

Sorption und direkte Speziation von Neptunium an γ -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}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 m²/g) gewonnen (Abb. 1). Im hohen pH-Bereich sinkt die Sorption unter atmosphärischem CO₂-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].

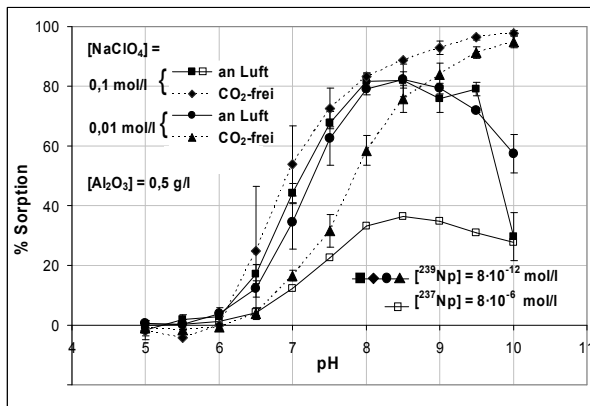


Abb. 1: Relative Sorption von piko- und mikromolarem Np(V) an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei unterschiedlicher Ionenstärke in An- und Abwesenheit von CO₂.

Zur Auswahl geeigneter Proben für die EXAFS-Messungen wurde ein Batchexperiment mit höherem Neptuniumangebot (μM) 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 $8 \cdot 10^{-6}$ mol/l Np und einem höheren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (4 g/l) bei pH 8,5 sowohl unter atmosphärischem CO₂-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_{ax} 1,81/1,83 und Np-O_{eq} 2,42/2,45 Å. Somit schei-

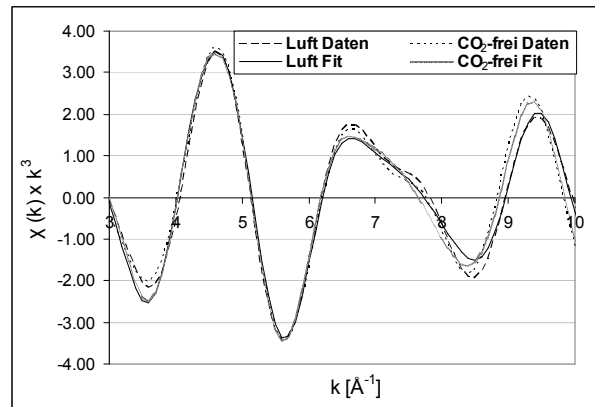


Abb. 2: EXAFS der Np L_{III}-Kante von acht bzw. neun gemittelten Scans der Np(V)-Sorptionsproben, k³-gewichtet. Fourier-Filterung $\Delta R = 0,9 - 3,0$ Å.

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 NaClO₄, als auch die EXAFS-Messdaten weisen auf die Bildung innersphärischer NpO₂⁺-Komplexe hin.

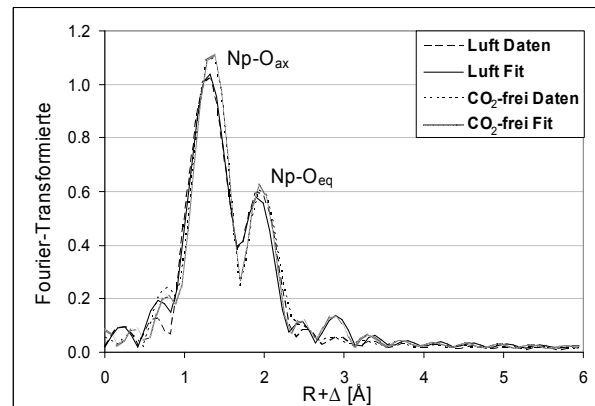


Abb. 3: Fourier-Transformierte der in Abb. 1 gezeigten EXAFS-Funktionen.

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.