeit der Erdalkaliuranylcarbonate infolge der in Kap. 2.2.2 beschriebenen U(VI)- CO_2 -Komplexgleichgewichte erhöht. Bei der Verwitterung von Uran-Erzen (Uraninit, UO_2+x) bilden sich zuerst Uranyloxidhydrate (z.B. Schoepit, $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kommen diese Verwitterungsprodukte in Kontakt mit CO_2 -haltigen Grundwässern, entstehen Uranylcarbonatkomplexe, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Diese können mit Erdalkaliionen, die sich in hoher Konzentration im Grundwasser befinden, ungeladene Komplexe der Form $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}$ bilden. Diese führen bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes zu Uransekundärmineralen wie z.B. Bayleyit, $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ und Liebigit, $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in Gestalt gelbgrüner Kristalle. In oxidierenden Wässern ist es wahrscheinlich, dass dies zu löslichkeitskontrollierenden Festphasen führt. Berechnungen der U(VI)-Speziation in Haldensickerwässern (Abschnitt 2.2.3) der Bergbauregion Schlema/Alberoda unter Berücksichtigung der Festphasen bestätigten diese Vermutung. Bis jetzt existieren keine Daten über die Löslichkeit von Erdalkaliuranylcarbonaten in ihrem Existenz-pH-Bereich 7,0 - 9,0. Diese Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH-Wert wird in den folgenden Abschnitten dargelegt.

6.1 Vorgehensweise und Ergebnisse der Vorfiltrationsexperimente

Thermodynamisch definierte Löslichkeitsexperimente sollten folgende Aspekte berücksichtigen [145, 146]:

1. die Experimente werden bis zum Gleichgewichtszustand „steady state“ durchgeführt; („steady state“ ist der Zeitraum, wo keine beträchtlichen Veränderungen im untersuchten System detektierbar sind);
2. dabei wird die Uran- und Erdalkalienkonzentration als Funktion der Zeit verfolgt bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist;
3. die Speziation und der Oxidationszustand der löslichen Spezies wird im Gleichgewicht untersucht;
4. ebenso muss die Festphase im Gleichgewichtszustand charakterisiert werden.

Idealerweise sollten Löslichkeitsexperimente parallel von Übersättigung und von Untersättigung ausgehend durchgeführt werden. Beide Herangehensweisen sollten zum gleichen Ergebnis führen. In dieser Arbeit wurde die Löslichkeitsuntersuchung ausgehend vom untersättigten Zustand durchgeführt. Dabei wurde die Auflösung einer definierten Phase in wässriger Lösung verfolgt, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Wenn die Konzentration in der Lösung über mehrere Wochen konstant ist, spricht man vom Gleichgewicht „steady state“ zwischen der Lösung und der löslichkeitskontrollierenden Festphase.

Ein wichtiges Kriterium für exakte Löslichkeitsexperimente stellt die Phasentrennung dar. Eine weit verbreitete Technik ist die Ultrafiltration unter Verwendung von Membranen mit Poren $\leq 0,1 \mu\text{m}$ (Abb. 6.1). Man kann so den Feststoff und kolloidale Partikel von gelösten Ionen trennen. Beachtet werden muss allerdings, dass es zu Adsorptionsprozessen löslicher Spezies an Ultrafiltrationsmembranen kommen kann. Effektive Filter müssen eine quantitative Passage der löslichen Spezies gewährleisten. Dies kann man durch Blockierung der aktiven Plätze auf dem Filter durch Vorfiltrationsexperimente mit der flüssigen Phase erreichen. Besonders wichtig ist es, nach Beendigung der Löslichkeitsversuche die Festphase zu charakterisieren, um einen möglichen Phasenwechsel während des Versuches zu ermitteln.

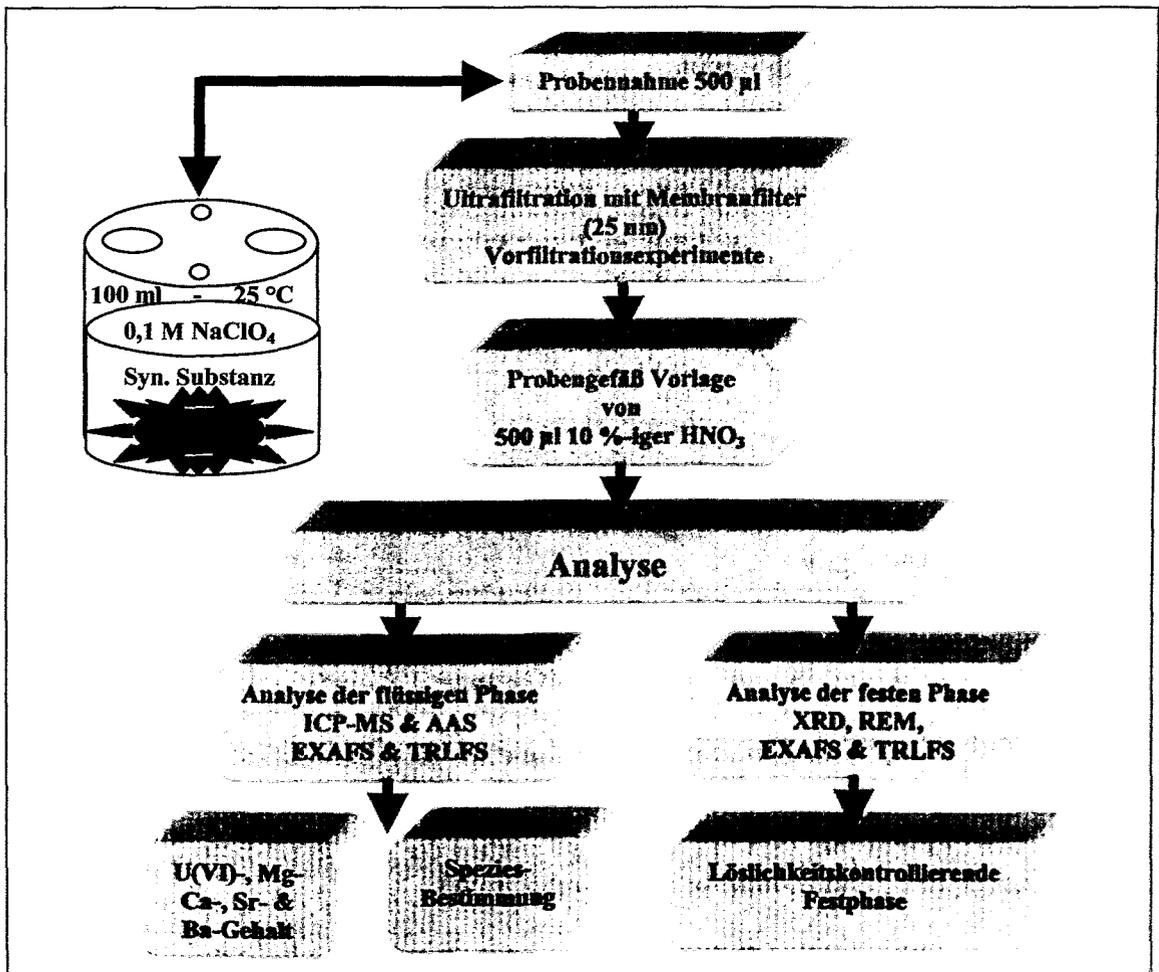


Abb. 6.1: Die Ultrafiltration ist eine gebräuchliche Technik, um Feststoffteilchen und Kolloide von gelösten Spezies zu trennen

Die Ergebnisse der Vorfiltrationsversuche mit einem Membranfilter der Porenweite 25 nm zeigten, dass 2,0 ml des Vorfiltrationsvolumens genügen, um die aktiven Plätze auf der Membran zu blockieren. Entsprechend diesen Ergebnissen wurden die Vorfiltrationsversuche mit 2,0 ml durchgeführt. Die Vorfiltrationsversuche wurden während der Löslichkeitstests mehrmals wiederholt. In der Routineanalyse wurden diese 25 nm Membranfilter zur Phasentrennung verwendet. Nach Separation von zwei Milliliter Vorfiltrationsvolumen erfolgte die Separation der Proben für die Elementbestimmung (U(VI), Mg, Ca, Sr, Ba).

6.2 Kinetik des Lösungsprozesses der Erdalkaliuranylcarbonate in 0,1 mol/l NaClO₄

Für die Löslichkeitsuntersuchung wurden die synthetisierten Erdalkaliuranylcarbonate mit höchster Phasenreinheit eingesetzt. Die Charakterisierung der Löslichkeit dieser Erdalkaliuranylcarbonate erfolgte in 0,1 mol/l NaClO₄-Lösung im pH-Bereich 7,0 - 9,0 nach dem Prinzip der Untersättigung.

6.2.1 Magnesiumuranylcarbonat

Die Abbildung 6.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Urankonzentration des Magnesiumuranylcarbonats bei verschiedenen pH-Werten.

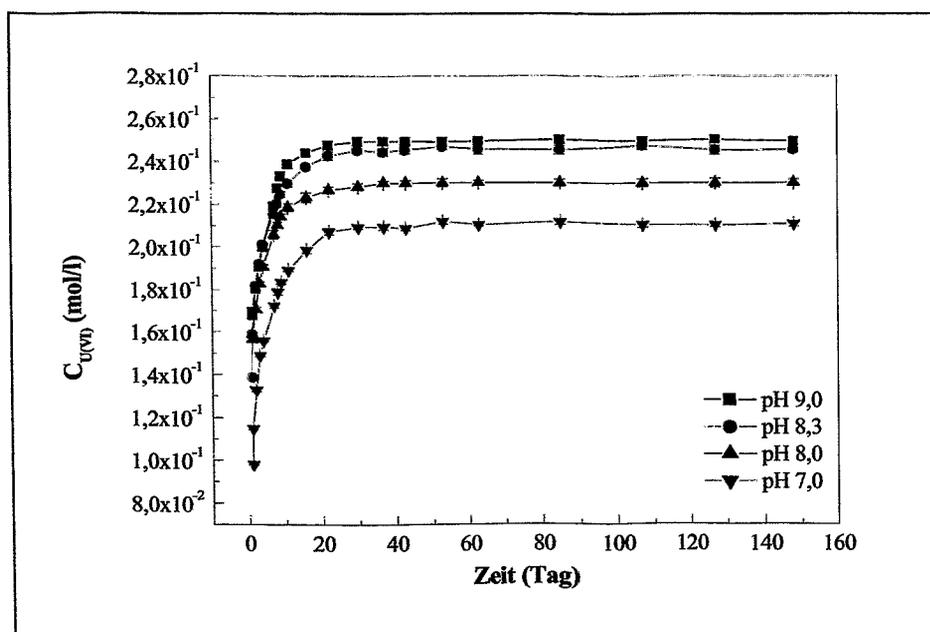


Abb. 6.2: Urankonzentration in 0,1 mol/l NaClO₄-Lösung (Ausgangsfestphase: Mg₂[UO₂(CO₃)₃]·18H₂O bei 25 °C unter Luft als Funktion der Zeit im pH-Bereich 7,0 - 9,0, Untersättigungsprinzip, Fehler innerhalb der Symbolgröße)

Die Urankonzentration (Abb. 6.2) für die Systeme im pH-Bereich 7,0 - 9,0 wächst mit zunehmender Zeit, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist (Tab. 6.1). Dieser wurde nach 20 Tagen erreicht.

Tab. 6.1: Gleichgewichtskonzentrationen des Magnesiumuranylcarbonats

pH	Gleichgewichtskonzentration	
	[Uran(VI)] (mol/l) ICP-MS *	[Magnesium] (mol/l) AAS *
7,0 ± 0,1	$(21,00 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$	$(41,78 \pm 0,25) \cdot 10^{-2}$
8,0 ± 0,1	$(22,96 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(45,99 \pm 0,39) \cdot 10^{-2}$
8,3 ± 0,1	$(24,57 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$	$(48,89 \pm 0,36) \cdot 10^{-2}$
9,0 ± 0,1	$(24,95 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$	$(50,66 \pm 0,34) \cdot 10^{-2}$

* Mittelwertbildung nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes im Zeitintervall 20 - 148 Tage

6.2.2 Calciumuranylcarbonat

Der zeitliche Verlauf der Urankonzentration des Calciumuranylcarbonats ist in der Abbildung 6.3 dargestellt.

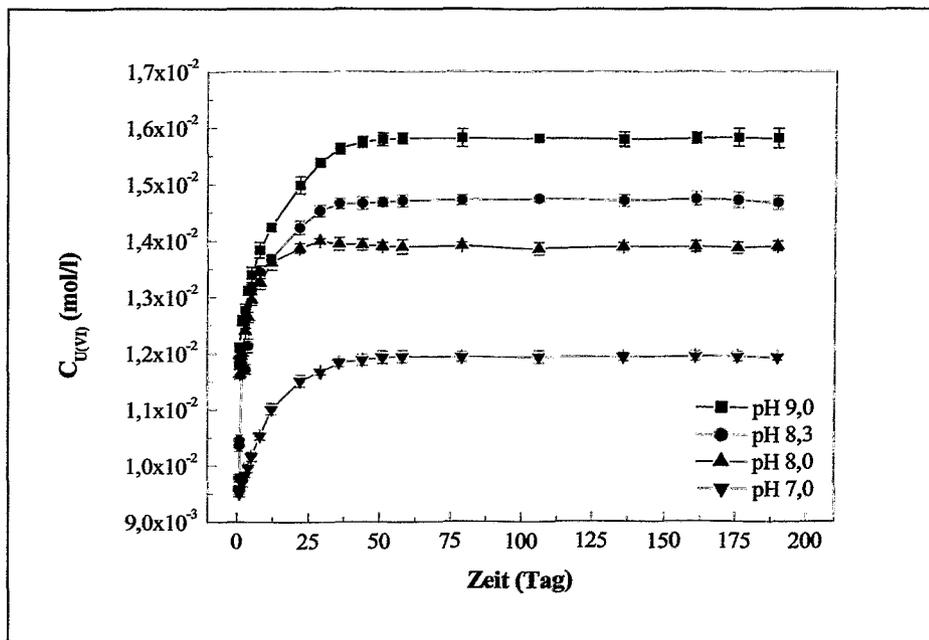


Abb. 6.3: Urankonzentration in 0,1 mol/l NaClO₄-Lösung (Ausgangsfestphase: Ca₂[UO₂(CO₃)₃]·10H₂O) bei 25 °C unter Luft als Funktion der Zeit im pH-Bereich 7,0 - 9,0

Analog zum Magnesiumuranylcarbonat wächst die Urankonzentration für die Calciumuranylcarbonatsysteme bei pH 7,0 bis 9,0 mit zunehmender Zeit, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist (Abb. 6.3). Ab dem 51. Tag bleibt die Urankonzentration konstant. Die gemessenen Uran- und Calciumkonzentrationen bei diesen Systemen sind in der Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tab. 6.2: Gleichgewichtskonzentrationen des Calciumuranylcarbonats

pH	Gleichgewichtskonzentration	
	[Uran(VI)] (mol/l) ICP-MS *	[Calcium] (mol/l) AAS *
7,0 ± 0,1	(11,94 ± 0,09) · 10 ⁻³	(23,89 ± 0,15) · 10 ⁻³
8,0 ± 0,1	(13,90 ± 0,09) · 10 ⁻³	(27,47 ± 0,15) · 10 ⁻³
8,3 ± 0,1	(14,72 ± 0,10) · 10 ⁻³	(29,54 ± 0,17) · 10 ⁻³
9,0 ± 0,1	(15,81 ± 0,12) · 10 ⁻³	(31,58 ± 0,22) · 10 ⁻³

* Mittelwertbildung nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes im Zeitintervall 51 - 190 Tage

Nach 50 Tagen erreichten die Lösungen bezüglich des Urans und des Calciums das Gleichgewicht.

6.2.3 Strontiumuranylcarbonat

Abbildung 6.4 zeigt die Auflösungsprozesse des Strontiumuranylcarbonats bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Urankonzentration.

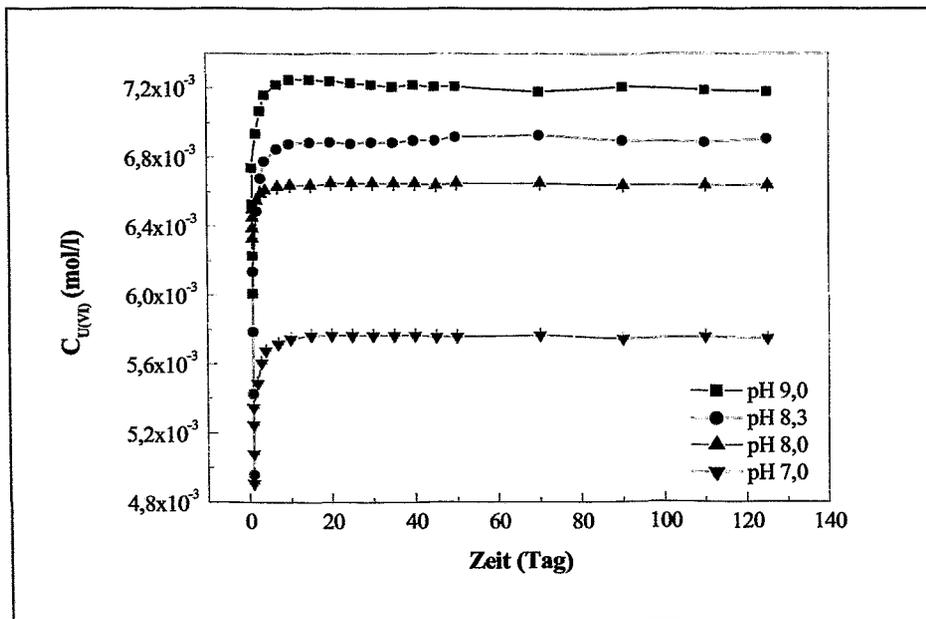


Abb. 6.4: Urankonzentration in 0,1 mol/l NaClO₄-Lösung (Ausgangsfestphase: Sr₂[UO₂(CO₃)₃]·8H₂O) bei 25 °C unter Luft als Funktion der Zeit im pH-Bereich 7,0 - 9,0

Die Löslichkeit des Strontiumuranylcarbonats zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die des Magnesium- und Calciumuranylcarbonats. Bei steigendem pH-Wert nimmt die Urankonzentration von pH 7,0 bis 9,0 mit der Zeit zu, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist (Abb. 6.4). Ab dem 10. Tag beginnt das Gleichgewicht und in der Zeitperiode vom 10. bis 125. Tag bleibt die Urankonzentration konstant. In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Uran- und Strontiumkonzentrationen im Gleichgewichtszustand im pH-Bereich 7,0 - 9,0 dargestellt.

Tab. 6.3: Gleichgewichtskonzentrationen des Strontiumuranylcarbonats

pH	Gleichgewichtskonzentration	
	[Uran(VI)] (mol/l) ICP-MS *	[Strontium] (mol/l) AAS *
7,0 ± 0,1	$(5,77 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$(11,53 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$
8,0 ± 0,1	$(6,65 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$(13,35 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$
8,3 ± 0,1	$(6,89 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$(13,82 \pm 0,09) \cdot 10^{-3}$
9,0 ± 0,1	$(7,23 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$(14,61 \pm 0,09) \cdot 10^{-3}$

* Mittelwertbildung nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes im Zeitintervall 10 - 125 Tage

6.2.4 Bariumuranylcarbonat

Die Abbildung 6.5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Urankonzentration des Bariumuranylcarbonats bei verschiedenen pH-Werten.

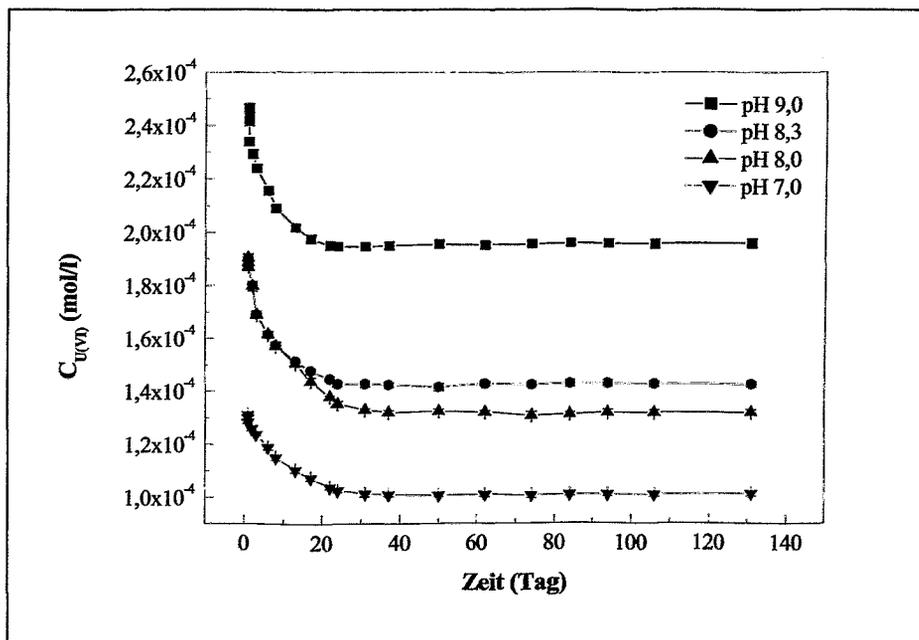


Abb. 6.5: Urankonzentration in 0,1 mol/l NaClO_4 -Lösung (Ausgangsfestphase: $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) bei 25 °C unter Luft als Funktion der Zeit im pH-Bereich 7,0 - 9,0

Beim Bariumuranylcarbonat nimmt die Urankonzentration für die Systeme bei pH 7,0 bis 9,0 mit zunehmender Zeit ab, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist (Abb. 6.5). Ab dem 30. Tage wurde keine Änderung in der Urankonzentration festgestellt. Die gemessenen Uran- und Bariumkonzentrationen bei diesen Systemen sind in der Tabelle 6.4 aufgeführt.

Tab. 6.4: Gleichgewichtskonzentrationen des Bariumuranylcarbonats

pH	Gleichgewichtskonzentration	
	[Uran(VI)] (mol/l) ICP-MS *	[Barium] (mol/l) AAS *
7,0 ± 0,1	$(1,01 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(2,02 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
8,0 ± 0,1	$(1,32 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(2,65 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
8,3 ± 0,1	$(1,43 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(2,86 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$
9,0 ± 0,1	$(1,96 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(3,91 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$

* Mittelwertbildung nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes im Zeitintervall 31 - 131 Tage

Wie die vorhergehenden Abbildungen (6.2, 6.3 und 6.4) zeigen, steigt die Urankonzentration bei den Magnesium-, Calcium- und Strontiumuranylcarbonaten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes, während sie beim Bariumuranylcarbonat (Abb. 6.5) sinkt. Die Gleichgewichtskonzentration für Erdalkaliuranylcarbonate wird im pH-Bereich 7,0 - 9,0 im Laufe von 10 bis 50 Tagen erreicht. Bei Strontium- und Magnesiumuranylcarbonat stellt sich das Gleichgewicht schneller als bei Barium- und Calciumuranylcarbonat ein.

Das Löslichkeitsverhalten in den genannten Systemen zeigt einen regelmäßigen Verlauf. Die beobachtete Abnahme der Urankonzentration in der Lösungsphase des Bariumuranylcarbonats ist offenbar durch die Veränderung der Festphase, die aus kristallinen und amorphen Teilen besteht, bedingt. Es ist anzunehmen, dass dabei die amorphen Anteile zuerst gelöst werden und später die kristallinen. Verstärkt auftretende Auflösungsprozesse bedingen Veränderungen des pH-Werts an der Oberfläche der Festphase sowie Umkristallisationen und Ausfällungsprozesse. Die Bildung von Erdalkalicarbonaten (Calcit, Magnesit, Strontianit, und Witherit), Erdalkaliuranaten sowie auch Natriumdiuranat ($\text{Na}_2\text{UO}_2\text{O}_7$) oder Schoepit ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sind in diesen Systemen möglich. Auch U(VI)-Sorptionsprozesse an den eingesetzten Erdalkaliuranylcarbonaten sind denkbar.

Neben der Bestimmung der Uran- und Erdalkalienkonzentrationen wurde im „steady state“ auch der Carbonatgehalt in den Lösungen des Calciumuranylcarbonatsystems mittels totaler organischer Kohlenstoffbestimmung (TOC) bestimmt. Die folgende Tabelle zeigt experimentelle und theoretische Carbonatwerte der Calciumuranylcarbonatlösungen im „steady state“.

Tab. 6.5: Carbonatgehalt in den Calciumuranylcarbonatlösungen im Gleichgewicht

pH	[CO ₃ ²⁻] (mol/l)		
	experimentell	aus äquimolarer Auflösung	im Gleichgewicht mit Luft
7,0	$(3,38 \pm 0,33) \cdot 10^{-2}$	$3,58 \cdot 10^{-2}$	$3,24 \cdot 10^{-3}$
8,0	$(4,50 \pm 0,43) \cdot 10^{-2}$	$4,16 \cdot 10^{-2}$	$3,52 \cdot 10^{-2}$
8,3	$(4,55 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$	$4,43 \cdot 10^{-2}$	$4,43 \cdot 10^{-2}$
9,0	$(5,19 \pm 0,70) \cdot 10^{-2}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$	$5,56 \cdot 10^{-2}$

Die Tabelle zeigt, dass der Carbonatgehalt in den Lösungen gut mit dem äquimolaren Auflösungs-wert übereinstimmt. Damit ist die Stöchiometrie Uran zu Calcium zu Carbonat in den Lösungen im „steady state“ bei allen pH-Werten entsprechend dem Ausgangsstoff ($\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 1:2:3 erhalten geblieben. Die Werte aus der äquimolaren Auflösung stimmen auch für die pH 8,0, 8,3 und 9,0 gut mit den Werten im Carbonatgleichgewicht mit der Luft überein. Für den pH 7,0 ist der berechnete Carbonatgehalt im Gleichgewicht mit der Luft kleiner als der Wert aus der äquimolaren Auflösung. Aus der Übereinstimmung des Carbonatgehalts in der Lösung mit der äquimolaren Auflösung könnte man folgern, dass dies auch für die anderen Verbindungen (Magnesium-, Strontium und Bariumuranylcarbonat) gilt, welches durch Experimente noch zu beweisen wäre. Daraus ergibt sich, dass das Molverhältnis Uran zu Erdalkalimetall (Mg, Ca, Sr, Ba) zu Carbonat im „steady state“ bei den entsprechenden pH-Werten (7,0 - 9,0) 1:2:3 ist, was dem stöchiometrischen Verhältnis im jeweiligen Erdalkaliuranylcarbonat entspricht.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Löslichkeiten der Erdalkaliuranylcarbonate in Gramm pro Liter aufgeführt.

Tab. 6.6: Löslichkeit der Erdalkaliuranylcarbonate im pH-Bereich 7,0 - 9,0 in 0,1 mol/l NaClO_4 bei 25 °C

Substanz	pH	Löslichkeit (g/l)
Magnesiumuranylcarbonat, $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$7,0 \pm 0,1$	172,85
	$8,0 \pm 0,1$	188,92
	$8,3 \pm 0,1$	202,19
	$9,0 \pm 0,1$	205,29
Calciumuranylcarbonat, $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$7,0 \pm 0,1$	8,48
	$8,0 \pm 0,1$	9,87
	$8,3 \pm 0,1$	10,46
	$9,0 \pm 0,1$	11,23
Strontiumuranylcarbonat, $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$7,0 \pm 0,1$	4,44
	$8,0 \pm 0,1$	5,11
	$8,3 \pm 0,1$	5,30
	$9,0 \pm 0,1$	5,56
Bariumuranylcarbonat, $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$7,0 \pm 0,1$	0,08
	$8,0 \pm 0,1$	0,11
	$8,3 \pm 0,1$	0,12
	$9,0 \pm 0,1$	0,16

Die Tabelle 6.6 zeigt, dass das Magnesiumuranylcarbonat eine hohe Löslichkeit besitzt, während Bariumuranylcarbonat sehr schwer löslich ist. Calcium- und Strontiumuranylcarbonat nehmen eine mittlere Position ein. Demzufolge verringert sich die Löslichkeit der Erdalkaliuranylcarbonate in der Reihe vom Magnesiumuranylcarbonat zum Bariumuranylcarbonat. Da die Bildung der U(VI)-Carbonatokomplexe wie z.B. $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ durch den CO_2 -Partialdruck im alkalischen pH-Bereich bedingt ist, nimmt die Löslichkeit in allen Substanzen vom pH 7,0 bis 9,0 zu. Dies führt zum beobachteten stärkeren Anstieg der U(VI)-Lösungskonzentration dieser Systeme.

6.3 Charakterisierung der Spezies der flüssigen Phase im Gleichgewicht

6.3.1 Bestimmung der Komplexbildungskonstanten für Magnesium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonatspezies mittels TRLFS

Voraussetzung für die Interpretation der Löslichkeitsexperimente ist die Kenntnis über die Art der chemischen Zusammensetzung der gelösten Spezies im Gleichgewichtszustand. Für die flüssige Phase im Gleichgewicht der Erdalkaliuranylcarbonate wurden Speziationsberechnungen mit dem Programm EQ3/6 [20] unter Verwendung der von der NEA-Datenbank [25] und [15] vorgeschlagenen Komplexbildungskonstanten für das System Calciumuranylcarbonat durchgeführt (siehe Kap. 2, Abschnitt 2.2.3). Für das Magnesium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonatsystem wurden bisher in der Literatur keine Angaben über die Art der möglichen Spezies und die dazugehörigen Komplexbildungskonstanten gemacht. In dieser Arbeit wurden erstmalig die Komplexbildungskonstanten der Magnesium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonatspezies experimentell mittels zeitaufgelöster laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) bestimmt.

Die Bedingungen für die Experimente wurden so gewählt, dass Uran und Carbonat als Uranyltricarbonat in Lösung vorlagen. Eine Lösung von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l wurde durch die Verdünnung einer Stammlösung von 0,1 mol/l $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ hergestellt. Durch Zugabe von $8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaHCO_3 und Einstellung des pH-Werts auf 8,0 mit 0,01 mol/l NaOH und 0,01 mol/l HClO_4 wurde der Uranyltricarbonatkomplex $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ hergestellt. Dieser Komplex ist das Hauptspezies bei pH 8,0 in der Lösung. Stammlösungen von 0,1 mol/l Magnesium-, Strontium- und Bariumperchlorat wurden durch Umsetzung von Erdalkalicarbonat und Perchlorsäure präpariert. Der pH-Wert dieser Lösungen wurde auf pH 8,0 eingestellt und für die ausgewählten Erdalkalikonzentrationen (von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l bis $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l) eingesetzt. Sowohl in der Stammlösung als auch in den verdünnten Lösungen wurden mittels ICP-MS und AAS der Uran- und Erdalkalimetallgehalt bestimmt.

Zur Charakterisierung der Komplexbildung von U(VI) mit den entsprechenden Erdalkalien (Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) und dem Carbonat wurde die TRLFS angewendet. Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sie sehr empfindlich die Änderung der elektronischen Struktur des U(VI) durch das Erdalkalimetall anzeigt. Bei einer Uranylkonzentration von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l (für Strontium- und Bariumserie) und $3,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l (für Magnesiumserie), einer Carbonatkonzentration von $8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l und bei einem pH-Wert von 8,0 wurden in Abhängigkeit von der Erdalkalikonzentration, die zwischen 0 und 0,01 mol/l variierte, die zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektren des U(VI) in der Lösung aufgenommen. Die Ionenstärke in den Systemen betrug 0,1 mol/l NaClO_4 . Der pH-Wert 8,0 wurde ausgewählt, da unter den gegebenen experimentellen Bedingungen analog zum Calciumuranylcarbonatspezies die Spezies Magnesium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonat dominant und stabil wären (siehe Kap. 2, Abschnitt 2.2.3). Auch der Anteil von Uranylhydrolyseprodukten, Uranylhydroxidcarbonatkomplexen und Uranyldicarbonato- und Uranyltricarbonatkomplexen konnte vernachlässigt werden.

Die Komplexbildungskonstanten von Magnesium-, Strontium-, und Bariumuranylcarbonat wurden durch Zugabe von Erdalkalimetall (Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) zum Uranyltricarbonatkomplex ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) bestimmt.

Die Methodik dieses Verfahrens beruht auf der Fluoreszenz des UO_2^{2+} -Ions und dem linearen Zusammenhang von Fluoreszenzintensität und Konzentration des Erdalkalimetalls.

Der Uranyltricarbonatkomplex zeigt keine Uranylfluoreszenz [10]. Da die Carbonatgruppen das Hydratwasser aus der Koordinationssphäre des UO_2^{2+} -Ions verdrängen, führt dies zu einer kompletten elektronischen Abschirmung. Durch Zugabe des Erdalkalimetalls zum $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex ändert sich die Struktur dieses Komplexes und die Abschirmung verringert sich. Aufgrund dessen zeigen die oben erwähnten Erdalkaliuranylcarbonatkomplexe unterschiedliche Fluoreszenzeigenschaften. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen dem $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex und den Erdalkaliionen detektierbar.

Für das $\text{M}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$ -System existieren in der Literatur nur wenige Daten, die bisher auch nicht ausreichend diskutiert worden sind. In letzter Zeit wurde das System $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ intensiv untersucht und die dazugehörigen Stabilitätskonstanten, Fluoreszenzeigenschaften und die Lebensdauer bestimmt und veröffentlicht (Kap. 2, Abschnitt 2.2.3) [15, 35]. Mit zunehmender Erdalkalikonzentration erhöht sich die Intensität des Uranylfluoreszenzsignals. Diese Fluoreszenzintensität ist der Erdalkalikonzentration direkt proportional, wie aus den nächsten Abbildungen (6.6 - 6.14) ersichtlich.

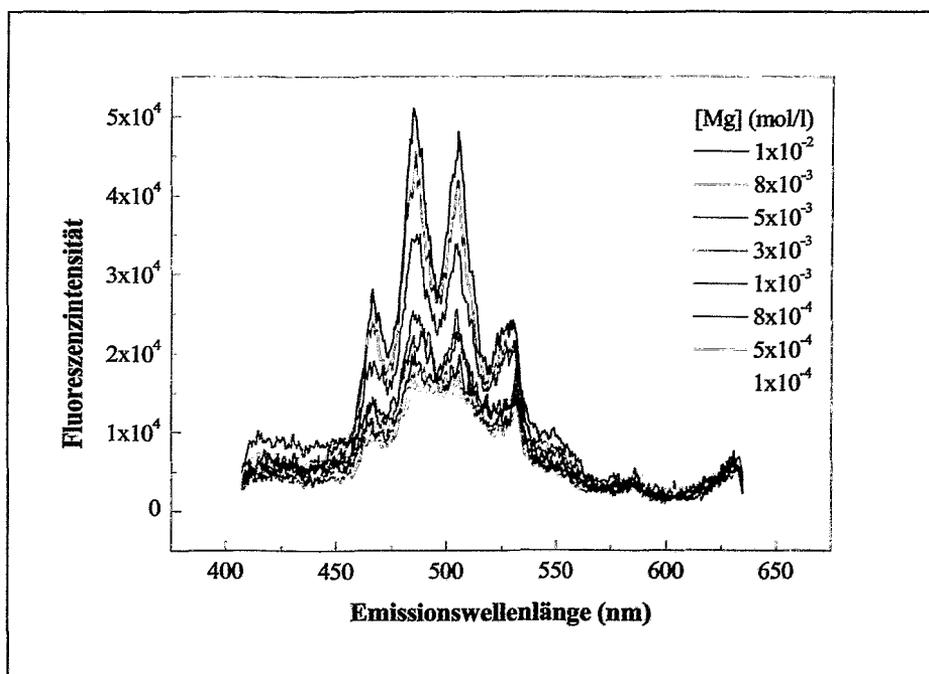


Abb. 6.6: Emissionsspektren bei einer $[\text{U}]_{\text{total}} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ und $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ als Funktion der $[\text{Mg}^{2+}]$ -Konzentration (pH = 8,0 und $I = 0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$)

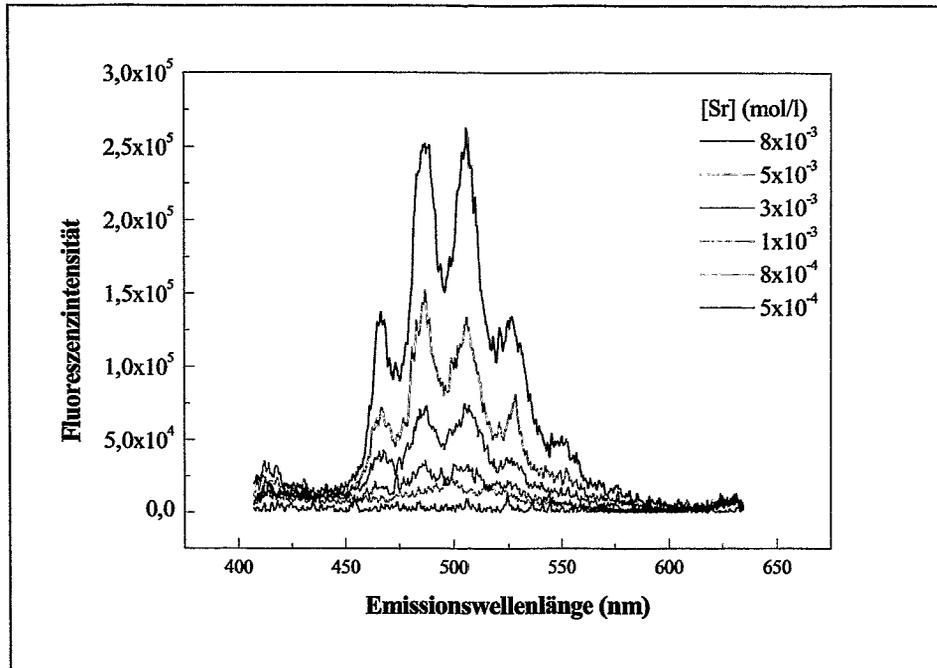


Abb. 6.7: Emissionsspektren bei einer $[U]_{\text{total}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l und $[CO_3^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l als Funktion der $[Sr^{2+}]$ -Konzentration (pH = 8,0 und I = 0,1 mol/l NaClO₄)

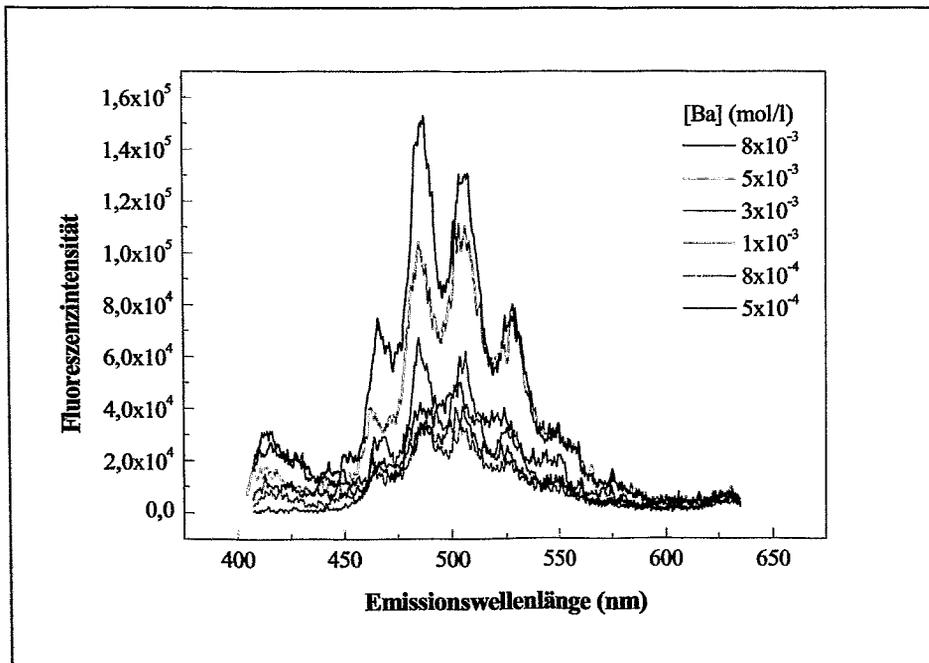


Abb. 6.8: Emissionsspektren bei einer $[U]_{\text{total}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l und $[CO_3^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l als Funktion der $[Ba^{2+}]$ -Konzentration (pH = 8,0 und I = 0,1 mol/l NaClO₄)

Durch die Detektion zeitaufgelöster Spektren des jeweiligen Systems sind die Fluoreszenzlebensdauern der einzelnen Spezies bestimmbar (Abb. 6.10 - 6.15).

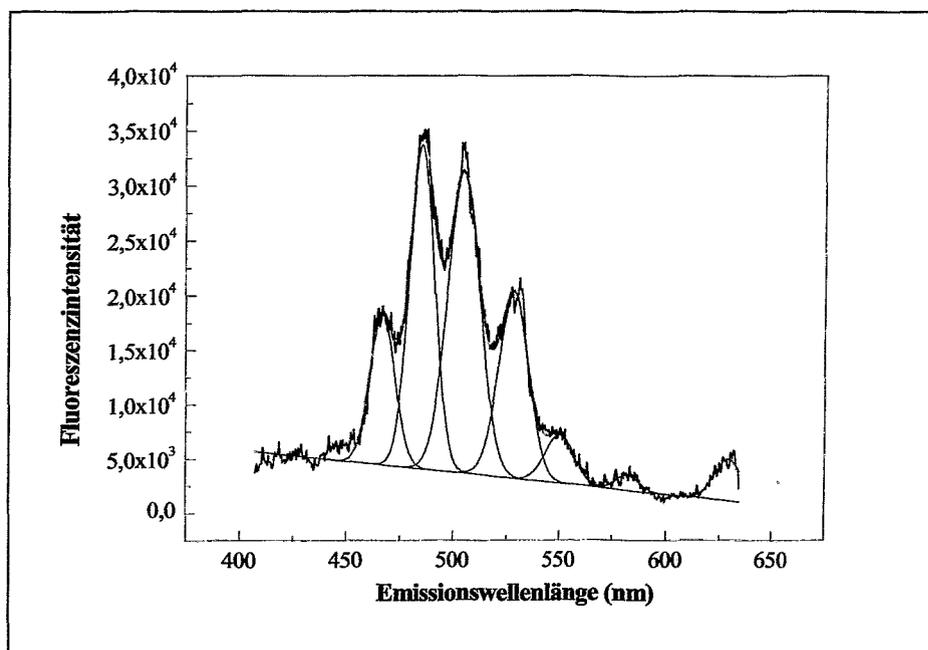


Abb. 6.9: Emissionsspektrum bei einer $[U]_{\text{total}} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ und $[\text{Mg}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 8,0 und $I = 0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$)

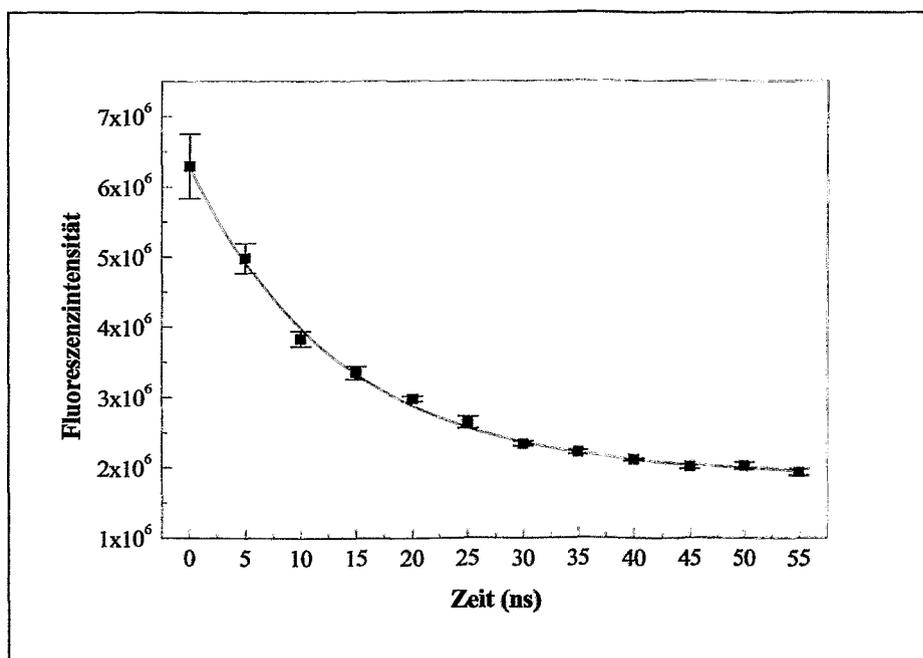


Abb. 6.10: Biexponentielles Fluoreszenzabklingverhalten des gemessenen Magnesium-uranilcarbonatspezies ($\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$)

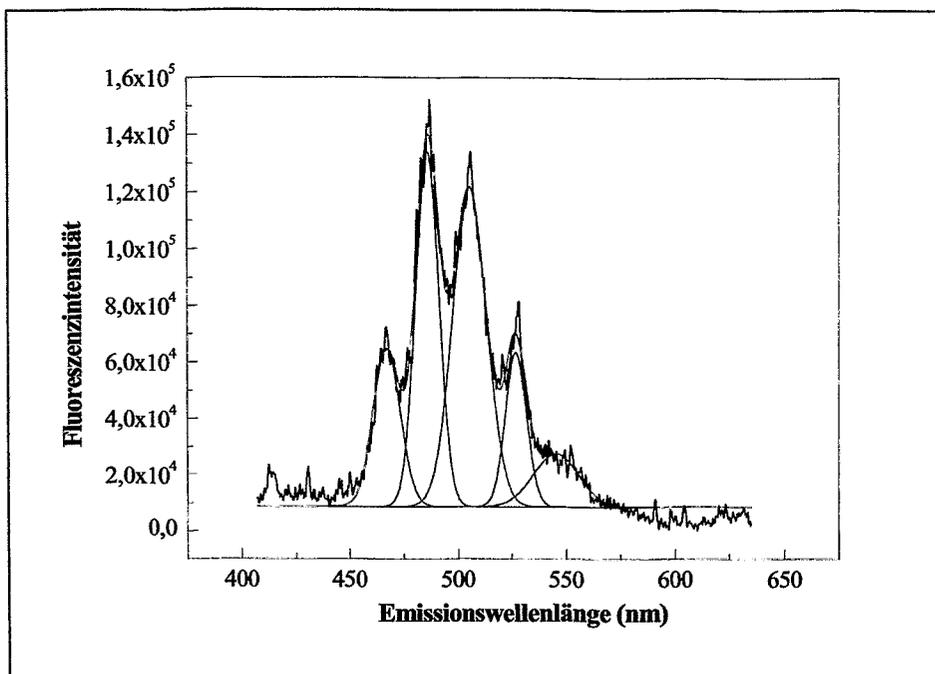


Abb. 6.11: Emissionsspektrum bei einer $[U]_{\text{total}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und $[\text{Sr}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 8,0 und I = 0,1 mol/l NaClO_4)

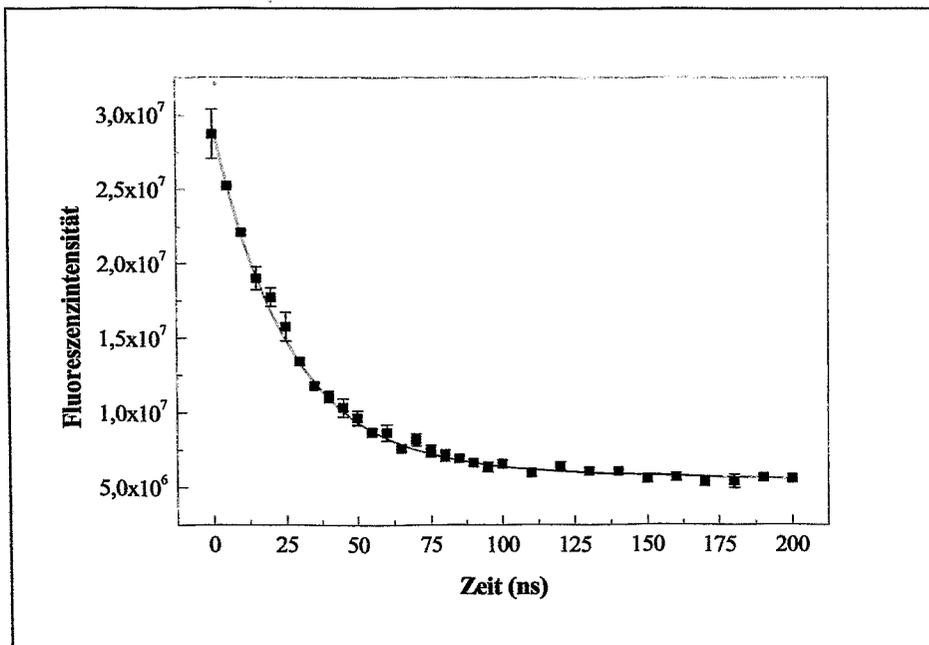


Abb. 6.12: Diexponentielles Fluoreszenzabklingverhalten des gemessenen Strontiumuranylcarbonatspezies ($\text{SrUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$)

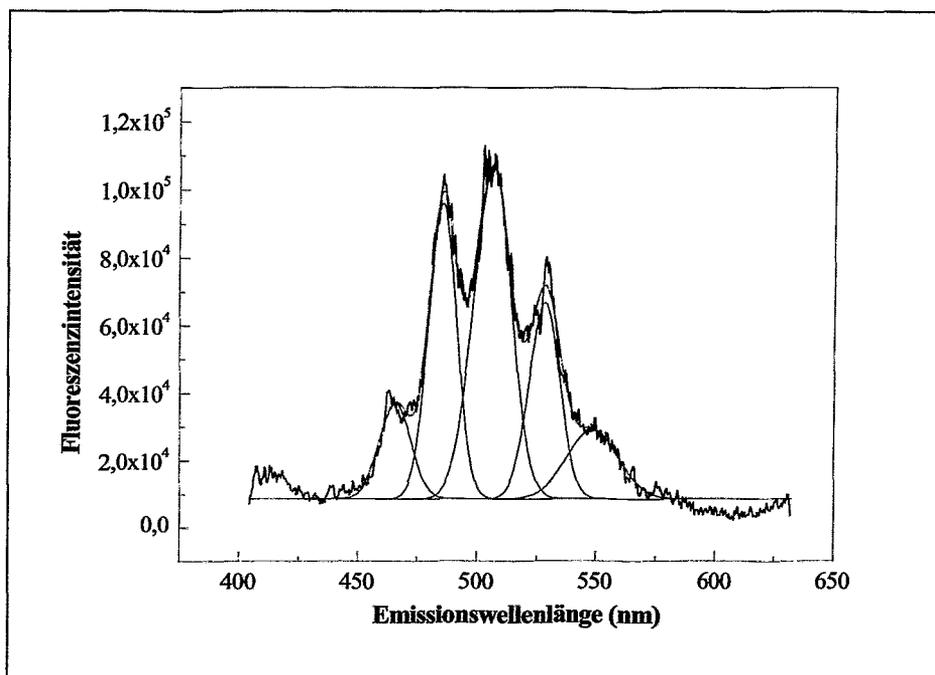


Abb. 6.13: Emissionsspektrum bei einer $[U]_{\text{total}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und $[\text{Ba}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 8,0 und I = 0,1 mol/l NaClO_4)

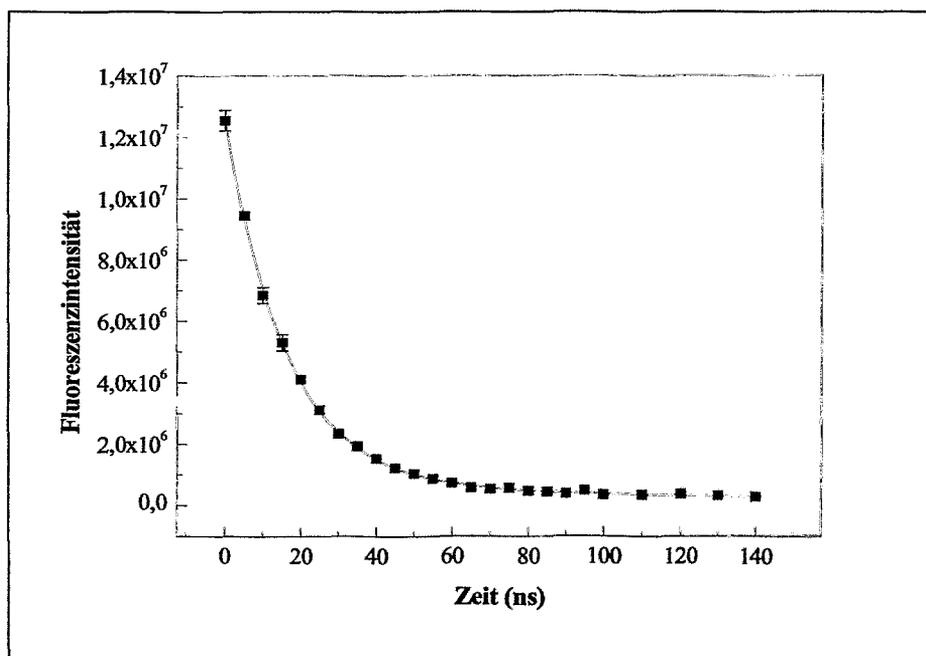


Abb. 6.14: Diexponentielles Fluoreszenzabklingverhalten des gemessenen Bariumuranylcarbonatspezies ($\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$)

Mit Hilfe des Fittingmoduls des Origin 6.1G Programms [143] wurde die Emissionswellenlänge der Spezies ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6.7 aufgeführt.

Tab. 6.7: Fluoreszenzsignale und Fluoreszenzlebensdauern der gemessenen Magnesium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonatspezies

Komplex	Wellenlänge λ (nm) der Fluoreszenzmaxima						Lebensdauer (ns)
	I	II	III	IV	V	VI	
$\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	467,0	485,3	504,8	528,2	550,2		$\tau: 13,5 \pm 0,5$
$\text{SrUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	467,2	485,8	505,4	526,9	545,2		$\tau: 25,1 \pm 0,6$
$\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	465,6	485,1	505,7	527,8	548,4		$\tau: 15,2 \pm 0,7$

Die in der Tabelle 6.7 zusammengestellten Werte zeigen, dass die entstehenden Spezies ähnliche Emissionswellenlängen und Lebensdauern haben.

Die Abbildungen (6.6, 6.7 und 6.8) zeigen eine Komplexierung von $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ und M^{2+} (Mg, Sr, Ba). Aus dem Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Erdalkalimetallkonzentration lässt sich die Stöchiometrie des entstehenden Komplexes ableiten.

Das Konzentrationsverhältnis (R) des Urans mit oder ohne komplexiertem Erdalkalimetall lässt sich nach der folgenden Gleichung errechnen:

$$R = \frac{[\text{M}_b \text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}^{(4-2b)-}]}{[\text{U}_{\text{total}} - \text{M}_b \text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}^{(4-2b)-}]} \quad (6.1)$$

$$R = \frac{I}{I_{\text{max}} - I} \quad (6.2)$$

$$I_{\text{max}} = \lim_{[\text{M}^{2+}] \rightarrow \infty} I \quad (6.3)$$

Wobei I der Wert für die gemessene Fluoreszenzintensität ist.

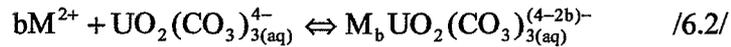
Es wird angenommen, dass dieses Spezies ($\text{M}_b \text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}$) bei pH 8,0 dominiert und keine anderen fluoreszierenden Uranylspezies in der Lösung vorhanden sind.

Die Konzentration des nicht komplexierten Erdalkalimetalls berechnet sich unter der Berücksichtigung, dass das Erdalkalimetall (M^{2+}) und das Carbonat (CO_3^{2-}) ein gelöstes Ionenpaar $\text{MCO}_3(\text{aq})$ bilden. Deshalb ist die freie Erdalkalikonzentration (M^{2+} -Ionen) in der Lösung kleiner als die totale Konzentration. Für die Validierung des Erdkaliuranylcarbonatkomplexes wurden folgende Gleichungen formuliert.

Als erster Schritt wurde die Konzentration des Carbonats in der Lösung eingestellt. Dies geschah unter der Annahme, dass ein Gleichgewicht zwischen Carbonat, Hydrogencarbonat und gelöstem Kohlendioxid, welches aus der Luft bei pH 8,0 kommt, besteht. Die freie Erdalkalikonzentration, die zur Bildung des Erdkaliuranylcarbonatkomplexes verfügbar sein muss, wurde nach folgender Gleichung berechnet:



Daraus folgt die Komplexbildung mit dem stöchiometrischen Koeffizienten b des Erdalkalimetalls in dem resultierenden Komplex nach der Gleichung:



Die Massenbilanz zwischen Gleichung (6.4) und (6.5) muss erfüllt sein:

$$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}^{4-}] + [M_b\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}^{(4-2b)-}] = [\text{U}_{\text{total}}] \quad (6.4)$$

$$[M_{(\text{aq})}^{2+}] + b^* [M_b\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}^{(4-2b)-}] = [M_{\text{total}}] \quad (6.5)$$

Ein linearer Zusammenhang könnte durch die Kombination zwischen dem umgestellten Massenwirkungsgesetz (Gleichung 6.2) und der Massenbilanz (6.4 und 6.5) abgeleitet werden.

$$\log \frac{[M_b\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}^{(4-2b)-}]}{[\text{U}_{\text{total}}] - [M_b\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}^{(4-2b)-}]} = \log R = b \log[M^{2+}] + \log \beta \quad (6.6)$$

Die Daten $\log R$ werden als Funktion von $\log [M^{2+}]$ gezeichnet und durch die lineare Gleichung angepasst. Die lineare Regressionsanalyse für die Komplexierung von Uran(VI) mit Carbonat und Erdalkalimetall sind in den Abbildungen 6.15, 6.16 und 6.17 dargestellt.

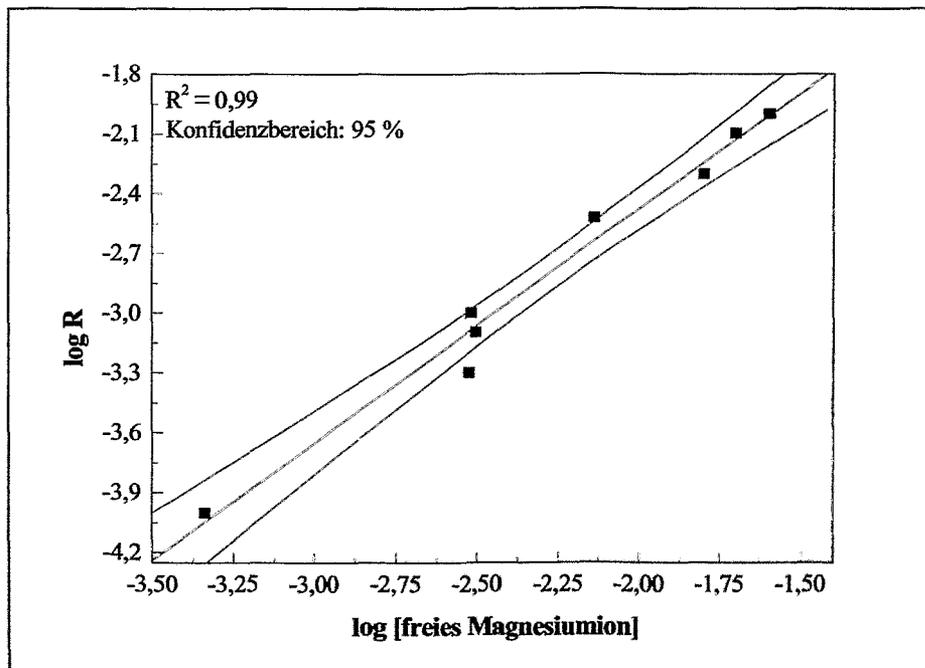


Abb. 6.15: Validierung der postulierten Komplexbildungskonstante im System $\text{Mg}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$

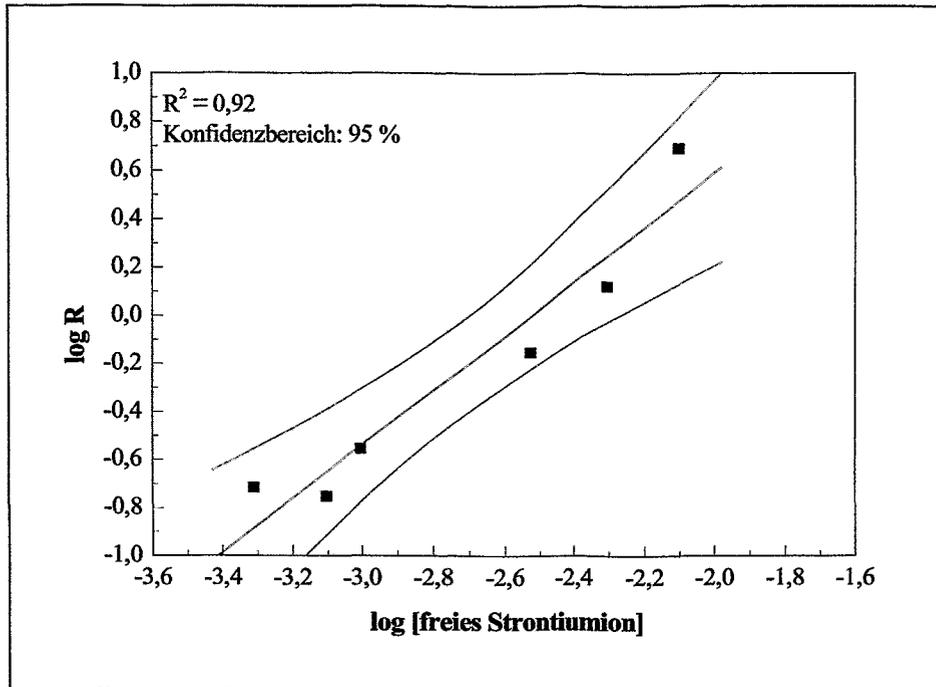


Abb. 6.16: Validierung der postulierten Komplexbildungskonstante im System $\text{Sr}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$

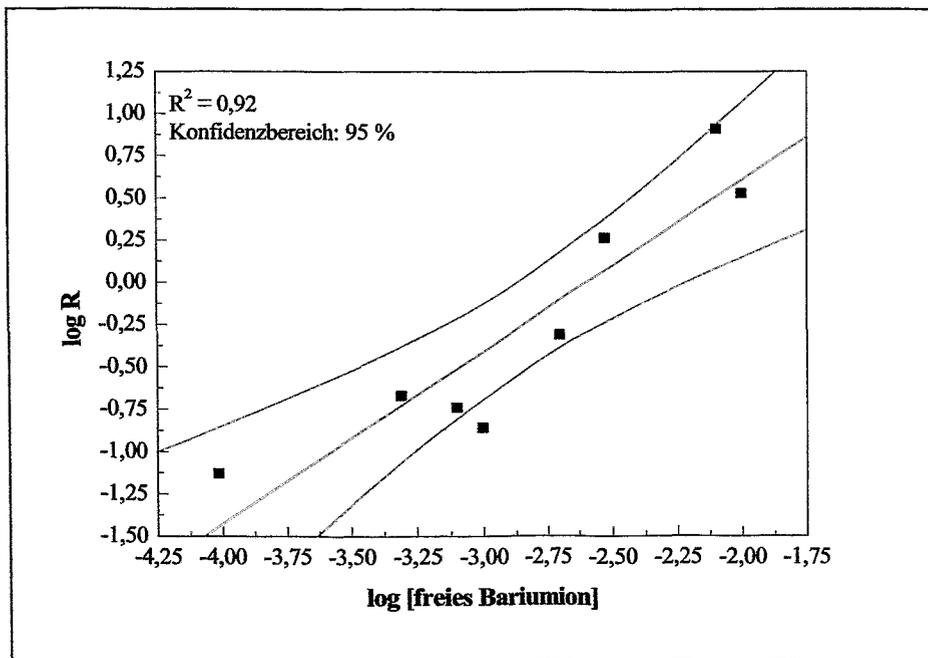


Abb. 6.17: Validierung der postulierten Komplexbildungskonstante im System $\text{Ba}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$

Für die untersuchten Systeme ergibt sich als Ergebnis der linearen Regression die Geradengleichung:

$$y = 1,17x + (0,09) \text{ für System } \text{Mg}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-} \quad (6.7)$$

$$y = 1,12x + (2,50) \text{ für System } \text{Sr}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-} \quad (6.8)$$

$$y = 1,01x + (2,61) \text{ für System } \text{Ba}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-} \quad (6.9)$$

Durch den Anstieg der Anpassung wird die Menge der Erdalkalimetallatome bestimmt, die mit dem Uranyltricarbonat reagieren. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 6.8 zusammengestellt.

Tab. 6.8: Stabilitätskonstanten für $b = 1,0$ und Ergebnisse der Anpassung der Bildung von $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{SrUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ und $\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ Komplexen bei $I = 0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$

Serie	Log β ($I = 0,1$) *	Anstieg
Mg-Serie	$0,09 \pm 0,05$	$1,17 \pm 0,07$
Sr-Serie	$2,50 \pm 0,22$	$1,12 \pm 0,16$
Ba-Serie	$2,61 \pm 0,26$	$1,01 \pm 0,18$

* Fehler für 95 % Konfidenzbereich (2σ)

Der Anstieg der Linearanpassung ist keine ganze Zahl. Er unterscheidet sich von der Komplexbildungskonstante der Reaktion. Für den Anstieg ergibt sich der Wert 1,0.

Mit dem Wert von $b = 1,0$ für die Ermittlung der Bildungskonstante berechneten wir die Stabilitätskonstante bei $I = 0,1 \text{ mol/l}$ mit $\log \beta = 0,09 \pm 0,05$ für Magnesiumuranylcarbonat $\log \beta = 2,50 \pm 0,22$ für Strontiumuranylcarbonat und $\log \beta = 2,61 \pm 0,26$ für Bariumuranylcarbonat. Für die Extrapolation der Bildungskonstanten bei unendlicher Verdünnung $I = 0 \text{ mol/l}$ wurde die Davies-Gleichung (siehe Kap. 2, Abschnitt 2.2.1) genutzt.

Durch Einsetzen der Gleichung:

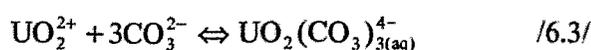
$$\log \beta^0 = \log \beta + 1,79 \quad (6.10)$$

erhält man die Bildungskonstanten bei unendlicher Verdünnung $I = 0 \text{ mol/l}$ (Tab. 6.9).

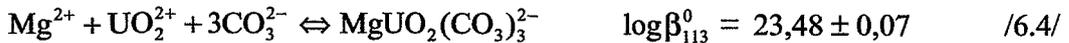
Tab. 6.9: Bildungskonstanten der $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{SrUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ und $\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ Komplexe bei $I = 0 \text{ mol/l}$ und $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Komplex	$\log \beta^0$ ($I = 0$)
$\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	$1,88 \pm 0,05$
$\text{SrUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	$4,29 \pm 0,22$
$\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	$4,40 \pm 0,26$

Nach Verwendung der NEA-Datenbank [25] von $\log \beta_{13}^0 = 21,6 \pm 0,05$ der Reaktion:



wurden in allen Fällen die Stabilitätskonstanten bei unendlicher Verdünnung der jeweiligen Reaktion ermittelt (Tab. 6.10).



Tab. 6.10: Komplexbildungskonstanten der $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\text{SrUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ und $\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ -Komplexe bei $I = 0$ mol/l im Vergleich mit dem $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ -Komplex

Komplex	$\log\beta^0 (I = 0)$
$\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	$\log\beta_{113}^0 = 23,48 \pm 0,07$
$\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ *	$\log\beta_{113}^0 = 25,40 \pm 0,25$
$\text{SrUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	$\log\beta_{113}^0 = 25,89 \pm 0,22$
$\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	$\log\beta_{113}^0 = 26,00 \pm 0,26$

* nach [15]

Die mittels der zeitaufgelösten laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) bestimmten Konstanten zeigen, dass die Komplexbildungswahrscheinlichkeit von Uranyltricarbonat mit Erdalkalimetall Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} in wässrigen Systemen für 1:1 Komplexe in der gleicher Größenordnung liegen. Die Werte zeigen, dass es sich um sehr stabile Komplexe handelt, die Stabilität nimmt von Magnesium zum Barium zu.

Der 2:1 Komplex der Magnesium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonat bildet sich bei der Erhöhung der Konzentration des Erdalkalimetalls (Mg , Sr , Ba) $> 8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l in einem kleinen Bereich. Dieser Existenzbereich ist sehr schmal im Gegensatz zum Calciumuranylcarbonat ($\text{Ca} \leq 10^{-2}$ mol/l), so dass die entstehenden 2:1 Komplexe sofort ausfallen.

6.3.2 Modellrechnungen im System $\text{M}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$

Die in dieser Arbeit bestimmten Komplexbildungskonstanten der Erdalkaliuranylcarbonat-spezies bestätigen, dass in den natürlichen Systemen die Komplexierung des U(VI) mit Carbonat und die Wechselwirkung mit den Erdalkalimetallen stark ist. Zur Einschätzung dieser Tatsache wurde die U(VI)-Speziesverteilung im System $\text{M}^{2+} - \text{UO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$ mit dem Programm EQ3/6 [20] und den erhaltenen Gleichgewichtskonzentrationen des Calciumuranylcarbonats als Beispiel berechnet (Abb. 6.18).

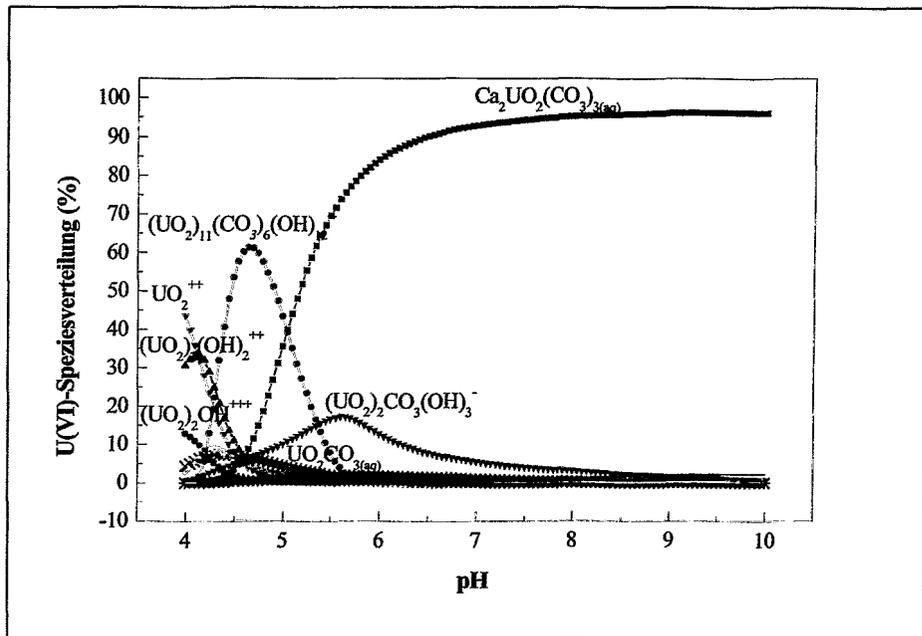


Abb. 6.18: Uran(VI)-Speziesverteilung im System Ca^{2+} - UO_2^{2+} - CO_3^{2-} im pH-Bereich 2,0 - 10,0 bei einer Uranylkonzentration von $1,39 \cdot 10^{-2}$ mol/l, einer Calciumkonzentration von $2,75 \cdot 10^{-2}$ mol/l und einer Carbonatkonzentration von $4,17 \cdot 10^{-2}$ mol/l ($I = 0,1$ mol/l $NaClO_4$)

Die Abbildung 6.18 zeigt, dass unter „steady state“-Konzentrationen das $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ -Spezies im pH-Bereich 7,0 - 10 mit über 95 % dominiert. Das $Ca_2UO_2(CO_3)_3^{2-}$ -Spezies ist unter diesen Bedingungen zu vernachlässigen, weil es $< 0,5$ % ist.

Für die 2:1-Komplexe des Magnesium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonats war die Komplexbildungskonstante aufgrund des geringen Existenzbereiches nicht bestimmbar und damit keine Speziation berechenbar.

6.3.3 Charakterisierung der wässrigen Phase im Gleichgewicht mittels TRLFS und EXAFS

Die Speziationsberechnung zeigt, dass im „steady state“ das $M_2UO_2(CO_3)_3$ -Spezies beim Calciumuranylcarbonat dominant ist. Um dies experimentell zu bestätigen, wurden die „steady state“-Lösungen aller Magnesium-, Calcium-, Strontium und Barium-Systeme mittels TRLFS und EXAFS untersucht.

6.3.3.1 Charakterisierung der wässrigen Phase im Gleichgewicht mittels TRLFS

Da die Uran- und Magnesiumgleichgewichtskonzentrationen in der Lösung hoch sind (10^{-1} mol/l), wurde mittels TRLFS kein typisches Fluoreszenzsignal aufgenommen. Die relative Fluoreszenzintensität des Uranylhydroxidspezies ist wesentlich höher als die der anderen in der Lösung befindlichen Spezies (z.B. Uranylcarbonatospezies und Magnesiumuranylcarbonatspezies) (Abb. 6.19).

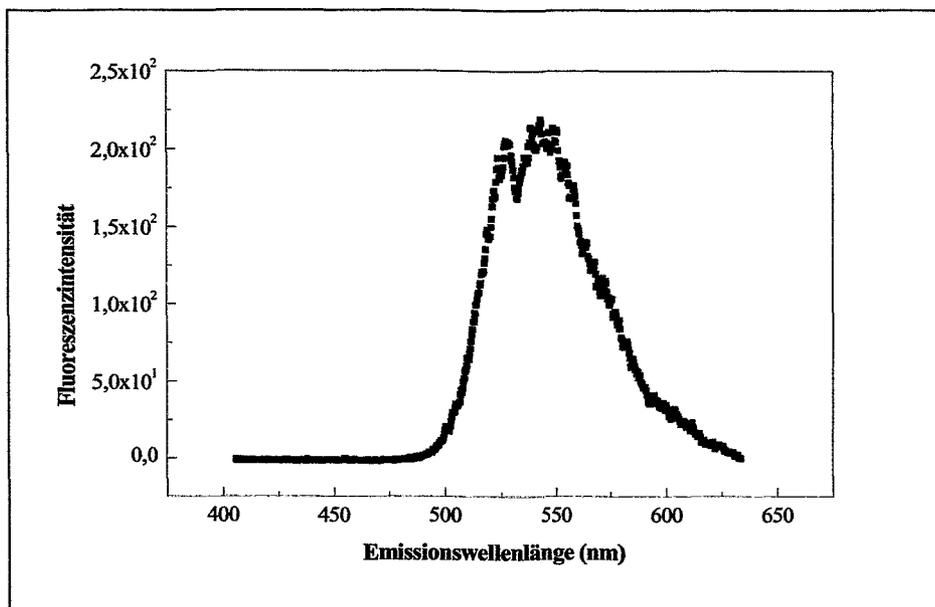


Abb. 6.19: TRLFS-Spektrum der Magnesiumuranylcarbonatlösung im Gleichgewichtszustand ($0,23 \text{ mol/l } \text{UO}_2^{2+}$; $0,46 \text{ mol/l } \text{Mg}^{2+}$; $0,67 \text{ mol/l } \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$; $\text{pH} = 8,0$)

Im Falle der Calciumuranylcarbonatlösung wurde ein sehr deutliches TRLFS-Spektrum aufgezeichnet. Dieses Spektrum ist charakteristisch für das $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Spezies [15], welches die Emissionsbanden $464,6 \text{ nm}$, $483,6 \text{ nm}$, $504,0 \text{ nm}$, $525,8 \text{ nm}$, $550,6 \text{ nm}$ und $573,6 \text{ nm}$ mit der Lebensdauer von $43 \pm 12 \text{ ns}$ besitzt (Abb. 5.20).

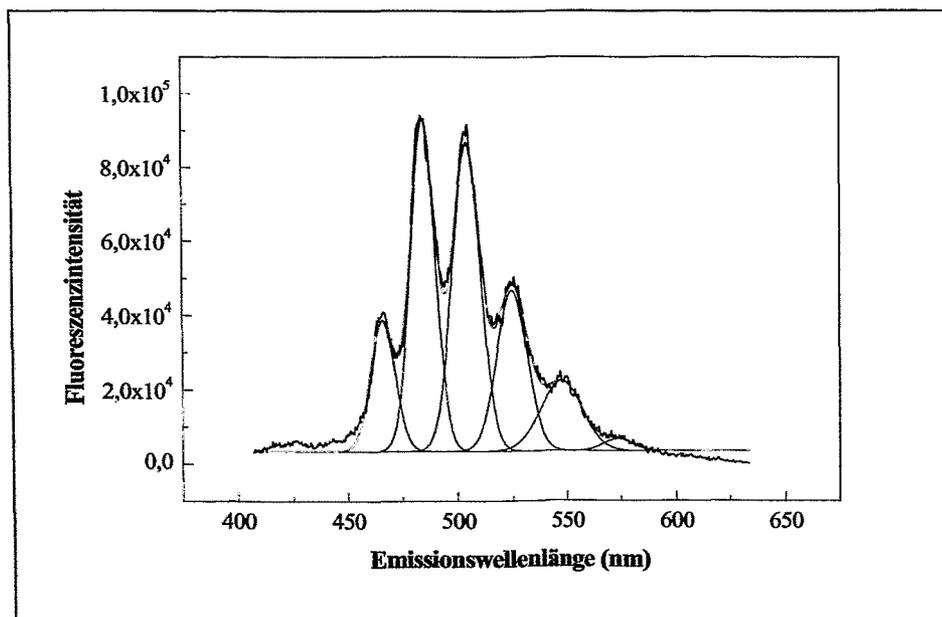


Abb. 6.20: TRLFS-Spektrum der Calciumuranylcarbonatlösung im Gleichgewichtszustand ($1,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l } \text{UO}_2^{2+}$; $2,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l } \text{Ca}^{2+}$; $4,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l } \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$; $\text{pH} = 8,0$)

Die Strontiumuranylcarbonatlösung zeigt ein verrauschtes TRLFS-Spektrum mit erkennbaren Peaks bei 468,9 nm, 486,4 nm, 504,9 nm, 525,1 nm, 446,5 nm und 555,8 nm (Abb. 6.21). Dieses gemessene Spezies hat eine Lebensdauer von 27 ± 1 ns.

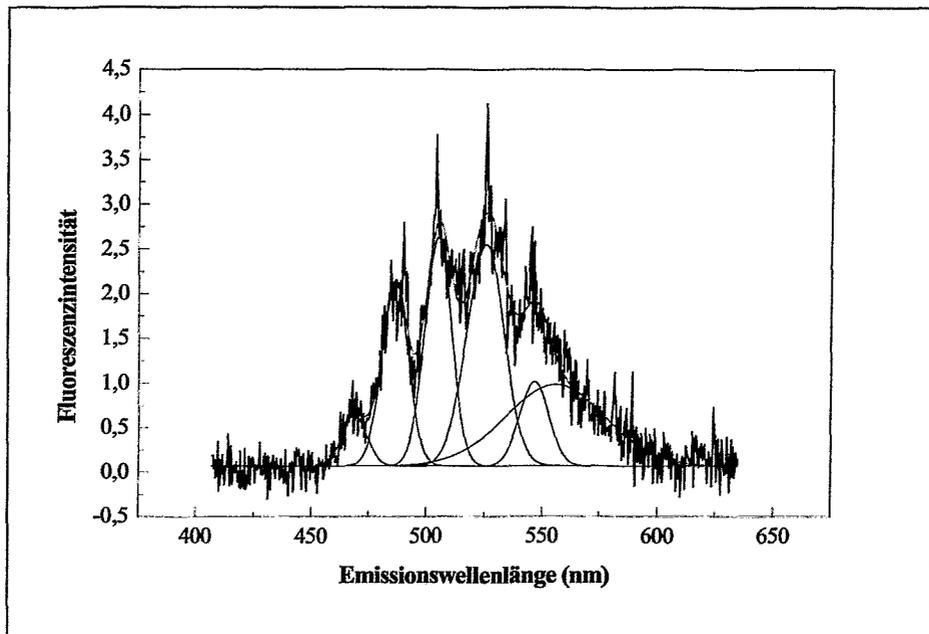


Abb. 6.21: TRLFS-Spektrum der Strontiumuranylcarbonatlösung im Gleichgewichtszustand ($6,65 \cdot 10^{-3}$ mol/l UO_2^{2+} ; $1,34 \cdot 10^{-2}$ mol/l Sr^{2+} ; $1,99 \cdot 10^{-2}$ mol/l $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$; pH = 8,0)

Im Falle des Bariumuranylcarbonatsystems wurde aufgrund der niedrigen „steady state“-Konzentrationen ($1,32 \cdot 10^{-4}$ mol/l UO_2^{2+} ; $2,65 \cdot 10^{-4}$ mol/l Ba^{2+} ; $3,96 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$; pH = 8,0) und relativ niedriger Quantenausbeute kein Fluoreszenzsignal gesehen.

Beim Vergleich der Gleichgewichtskonzentration aller Systeme der Erdalkaliuranylcarbonate mit den Konzentrationen von der Herstellung dieser Verbindungen stellt man fest, dass die „steady state“-Konzentrationen des Urans und des Erdalkalimetalls sowie auch des Carbonats circa eine Größenordnung niedriger sind als die Herstellungskonzentration. Damit wird der Nachweis der 2:1-Komplexe des Magnesiums, Strontiums und Bariums sehr schwierig. Im Falle des Calciumuranylcarbonats sind die Konzentrationen ausreichend, um den 2:1-Komplex zu bilden, weil sein Existenzbereich im Vergleich zu anderen Homologen breiter ist und sich Calciumuranylcarbonat als Feststoff aus der Lösung ausscheiden kann. Dies konnte experimentell bestätigt werden.

Die Ergebnisse der TRLFS-Untersuchungen der wässrigen Phase im Gleichgewicht von den Erdalkaliuranylcarbonaten bei pH 8,0 zeigen, dass diese Phase im Falle von Calciumuranylcarbonat die entsprechenden Spezies enthält. Die Charakterisierung der Magnesium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonatlösung erfolgte aus bereits angeführten Gründen mittels EXAFS.

6.3.3.2 Charakterisierung der wässrigen Phase im Gleichgewicht mittels EXAFS

Mit Hilfe von EXAFS wurden die Gleichgewichtslösungen bei pH 8,0 analysiert. In der Abbildung 6.22 sind die k^3 -gewichteten Uran L_{III} -Kanten EXAFS-Oszillationen der gemessenen flüssigen Proben der Erdalkaliuranylcarbonate bei pH 8,0 mit den dazu gehörigen fourier-transformierten Spektren dargestellt.

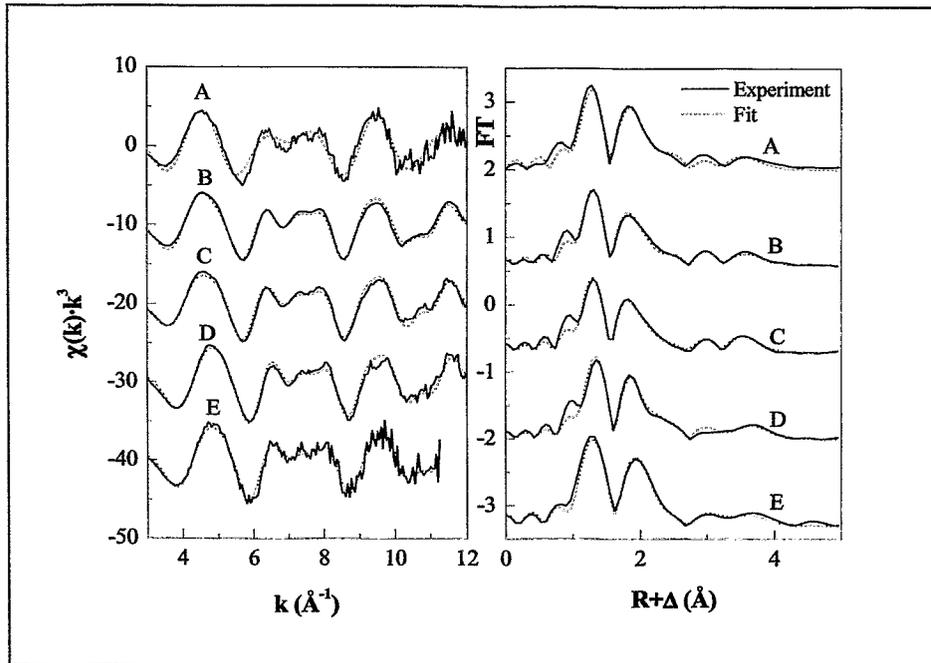


Abb. 6.22: Gegenüberstellung von Experiment und Fit der EXAFS-Spektren der Uran L_{III} -Kante (Links) und Fouriertransformation (rechts): (A) Uranylcarbonatlösung ($1,00 \cdot 10^{-3}$ mol/l UO_2^{2+} ; $2,00 \cdot 10^{-2}$ mol/l HCO_3^- / CO_3^{2-} ; pH = 8,0 = 98,20 % $UO_2(CO_3)_3^{4-}$); (B) Magnesiumuranylcarbonatlösung (0,23 mol/l UO_2^{2+} ; 0,56 mol/l Mg^{2+} ; 0,69 mol/l HCO_3^- / CO_3^{2-} ; pH = 8,0); (C) Calciumuranylcarbonatlösung ($13,90 \cdot 10^{-3}$ mol/l UO_2^{2+} ; $27,47 \cdot 10^{-3}$ mol/l Ca^{2+} ; $41,70 \cdot 10^{-3}$ mol/l HCO_3^- / CO_3^{2-} ; pH = 8,0); (D) Strontiumuranylcarbonatlösung ($6,65 \cdot 10^{-3}$ mol/l UO_2^{2+} ; $13,35 \cdot 10^{-3}$ mol/l Sr^{2+} ; $19,95 \cdot 10^{-3}$ mol/l HCO_3^- / CO_3^{2-} ; pH = 8,0); (E) Bariumuranylcarbonatlösung ($1,32 \cdot 10^{-4}$ mol/l UO_2^{2+} ; $2,65 \cdot 10^{-4}$ mol/l Ba^{2+} ; $3,96 \cdot 10^{-4}$ mol/l HCO_3^- / CO_3^{2-} ; pH = 8,0) (Zur besseren Darstellung wurden die EXAFS-Spektren um $10,0 \chi(K)K^3$ und die fouriertransformierten Spektren um 0,58 FT verschoben)

In der Abbildung 6.22 zeigen alle Lösungen ähnliche EXAFS-Oszillationen bis zu $k = 12 \text{\AA}$. Das Rauschen in den EXAFS-Spektren der Uranylcarbonat- und Bariumuranylcarbonatlösung ist wegen der niedrigeren Urankonzentration in den Lösungen stärker als bei den anderen Proben. Die Ähnlichkeiten werden durch die entsprechenden fouriertransformierten Spektren (Abb. 6.22) reflektiert. Dies könnte auf die vergleichbare Nachbaramgebung des Urans zurückzuführen sein. Die Anpassungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6.11 zusammengefasst:

Tab. 6.11: Zusammenfassung der Schalen-Fitparameter der fouriertransformierten Uran L_{III} Kante für gemessene Erdalkaliuranylösungen

Probe *	2x(U-O _{ax})		6x(U-O _{äq})		3x(U-C)		3x(U-O _{dis})		2x(U-M)	
	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R (Å)	σ^2 (Å ²)
A	1,80	0,001	2,44	0,005	2,89	0,002	4,20	0,004	-	-
B	1,80	0,002	2,44	0,007	2,91	0,003	4,19	0,005	-	-
C	1,81	0,001	2,44	0,005	2,90	0,0004	4,22	0,002	3,94	0,008
D	1,81	0,002	2,43	0,006	2,90	0,001	4,19	0,003	-	-
E	1,80	0,002	2,42	0,006	2,88	0,001	4,19	0,005	-	-

* $\Delta E_0 = -9,60$ (A), $-8,16$ (B), $-9,36$ (C), $-1,91$ (D) und $-2,60$ (E)

Das EXAFS-Spektrum der Uranylcarbonatlösung, die kein Erdalkalimetall enthält, wurde mit dem gleichen Strukturmodell wie die anderen Erdalkaliuranylcarbonatproben ohne die $U-M^{2+}$, Schale gefittet. Die erhaltenen Abstände und σ^2 -Werte stimmten gut mit denen der Erdalkaliuranylcarbonate überein (Tab. 6.11). Das heißt, die Uranylcarbonatgruppe ist der Hauptkern dieser Komplexe und existiert in Form von $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ -Ionen. Wie im Fall der anderen Lösungen, wurde die Präsenz der $UO_2(CO_3)_3$ -Gruppe sehr deutlich beobachtet. Die genaue Bestimmung der Erdalkalimetallatome in den Komplexen wurde behindert, da sich die Erdalkalimetallionen in der Lösung sehr weit entfernt vom $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ befinden. Die EXAFS-Spektren der Uranylcarbonatlösung und der Erdalkaliuranylcarbonatlösung weisen keine bedeutenden Unterschiede auf.

Als Schlussfolgerung kann gesagt werden, dass experimentell mittels EXAFS im „steady state“ aller Systeme die $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ -Gruppe das Hauptspezies ist. Nur im Falle des Calciumuranylcarbonats existiert das Spezies $Ca_2UO_2(CO_3)_3$ mit großer Wahrscheinlichkeit, wie die Speziationsberechnung beweist. Parallel wurden die Rückstände der Löslichkeitsuntersuchungen mit Hilfe der EXAFS untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass Rückstände von den eingesetzten Ausgangsstoffen der Erdalkaliuranylcarbonate noch vorliegen. Daraus kann geschlossen werden, dass sowohl in der Lösung, als auch im Bodenkörper die selben Erdalkali-uranylcarbonatspezies insbesondere beim Calciumuranylcarbonat vorhanden sind.

6.3.4 Charakterisierung der Festphasen im Gleichgewicht

6.3.4.1 Charakterisierung der Festphasen mittels XRD

Thermodynamisch definierte Löslichkeitsexperimente erfordern die eindeutige Identifizierung der im Gleichgewichtszustand vorliegenden Festphase. Mit Hilfe der verwendeten Analyse-methode (XRD) sollte über den Vergleich der Ausgangsverbindung mit der Festphase nach den Löslichkeitsversuchen eine Charakterisierung der löslichkeitskontrollierenden Verbindung erfolgen. Zur Untersuchung einer möglichen Phasenänderung während der Löslichkeitsversuche wurden innerhalb und nach Abschluss der Experimente Röntgenbeugungsdiagramme der löslichkeitsbestimmenden Festphase aufgenommen.

In den nächsten Abbildungen (Abb. 6.23 - 6.26) sind die erhaltenen Röntgenbeugungsdiagramme der Erdalkaliuranylcarbonate bei unterschiedlichen pH-Werten (7,0, 8,0, 8,3, 9,0) im Vergleich mit den Ausgangsverbindungen dargestellt.

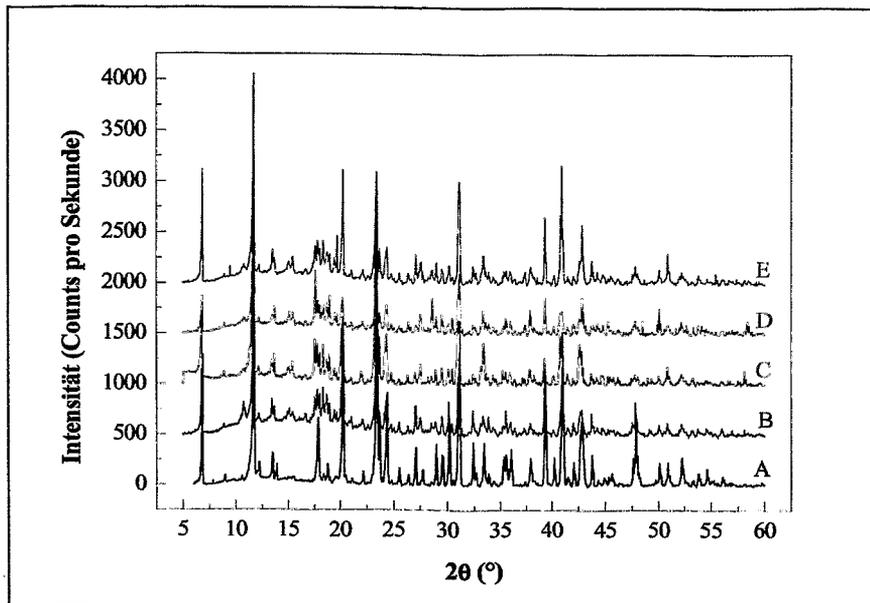


Abb. 6.23: Gegenüberstellung der Röntgenbeugungsdiagramme des $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, (A) vor und nach dem Löslichkeitsversuch in 0,1 mol/l NaClO_4 -Lösung bei 25°C an Luft bei verschiedenen pH-Werten (pH = 7,0 (B), pH = 8,0 (C), pH = 8,3 (D), pH = 9,0 (E))

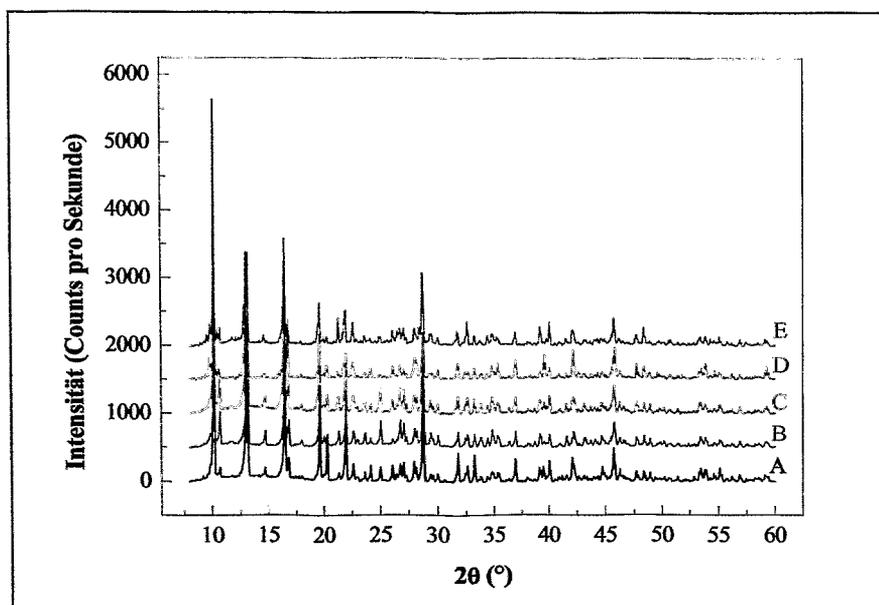


Abb. 6.24: Gegenüberstellung der Röntgenbeugungsdiagramme des $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (A) vor und nach dem Löslichkeitsversuch in 0,1 mol/l NaClO_4 -Lösung bei 25°C an Luft bei verschiedenen pH-Werten (pH = 7,0 (B), pH = 8,0 (C), pH = 8,3 (D), pH = 9,0 (E))

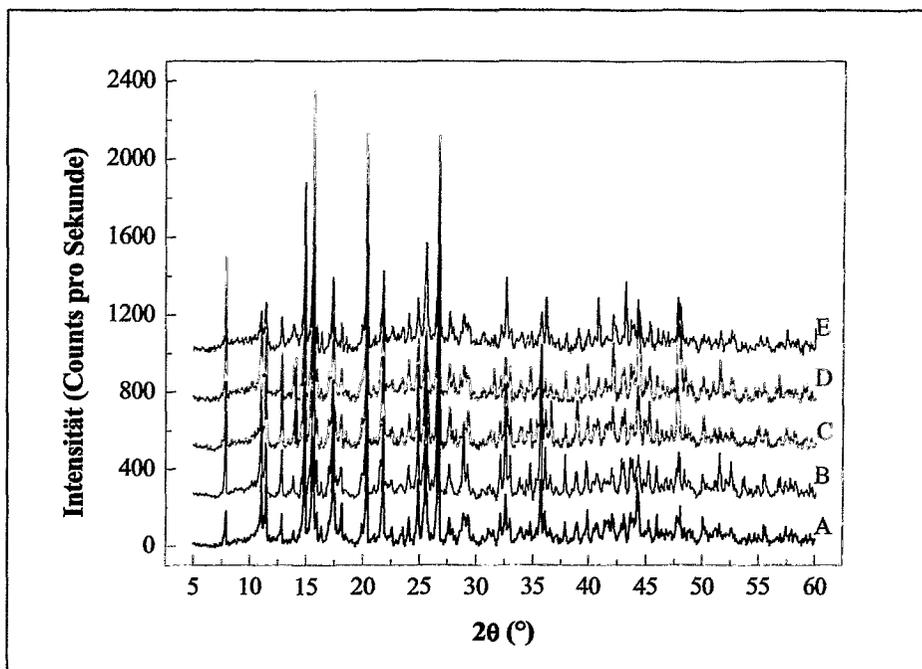


Abb. 6.25: Gegenüberstellung der Röntgenbeugungsdiagramme des $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, (A) vor und nach dem Löslichkeitsversuch in 0,1 mol/l NaClO_4 -Lösung bei 25°C an Luft bei verschiedenen pH-Werten (pH = 7,0 (B), pH = 8,0 (C), pH = 8,3 (D), pH = 9,0 (E))

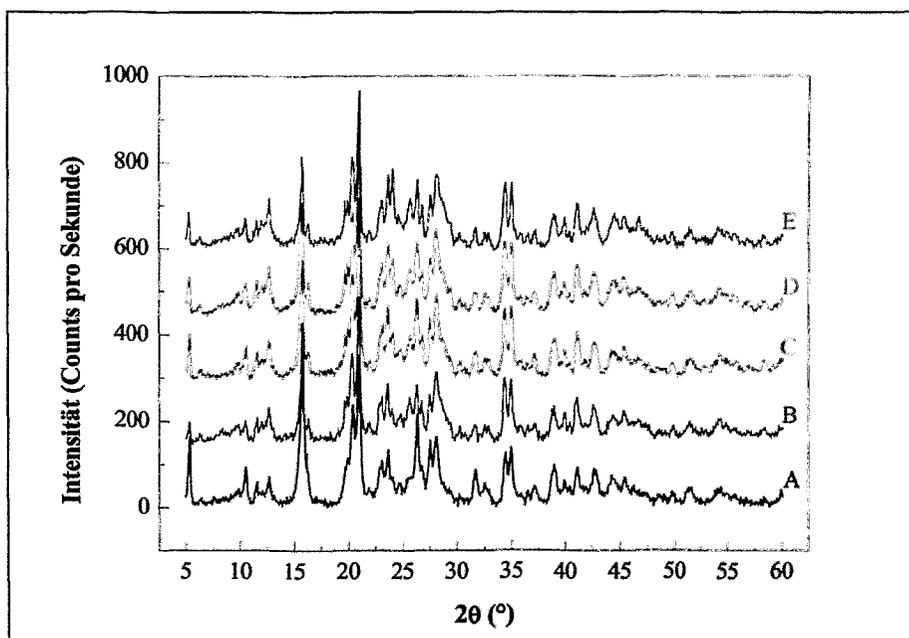


Abb. 6.26: Gegenüberstellung der Röntgenbeugungsdiagramme des $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (A) vor und nach dem Löslichkeitsversuch in 0,1 mol/l NaClO_4 -Lösung bei 25°C an Luft bei verschiedenen pH-Werten (pH = 7,0 (B), pH = 8,0 (C), pH = 8,3 (D), pH = 9,0 (E))

Die Rückstände der Löslichkeitsuntersuchungen aller Erdalkaliuranylcarbonate wurden nach dem Beenden der Versuche dreimal mit MilliQ-Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Daten der untersuchten Festproben wurden unter vergleichbaren Bedingungen mit denen der Ausgangsverbindungen verglichen um zusätzliche Reflexe, die von anderen Festphasen stammen können, zu detektieren. Die erhaltenen Diagramme der Rückstände von den Erdalkaliuranylcarbonaten zeigen, dass bei allen Verbindungen in Abhängigkeit vom pH-Wert unterschiedliche Intensitäten aber keine zusätzlichen Reflexe nachweisbar sind. Die Erdalkaliuranylcarbonate blieben bei allen pH-Werten erhalten. Bei allen Proben wurde festgestellt, dass bei pH 8,0 eine sehr gute Kristallinität erhalten wurde.

Die Bildung von Uranylhydroxidphasen, Uranoxiden (z.B. Schoepit $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Erdalkali-carbonaten (Magnesit, Calcit, Strontianit und Witherit), Erdalkaliuranaten sowie auch Natriumdiuranat ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) ist in diesen Systemen denkbar. Die durchgeführten Messungen zeigen aber, dass über den gesamten pH-Bereich keine Änderung der Festphase auftrat. Die synthetisierten Erdalkaliuranylcarbonate sind demzufolge unter diesen Bedingungen von pH 7,0 bis 9,0 die löslichkeitskontrollierenden Festphasen. Auch wenn mit der Röntgenbeugung keine weiteren Festphasen nachgewiesen wurden, bedeutet dies nicht, dass es keine Phasenänderungen gab. Da die Information aus den XRD-Messungen aus Probtiefen von mehreren 10 μm stammen, können geringe Änderungen z.B. an der Feststoffoberfläche demzufolge nicht nachgewiesen werden, auch werden amorphe Phasen mit der Röntgenbeugung nicht erkannt [147].

6.3.4.2 Charakterisierung der Festphasen mittels REM

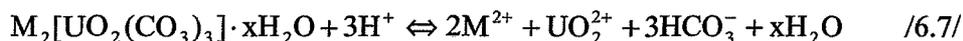
Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie sollte ermittelt werden, ob der Auflösungsprozess der Erdalkaliuranylcarbonate mit Veränderungen im Aussehen der Kristallite bzw. mit Änderungen in der Kristallitgröße verbunden ist. Die Ergebnisse zeigen, dass durch den Kontakt mit 0,1 mol/l NaClO_4 im pH-Bereich 7,0 bis 9,0 über längere Zeiträume (bis 190 Tage) keine signifikanten Änderungen im Kristallitaussehen bzw. in der Kristallitgröße detektiert werden konnten (siehe Kap. 5.5).

Mit Hilfe der Röntgenbeugung konnten weder während noch nach den Löslichkeitsuntersuchungen Änderungen der Festphasen registriert werden. Die REM-Aufnahmen zeigten keine signifikanten Änderungen der Erdalkaliuranylcarbonate vor und nach den Löslichkeitsversuchen. ICP-MS und AAS-Untersuchungen der Rückstände zeigen, dass die Zusammensetzung der Ausgangssubstanzen erhalten geblieben ist. Bei den Löslichkeitsuntersuchungen wurden die Festphasen während der Auflösungsprozesse und die Rückstände nach der Beendigung der Versuche mittels TRLFS untersucht. Die erhaltenen Fluoreszenzdaten der Feststoffe sind mit den vor dem Experiment gewonnenen TRLFS-Resultaten der jeweiligen Verbindungen identisch. Parallel wurden die Rückstände der Löslichkeitsuntersuchungen mit Hilfe der EXAFS untersucht. Die Ergebnisse zeigten ebenfalls, dass die Rückstände und die eingesetzten Ausgangsstoffe der Erdalkaliuranylcarbonate identisch sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Erdalkaliuranylcarbonate sehr stabil sind und über den gesamten untersuchten pH-Bereich 7,0 bis 9,0 unter Luft die löslichkeitskontrollierende Phase darstellen.

6.4 Bestimmung der Löslichkeitsprodukte der Erdalkaliuranylcarbonate

Die Bestimmung der Löslichkeit eines Feststoffs in wässriger Lösung, die einen komplexierenden Liganden enthält, ist eine der ältesten Methoden in der Chemie zur Charakterisierung des Gleichgewichtszustandes in der Lösungsphase [148]. In dieser Arbeit wurden die Löslichkeitsexperimente in einem homogenen wässrigen System konstanter Ionenstärke mit einem inerten Hintergrundelektrolyt von 0,1 mol/l NaClO₄ bei 25 °C durchgeführt. Die Auflösung der Erdalkaliuranylcarbonate M₂[UO₂(CO₃)₃]·xH₂O lässt sich unter den gegebenen Bedingungen im pH-Bereich 7,0 - 9,0 mit folgender Reaktion [6.7] beschreiben:



Die Speziationsrechnungen zeigen, dass in diesen Systemen im pH-Bereich 7,0 - 9,0 über 95 % des Urans(VI) in Form des 2:1 oder 1:1-Komplexes des Erdalkaliuranylcarbonatspezies vorliegt. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Erdalkalien und des Urans sind in den Tabellen 6.1 - 6.4 dargestellt. Der Carbonatgehalt in den Lösungen im Gleichgewicht wurde mittels totaler organischer Kohlenstoffbestimmung (TOC) bestimmt.

Wie bereits im Abschnitt 6.2 gezeigt, stimmt im Falle des Calciumuranylcarbonatsystems der Carbonatgehalt in den Lösungen (Tab. 6.5) im „steady state“ gut mit dem des äquimolaren Auflösungsvalues überein. Die Werte aus der äquimolaren Auflösung stimmen auch für die pH 8,0, 8,3 und 9,0 gut mit den Werten im Gleichgewicht mit der Luft überein. Für den pH 7,0 ist der berechnete Carbonatgehalt im Gleichgewicht mit der Luft kleiner als der Wert aus der äquimolaren Auflösung, so dass dieser Wert in der Berechnung des log K_L nicht berücksichtigt wurde. Für die Strontiumuranylcarbonatlösungen, welche die gleiche Größenordnung der Uran- und Strontiumkonzentration (10⁻³ mol/l) haben, wurde in der Speziationsberechnung die vergleichbare Carbonatkonzentration aus der äquimolaren Auflösung und im Gleichgewicht mit der Luft eingesetzt, da experimentelle Werte nicht vorhanden waren (Tab. 6.12).

Tab. 6.12: Carbonatgehalt in den Strontiumuranylcarbonatlösungen im Gleichgewicht

pH	[CO ₃ ²⁻] (mol/l)	
	aus äquimolarer Auflösung	im Gleichgewicht mit Luft
7,0	1,73·10 ⁻²	1,81·10 ⁻³
8,0	2,00·10 ⁻²	7,39·10 ⁻³
8,3	2,07·10 ⁻²	2,28·10 ⁻²
9,0	2,17·10 ⁻²	3,10·10 ⁻²

Im Falle der Magnesiumuranylcarbonatlösungen wurde aufgrund der hohen Konzentrationen von Uran und Magnesium (10⁻¹ mol/l) die Carbonatkonzentration aus äquimolarer Auflösung nur für den pH 7,0 und 8,0 eingesetzt. Bei pH 8,3 und pH 9,0 war es nicht möglich eine Speziationsberechnung durchzuführen, da die Ionenstärke viel zu hoch war und damit die Davies-Gleichung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nicht mehr gültig ist.

In den Lösungen von Bariumuranylcarbonat, welche geringe Konzentrationen von Uran und Barium (10⁻⁴ mol/l) enthielten, wurde eine sehr geringe Carbonatkonzentration aus der äqui-

molaren Auflösung berechnet. Daher wurde in der Speziationsberechnung die Carbonatkonzentration aus dem Gleichgewicht zwischen der Lösungen und der Luft eingesetzt (Tab. 6.13), die um ein Vielfaches höher ist.

Tab. 6.13: Carbonatgehalt in den Bariumuranylcarbonatlösungen im Gleichgewicht

pH	[CO ₃ ²⁻] (mol/l)	
	aus äquimolarer Auflösung	im Gleichgewicht mit Luft
7,0	3,03·10 ⁻⁴	1,19·10 ⁻⁴
8,0	3,96·10 ⁻⁴	8,54·10 ⁻⁴
8,3	4,29·10 ⁻⁴	1,78·10 ⁻³
9,0	5,88·10 ⁻⁴	8,19·10 ⁻³

Das Löslichkeitsprodukt der Erdalkaliuranylcarbonate berechnet sich nach der Reaktionsgleichung /6.7/ wie folgt:

$$K_L = \frac{[UO_2^{2+}] \cdot [M^{2+}]^2 \cdot [HCO_3^-]^3}{[H^+]^3} \quad (6.11)$$

Mit dem Programm EQ3/6 wurden die Spezies unter der Verwendung von analytischen Totalkonzentrationen im Gleichgewicht, unsere Komplexbildungskonstanten der Mg-, Sr-, Ba-Uranylcarbonat und die Literatur bekannten Komplexbildungskonstanten des Ca-Uranylcarbonat berechnet.

Zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes K_L wurde mit dem Programm EQ3/6 [20] die Speziation der entsprechenden Lösungen der Systeme berechnet.

In den Rechnungen wurden die analytischen Totalkonzentrationen („steady state“-Konzentration) der entsprechenden Auflösungsversuche zugrunde gelegt. In die Lösungspeziation wurden insbesondere die Komplexspezies $MgUO_2(CO_3)_3^{2-}$, $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$, $Ca_2UO_2(CO_3)_3$, $SrUO_2(CO_3)_3^{2-}$ und $BaUO_2(CO_3)_3^{2-}$ mit einbezogen. Dabei wurden für die Magnesium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonatspezies die durch die TRLFS bestimmten Komplexbildungskonstanten der 1:1-Komplexe (siehe Tab. 6.10) und die schon bekannten Komplexbildungskonstanten der 1:1- und 1:2-Komplexe des Calciumuranylcarbonatspezies [15] eingesetzt. Die Rechnung ergab einen Sättigungsindex ($SI = \log IAP - \log K_L$), wobei IAP das Ionenaktivitätsprodukt ist und K_L der Schätzwert der Gleichgewichtskonstanten.

Die Gleichgewichtskonstante wurde dabei iterativ verbessert bis der Sättigungsindex null ergab wie im Gleichgewicht sein muss.

Es wurde jeweils eine unterschiedliche Mittelwertbildung $\log K_L^0$ nach den eingesetzten Carbonatkonzentrationen der Systeme berechnet. In der folgenden Tabelle sind die berechneten Löslichkeitsprodukte ($\log K_L^0$) der Erdalkaliuranylcarbonate aufgeführt.

Tab. 6.14: Löslichkeitsprodukte der Erdalkaliuranylcarbonate bei 25 °C und I = 0,1 mol/l

Substanz	$\log K_L^0$ *	N
$Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$	$4,83 \pm 0,14$	2
$Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$	$- 1,50 \pm 0,06$	7
$Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$	$0,43 \pm 0,10$	6
$Ba_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$	$- 4,84 \pm 0,67$	6

*Mittelwertbildung aus n Werten

Die K_L^0 - Werte zeigen, dass Magnesiumuranylcarbonat die größte Löslichkeit besitzt während Bariumuranylcarbonat sehr schwer löslich ist. Die K_L^0 -Werte nehmen vom Magnesium- zum Bariumuranylcarbonat ab. Der K_L^0 - Wert des Calciumuranylcarbonats fällt aus der Reihe, da nur in diesem Fall das 2:1-Spezies ($Ca_2UO_2(CO_3)_3$) die entscheidende Rolle spielt. Die angegebenen Fehlerbereiche der Löslichkeitsprodukte berechnen sich aus den Unsicherheiten der Konzentrationswerte für U(VI), M^{2+} und HCO_3^- sowie dem Fehlerbereich in der pH-Bestimmung.

Damit ist die Löslichkeiten der Erdalkaliuranylcarbonate zum ersten Mal bestimmt wurden. Die erhaltenen Löslichkeitsprodukte und Komplexbildungskonstanten sind ein Halspunkt für Modellierung der Uranausbreitung in der Umwelt und für die Thermodynamikdatenbank sehr wesentlich.

7 Uran(VI) Sorption an Phyllit und Granit

7.1 Einleitung

Im Sanierungsprozess der Hinterlassenschaften des sächsisch-thüringischen Uranbergbaus besteht die Notwendigkeit, die Ausbreitung von Radionukliden (z.B. Uran und Thorium) und toxischen Schwermetallen (z.B. Blei, Cadmium und Zink) in diesen dicht besiedelten Gebieten zu untersuchen. Ausgedehnte Grubensysteme unterliegen dem natürlichen Flutungsprozess (Schlema/Alberoda, Ronneburg, Freital/Gittersee und Königstein). Hierbei stehen die Radionuklide mit dem Wasser in Wechselwirkung und unterliegen dem Transport. Die anorganischen und organischen Anteile in den Wässern treten mit den Radionukliden und toxischen Schwermetallen in Wechselwirkung, so dass z.B. Hydrolyseprodukte und Komplexverbindungen entstehen können. Der gesamte Prozess besteht aus:

1. der Freisetzung der Radionuklide aus dem Gestein und Übertritt in die wässrige Phase;
2. der Umsetzung des Radionuklids mit den Komponenten des Grundwassers (z.B. Komplexierung, Hydrolyse und Redox-Reaktion);
3. dem Transport mit dem fließenden Wasser im Untergrund (Grundwasserleiter) oder an der Oberfläche (Flüsse, Bäche und Seen);
4. Vorgängen der Kolloidbildung, Ausfällung und Sorption.

Der Transportvorgang ist eng verbunden mit der Anbindung der Radionuklidspezies an die Festphase (Geomaterial, z.B. Gestein, Sediment, Boden). Findet eine starke Sorption statt, dann handelt es sich um einen langsamen Transportsvorgang, da das Radionuklid stark retardiert wird. Das Migrationsverhalten von Radionukliden wird durch eine Vielzahl von chemischen, geologischen, hydrologischen und biochemischen Prozessen bestimmt. Die Zusammensetzung des Wassers bedingt die chemische Form des Radionuklids. Die den Wasserleiter umgebenden Gesteine und Minerale beeinflussen die Wasserzusammensetzung und bilden Kolloide und Festphasen für Abscheidungs- und Sorptionsprozesse. Die hydrologischen Verhältnisse bedingen die Ausbreitungswege und die Fließgeschwindigkeit des Wassers und damit die Wanderung der radioaktiven Bestandteile. Biochemische Prozesse schließlich sind maßgeblich an Änderungen der chemischen Bedingungen beteiligt, denen auch die Radionuklidspezies unterliegen (z.B. Sauerstoffverbrauch, Reduktion von Metalloxiden und -hydroxiden, Pyritoxidation, Sulfatreduktion, Holzabbau).

Unter dem Begriff Sorption werden Adsorption, Oberflächeausfällung und Ionenaustausch zusammengefasst. Die Adsorption stellt eine zweidimensionale Anlagerung von Spezies an der Grenzfläche von wässriger Lösung und fester Phase dar, die Oberflächeausfällung dagegen das Wachstum (dreidimensional) einer neuen festen Phase auf der Oberfläche (Schichtbildung). Bei Ionenaustauschprozessen diffundieren die Spezies aus der wässrigen Phase in die feste Phase hinein.

Die Sorption von Radionukliden z.B. Uran(VI) an mineralische feste Phasen lässt sich quantitativ durch den Verteilungskoeffizienten (K_d -Wert), Adsorptionsisothermen und Oberflächenkomplexierungsmodelle beschreiben. In unserem Falle, bei der Anwendung der radiochemischen Verfahrensweise, wurde die Konzentration des Radionuklids (^{234}U) in der festen und flüssigen Phase durch seine Impulsrate bestimmt. Dabei ergibt sich der Verteilungskoeffizient K_d (ml/g) aus der vorgegebenen Aktivität des Radionuklids und der nach der Sorption in der

flüssigen Phase gemessenen Aktivität sowie dem im Experiment gewählten Phasenverhältnis, so dass sich die folgende Gleichung ergibt:

$$K_d = \frac{C_{\text{Festphase}}}{C_{\text{flüssige Phase}}} = \frac{N_{\text{Festphase}}}{N_{\text{flüssige Phase}}} \cdot \frac{V}{m} = \left(\frac{N_{\text{total}} - N_{\text{flüssige Phase}}}{N_{\text{flüssige Phase}}} \right) \cdot \frac{V}{m} = \left(\frac{N_{\text{total}}}{N_{\text{flüssige Phase}}} - 1 \right) \cdot \frac{V}{m} \quad (7.1)$$

$C_{\text{Festphase}}$: Konzentration des Urans in der Festphase

$C_{\text{flüssige Phase}}$: Konzentration des Urans in der flüssigen Phase

N_{total} : Zählrate des ^{234}U vor der Sorption

$N_{\text{flüssige Phase}}$: Zählrate des ^{234}U in der flüssigen Phase nach der Sorption

V : Lösungsvolumen in ml

m : Masse des Feststoffs in g

Je höher das Verteilungsverhältnis um so größer ist der Anteil des Radionuklids an der festen Phase. Bezüglich der Migration bedeutet dies eine hohe Rückhaltung. Im Falle vollständiger Sorption geht der Transport gegen Null und es findet keine Radionuklidausbreitung statt. Im Falle vernachlässigbarer Sorption dagegen breitet sich das Radionuklid mit der Geschwindigkeit des Wassers aus (unretardierter Transport). Der Verteilungskoeffizient K_d gilt für den Gleichgewichtszustand und wird bei eingeschränkter Reversibilität durch das Verteilungsverhältnis R_s ersetzt. Das Verteilungsverhältnis wird herangezogen, um auf phänomenologische Weise den Transportprozess zu beschreiben und damit eine Ausbreitungsmodellierung zu ermöglichen [149].

Die bisherigen Untersuchungen zur Sorption von U(VI) an den typischen Gesteinen des Westerzgebirges, Phyllit und Granit, haben gezeigt, dass der pH-Wert der entscheidende Parameter für die Sorption ist. Das Maximum der Sorption befindet sich generell bei pH-Werten um den Neutralbereich (5,5 - 7,5). Aus 0,1 mol/l NaClO_4 -Lösung findet eine nahezu quantitative Adsorption mit 97 % am Phyllit und mit 95 % am Granit statt [150, 151, 152, 153]. Sorptionsuntersuchungen von Uran(VI) an Ferrihydrit und Kaolinit in $\text{NaNO}_3/\text{HCO}_3$ Systemen zeigen, dass die Sorptionsmaxima mit 100 % im pH-Bereich 5,0 - 8,0 vorliegen [154, 155].

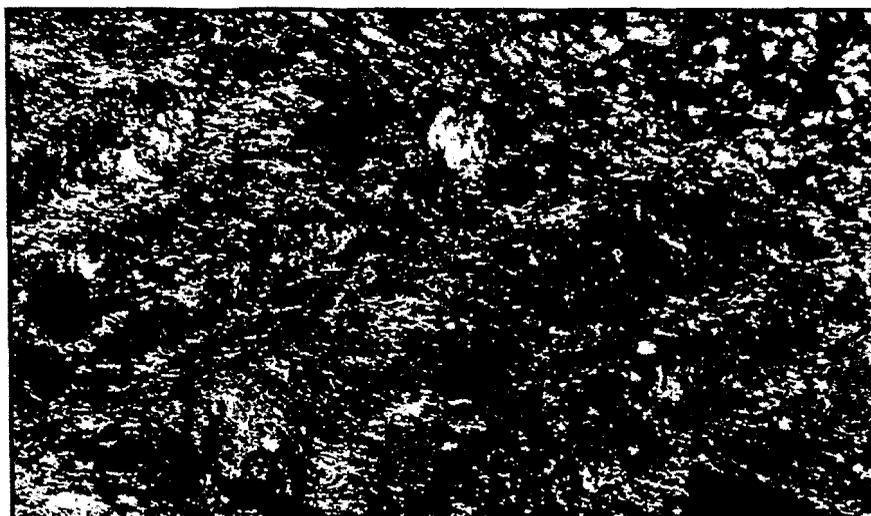
Das Ziel der Sorptionsuntersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde eingeschränkt auf die Untersuchung des Einflusses von Ca^{2+} und CO_3^{2-} auf die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit. Dabei galt es aufzuklären, ob die Bildung des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich die U(VI)-Sorption beeinflusst.

Die Gesteine Phyllit und Granit sind typisch für das Westerzgebirge. Der untersuchte Phyllit stammte aus dem Borbachdammtal (Abb. 7.1 A). Die mineralogische Zusammensetzung des Phyllits wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenmicroanalyse (EDX) bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Phyllit die angegebene Zusammensetzung hat: 48 Vol. % Quarz (SiO_2), 25 Vol. % Chlorit $((\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{OH})_2/(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{OH})_6)$, 20 Vol. % Muskovit $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Blau/Violette Farbe in Abb. 7.1 A), 5 Vol. % Albit ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) und zu ca. 2 Vol. % opake Phasen, wie Magnetit (Fe_3O_4), Hämatit (Fe_2O_3) oder Rutil (TiO_2) [151].

Der untersuchte Granit stammte aus dem Eibenstocker Granitmassiv (Abb. 7.1 B). Die mineralogischen Hauptbestandteile des Eibenstocker Granits sind Quarz (SiO_2) zu 45 Vol. % und der Orthoklas ($\text{K, Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) mit 35 Vol. %. Dieser K-Feldspat gibt dem Gestein die typische rosa Farbe (siehe Abb. 7.1 B). Weitere mineralogische Bestandteile sind Biotit ($\text{K}_2(\text{Mg, Fe}^{2+})_{6-4}[\text{Fe}^{3+}, \text{Al, Ti}]_{0-2}[\text{Si}_{6-5}\text{Al}_{2-3}\text{O}_{20}(\text{OH, F})_4]$) mit 7,5 Vol. %, Albit mit 7,5 Vol. % und Muskovit mit 4 Vol. % sowie 1 Vol. % opake Anteile [152].

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Phyllit und Granit erfolgte mittels der BET-Methode. Die Proben wurden zuvor einheitlich auf eine Korngröße von 63 - 200 μm zerkleinert. Die spezifische Oberfläche der Gesteine ist sehr unterschiedlich und reicht für diese Korngröße von $0,5 \pm 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$ für den Granit bis zu $4,0 \pm 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ für den Phyllit [151, 152].

Abb. 7.1: Dünnschliffaufnahme von Phyllit und Granit



A: Dünnschliffaufnahme des Borbachdammtaler Phyllits mit Verwendung von Polarisationsfiltern bei 100-facher Vergrößerung



B: Dünnschliffaufnahme des Eibenstocker Granits mit Verwendung von Polarisationsfiltern bei 63-facher Vergrößerung

7.2 Uran(VI) Sorption am Phyllit in Abhängigkeit von Calcium und Carbonat der wässrigen Phase

Um ein Bild vom tatsächlichen Uransorptionsphänomen unter umweltrelevanten Bedingungen zu erhalten, wurde das Flutungswasser der Grube Schlema/Alberoda in die Untersuchungen einbezogen. Die Flutung der Grubensysteme erfolgt durch Eindringen von Grund- und Oberflächenwässern. Hauptsächlich bedingt es durch die Löslichkeit der Carbonatminerale (Calcit, Dolomit). Die Oxidation sulfidischer Bestandteile mit Na^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} und SO_4^{2-} reichert das Flutungswasser stark an (Tab. 7.1). Beim Stehen scheidet sich Calciumcarbonat aus dem Wasser aus, so dass von einem stark mineralisierten, calcitgesättigten Wasser mit pH 7,5 - 8,0 gesprochen werden kann.

Tab. 7.1: Kationen- und Anionengehalte des Flutungswassers der Grube Schlema/Alberoda [73]

Element (ppm) ^{1)*}	Na ²⁾	K	Ca ²⁾	Mg	Si	Fe ²⁾	As ²⁾	Ba	U	SO ₄ ²⁻ ³⁾	Cl ⁻ ³⁾	CO ₃ ²⁻ / HCO ₃ ⁻ ³⁾
Flutungswasser ⁴⁾	528	38,6	309	299	10,9	7,88	3,33	0,05	5,73	1880	100	1160
pH	7,0 - 7,5											

* 1): ICP/MS; 2): AAS; 3): Ionenchromatographie; 4): Grube Schlema/Alberoda: Blindschacht 296^{lib}, Wasserstand- 242 m NN, 151 m unter Wasseroberfläche, Probenahme 15.05.97

Die Sorption erfolgte aus Lösungen, die $1,0 \cdot 10^{-6}$ molar an $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ waren. Lediglich bei der Sorption aus dem Grubenflutungswasser lag die U(VI)-Konzentration bei $0,95 \cdot 10^{-5}$ mol/l, was dem natürlichen U-Gehalt im Flutungswasser entspricht [31, 73]. In Anbetracht eines Phasenverhältnisses von 40 ml Lösung zu 0,5 g Gestein in den Batchexperimenten haben wir im Falle von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l ein U(VI)-Festphasenverhältnis von $0,95 \cdot 10^{-2}$ mg U/g Gestein. Im Falle der 10fach höheren Konzentration ist das Verhältnis $1,90 \cdot 10^{-2}$ mg U/g Gestein. Betrachtet man die U(VI)-Adsorptionsisotherme [157] (Abb. 7.2), so wurde herausgefunden, dass wir uns in beiden Fällen mit den gewählten U(VI)-Ausgangskonzentrationen mitten im linearen Teil der Kurve befinden. Das bedeutet, dass die bestimmten Verteilungsverhältnisse unabhängig von der Konzentration sind. Es wäre selbst eine weitere Erhöhung der U(VI)-Konzentration um eine Größenordnung möglich, ohne das der lineare Bereich der Sorptionsisotherme überschritten würde.

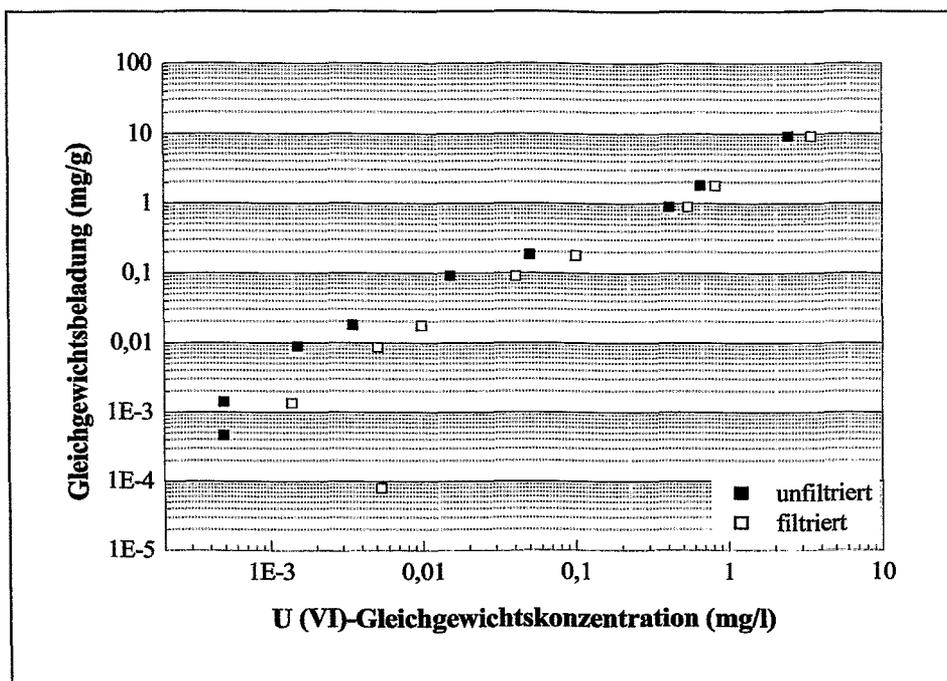


Abb. 7.2: Adsorptionsisothermen des Urans am Phyllit bei U(VI)-Ausgangskonzentrationen im Bereich von $1,0 \cdot 10^{-7}$ - $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l ($0,1$ mol/l NaClO_4 , pH 6,5)

Für die Sorptionsuntersuchungen wurden zum besseren Vergleich die Versuchsbedingungen von Zorn übernommen [151]. Das Flutungswasser der Grube Schlema/Alberoda wurde mit dem Phyllit und Granit bei pH 8,2 ins Gleichgewicht gebracht und nach U(VI)-Zusatz die Verteilungsverhältnisse aus der Verminderung des Urangehalts bestimmt. Die dazugehörigen experimentellen Einzelheiten sind im Kapitel 8 (Abschnitt 8.2.7) aufgeführt.

Tab. 7.2: U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit aus dem Flutungswasser der Grube Schlema/Alberoda ($[\text{U(VI)}] = 0,95 \cdot 10^{-5}$ mol/l)

Mineral	Phyllit	Granit
pH	$8,21 \pm 0,04$	$8,22 \pm 0,08$
R_s (ml/g) *	$0,02 \pm 0,27$	$0,97 \pm 0,55$

* Mittelwert aus 8 Messungen

Die Ergebnisse zeigen, dass am Phyllit keine U(VI)-Sorption aus dem Flutungswasser stattfindet, am Granit dagegen eine geringe U(VI)-Anbindung gefunden wird.

Über die U(VI)-Sorption am Phyllit und Granit ist aber bekannt, dass im pH-Bereich 5,5 - 7,5 aus $0,1$ mol/l NaClO_4 -Lösung mehr als 95 % des Urans sorbiert wird [151, 152]. Damit ergibt sich die Aufgabe, die Ursache für die drastische Abnahme der U(VI)-Sorption beim Übergang von der verdünnten NaClO_4 -Lösung zum calcitgesättigten Grubenwasser herauszufinden. Dabei wurde der Einfluss des Calciums und des Carbonats untersucht, d.h. die U(VI)-

Sorption wurde beispielhaft am Phyllit in Abhängigkeit von der Konzentration des Calciums und Carbonats bei pH 7,6 untersucht.

Die Ergebnisse der U(VI)-Sorption am Phyllit in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration zeigen eine geringe Sorptionsabnahme von ca. 4 % im Bereich $1,0 \cdot 10^{-4}$ - $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die Sorption nimmt auf 30 % ab, wenn die Calciumkonzentration weitergehend auf $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l erhöht wird (Tab. 7.3).

Tab. 7.3: U(VI)-Sorption am Phyllit in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration ([U(VI)] = $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l, pH 7,6)

Calcium (mol/l)	U(VI)-Sorption (%)	R _s (ml/g) *
$\leq 10^{-4}$	≥ 98	≥ 5266
$1,1 \cdot 10^{-4}$	98,2	4375 ± 1740
$1,1 \cdot 10^{-3}$	96,5	2211 ± 334
$5,0 \cdot 10^{-3}$	94,3	1327 ± 124
$1,1 \cdot 10^{-2}$	88,0	588 ± 29
$5,0 \cdot 10^{-2}$	55,3	$99,2 \pm 2,0$
$5,0 \cdot 10^{-1}$	29,7	$33,9 \pm 0,8$

* Mittelwert aus 8 Messungen

Im Falle der Abhängigkeit von der Carbonatkonzentration wurde unter den angegebenen Bedingungen ([U(VI)] = $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l, pH 7,6) erstaunlicherweise über zwei Größenordnungen von $1,0 \cdot 10^{-5}$ bis $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l kein Einfluss auf die U(VI)-Sorption (98 % und R_s = 5280 ± 264 ml/g) festgestellt.

Die U(VI)-Sorption am Phyllit bei pH 7,6 wird durch die Anwesenheit von Calcium in Konzentrationen oberhalb $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l stark beeinflusst. Die Abnahme der U(VI)-Sorption im Beisein von Calcium kann als Konkurrenz zwischen Uran und dem zweiwertigen Kation (Ca^{2+}) bei der Anbindung an die Oberfläche des Gesteins erklärt werden. Wenn die Calciumkonzentration kleiner als 10^{-4} mol/l ist, wird U(VI) sehr stark an die Oberfläche gebunden. Bei Erhöhung der Konzentration von Calcium auf $1,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l und darüber findet die U(VI)-Desorption von der Oberfläche des Phyllits statt, d.h. die aktiven Plätze an der Oberfläche werden mit Calcium belegt.

7.3 Untersuchungen zur Sorption von Uran(VI) an Phyllit und Granit im Stabilitätsbereich vom $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$

In der vorliegenden Arbeit (Kap. 2, Abschnitt 2.2.3) wurde nachgewiesen, dass sich in stark calcium- und carbonathaltigen Lösungen von U(VI) das Spezies $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ bildet, das im pH-Bereich 7,5 - 10,0 stabil ist. Aus den vorherigen Arbeiten ist bekannt, dass U(VI) im pH-Bereich 5,5 - 7,5 sowohl am Phyllit als auch am Granit nahezu quantitativ sorbiert wird [151, 152]. Aus calcitgesättigten Wässern dagegen, wurde unter den angegebenen Bedingungen gezeigt, dass keine U(VI)-Sorption bei pH 7,6 am Phyllit stattfindet ($R_s < 0,1 \text{ ml/g}$ (Tab. 7.2)). Es stellt sich nun die grundlegende Frage, ob die Bildung des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ursächlich für die Verminderung der U(VI)-Sorption an den Gesteinen Phyllit und Granit mit steigender Calcium- und Carbonatkonzentration verantwortlich ist. Aus diesem Grund wurde die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit im schwach alkalischen Bereich untersucht und zwar:

1. aus $1,0 \cdot 10^{-6}$ molarer U(VI)-Lösung (calciumfrei);
2. aus $1,0 \cdot 10^{-6}$ molarer U(VI)-Lösung, die $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l Ca}(\text{ClO}_4)_2$ enthielt unter Luftzutritt ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$);
3. aus $1,0 \cdot 10^{-6}$ molarer U(VI)-Lösung und mit 10^3 fachen Überschuss an Calcium und Carbonat.

1. Uran(VI)-Sorption an Phyllit und Granit aus calciumfreier Lösung

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen die deutliche Ausbildung eines Sorptionsmaximums im pH-Bereich 6,0 - 8,0 (Abb. 7.3 und 7.4). Die radiochemisch bestimmte U(VI)-Sorption in Abhängigkeit vom pH-Wert stimmt im neutralen Bereich mit den Arbeiten von Zorn und K.-Bärsch überein [151, 152]. Sie zeigt ein breites Maximum der Sorption beim Phyllit, das im pH-Bereich 6,0 - 7,5 mit 96 % Sorption liegt. Beim Granit ist das Maximum weniger deutlich ausgeprägt. Es liegt etwa in gleichem pH-Bereich 5,5 - 7,0 mit 93 % Sorption. Lediglich der Anstieg und der Abfall der Sorptionskurve sind in beiden Fällen etwas weniger steil.

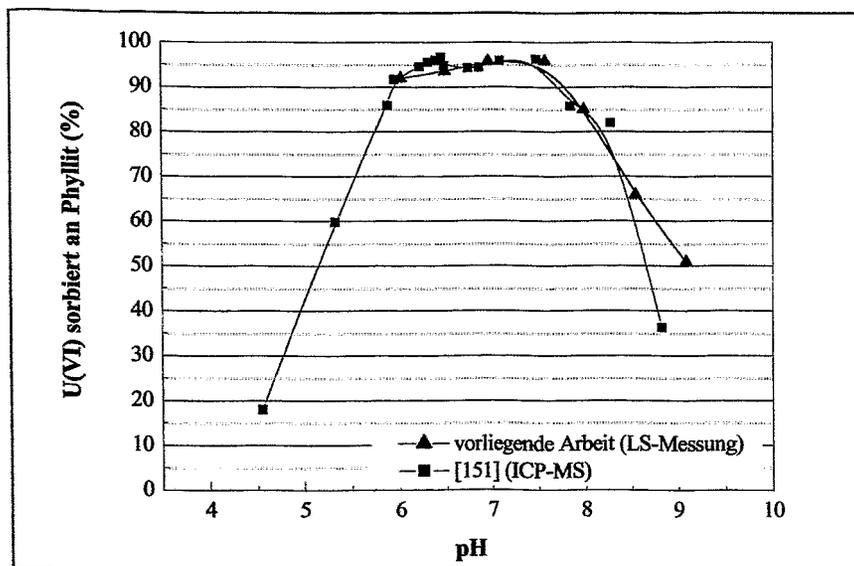


Abb. 7.3: U(VI)-Sorption an Phyllit bei einer U(VI)-Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ($0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$) im Vergleich mit den Ergebnissen von Zorn [151]

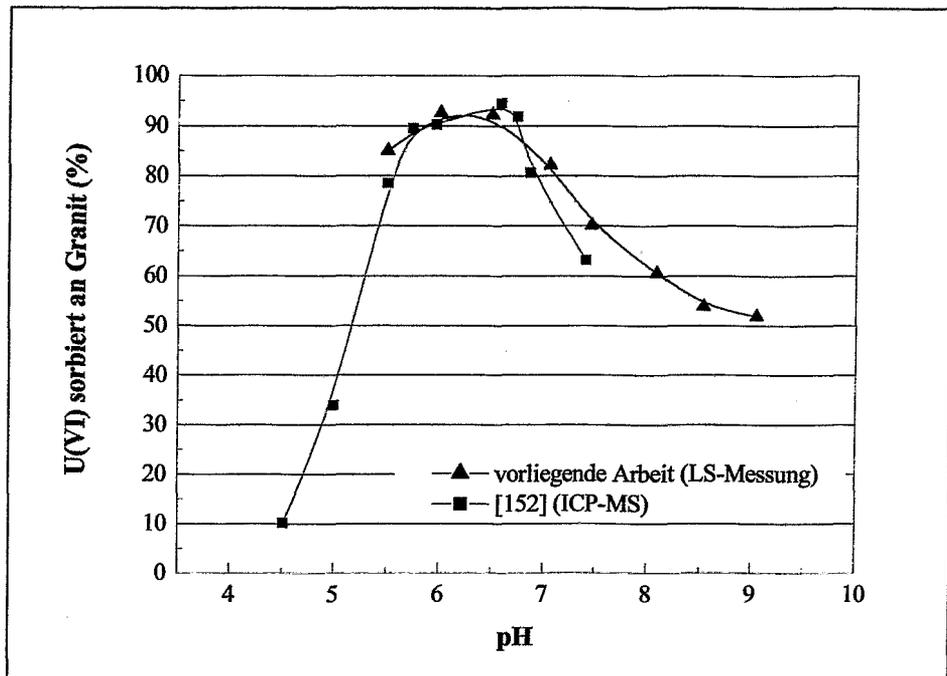


Abb. 7.4: U(VI)-Sorptions an Granit bei einer U(VI)-Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l ($0,1$ mol/l NaClO_4) im Vergleich mit den Ergebnissen von K.-Bärsch [152]

Diese Ergebnisse aus calciumfreier Lösung zeigen, dass der Einsatz der radiochemischen Tracermethode zur Bestimmung der Sorption im neutralen Bereich zu den gleichen Resultaten bezüglich des Maximums führt, wie die Uranbestimmung in der wässrigen Phase mittels ICP-MS [151, 152]. Die radiochemische Tracermethode besteht in unserem Fall im Zusatz von ^{234}U zum natürlichen Uran und LS-Messung des ^{234}U in der Lösung nach der Einstellung des Sorptionsgleichgewichts (siehe Kap. 8, Abschnitt 8.2.7). Damit ist der Nachweis erbracht, dass die radiochemische Verfahrensweise in der vorliegenden Form anwendbar ist.

2. Uran(VI)-Sorptions an Phyllit und Granit in Anwesenheit vergleichbarer Calciumkonzentration ($2 \cdot 10^{-6}$ mol/l) bei Zutritt von atmosphärischem CO_2

Die Abhängigkeit der U(VI)-Sorptions vom pH-Wert in Anwesenheit von $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l Calcium und atmosphärischem CO_2 zeigt ein Absinken der Sorptions im pH-Bereich 7,0 - 9,0 (Abb. 7.5 und 7.6). Dann durchläuft die Sorptions ein Minimum bei pH 9,0 mit etwa 50 % Sorptions. Anschließend steigt die Sorptions wieder auf etwa 75 % bei pH 10,0.

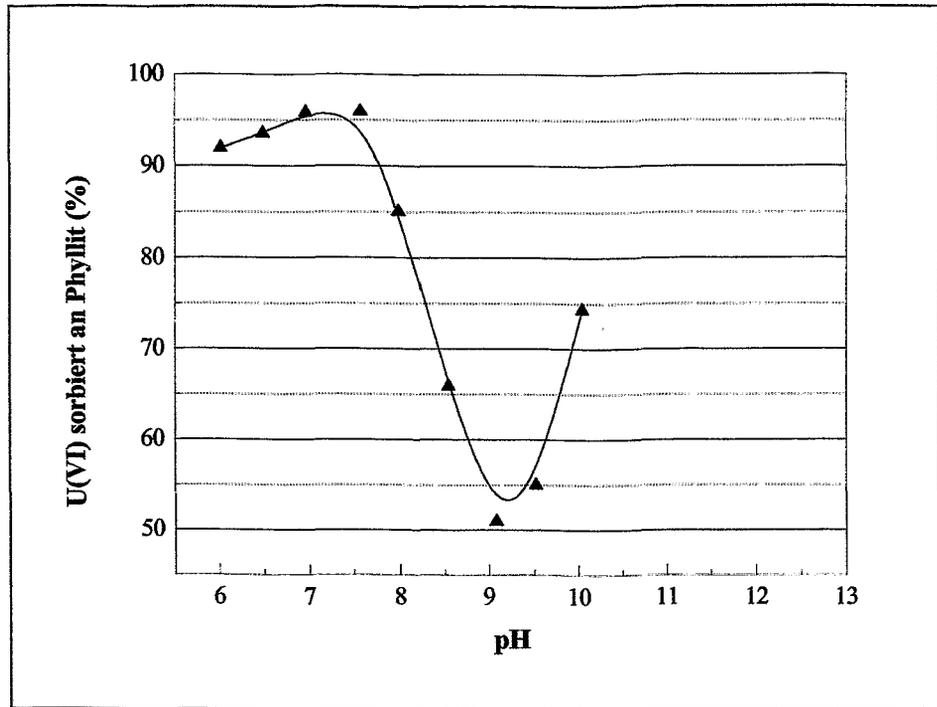


Abb. 7.5: U(VI)-Sorption an Phyllit in Anwesenheit von Calcium und Carbonat ($[U(VI)] = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $[Ca^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $p_{CO_2} = 10^{-3,5}$ atm, 0,1 mol/l $NaClO_4$)

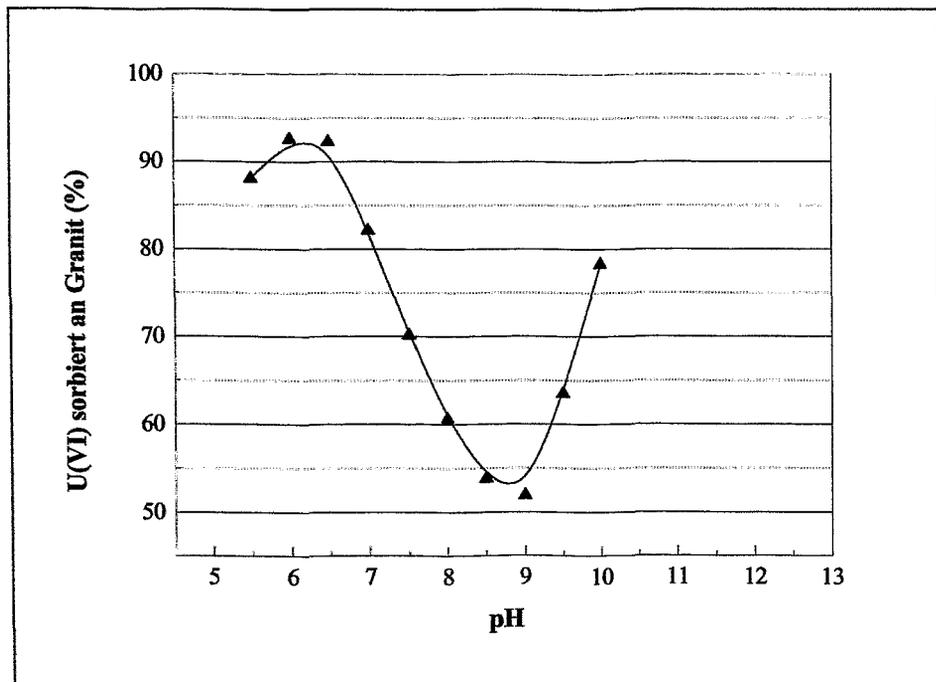


Abb. 7.6: U(VI)-Sorption an Granit in Anwesenheit von Calcium und Carbonat ($[U(VI)] = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $[Ca^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $p_{CO_2} = 10^{-3,5}$ atm, 0,1 mol/l $NaClO_4$)

Die Abbildungen 7.5 und 5.6 zeigen sehr deutlich, dass im pH-Bereich 7,0 - 10,0 ein Minimum auftritt. Das Absinken der U(VI)-Sorption in diesem Bereich deutet darauf hin, dass die Anwesenheit von Calcium und atmosphärischem CO₂ oder möglichen anderen Effekten wie z.B. Auflösungsprozessen des Gesteins (z.B. Si-Phase) und die Bildung neuer sekundärer Phasen eine Rolle spielt.

3. Uran(VI)-Sorption an Phyllit und Granit bei 10³fachen Überschuss an Calcium und Carbonat

Die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit aus einer Lösung mit 10³fachem Überschuss an Calcium und Carbonat zeigt folgendes Ergebnis:

Eine Erhöhung der Calcium- und Carbonatkonzentration auf 1,0·10⁻³ mol/l führt zu einer deutlichen Ausprägung des Minimums bei pH 9,0. Im Falle des Phyllits sinkt die Sorption auf < 40 % bei pH 9,0 - 9,5 (Abb. 7.7). Im Falle des Granits wird ein breites Sorptionsminimum im pH-Bereich 8,0 - 10,0 mit etwa 35 % Sorption gefunden (Abb. 7.8).

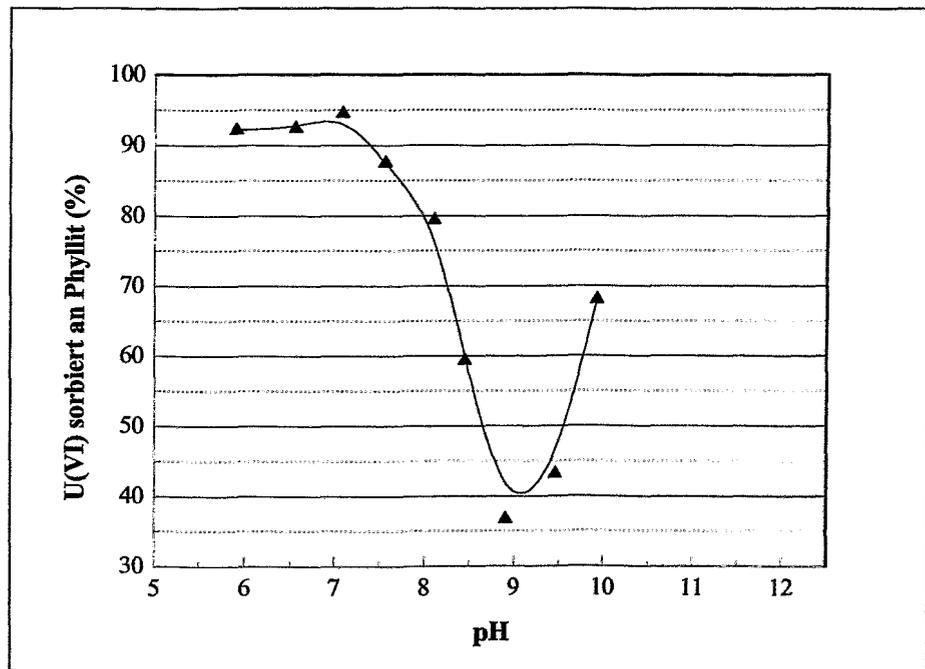


Abb. 7.7: U(VI)-Sorption an Phyllit in Anwesenheit von Calcium und Carbonat ($[U(VI)] = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $[Ca^{2+}$ und $CO_3^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, 0,1 mol/l NaClO₄)

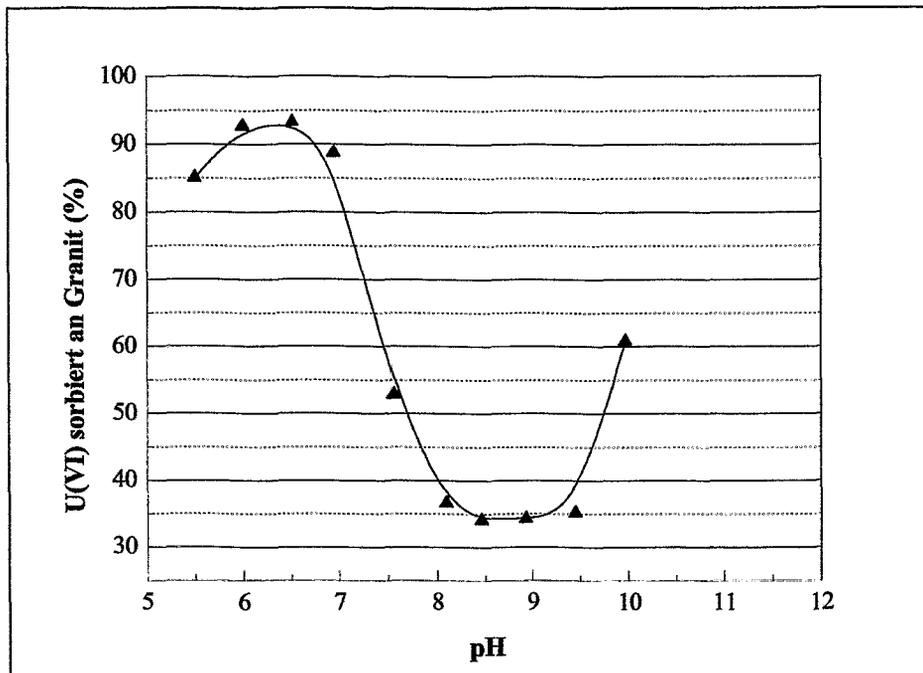


Abb. 7.8: U(VI)-Sorptions an Granit in Anwesenheit von Calcium und Carbonat ($[U(VI)] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, $[Ca^{2+} \text{ und } CO_3^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$)

Um einen Einblick zu bekommen, welche U(VI)-Spezies in den unterschiedlichen pH-Bereichen mit den Gesteinen in Wechselwirkung treten, wurde für die unterschiedlichen Lösungszusammensetzungen die U(VI)-Speziationsrechnung (EQ3/6 [20]) durchgeführt. Anschließend wurden die Speziationsdiagramme mit den entsprechenden Sorptionskurven verglichen. Die Speziationsrechnung für eine $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ U(VI)-Lösung in $0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$ unter dem Einfluss des atmosphärischen CO_2 ($p_{CO_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$) zeigt nach dem Abfall der UO_2^{2+} -Konzentration bei pH 5,0 im Prinzip die Bildung des $UO_2(OH)_2$ im pH-Bereich 5,5 - 7,5 und die Existenz des $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ oberhalb pH 8,0 (Abb. 7.9) an. Mit Anteilen von $< 30 \%$ treten weitere Hydroxokomplexe, gemischte Hydroxocarbonatkomplexe und reine Carbonatkomplexe auf. Die gleiche Speziation wird bei zusätzlicher Anwesenheit von $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l Ca(ClO}_4)_2$ in der Lösung erhalten, d.h. bei dieser niedrigen Calcium- und Carbonatkonzentration wird kein $Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)$ gebildet.

In der Abbildung 7.9 ist ein Speziationsdiagramm des Urans unter dem Einfluss von CO_2 ($p_{CO_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$) bei einer Urankonzentration von $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ($0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$) im pH-Bereich von 4 - 12 dargestellt. Die Berechnung erfolgte unter der Verwendung der im Kapitel zwei und in den Tabellen 2.1 und 2.3 zusammengestellten Komplexbildungskonstanten.

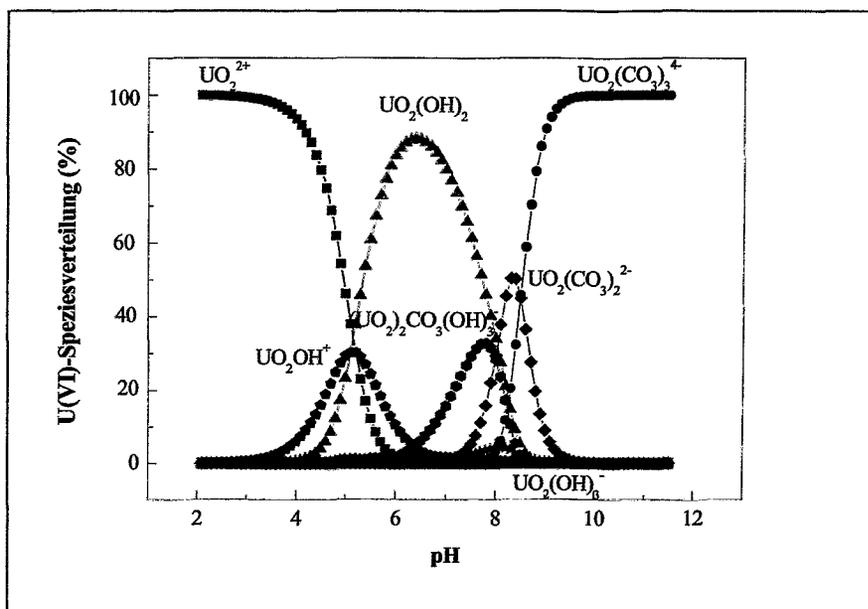


Abb. 7.9: U(VI)-Speziesverteilung bei einer U(VI)-Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l und einem CO_2 -Partialdruck von $10^{-3,5}$ atm (0,1 mol/l NaClO_4)

Vergleicht man nun den Sorptionsverlauf (Abb. 7.3 bis 7.6) mit der Speziation (Abb. 7.9) sieht man, abgesehen vom Wiederanstieg der Sorption bei pH 10, dass das Sorptionsminimum genau in dem pH-Bereich pH 7,5 - 10,0, in dem die reinen U(VI)-Carbonatkomplexe vorhanden sind, liegt. Das führt zu der Aussage, dass im Gegensatz zu den reinen U(VI)-Hydroxospezies die Carbonatkomplexe nicht der bevorzugten Sorption an den Gesteinen unterliegen.

Erhöht man dagegen die Calcium- und Carbonatkonzentration auf $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l und darüber, so zeigt die Speziation eindeutig das Auftreten von $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ im pH-Bereich 7,5 - 10,5 (Abb. 7.10). Dies ist derselbe pH-Bereich, indem das deutlich verstärkte Minimum der U(VI)-Sorption aus den stark calciumhaltigen Lösungen liegt. Dies stärkt die obige Aussage, dass reine U(VI)-Carbonatospezies, in diesem Falle das $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit nicht begünstigen. Die Verstärkung des Sorptionsminimums spricht sogar dafür, dass durch Auftreten des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ der Desorptionsprozess verstärkt wird d.h. das Sorptionsgleichgewicht zugunsten der gelösten Phase verschoben wird.

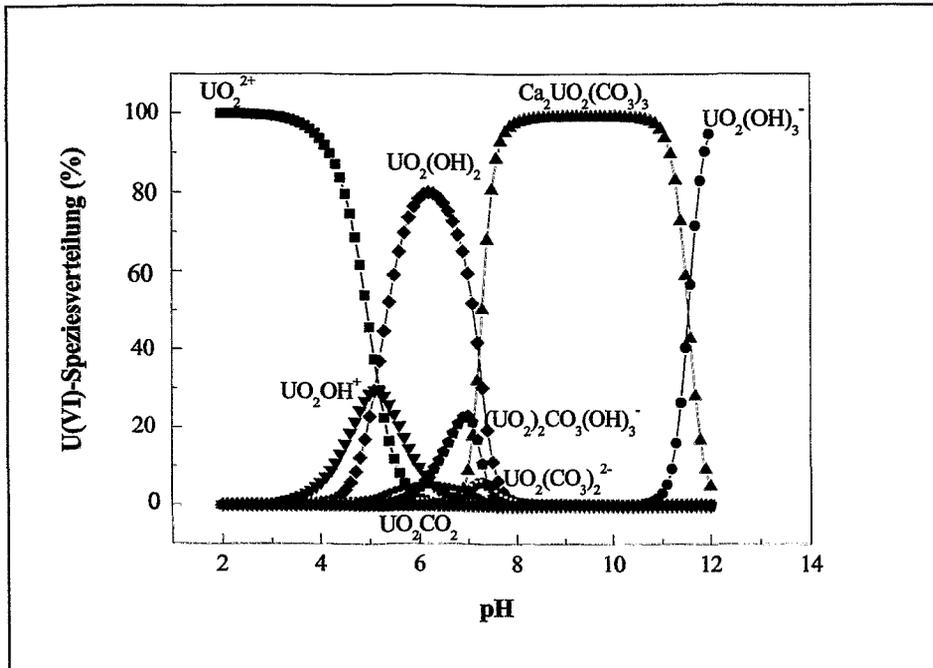


Abb. 7.10: U(VI)-Speziesverteilung bei einer U(VI)-Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l und Calcium- und Carbonatkonzentration von $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l (0,1 mol/l NaClO₄)

Auf dieses Phänomen der Ausprägung des Sorptionsminimums beschränkt sich der Einfluss des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ auf die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit im pH-Bereich 7,5 - 10,5. Im stärker alkalischen Bereich dominiert das Spezies $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$. Die Anbindung bzw. Ausfällung dieses Spezies oder anderer möglicher entstehender Sekundärphasen durch den Auflösungsprozess des Gesteins, wie z.B. Uranophane ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_2\text{O} \cdot 7-6\text{H}_2\text{O}$) an das Gestein, könnte die Ursache für den Wiederanstieg der Sorption oberhalb pH 10,0 sein. Auch ändert sich, wie bekannt ist, die Speziation in der Lösung im alkalischen Bereich. Das führt zur Änderung der Oberfläche des Gesteins (Phyllit und Granit) sowie auch zur Auflösung des Gesteins und könnte die zweite Ursache dieses Anstiegs bei pH 10,0 sein. In dieser Arbeit wurden diese genannten möglichen Ursachen nicht experimentell untersucht. Der Nachweis der U(VI)-Oberflächenspezies (z.B. $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$) unter den genannten Bedingungen benötigt die experimentelle Bestätigung, was aber im Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte. Eine geeignete Methode dafür wäre die kantenferne Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums (EXAFS).

8 Experimentelle Einzelheiten

8.1 Synthese der Erdalkaliuranylcarbonate

Zur Synthese der Erdalkaliuranylcarbonate wurden zwei Methoden nach Vorversuchen ausgewählt. Die Direktmethode wurde durch Umsetzung von Uranylnitrat, Natriumcarbonat und Erdalkalinitrat oder -chlorid durchgeführt. Die Kationenaustauschmethode beruhte auf der Doppelumsetzung des Ammonium-, Natrium- oder Magnesiumuranylcarbonats mit den entsprechenden Erdalkalinitraten oder -chloriden.

8.1.1 Synthese des Magnesiumuranylcarbonats, $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Größere Mengen von Magnesiumuranylcarbonat wurden nach der Direktmethode hergestellt. Stöchiometrische Mengen von Uranylnitrat (50,213 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a., Merck), basischem Magnesiumcarbonat (19,426 g $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, p.a., Merck) und Natriumcarbonat (10,598 g Na_2CO_3 , p.a., Merck) wurden in 200 ml wässriger Lösung umgesetzt. Dabei wurden die Ausgangsstoffe schrittweise unter ständigem Rühren und Durchleiten von Kohlendioxid zugegeben. Diese Komponenten setzen sich zum Magnesiumuranylcarbonat um. Nach 12 Stunden waren alle Reagenzien aufgelöst und eine gelbgrüne Lösung war entstanden. Die erhaltene Lösung wurde in einer Kristallisierschale an der Luft bei Zimmertemperatur eingeeengt. Dabei bildeten sich zitronengelbe Nadeln. Diese wurden dreimal mit MilliQ-Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute entsprach $95 \pm 3\%$ der theoretischen Ausbeute. Die Einflussparameter bei der Darstellung des Magnesiumuranylcarbonates sind die Konzentrationen der Ausgangsstoffe, die Reaktionszeit und die Temperatur. Das Syntheseverfahren ist sehr gut reproduzierbar.

8.1.2 Synthese des Calciumuranylcarbonats, $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Calciumuranylcarbonat wurde nach der Direktmethode wie folgt hergestellt: Eine Lösung, von 5,02 g Uranylnitrat, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) in 10 ml Wasser wurde langsam unter ständigem Rühren zu einer Lösung, die 3,18 g Natriumcarbonat, Na_2CO_3 (p.a., Merck) in 100 ml Wasser (0,03 mol CO_2) enthält, gegeben. Der pH-Wert der entstandenen Lösung variierte von 8,15 bis 8,25. Danach erfolgte die tropfenweise Zugabe unter konstantem Rühren (600 min^{-1}) von 4,72 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) in 10 ml Wasser zur Uranylcarbonatlösung. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wurde durch tropfenweise Zugabe einer 0,1 mol/l Na_2CO_3 -Lösung auf 8,0 eingestellt. Nach fünf Minuten hatte sich Calciumuranylcarbonat gebildet. Der feinkristalline gelbgrüne Niederschlag wurde filtriert (125 nm) und dreimal mit MilliQ-Wasser gewaschen. Damit konnten noch anhaftende nicht umgesetzte Ausgangsstoffe entfernt werden. Das entstandene Produkt wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur an Luft getrocknet, anschließend homogenisiert. Die Ausbeute, die unmittelbar nach dem Trocknen bestimmt wurde, entsprach $72 \pm 5\%$ der theoretischen Ausbeute.

Um große Kristalle von Calciumuranylcarbonat zu gewinnen, wurde das Umkristallisationsverfahren angewendet. Dies wurde durch Auflösung einer definierten Menge (z.B. 0,5 g in 500 ml Wasser) des feinkristallinen Niederschlags im mit Kohlendioxid angereicherten Wasser bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Wichtige Parameter für eine erfolgreiche Präparation von Calciumuranylcarbonat nach dieser Methode sind die Konzentration der Ausgangsstoffe, die Einhaltung des pH-Werts und die Reihenfolge der Ausgangsstoffe bei der Zugabe.

8.1.3 Synthese des Strontiumuranylcarbonats, $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Ähnlich wie beim Calciumuranylcarbonat wurde Strontiumuranylcarbonat nach der Direktmethode durch Umsetzung von Uranylnitrat, Strontiumchlorid und Natriumcarbonat hergestellt. Zu einer Lösung von 3,18 g Na_2CO_3 (p.a., Merck) in 100 ml Wasser (pH = 11,70) wurde unter konstantem Rühren eine Lösung von 5,02 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) in 10 ml Wasser (pH=1,20) tropfenweise zugegeben. Danach erfolgt die tropfenweise Zugabe von 5,33 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) in 10 ml Wasser. Die erhaltene gelbe Lösung wurde an der Luft bei Zimmertemperatur für mehrere Wochen (3 - 5) eingeengt. Dabei bildeten sich große gelbe (≤ 3 mm) Kristall-Agglomerate. Diese wurden dreimal mit MilliQ-Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute entsprach ca. 37 ± 3 % der theoretischen Ausbeute. Wichtige Parameter für eine erfolgreiche Präparation von Strontiumuranylcarbonat nach dieser Methode sind die Benutzung des Strontiumchlorids, die Konzentration der Ausgangsstoffe und die Reihenfolge der Ausgangsstoffe bei der Zugabe.

8.1.4 Synthese des Bariumuranylcarbonats, $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Bariumuranylcarbonat wurde nach zwei unterschiedlichen Methoden hergestellt.

1. Synthese des Bariumuranylcarbonats nach der Direktmethode

$2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l Uranylnitratlösung, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) wurde zu $6,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l Natriumcarbonatlösung Na_2CO_3 (p.a., Merck) zugegeben. Der pH-Wert der erhaltenen Uranylcarbonatlösung beträgt 9,5. Zu dieser Uranylcarbonatlösung wurde $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l Bariumchloridlösung $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) zugegeben. Nach fünf Tropfen von Bariumchloridlösung bildete sich Bariumuranylcarbonat. Nach der Filtration wurde ein hellgelbes Pulver erhalten, welches mit MilliQ-Wasser dreimal gewaschen und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet wurde. Die Ausbeute entsprach 98 ± 2 % der theoretischen Ausbeute. Der Einflussparameter dieser Methode ist, dass verdünnte Lösungen (10^{-3} mol/l) der Ausgangsstoffe verwendet werden müssen, da bei konzentrierten Lösungen teilweise oder nur Bariumcarbonat statt Bariumuranylcarbonat ausfällt.

2. Synthese des Bariumuranylcarbonats nach der Kationenaustauschmethode

Zum ersten Mal wurde Bariumuranylcarbonat durch Umsetzung vom Magnesiumuranylcarbonat und Bariumchlorid hergestellt. Eine 2,0 mol/l Bariumchloridlösung wurde tropfenweise zu 1,0 mol/l Magnesiumuranylcarbonatlösung gegeben. Nach fünf Tropfen ist die Lösung trüb geworden und Bariumuranylcarbonat wurde ausgefällt. Nach der Filtration wurde ein hellgelbes Pulver erhalten. Nachdem Mit MilliQ-Wasser dreimal gewaschen und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet wurde, entsprach die Ausbeute 98 ± 2 % der theoretischen Ausbeute. Bei dieser Methode ist es notwendig, reines Magnesiumuranylcarbonat zu verwenden.

8.1.5 Synthese der Erdalkaliuranylcarbonate nach der Kationenaustauschmethode

Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumuranylcarbonat wurden auch nach der Kationenaustauschmethode synthetisiert.

Um diese Methode durchführen zu können, wurde reines Ammonium-, Natrium- oder Magnesiumuranylcarbonat benötigt. Ammoniumuranylcarbonat, $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, wurde durch Reaktion stöchiometrischer Mengen von Uranylнитrat und Ammoniumcarbaminat im Überschuss bei 40 °C hergestellt. Aus dem Reaktionsgemisch schied sich Ammoniumuranylcarbonat direkt unter kräftiger Freisetzung von Kohlendioxid in Form eines gelben kristallinen Pulvers aus. Der erhaltene Niederschlag wurde 3 mal mit Ethanol und danach dreimal mit absolutem Ethylether gewaschen. Diese zwei Schritte genügten, um die Feuchtigkeit und das übriggebliebene Ammoniumnitrat und Carbonat vom erhaltenen Produkt zu entfernen. An Luft wurde das kristalline Pulver getrocknet und die Ausbeute entsprach $95 \pm 5 \%$.

Zur Herstellung von Erdalkaliuranylcarbonaten wurde dieses von uns synthetisierte Ammonium- oder Magnesiumuranylcarbonat zum Einsatz gebracht, um eine stöchiometrische Umsetzung von Erdalkalichloriden zu ermöglichen. Die Mischlösung wurde an Luft eingeeengt und nach drei Tagen bildete sich gelbgrünes (Mg und Ca) oder gelbes (Sr und Ba) Pulver. Das erhaltene Pulver wurde abgetrennt und mit MilliQ-Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute entsprach für alle Erdalkalien ca. $95 \pm 5 \%$ der theoretischen Ausbeute.

8.2 Analysenmethoden

8.2.1 Chemische Analyse der Erdalkaliuranylcarbonate

8.2.1.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) und Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Für die stöchiometrische Bestimmung des Urans und des Erdalkalimetalls (Mg, Ca, Sr, Ba) wurden die synthetisierten Feststoffe in 0,1 mol/l Salpetersäure (Suprapur, Merck) gelöst. Die Analyse des Urangehalts erfolgte massenspektrometrisch mittels ICP-MS (Induktivgekoppelte Plasma-Massenspektrometrie, Elan-5000 der Firma Perkin Elmer, Überlingen, Deutschland). Bei der Bestimmung wurde die Probenlösung in einer Argon-Plasmaflamme bei 6000 K ionisiert. Der erzeugte Ionenstrahl wurde in ein Hochvakuum geleitet und darin mittels Quadrupol auf einen Detektor gelenkt und registriert. Zur Kalibrierung wurden Einzelstandards (Firma SPEX) eingesetzt. Von den zu untersuchenden Proben wurden entsprechende Verdünnungen in Abhängigkeit der Konzentration vorgenommen. Bei allen Messungen wurden Blindproben mit analysiert.

Der Erdalkalimetallgehalt wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie, AAS, (Flamentechnik) bestimmt (AAS 4100 der Firma Perkin Elmer, Überlingen, Deutschland, Flamme: $\text{C}_2\text{H}_2\text{-N}_2\text{O}$ für Ca, Sr, Ba und $\text{C}_2\text{H}_2\text{-Luft}$ für Mg).

8.2.1.2 Thermoanalyse (TG, DTA)

Die Thermogravimetrie-messungen (TG) und die Differential Thermoanalyse (DTA) der Erdalkaliuranylcarbonate erfolgte mit dem Thermoanalyzer STA 92 der Firma Setaram (Lyon, Frankreich). Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 20 °C und 1100 °C. Die Aufheizungsgeschwindigkeit betrug 10 °C/min. Die Messungen wurden im Sauerstoffstrom von 3 l/h durchgeführt. Für die Bestimmung wurden je 10 - 20 mg Substanz pro Messung in einem Aluminiumoxidtiegel eingewogen. Die Auftriebskorrektur bei der TG erfolgte durch eine Vergleichsmessung eines Blanks. Als Referenzsubstanz für die DTA diente Al₂O₃.

8.2.1.3 Gesamtkohlenstoffmessung (TOC)

Die Bestimmung des gesamten Kohlenstoffes in der Lösung wurde mittels IDC, 98704 Langenwiesen XII/95 der Firma Analytik Jena GmbH, durchgeführt. Diese Bestimmung erfolgte unter Verwendung der TOC-Methode. Bei dieser wird die flüssige Probe (1 ml) in verdünnte phosphorige Säure überführt, danach erfolgte die Austreibung des gebildeten Kohlendioxids im Sauerstoffstrom. Der CO₂-Gehalt im Trägergas wird mit einer NDIR-Messzelle (nicht-dispersive Infrarotabsorption) bestimmt.

8.2.2 Röntgenstrahlungsmethoden

8.2.2.1 Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

Die XRD-Messungen wurden an dem Universal-Röntgen-Diffraktometer URD 6 der Freiburger Präzisionsmechanik [158] durchgeführt. Die Steuerung des Gerätes wurde mit dem DOS-Programm APX-63 ausgeführt. Die Justage erfolgte mit einem Si-Pulver-Standardpräparat. Als Quelle der Röntgenstrahlung diente eine mit 40 kV und 30 mA angeregte Cu-Röhre ($\lambda = 1,542$ nm). Die Diffraktogramme wurden in Bragg-Brentano-Anordnung gemessen. Der Bereich wurde zwischen $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ mit einem Messpunktabstand von $0,05^\circ$ und einer Messzeit von 60 Sekunden pro Messpunkt gewählt. Es wurde mit einem Szintillationsdetektor gemessen, wobei keine α_1/α_2 Trennung der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung erfolgte.

Für die Rohdatenauswertung wurde das Programmpaket Diffracplus Evaluation V.2.2 Siemens [159] angewendet. Zur Berechnung der Gitterkonstanten wurde das Programm WinMetric genutzt [91].

8.2.2.2 Kantenferne Feinstruktur des Röntgenabsorptionspektrums (EXAFS)

Die EXAFS-Messungen erfolgten an der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle „European Synchrotron Radiation Facility“ ESRF, an der Rossendorf Beamline, ROBL BM20, unter Verwendung von Synchrotronstrahlung des ESRF Speicherrings im dedizierten Betrieb (6 GeV, 200 - 16 mA) und eines Si(111) Doppelkristall-Monochromators [118, 119].

Um eine homogene Probenverteilung zu ermöglichen, wurden die uran(VI)-haltigen Feststoffe mit Trägermaterialien gemischt und anschließend verpresst [160]. Die synthetisierten Erdalkaliuranylcarbonate wurden z.B. mit Teflon vermischt und zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 1,3 cm verpresst. Die Probenmengen wurden so gewählt, dass die Tabletten 22,0 mg Uran enthielten. Die Flüssigproben wurden in Polyethylenprobekörper eingefüllt und

im Transmissionsmodus für uran(VI)-haltige Proben und im Fluoreszenzmodus für geringe Uranmengen gemessen. Der mittlere Kantenhöhe für alle Transmissionsproben betrug ca. 0,95. Die EXAFS-Spektren an der L_{III} -Kante des Urans(VI) wurden bei Raumtemperatur für flüssige- und feste Proben sowie Tieftemperatur (84 - 15 K) für ausgewählte feste Proben aufgenommen. Die Röntgenabsorptionsspektren wurden im Energiebereich von 16800 eV bis 18200 eV aufgenommen. Von den Proben wurden jeweils mindestens drei Spektren aufgenommen, die dann zu einem Mittelwertspektrum zusammengefasst wurden. Die Analyse der EXAFS-Daten erfolgte mit dem EXAFSPAK [120]. Die theoretischen Streuamplituden und Phasen der Rückstreuer (U, M^{2+} , O, C) wurden mit dem Programm FEFF 6 [121] berechnet. Bei der Datenanalyse wurde der erste Modulationspunkt der Uran(VI) L_{III} -Absorptionskante mit 17185 eV festgelegt [161]. Die Energiekalibrierung der EXAFS-Spektren erfolgte mit Yttriumfolie ($E = 17038$ eV) oder Uranfolie ($E = 17166$ eV).

8.2.3 IR- und Ramanspektroskopie

Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer (Spektrum 2000, Perkin Elmer) im Wellenzahlbereich zwischen 400 und 4000 cm^{-1} . Die zu messende Substanz (50 mg) wurde vor dem Experiment mit KBr gemischt und zu Tabletten verpresst. Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte mit einem FT-NIR-Ramanspektrometer Bruker RFS 100 (Bruker Analytik GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Als Anregungsquelle für die Ramanspektroskopie diente ein mit der 250 mW Nd-YAG-Laser System. Die Anregungswellenlänge betrug 1064 nm und die Auflösung des Systems betrug 4 cm^{-1} . Die Proben wurden in den Probengläschen gemessen, da Glas in der Raman-Spektroskopie durchlässig ist. Die Spektren wurden im Wellenzahlenbereich von -3500 bis 100 cm^{-1} aufgenommen.

8.2.4 Zeitaufgelöste laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Ein mit 10 Hz gepulster Nd-YAG-Laser (GCR 230, Spectra Physics, Mountain View, CA, USA) wurde als Anregungsquelle für die zeitaufgelöste laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie verwendet. Die Anregungswellenlänge betrug 266 nm, was der vierten harmonischen Schwingung des Nd-YAG-Lasers entspricht. Das Fluoreszenzsignal wurde im zeitaufgelösten Modus mittels eines Zeitverzögerungsgenerators, der durch den Laserpuls getriggert wurde, mit einem Diodenarray Spektrometer mit elektronischem Kameraverschluss aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren wurden zwischen 0,1 μs bis zu ca. 160 μs nach der Laserpulsanregung gemessen. Die Schrittweite zwischen den Spektren betrug 0,5 - 2,0 μs . Die Gatezeit war 0,5 μs . Über eine Faseroptik erfolgte die Fokussierung des Fluoreszenzsignals in den Spektrograph. Der Diodenarray Detektor wurde auf -30 °C gekühlt und die gemessenen Spektren auf die Laserpulsenergie korreliert. Die Fluoreszenzemission der Proben wurde im Bereich von 450 bis 600 nm gemessen. Es wurden von jeder Probe mindestens zehn Spektren mit jeweils 100 Laserpulsen aufgenommen und im Anschluss bezüglich der Pulsenergie normiert. Von den jeweils zehn Spektren wurde ein Mittelwertspektrum gebildet. Der Fehler der integralen Fluoreszenzintensität beträgt < 5 %. Eine detailliertere Beschreibung des Lasersystems wird in [29, 11] gegeben. Für die Auswertung wurde für die Anpassung der aufgenommenen Spektren das kommerzielle Softwarepaket GRAMS/386™ (Galactic Industries Corporation, Salem, NH, USA) verwendet [162].

Die Zeitabhängigkeiten der Spektren und die Lebensdauerbestimmung wurden mit Hilfe der Origin 6.1G (Microcal, USA) und Excel 97 (Microsoft, USA) Programme errechnet [143, 163].

8.2.5 Rasterelektronenmikroskopie/energiedispersive Röntgenmikroanalyse (REM/EDX)

Die Proben wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962 (Jenoptik, Zeiss-Oberkochen GmbH, BRD) mit einer Blende von 70 µm untersucht. Es erfolgte die Untersuchung fester Proben. Die festen Proben wurden in ein Harz (ARALDIT von Ciba-Geigy) eingebettet, fein verteilt und auf einen Kohlenstoffträger aufgebracht. Anschließend wurde dieser mit Gold bedampft, um die notwendige leitende Oberfläche zu gewährleisten. Es wurde mit einer Energie von 0 bis 10,2 keV gearbeitet, die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. Die Aufnahmen wurden bei verschiedenen Vergrößerungen gemacht.

8.2.6 Experimentelle Durchführung der Löslichkeitsuntersuchungen der Erdalkaliuranylcarbonate

Die Löslichkeitsexperimente wurden an der Luft bei 25 °C durchgeführt. Für jedes Experiment wurden 5,0 g von der jeweiligen Substanz (Erdalkaliuranylcarbonate, $M_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot xH_2O$; M: Mg, Ca, Sr, Ba) eingewogen und in einem Teflongefäß mit 50 bzw. 100 ml 0,1 mol/l $NaClO_4$ -Lösung (p.a., Merck) versetzt.

Es wurden die pH-Reihen 7,0, 8,0, 8,3 und 9,0 gemessen. Das Verhältnis zwischen der festen Phase und der flüssigen Phase betrug in allen Fällen 50 g/l. Die einzelnen Teflonzellen wurden in einen Aluminiumblock gestellt. Über einen Thermostaten (Wasserumlaufkühler WK 230, LAUDA DR.R. WOBSE R GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen, BRD) wurde das Wasser mit einer Temperatur von 25 °C durch den Aluminiumblock geleitet. Die Temperaturschwankung in den Gefäßen betrug ± 1 °C. Der Aluminiumblock mit der Teflonzelle wurde auf einer Schüttelmaschine (KL2, Fa. Edmund Bühler GmbH & Co., Bodelshausen, BRD) montiert, und die Proben mit einer Frequenz von ca. 90 min^{-1} geschüttelt. Die Teflonzelle ist mit zwei Öffnungen im Deckel ausgestattet, wobei eine für die pH-Wert Messung und eine zur Probennahme, vorgesehen ist. Die pH-Messung erfolgte mit dem Labor-pH-Meter Type pH 526 GLP (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim). Die pH-Elektrode (U 402-M6-S7/100 Mettler Toledo, Germany) wurde nur bei der Messung mit der Lösung kontaktiert. Befindet sich die Elektrode (Elektrolyt: 3 mol/l KCl mit AgCl gesättigte, Referenzsystem AgCl) ständig in der Lösung, kann es durch austretende K^+ -Ionen zu einer Verstopfung des Diaphragmas infolge der Bildung des unlöslichen $KClO_4$ kommen [164]. Die Kalibrierung der Elektrode wurde mit Pufferlösungen pH = 6,86 und 9,18 (HANNA Instruments) durchgeführt. Der pH-Wert wurde mit NaOH (p.a. Merck) und $HClO_4$ (Suprapur, Merck) eingestellt. Es wurde für jedes System mindestens zweimal pro Woche gemessen und wenn nötig auf den gewünschten pH-Wert nachreguliert.

Um den Konzentrationszeitverlauf des Urans und des Erdalkalimetalls in der Lösung verfolgen zu können, wurden zu bestimmten Zeiten 500 µl Lösung aus dem Teflonbehälter entnommen. Die Probe wurde in der Routineanalyse über Membranfilter der Porenweite 25 nm (Zellulosenitrat, Schleicher & Schuell, Dassel, BRD) filtriert. Entsprechend dem Vorfiltrationsprozess wurden 2 ml Lösungsvolumen benutzt, um die aktiven Plätze auf der Membran zu blockieren. Das Filtrat wurde mit 500 µl 10 %-iger HNO_3 angesäuert, um die

Sorption von Uran an den Wänden des Probengefäßes zu verhindern. Der Uran- und Erdalkaligehalt wurde mit ICP-MS und AAS gemessen.

8.2.7 Experimentelle Durchführung der Sorptionsuntersuchungen

▪ Versuchsvorbereitung

Die Sorptionsuntersuchungen wurden im Batchverfahren unter Anwendung der Radiotracer-technik durchgeführt. Das Vorbehandeln der Batchgefäße (50 ml Polypropylen Röhren) erfolgte durch dreimaliges Ausspülen mit MilliQ-Wasser und Trocknen der Röhren. Jeweils 500 mg Geomaterial (Phyllit bzw. Granit Korngröße von 63 - 200 μm) wurden in die Röhren eingewogen und mit 40 ml einer 0,1 mol/l NaClO_4 -Lösung zur Vorkonditionierung über drei bis vier Wochen in Kontakt gebracht. Das Voreinstellen der pH-Werte für den pH-Bereich von 4,0 - 10,0 erfolgte in 0,5 pH-Schritten durch Zugabe entsprechender Mengen HNO_3 oder NaOH über weitere 8 - 12 Wochen.

Zur Vorbereitung der Uranlösung wurde ^{234}U (Amersham/Buchler Standardpräparat 96 kBq/ml in 0,3 mol/l $\text{HCl} + \text{HNO}_3$) dem natürlichen Uran zugeben. Dazu wurden 125 μl der ^{234}U -Lösung (12 kBq) zur Entfernung der HCl und HNO_3 mittels einiger Tropfen 0,1 mol/l HClO_4 unter einer Infrarotlampe eingedampft. Der aktive Rückstand wurde mit 5,58 ml $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l Uranylperchloratlösung aufgenommen und mit MilliQ-Wasser auf 30 ml aufgefüllt. Dies diente als U(VI)-Stammlösung für die Batchexperimente. Weiterhin wurde eine 1 molare $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung durch stöchiometrische Umsetzung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und HClO_4 und eine 1 molare NaHCO_3 -Lösung hergestellt.

▪ Sorptionsexperimente

Es wurde die U(VI)-Sorption bei Anwesenheit von Calcium und Carbonat an Phyllit und Granit in jeweils drei Serien bei ausgewählten pH-Werten durch Doppelbestimmung untersucht.

Serie 1 beinhaltete die U(VI)-Sorption aus $1,0 \cdot 10^{-6}$ molarer Lösung ohne Zugabe von Calcium. Die Experimente wurden unter dem Einfluss von atmosphärischem CO_2 ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm) durchgeführt. Für die Serie 2 wurde der Einfluss von $2,0 \cdot 10^{-6}$ molarer Calciumlösung auf die U(VI)-Sorption bei Anwesenheit des CO_2 der Luft untersucht. Zu der Serie 3 wurde die U(VI)-Sorption im Bereich von $1,0 \cdot 10^{-3}$ molarer Calcium- und Carbonatlösung ermittelt.

In Serie 1 wurden 0,4 ml U(VI)-Stammlösung in jeder Probe zugesetzt. Damit ist die U(VI)-Konzentration $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l. In die Proben der Serie 2 wurden zusätzlich je 8 μl der Calciumlösung zugegeben. Damit betrug die Endkonzentration in jeder Probe $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l Uran, $2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l Calcium. In Serie 3 wurde der Calcium- und Carbonatzusatz auf 0,4 ml je Probe erhöht. Damit betrug die Endkonzentration pro Probe $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l Uran, $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l Calcium und $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l Carbonat.

Die pH-Werte wurden nach der Zugabe von Uran, Calcium und Carbonat letztmalig korrigiert. Durch Schütteln mit einem Überkopfschüttler wurde die feste Phase fein verteilt in der Lösung gehalten. Nach Ablauf von 2,5 Tagen (60 Stunden) wurden die End-pH-Werte bestimmt, die Phasen getrennt und die Gleichgewichtsurankonzentration durch LS-Messung des ^{234}U bestimmt. Die pH-Messungen erfolgen mit einem pH-Meter 526 der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim und einer Elektrode von Mettler Toledo

(Type: U 402-M6-S7/100). Die Kalibrierung der Elektrode wurde mit den Pufferlösungen pH 4,01, 6,86 und 9,18 (HANNA Instruments) durchgeführt. Die Trennung der festen von der flüssigen Phase erfolgte zunächst durch Zentrifugieren bei 3000 U/min bei einer Gesamtzentrifugierzeit von 7 Minuten mittels der Labofuge 400 der Firma Heraeus Instruments, Hanau. Die überstehenden Lösungen wurden dann über einen 0,2 µm Membranfilter (Nalgene Seringe Filters, NY USA) filtriert. Die Filter wurden durch zweimaliges Spülen mit je 3 ml MilliQ-Wasser vorbehandelt. Danach wurden die Filter mit der jeweiligen Probelösung gespült. Die Uranbestimmung erfolgte mittels Flüssigkeitszintillationsmessung (LS-Messung) mit dem Gerät der Firma Beckmann (Type: LS 6000 LL) unter Verwendung des gelierten Szintillators „Ready Gel™“ der Firma Beckmann. Es wurden jeweils zwei Proben von 3 ml der wässrigen Phase mit 4 ml Szintillationscocktail versetzt und gemessen. Die Messzeiten wurden so gewählt, dass der Fehler der Impulsrate $\leq 5\%$ betrug, was mit Messzeiten von 30 min in allen Fällen erreicht wurde. Es wurde mit jeder Messserie eine ^{234}U -Vergleichprobe von 40 µl Stammlösung unter gleichen Bedingungen gemessen. Aus den ^{234}U -Impulsraten wurde die Urankonzentration im Sorptionsgleichgewicht ermittelt und unter Hinzuziehung der Ausgangskonzentration und Phasenverhältnisse gemäß der Gleichung 7.1 (Kap. 7) das Verteilungsverhältnis berechnet.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft; Dokumentation Nr. 370, Bonn (1995).
- [2] Informationen zur Wismut, Wismut GmbH (1996).
- [3] Rudolf, M.; Strahlenschutz Prax. 2(1), 53-58 (1996).
- [4] Karlsch, R., Fuchsloch, N., Schüttmann, W., Zeman, Z., Filippovych, D.N. and Zacharov, V.V.; Der Anschnitt 50, H. 2-3, 46-101 (1998).
- [5] Geipel, G., Thieme, M., Bernhard, G. and Nitsche, H.: Distribution of uranium and radionuclides in a uranium-mining rockpile in Schlema, Saxony, Germany; Radiochim. Acta, 66-67, 305-308 (1994).
- [6] Geipel, G., Bernhard, G., Thieme, M., Grambole, G. und Neubert, H.: Verhalten radiotoxischer Schadstoffe in Hinterlassenschaften des Uranbergbaus als Grundlage für Sanierungskonzepte; FZR- Bericht 02 S 7533: S.12, 24-26, 84, 79, 143 ff. (1994).
- [7] Geipel, G. and Thieme, M.: Determination of inorganic species in seepage water of uranium-mining rockpiles and in related media; J. Radioanal. Nucl. Chem., 183, 139-145 (1994).
- [8] Baraniak, L., Thieme, M., Schuster, G., Funke, H., Otto, A. und Neubert, H.: Stofftransportvorgänge des Radiums in gelaugten und ungelagerten Sedimenten im Bereich der Lagerstätte Königstein (Radionuklidmigration); FZR-Bericht 100-103 (1995).
- [9] Moll, H., Matz, W., Schuster, G., Brendler, V., Bernhard, G. and Nitsche, H.: Synthesis and characterization of uranyl-orthosilicate $(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; J. Nucl. Mater., 227, 40-49 (1995).
- [10] Bernhard, G., Geipel, G., Brendler, V. and Nitsche, H.: Speciation of uranium in seepage waters of a mine tailing pile studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS); Radiochim. Acta, 74, 87-91 (1996).
- [11] Geipel, G., Brachmann, A., Brendler, V., Bernhard, G. and Nitsche, H.: Uranium (VI) sulfate complexation studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS); Radiochim. Acta, 75, 199-204 (1996).
- [12] Nitsche, H.: Basic research for assessment of geologic nuclear waste repositories: What solubility and speciation studies of transuranium elements can tell us; Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 212, 517-529 (1991).
- [13] Brookins, G.: Eh-pH Diagrams for Geochemistry; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Book, ISBN 3-450-16485-6 (1988).
- [14] Beas, C. and Mesmer, Jr.R.: The hydrolysis of cations; Book, ISBN 0-89874-892-5 (1986).

- [15] Bernhard, G., Geipel, G., Brendler, V., Reich, T., Amayri, S. and Nitsche, H.: Uranyl(VI) carbonate complex formation, validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ species; *Radiochim. Acta*, **89**, 511-518 (2001).
- [16] Weiner, K. und Hochleitner, R.: Steckbrief Liebig; *Mineralien Magazin Lapis* Jg21, Nr. 3, 8-13, März (1996).
- [17] Witzke, T. und Rüger, F.: Die Minerale der Ronneburger und Culmischer Lagerstätten in Thüringen; *Mineralien Magazin Lapis* Jg23, Nr.7/8, 26-65, Juli/August (1998).
- [18] Sigg, L. und Stumm, W.: *Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*; Buch, 3. Auflage, B. G. Teubner Verlag Stuttgart S.211 ff. (1994).
- [19] Leung, V.W.-H., Darvell, B.W. and Chan, A.P.-C.: A raid algorithm for solution of the equations of multiple equilibrium systems; *Talanta*, **35**, 713-718 (1988).
- [20] Wolery, T.J.: EQ3/6: A software package for the geochemical modeling of aqueous systems UCRL-MA-110662 Part I, Lawrence Livermore National Laboratory, California, USA (1992).
- [21] Davies, C. W.: *Ion Association*, Butterworths, Washington, D.C. (1962).
- [22] Morel, F. M. and Hering, J.G.: *Principles and applications of aquatic chemistry*; John Wiley & Sons, Inc. (1993).
- [23] Papelis, Ch., Hayes, K.F. and Leckie, J.O.: HYDRAQL: A program for computation the of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface, Department of Civil Engineering, Stanford University, Technical Report 306 (1988).
- [24] Herbelin, A. and Westall, J.: FITEQL: A Computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, version 3.2, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, Oregon 97331, Report 96-01 (1996).
- [25] Grenthe, I., Fuger, J., Lemire, R. J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C. and Wanner, H.: *Chemical thermodynamics of uranium*; Book, 1st ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1992).
- [26] Meinrath, G. und Kimura, T.: Carbonate complexation of uranyl(VI) ion; *Journal of Alloys and compounds*, **202**, 98-93 (1993).
- [27] Kato, Y., Meinrath, G., Kimura, T. and Yoshida, Z.: A study of U(VI) hydrolysis and carbonate complexation by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS); *Radiochim. Acta*, **64**, 107-111 (1994).
- [28] Langmuir, D.: Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with application to sedimentary ore deposits; *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 547-569 (1978).

- [29] Brachmann, A.: Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie zur Charakterisierung der Wechselwirkungen des Uranylions mit Huminsäuren sowie Carboxyl-liganden zur Simulation der Huminsäurefunktionalität; Dissertation, TU-Dresden (1997).
- [30] Meinrath, G., Klenze, R. and Kim, J.I.: Direct spectroscopic speciation of uranium(VI) in carbonate solutions; *Radiochim. Acta*, **74**, 81-86 (1996).
- [31] Bernhard, G., Geipel, G., Brendler, V. and Nitsche, H.: Uranium speciation in waters of different uranium mining areas; *J. Alloys Compounds*, **201**, 271-273 (1998).
- [32] Geipel, G., Bernhard, G., Brendler, V. and Nitsche, H.: Sorption of uranium(VI) on rock material of a mine tailing pile: Solution speciation by fluorescence spectroscopy; *Radiochim. Acta*, **74**, 235-238 (1996).
- [33] Geipel, G., Bernhard, G., Rutsch, M., Brendler, V. and Nitsche, H.: Spectroscopic properties of uranium(VI) minerals studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS); *Radiochim. Acta*, **88**, 757-762 (2000).
- [34] Möbius, H.H. und Drüselen, W.: *Chemische Thermodynamik (LB 4)*, Buch, **5**. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, S. 240 ff. (1988).
- [35] Kalmykov, S.N. and Choppin, G.R.: Mixed $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ complex formation at different ionic strengths; *Radiochim. Acta*, **88**, 603-606 (2000).
- [36] Geipel, G., Bernhard, G., Brendler, V. and Nitsche, H.: Complex formation between UO_2^{2+} and CO_3^{2-} studied by laser-induced photoacoustic spectroscopy (LIPAS); *Radiochim. Acta*, **82**, 59-91 (1998).
- [37] Cejka, J. and Urbanec, Z.: The mineralogy, geochemistry and crystal chemistry of the secondary uranium(VI) minerals; *J. Secondary Uranium Minerals*, 9-93 (1990).
- [38] Nash, J.T.; *Econ. Geol.* **75**, 63 (1981).
- [39] Chernikov, A.A.: *Povedeniye urana v zone gipergenez*; Nedra, Moscow 208 (1981).
- [40] Muto, T.; *Min. Geol. (Tokyo)* **15**, 287 (1965).
- [41] Frondel, C.: Systematic mineralogy of uranium and thorium; *U. S. Geological Survey Bull.*, **1064**, 344-393 (1958).
- [42] Cejka, J. and Urbanec, Z.: Uranium mineralogy, geochemistry and the environment; *Reviews in Mineralogy*, **38** (1999).
- [43] Chernyaev, I.I.: Complex compounds of uranium; *Israel Program Sci. Trans., Jerusalem*, **1/501**, 12-37 (1966).
- [44] Chernyaev, I.I., Golovnya, V.A., Ellert, G.V., Shchelokov, R.N. and Markov, V. P.: The structure of complex uranyl compounds; *Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of atomic energy, Geneva* (1958).

- [45] Rodney, C. and Ewing, P. I.: Radionuclide immobilization in the phases formed by corrosion of spent nuclear fuel: The long- term assessment; Department of nuclear engineering and radiological sciences, university of Michigan, Ann Arbor, MI 48109, DE- FG07- 97ER 14816 (1999).
- [46] Plesko, E.P., Scheetz, B.E. and White, W.B.; *Am. Mineral.* **77**, 431-437 (1992).
- [47] Lieser, K.H.: Radionuclides in the geosphere: Sources, mobility, reactions in natural waters and interactions with solids; *Radiochim. Acta*, **70/71**, 355-375 (1995).
- [48] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8 th ed., System No. 55, Uran Suppl. C13, Verlag Chemie, Berlin (1936).
- [49] Axelrod, J.M., Grimaldi, F.S., Milton, C. and Murata, K.J.: Abstracts of papers presented at the twenty ninth annual meeting of the mineralogical society of America, New York, N.Y., November 11-13, 1948; *Am. Mineralogist*, **34**, 274-274 (1949).
- [50] Axelrod, J.M., Grimaldi, F.S., Milton, C. and Murata, K.J.: The uranium minerals from Hillside mine, Yavapai Country, Arizona; *Am. Mineralogist*, **36**, 1-22 (1951).
- [51] Branche, C., Chervet, J. and Guillemin, C.: Nouvelles espèces uranifères françaises; *Bull. Soc. franc. Minéral. Cristallogr.*, **74**, 548-461(1951).
- [52] Stern T.W. and Weeks, A.D.: Second occurrence of Bayleyite in the United States; *Am. Mineral.*, **37**, No. 11-12, 1058-1060 (1952).
- [53] Frondel, C.: Systematic mineralogy of uranium and thorium; U.S. Geol. Survey. *Bull.*, **1064**, 211-215 (1958).
- [54] Smith, J. L.: Mineralogy and Geology II; *American journal of science* **11**, 259-267 (1851).
- [55] Vogl, J.F.; *Jb. Geol. Bundesanst. Austria* **4**, 221-221 (1853).
- [56] Schrauf, A.; *Z. Kristallogr.* **6**, 411-413 (1882).
- [57] Wiesbach, A.; *Synopsis mineralogica, Freiberg*, 48 (1875).
- [58] Frondel, C.: Studies of uranium minerals (II): Liebigite and uranothallite; *American mineralogist*, **35**, 251-254 (1950).
- [59] Strunz, J.: *Mineralogische Tabellen; Buch, 3. Aufl., Leipzig*, (1957).
- [60] Meyrowiz, R.: Synthesis of Liebigite; U. S. Geol. Survey professional papers Nr. **475-B**, 162-163 (1963).
- [61] Appelman, C.: Crystal structure of Liebigite; *Bull. Geol. Soc. Am.*, **67**, 1666 (1956).

- [62] Urbanec, Z.: Uranium secondary minerals in collection of the national museum in Prague, IV Liebigite; *Casopis Národního Muzea oddíl piírovedny*, **154(1)**, 26-36 (1976).
- [63] Alwan, K. and Williams P.A.: The aqueous chemistry of uranium minerals Part 2: Minerals of the Liebigite group; *Min. Mag.*, **43**, 665-667 (1980).
- [64] Walenta, K.: Neue Funde sekundärer Uranminerale im mittleren und nördlichen Schwarzwald; *Aufschluss*, **28(5)**, 177-88 (1977).
- [65] Meixner, H. and Walenta, K.: Liebigit, ein für Österreich neues Urankarbonatmineral von der Kölnbreinsperre, Maltatal, Kärnten; *Die Karinthin*, **81**, 151-153 (1979).
- [66] Bültemann, H.W. und Hann, U.: Über einige neue Vorkommen von Uranmineralien *Aufschluss*, **17(11)**, 285-286 (1966).
- [67] Mochnacka, K.: On the occurrence of Liebigite in the metamorphic mantle of the Karkonoze Massif; *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Geol. Geograph.*, **10**, Nr.3, 129-132 (1962).
- [68] Meixner, H.: Neue Mineralfunde aus Österreich, XXX; *Carinthia II*, **170(90)**, 33-63 (1980).
- [69] Welin, E.: Notes on the mineralogy of Sweden. 1-2; *Arkiv för mineralogi och geologi*, **2(27)**, 373-377 (1958).
- [70] Matsubara, S.: The occurrence of Liebigite from Tsukiyoshi of the Tono mine, Gifu Prefecture, Japan; *Bull. Natn. Sci. Sus., Ser. C. (Geol.)*, **2(3)**, September 22, 111-114 (1976).
- [71] Deliens, M.: Une occurrence de Liebigite, carbonate d'uranyle et de calcium, a' Shinkolobwe, Shaba, Zaïre; *Mus. Roy. Afr. Center. Tervuren (Belg.) Dept. Geol. Min. Rapp. Ann.*, **1983-1984**, 79-80 (1985).
- [72] Röster, H.J.: *Lehrbuch der Mineralogie*, 2. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S. 717 (1981).
- [73] Baraniak, L., Schmidt, M., Bernhard, G., Nitsche, H., Schiene, R., Jelen, K., Fischer, K. und Koch, H.: Untersuchung des Grubenholzabbaus und Speziation der löslichen Abbauprodukte während der Flutung des Schlema-Alberodaer Grubensystems und Untersuchung der Einflußnahme der organischen Stoffe auf den chemischen Zustand sowie das Migrationsverhalten von Radionukliden und Schwermetallen; Abschlussbericht zum Förderprojekt des Ministeriums für Wissenschaft und Kunst des Freistaates Sachsen (Förderkennzeichen 4-7541.83-FZR/402) Forschungszentrum Rossendorf, Mai (1997).
- [74] Cejka, J.; *N. Jb. Miner. Mh. H.*, **11**, 488 (1987).
- [75] Cejka, J.; *N. Jb. Miner. Abh.*, **59**, 297 (1988).

- [76] Walenta, K.; Schweiz. Mineral. Petrol. Mitt., **52**, 93 (1972).
- [77] Bachelet, M., Chelyan, E., Douis, M. and Goulette, J.: N° 135. – Préparation et propriétés des uranylcarbonates, 2^e note : uranylcarbonates alcalino-terreux ; Bull. Soc. Chim. France, **19(3)**, 565-569 (1952).
- [78] Meyrowitz, R.: Synthetic Bayleyite; U.S. Geol. Surv. Profess. Interior., **400B**, 440-441 (1960).
- [79] Cherkasov, V. A., Zhagin, B.P. and Golandskaya, Z.D.: The Preparation of $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$; Russian journal of inorganic chemistry, **13(4)**, 630-631 (1968).
- [80] Hedvall, J.A.: Beitrag zur Kenntnis der komplexen Uranylcarbonate; Zeitschr. Anorg. u. allgemeine Chemie, **146**, 225-229 (1925).
- [81] Blinkoff, C.; Dissertation, Univ. of Bern, Switzerland (1909).
- [82] Vochten, R., Van Haverbeke, L. and Van Springel, K.: Synthesis of Liebigite and Andersonite, and study of their behaviour and luminescence; Canadian Mineralogist, **31**, 167-171 (1993).
- [83] Jindra, J. and Skramovsky, S.: Herstellung und Wärmeverhalten binärer Uranylcarbonate; Coll. Czech. Chem. Commun., **31**, 2639-2645 (1966).
- [84] Mereiter, K.: Structure of Strontium Tricarbonatodioxouranate(VI) Octahydrate; Acta Cryst., **C42(12)**, 1678-1681 (1986).
- [85] Schuster, G.: Bestimmung des radioökologisch wirksamen Kohlenstoffes in den Altlasten des Uranbergbaus mit der thermischen Analyse, Praktikumseinleitung FZR e.V., Institut für Radiochemie (1994).
- [86] Mayer, H. and Mereiter, K.: Synthetic Bayleyite, $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$; Thermochemistry, crystallography and crystal structure; TMPM, Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt., **35(2)**, 133-46 (1986).
- [87] Cejka, J.: To the chemistry of Andersonite and thermal decomposition of Dioxotricarbonatouranates; Collect. Czech. Chem. Commun., **34**, 1635-1656 (1969).
- [88] Neff, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse; Buch, 2. verbesserte Auflage, Oldenbourg-Verlag, München (1962).
- [89] Krischner, H.: Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse; Buch, 4. überarbeitete Auflage, Vieweg, Braunschweig (1990).
- [90] Zeying, Z.: The structure of Bayleyite; Scientia Sinica, **28B**, 344-350 (1985).
- [91] Win-Metric: Lattice constant calculation program Robust Metric refinement V. 3.04, SIGMA-C GmbH Germany (1997).

- [92] Kraus, W. and Notze, G.: PowderCell für Windows V. 2.3 (1999).
- [93] Mereiter, K.: The crystal structure of Liebigite, $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{-}11\text{H}_2\text{O}$; *TMPM, Tscherma's Mineral. Petrogr. Mitt.*, **30**, 277-288 (1982).
- [94] Farges, F.F., Ponader, C.W., Calas, G. and Brown G.E. Jr.: Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: II. UIV, UV, and UVI; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 4205-4220 (1992).
- [95] Denecke, M.A., Moll, H., Pompe, S., Rettig, D., Friedrich, H., Bernhard, G., Reich, T. and Nitsche, H.: Determination of the arsenic oxidation state in environmentally relevant waters by XANES spectroscopy; *HASYLAB Annual Report*, **593** (1995).
- [96] Allen, P.J., Bucher, J.J., Clark, D.L., Edelstein, N.M., Ekberg, S.A., Gohdes, J.W., Hudson, E.A., Kaltsosyannis, N., Lukens, W.W., Neu, M.P., Palmer, P.D., Reich, T., Shuh, D.K., Tait, C.D. and Zwick, B.D.: Multinuclear NMR, Raman, EXAFS, and X-ray diffraction studies of uranyl carbonate complexes in near-neutral aqueous solution; *Inorg. Chem.*, **34**, 4797-4807 (1995).
- [97] Reich, T., Moll, H., Denecke, M.A., Geipel, G., Bernhard, G. and Nitsche, H.: Characterization of hydrous uranyl silicate by EXAFS; *Radiochimica Acta*, **74**, 219-223 (1996).
- [98] Reich, T., Hudson, E.A., Denecke, M.A., Allen, P.G. and Nitsche, H.: Structural analysis of uranium(VI) complexes by X-ray absorption spectroscopy; *Surface Investigations*, **13**, 557-568 (1998).
- [99] Roßberg, A., Baraniak, L., Reich, T., Hennig, C., Bernhard, G. and Nitsche H.: EXAFS structural analysis of aqueous uranium(VI) complexes with lignin degradation products; *Radiochimica Acta*, **88**, 593-597 (2000).
- [100] Hennig, C., Selenska-Pobell, S., Matz, W., Panak, P., Reich, T., Roßberg, A., Raff, J., Bucher, J., Bernhard, G. and Nitsche, H.: EXAFS investigation of uranium(VI) complexes formed at bacillus cereus and bacillus sphaericus surfaces, *Radiochimica Acta*, **89**, 625-631 (2001).
- [101] Gerthesn, C., Kneser, H. and Vogel, H.; *Physik.*, **15. Aufl.**, Springer, Berlin, 604 (1986).
- [102] Fröba, M.: Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Struktur von Graphit-Einlagerungsverbindungen; *Dissertation Universität Hamburg*, S. 39ff. (1993).
- [103] Teo, B. K.: *EXAFS: Basis Principles and Data Analysis*, Springer, New York (1986).
- [104] Koningsberger, D.C. and Prins, R.: *X-ray absorption. principles, application, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*; Book, **1. Auflage**, John Wiley & Sons. Inc., New York (1988).

- [105] Fricke, H.: The first experimental reports of x-ray absorption fine structure; *Phys. Rev.*, **16**, 202 (1920).
- [106] Hertz, G.: The first experimental reports of x-ray absorption fine structure; *Z. Phys.*, **3**, 19 (1920).
- [107] Kronig, R. de L.; *Phys.* **70**, 317 (1931).
- [108] Kronig, R. de L.; *Phys.* **75**, 468 (1932).
- [109] Sayers, D.E., Stern, E.A. and Lytle, F.W.; *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1204 (1971).
- [110] Lytle, F.W., Sayers, D.E. and Stern, E.A.; *Phys. Rev. B Lett.*, **11**, 4825 (1975).
- [111] Fröba, M.: Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Struktur von Graphit-Einlagerungsverbindungen, Dissertation Universität Hamburg, S. 68ff. (1993).
- [112] Shuh, D.K., Kaltsoyannis, N., Bucher J.J., Edelstein N.M., Clark, D.L., Nitsche, H., Reich, T., Hudson, E.A., Mahamid, A., Torretto, P., Lukens, W.W., Roberts, K., Yee, B.C., Carlson, D.E., Yee, A., Buchanan, B.B., Leighton, T., Yang, W.-S. and Bryan, J.C.: Environmental applications of XANES: Speciation of Tc in cement after chemical treatment and Se after bacterial uptake; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **344** (1995).
- [113] Allen, P.G., Bucher, J.J., Shuh, D.K., Edelstein, M. and Reich, T.: Investigation of aquo and chloro complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X-ray absorption fine structure spectroscopy; *Inorg. Chem.*, **36**, 4676 (1997).
- [114] Allen, P.G., Shuh, D.K., Bucher, J.J., Edelstein, M., Reich, T., Denecke M.A. and Nitsche, H.: Chemical speciation studies of radionuclides by XAFS; *J. Phys. IV France*, **7 C2**, 789 (1999).
- [115] Behrens, P.: Röntgenographische und röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen sowie zusammenfassende Betrachtungen zur Struktur von Metallchlorid-Graphit- Einlagerungsverbindungen; Dissertation Universität, Hamburg, S. 68ff. (1988).
- [116] Lee, P.A. and Pendry, J.B.; *Phys. Rev.*, **B 11**, 2795-2811 (1975).
- [117] Pickering, I.J.: X-ray Absorption Spectroscopy Data Analysis Methods: Extracting useful information; Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford CA, USA, Workshop, July 8-12 (1993).
- [118] Matz, W., Schell, N., Bernhard, G., Claußner, J., Oehme, W., Prokert, F., Reich, T., Schlenk, R., Pröhl, D., Funke, H., Eichhorn, F., Betzl, M., Dienel, S., Brendler, V., Denecke, M.A., Krug, H., Neumann, W., Hüttig, G., Reichel, P. and Strauch, U.: ROBL-A CRG Beamline for Radiochemistry and Materials Research at the ESRF; *Journal of Synchrotron Radiation*, **6**, 1076-1085 (1999).

- [119] Reich, T., Bernhard, G., Geipel, G., Funke, H., Hennig, C., Roßberg, A., Matz, W., Schell, N. and Nitsche, H.: The Rossendorf Beam Line ROBL-A dedicated experimental station for XAFS measurements of Actinides; *Radiochimica Acta*, **88**, 633-637 (2000).
- [120] George, G.N. and Pickering, I.J.: EXAFSPAK: A Site of computer programs for analysis of X-ray absorption spectra; Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford, CA, USA, (1995).
- [121] Zabinsky, S.I., Rehr, J.J., Ankudinov, A., Albers, R.C. and Eller, M.J.: Multiple – scattering calculations of x-ray-absorption spectra; *Phys. Rev.*, **B52**, 5995 (1995).
- [122] Cook Jr., J.W. and Sayers, D.E.: Criteria for automatic X-ray absorption fine structure background removal; *J. Appl. Phys.*, **52**, 5024-5034 (1981).
- [123] Stern, E.A.: New approximation in the electronic theory of disordered alloys; *Phys. Rev.*, **B4**, 324-348 (1971).
- [124] Urbanec, Z. and Cejka, J.: Infrared spectra of Liebigite, Andersonite, Voglite and Schroeckingerite; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **44(1)**, 10-23 (1979).
- [125] Schrader, B.: *Infrared and Raman Spectroscopy*; Book, VCH Publishing, Inc. New York, NY (USA) (1995).
- [126] Nakamoto, K.: *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*; Book, A Wiley-Interscience publication, Wiley & Sons, NY (USA) (1996).
- [127] Geipel, G., Stumpf, T., Bernhard, G. und Fanghänel, Th.: *Mit Lasern auf Spurensuche*; FZR-Bericht (2001).
- [128] Beitz, J.V. and Hessler, J.P.: Oxidation state specific detection of transuranic ions in solution; *Nucl. Technol.* **51**, 169-177 (1980).
- [129] Wimmer, J.: *Laser-induzierte optische Spektroskopie zur Speziation von f-Elementen in natürlichen aquatischen Systemen*; Dissertation, TU-München (1992).
- [130] Yusov, A.B.: *Luminescence of Transplutonium elements in solution and its application*; *Radiokhimiya*, Vol. **35**, 3-25 (1993).
- [131] Eliet, V., Bidoglio, G., Omenetto, N., Parma, L. and Grenthe, I.: Characterization of hydroxide complexes of uranium(VI) by time-resolved fluorescence spectroscopy ; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91(15)**, 2275-2285 (1995).
- [132] Rutsch, M., Geipel, G., Brendler, V., Bernhard, G. and Nitsche, H.: Interaction of uranium(VI) with arsenate(V) in aqueous solution studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS); *Radiochimica. Acta*, **86**, 135-141 (1999).

- [133] Brendler, V., Geipel, G., Bernhard, G. and Nitsche, H.: Complexation in system $\text{UO}_2^{2+}/\text{PO}_4^{3-}/\text{OH}^-_{(\text{aq})}$: Potentiometric and spectroscopic investigations at very low ionic strengths; *Radiochimica. Acta*, **74**, 75-80 (1996).
- [134] Moll, H., Geipel, G., Brendler, V., Bernhard, G., Nitsche, H.: Interaction of uranium (VI) with silicic acid in aqueous solutions by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS); *J. Alloys and Compounds*, **765**, 271-273 (1998).
- [135] Haken, H. and Wolf, H.C.: *Molekülphysik und Quantenchemie*; Buch, Springer-Verlag Berlin (1994).
- [136] Demtröder, W.: *Laserspektroskopie Grundlagen und Techniken*; Buch, Springer-Verlag Berlin (1993).
- [137] Otto, M.: *Analytische Chemie*; Buch, VCH Weinheim, New York, ISBN 3-527-28691-8, S. 222 ff. (1995).
- [138] Perkampus, H.H.: *Lexikon Spektroskopie*; Buch, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993).
- [139] Schmidt, W.: *Optische Spektroskopie*; Buch, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994).
- [140] Seaborg, G.T.: Overview of the actinide and the lanthanide (the f) elements; *Radiochim. Acta*, **61**, 115-122 (1993).
- [141] Rabinowitch, E. and Belford, R.L.: *Spectroscopy and photochemistry of uranyl compounds*; Pergamon Press. Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt (1964).
- [142] Jørgensen, C.K.: 5f electrons in trans thorium chemistry; *Radiochim. Acta*, **32**, 1-5 (1983).
- [143] Origin 6.1G is an advanced scientific graphing and analysis software; OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza Northampton, MA 01060, USA (2000).
- [144] Schmidt, P.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*; Buch Expert-Verlag (1994).
- [145] Nitsche, H. and Edelstein N.M.: Solubilities and speciations of selected transuranium ions. A comparison of a non-complexing solution with a ground water from the Nevada tuff site; *Radiochim. Acta*, **39**, 23-33 (1985).
- [146] Nitsche, H.: Solubility studies of transuranium elements for nuclear waste disposal, principles and overview, chemistry and migration behaviour of actinides and fission products in the geosphere; Second International Conference, Monterey, California, Nov. 6-10, 1989; *Radiochimica Acta*, **52/53**, 3-8 (1991).
- [147] Hunger, H.J.: *Ausgewählte Untersuchungsverfahren in der Metallkunde*; Buch 2. Auflage, Verlag für Grundstoffindustrie (1983).

- [148] Rossotti F.J.C., Rossotti, H. and McGraw-Hill: The determination of stability constants; Book, Company-New York (1961).
- [149] Allard, B.: Radionuclide sorption on carbonate-clayish rock; Report NAGRA NTB 85-20, 1-10 (1985).
- [150] Arnold, T., Zorn, T., Bernhard, G., Nitsche, H.: Sorption of Uranium(VI) onto Phyllite; *Chemical Geology* **151**, 129-141 (1998).
- [151] Zorn, T.: Untersuchungen der Sorption von Uran(VI) an das Gestein Phyllit zur Bestimmung von Oberflächenkomplexbildungskonstanten; Dissertation, TU-Dresden (2000).
- [152] Krawczyk-Bärsch, E.: Untersuchung zur Sorption von Uranylionen an Huminsäurebioschichten auf Gesteinen und Haldenmaterial des Erzgebirges; Abschlussbericht zum DFG-Projekt (Förderkennzeichen (Ni 210/5-1) Forschungszentrum Rossendorf (2000).
- [153] Arnold, T., Zorn, T., Bernhard, G. and Nitsche, H.: Sorption behaviour of uranium(VI) on phyllite: experiments und modeling; *Journal of Contaminant Hydrology* **47**, 219-231 (2001).
- [154] Payne, T.E. and Waite, T.D.: Uranium(VI) adsorption of ferrihydrite in simple $\text{NaNO}_3/\text{HCO}_3$ systems, and in systems containing additional complexing ligands; U.S. Geological Survey, NUREG/CR-6708, 39-51 (2001).
- [155] Payne, T.E., Lumpkin, G.R. and Waite, T.D.: Uranium(VI) adsorption on kaolinite in simple $\text{NaNO}_3/\text{HCO}_3$ systems, and in systems containing additional complexing ligands; U.S. Geological Survey, NUREG/CR-6708, 67-79 (2001).
- [156] Krawczyk-Bärsch, E. and Magdalena, H.: Sorption von Uran(VI) an Granit vom Eibenstock; Praktikumsbericht, Forschungszentrum Rossendorf e.V., Institut für Radiochemie (1999).
- [157] Zorn, T.: Untersuchungen der Sorption von Uran(VI) an das Gestein Phyllit zur Bestimmung von Oberflächenkomplexbildungskonstanten; unveröffentlichter Bericht persönliche Mitteilung.
- [158] Programmpacket APX-63 (user manual), V. 2.00, Freiburger Präzisionsmechanik Inc., Freiberg, Germany (1991).
- [159] Diffracplus Evaluation Programm, V. 2.2, Siemens, Germany (1999).
- [160] Nicolai, R., Heise, K.H. and Reich, T.: A preparation method of solid samples for EXAFS measurements, FZR e.V. Institut für Radiochemie, FZR-Jahresbericht, FZR-123, 83 (1995).
- [161] Bearden, J.A. and Burr, A.F.: Reevaluation of X-Ray atomic energy levels; *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 125-142 (1967).

- [162] GRAMS/386TM, Galactic Industries Corporation, Salem, NH, U.S.A. (1991).
- [163] Excel 97: Microsoft Corporation, Redmond, WA. U.S.A. (1999).
- [164] Nitsche, H.: Effects of temperature on the solubility and speciation of selected actinides in near-neutral solution; *Inorg. Chim. Acta*, **127**, 121-128 (1987).

Danksagung

Die Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Mai 1998 bis Juni 2002 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. habil. rer. nat. G. Bernhard am Institut für Radiochemie des Forschungszentrum Rossendorf e.V. durchgeführt.

An dieser Stelle gilt mein Dank allen, die mich bei der Arbeit unterstützt haben, insbesondere:

- Herrn Prof. Dr. habil. rer. nat. G. Bernhard und Herrn Prof. Dr. H. Nitsche für die interessante Aufgabenstellung, die Möglichkeit der Realisierung dieser Arbeit am Institut für Radiochemie des Forschungszentrum Rossendorf e.V. und für die zahlreichen fruchtbringenden Diskussionen und das fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit;
- Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. M. Bubner und den Herrn: Dr. L. Baraniak, Dr. G. Geipel, Dr. V. Brendler, Dr. K.H. Heise und Dr. T. Arnold für den anregenden Informationsaustausch, die ständige Hilfsbereitschaft und die gewährte Unterstützung bei der Fortführung der Arbeiten;
- Sehr herzlich danken möchte ich den Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe, den Mitarbeitern Molekulare Mikrobiologie und den anderen Mitarbeitern des Instituts für Radiochemie, die durch ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung nicht unwesentlich zum Gelingen der Arbeit beitrugen;
- Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. T. Reich und den Mitarbeitern seiner Abteilung Synchrotronstrahlungsanwendungen für die Unterstützung während der EXAFS-Messung am ROBL in ESRF/Grenoble (Frankreich) und für die hilfreichen Diskussionen bei der Datenauswertung ganz herzlich danken;
- Für die Durchführung der zahlreichen ICP-MS-, AAS- und TOC-Messungen möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Dr. W. Wiesener, Frau U. Schäfer, Frau B. Heschel und Herrn D. Birnstein von der Abteilung Analytik, bedanken;
- Für die sehr gute Zusammenarbeit bei den XRD-Messungen und Anfertigung der REM-Aufnahmen danke ich Herrn Dr. W. Matz, Herrn Dr. F. Prokert, Frau A. Scholz und Frau E. Christalle vom Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung;
- Gedankt sei Herrn Dr. G. Schuster und Frau K. Henkel für die Durchführung und Unterstützung bei der Thermoanalyse;
- Die Ergebnisse der Infrarot(IR)-, und Ramanspektroskopie wurden in Zusammenarbeit mit Frau R. Nicolai im Institut für Radiochemie und Frau Dr. L. Sümmechen im Institut für Analytische Chemie an der TU-Dresden erhalten, deren ich an dieser Stelle ganz herzlich danke;

- Nicht zuletzt möchte ich mich ganz besonders herzlich bei meinen Eltern, Geschwistern und Freunden, die mir durch großzügige Hilfe und fördernde Unterstützung sehr geholfen haben, danken.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

S. Amayri

Dresden, den 10.06.2002

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Radiochemie des Forschungszentrums Rossendorf unter der Betreuung vom Herrn Prof. G. Bernhard angefertigt.

Es haben bisher keine weiteren Promotionsverfahren stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technische Universität Dresden vom 20. März 2000 an.

S. Amayri

Dresden, den 10.06.2002

**Synthese, Charakterisierung und Löslichkeit von Erdalkaliuranylcarbonaten,
 $M_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot xH_2O$; M: Mg, Ca, Sr, Ba**

- Vor dem Hintergrund der Sanierung der vom Uranbergbau kontaminierten Gebiete, gerade im Osten Deutschlands, sind umfassende Kenntnisse zum Ausbreitungsverhalten des Urans notwendig. Dieses Wissen ist unerlässlich für die Abschätzung der radiologischen Konsequenzen für Mensch und Umwelt bei der Auswahl und Durchführung der Sanierungsarbeiten. Die Bildung von Uransekundärmineralen kann zwar zur Immobilisierung des Urans beitragen, aber gleichzeitig können die Sekundärminerale eine Quelle der Freisetzung von Uran sein. Magnesium- und Calciumuranylcarbonate treten als Sekundärminerale (Bayleyit und Liebigit) in urankontaminierten Gebieten auf.

Ziel der Arbeit war es, die Bildungsbedingungen von Erdalkaliuranylcarbonaten vor dem Hintergrund ihres natürlichen Auftretens aufzuklären und die Frage zu beantworten, ob außer den genannten weitere Erdalkaliuranylcarbonate in der Natur auftreten können und deshalb selbst als Quellterm berücksichtigt werden müssen.

Um dies aufzuklären, war die Synthese der Erdalkaliuranylcarbonate mit hoher Phasenreinheit, die Charakterisierung ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Bestimmung der Löslichkeit erforderlich. Die Sorption des Urans an Phyllit und Granit wurde im ternären System $M^{2+}-UO_2^{2+}-CO_3^{2-}$ (H_2O) vergleichend mit der Sorption aus wässrigen Lösungen, die den Komplex $Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)$ enthalten, untersucht.

- Zur Darstellung der Erdalkaliuranylcarbonate wurden zwei Varianten entwickelt:
Die Direktmethode: stöchiometrische Umsetzung von Uranylнитrat mit Erdalkalimetallnitrat oder -chlorid und Natriumhydrogencarbonat oder -carbonat;
Die Kationenaustauschmethode: Doppelumsetzung der Ammonium-, Natrium- oder Magnesiumuranylcarbonate mit den entsprechenden Erdalkalinitraten oder -chloriden.
Zur Erlangung einer höchstmöglichen Phasenreinheit der Erdalkaliuranylcarbonate müssen die Konzentration der Ausgangsstoffe, die Einhaltung des pH-Werts ($pH = 8,0$), die Reihenfolge der Zugabe der Ausgangsstoffe und die Temperatur beachtet werden.
- Zur Beurteilung der Phasenreinheit und zur Bestimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften wurden die synthetisierten Erdalkaliuranylcarbonate mit verschiedenen Analysemethoden charakterisiert:
Zur Bestimmung der Stöchiometrie der hergestellten Präparate wurden die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) (Uran), die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) (Erdalkalimetalle) und die Thermoanalyse (TG/DTA) (Wasser- und Carbonatgehalt) eingesetzt. Daraus ergab sich die Formel: $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$ für Magnesiumuranylcarbonat, $Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$ für Calciumuranylcarbonat, $Sr_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 8H_2O$ für Strontiumuranylcarbonat und $Ba_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ für Bariumuranylcarbonat.
- Die mit der Röntgenbeugungsanalyse (XRD) bestimmten Gitterkonstanten des orthorhombischen Kristallgitters des synthetisierten Calciumuranylcarbonats und des monoklinischen Kristallgitters des synthetisierten Magnesium- und Strontiumuranylcarbonats sind:
 $Mg_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 18H_2O$: Raumgruppe: $P2_1/a$, a (nm): $2,659 \pm 0,010$, b (nm): $1,526 \pm 0,005$, c (nm): $0,650 \pm 0,003$, β° : $92,90$; $Ca_2[UO_2(CO_3)_3] \cdot 10H_2O$: Raumgruppe: $Bba2 - C_{2v}^{17}$, a (nm): $1,669 \pm 0,025$, b (nm): $1,755 \pm 0,045$, c (nm): $1,371 \pm 0,034$, β° : 0 ;

$\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: Raumgruppe: $P2_1/c$, a (nm): $1,132 \pm 0,016$, b (nm): $1,140 \pm 0,014$, c (nm): $2,561 \pm 0,042$, β° : $93,40$.

Die detektierten Reflexlagen und Intensitäten ermöglichen eine eindeutige Zuordnung der Daten der Syntheseprodukte zu den in den PDF-Dateien gespeicherten Daten.

In der internationalen Diffraktionsdatenbank (JCPDS) sind keine Daten für $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthalten, somit ist es erstmalig gelungen, ein XRD-Diagramm dieser teilweise kristallinen Substanz aufzunehmen.

- Mit Hilfe der kantenfernen Feinstruktur des Röntgenabsorptionsspektrums (EXAFS) konnte erstmals die mit der XRD berechnete atomare Umgebung des U(VI) im Kristallgitter der Erdalkaliuranylcarbonate experimentell bestätigt werden.
Die mittels EXAFS erhaltenen Strukturparameter des Bariumuranylcarbonats deuten darauf hin, dass es eine ähnliche Nahstrukturordnung wie die anderen Homologen besitzt.
($N_{\text{ax}} = 2$, $R_{\text{U-Oax}} = 1,81 \text{ \AA}$; $N_{\text{aq}} = 6$, $R_{\text{U-Oaq}} = 2,44 \text{ \AA}$; $N_{\text{C}} = 3$, $R_{\text{U-C}} = 2,89 \text{ \AA}$; $N_{\text{Odis}} = 3$, $R_{\text{U-Odis}} = 4,19 \text{ \AA}$; $N_{\text{Ba}} = 2$, $R_{\text{U-Ba}} = 3,90 \text{ \AA}$).
 - Mittels der zeitaufgelösten laser-induzierten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) wurden erstmalig die Emissionsbanden und die Lebensdauer der Erdalkaliuranylcarbonate bestimmt. Die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern liegen im μs Bereich und können mit den Emissionsbanden als „Fingerprint“ zur Identifizierung dieser Verbindungen dienen:
($\tau(\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}) = 17,9 \pm 0,5 \mu\text{s}$; $\tau(\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 145,0 \pm 5,0 \mu\text{s}$;
 $\tau(\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}) = 77,3 \pm 1,1 \mu\text{s}$ und $\tau(\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 16,3 \pm 0,4 \mu\text{s}$).
 - Die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit der Erdalkaliuranylcarbonate wurde unter den Bedingungen des Untersättigungsprinzips in $0,1 \text{ mol/l NaClO}_4$ an Luft bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Alle Systeme erreichten nach maximal 50 Tagen den Gleichgewichtszustand „steady state“. Aus den gemessenen Konzentrationen des Uran(VI) und des Erdalkalimetalls ergibt sich ein Molverhältnis U(VI) zu Erdalkalimetall 1:2, was der theoretischen Formel entspricht. Die Löslichkeit der Erdalkaliuranylcarbonate verringert sich in der Reihe vom Magnesiumuranylcarbonat zum Bariumuranylcarbonat wie folgt:
 $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (188,92 g/l), $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (9,87 g/l),
 $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5,11 g/l), $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,11 g/l).
 - Die Charakterisierung der wässrigen Phasen bei pH 8,0 im „steady state“ mittels EXAFS zeigt, dass die $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Gruppe in allen Lösungen sicher nachweisbar ist. Im Falle des Calciumuranylcarbonatsystems wurde das $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Spezies mit großer Wahrscheinlichkeit detektiert. Dies wurde in der TRLFS-Messung bestätigt ($\tau(\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]_{\text{(aq)}}) = 43 \pm 12 \text{ ns}$; Emissionsbanden: 464,6 nm, 483,6 nm, 504,0 nm, 525,8 nm und 550,6 nm) und durch die Speziationsberechnung mit dem Programm EQ3/6 gezeigt.
 - Die Analyse der Festphasen während und nach dem „steady state“ mittels XRD ergab, dass während der Löslichkeitsexperimente keine Ausfällung kristalliner sekundärer Phasen erfolgte und dass die Festphasen über den gesamten pH-Bereich 7,0 - 9,0 die löslichkeitsbestimmende Phase darstellen. Daraus folgt, dass sowohl in der Lösung als auch im Bodenkörper bei den untersuchten pH-Werten dasselbe Uranylcarbonatospezies vorhanden ist.
-

- Die Komplexbildung des Mg, Sr und Ba mit $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ wurde erstmals unter Ausnutzung der Fluoreszenzeigenschaften des Urans(VI) mittels (TRLFS) beim pH 8,0 untersucht und die Komplexbildungskonstanten der dazugehörigen Spezies bestimmt.
Die Auswertung ergab, dass eine Spezies der Form $\text{MUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ im Gesamtsystem bei pH 8,0 dominiert. Die berechneten Komplexbildungskonstanten betragen $\log \beta_{113}^0 = 23,48 \pm 0,07$ für $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, $\beta_{113}^0 = 25,89 \pm 0,22$ für $\text{SrUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ und $\beta_{113}^0 = 26,00 \pm 0,26$ für $\text{BaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$. Die in dieser Arbeit bestimmten Komplexbildungskonstanten sind in der gleichen Größenordnung wie die bereits bekannte Konstante des $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ($\log \beta_{113}^0 = 25,40 \pm 0,25$). Das 2:1:3-Komplexspezies ($\text{M}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$) bildet sich bei der Erhöhung der Konzentration des Erdalkalimetalls (Mg, Sr, Ba) $\geq 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l in einem kleinen Bereich. Dieser Existenzbereich ist sehr schmal, so dass die entstehenden 2:1:3-Komplexspezies sofort abgeschieden werden.

 - Die Auflösung der Erdalkaliuranylcarbonate $\text{M}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ lässt sich unter den gegebenen Bedingungen im pH-Bereich 7,0 - 9,0 durch folgende Reaktion beschreiben:
$$\text{M}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{M}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 3\text{HCO}_3^- + x\text{H}_2\text{O}$$

Die berechneten Löslichkeitsprodukte der Erdalkaliuranylcarbonate ergaben die folgenden Werte: $\text{Mg}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: $\log K_L^0 = 4,83 \pm 0,14$; $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: $\log K_L^0 = -1,50 \pm 0,06$; $\text{Sr}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $\log K_L^0 = 0,43 \pm 0,10$ und $\text{Ba}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\log K_L^0 = -4,84 \pm 0,67$.

 - Es wurde der Einfluss von Ca^{2+} und CO_3^{2-} auf die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit untersucht. Dabei galt es aufzuklären, ob die Bildung des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ im schwach alkalischen pH-Bereich die U(VI)-Sorption beeinflusst.
Die U(VI)-Sorption am Phyllit bei pH 7,6 wird durch die Anwesenheit von Calcium in Konzentrationen oberhalb $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l stark beeinflusst. Die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit aus einer $1 \cdot 10^{-6}$ molaren U(VI)-Lösung mit 10^3 fachem Überschuss an Calcium und Carbonat zeigt eine deutliche Ausprägung eines Minimums bei pH 9,0. Im Falle des Phyllits sinkt die Sorption auf ca. 40 % bei pH 9,0 - 9,5. Im Falle des Granits wird ein breites Sorptionsminimum im pH-Bereich 8,0 - 10,0 mit etwa 35 % Sorption gefunden. Die Speziationsberechnung zeigt eindeutig das Auftreten des $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ im pH-Bereich 7,5 - 10,5. Dies ist derselbe pH-Bereich, in dem das deutlich verstärkte Minimum der U(VI)-Sorption aus der stark calciumhaltigen Lösung liegt. Das $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ verringert die U(VI)-Sorption an Phyllit und Granit.

 - In uranhaltigen calcitreichen Wässern dominiert das $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ die Speziation des Urans im pH-Bereich 7,5 - 10,5. Bei entsprechenden Konzentrationsverhältnissen und Überschreiten des Löslichkeitsproduktes ($\log K_L = -1,50 \pm 0,06$) kommt es zur Bildung des Sekundärminerals Liebigit aus diesen Wässern. Die Bildung von Bayleyit erfolgt in ähnlicher Weise aus stark dolomithaltigen Wässern. Unter natürlichen Bedingungen ist die Bildung des Strontium- und Bariumuranylcarbonats nicht wahrscheinlich, da die Bildungsbedingungen (z.B. Konzentrationen an Strontium und Barium) nicht erreicht werden.
-