

# Sorption und direkte Speziation von Neptunium an $\gamma$ -Aluminiumoxid

Sonja Dierking, Víctor Vicente Vilas, Samer Amayri, Tobias Reich

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz

Neptunium wird aufgrund seiner langen Halbwertszeit ( $^{237}\text{Np}$ : 2,14 Mio. Jahre) einen wesentlichen Beitrag zum radioaktiven Inventar nuklearer Endlager leisten. Als technische Barriere werden u.a. Tonminerale wie Kaolinit oder Montmorillonit diskutiert. Da Aluminol- und Silanolstrukturen deren Hauptbindungsplätze darstellen [1], können Silicium- und Aluminiumoxide als Referenzsubstrate herangezogen werden. Mit Batchexperimenten bei umweltrelevanten Spurenkonzentrationen von Np(V) (pM) wurden Kenntnisse über die pH-Abhängigkeit der Sorption an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AlfaAesar, BET: 68,4 m<sup>2</sup>/g) gewonnen (Abb. 1). Im hohen pH-Bereich sinkt die Sorption unter atmosphärischem CO<sub>2</sub>-Partialdruck, was die Bildung löslicher Neptunyl-Carbonato-Komplexe vermuten lässt, wie sie auch für andere Aktinide wie z.B. U(VI) und für Np(V) an Kaolinit nachgewiesen wurden [2, 3, 4].

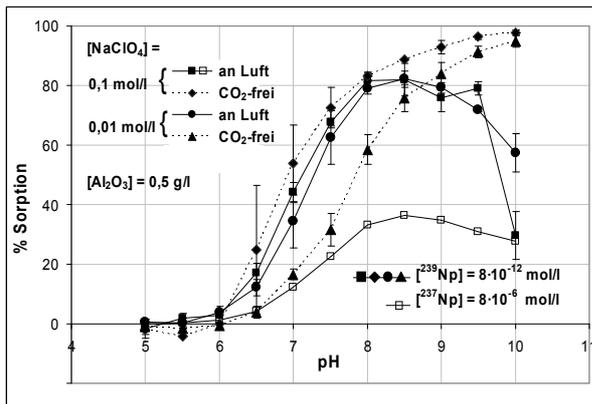


Abb. 1: Relative Sorption von piko- und mikromolarem Np(V) an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei unterschiedlicher Ionenstärke in An- und Abwesenheit von CO<sub>2</sub>.

Zur Auswahl geeigneter Proben für die EXAFS-Messungen wurde ein Batchexperiment mit höherem Neptuniumangebot ( $\mu\text{M}$ ) durchgeführt. Dieses ergab prozentual niedrigere Sorptionswerte (Abb. 1) aufgrund der limitierten Anzahl von Bindungsplätzen. Die Lage von Sorptionskante und -maximum ist jedoch mit den vorhergehenden Ergebnissen identisch.

Da die EXAFS-Analysen eine größere Menge an Feststoff mit sorbiertem Neptunium erfordern, wurden Proben mit 8·10<sup>-6</sup> mol/l Np und einem höheren  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (4 g/l) bei pH 8,5 sowohl unter atmosphärischem CO<sub>2</sub>-Partialdruck als auch unter Argonatmosphäre als feuchte Paste präpariert und an der ANKA/INE-Beamline gemessen. Erste Ergebnisse (Abb. 2 und 3) bestätigten die Existenz eines Neptunyls mit je zwei axialen und vier bis fünf (4,8 bzw. 4,5) äquatorialen Sauerstoffatomen, deren Bindungsabstände für beide Proben ähnlich waren (Luft/Ar): Np-O<sub>ax</sub> 1,81/1,83 und Np-O<sub>eq</sub> 2,42/2,45 Å. Somit schei-

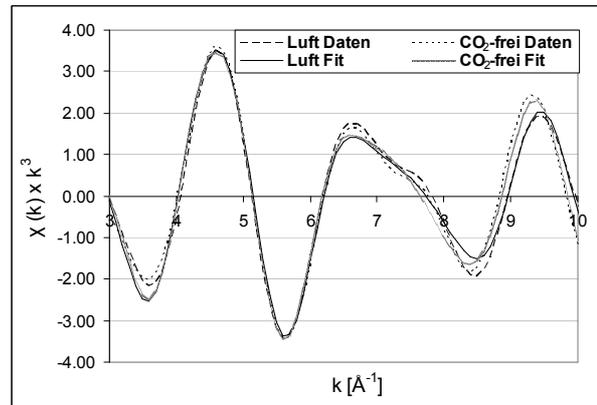


Abb. 2: EXAFS der Np L<sub>III</sub>-Kante von acht bzw. neun gemittelten Scans der Np(V)-Sorptionsproben, k<sup>3</sup>-gewichtet. Fourier-Filterung  $\Delta R = 0,9 - 3,0 \text{ \AA}$ .

nen Carbonatkomplexe die sorbierte Spezies nicht zu beeinflussen; ternäre Carbonat-Oberflächenkomplexe konnten nicht identifiziert werden. Sowohl der Verlauf der Sorptionskurven an Luft, d.h. die Unabhängigkeit der Sorption von der Ionenstärke bei 0,01 und 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, als auch die EXAFS-Messdaten weisen auf die Bildung innersphärischer NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Komplexe hin.

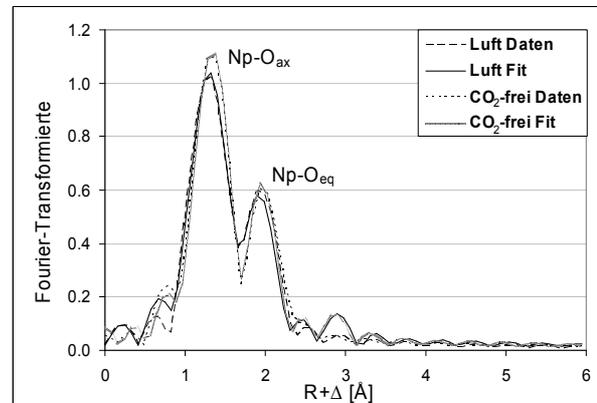


Abb. 3: Fourier-Transformierte der in Abb. 1 gezeigten EXAFS-Funktionen.

## Literatur

- [1] W. Stumm 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface.
- [2] G. Bernhard et al. Radiochim. Acta 89: 511, 2001.
- [3] S. Amayri et al. Jahresbericht 2004, Institut für Kernchemie: C1, 2005.
- [4] A. Jermolajev et al. Jahresbericht 2005, Institut für Kernchemie: C5, 2006.

Diese Arbeit wird finanziert durch das interdisziplinäre Graduiertenkolleg 826 „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen“ der DFG.