

# **Speziation von Neptunium bei der Migration in Tongestein**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

dem Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Daniel Fröhlich**

geboren in Frankenthal (Pfalz)

Mainz, 2011

Datum der mündlichen Prüfung: 15.12.2011







## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines Stipendiums des interdisziplinären Graduiertenkollegs 826 „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklung und Anwendungen“, gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und das Land Rheinland-Pfalz, angefertigt. Dabei sollten neue Erkenntnisse über die Wechselwirkung zwischen Neptunium und natürlichem Tongestein mit Hinblick auf die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in einem geologischen Tiefenlager gewonnen werden. Auf Grund seiner langen Halbwertszeit von mehr als zwei Millionen Jahren wird  $^{237}\text{Np}$  einen signifikanten Anteil an der Radiotoxizität dieser Abfälle nach Lagerzeiten von mehr als 1000 Jahren haben. Np tritt in Lösung unter umweltrelevanten Bedingungen in den Oxidationsstufen +IV und +V auf. Auf Grund der guten Löslichkeit und daher höheren Mobilität ist Np(V) als die gefährlichere Spezies einzustufen. In den Migrationsstudien wurde Opalinuston (OPA) aus Mont Terri, Schweiz, als natürliches Referenzmaterial verwendet. Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf der Speziation von Np an der Mineraloberfläche mittels synchrotronbasierter Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS/XANES).

Die Wechselwirkung zwischen Np(V) und OPA wurde zunächst in Batch- und Diffusionsexperimenten in Abhängigkeit verschiedener experimenteller Parameter (u.a. pH, Temperatur, Hintergrundelektrolyt, Einfluss von Huminsäure, Konkurrenz mit U(VI), aerobe/anaerobe Bedingungen) untersucht. Die Untersuchung der Np-Speziation erfolgt zum einen an Pulverproben aus Batch-Experimenten unter aeroben und anaeroben Bedingungen, welche mittels EXAFS-Spektroskopie untersucht wurden. Zum anderen wurden orts aufgelöste  $\mu$ -XANES-Messungen an Np-Anreicherungen auf OPA-Dünnschliffen und in Diffusionsproben durchgeführt. Durch Kombination der Spektroskopie mit  $\mu$ -Röntgenfluoreszenzmapping (XRF) und  $\mu$ -Röntgenbeugung (XRD) konnten zudem Erkenntnisse über die Elementverteilung von Np und anderen im Opalinuston enthaltenen Elementen sowie über kristalline Mineralphasen im Umfeld von Bereichen erhöhter Np-Konzentration erhalten werden.

Sowohl Sorptionsexperimente als auch die spektroskopischen Untersuchungen zeigten eine teilweise Reduktion von Np(V) zu Np(IV) bei der Wechselwirkung mit OPA. Dabei konnte Pyrit als eine der redoxaktiven Phasen identifiziert werden. In diesem Zusammenhang ist die Bildung schwerlöslicher Np(IV)-Spezies mit Hinblick auf die Endlagerung positiv zu bewerten.



## Abstract

The present work was performed within a fellowship of the interdisciplinary research training group 826 “trace analysis of elemental species: method development and application” funded by the German Research Foundation (DFG) and the federal state Rheinland-Pfalz. Aim of this work was to gain new knowledge of the interaction between neptunium and natural clay rock with respect to the disposal of high-level nuclear waste in deep geological formations. The isotope  $^{237}\text{Np}$  with its long half-life of more than two million years will be one of main contributors to the radiotoxicity of the radioactive waste material after storage times of more than 1000 years. In aqueous solution under environmental relevant conditions Np can exist in the oxidation states +IV and +V. Due to its high solubility and higher mobility Np(V) is the much more hazardous species compared to Np(IV). Opalinus Clay (OPA) from Mont Terri, Switzerland, was used as a natural reference material in the migration studies. The focus of this work was on speciation of Np on the mineral surface by synchrotron based X-ray absorption spectroscopy (EXAFS/XANES).

The interaction between Np(V) and OPA was studied in batch sorption and diffusion experiments in dependence of various experimental parameters (e.g. pH, temperature, background electrolyte, effect of humic acid, concurrence with U(VI), aerobic/anaerobic conditions). The investigation of Np speciation was performed on two types of samples. Powder samples from batch experiments were prepared under aerobic and anaerobic conditions and measured by EXAFS spectroscopy. Diffusion samples and OPA thin sections contacted with Np(V) were analyzed by locally resolved  $\mu$ -XANES measurements on enrichments of Np. A combination with  $\mu$ -XRF (X-ray fluorescence) mapping and  $\mu$ -XRD (X-ray diffraction) measurements provided further information about the spatial distribution of Np and other elements contained in OPA as well as crystalline mineral phases located near regions of high Np concentration.

Sorption experiments and spectroscopic investigations showed that Np(V) is partly reduced to Np(IV) during interaction with OPA. Pyrite could be identified as one of the redox-active mineral phases in OPA. In this context, the formation of sparingly soluble Np(IV) species is very positive with respect to the final disposal of high-level nuclear waste.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Chemische Eigenschaften des Neptuniums.....</b>	<b>7</b>
2.1	Speziation von Neptunium in wässriger Lösung .....	7
2.2	Wechselwirkung von Neptunium mit Mineraloberflächen.....	10
2.2.1	Allgemeines.....	11
2.2.2	Wechselwirkung von Neptunium mit Tonmineralien .....	12
2.2.3	Wechselwirkung von Neptunium mit anderen Mineralien .....	17
<b>3</b>	<b>Materialien und analytische Methoden.....</b>	<b>20</b>
3.1	<b>Materialien .....</b>	<b>20</b>
3.1.1	Opalinuston .....	20
3.1.2	Radionuklidstammlösungen.....	22
3.1.3	Opalinuston-Porenwasser .....	23
3.1.4	Huminsäure .....	24
3.1.5	Sonstige Chemikalien.....	24
3.2	<b>Analytische Methoden.....</b>	<b>24</b>
3.2.1	$\gamma$ -Spektroskopie .....	24
3.2.2	Flüssigszintillationszählung.....	25
3.2.3	Neutronenaktivierungsanalyse .....	25
3.2.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	25
3.2.5	Röntgenfluoreszenz-Mapping und Röntgenbeugung .....	29
3.2.6	Messungen an der Elektronenmikrosonde .....	30
3.3	<b>Experimentelle Durchführung und Probenpräparation.....</b>	<b>30</b>
3.3.1	Sorptionsexperimente.....	30
3.3.2	Diffusionsexperimente .....	32
3.3.3	EXAFS-Untersuchungen – Probenpräparation, Messung und Datenauswertung .....	37
3.3.4	$\mu$ -XAFS/XRF/XRD-Untersuchungen .....	38
3.3.5	Messungen an der Elektronenmikrosonde.....	40
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>40</b>
4.1	<b>Sorptionsexperimente .....</b>	<b>40</b>
4.1.1	Einfluss der Temperatur .....	40
4.1.2	Einfluss des Hintergrundelektrolyten .....	44
4.1.3	Konkurrenz mit U(VI) in Abhängigkeit von pH, Temperatur und S/L-Verhältnis .....	48
4.1.4	Reduktionskinetik unter anaeroben Bedingungen.....	54
4.2	<b>Diffusionsexperimente.....</b>	<b>57</b>
4.3	<b>Spektroskopische Untersuchungen.....</b>	<b>68</b>
4.3.1	$\mu$ -XANES-Spektroskopie, $\mu$ -XRF-Mapping und $\mu$ -Röntgenbeugung .....	68
4.3.2	EXAFS-Spektroskopie .....	96

<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>115</b>
<b>6</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>128</b>
<b>8</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>134</b>





## 1 Einleitung und Zielstellung

Die friedliche Nutzung der Kernenergie hat zu einer Anhäufung beträchtlicher Mengen radioaktiver Abfälle geführt, welche in Deutschland in zwei Kategorien eingeteilt werden, nämlich wärmeentwickelnde Abfälle und solche mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung. Während letztere den größeren Volumenanteil ausmachen (ca. 300.000 gegenüber ca. 22.000 m<sup>3</sup>), enthalten die wärmeentwickelnden Abfälle 99,9% der Gesamtaktivität. Diese hochradioaktiven Abfälle beinhalten vor allem abgebrannte Uran-Brennelemente und MOX-Brennstoff, sowie Glaskokillen aus der Wiederaufbereitung solcher Brennelemente [1]. Diese Abfälle stellen ein Gemisch radioaktiver Elemente dar, welche sich durch ihre Halbwertszeit, spezifische Aktivität und ihre chemischen Eigenschaften stark unterscheiden. Tabelle 1 zeigt eine Auswahl enthaltener langlebiger Actiniden und Spaltprodukte.

Tabelle 1: Auswahl langlebiger Actiniden und Spaltprodukte, adaptiert nach [2]

Nuklid	Halbwertszeit / Jahre
<sup>93</sup> Zr	$1,53 \times 10^6$
<sup>99</sup> Tc	$2,13 \times 10^5$
<sup>129</sup> I	$1,57 \times 10^7$
<sup>135</sup> Cs	$2,30 \times 10^6$
<sup>237</sup> Np	$2,14 \times 10^6$
<sup>238</sup> Pu	$8,78 \times 10^1$
<sup>239</sup> Pu	$2,41 \times 10^4$
<sup>240</sup> Pu	$6,57 \times 10^3$
<sup>241</sup> Pu	$1,44 \times 10^1$
<sup>242</sup> Pu	$3,74 \times 10^5$
<sup>241</sup> Am	$4,33 \times 10^2$
<sup>243</sup> Am	$7,37 \times 10^3$
<sup>244</sup> Cm	$1,81 \times 10^1$
<sup>245</sup> Cm	$8,51 \times 10^3$

Neben langlebigen Spaltprodukten wie z.B.  $^{99}\text{Tc}$  oder  $^{129}\text{I}$  müssen demnach vor allem die Transuranelemente Neptunium, Plutonium, Americium und Curium berücksichtigt werden. Die folgende Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität der in einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs enthaltenen Elemente. Während die Radiotoxizität der Spaltprodukte bereits nach einer Lagerzeit von 1000 Jahren um mehr als fünf Größenordnungen abgenommen hat, bleibt die Radiotoxizität der Transurane auch nach längeren Lagerzeiten weiterhin hoch. Wenn wir über Lagerzeiträume von 10000 bis einer Million Jahren in Zusammenhang mit der Endlagerung dieser Materialien in einer tiefen geologischen Formation sprechen, ist klar, dass ein solches Endlager hohen Anforderungen genügen muss, um eine sichere Verwahrung über diesen Zeitraum zu gewährleisten.

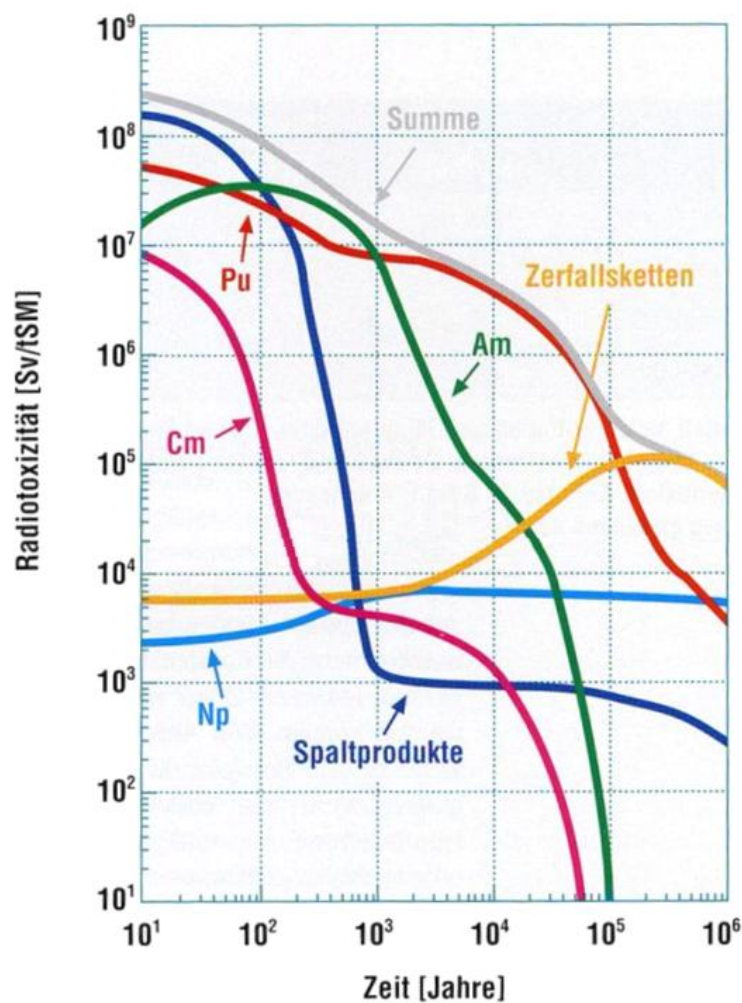


Abbildung 1: Zeitlicher Verlauf der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs eines Druckwasserreaktors (Anreicherung: 4%  $^{235}\text{U}$ ; Abbrand: 40 GWd/t; Radiotoxizität bezogen auf Ingestion), adaptiert nach [2]

Während in Deutschland für die Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung bereits eine Endlagerstätte gefunden ist (Schachanlage Konrad), ist bis zum heutigen Tag noch keine endgültige Lösung zur Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle gefunden. Die Lagerung dieser Abfälle soll in einer tiefen geologischen Gesteinsformation erfolgen, wobei zur Isolation der Abfälle von der Biosphäre das deutsche Endlagerkonzept ein Multibarrierensystem, bestehend aus technischer und geologischer Barriere, vorsieht. Darin besteht die technische Barriere aus den Abfallbehältnissen und Schachtverschlüssen (auch geotechnische Barriere; im Falle von Ton: Bentonit). Die geologische Barriere bildet die Wirtsgesteinsformation [1]. In Abbildung 2 ist der Aufbau eines verschlossenen Endlagerbergwerkes skizzenhaft dargestellt. Da der Rückhalt der radioaktiven Stoffe, wie bereits erwähnt, über einen Zeitraum von vielen tausend Jahren gewährleistet werden muss, stellt dies eine hohe Anforderung an die chemischen und physikalischen Eigenschaften der geologischen Formation. In Deutschland stehen zu diesem Zweck Steinsalz- und Tonsteinformationen im Fokus. Je nach Art des Wirtsgesteins zeichnen sich diese durch bestimmte Vor- und Nachteile aus. So verfügt Steinsalz zwar über eine hohe Temperaturbelastbarkeit und –leitfähigkeit, löst sich allerdings leicht und hat ein schlechtes Sorptionsverhalten. Tongestein zeichnet sich vor allem durch seine hohe Sorptionsfähigkeit aus, während die Temperaturbeständigkeit und –leitfähigkeit geringer ist. Diese Temperatureigenschaften haben zur Folge, dass die Temperatur in einem auf Tongestein basierenden Endlager für wärmeentwickelnde Abfälle 100 °C nicht überschreiten darf. Daher müssen diese Abfälle länger zwischengelagert und die Behälter in größerem Abstand eingelagert werden, was in höherem Platzbedarf resultiert. Hinzu kommt beim Tongestein, verglichen mit Salz, eine geringere Hohlraumstabilität, welche umfassende Ausbaumaßnahmen und damit höhere Kosten bedingt [3]. Nicht nur in Deutschland, sondern auch in anderen europäischen Ländern wird Tongestein in diesem Zusammenhang untersucht, so der Opalinuston in der Schweiz [4], der Callovian-Oxfordian in Frankreich [5] und der Boom Clay in Belgien [6].

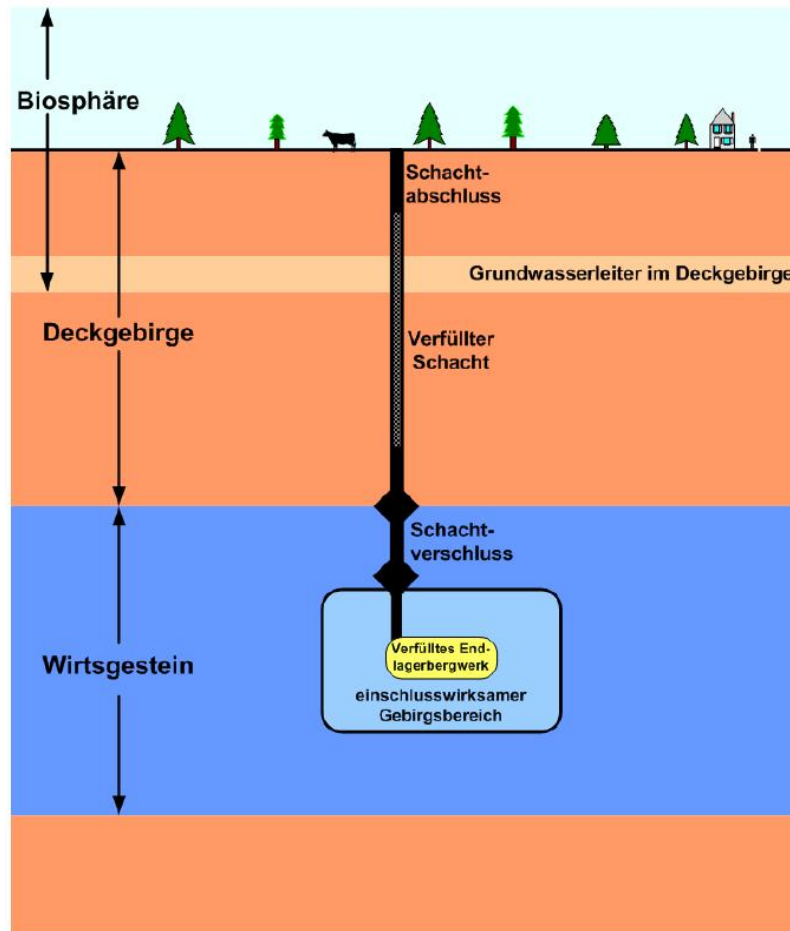


Abbildung 2: Skizze eines verfüllten und verschlossenen Endlagerbergwerks [1]

Auch in Deutschland sind Tongesteinsformationen vorhanden. Die in Abbildung 3 gezeigte Karte gibt einen Überblick, sowohl über die untersuchungswürdigen Salzstöcke als auch Tonsteinformationen, welche vor allem im norddeutschen und süddeutschen Raum liegen. Bevor jedoch die Planung und Inbetriebnahme eines derartigen Endlagers erfolgen kann, müssen viele verschiedene Fragen geklärt und die damit zusammenhängenden Untersuchungen durchgeführt werden. Das physikalische und chemische Verhalten der einzulagernden Radionuklide und die Art ihrer Wechselwirkung mit dem umgebenden Wirtsgestein und Grundwasser muss mit Hinblick auf einen möglichen Austritt der Abfälle im Laufe der Lagerzeit genauestens untersucht werden. Dabei spielen die verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen wie Kationenaustausch, Sorption und Diffusion sowie die Speziation der verschiedenen Radionuklide während dieser Prozesse eine entscheidende Rolle.



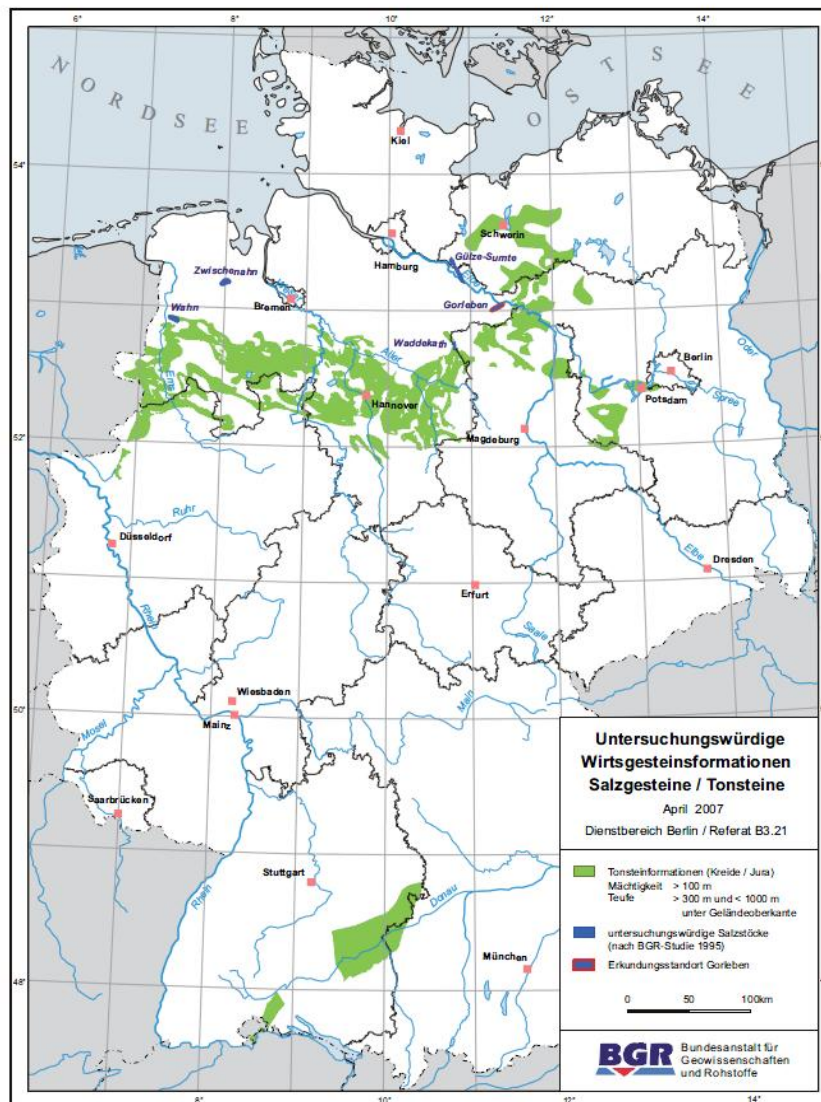


Abbildung 3: Übersicht über die erkundungswürdigen Tonsteinformationen und Salzstöcke in Deutschland [3]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Speziation von Neptunium bei der Migration in Tongestein untersucht. Dabei wurde Opalinuston (OPA) als natürliches Referenzmaterial untersucht. Dieser kommt sowohl im Züricher Weinland als auch in Süddeutschland (Abbildung 3) vor. Das Migrationsverhalten von Np(V) wurde in Sorptions- und Diffusionsexperimenten untersucht, wobei verschiedene experimentelle Parameter variiert wurden. Diese makroskopischen Studien wurden durch synchrotronbasierte röntgenspektroskopische Untersuchungen ergänzt. Die auf diese Weise erhaltenen Daten sollen zur Erweiterung der thermodynamischen Daten beitragen, die nötig sind, um die Eignung von Tongestein als Wirtsgesteinsformation für ein Endlager auch hinsichtlich der

chemischen Eigenschaften bewerten zu können. Unter anderem wurden dabei die Abhängigkeit von pH, Temperatur und Hintergrundelektrolyt untersucht. Da die zu lagernden hochradioaktiven Abfälle stark wärmeentwickelnd sind, wird sich das unmittelbare Umfeld der Lagerstätte ebenfalls stark aufheizen. Wie bereits erwähnt, sieht das deutsche Endlagerkonzept dabei im Falle von Tongestein vor, dass die Temperatur an der Behälterwand maximal 100 °C betragen wird [1]. Da aus der Literatur bekannt ist, dass die Sorption von Schwermetallen an Ton stark von der Temperatur beeinflusst wird [7, 8], wurde das Migrationsverhalten im System Np(V)/OPA bis zu einer Temperatur von 80 °C in einem pH-Bereich zwischen 6 und 10 untersucht.

Ein weiterer Faktor ist der Hintergrundelektrolyt. Viele Sorptionsstudien verwenden  $\text{NaClO}_4$  oder  $\text{NaNO}_3$  auf Grund ihrer geringen Komplexbildungseigenschaften (z.B. [9, 10]). Das Porenwasser des Opalinustons enthält jedoch eine Vielzahl verschiedener Salze. Dabei können zum einen Komplexbildung (z.B. durch  $\text{CO}_3^{2-}$  oder  $\text{Cl}^-$ ) und zum anderen Konkurrenzeffekte bezüglich der Sorption an der Mineraloberfläche auftreten. In dieser Arbeit wurde daher der Einfluss von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ , welche die Hauptbestandteile des Porenwassers ausmachen [11], bei verschiedenen Ionenstärken untersucht.

Während sich viele Untersuchungen zum Migrationsverhalten von endlagerrelevanten Elementen auf ein einziges Element beziehen, ist nur wenig über die Konkurrenz verschiedener Radionuklide während des Sorptionsprozesses bekannt (z.B. [12]). Da Uran den größten Massenanteil der abgebrannten Brennelemente ausmachen wird, wurde daher das Konkurrenzverhalten zwischen Np(V) und U(VI) in Abhängigkeit von pH und Temperatur untersucht, wobei die Neutronenaktivierungsanalyse am Forschungsreaktor TRIGA Mainz zur Urananalyse genutzt wurde.

Um zu untersuchen, ob sich anhand von Sorptions- und Diffusionsexperimenten bestimmte Daten unterscheiden, wurde die Wechselwirkung zwischen Np(V) und Opalinuston in Porenwasser in Abhängigkeit der Temperatur sowie in An- und Abwesenheit von Huminsäure an Tonproben der gleichen Charge sowohl in Sorptions- als auch Diffusionsversuchen studiert.

All diese Untersuchungen liefern physikalisch/chemische Parameter, z.B. Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten, die keine Aussage über die Speziation des Neptuniums während des Migrationsprozesses beinhalten. Zwar kann der Oxidationszustand von Actiniden auch mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmt werden (z.B. [13, 14]), doch ist diese Methode mit

gewissen Unsicherheiten wie beispielsweise der Änderung des Oxidationszustandes während des Extraktionsprozesses behaftet. Eine weitaus besser geeignete Analysenmethode stellt die Röntgenabsorptionsspektroskopie dar, mit deren Hilfe nicht nur der Oxidationszustand, sondern auch die Umgebung des zu untersuchenden Elements, nämlich Bindungsabstände sowie Zahl und Art der Nachbaratome analysiert werden können. Auf diese Weise werden Informationen über den Sorptionsprozess auf einer atomaren Ebene erhalten. Mit Hinblick auf die Sicherheitsabschätzungen eines Endlagers ist ein mechanistisches Verständnis dieser Rückhalteprozesse unerlässlich.

## **2 Chemische Eigenschaften des Neptuniums**

Innerhalb dieses Kapitels soll ein Überblick über die Chemie des Neptuniums, welches im Fokus dieser Arbeit steht, vermittelt werden. Zu diesem Zweck gliedert sich dieser Abschnitt in zwei Teile. Zunächst soll die Chemie des Neptuniums in wässriger Lösung betrachtet werden. Der zweite Teil behandelt die Wechselwirkungen zwischen Neptunium und Mineraloberflächen, wobei das Hauptaugenmerk den im Opalinuston enthaltenen Mineralien gilt. Dabei soll jeweils sowohl auf die allgemeinen Eigenschaften als auch auf Ergebnisse der aktuellen Literatur eingegangen werden.

### **2.1 Speziation von Neptunium in wässriger Lösung**

Sollte es trotz aller getroffenen Maßnahmen irgendwann zum Austritt der Radioelemente und damit auch des Neptuniums aus einem Endlager kommen, wird es zu einer Wechselwirkung mit der umgebenden geologischen Formation aber auch mit den im Gestein enthaltenen Wässern kommen. Diese natürlichen Wässer, welche die Grundlage für den Transport der Radionuklide bilden, enthalten im Normalfall eine Vielzahl an Ionen und Komplexbildnern, welche Einfluss auf die Löslichkeit und das Migrationsverhalten nehmen können. Weiterhin kommen andere Faktoren, vor allem der pH- und Eh-Wert, hinzu, welche die Stabilität von Oxidationszuständen, die Komplexbildung und die Hydrolyse maßgeblich bestimmen. Diese natürlichen Systeme stellen somit ein komplexes Gefüge parallel ablaufender chemischer Reaktionen dar, welche die Speziation des jeweiligen Radionuklids und damit sein Migrationsverhalten bestimmen [15].

Trotz der hohen Komplexizität lassen sich einige allgemeine Aussagen bezüglich der Speziation von Neptunium machen. Neptunium kann in Lösung in den Oxidationsstufen +III, +IV, +V und +VI vorkommen, wobei unter umweltrelevanten Bedingungen lediglich die Oxidationsstufen +IV und +V von Bedeutung sind [16]. Dies geht auch aus Abbildung 4 hervor, in dem die Speziation von Neptunium in Abhängigkeit von Eh und pH gezeigt ist. Np(IV)- und Np(V)-Spezies dominieren, während sechswertige Spezies nur bei sehr hohen Redoxpotentialen bzw. stark alkalischen pH-Werten zu erwarten wären. In dieser Abbildung werden jedoch keine in Grundwässern durchaus vorhandene Komplexbildner berücksichtigt, welche sowohl anorganischer als auch organischer Natur sein können.

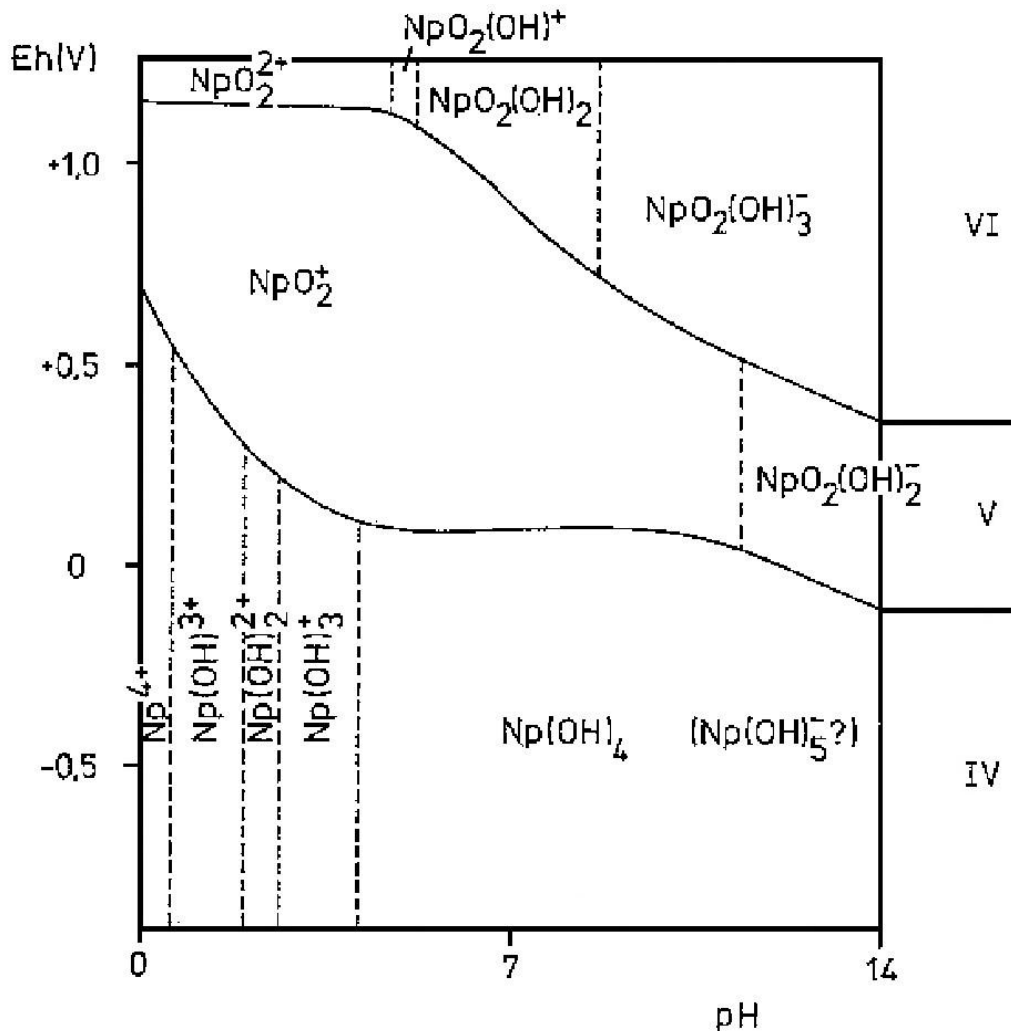
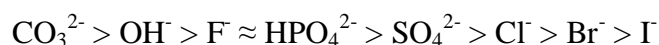


Abbildung 4: Eh-pH Diagramm für die Speziation von Neptunium in wässriger Lösung, adaptiert nach [17]

Beschränkt man sich zunächst auf anorganische Liganden, so kann deren Komplexstabilität mit Actiniden allgemein entsprechend folgender Rangfolge eingeteilt werden (Komplexstabilität von links nach rechts abnehmend) [17]:



Diese Reihenfolge ist gültig für drei, fünf und sechswertige Actiniden. Im Falle vierwertiger müssen Fluorid und Hydrogenphosphat in ihrer Reihenfolge vertauscht werden [17]. Unter diesen Liganden ist Carbonat der wichtigste und bildet sehr starke Komplexe. Im Falle des Neptuniums sind vor allem die Np(V)-Carbonato-Spezies gut verstanden ( $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ ,  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$  und  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ ). Strukturdaten dieser Komplexe aus EXAFS-Messungen sind in der Literatur zugänglich [18, 19]. Im Falle des vierwertigen Neptuniums ist die Situation weniger klar, und es wurden sowohl reine Carbonat-Spezies ( $\text{Np}(\text{CO}_3)_3^{2-}$ ,  $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ ) als auch gemischte Hydroxo-Carbonato-Komplexe ( $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$ ) vorgeschlagen [20]. Jedoch besteht Unklarheit über tatsächliche Existenz und Stabilität dieser Np(IV)-Carbonato-Spezies [16].

Neben der Carbonat-Komplexierung ist die Hydrolyse, wie aus oben gezeigter Rangfolge hervorgeht, von besonderem Interesse. Unter den Bedingungen in natürlichen Wässern ist diese für Np(V) nicht relevant, da dieses erst oberhalb von pH 9 unter der Bildung von  $\text{NpO}_2(\text{OH})$  (aq) und  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$  hydrolysiert [20]. Im Falle von Np(IV) ist die Tendenz zur Hydrolyse auf Grund der höheren effektiven Ladung größer [15]. Die bedeutendsten Spezies sind hierbei das ungeladene  $\text{Np}(\text{OH})_4$  (aq), sowie  $\text{NpOH}^{3+}$  [16]. Darüber hinaus können sich diese monomeren Hydrolysespezies zu polymeren Hydroxiden zusammenlagern, welche eine hohe Restladung aufweisen können. Diese Kolloide können sich in ihren Eigenschaften stark unterscheiden. Kolloide, die bei niedrigem bis neutralem pH gebildet werden, haben in der Regel eine positive Restladung und sorbieren daher stark an Mineraloberflächen oder an in natürlichen Wässern enthaltenen Kolloidpartikeln, während solche, die im Laufe einer Ausfällung fester Hydroxide gebildet werden, negativ geladen bis neutral sein können [21].

Während die Hydrolyse und Carbonat-Komplexierung die beiden prominentesten Komplexbildungsreaktionen durch anorganischen Liganden in wässriger Lösung sind, bilden die organischen Liganden ein deutlich weiteres und komplexeres Feld. Natürliche Wässer enthalten eine Vielzahl organischer Moleküle, darunter sind vor allem die makromolekularen

Huminstoffe von Bedeutung, die starke Komplexe mit Acitiden ausbilden und Redoxreaktionen mit diesen eingehen können. Dabei unterscheidet man Fulvinsäuren, welche bei allen pH-Werten löslich sind, Huminsäuren, welche bei pH-Werten oberhalb ca. pH 3,5 löslich sind und Humine, die unabhängig vom pH-Wert unlöslich sind [22]. Auch der Opalinuston, der Thema dieser Arbeit ist, enthält durchschnittlich etwa 1% Tonorganika [4], die gegebenenfalls in Lösung gehen und die Speziation und damit das Migrationsverhalten von Neptunium beeinflussen können. In der Literatur gibt es einige Studien zum Komplexbildungsverhalten zwischen Huminstoffen und Np(IV) bzw. Np(V) unter Variation verschiedener experimenteller Parameter (pH, Np- und Huminsäure-Konzentration). So wurde beispielsweise die Wechselwirkung zwischen Np(V) und kommerzieller Aldrich Huminsäure [23-26], aber auch synthetisch hergestellter Huminsäure vom Typ M42 und M1 [24, 25] studiert. Zum Komplexbildungsverhalten von Np(IV) sind Studien mit Aldrich und M42 Huminsäure sowie Kranichsee Fulvinsäure bekannt [27]. Innerhalb dieser Arbeiten wurden verschiedenste Analysemethoden wie UV-Vis-, NIR- und EXAFS-Spektroskopie, Flüssigextraktion, Anionenaustauschchromatographie oder Ultrafiltration angewandt. Allgemein lässt sich anhand dieser Arbeiten sagen, dass die Komplexstabilität mit steigendem pH und daher stärkerer Deprotonierung der funktionellen Gruppen zunimmt. Eine Erniedrigung der eingesetzten Np-Konzentration hat den gleichen Effekt. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Komplexbildung hauptsächlich über carboxylische Sauerstoffe und vorwiegend monodentat erfolgt. In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluss phenolischer und anderer acidischer OH-Gruppen untersucht, die demnach verglichen mit den Carboxylgruppen eine untergeordnete Rolle spielen [24, 25]. Diese Daten bilden bereits eine Grundlage für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen Neptunium und Huminstoffen. Allerdings steht auf Grund der Vielzahl dieser organischen Verbindungen sowie der Vielfalt an funktionellen Gruppen, die potentiell an das Zentralatom binden können, weiterhin ein großes Forschungsfeld offen.

## 2.2 Wechselwirkung von Neptunium mit Mineraloberflächen

Innerhalb dieses Abschnittes wird zunächst ein allgemeiner Überblick über die Art von Wechselwirkungen zwischen Actiniden und Mineraloberflächen gegeben. Im Anschluss erfolgt die Zusammenstellung einer Auswahl von in der Literatur zugänglichen Arbeiten zur Sorption und Diffusion von Neptunium an bzw. in verschiedenen Mineralien, wobei der Fokus auf solchen liegt, die ebenfalls im Opalinuston enthalten sind.

### 2.2.1 Allgemeines

Die Wechselwirkung von Neptunium und anderen Schwermetallionen in wässriger Lösung mit Mineraloberflächen kann durch verschiedene Prozesse beschrieben werden: Diese sind in Abbildung 5 schematisch dargestellt. Bei der außersphärischen Sorption behält das Metallkation seine Hydrathülle. Die Anlagerung ist Folge einer attraktiven Wechselwirkung mit der geladenen Mineraloberfläche. Die Bindung an die Oberfläche ist schwach und reversibel. Ist die Wechselwirkung unspezifisch, spricht man dabei von Physisorption, während bei elektrostatischen Wechselwirkungsprozessen von Ionenaustausch gesprochen wird. Grundlage dieser Wechselwirkungen sind Coulombanziehungen zwischen gelösten Ionen und der Mineraloberfläche. Daher spielen Ladung der Oberfläche und der Ionen in Lösung eine wichtige Rolle. Diese werden durch verschiedene Parameter wie den pH-Wert oder Komplexbildner bestimmt. Der Ionenaustausch läuft schnell ab, ist reversibel und abhängig von der Ionenkonzentration, den Eigenschaften des Festkörpers (Ionenaustauschkapazität) und der Ionenstärke der Lösung (konkurrierende Ionen). Im Falle von innersphärischer Sorption kommt es zur Ausbildung chemischer Bindungen, wobei sich das sorbierende Kation eines oder mehrere Ligandatome (meistens Sauerstoff) mit einem oder mehreren Kationen der Mineraloberfläche teilt. In diesem Fall spricht man von Chemisorption. Diese Prozesse laufen daher für gewöhnlich langsamer ab, sind zumindest teilweise irreversibel und konzentrationsabhängig. Diffundiert das sorbierte Kation ins Innere des Sorbenten, spricht man von einer Inkorporation. Darüber hinaus kann es zu einer Präzipitation auf der Oberfläche kommen. Dies kann entweder durch eine Übersättigung der Lösung oder aber durch die Ausbildung von schwerlöslichen polynuklearen Spezies in Folge von Polymerisation geschehen. In diesem Fall kommt es nicht zur Ausbildung irgendeiner Bindung zur Oberfläche [20, 28].

Zur Untersuchung dieser Wechselwirkungen mit Radioelementen und anderen Schwermetallen werden allgemein vor allem Batch- und Säulen-Versuche, aber auch Diffusionsexperimente, welche im Vergleich zu den beiden erstgenannten deutlich zeitaufwendiger sind, durchgeführt. Um das Ausmaß der Sorption wiederzugeben, werden zum einen Prozentwerte verglichen, die jedoch stark von den experimentellen Bedingungen abhängen. Eine andere Möglichkeit ist die Angabe von Verteilungskoeffizienten (sog.  $K_d$ - oder  $R_d$ -Werten), welche sich aus dem Verhältnis des in der Lösung verbliebenen und des an der Festphase sorbierten Anteils ergeben. Im Falle von Diffusionsexperimenten ist die

Berechnung der entsprechenden Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten weniger trivial, wie sich Kapitel 3.3.2 entnehmen lässt.

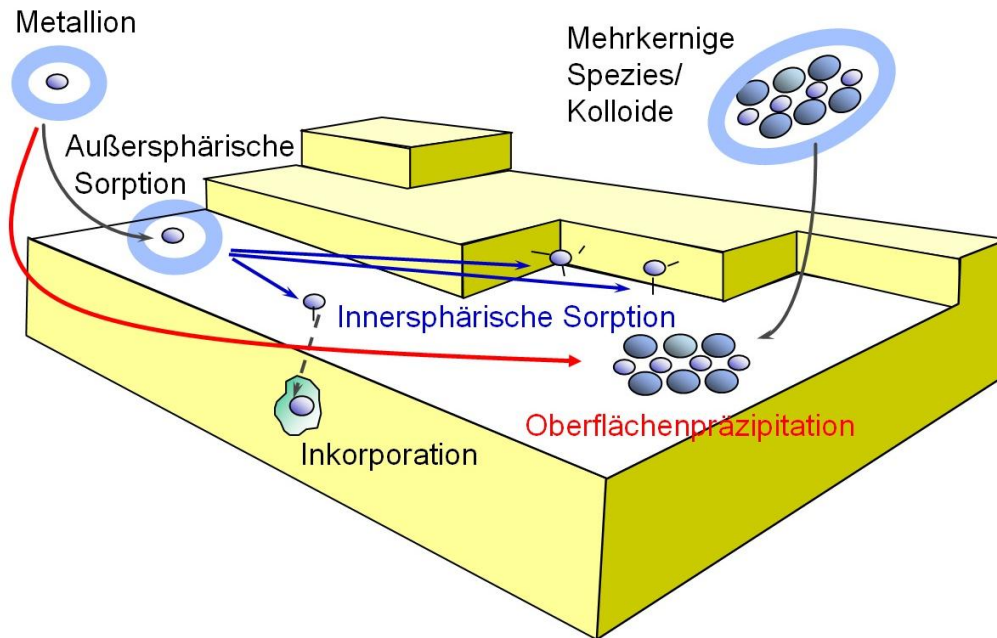


Abbildung 5: Übersicht der verschiedenen Prozesse, welche die Wechselwirkung zwischen gelösten Kationen und einer Mineraloberfläche bestimmen, adaptiert nach [28]

### 2.2.2 Wechselwirkung von Neptunium mit Tonmineralien

Tonminerale bilden etwa zwei Drittel der mineralogischen Zusammensetzung des Opalinustons [4]. Allgemein handelt es sich bei den Tonmineralien um Schichtsilikate, welche sich aus Schichten von  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern und  $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern zusammensetzen. Dabei unterscheidet man Zweischicht- (1:1) (z.B. Kaolinminerale) und Dreischichtminerale (2:1) (u.a. Smektite und Illite). Im ersten Fall ist eine Tetraederschicht an eine Oktaederschicht kondensiert, während im zweiten Fall jeweils an die Oktaederschicht eine zweite Tetraederschicht ankondensiert ist. Im Falle der 1:1-Mineralien sind die Schichtpakete ungeladen und werden durch Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol- oder van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Bei den 2:1-Mineralien existiert eine große Vielfalt von Mineralgruppen. Neben ungeladenen Schichtpaketen können auch auf Grund von Substitutionen der Zentralatome, sowohl innerhalb der Tetraeder- als auch der Oktaederschichten, negative Ladungen auftreten, zu deren Ausgleich positiv geladene Gegenionen zwischen den Schichtpaketen eingelagert werden [29].



In der Literatur sind vor allem Studien zur Sorption von Neptunium, meist in der Oxidationsstufe +5, an reinen Tonmineralien zu finden. So wurde die Sorption von Neptunium(V) an Kaolinit bereits in Abhängigkeit einer Reihe verschiedener experimenteller Parameter untersucht, u.a. pH [9, 30, 31], CO<sub>2</sub>-Partialdruck [9, 30], Ionenstärke [9, 30, 32] und Neptunium-Konzentration [9, 30, 32], darüber hinaus der Einfluss verschiedener Huminsäuren [30, 31]. Alle diese Faktoren können einen deutlichen Effekt auf das Ausmaß der Sorption haben. Im Gleichgewicht mit dem Kohlendioxid der Luft nimmt die Sorption zunächst bis auf ein Maximum bei pH 8,5-9 zu, bevor die Sorption auf Grund der Bildung von negativ geladenen Carbonat-Spezies wieder abnimmt. Die Erniedrigung der eingesetzten Np(V)-Konzentration (8 µM auf 7 pM [9] bzw. 10 µM auf 1 µM [30]) hatte in jedem Fall eine Verschiebung der Sorptionskante zu niedrigeren pH-Werten (≈0,5 Einheiten) zur Folge. Diese in 0,1 bzw. 0,01 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung durchgeführten Experimente zeigten zudem eine leichte Erhöhung der maximalen Sorption mit steigender Ionenstärke, jedoch wurde die Ursache für dieses Phänomen bisher nicht geklärt [9, 30]. Sorptionsexperimente unter der Verwendung zweiwertiger Hintergrundelektrolyten zeigten dagegen einen umgekehrten Effekt. In diesem Fall sank die Sorption von Np(V) beim Übergang von 0,005 zu 0,187 M MgCl<sub>2</sub> bzw. von 0,005 zu 0,15 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung [32]. Dieser Effekt war bei geringeren Np-Konzentrationen schwächer ausgeprägt. Jedoch wurden die Experimente in CaCl<sub>2</sub> bzw. MgCl<sub>2</sub> bei einem pH von etwa 6,5 durchgeführt. Hierbei war die Sorption vollständig reversibel und konnte vollständig mit Ionenaustauschprozessen modelliert werden, während der Ionenstärke-Effekt in den zuvor genannten Studien bei höheren pH-Werten auftrat, bei denen Oberflächenkomplexierung zu erwarten ist, was sich auch in der nur teilweisen Reversibilität der Sorption widerspiegelt [9]. Untersucht man die pH-Abhängigkeit unter Ausschluss von CO<sub>2</sub>, so nimmt die Sorption, auf Grund der ausbleibenden Carbonat-Komplexierung, kontinuierlich mit steigendem pH-Wert zu [9, 30, 31]. Der Einfluss von Huminsäure kann sowohl einen positiven als auch negativen Effekt auf die Sorption haben. So wurde gezeigt, dass die Sorption von Np(V) unterhalb von pH 8 [31] bzw. 9 [30] in Anwesenheit von Huminsäure ansteigt und hin zu pH-Werten oberhalb dieser Werte absinkt. Die Zunahme der Sorption wurde dabei durch die Sorption von Huminsäure an der Mineraloberfläche und die daraus resultierende Erhöhung von potentiellen Sorptionsstellen erklärt. Zu hohen pH-Werten sinkt die Sorption demnach durch die Bildung von Humat- und/oder gemischten Hydroxo-Humat-Komplexen [30, 31]. Die Sorption von Np(IV) an Kaolinit wurde einzig von Schmeide et al., allerdings nur in Anwesenheit von Huminsäure

mit reduzierenden Eigenschaften unter anaeroben Bedingungen, untersucht. Die Sorption betrug maximal 35%, fiel von pH 5 bis auf ein Minimum bei pH 7,5 ab und stieg zu höheren pH-Werten dann wieder an. Extraktionsversuche ergaben dabei, dass unterhalb von pH 8,8 nur Np(IV) in Lösung vorlag, darüber kam es zu einer Oxidation zu Np(V), welches schwächer mit Huminsäure komplexiert und die Erhöhung der Sorption mit steigendem pH erklärt. Bemerkenswert ist, dass die Sorption über den gesamten pH-Bereich nur sehr gering war, obwohl bekannt ist, dass vierwertige Actiniden (z.B. Th(IV), Pu(IV)) besonders stark sorbieren. Dies hängt damit zusammen, dass in dieser Arbeit Np(IV) über einen langen Zeitraum mit der Huminsäure equilibriert wurde (etwa ein Monat) und es daher zur Ausbildung starker Humat-Komplexe kam [30].

Neben dem Kaolinit als typischem Zweischicht-Tonmineral finden sich auch zahlreiche Studien zur Sorption von Np(V) an Dreischicht-Mineralien. Der Opalinuston enthält vor allem Illit, Smektit/Illit-Wechselagerungen und Chlorit (siehe Kapitel 3.1.1). Zur Sorption von Neptunium an Chlorit und auch reinem Illit ist kaum Literatur zugänglich. Beispielsweise untersuchten Nagasaki et al. die Sorption von Np(V) an Illit bei pH 6 in Abhängigkeit der eingesetzten Np(V)-Konzentration und die Sorptionskinetik [33]. Deutlich mehr Daten finden sich zur Wechselwirkung mit Smektit. Dabei wurde in den Arbeiten, die hier diskutiert werden, ausnahmslos das Mineral Montmorillonit untersucht. Ähnlich wie beim Kaolinit zeigt sich hier eine deutliche Zunahme der Sorption mit steigendem pH-Wert oberhalb von pH 5-6 [10, 34, 35]. Im Gleichgewicht mit atmosphärischem CO<sub>2</sub> wird dabei ein Maximum bei etwa pH 8 erreicht, gefolgt von einer Abnahme der Sorption in Folge der Ausbildung von Carbonat-Komplexen [10, 35]. Unter anaeroben Bedingungen steigt die Sorption wiederum kontinuierlich mit dem pH [10, 34, 35]. Ebenso wurde eine Verschiebung der Sorptionskante beim Übergang zu kleineren Np(V)-Konzentrationen (11 µM zu 8 pM) festgestellt [35]. Ein Einfluss der Ionenstärke des Hintergrundelektrolyten wurde vor allem im sauren pH-Bereich gefunden, in dem der Ionenaustausch der dominierende Wechselwirkungsprozess ist. So führte die Erhöhung der Ionenstärke von 0,01 auf 0,1 M in NaClO<sub>4</sub>-Lösung zwischen pH 2-7 [34] bzw. von 0,005 auf 0,187 M in MgCl<sub>2</sub>- oder von 0,005 auf 0,15 M in CaCl<sub>2</sub>-Lösung jeweils bei pH 6,5 [36] zu einer Erniedrigung der Aufnahme von Np(V) durch das Mineral. Kozai et al. untersuchten den pH-Bereich zwischen 2 und 5 in 0,1 M NaClO<sub>4</sub> unter Variation des Gegenions in den Zwischenschichten des Montmorillonits (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) und zeigten, dass unter diesen experimentellen Bedingungen die Np(V)-Sorption unter anderem stark von der Affinität dieser auszutauschenden Kationen für den Montmorillonit

abhängt [37]. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Sorption von der Temperatur zwischen 20 und 80 °C bei pH 8,2 in Yucca Mountain Grundwasser in Gleichgewicht mit atmosphärischem CO<sub>2</sub> zeigten zudem, dass die Sorption von Np(V) an Montmorillonit-Kolloiden ein exothermer Prozess ist. Dabei blieb jedoch unklar, ob dies auf eine Erhöhung der Aktivität der Oberflächenplätze oder eine Änderung der Redox-Stabilität oder des Komplexbildungsverhaltens des Neptuniums zurückzuführen ist [38].

Der Grund, warum der Montmorillonit in einer deutlich größeren Zahl von Arbeiten zum Thema der Endlagerung radioaktiver Abfälle diskutiert wird als andere Dreischicht-Tonminerale, besteht darin, dass dieser den Hauptanteil (65-90% [34]) von Bentonit bildet. Dieser wird in vielen Endlagerkonzepten als mögliche geotechnische Barriere für den Verschluss der Schächte diskutiert [1, 4] und ist daher auch Bestandteil zahlreicher Sorptions- und Diffusionsstudien. Bezüglich der Sorption von Neptunium an Bentonit finden sich ebenfalls einige Arbeiten. Sabodina et al. untersuchten das Sorptionsverhalten von Np(V) unter leicht reduzierenden anaeroben Bedingungen zwischen pH 2 und 10. Mit steigendem pH nimmt die Sorption auch in diesem Fall kontinuierlich zu. Darüber hinaus wurde mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion gezeigt, dass Np(V) zu Np(IV) reduziert wird, wobei der Np(IV) Anteil in Lösung mit steigendem pH abnimmt. An der Bentonitoberfläche konnte auf diese Weise ausschließlich Np(IV) nachgewiesen werden. Die Ionenstärke (0,1, 0,01 und 0,001 M NaClO<sub>4</sub>) hatte in diesen Experimenten keinen Einfluss auf die Neptunium-Sorption [39]. Nagasaki et al. untersuchten die Sorption an Bentonit unter anaeroben Bedingungen in Abhängigkeit des Eh-Wertes bei pH 9 in 0,1 M NaClO<sub>4</sub>. Dazu wurde einerseits ausgehend von Np(IV) der Eh-Wert von -100 auf 0 mV erhöht oder ausgehend von Np(V) von 200 auf -100 mV gesenkt. Im zweiten Fall stieg die Sorption in Folge einer Reduktion von Np(V) zu Np(IV) ab einem Eh-Wert von 50 mV stark an, während das Experiment ausgehend von Np(IV) innerhalb des untersuchten Bereichs keine Unterschiede zeigte [40].

Bisher wurden ausschließlich relativ einfache Systeme besprochen. Deutlich weniger Arbeiten sind zum Sorptionsverhalten von Neptunium an sehr heterogenen, natürlichen Tongesteinen zu finden. So wurde beispielsweise die Sorption von Np(V) an Boom Clay bei einem pH von 10 unter anaeroben Bedingungen untersucht. Anhand der bisher gezeigten Ergebnisse ist es nicht verwunderlich, dass die Sorption unter Ausschluss von Carbonat bei diesem pH nahezu quantitativ ist. Zudem gab es in dieser Arbeit Hinweise auf eine Assoziation zwischen Neptunium und Kolloiden bzw. Tonorganika [41]. Zur Sorption am Opalinuston wurden bereits einige Experimente in früheren Arbeiten durchgeführt, auf denen

diese Arbeit aufbaut. So wurde die Sorption in Abhängigkeit des pH-Wertes (pH 6-10) unter aeroben und anaeroben Bedingungen in Calcit gesättigter Lösung bei verschiedenen Np-Konzentrationen untersucht [42, 43]. Im Falle der anaeroben Experimente wurde dabei der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck erhöht, da es aus der Literatur bekannt ist, dass in den Opalinuston-Formationen deutlich erhöhte Kohlendioxidkonzentrationen auftreten können [44, 45]. Die pH-Abhängigkeit ist ähnlich ausgeprägt wie im Falle der Sorption an Kaolinit oder Montmorillonit (siehe oben). Durch den erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und die dadurch früher eintretende Komplexbildung mit Carbonat verschiebt sich im Falle der anaeroben Experimente die Sorptionskante zu niedrigeren pH-Werten. Darüber hinaus wurde unter anaeroben Bedingungen eine Reduktion von Np(V) zu Np(IV) mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion qualitativ nachgewiesen [42, 43]. Die Untersuchung des Einflusses von Huminsäure unter diesen experimentellen Bedingungen zeigte hin zu höheren pH-Werten eine Absenkung der Neptunium-Sorption [43]. Diese Beobachtung ist mit den oben beschriebenen Untersuchungen an Kaolinit im Einklang und kann auf die Ausbildung von Humat-Komplexen in Lösung zurückgeführt werden. Die Aufnahme einer Sorptionsisotherme unter aeroben Bedingungen bei pH 8,2 in Abhängigkeit der eingesetzten Np-Konzentration ( $10^{-4}$  -  $10^{-12}$  M) zeigte, dass die Sorption mit steigender Np-Konzentration abnimmt. Aus diesem Ergebnis wurde geschlossen, dass Sorptionsstellen mit unterschiedlich starker Affinität für Np(V) existieren [42].

Neben Sorptionsexperimenten (meist Batch-Versuche) sind auch einige Arbeiten zum Diffusionsverhalten in Tongestein verfügbar. So wurden die Effekte von Carbonat (0 und 0,01 M) und Salinität (0,05 und 0,5 M NaCl) bei pH 8,5-9,5 [46] sowie der Temperatur (15-50 °C) [47] auf die Diffusion von Np(V) in kompaktiertem Montmorillonit untersucht. Die Erhöhung der Temperatur hat demnach, entgegen dem Trend in Batch-Experimenten an Montmorillonit (siehe oben), eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten und damit der Mobilität des Neptuniums zur Folge. Bei höherer Dichte des Materials sinkt der Diffusionskoeffizient [47]. In Anwesenheit von Carbonat diffundiert Np(V) langsamer und der effektive Diffusionskoeffizient sinkt um eine Größenordnung. Dies hängt mit der jeweils dominierenden Spezies ( $\text{NpO}_2^+$  bzw.  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ ) zusammen [46]. Die Diffusion in kompaktiertem Bentonit wurde unter reduzierenden Bedingungen von Xia et al. untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Korrosionsprodukte von Carbonstahl keinen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten haben und dass dieser für Np(IV) etwa zwei Größenordnungen geringer ist als für Np(V) [48]. Während diese Arbeiten alle mit kompaktiertem Pulver

durchgeführt wurden, wurde das Diffusionsverhalten von Np(V) in Opalinuston mit einer intakten Bohrkernprobe unter aeroben Bedingungen in synthetischem Opalinuston-Porenwasser ( $\text{pH} = 7,6$ ,  $I = 0,4 \text{ M}$ ) untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass der anhand des Diffusionsversuchs bestimmte Verteilungskoeffizient etwa viermal größer ist als der entsprechende Wert aus einem Batch-Versuch. Dies wurde mit einer möglichen Reduktion von Np(V) zu Np(IV) innerhalb des Tons erklärt [49]. Allerdings muss in diesem Zusammenhang auch berücksichtigt werden, dass Tonproben unterschiedlicher Chargen verwendet wurden, so dass ein Einfluss des Tonmaterials selbst, trotz ähnlicher elementarer Zusammensetzung, nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Vielzahl an Sorptions- und Diffusionsstudien mit Tongestein spiegelt nochmals die Wichtigkeit der Endlagerthematik und den großen Umfang an nötigen Daten wider. Jedoch bleibt immer noch ein großer Bedarf an Arbeiten, vor allem zum Wechselwirkungsverhalten mit natürlichen Materialien. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Speziation des Neptuniums. Zwar wurde teilweise der Oxidationszustand (u.a. durch Flüssig-Flüssig-Extraktion) untersucht, jedoch sind kaum Arbeiten zur Aufklärung der Nahordnung des Neptuniums im sorbierten Zustand mittels EXAFS-Spektroskopie in der Literatur vorhanden, was somit noch ein weites Forschungsfeld bietet. Eine der wenigen verfügbaren Arbeiten behandelt die Sorption von Np(V) an Kaolinit. Im Gleichgewicht mit atmosphärischen  $\text{CO}_2$  wurde dabei eine Carbonat-Komplexierung gefunden, die bei Probenpräparation unter anaeroben Bedingungen ausblieb [50]. Ähnliches ergab sich für Untersuchungen an Montmorillonit. Oberhalb von  $\text{pH} 9$  im Gleichgewicht mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$  wurde ebenfalls eine Carbonat-Komplexierung festgestellt [35].

### 2.2.3 Wechselwirkung von Neptunium mit anderen Mineralien

Nachdem die Sorption von Neptunium an Tonmineralien umfangreich diskutiert wurde, soll in diesem Abschnitt ein Überblick über verfügbare Daten zur Sorption von Neptunium an anderen Mineralien gegeben werden, wobei der Fokus auf den im Opalinuston enthaltenen Mineralien liegt. Neben den Tonmineralien enthält dieser vor allem Quarz und Calcit, daneben geringere Anteile von Fe(II)-Mineralien (Pyrit und Siderit) sowie Spuren von Kalifeldspäten und Albit [4].

Betrachten wir zunächst Quarz und Calcit, welche mit durchschnittlichen Anteilen von mehr als 10% (siehe Kapitel 3.1.1) im Opalinuston vorkommen. Batch-Experimente zur Sorption von Np(V) an Quarz zeigen, dass die Sorptionskante im Gegensatz zu den Tonmineralien erst

bei pH-Werten zwischen 9 und 10 auftritt [51, 52]. Unter Ausschluss von  $\text{CO}_2$  steigt die Sorption kontinuierlich. Die Erniedrigung der eingesetzten Np-Konzentration wurde wiederum von einer Verschiebung der Kante zu kleineren pH-Werten begleitet und unter Einfluss von  $\text{CO}_2$  sank die Sorption in Folge von Carbonat-Komplexierung des Neptuniums [51]. In Anwesenheit von Huminsäure wurde wiederum eine Erniedrigung der Np-Sorption oberhalb von pH 9 beobachtet [52]. Die mit diesen Beobachtungen verbundenen Trends sind wiederum im Einklang mit den Ergebnissen an den zuvor besprochenen Mineralien. Weitere Arbeiten finden sich vor allem zur Sorption an Bodenproben auf Sandbasis (z.B. „sandy argillaceous rock“ [53], „sandy soil“ [54] oder „clayey sand“ [55]), wobei die Wechselwirkungen häufig in mit diesem Material gepackten Säulen untersucht wurden. In diesem Abschnitt soll aber die Wechselwirkung von Neptunium mit den reinen Mineralien betrachtet werden, weswegen nicht näher auf diese Arbeiten eingegangen wird.

Die Sorption an Calcit wurde von Zavarin et al. und Herberling et al. jeweils in Abhängigkeit des pH-Wertes in Gegenwart von  $\text{CO}_2$  untersucht. Dabei wurde maximale Sorption bei pH 8,5 bzw. 8,3 gefunden [56, 57]. Des Weiteren wurde gezeigt, dass diese pH-Abhängigkeit mit sinkender Np-Konzentration abnimmt und die Sorption durch einen schnellen (Oberflächenkomplexierung) und einen langsamen Prozess (Inkorporation) bestimmt wird [57]. Die Sorptionskante tritt bei einem ähnlichen pH (7-8) wie im Falle der Tonminerale auf und im alkalischen Bereich nimmt die Sorption in Folge der Carbonat-Komplexierung wieder ab [56]. Aus der Arbeit von Heberling et al. sind zudem die mittels EXAFS bestimmten Strukturparameter zugänglich, die darauf hindeuten, dass Np(V) innersphärisch an die Calcitoberfläche gebunden wird.

Zu den oben angesprochenen Fe(II)-Mineralien (Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) und Siderit ( $\text{FeCO}_3$ )) konnte keine frei zugängliche Literatur gefunden werden. Zwar gibt eine Arbeit von Friedman et al. Anhaltspunkte bezüglich des Sorptionsverhaltens von Np(V) an diesen und anderen Mineralien, jedoch werden nur prozentuale Werte für die Sorption und keinerlei experimentelle Einzelheiten (pH, Np-Konzentration, Feststoffverhältnis etc.) angegeben [58]. Mittels EXAFS-Spektroskopie wurde die Sorption von Np(V) an einem anderen Eisensulfid untersucht (Mackinawit ( $\text{FeS}$ )). Diese Arbeiten deuten daraufhin, dass Np(V) zu Np(IV) reduziert wird und eine direkte Wechselwirkung mit dem Schwefel der Mackinawitoberfläche stattfindet [59, 60].

Deutlich mehr Informationen finden sich zur Sorption an Eisenoxiden, wie Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [37, 61-67], Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [62-64], Goethit ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) [65-68], oder Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [66]. Da diese Arbeiten nicht in direktem Zusammenhang mit der Vorliegenden stehen, sollen nur einige wenige interessante Details herausgestellt werden. Im Gegensatz zu den Fe(III)-Mineralien konnte für den gemischtvalenten Magnetit gezeigt werden, dass Np(V) zu Np(IV) reduziert wird. Diese Reduktion ist unter anaeroben Bedingungen stärker ausgeprägt (90%), jedoch konnten auch 10% Np(IV) unter aeroben Bedingungen gefunden werden. Dies wurde mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion festgestellt. Da die Reduktion von Np(V) in Fe(II)-Lösung in Abwesenheit von Magnetit deutlich schwächer ausgeprägt war, wurde daraus geschlossen, dass die Reduktion an der Mineraloberfläche und nicht in Lösung stattfindet [64]. Wie auch zuvor für den Montmorillonit erwähnt, wurde von Runde et al. auch für die Sorption an Hämatit eine Zunahme der Sorption von Np(V) mit der Temperatur (von 20 auf 80 °C) gefunden [38]. Untersuchungen zum pH-abhängigen Einfluss von Huminsäure decken sich mit den Beobachtungen der Sorptionsstudien mit Ton-Mineralien [61, 68]. Hydrochinon-modifizierte Huminsäuren hatten darüber hinaus einen reduzierenden Einfluss auf Np(V) [68]. Kohler et al. untersuchten den Einfluss von  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$ -frei, atmosphärisches  $\text{CO}_2$  und 1,95%  $\text{CO}_2$ ) auf die Sorption von Np(V) an Hämatit und Goethit unter Variation des pH-Wertes [67]. EXAFS-Messungen zur Sorption von Np(V) an Goethit zeigten im Gegensatz zu den oben vorgestellten Untersuchungen an Mackinawit keine Reduktion zu Np(IV), da es sich hierbei um ein reines Fe(III)-Mineral handelt [69].

Zu den in Spuren im Opalinuston enthaltenen Mineralien (verschiedene Feldspäte, im speziellen auch Albit) finden sich ebenfalls einige Daten. Ähnlich wie beim Quarz tritt bei der Sorption von Np(V) an Albit die Sorptionskante erst bei einem pH-Wert oberhalb von 9 auf [51, 52]. Der Einfluss von Huminsäure ist wie in allen zuvor angesprochenen Fällen zu hohen pH-Werten hin mobilisierender Natur [52]. Daneben existieren Daten zu einigen anderen Feldspäten, nämlich Orthoklas [52], Mikroklin und Plagioklas [70]. Für den Orthoklas tritt dabei die Sorptionskante bei etwa pH 10,5 auf. Der Einfluss von Huminsäure im alkalischen Bereich entspricht wiederum den bisher gezeigten Trends [52]. Die Untersuchung der Sorption von Np(V) an Mikroklin und Plagioklas bei pH 2 (nur Plagioklas), 6 und 10 zeigte, dass diese Minerale nur eine schwache Affinität gegenüber Np(V) haben [70].

### 3 Materialien und analytische Methoden

Im Folgenden soll zum einen auf die verwendeten Materialien eingegangen werden. Im Anschluss erfolgt eine Zusammenstellung der verschiedenen, im Rahmen dieser Arbeit angewendeten, analytischen Methoden, wobei im Falle der Röntgenabsorptionsspektroskopie auch auf die Theorie eingegangen wird. Im weiteren Verlauf wird dann auf die experimentelle Durchführung der verschiedenen Migrations- und Speziationsuntersuchungen eingegangen und, wo angebracht, die zugehörige Auswerteprozedur herausgestellt.

#### 3.1 Materialien

##### 3.1.1 Opalinuston

Im Laufe dieser Arbeit wurden verschiedene Tonchargen aus dem Felslabor Mont Terri (Schweiz) verwendet. Dabei wurden sowohl an Luft aufbereitete aerobe als auch unter Sauerstoffausschluss gehandhabte anaerobe Bohrkerne verwendet. Eine Auflistung der verschiedenen Bohrkerne kann Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Opalinuston Chargen und deren Verwendungszweck

Bohrkernbezeichnung	Aufbereitung	Experimentelle Verwendung
BHE 24/1	Aerob	Batch-Experimente/EXAFS
BDR 2	Anaerob	Batch-Experimente/EXAFS
BAE 25/10	Aerob	$\mu$ -XAS
BHE 24/2	Anaerob	Batch-Experimente/EXAFS
BLT 14	Aerob	Diffusionsexperimente

Diese Opalinustonproben wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf ihre Haupt- und, sofern genügend Material vorhanden war, Spurenelemente untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Man erkennt sofort, dass die verschiedenen Tonchargen sich nicht nennenswert in ihrer elementaren Zusammensetzung unterscheiden (die stärksten Schwankungen treten beim Calcium (4-9%) und Silicium (43-49%) auf). Auf Grund dieser Tatsache ist anzunehmen, dass auch die Mineralogie der verwendeten Tonproben zumindest



ähnlich ist. Im Allgemeinen besteht Opalinuston aus Mont Terri vor allem aus verschiedenen Tonmineralien ( $22 \pm 2\%$  Kaolinit,  $23 \pm 2\%$  Illit,  $11 \pm 2\%$  Illit/Smektit Wechsellagerungen und  $10 \pm 2\%$  Chlorit),  $14 \pm 4\%$  Quarz,  $13 \pm 8\%$  Calcit und  $4,1 \pm 2,3\%$  eisen(II)haltigen Mineralien (Pyrit und Siderit). Daneben enthält der Opalinuston auch geringe Mengen an Albit ( $1 \pm 1\%$ ), Kalifeldspäten ( $1 \pm 1,6\%$ ) und organischem Kohlenstoff ( $0,8 \pm 0,5$ ) [4].

Tabelle 3: Ergebnisse der RFA Analysen an Opalinuston

	BHE 24/1	BDR 2	BAE 25/10	BHE 24/2	BLT 14		BHE 24/1	BAE 25/10	BLT 14
Hauptelemente	Anteil / %					Spurenelemente	Anteil / ppm		
SiO <sub>2</sub>	43,90	49,31	47,71	44,81	42,62	Sc	24	22	21
TiO <sub>2</sub>	0,88	0,93	0,94	0,89	0,80	V	151	170	145
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,19	18,59	19,19	20,09	18,81	Cr	136	138	117
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,47	6,46	7,71	6,36	5,61	Co	31	22	19
MnO	0,05	0,06	0,08	0,06	0,05	Ni	65	53	61
MgO	2,35	2,01	2,19	2,34	2,15	Cu	19	19	22
CaO	6,00	5,65	4,13	7,11	9,10	Zn	124	89	102
Na <sub>2</sub> O	0,29	0,35	0,41	0,32	0,28	Ga	24	25	23
K <sub>2</sub> O	3,01	2,83	2,85	2,96	2,79	Rb	128	121	133
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17	0,39	0,29	0,18	0,22	Sr	235	284	254
SO <sub>3</sub>	nicht nachgewiesen	1,12	0,49	1,57	1,26	Y	25	31	25
LOI	16,78	12,25	13,70	14,20	16,60	Zr	147	173	129
LOI steht dabei für "loss on ignition"						Nb	19	19	17
						Ba	295	288	274
						Pb	23	24	22
						Th	12	13	11
						U	3	3	3

Die spezifische Oberfläche BET wurde für die Chargen BHE 24/1 und BDR 2 zu  $41,3 \pm 0,5$  [71] und  $31,3 \text{ m}^2/\text{g}$  [72] bestimmt. Die Kationenaustauschkapazität beträgt  $10 \pm 4$  [71] bzw.  $11 \pm 1 \text{ meq}/100 \text{ g}$  [72]. Die maximale Korngröße der in den Batch-Experimenten verwendeten Pulver betrug  $500 \mu\text{m}$  für die Charge BHE 24/1 und  $150 \mu\text{m}$  für BLT 14.

### 3.1.2 Radionuklidstammlösungen

Die  $^{237}\text{Np}$ -Stammlösungen wurden durch Auflösen von  $\text{NpO}_2$  erhalten. Das feine schwarze Pulver wurde dazu mehrmals in Königswasser suspendiert und unter Erhitzen mit Hilfe eines Sandbades und einer Infrarotlampe aufgelöst. Der Rückstand wurde in 8 M HCl aufgenommen und die auf diese Weise erhaltene Neptunium-Lösung durch Anionenaustauschchromatographie bei 55 °C unter Verwendung des Austauscherharzes Dowex AG 1-X8 (Bio-Rad Laboratories, Hercules, USA) von  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  und  $^{233}\text{Pa}$  gereinigt. Das Np-Eluat wurde mehrmals mit 1 M  $\text{HClO}_4$  abgeraucht und dann in Milliporewasser (18 M $\Omega$ , Millipore, USA) aufgenommen. Diese Np(VI)-Lösung wurde mit einer Spatelspitze  $\text{NaNO}_2$  versetzt, um das Neptunium zu Np(V) zu reduzieren. Die Konzentration der Stammlösung wurde mittels  $\gamma$ -Spektroskopie bestimmt und der Oxidationszustand mittels UV/Vis-Spektroskopie (Cary 50 Bio, Varian, USA) verifiziert. Je nach Volumen und eingesetzter Menge an Neptunium betrug die Konzentration zwischen 10 und 30 mM. Der pH lag zwischen 1 und 2.

Für die Tracerexperimente mit  $^{239}\text{Np}$  wurden etwa 30 mg Uranylнитrat in 1 mL Milliporewasser gelöst und diese Lösung 6 h im Karussell des Forschungsreaktors TRIGA Mainz bei einem Neutronenfluss von  $7 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2\text{s}$  bestrahlt. Durch Neutroneneinfang entsteht aus  $^{238}\text{U}$  kurzlebige  $^{239}\text{U}$ , welches mit einer Halbwertszeit von 23,5 min in  $^{239}\text{Np}$  ( $t_{1/2} = 2,36 \text{ d}$ ) zerfällt. Nach einer Abklingzeit von einigen Tagen wurde die Lösung mit 1 mL 12 M HCl verdünnt und auf eine mit 8 M HCl vorkonditionierte Chromatographiesäule (Austauscherharzes Dowex AG 1-X8, 55 °C) gegeben. Das Röhrchen wurde noch viermal mit 8 M HCl gespült und diese Spüllösungen ebenfalls auf die Säule gegeben. Daraufhin wurden mit zweimal 6 mL 8 M HCl die Spaltprodukte eluiert, danach fünfmal mit einer 4 M HCl / 0,05 M HF-Lösung das Neptunium. Das Neptunium-Eluat wurde in einem Teflonbecher aufgefangen und danach auf einem Sandbad bei 200-250 °C unter einer Infrarotlampe fast bis zur Trockene eingedampft. Nach Aufnahme mit fünfmal 1 mL 1 M Perchlorsäure und Überführung in ein Becherglas wurde abermals fast bis zur Trockene abgeraucht. Dieser Vorgang wurde dreimal mit 5 mL 1 M  $\text{HClO}_4$  wiederholt. Der Rückstand wurde dann in 2-3 mL Milliporewasser aufgenommen und das nun sechswertige Neptunium durch Zugabe einer Spatelspitze  $\text{NaNO}_2$  zu Np(V) reduziert. Der pH-Wert dieser Lödungen lag wiederum zwischen 1 und 2. Die  $^{239}\text{Np}$ -Konzentration lag im Bereich um die  $10^{-9} \text{ M}$ .

Die verwendeten Stammlösungen von  $^{238}\text{U}$ ,  $^{22}\text{Na}$  und tritiiertem Wasser (HTO) wurden kommerziell erworben. Bei der Uran-Lösung handelte es sich um einen ICP-MS Standard (SPEX CertiPrep, USA) mit einer Konzentration von 1 g/L. Die HTO- und  $^{22}\text{Na}$ -Lösungen wurden von GE Healthcare Europe GmbH (München) bzw. Nuclitec GmbH (Braunschweig) erworben. Je nach Charge und Lagerzeitraum variierte die Konzentration, lag aber jeweils im Bereich um  $4 \times 10^{10}$  bzw.  $2 \times 10^9$  Bq/L.

Eine  $^{45}\text{Ca}$ -Stammlösung wurde durch Bestrahlung von 68 mg  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  (Merck) in 1 mL Milliporewasser am Forschungsreaktor TRIGA Mainz bei einem Neutronenfluss von  $7 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>s für 6 h erhalten. Die bestrahlte Lösung wurde aufbewahrt bis die kurzlebigen Nuklide  $^{49}\text{Ca}$  ( $t_{1/2} = 8,72$  min) und  $^{47}\text{Ca}$  (4,45 d) sowie deren Töchter  $^{49}\text{Sc}$  (57,2 min) und  $^{47}\text{Sc}$  (3,35 d) zerfallen waren (etwa für zwei Monate). Die Konzentration der resultierenden Lösung betrug  $3,5 \times 10^9$  Bq/L.

### 3.1.3 Opalinuston-Porenwasser

Das in den Versuchen verwendete synthetische Opalinuston-Porenwasser hat einen pH-Wert von 7,6 und eine Ionenstärke von etwa 0,4 M. Es besteht hauptsächlich aus NaCl,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ . Die genaue Zusammensetzung kann Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Zusammensetzung von synthetischem Opalinuston-Porenwasser (pH 7,6,  $I \approx 0,4$  M) [11]

Salz	Konzentration / g/L
NaCl	12,38
KCl	0,12
$\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	3,475
$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	3,793
$\text{SrCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0,136
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	2,00
$\text{NaHCO}_3$	0,04

Die Herstellung erfolgte meist einige Tage vor den jeweiligen Versuchen durch Auflösen der einzelnen Feststoffe (Merck) in 1 L Milliporewasser. Dabei wurde die Auflösung der Feststoffe mit Hilfe eines Ultraschallbades gefördert.

### 3.1.4 Huminsäure

Für die Experimente zum Einfluss von Huminsäure wurden jeweils Huminsäuren vom Typ M42 eingesetzt [73]. Im Falle von Batch- und Diffusionsuntersuchungen wurde dabei  $^{14}\text{C}$ -markierte Huminsäure ( $[^{14}\text{C}]$ M42, Charge R2/06) verwendet. Bei EXAFS-Proben wurde eine unmarkierte M42 Huminsäure (Charge M145) verwendet. Die markierte Huminsäure hatte eine spezifische Aktivität von  $5,8 \pm 0,6$  MBq/g, eine Protonenaustauschkapazität von  $3,51 \pm 0,07$  meq/g und einen Carbonsäureanteil von  $3,76 \pm 0,09$  meq/g. Die unmarkierte Huminsäure besaß eine Protonenaustauschkapazität von  $3,51 \pm 0,07$  meq/g, einen Carbonsäureanteil von  $3,76 \pm 0,09$  meq/g und einen Anteil an phenolischen und anderen acidischen OH-Gruppen von  $2,0 \pm 0,2$  meq/g [74]. Diese Huminstoffe wurden am Helmholtzzentrum Dresden-Rossendorf synthetisiert.

### 3.1.5 Sonstige Chemikalien

Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten nicht radioaktiven Chemikalien hatten mindestens analytischen Grad und stammten von Merck, Fluka, Sigma Aldrich, Alfa Aesar oder Roth. Das Argon (99,996%) für die Handschuhbox (MBraun, Garching) stammte von der Westfalen AG (Münster).

## 3.2 Analytische Methoden

### 3.2.1 $\gamma$ -Spektroskopie

Die Aktivitäten von  $^{237}\text{Np}$  und  $^{239}\text{Np}$  wurden mit Hilfe eines  $\gamma$ -Detektors aus hochreinem Germanium (HPGe detector, model GEM-13180-S, EG and G ORTEC, USA) gemessen. Die Kalibrierung des Detektors erfolgte mit einer Referenzlösung QCY48 (Nr: R6/50/38, Amersham plc, UK). Im Falle von  $^{237}\text{Np}$  wurden die  $\gamma$ -Linien bei 29,4 und 86,5 keV zur Auswertung herangezogen. Für  $^{239}\text{Np}$  wurde über die Linien bei 103,4 und 106,1 keV gemittelt. Im Falle von  $^{237}\text{Np}$  mit einer verhältnismäßig langen Halbwertszeit lassen sich Konzentrationen im mikromolaren Bereich noch im Bereich von einigen Stunden mit guter Statistik messen. Diffusionsproben im Bereich einiger weniger Bq wurden teilweise bis zu 48 h gemessen.  $^{22}\text{Na}$  neben  $^{237}\text{Np}$  wurde anhand der Linie bei 215,5 keV gemessen.

### 3.2.2 Flüssigszintillationszählung

Im Falle flüssiger Proben von  $^{237}\text{Np}$  wurde die Aktivität außerdem mittels Flüssigszintillationszählung (LSC liquid scintillation counting) gemessen. Diese Messung zeichnet sich vor allem durch die schnelle Durchführung aus. Der Messplatz wurde von der institutseigenen Werkstatt aufgebaut und die Messungen erfolgten jeweils mit 1 mL Np-Probe in 10 mL LSC-Cocktail (Ultima Gold<sup>TM</sup> AB, PerkinElmer, USA). Die Messung von  $^{45}\text{Ca}$  erfolgt auf die gleiche Weise. Im Falle von reinen  $^{22}\text{Na}$ - und HTO-Proben wurde die Aktivität unter Verwendung des gleichen LSC-Cocktails an einem kommerziellen Gerät (LS6800, Beckman Coulter, USA) gemessen.

### 3.2.3 Neutronenaktivierungsanalyse

Der Nachweis von  $^{238}\text{U}$  erfolgte mittels Neutronenaktivierungsanalyse am Forschungsreaktor TRIGA Mainz. Dazu wurde jeweils 1 mL der zu untersuchenden Lösungen bei einem Neutronenfluss von  $7 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>s für 6 h im Karussell bestrahlt. Durch Einfang eines Neutrons entsteht  $^{239}\text{U}$ , welches mit einer Halbwertszeit von 23,5 Minuten in  $^{239}\text{Np}$  zerfällt. Dieses hat eine Halbwertszeit von 2,4 Tagen und wurde mittels  $\gamma$ -Spektroskopie untersucht. Je nach U-Konzentration betrug die Abklingzeit einige Tage bis zwei Wochen. Die Bestimmung der ausgehenden U-Konzentration anhand der  $^{239}\text{Np}$  Aktivität erfolgte anhand einer Kalibrationsgeraden. Diese umfasste 10 Messpunkte in einem Konzentrationsbereich von  $2,5 \times 10^{-4}$  bis  $2,5 \times 10^{-7}$  M  $^{238}\text{U}$ , welche jeweils doppelt bestimmt wurden.

### 3.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die spektroskopische Untersuchung der Speziation von Neptunium an Opalinuston erfolgte mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie, insbesondere die Analyse der Feinstruktur (kantenah/kantenferne) des Absorptionsspektrums (XAFS X-ray absorption fine structure). Die Darstellung der theoretischen Grundlagen dieser Analysenmethode basiert vor allem auf den Literaturstellen [75] und [76]. Die XAFS-Spektroskopie liefert Strukturinformationen über Atome in der lokalen, dreidimensionalen Umgebung eines Zentralatoms, in diesem Fall Neptunium. Dabei unterscheidet man im Speziellen die XANES- (X-ray absorption near edge structure) und EXAFS-Spektroskopie (extended X-ray absorption fine structure). XANES-Spektroskopie beschäftigt sich dabei mit der Feinstruktur nahe der Kante des Röntgenabsorptionsspektrums eines Zentralatoms, während die EXAFS-Spektroskopie sich mit der Analyse der oszillatorischen Feinstruktur hinter der Absorptionskante des

Röntgenabsorptionsspektrums befasst. EXAFS ist vor allem deshalb eine wertvolle Methode, da ihre Kurzreichweitigkeit es erlaubt, Strukturinformationen auch von hochdispersen oder amorphen Materialien, denen die für Diffraktionsmethoden nötige Fernordnung fehlt, zu erhalten.

Bei der Messung trifft der Röntgenstrahl auf die Probe. Entspricht seine Energie ( $E_{h\nu}$ ) der Energie ( $E_0$ ) die nötig ist, um ein Photoelektron aus der Atomhülle zu emittieren, so steigt die Absorption im Spektrum abrupt an (Absorptionskante). Diese Absorptionskanten treten bei der Anregung aus inneren Elektronenschalen auf. Je nachdem aus welcher Schale angeregt wird, spricht man von der K-, L-, M-Kante usw. Die emittierten Photoelektronen werden auf Grund ihres Wellencharakters an den Nachbaratomen des Absorberatoms gestreut. Die rückgestreute Photoelektronenwelle kann nun mit der ursprünglichen Welle interferieren und diese abschwächen oder verstärken (konstruktive bzw. destruktive Interferenz). Der Effekt hängt dabei von der Wellenlänge des Photoelektrons und dem Abstand  $r_{AB}$  zwischen Zentral- und Nachbaratom ab. Die Interferenz führt zu einer korrespondierenden Modulation im Absorptionsquerschnitt, welche die EXAFS-Oszillationen im Röntgenabsorptionsspektrum zur Folge hat. Einige prinzipielle Aspekte sind in Abbildung 6 graphisch dargestellt.

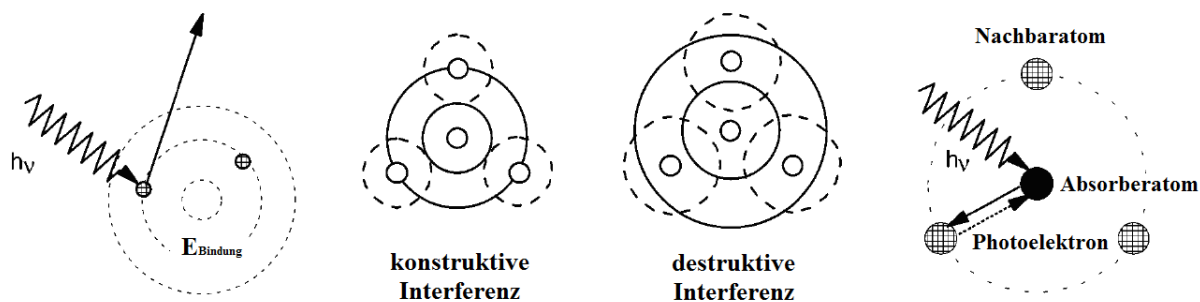


Abbildung 6: Links: Schematische Darstellung des photoelektrischen Effekts, mitte: Konstruktive und destruktive Interferenz der ausgehenden und rückgestreuten Photoelektronenwelle, rechts: Illustration der das Absorberatom umgebenden Nachbarschalen (adaptiert nach [76])

Zumeist wird für EXAFS-Untersuchungen auf Grund ihres weitreichenden spektralen Bereichs und der hohen Intensität Synchrotron-Strahlung genutzt. Polychromatische Röntgenstrahlung vom Synchrotron-Speicherring wird durch einen Monochromator Kristall der Energie nach ausgewählt. Dabei werden flache Kristallmonochromatoren verwendet, da deren Strahlung eine hohe Parallelität besitzt und dadurch die Divergenz reduziert. Die

monoenergetischen Röntgenstrahlen passieren einen Detektor (meist eine Ionisationskammer), der die Intensität des eingehenden Strahls misst ( $I_0$ ). Nach Passieren der Probe misst ein weiterer Detektor die transmittierte Intensität ( $I_t$ ) oder die Fluoreszenz ( $I_f$ ). Dabei werden  $I_t$  und  $I_f$  durch den Absorptionskoeffizienten ( $\mu$ ) und die Dicke ( $x$ ) der Probe bestimmt:

$$\mu \cdot x \propto \log_e(I_0/I_t) \text{ bzw. } \mu \cdot x \propto I_f/I_0 \quad (3-1)$$

Für die Fluoreszenzmessungen werden vor allem Festkörper- und Szintillationsdetektoren benutzt. Der schematische Aufbau eines solchen Experimentes ist in Abbildung 7 dargestellt.

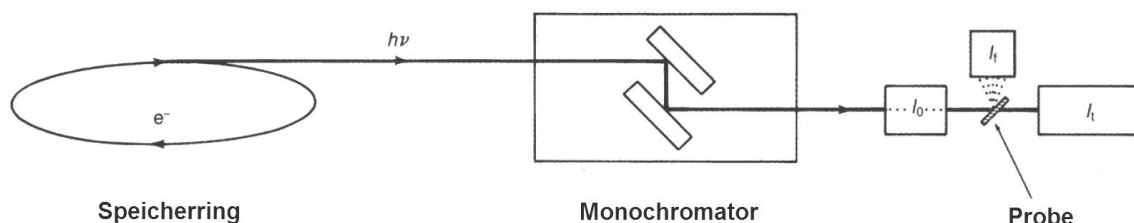


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines EXAFS-Experimentes, adaptiert nach [75]

Die Extraktion der Strukturinformationen aus den Messdaten stellt einen Vielstufenprozess dar. Nach Untergrund-, Totzeit- und Energiekorrektur muss die EXAFS-Funktion ( $\chi$ ) aus dem Absorptionsspektrum extrahiert werden. Gleichung (3-2) zeigt den Zusammenhang zwischen  $\chi$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\mu$ .

$$\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)] / \mu_0(E) \quad (3-2)$$

Dabei ist  $\mu(E)$  die gemessene Absorption bei einer gegebenen Energie und  $\mu_0(E)$  die geglättete Absorption, die bei gleicher Energie aufträte, wenn keine EXAFS-Struktur vorhanden wäre (isoliertes Atom). Auf Grund der physikalischen Unmöglichkeit die Atome der Probe zu isolieren, kann  $\mu_0(E)$  nur in einatomigen Gasen gemessen werden. Daher wird  $\mu_0(E)$  numerisch mit einer Spline-Funktion angenähert (Smooth Line).

Die Energieskala (eV) wird dann in die k-Skala ( $\text{\AA}^{-1}$ ) konvertiert (Zusammenhang zwischen E und k siehe (3-3)) und  $\chi(k)$  mit  $k^3$  gewichtet, um die mit steigendem k rapide abnehmende EXAFS-Oszillation auszugleichen.

$$k = [(8\Pi^2m/h^2)E]^{1/2} \quad (3-3)$$

Dabei ist m die Restmasse des Elektrons und h das Planck'sche Wirkungsquantum.  $\chi(k)$  stellt eine Summe individueller sinusförmiger Komponenten dar, die aus der Rückstreuung verschiedener Koordinationsschalen resultieren. Die Frequenzen dieser Beiträge hängen in erster Linie vom Abstand zwischen Zentralatom und Rückstreuer ab. Die EXAFS-Gleichung (siehe (3-4)) ist ein theoretischer Ausdruck, der  $\chi(k)$  in Strukturparametern beschreibt und somit erlaubt, Strukturinformationen aus dem experimentell bestimmten  $\chi(k)$  abzuleiten. Im Folgenden soll kurz auf die einzelnen Bestandteile der EXAFS-Gleichung eingegangen werden, bevor die weitere Datenbearbeitung besprochen wird.

$$k^n \chi(k) = k^{n-1} \cdot \sum_j N_j / r_j^2 \cdot \underbrace{F_j(k)}_{\text{Rückstreuamplitude}} \cdot \underbrace{S_i(k)}_{\text{Reduktionsfaktor}} \cdot \underbrace{\exp(-2\sigma_j^2 k^2)}_{\text{Thermische\&statische Dämpfung}} \cdot \underbrace{\exp[-2r_j/\Lambda(k)]}_{\text{Inelastische Streuung}} \cdot \underbrace{\sin[2kr_j + \Phi_{ij}(k)]}_{\text{Totale Phase}} \quad (3-4)$$

In dieser Gleichung ist  $N_j$  die Zahl der Nachbaratome vom Typ j,  $r_j$  ist der Abstand zwischen Zentralatom und Nachbaratom j. Die Rückstreuamplitude  $F_j(k)$  ist Funktion des Streuatoms und bestimmt weitestgehend die Gesamtform des EXAFS. Der Reduktionsfaktor  $S_i(k)$  steht für Verluste in  $F_j$  durch Mehrfachanregung des Absorbers. Die Schwingungsbewegungen und statische Unordnung der Rückstreuer in Form des dritten Terms bewirken eine zusätzliche Dämpfung der EXAFS-Amplitude besonders bei hohen k-Werten. Diesen Effekt kann man vor allem durch den Anstieg der Amplitude mit sinkender Temperatur beobachten. Dabei ist der Debye-Waller-Faktor  $\sigma_j$  definiert als der quadratische Mittelwert der Abweichung vom durchschnittlichen Atomabstand. Die damit verbundene Debye-Waller-Näherung geht davon aus, dass die thermische Bewegung harmonisch und die statische Unordnung gaußverteilt ist. In Systemen starker Unordnung oder stark anharmonischer Schwingung kann sie nicht verwendet werden. Die inelastische Streuung der Photoelektronen führt ebenfalls zu einer Abschwächung. Diese wird mit  $\exp(-2r_j/\Lambda(k))$  beschrieben, wobei  $\Lambda(k)$  die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons ist. Da  $\Lambda(k)$  mit k ansteigt, ist die Schwächung bei kleinem k



stärker ausgeprägt. Die totale Phase der rückgestreuten Elektronenwelle am Zentralatom besteht aus zwei Teilen. Der erste Teil ( $2kr_j$ ) ist Resultat des Weges der Welle vom Zentralatom zum Rückstreuer und zurück. Der zweite Beitrag ( $\Phi_{ij}(k)$ ) resultiert aus der Wechselwirkung zwischen dem zurückgestreuten Elektron und den Potentialen von Absorberatom und Rückstreuer, wodurch zusätzliche Phasenänderungen zustande kommen. Nach Bestimmung von  $k^3\chi$  wird eine Fouriertransformation durchgeführt, die ein Frequenzspektrum, die pseudoradiale Verteilungsfunktion (PRDF), liefert. Die Peaks der PRDF korrespondieren dabei mit individuellen Sinusfrequenzen oder genauer gesagt mit den radialen Koordinationsschalen. Die radialen Positionen sind auf Grund der Energieabhängigkeit des Phasenfaktors der Sinusfunktion leicht zu kleineren Abständen verschoben und daher nur angenäherte bzw. pseudo-Abstände. Die PRDF liefert daher keine quantitativen Strukturinformationen. Um spezifische Strukturinformationen zu erhalten, muss ein individueller Peak bzw. eine Koordinationsschale im PRDF in die  $k$ -Skala zurücktransformiert werden. Dies liefert das  $k^3\chi$  einer einzelnen Schale, wobei man auch von Fourier-Filterung spricht. Dieses „Einschalen“- $k^3\chi$  wird dann analysiert, um die Informationen über Abstand, Koordinationszahl, Debye-Waller-Faktoren und Art des Nachbaratoms zu erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum einen Messungen an der Rossendorf Beamline (ROBL) der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Frankreich) [77] und zum anderen an der MicroXAS Beamline der Swiss Light Source (SLS, Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz) durchgeführt [78]. Dabei wurden an der ESRF EXAFS-Messungen an feuchten Pasten von Sorptionsproben aus Batch-Experimenten in Abhängigkeit verschiedener äußerer Parameter (siehe Tabelle 16, Kapitel 4.3.2) gemessen. XANES-Messungen an der SLS hingegen erfolgten orts aufgelöst an Dünnschliff- und Diffusionsproben, wobei theoretisch eine minimale Strahlabmessung von  $1 \mu\text{m}^2$  erreicht werden kann [78]. Details zu dem an den Beamlines vorhandenen Equipment folgen in Kapitel 3.3.3 und 3.3.4.

### 3.2.5 Röntgenfluoreszenz-Mapping und Röntgenbeugung

Im Falle der Messungen an der SLS wurden die XANES-Messungen mit der Bestimmung der Elementverteilung via Röntgenfluoreszenz (XRF, X-ray fluorescence) Mapping kombiniert. Dabei wird die Probenoberfläche zweidimensional abgerastert und die von den verschiedenen Elementen in der Probe ausgesendete charakteristische Röntgenstrahlung detektiert. Diese Strahlung wird bei der Abregung von auf höhere Energieniveaus angeregten Elektronen frei.

Die Dünnschliffproben sind ausreichend dünn, so dass außerdem Röntgenbeugung (XRD, X-ray diffraction) gemessen werden kann. Treffen die Röntgenstrahlen ein kristallines Teilchen in der Probe so, dass die Bragg-Gleichung erfüllt wird, werden sie gebeugt und es kommt zu einer gegenseitigen Verstärkung. Alle gebeugten Strahlen einer Gitterebene erzeugen dann einen Kegel. Im Falle einer Dünnschliffprobe wurden auf diese Weise Röntgenbeugungsbilder gemessen, um Informationen über kristalline Mineralphasen in der Probe zu erhalten. Auch in diesem Fall wurde die Probe über einen kleinen Bereich abgerastert und in jedem Punkt die entsprechenden Beugungsbilder aufgenommen, welche für die spätere Auswertung summiert wurden.

### **3.2.6 Messungen an der Elektronenmikrosonde**

Die verwendete Elektronenmikrosonde (Jeol JXA 8200) des Max-Planck-Institutes für Chemie ist mit einem energiedispersiven (EDS) sowie fünf wellenlängendispersiven (WDS) Detektoren ausgestattet. Das gemessene Signal ist dabei das gleiche wie im Falle des XRF-Mapping am Synchrotron, lediglich die Anregung ist unterschiedlich. Des Weiteren erlauben es die WDS-Spektrometer, auch Elemente zu unterscheiden, deren Fluoreszenzlinien nahe beieinander liegen.

## **3.3 Experimentelle Durchführung und Probenpräparation**

### **3.3.1 Sorptionsexperimente**

Alle Sorptionsexperimente wurden in 10 mL-Zentrifugenröhrchen (BeckmanCoulter, USA) mit einem Gesamtlösungsvolumen von 8,5 mL durchgeführt. Der Opalinuston wurde zunächst in die Zentrifugenröhrchen eingewogen und 72 Stunden mit der entsprechenden Hintergrundelektrolyt-Lösung vorkonditioniert. Nach der Vorkonditionierung wurde die Radionuklidlösung zugesetzt. Während der Kontaktzeit von weiteren 72 Stunden wurde der pH der Proben immer wieder durch Zugabe verschieden konzentrierter NaOH- bzw. HClO<sub>4</sub>-Lösungen auf den angestrebten Wert nachgestellt. Die pH- und Eh-Wert Messungen erfolgten mit einem inoLab pH level 1 pH-Meter mit Temperatursensor (WTW, Weilheim) und einer pH- (blue line 16 pH, Schott, Mainz) oder Redoxelektrode (blue line 31 RX, reference system: Ag/AgCl, Schott, Mainz) mit 3 M KCl oder 3 M NaCl (im Falle von Experimenten in NaClO<sub>4</sub>-Lösung) als Innenelektrolyt. Die pH-Kalibration erfolgte mit DIN Pufferlösungen (SI Analytix, Mainz). Die Redoxelektrode wurde mit einem Standard von bekanntem Potential

(240 mV, HI 7021 ORP, HANNA instruments, USA) auf ihre Funktionsfähigkeit getestet. In Experimenten bei erhöhter Temperatur wurden sowohl pH-Kalibrierung als auch -Messung bei der jeweiligen Temperatur durchgeführt.

In ausgewählten Fällen wurde der Oxidationszustand des Neptuniums mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmt. Dazu wurden 0,5 mL der überstehenden Lösung mit 2 mL 1 M HCl und 2,5 mL einer 0,5 M Lösung von Bis-(2-Ethylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) in Toluol gemischt und etwa 5 min ausgeschüttelt. Nach Phasentrennung durch Zentrifugation für einige Minuten bei 5000 U/min (3K30, Sigma, Osterode am Harz) wurden jeweils 1 mL der organischen bzw. wässrigen Phase mittels  $\gamma$ -Spektroskopie und LSC analysiert. Np(IV) reichert sich in der organischen Phase an, während Np(V) in der wässrigen Phase verbleibt [79]. Zur Bestimmung des Oxidationszustandes des sorbierten Neptuniums wurde der Ton aus dem Batch-Experiment in 3 mL 1 M HCl und 3 mL HDEHP-Lösung suspendiert und etwa 5 min geschüttelt und analog der vorher beschriebenen Prozedur analysiert. Bei dieser Vorgehensweise ist jedoch zu berücksichtigen, dass kolloidales Np(IV) ebenfalls in der wässrigen Phase verbleibt.

Im Falle der Experimente bei Raumtemperatur erfolgte die Durchmischung der Proben in einem Überkopfröhrator (Rotator SB 3, Stuart Scientific, UK). In Versuchen bei erhöhter Temperatur wurden die Zentrifugenröhrchen in einem massiven Aluminiumblock über einer heizbaren Mehrstellenmagnetröhrplatte (IKA RT 10 power IKAMAG, IKA, Steufen) beheizt und mit Hilfe von 5 mm Magnetröhrkernen geröhrt (Aufbau siehe Abbildung 8). Die Suspensionen wurden anschließend eine Stunde bei 30.000 U/min bzw. 108.800 g bei Raumtemperatur zentrifugiert (Avanti J-30I, BeckmanCoulter, USA) und die überstehende Lösung mittels  $\gamma$ -Spektroskopie, LSC oder NAA analysiert. Die Sorption und die  $K_d$ -Werte wurden anhand der Aktivität der überstehenden Lösung im Vergleich zu einer Blank-Probe, der das Radionuklid aber kein Ton zugesetzt wurde, bestimmt. Experimente unter Sauerstoffausschluss wurden unter Argon in einer Inertgas-Box (Unilab, MBraun, Garching) durchgeführt. Da sich die genauen Versuchsbedingungen je nach Art der durchgeführten Experimente unterschieden, werden Einzelheiten im jeweiligen Ergebnisteil erläutert.

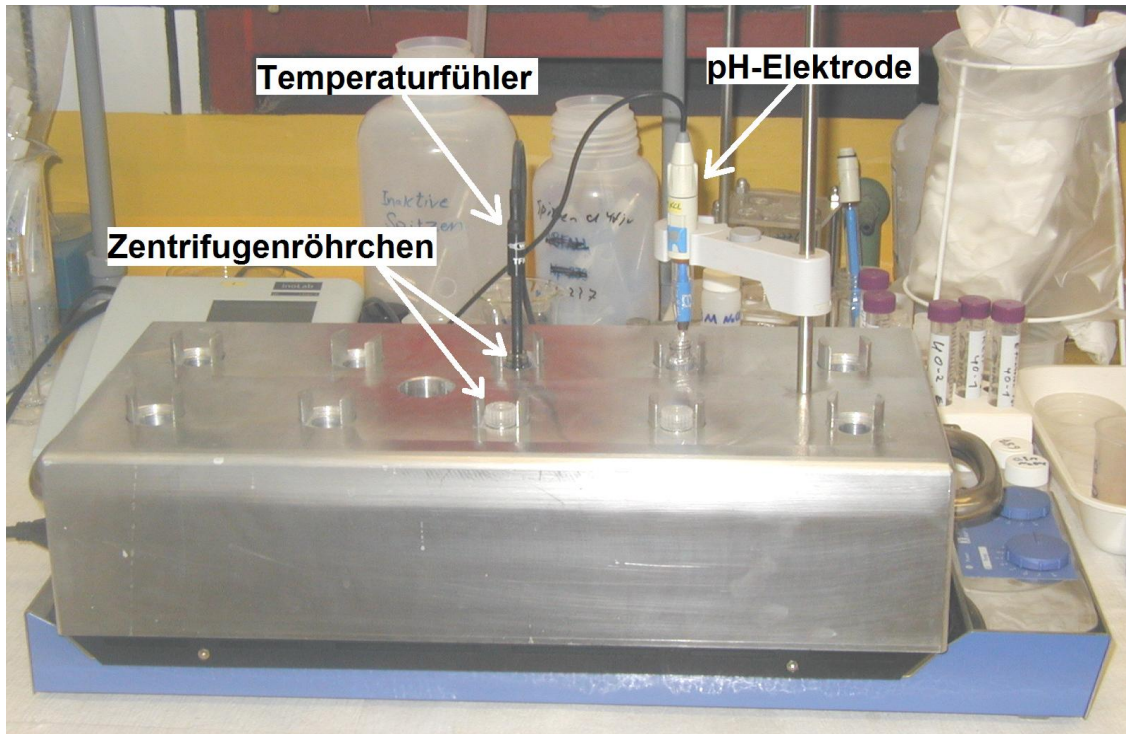


Abbildung 8: Experimenteller Aufbau für die Bestimmung der Np-Sorption bei erhöhter Temperatur

### 3.3.2 Diffusionsexperimente [49]

Für die Diffusionsexperimente wurden intakte Opalinuston-Bohrkerne mit einem Durchmesser von etwa 25,5 mm und einer Dicke von etwa 11,2 mm verwendet. Die Dichte der Bohrkerne lag in allen Fällen zwischen 2400 und 2430 kg/m<sup>3</sup>. Die Proben wurden auf beiden Oberflächen mit einem Filter (Edelstahl) bedeckt, in die Diffusionszellen (Edelstahl) eingesetzt und für mehrere Monate mit OPA-Porenwasser (pH 7,6) vorkonditioniert. Die Proben wurden dann mit 1,3 MBq/L tritiiertem Wasser (HTO) in einem „Through-Diffusion“-Experiment charakterisiert. Der schematische sowie der experimentelle Aufbau sind in Abbildung 9 gezeigt. Der Tracer wird einem Reservoir (Lösungsvolumen: 200 mL) zugesetzt, dessen Lösung fortlaufend mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe über Teflonschläuche (Durchmesser 0,75 mm) an der Tonoberfläche vorbeigespült wird. Das Reservoir auf der anderen Seite des Bohrkerns (Lösungsvolumen: 20 mL) wird regelmäßig gewechselt und die Aktivität des durch den Ton diffundierten Tracers mittels LSC gemessen. Unter der Annahme, dass HTO nicht sorbiert ( $K_d = 0$ ), lassen sich mit Hilfe der Gleichungen (3-5) und (3-6) aus der diffundierten Aktivität bzw. der Stoffmenge des Tracers in Abhängigkeit der

Zeit der effektive Diffusionskoeffizient  $D_e$  für HTO und die Porosität  $\varepsilon$  des Tons berechnen [80].

$$A(l,t) = S \cdot l \cdot c_0 \left( \frac{D_e \cdot t}{l^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2 \cdot \alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2 \cdot \alpha}\right) \right) \quad (3-5)$$

$$\alpha = \varepsilon + \rho \cdot K_d \quad (3-6)$$

Darin ist A die diffundierte Aktivität des Tracers zu einer bestimmten Zeit und bei einer bestimmten Diffusionsstrecke. S und l sind die Fläche und Länge des Bohrkerns in m<sup>2</sup> bzw. m,  $c_0$  ist die Tracerstartkonzentration in Bq/m<sup>3</sup>, t die Zeit in s,  $\alpha$  der Kapazitätsfaktor und  $\rho$  die Dichte des Tons in kg/m<sup>3</sup>. Bei der Auswertung wurden zudem die aus den Volumina der Schläuche resultierenden Totvolumina berücksichtigt. Nach der Bestimmung der Porosität und des  $D_e$ -Wertes für HTO wurde der Tracer wieder komplett aus dem System entfernt, indem die Reservoirs auf beiden Seiten etwa alle zwei Tage gegen neue, mit tracerfreiem OPA-Porenwasser ersetzt wurden bis keine Aktivität mehr nachzuweisen war.

Um das Diffusionsverhalten von Np(V) zu untersuchen, wurde ein Reservoir mit 8  $\mu$ M Np(V) in OPA-Porenwasser an die Diffusionszelle angeschlossen (Volumen dieses Reservoirs 210 mL). Das Np hatte dann etwa einen Monat Zeit, in den Ton zu diffundieren, wobei die Abnahme der Aktivität im Reservoir regelmäßig kontrolliert wurde. Bei Experimenten mit Huminsäure wurde die Huminsäure gemeinsam mit Np in das Reservoir gegeben. Beim Experiment bei 60 °C wurde die Diffusionszelle in einem Heizschrank temperiert. Einen Tag vor Beendigung des Versuches wurde <sup>22</sup>Na in das Reservoir zugesetzt (5,1-5,5 MBq/L), um auch die Koeffizienten für Na<sup>+</sup> als schwach sorbierendes Kation mitbestimmen zu können. Die Zelle wurde geöffnet, der Bohrkern kurz an Luft getrocknet und dann die Mantelfläche des Tonzylinders mit Klebstoff verfestigt. Der Bohrkern wurde auf einen Metallhalter geklebt und dieser in eine Bohrmaschine eingespannt. Durch Aufdrücken des Bohrkerns in mit Sandpapier präparierte Plastikdosen wurde der Ton sukzessive abgetragen [81]. Um eine Verteilung des radioaktiven Staubs im Raum zu vermeiden, wurde das Abschleifen in einer Handschuhbox aus Plexiglas durchgeführt. Der Aufbau für dieses Verfahren sowie der Probenhalter sind in Abbildung 10 dargestellt. Da das Zentrum dieser runden Fläche sich beim Abschleifen nicht dreht, wurde dieses vor Beginn mit Hilfe der Bohrmaschine entfernt (Durchmesser 4,5 mm, siehe auch Abbildung 10). Der somit fehlende Feststoff wurde in der Auswertung berücksichtigt.

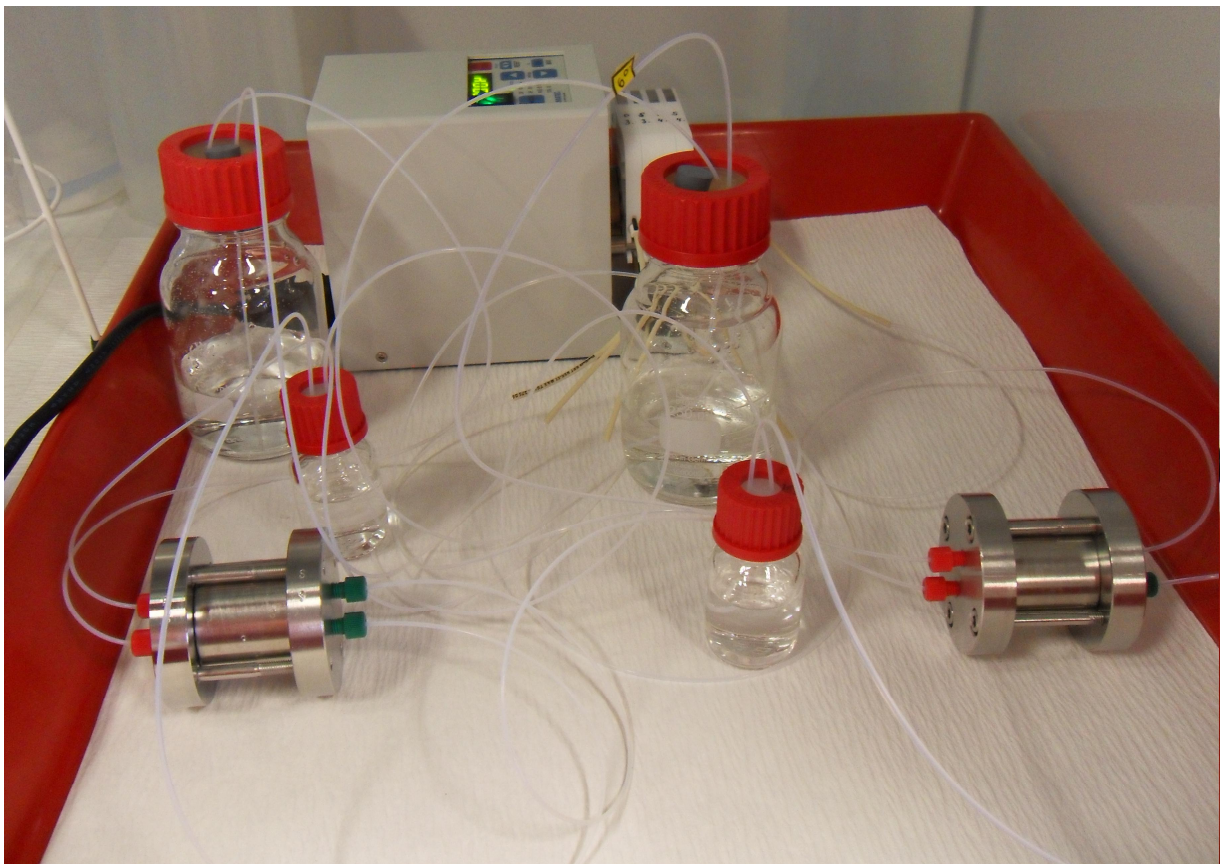
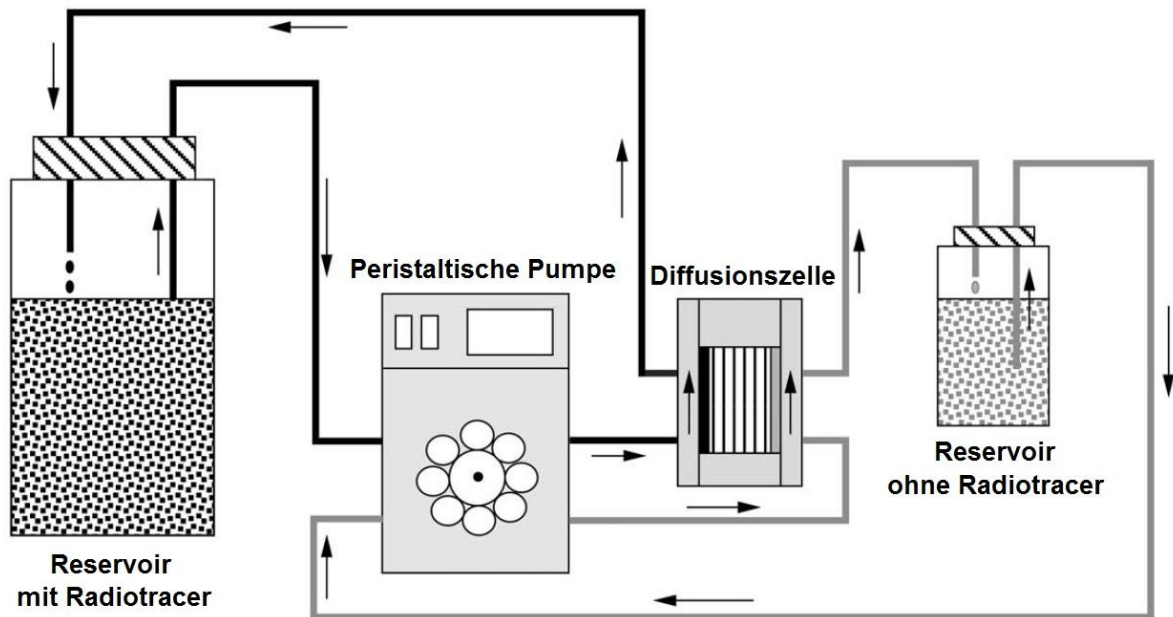


Abbildung 9: Schematischer (adaptiert nach [80]) und experimenteller Aufbau eines Diffusions-experimentes



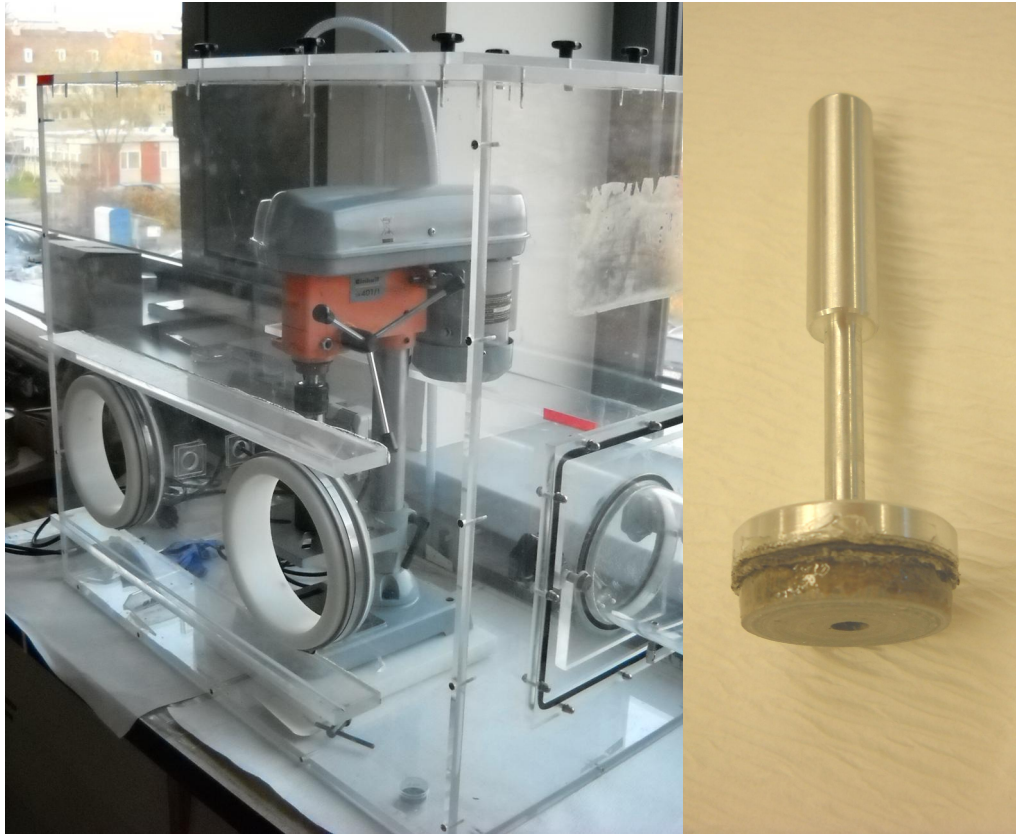


Abbildung 10: Links: Aufbau für das Abschleifen der Opalinuston-Bohrkerne, rechts: Probenhalter mit aufgeklebtem Bohrkern

Die Dicke der abgeschliffenen Schichten wurde anhand der Dichte des Tons und des Gewichtsunterschiedes der Dosen vor und nach dem Abschleifen berechnet und lag zwischen 10 und 30  $\mu\text{m}$ . Die abgeschliffenen Schichten wurden dann mittels  $\gamma$ -Spektroskopie gemessen. Die Auswertung anhand der im Ton und Reservoir gemessenen Aktivität ergibt sich anhand der Gleichungen (3-7) bis (3-9). Die genaue Herleitung, auf die nicht weiter eingegangen werden soll, kann [82] entnommen werden.

$$A_{OPA} = \frac{V_{PW} + m \cdot K_d}{m} \cdot c(\xi, \tau) \quad (3-7)$$

$$c(\xi, \tau) = \frac{\exp(-\xi^2/4\tau)}{\sqrt{1-4\kappa}} \left[ \text{erfc} \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + (1-\sqrt{1-4\kappa}) \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right) - \text{erfc} \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + (1+\sqrt{1-4\kappa}) \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right) \right] \quad (3-8)$$

$$c_R(\tau) = \frac{1}{2\sqrt{1-4\kappa}} \left[ (1+\sqrt{1-4\kappa}) \cdot \text{erfc} \left( (1-\sqrt{1-4\kappa}) \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right) - (1-\sqrt{1-4\kappa}) \cdot \text{erfc} \left( (1+\sqrt{1-4\kappa}) \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{2} \right) \right] \quad (3-9)$$

Darin ist  $\text{erfc}(x) = \exp(x^2) \cdot \text{erfc}(x)$ ,  $c_R$  die Tracerkonzentration im Reservoir,  $\tau$  ist der Quotient aus Zeit  $t$  und der sogenannten charakteristischen Zeit  $t_c$ . Diese entspricht der Zeit in der die Tracerkonzentration zwischen Grenzschicht (Filter) und Ton von Null auf die Hälfte der Ausgangskonzentration ansteigt ( $t_c = \alpha \cdot D_e / P_f^2$ , dabei ist  $P_f$  die Permeabilität des Filters).  $\zeta$  entspricht  $x/l_c$ , wobei  $x$  die zurückgelegte Strecke des Tracers im Ton und  $l_c$  die charakteristische Länge  $D_e / P_f$  ist.  $\kappa$  ist gleich  $t_c \cdot F \cdot P_f / V$ , dabei ist  $F$  die kontaktierte Fläche und  $V$  das Volumen. Die Filterpermeabilität lässt sich unter Annahme, dass die Sorption am Filter vernachlässigbar ist, als  $D_f / l_f$  abschätzen, wobei  $D_f$  der effektive Diffusionskoeffizient im Filter und  $l_f$  die Dicke des Filters ist.  $D_f$  kann mit  $D_w / 10$  abgeschätzt werden, sofern, wie in diesem Fall, nur der Filterrückhalt und nicht die Sorption daran eine Rolle spielt [83], dabei ist  $D_w$  der Diffusionskoeffizient im Medium selbst (hier OPA-Porenwasser).

$D_w$  kann experimentell nach der Kapillarmethode [84] bestimmt werden. Dazu wird Tracer in eine Glaskapillare gegeben und diese in ein Reservoir mit Porenwassers getaucht. Die obere Öffnung der Kapillare wird abgedichtet. Die aus der Kapillare in das Porenwasser diffundierte Aktivität wird dann in Abhängigkeit der Zeit gemessen und  $D_w$  nach folgender Gleichung berechnet [84]:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(- (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_w \cdot \frac{t}{4l^2}\right) \quad (3-10)$$

Bei Untersuchungen in Abhängigkeit der Temperatur lassen sich Werte für  $D_w$ , sofern Werte für mindestens zwei Temperaturen vorhanden sind, auch anhand der Arrhenius-Gleichung interpolieren.

$$D_w = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (3-11)$$

Darin ist  $E_A$  die Aktivierungsenergie in J/mol,  $A$  ist die Arrheniuskonstante in  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $R$  die ideale Gaskonstante und  $T$  die Temperatur in Kelvin. Durch Auftragung von  $\ln(D_w)$  gegen  $1/T$  lässt sich dann die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Geraden bestimmen.

Neben den für  $\text{Na}^+$  und  $\text{Np(V)}$  bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$  lässt sich auch der scheinbare Diffusionskoeffizient  $D_a$  (englisch: apparent) angeben, der sich einfach als Quotient aus  $D_e$  und  $\alpha$  ergibt:



$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} = \frac{D_e}{\varepsilon + K_d \cdot \rho} \quad (3-12)$$

In dieser Konstante sind somit die Materialeigenschaften des Tons (Dichte und Porosität) im Gegensatz zu  $D_e$  mit enthalten.

### 3.3.3 EXAFS-Untersuchungen – Probenpräparation, Messung und Datenauswertung

Für die an der ESRF durchgeführten EXAFS-Messungen wurden Batch-Proben, wie oben unter 3.3.1 beschrieben, präpariert. Dabei wurden verschiedene Parameter wie pH, Hintergrundelektrolyt, aerobe/anaerobe Bedingungen,  $\text{CO}_2$ -Partialdruck, Einfluss von Huminsäure und der Einfluss von  $\text{Fe}^{2+}$  in Lösung unter Verwendung verschiedener OPA Ton-Chargen (Details siehe Tabelle 16, Kapitel 4.3.2) untersucht.

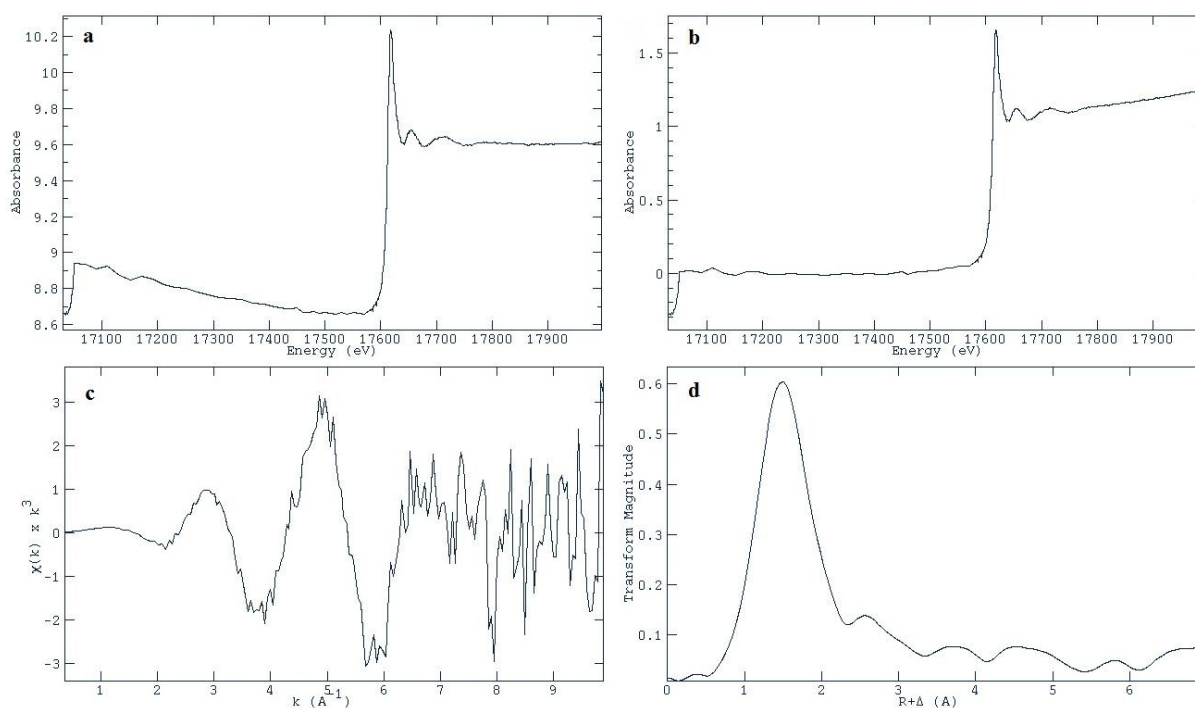


Abbildung 11: Auswerteschritte bei der Verwendung von EXAFSPAK [85] am Beispiel von Probe 9-09 (Kapitel 4.3.2): a) Rohspektrum nach Energiekalibrierung und Mittelung, b) Spektrum nach Abzug der „Pre-Edge“, c) EXAFS nach Splineanpassung, d) Fourier-Transformation

Nach Abschluss des Batch-Experimentes wurde die Sorption anhand der Np-Aktivität in der überstehenden Lösung bestimmt. Im Falle von Raumtemperaturproben wurde der Feststoff nach kurzem Trocknen feucht in Plexiglas-Probenhalter gegeben und homogen unter

Vermeidung von Luftblasen oder Löchern verteilt. Danach wurde der Halter mit Kapton<sup>®</sup>-Klebeband verschlossen und der Probenhalter doppelt in PE-Folie eingeschweißt. Bei den Proben, die im Kryostat gemessen wurden, wurde das Pulver komplett getrocknet und dann in Polyethylenprobenhalter gefüllt, die ebenfalls doppelt eingeschweißt wurden. Die Np-Aktivität in den Proben wurde anhand der prozentualen Sorption und der Massendifferenz zwischen leerem und gefülltem Probenhalter berechnet. Die Präparation der anaeroben Proben erfolgte komplett in der Handschuh-Box. Der Transport der anaeroben Proben erfolgte in einem anaeroben Transportbehälter (Anaerobic jar, schuett-biotec GmbH, Göttingen), der mit Argon geflutet wurde oder einem mit flüssigem Stickstoff befülltem Edelstahlcontainer (Voyageur, KGS-Isotherm, Karlsruhe).

Die ROBL Beamline, an der die Messungen durchgeführt wurden, ist mit einem Si(111)-Doppel-Kristall-Monochromator mit zwei Kollimator/Fokussierungsspiegeln (Si und Pt-Beschichtung) zur Unterdrückung höherer Anregungen, einem 13-Element Ge-Detektor, sowie einem He-Kryostaten zur Kühlung der Proben auf 15 K ausgestattet. Die Messungen erfolgten im Fluoreszenzmodus bei einem Winkel von 45 ° zwischen Probe und eingehendem Strahl. Der Ringstrom betrug während der ersten beiden Messzeiten etwa 200 mA, im Rahmen der dritten Messzeit nur knapp 80 mA auf Grund des 16 bunch Betriebs der ESRF. Die Energiekalibrierung wurde durch paralleles Messen einer Y-Folie bei jeder Probe durchgeführt. Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mit den Programmen EXAFSPAK [85] und FEFF8.20 [86]. Einige der bereits in Kapitel 3.2.4 angesprochenen Auswerteschritte sind in Abbildung 11 am Beispiel einer der untersuchten Proben dargestellt. Zur Feststellung, ob Anteile von Np(IV) gebildet wurden, wurden die Spektren mit Hilfe einer iterativen Faktorenanalyse (ITFA) [87] mit Referenzspektren von Np(IV) und Np(V) [77] verglichen und so das Verhältnis beider Oxidationsstufen bestimmt.

#### **3.3.4 $\mu$ -XAFS/XRF/XRD-Untersuchungen**

Für die Messungen an der MicroXAS Beamline der Swiss Light Source wurden Dünnschliffe von Opalinuston auf Glasobjektträgern präpariert. Die Präparation dieser Proben erfolgte am Max Planck-Institut für Chemie in Mainz. Die Dicke des Tons betrug dabei ca. 20-30  $\mu$ m, die Fläche war stets kleiner als 1 cm<sup>2</sup>. Dabei wurde bei den verschiedenen Proben die Gesamtmenge an Neptunium variiert. Die nötige Menge an Np-Stammlösung wurde in 200-300  $\mu$ L Milliporewasser gelöst (pH 7-7,5) und die Lösung mit Hilfe einer Pipette auf die Tonoberfläche geträufelt bis die gesamte Fläche bedeckt war. Unter einer 60 W Glühlampe

wurde die Lösung vollständig eingetrocknet und diese Prozedur solange wiederholt bis die Lösung komplett aufgebraucht war. Ein Dünnschliff wurde unter anaeroben Bedingungen in einem Sorptionsexperiment mit Np-Lösung ( $8 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 7-7,5$ ) kontaktiert. Der Dünnschliff wurde dabei in eine zylindrische Sorptionszelle eingebaut, so dass nur die Tonfläche mit der Np-Lösung in Kontakt kam. Nach einer Kontaktzeit von etwa fünf Tagen wurde die überstehende Lösung wieder abpipettiert und der Dünnschliff entnommen. Neben den Dünnschliffen wurde auch eine Diffusionsprobe analog dem unter 3.3.2 beschriebenen Verfahren präpariert. Nachdem  $8 \mu\text{M}$  Np(V) für etwa einen Monat in den Bohrkern eindiffundiert waren, wurde der Bohrkern aus der Zelle entnommen und nach Trocknung in kleinere Teile gespalten. Ein Stück, das auch einen Teil der kontaktierten Oberfläche enthielt, wurde in einen Plexiglas-Hohlzylinder gesetzt und mit einem Stück Kapton-Band verschlossen. Eine Übersicht der präparierten Proben kann Tabelle 11 in Kapitel 4.3.1 entnommen werden. Die Aktivität aller Proben wurde nach Präparation mittels  $\gamma$ -Spektroskopie bestimmt.

Die Beamline ist mit einem Kirkpatrick-Baez-Spiegel Mikrofokussierungssystem und einem Doppelkristall Monochromator mit drei verschiedenen Kristallpaaren (Si(111), Si(311) und Ge(111)) ausgestattet, wobei in unserem Experiment die Si(111)-Kristalle verwendet wurden. Der Ringstrom während der Messung betrug etwa 400 mA. Die Fluoreszenz wurde mit einem Ketek Einelement Si-Detektor gemessen. Zur Messung von Röntgenbeugungsbildern wurde ein Pilatus 100K Detektor verwendet. Die Kalibrierung dieses Detektors erfolgte durch Messung verschiedener Standards (Korund, Quarz, Si-Pulver und Zr-Folie). Das Röntgenfluoreszenz-Mapping von Ca, Fe und Np wurde bei einer Anregungsenergie von 17,65 oder 17,70 keV gemessen. Übersichtsmaps wurden mit einer Schrittweite von 20-10  $\mu\text{m}$ , Detailmaps in 5-1  $\mu\text{m}$  Schritten aufgenommen. Die Strahlabmessung (Höhe x Breite) betrug im Fall der Sorptionsprobe  $\approx 2 \times 4 \mu\text{m}$ , für alle übrigen Proben  $\approx 1 \times 2,5 \mu\text{m}$ . Die Energie wurde durch Messung einer Zr-Folie kalibriert. Auf Grund der ähnlichen Röntgenfluoreszenzenergien von Np ( $E(L_{\alpha}) = 13,95 \text{ keV}$ ) und Sr ( $E(K_{\alpha}) = 14,16 \text{ keV}$ ), welches in Konzentrationen von 200 - 300 ppm in OPA vorkommt (siehe Tabelle 3, Kapitel 3.1.1), wurden lokalisierte Anreicherungen von Np durch erneutes Abrastern der Region unterhalb der Anregungsenergie von Np verifiziert, um eine Interferenz mit Sr ausschließen zu können. Diese zweite Messung erfolgte bei 17,55 keV. Die XRF-Messungen wurden mit Hilfe des PSI internen MATLAB Codes FMAP 1.11 ausgewertet. Np-Anreicherungen wurden mittels Np  $L_{III}$ -edge  $\mu$ -XANES im Fluoreszenzmodus bei einem

Winkel von  $45^\circ$  bzw.  $20^\circ$  (bei gleichzeitiger Verwendung des XRD-Detektors) gemessen. Die Totzeitkorrektur der Spektren erfolgte mit einem institutsintern programmierten Java-Applet Code. Hintergrund- und Energiekorrektur wurde mit Athena 0.8.061 [88] durchgeführt. Die erhaltenen korrigierten XANES-Spektren wurden, wie oben beschrieben, mittels iterativer Faktorenanalyse (ITFA) [87] mit Referenzspektren [77] verglichen und so die Anteile von Np(IV) und Np(V) in den gemessenen Bereichen bestimmt. Die Auswertung der Beugungsbilder erfolgte mit dem Programm Area Diffraction Machine [89].

### **3.3.5 Messungen an der Elektronenmikrosonde**

Da für die  $\mu$ -XRF-Messung von Np, wie oben erwähnt, hohe Anregungsenergien nötig sind, können die leichten Elemente wie Silicium und Aluminium, die den Hauptanteil an der Zusammensetzung des Tons ausmachen, bei der XRF-Analyse nicht parallel mitgemessen werden. Daher wurden die Proben SLS-Np-1 und -2 (siehe Tabelle 11, Kapitel 4.3.1) an der Elektronenmikrosonde des Max-Planck-Institutes für Chemie auf die übrigen im Opalinuston enthaltenen Elemente untersucht. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV, der Strahlstrom 30 nA und die Messdauer 0,2 s pro Spot. Übersichtsmaps wurden mit einem Strahldurchmesser von 15  $\mu\text{m}$  und einer Schrittweite von 20  $\mu\text{m}$  gemessen. Mg, Al, Ca, Si und Fe wurden mit den WDS-Spektrometern, Ti mit dem EDS-Spektrometer gemessen. Anhand der Eisenverteilung wurden die Bereiche, in denen XANES-Spektren aufgenommen wurden, lokalisiert. Diese Bereiche wurden in höherer Auflösung bei einem Strahldurchmesser von 2  $\mu\text{m}$  und einer Schrittweite von 2,5 oder 1,5  $\mu\text{m}$  abgerastert. Al, Na, Ca, Si und Fe wurden mit den WDS-Spektrometern, Ti, Mg und K mittels EDS Spektrometer gemessen.

## **4 Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1 Sorptionsexperimente**

#### **4.1.1 Einfluss der Temperatur [90]**

Die Sorption von Np(V) an Opalinuston wurde in synthetischem OPA-Porenwasser (pH 7,6) in Abhängigkeit der Temperatur bis zu einem Höchstwert von  $80^\circ\text{C}$  untersucht, wobei in jeder Serie das Feststoff/Lösung(S/L)-Verhältnis zwischen 2 und 20 g/L variiert wurde. Die

Np(V)-Konzentration betrug in allen Fällen zwischen 8 und 10  $\mu\text{M}$ . Die bei hohen Temperaturen auftretenden Volumenverluste, beispielsweise bei der pH-Nachstellung, wurden durch Zugabe von Milliporewasser entsprechend der Gewichts Differenz ergänzt. Abbildung 12 zeigt die aufgenommenen Sorptionskurven im Vergleich zu einer früheren Arbeit bei Raumtemperatur [49]. Man erkennt in allen Fällen, dass der Verteilungskoeffizient in jedem Fall unabhängig von dem gewählten S/L-Verhältnis ist. Des Weiteren lässt sich ab einer Temperatur von 40 °C ein deutlicher Trend ausmachen. Mit steigender Temperatur nimmt die Sorption deutlich zu. Der zugehörige Verteilungskoeffizient erhöht sich dabei um mehr als eine Größenordnung. In Tabelle 5 sind die anhand der Kurven in Abbildung 12 bestimmten mittleren Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ ) sowie die geringfügigen Schwankungen in pH und Ausgangskonzentration  $[\text{Np}]_0$  zusammengestellt.

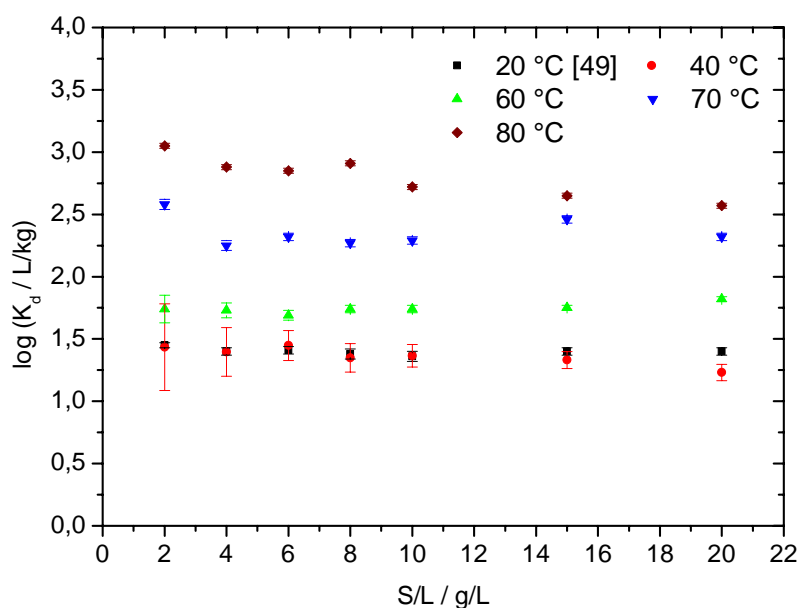


Abbildung 12: Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) an OPA in synth. Porenwasser (pH 7,6) an Luft in Abhängigkeit der Temperatur unter Variation des S/L-Verhältnisses

Tabelle 5: Mittlere Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Np(V) an OPA in synth. Porenwasser an Luft in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur / °C	$K_d$ / L/kg	pH	$[Np]_0$ / mol/L
20 [49]	$25 \pm 5$	7,6	$8 \times 10^{-6}$
40	$23 \pm 4$	7,6	$1 \times 10^{-5}$
60	$56 \pm 5$	7,5	$8 \times 10^{-6}$
70	$235 \pm 72$	7,5	$1 \times 10^{-5}$
80	$678 \pm 254$	7,5	$8 \times 10^{-6}$
Vorkonditionierung bei 60 Sorptionsexperiment bei 20	$28 \pm 9$	7,5	$8 \times 10^{-6}$

Um eine Veränderung des Opalinustons mit steigender Temperatur als mögliche Ursache für die Änderung der Sorption zu prüfen, wurde ein weiteres Batch-Experiment durchgeführt. In diesem wurde die Tonsuspension zunächst für drei Tage bei 60 °C vorkonditioniert und vor der Np-Zugabe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Während des Kontaktes zwischen Np(V) und OPA wurde diese Probe bei Raumtemperatur geschüttelt. Wie das in Tabelle 5 dargestellte Ergebnis zeigt, gibt es im Rahmen des Fehlers keinerlei Unterschiede zwischen diesem und dem vollständig bei 20 °C durchgeführten Versuch. Daher kann eine irreversible Veränderung des Tons bei einer Temperatur von 60 °C ausgeschlossen werden.

In der Literatur finden sich verschiedene Studien zum Sorptionsverhalten verschiedener Schwermetalle an Tonmineralien in Abhängigkeit der Temperatur. So wurde für die Sorption von  $Ni^{2+}$  und  $Eu^{3+}$  an Montmorillonit sowie  $Eu^{3+}$  an Kaolinit eine ähnliche Tendenz gefunden [7, 8]. Bei Erhöhung der Temperatur bis auf 105 °C stieg der Verteilungskoeffizient bei pH-Werten  $> 3$  deutlich an, zudem verschob sich die Sorptionskante hin zu kleineren pH-Werten. Angove et al. untersuchten die Sorption von  $Cd^{2+}$  und  $Co^{2+}$  an Kaolinit zwischen 10 und 70 °C und fanden ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Sorption und Verschiebung der Sorptionskante [91]. Eine mögliche Erklärung für die Zunahme der Sorption ist eine Erhöhung der Oberflächenladung an der Tonoberfläche in Folge einer stärkeren Deprotonierung der Silanol- und Aluminol-Gruppen. Dieses Phänomen wurde bereits für Kaolinit [92] und Rutil [93] berichtet. In letzterem Fall sank der „point of zero net proton charge“ ( $pH_{znp}$ , der Punkt an dem die Oberflächenladung gerade Null beträgt) bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 auf 100 °C um 0,7 pH-Einheiten. Im Falle von Opalinuston trat bei dem Experiment bei 80 °C bei der Probe mit 20 g/L OPA eine Erniedrigung des

pH-Wertes der Suspension von 7,6 auf 7,0 auf. Diese Beobachtung deutet ebenfalls auf eine stärkere Deprotonierung der Tonoberfläche hin, in Folge derer die  $H^+$ -Ionenkonzentration steigt.

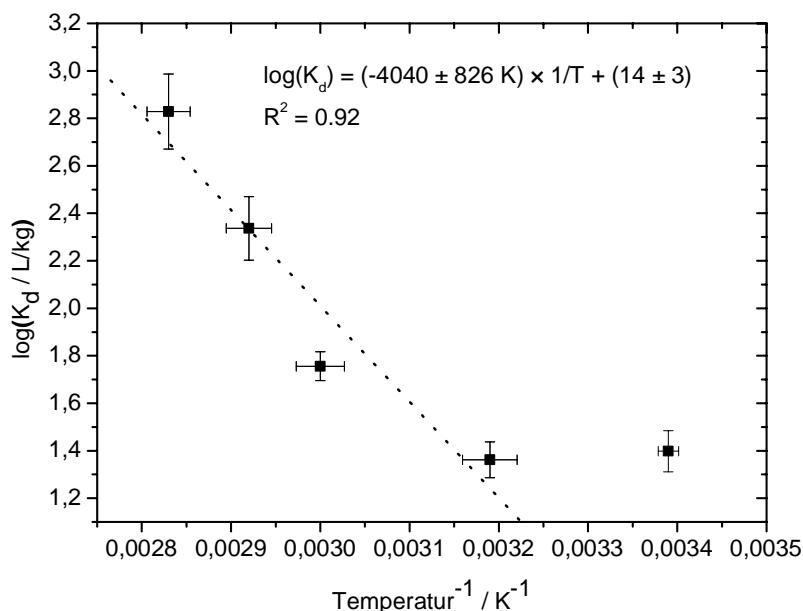


Abbildung 13: Arrhenius-Plot für die Sorption von 8  $\mu$ M Np(V) an Opalinuston in synth. Porenwasser (pH 7,6) in Abhängigkeit der Temperatur

Die Sorption von Np(V) an OPA ist folglich ein endothermer Prozess. Dies wurde ebenfalls für die Sorption von Np(V) an Hämatit, Montmorillonit und Siliciumdioxid berichtet [38]. Durch Verwendung der Van't Hoff-Gleichung (4-1) lässt sich durch Auftragung des Logarithmus des  $K_d$ -Wertes gegen den Kehrwert der zugehörigen Temperatur die scheinbare (englisch: apparent) Sorptionsenthalpie bestimmen.

$$\log(K_d) = \frac{\Delta_r S^{App}}{2,3R} - \frac{\Delta_r H^{App}}{2,3R} \times \frac{1}{T} \quad (4-1)$$

Darin ist  $\Delta_r H^{App}$  die scheinbare Reaktionsenthalpie in kJ/mol und  $\Delta_r S^{App}$  die scheinbare Reaktionsentropie in J/K. T ist die absolute Temperatur in K. Aus dem in Abbildung 13 gezeigten Arrhenius-Plot ergibt sich im linearen Bereich zwischen 40 und 80 °C  $\Delta_r H^{App}$  zu  $77,3 \pm 15,8$  kJ/mol. Dieser Wert liegt in einem ähnlichen Bereich wie die Enthalpien für die

Sorption von  $\text{Ni}^{2+}$  ( $33 \pm 10$  kJ/mol) und  $\text{Eu}^{3+}$  ( $39 \pm 10$  kJ/mol) an Montmorillonit ( $\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$ ) [8] oder  $\text{Co}^{2+}$  ( $27 - 42$  kJ/mol) und  $\text{Cd}^{2+}$  ( $26 - 40$  kJ/mol) an Kaolinit ( $\text{pH} 7,0$  und  $7,5$ ) [91].

#### 4.1.2 Einfluss des Hintergrundelektrolyten [90]

Ein weiterer Faktor, der Einfluss auf die Sorption nehmen kann, ist die Wahl des Hintergrundelektrolyten. Frühere Arbeiten [42, 43, 49] zeigten beispielsweise, dass die Sorption in synth. Porenwasser deutlich geringer als in Elektrolyten geringerer Ionenstärke (z.B. gesättigte Calcit-Lösung) ist. Daher wurde die Sorption von Np(V) an OPA systematisch unter Verwendung der verschiedenen Salze, die die Hauptanteile des Porenwassers ausmachen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ ), bei Ionenstärken von 0,1 und 0,4 M untersucht. Zum weiteren Vergleich wurden ebenfalls zwei Serien mit  $\text{NaClO}_4$  als Hintergrundelektrolyten (ebenfalls 0,1 und 0,4 M) durchgeführt, da dieses auf Grund seiner geringen komplexbildenden Eigenschaften häufig in Sorptionsstudien verwendet wird (z.B. [9, 30, 34]). Wie im vorangegangenen Kapitel wurde wiederum in jeder Serie das S/L-Verhältnis zwischen 2 und 20 g/L variiert. Um die Ergebnisse mit denen in Porenwasser vergleichen zu können, wurden alle Proben auf einen pH von etwa 7,6 eingestellt. Die Np(V) Ausgangskonzentration lag wieder im Bereich zwischen 8 und 10  $\mu\text{M}$ . In Abbildung 14 ist der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit der eingesetzten Opalinuston-Menge für die verschiedenen Elektrolyten aufgetragen. Zum einen erkennt man in der Abbildung, dass, wie zu erwarten, keine Abhängigkeit zur eingesetzten Tonmenge besteht. Des Weiteren lassen sich zwei Gruppen voneinander unterscheiden: Während die  $\log K_d$ -Werte der einwertigen Elektrolyten ( $\text{NaCl}$  und  $\text{NaClO}_4$ ) alle zwischen 2 und 2,5 liegen, werden im Falle der zweiwertigen Elektrolyten ( $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ ) und des Porenwassers lediglich Werte von etwa 1,8 und weniger erreicht. Betrachtet man die unterschiedlichen Ionenstärken, so sind im Falle der chloridhaltigen Elektrolyten keine signifikanten Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten zu erkennen. Einzig im Falle von  $\text{NaClO}_4$  tritt eine Erhöhung des Verteilungskoeffizienten um einen Faktor von  $\approx 2$  mit steigender Ionenstärke auf. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei der Sorption von Np(V) an Kaolinit beobachtet, in diesem Fall stieg die Sorption bei der Erhöhung der Ionenstärke von 0,01 auf 0,1 M [9, 30]. Da dies für  $\text{NaCl}$  nicht der Fall ist, ist anzunehmen, dass dieser Effekt auf den unterschiedlichen Anionen beruht. Eine Klärung dieses Phänomens bedarf weiterer Untersuchungen. Die anhand von Abbildung 14 berechneten mittleren Verteilungs-



koeffizienten sowie die genauen experimentellen Werte von pH und  $[Np]_0$  sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

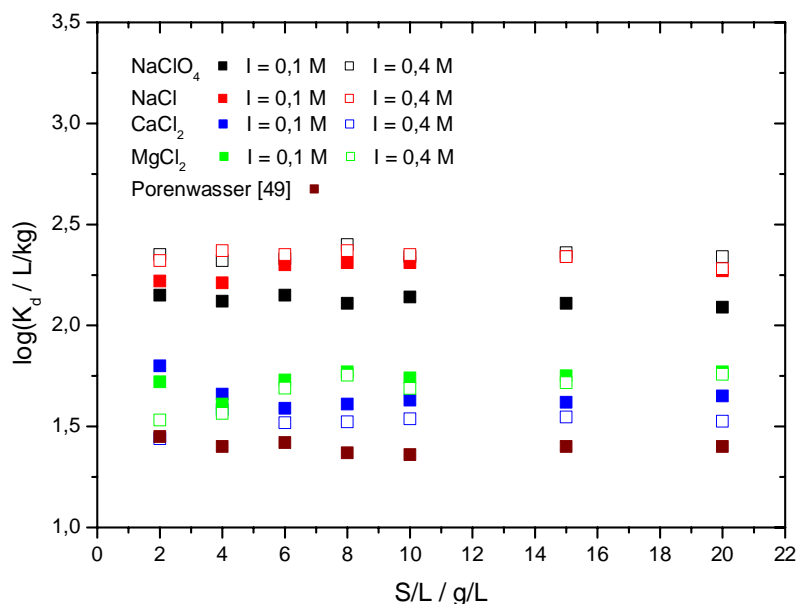


Abbildung 14: Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) an OPA bei  $\text{pH} \approx 7,6$  an Luft in Abhängigkeit der Ionenstärke und des Hintergrundelektrolyten unter Variation des S/L-Verhältnisses (Fehler liegen typischerweise zwischen 0,1 und 0,4 log Einheiten und sind zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht gezeigt)

Mögliche Ursache für das unterschiedliche Sorptionsverhalten in ein- und zweiwertigen Elektrolyten könnte zum einen ein Unterschied in der Speziation von Np(V) in Lösung sein. Zum anderen ist es möglich, dass die übrigen im Elektrolyten enthaltenen Kationen in Konkurrenz mit Neptunium treten. In der Literatur sind ähnliche Effekte bekannt, beispielsweise zeigten Untersuchungen zur Sorption von  $\text{Cd}^{2+}$  an Sandböden bei  $\text{pH}$  3,8-4,9, dass die Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  gegenüber  $\text{NaCl}$  bzw.  $\text{NaNO}_3$  (Ionenstärke in allen Fällen 0,03 M) eine Verringerung der Sorption um 80% zur Folge hatte [94]. Dieser Befund wurde ebenfalls mit der Konkurrenz zwischen  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  begründet. Arbeiten zur Sorption von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  an Kaolinit bei  $\text{pH}$  6,5 und 9,0, die zeigten, dass die zweiwertigen Kationen deutlich stärker sorbieren als die einwertigen [95], unterstreichen diese Schlussfolgerung.

Tabelle 6: Mittlere Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Np(V) an Opalinuston an Luft in Abhängigkeit der Ionenstärke und des Hintergrundelektrolyten

Elektrolyt	Ionenstärke / M	$K_d$ / L/kg	pH	$[Np]_0$ / mol/L
NaClO <sub>4</sub>	0,1	133 ± 9	7,8	1 × 10 <sup>-5</sup>
	0,4	231 ± 13	7,7	1 × 10 <sup>-5</sup>
NaCl	0,1	214 ± 12	7,8	9 × 10 <sup>-6</sup>
	0,4	224 ± 17	7,8	9 × 10 <sup>-6</sup>
CaCl <sub>2</sub>	0,1	45 ± 8	7,4	8 × 10 <sup>-6</sup>
	0,4	34 ± 3	7,2	8 × 10 <sup>-6</sup>
MgCl <sub>2</sub>	0,1	54 ± 6	7,8	9 × 10 <sup>-6</sup>
	0,4	37 ± 8	7,7	9 × 10 <sup>-6</sup>
Synth. OPA-Porenwasser [49]	0,4	25 ± 5	7,6	8 × 10 <sup>-6</sup>

Um diesen verschiedenen möglichen Erklärungen nachzugehen, wurde zunächst eine Speziationsrechnung mit Visual MINTEQ 2.52 [96] für Np(V) in Abhängigkeit des verwendeten Hintergrundelektrolyten durchgeführt. Die in der Datenbank von Visual MINTEQ enthaltenen thermodynamischen Konstanten bezüglich der Bildung von Hydroxo-, Carbonato-, Chloro- und gemischten Hydroxo-Carbonato-Spezies von Np(V) stammen aus [16] und den NIST (National Institute of Standards and Technology) Datenbanken 46.6 und 46.7. Das Ergebnis ist in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Speziation von Np(V) bei pH 7,6 an Luft in Abhängigkeit der Ionenstärke und des Hintergrundelektrolyten, berechnet mit Visual MINTEQ 2.52 [96]

Elektrolyt	Ionenstärke / M	NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	NpO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NpO <sub>2</sub> Cl(aq)
NaClO <sub>4</sub>	0,1	97,3	2,7	-
	0,4	97,3	2,7	-
NaCl	0,1	94,5	2,7	2,8
	0,4	89,3	2,5	8,2
CaCl <sub>2</sub>	0,1	95,4	2,7	1,9
	0,4	91,8	2,5	5,7
MgCl <sub>2</sub>	0,1	95,5	2,6	1,9
	0,4	92,0	2,5	5,5
Synth. OPA-Porenwasser	0,4	91,1	2,5	6,4

Man sieht, dass in allen Fällen das freie Neptunylkation mit 89-97% dominiert. Darüber hinaus tritt die Monocarbonatospezies mit einem vernachlässigbaren Anteil von etwa 2,5% auf. Im Falle der chloridhaltigen Elektrolyten muss zudem Neptunylchlorid je nach Ionenstärke mit Anteilen von 2-8% berücksichtigt werden. Bei pH 7,6 ist die Tonoberfläche negativ geladen, da sich der „point of zero charge“ für Tonminerale typischer Weise im Bereich zwischen pH 4-8,5 bewegt [97]. Daraus kann man schließen, dass die neutrale Spezies  $\text{NpO}_2\text{Cl}(\text{aq})$  im Vergleich zum positiv geladenen Neptunylkation eher schwächer an der Tonoberfläche sorbieren wird. Die Unterschiede in der Neptunium-Speziation in Lösung können folglich als Ursache für das unterschiedliche Sorptionsverhalten ausgeschlossen werden.

Um weitere Informationen über eine mögliche Konkurrenz zwischen Neptunium und den Elektrolytkationen zu gewinnen, wurden zwei Batch-Experimente in Abwesenheit von  $\text{Np}(\text{V})$  unter Variation des S/L-Verhältnisses zwischen 2 und 20 g/L analog zu den Versuchen mit Neptunium durchgeführt. Dabei wurden  $\text{NaCl}$  und  $\text{CaCl}_2$  Lösungen ( $I = 0,1 \text{ M}$ ) mit  $^{22}\text{Na}$  (129 kBq/L) bzw.  $^{45}\text{Ca}$  (15 kBq/L) als Tracer versetzt und bei pH 7,6 mit Opalinuston kontaktiert. In beiden Fällen konnte nur eine geringe Sorption von  $< 5\%$  festgestellt werden. Jedoch muss auch berücksichtigt werden, dass die Konzentrationen von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  mit 0,1 bzw. 0,033 M im Vergleich zu Neptunium sehr hoch liegen. Berücksichtigt man zudem die unterschiedliche Ladung der beiden Kationen, ergibt sich im Falle von Natrium eine mittlere Sorption von  $15 \pm 5 \text{ meq}/100 \text{ g OPA}$ , für Calcium beträgt der Wert  $30 \pm 16 \text{ meq}/100 \text{ g OPA}$ . Der Wert für Calcium übersteigt die Kationenaustauschkapazität dieses Opalinuston-Pulvers ( $\text{CEC} = 10 \pm 4 \text{ meq}/100 \text{ g}$  [71]) um einen Faktor von drei. Daher muss  $\text{Ca}^{2+}$  zu einem nennenswerten Anteil an der Tonoberfläche sorbiert worden sein. Die Konkurrenz bei der Sorption von  $\text{Np}(\text{V})$  an OPA ( $2,4 \pm 0,1 \text{ meq}/100 \text{ g OPA}$  in  $0,1 \text{ M CaCl}_2$ ) mit Calcium und anderen zweiwertigen Kationen, die im OPA-Porenwasser enthalten sind, ist daher eine schlüssige Erklärung für die niedrigeren Verteilungskoeffizienten. Des Weiteren kann man sagen, dass das Sorptionsverhalten im Porenwasser durch die enthaltenen zweiwertigen Kationen bestimmt wird. Die Verwendung von einwertigen Hintergrundelektrolyten führt dagegen zu einer Überschätzung der Sorption mit Hinblick auf die Sicherheitsanalysen in einem Endlager. Entsprechende Literaturdaten müssen daher mit Vorsicht behandelt werden und können lediglich einen Anhaltspunkt auf das Sorptionsverhalten in natürlichen Wässern geben.

### 4.1.3 Konkurrenz mit U(VI) in Abhängigkeit von pH, Temperatur und S/L-Verhältnis

Nachdem die in Kapitel 4.1.1 diskutierten Ergebnisse eine deutliche Abhängigkeit der Sorption von Np(V) an OPA von der Temperatur zeigten, wurde deren Einfluss unter gleichzeitiger Variation des pH-Wertes untersucht. Darüber hinaus wurde die Konkurrenz zwischen Np(V) und U(VI) bei der Sorption an OPA studiert, da die Untersuchungen der Elektrolytabhängigkeit (Kapitel 4.1.2) zeigten, dass Konkurrenzprozesse zwischen verschiedenen Kationen auftreten können. Uran wurde mittels Neutronenaktivierungsanalyse anhand der  $\gamma$ -Linien von  $^{239}\text{Np}$  nachgewiesen. Um die Begleitaktivität durch die im Elektrolyten enthaltenen Kationen möglichst gering zu halten, wurden diese Untersuchungen in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$  Lösung durchgeführt. Des Weiteren wurde die Konkurrenz zwischen Np(V) und U(VI) in Abhängigkeit der Feststoffmenge (2-20 g/L) bei Raumtemperatur und pH 7,6 untersucht. In den Experimenten unter pH-Variation (pH = 6-10) betrug das S/L-Verhältnis stets 15 g/L. Alle Experimente wurden im Gleichgewicht mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$  durchgeführt, wobei die Gleichgewichtseinstellung der Proben oberhalb von pH 8 durch Zugabe anhand von Visual MINTEQ 2.52 berechneter Mengen von  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  beschleunigt wurde. Die eingesetzte U(VI)-Konzentration wurde anhand einer Kalibrationsgeraden mittels NAA bestimmt und lag in allen Versuchen zwischen 8 und 10  $\mu\text{M}$ , ebenso für Np(V). Die übrige Durchführung dieser Batch-Experimente erfolgte wie zuvor beschrieben.

Abbildung 15 zeigt die Sorption von Np(V) und U(VI) an OPA in Abhängigkeit des S/L-Verhältnisses (0,1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH = 7,6, Luft, Raumtemperatur) jeweils im Einzel- und Konkurrenzversuch, wobei die Einzelkurve für Np(V) bereits in Kapitel 4.1.2 gezeigt wurde. Im Falle der Kurven für Neptunium erkennt man, dass unter diesen Bedingungen kein Konkurrenzeffekt ersichtlich ist. Der zugehörige mittlere  $K_d$ -Wert beträgt in diesem Fall  $118 \pm 13$  L/kg und stimmt gut mit dem Wert des Einzelversuchs ( $133 \pm 9$  L/kg) überein. Im Falle von U(VI) ist die Sorption, verglichen mit Neptunium, deutlich geringer. Zwischen 2 und 8 g/L sind keine Unterschiede in der Sorption zu erkennen, was auch durch den großen, aus der Unsicherheit der gemessenen Aktivität resultierenden, Fehler bedingt ist. Erst oberhalb von 8 g/L ist ein Effekt sichtbar und die Sorption von U(VI) sinkt im Konkurrenzversuch um etwa 10% im Vergleich zum Einzelversuch. Die mittleren  $K_d$ -Werte mit zugehöriger Standardabweichung betragen  $46 \pm 24$  bzw.  $29 \pm 16$  L/g. Berücksichtigt man die Werte der beiden niedrigsten S/L-Verhältnisse, die mit einem etwas größeren Fehler behaftet sind, nicht, so ist die Streuung innerhalb der Serien nicht mehr so groß und es

ergeben sich entsprechend  $K_d$ -Werte mit einer kleineren Standardabweichung von  $32 \pm 4$  bzw.  $20 \pm 4$  L/kg. Im Falle des Urans bedingt die Anwesenheit von Np(V) somit eine Erniedrigung des Verteilungskoeffizienten um mehr als 50%.

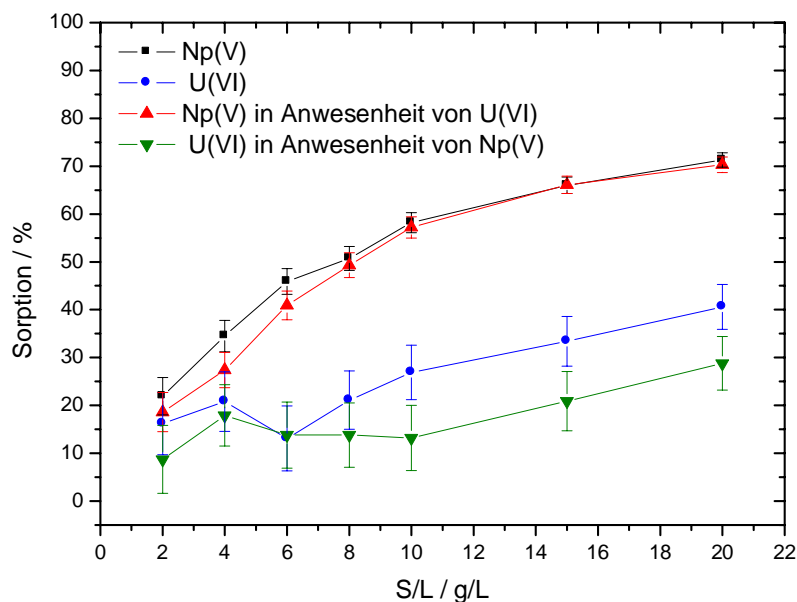


Abbildung 15: Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) bzw. U(VI) an OPA bei  $\text{pH} \approx 7,6$  an Luft in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung unter Variation des S/L-Verhältnisses

Die Konkurrenz wurde nun in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einem festen S/L-Verhältnis von 15 g/L betrachtet. Das Ergebnis bei Raumtemperatur ist in Abbildung 16 gezeigt. Wie für Np(V) typisch, ergibt sich zunächst ein Anstieg der Sorption mit zunehmendem pH-Wert, zwischen pH 8,5 und 9 wird eine maximale Sorption von etwa 80% erreicht, danach nimmt die Sorption mit steigendem pH wieder ab. Diese Art des Kurvenverlaufs wurde bereits mit gesättigter Calcit-Lösung als Medium gefunden [42], aber auch für die Sorption von Np(V) an anderen Tonmineralien (z.B. [9, 10]). Der Anstieg der Sorption mit steigendem pH lässt sich im Falle des Neptuniums mit der steigenden negativen Ladung der Tonoberfläche erklären. Der sogenannte „point of zero net proton charge“ ( $\text{pH}_{\text{pznpc}}$ ) für verschiedene Tonminerale, die den Hauptbestandteil des Opalinustons bilden, rangiert zwischen pH 4 und 8,5 [97]. Oberhalb des  $\text{pH}_{\text{pznpc}}$  ist die Mineraloberfläche negativ geladen, unterhalb dieses Punktes positiv. Abbildung 17 zeigt die Speziation von Np(V) in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$  in Abhängigkeit des pH-Wertes. Zur Berechnung der Speziation wurden wiederum Visual MINTEQ 2.52 [96]

sowie die gleichen thermodynamischen Konstanten wie in Kapitel 4.1.2 verwendet. Bis zu einem pH von nahezu 8,5 dominiert das positiv geladene  $\text{NpO}_2^+$ -Ion, die mit einem Anstieg der negativen Oberflächenladung einhergehende Steigerung der elektrostatischen Anziehung zwischen Oberfläche und Neptunylkation erklärt somit das Ansteigen der Sorption von Np(V). Zu höheren pH-Werten hin gewinnen negativ geladene Carbonatkomplexe an Bedeutung und die Sorption sinkt somit nach Erreichen eines Plateaus wieder ab.

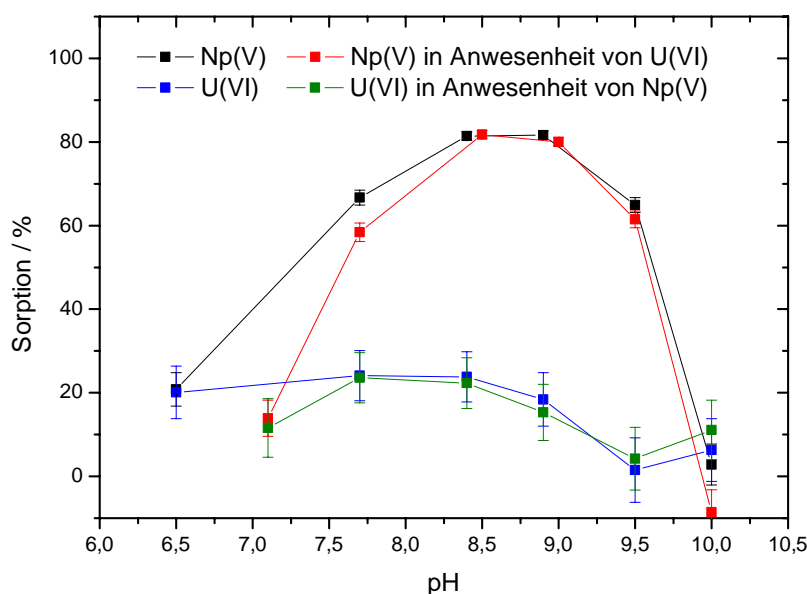


Abbildung 16: Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) bzw. U(VI) an OPA an Luft in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung unter Variation des pH-Wertes bei Raumtemperatur

Die deutlich geringere Sorption von U(VI) über den gesamten untersuchten pH-Bereich lässt sich ebenfalls mit der Speziation in Lösung erklären. Das in Abbildung 18 gezeigte Speziationsdiagramm stimmt zudem gut mit ähnlichen Speziationsrechnungen aus der Literatur überein (z.B. [98]). Die verwendeten thermodynamischen Konstanten für die Berechnung der Uran-Speziation stammen ausnahmslos aus der NEA (Nuclear Energy Agency) Datenbank. Im Bereich zwischen pH 6 und 10 dominieren durchgehend negativ geladene Spezies:  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$  zwischen pH 6-8 und  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  oberhalb von pH 8. Es ist daher nicht verwunderlich, dass die Sorption von U(VI) deutlich geringer ausfällt als im Falle von Np(V). Die berechneten  $K_d$ -Werte sind weiter unten in Tabelle 8 zusammen mit den zugehörigen pH-Werten dargestellt.

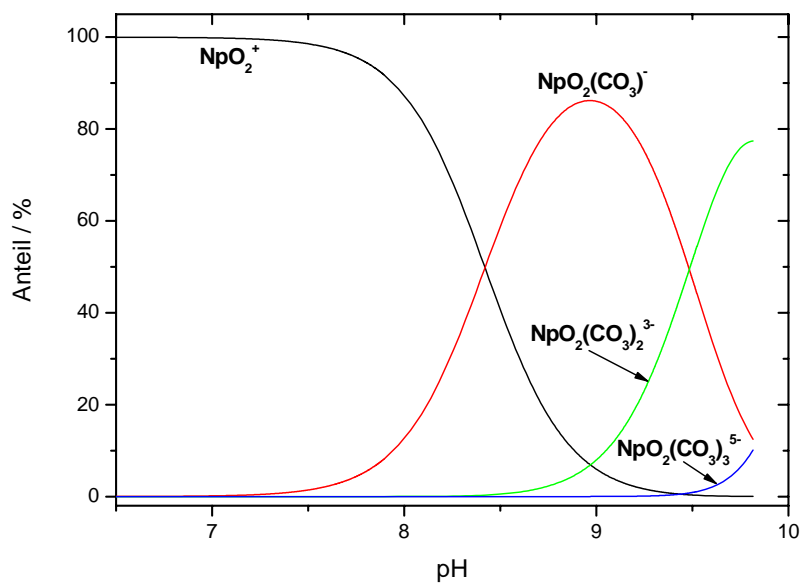


Abbildung 17: Speziation von 8  $\mu\text{M}$  Np(V) in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0,1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung unter aeroben Bedingungen ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$  atm) berechnet mit Visual MINTEQ 2.52 [96]

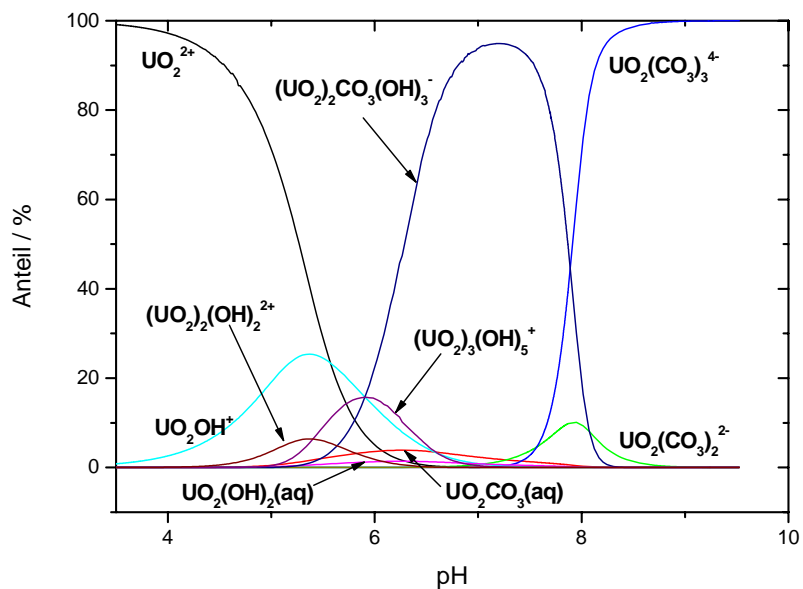


Abbildung 18: Speziation von 8  $\mu\text{M}$  U(VI) in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0,1 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung unter aeroben Bedingungen ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$  atm) berechnet mit Visual MINTEQ 2.52 [96]

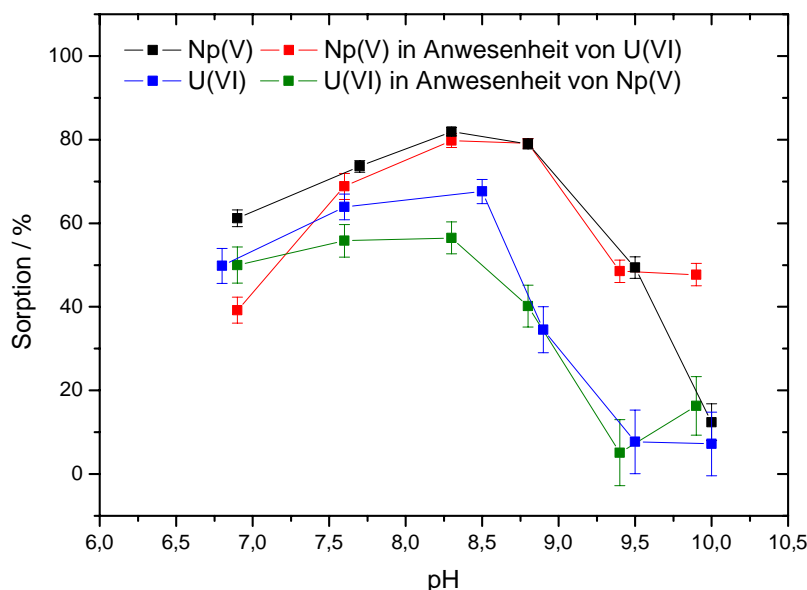


Abbildung 19: Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) bzw. U(VI) an OPA an Luft in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung unter Variation des pH-Wertes bei 60 °C

Im Folgenden wurde das gleiche Sorptionsexperiment bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 19 dargestellt. Man erkennt, dass sich die maximale Sorption im Falle von Np(V) nicht ändert. Bei pH 7 ist die Sorption verglichen mit dem Experiment bei Raumtemperatur dagegen etwas erhöht (vor allem im Konkurrenzversuch). Bei pH > 9,5 tritt im Falle des Konkurrenzversuchs ebenfalls wieder eine Erhöhung der Sorption im Vergleich zum Experiment bei Raumtemperatur auf. Zudem sieht man, dass die Sorptionskante sich mit steigender Temperatur etwas zu niedrigeren pH-Werten verschoben hat. Im Unterschied zum Experiment in Porenwasser (Kapitel 4.1.1) sieht man in diesem Fall keinen signifikanten Temperatureinfluss was die Sorption zwischen pH 7 und 8 angeht. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Sorption in  $\text{NaClO}_4$ -Lösung schon bei Raumtemperatur deutlich größer als im OPA-Porenwasser ist und der Temperatureffekt geringer ausfällt. Um diesem Phänomen weiter nachzugehen, könnte man die Feststoffmenge etwas erniedrigen, um dadurch die absolute Sorption zu senken und einen möglichen Temperatureffekt besser sichtbar zu machen. Eine Erhöhung der Sorption bei größerem pH könnte damit zusammenhängen, dass die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  mit steigender Temperatur abnimmt und sich entsprechend weniger negativ geladene Np-Carbonato-Spezies



bilden. In Porenwasser bei pH 7,6 spielt dieser Effekt dagegen keine große Rolle, da unter diesen Bedingungen lediglich 2,5%  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  zu erwarten sind (siehe Tabelle 7).

Tabelle 8:  $K_d$ -Werte für die Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) und U(VI) in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$  an Luft in Abhängigkeit des pH-Wertes bei Raumtemperatur und 60 °C jeweils im Einzel- und Konkurrenzversuch

Np(V)				Np(V) in Anwesenheit von U(VI)			
Raumtemperatur		60 °C		Raumtemperatur		60 °C	
pH	$K_d$ / L/kg	pH	$K_d$ / L/kg	pH	$K_d$ / L/kg	pH	$K_d$ / L/kg
7,1	$11 \pm 2$	6,9	$105 \pm 5$	6,5	$18 \pm 4$	6,9	$43 \pm 5$
7,7	$94 \pm 4$	7,7	$186 \pm 8$	7,7	$133 \pm 9$	7,6	$147 \pm 10$
8,5	$299 \pm 13$	8,3	$302 \pm 13$	8,4	$292 \pm 18$	8,3	$264 \pm 17$
9,0	$267 \pm 12$	8,8	$250 \pm 11$	8,9	$296 \pm 18$	8,8	$252 \pm 16$
9,5	$62 \pm 5$	9,5	$65 \pm 4$	9,5	$123 \pm 9$	9,4	$63 \pm 6$
10,0	-	10,0	$9 \pm 2$	10,0	$2 \pm 3$	9,9	$61 \pm 6$
U(VI)				U(VI) in Anwesenheit von Np(V)			
Raumtemperatur		60 °C		Raumtemperatur		60 °C	
pH	$K_d$ / L/kg	pH	$K_d$ / L/kg	pH	$K_d$ / L/kg	pH	$K_d$ / L/kg
7,1	$9 \pm 4$	6,8	$66 \pm 8$	6,5	$17 \pm 5$	6,9	$66 \pm 8$
7,7	$21 \pm 5$	7,6	$118 \pm 11$	7,7	$21 \pm 5$	7,6	$84 \pm 9$
8,4	$19 \pm 5$	8,5	$139 \pm 12$	8,4	$21 \pm 6$	8,3	$87 \pm 9$
8,9	$12 \pm 4$	8,9	$35 \pm 6$	8,9	$15 \pm 5$	8,8	$45 \pm 7$
9,5	$3 \pm 4$	9,5	$6 \pm 4$	9,5	$1 \pm 4$	9,4	$4 \pm 4$
10,0	$8 \pm 4$	10,0	$5 \pm 4$	10,0	$5 \pm 4$	9,9	$13 \pm 5$

Im Falle des Urans ist die Sorption bei 60 °C sowohl im Einzel- als auch im Konkurrenzversuch im Bereich zwischen pH 6,5 und 9,5 um 20-40% erhöht verglichen zur Untersuchung bei Raumtemperatur. Bei höheren pH-Werten gibt es keinen derart stark

ausgeprägten Unterschied. Wurde im Falle von Np(V) in Porenwasser eine erhöhte Sorption mit einer steigenden Deprotonierung der Mineraloberfläche und der daraus resultierenden stärkeren attraktiven Wechselwirkung zwischen  $\text{NpO}_2^+$  und der Oberfläche erklärt (siehe Kapitel 4.1.1), ist das im Falle von U(VI) nicht möglich. U(VI) liegt unter den gegebenen Bedingungen ausschließlich als negativ geladene Spezies vor (siehe Abbildung 18). Daher sollte eine stärkere Deprotonierung der Oberfläche den gegenteiligen Effekt zeigen. Jedoch werden in den Speziationsrechnungen keine Temperatureffekte berücksichtigt. Es ist nicht auszuschließen, dass sich die Speziation in Lösung durch eine Abhängigkeit der Komplexbildungskonstanten von der Temperatur ändert und die Unterschiede zwischen Raumtemperatur und 60 °C aus einer Temperaturabhängigkeit dieser Komplexbildungskonstanten resultiert. In der Literatur sind zwar Arbeiten zur Komplexbildung von Actiniden in Abhängigkeit der Temperatur vorhanden (z.B. [99-105]), jedoch kaum Daten zur Carbonatkomplexierung bei erhöhten Temperaturen. Um die oben gezeigte Temperaturabhängigkeit im Falle von U(VI) erklären zu können, sind umfangreiche Forschungsarbeiten in dieser Richtung nötig. Tatsache ist jedoch, dass auch die Sorption von Uran, zumindest im Bereich zwischen pH 6 und 9,5, ein endothermer Prozess ist. Als weiterer Faktor kommt wahrscheinlich auch eine Änderung der Carbonatkonzentration in Lösung hinzu, da die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  mit steigender Temperatur abnimmt und sich die Speziation in Lösung dadurch vielleicht maßgeblich ändert.

Als Fazit lässt sich sagen, dass die Konkurrenz zwischen Np(V) und U(VI) im untersuchten pH-Bereich wenig signifikant ist und dass nur in einzelnen Messpunkten sichtbare Unterschiede festgestellt werden konnten. Um die unter erhöhten Temperaturen festgestellten Abweichungen besser verstehen und interpretieren zu können, sind allerdings weitere Untersuchungen, z.B. zum Komplexbildungsverhalten (vor allem mit Carbonat) unter entsprechenden Bedingungen, nötig.

#### **4.1.4 Reduktionskinetik unter anaeroben Bedingungen**

Vergangene Studien zeigten, dass Np(V) unter anaeroben Bedingungen zumindest teilweise zu Np(IV) reduziert wird. Dies wurde zum einen qualitativ mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion in Batch-Experimenten mit gesättigter Calcit-Lösung als Hintergrundelektrolyt nachgewiesen [42, 43]. Zum anderen deuten auch Ergebnisse aus Diffusionsuntersuchungen in Porenwasser auf eine Reduktion hin [49]. Um dem Phänomen dieser Reduktion weiter nachzugehen, wurde ein Experiment in OPA-Porenwasser in Abhängigkeit der Zeit durchgeführt. Die eingesetzte

Np(V)-Konzentration betrug dabei  $8 \mu\text{M}$ , das Feststoff/Lösung-Verhältnis  $15 \text{ g/L}$ . Die Kontaktzeit zwischen Neptunium und Ton wurde zwischen 1 und 14 Tagen variiert. Nach der Phasentrennung wurden die Anteile von Np(IV) und Np(V) in Lösung und am Ton (nach Desorption) mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmt und zudem mit einer Probe an Luft (3 Tage Kontaktzeit) verglichen.

Abbildung 20 zeigt den Verlauf der prozentualen Sorption als Funktion der Kontaktzeit. Man erkennt, dass die Sorption mit etwa 20% nach einem Tag mit zunehmender Zeit nur sehr langsam ansteigt und nach zwei Wochen eine Sorption von etwa 35% erreicht. Unter diesen experimentellen Bedingungen sind zudem keine nennenswerten Unterschiede zur Vergleichsprobe an Luft zu erkennen. Der  $K_d$ -Wert steigt ebenfalls nur geringfügig von  $20 \pm 4 \text{ L/kg}$  nach einem Tag auf  $35 \pm 4 \text{ L/kg}$  nach zwei Wochen an. Die Untersuchung der überstehenden Lösung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion ergab, dass in allen Fällen hauptsächlich ( $> 96\%$ ) Np(V) in Lösung vorlag. Die Extraktion vom Ton ist in Abbildung 21 dargestellt. Hier zeigt sich ein anderes Bild: Zunächst ist erkennbar, dass in keinem Fall eine vollständige Desorption erreicht werden konnte, zwischen 30 und 60% verblieben an der Festphase. Im desorbierten Anteil ist im Falle der anaeroben Proben ersichtlich, dass nach einem Tag etwa die Hälfte des desorbierten Neptuniums in der Oxidationsstufe +5 vorliegt, nach längeren Kontaktzeiten dominiert Np(IV). Im Falle der Vergleichsprobe an Luft bildet Np(V) den Hauptanteil. Diese Probe kann auch direkt mit der Probe unter Argon bei gleicher Kontaktzeit verglichen werden, in der der Np(V)-Anteil lediglich 5% beträgt. Dieses Ergebnis unterstützt die Schlüsse, die aus den oben genannten Arbeiten gezogen wurden und ist im Einklang mit einer Arbeit zu Bentonit in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen, bei der ebenfalls eine Reduktion mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion nachgewiesen wurde [39]. Jedoch bleibt die Frage nach der Oxidationsstufe des Neptuniums, das nicht vom Ton desorbiert werden konnte. Man könnte diesen Anteil durch eine längere Kontaktzeit des Feststoffs mit dem Extraktionsmittel erhöhen (im diesem Versuch 5 min). Jedoch besteht dabei eine größere Gefahr, dass eine Reduktion während des Extraktionsprozesses eintritt und somit das Ergebnis verfälscht. Da zudem bekannt ist, dass die Kinetik bei der Reduktion von Np(V) durch Fe(II) mit sinkendem pH zunimmt [106], wurde auf eine Verlängerung der Kontaktzeit verzichtet. Um die Reduktion von Neptunium(V) bei der Sorption an Opalinsuton vollends bestätigen zu können, sind spektroskopische Untersuchungen nötig, auf die später in Kapitel 4.3 eingegangen wird.

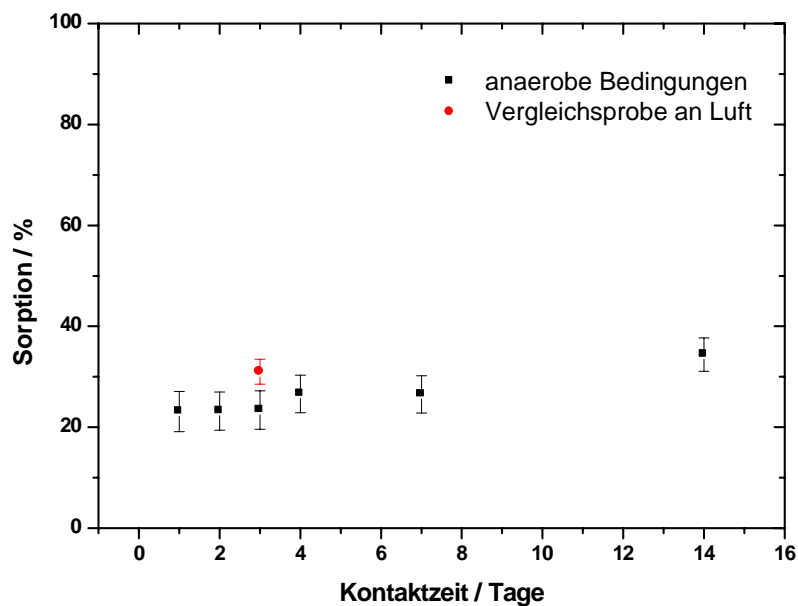


Abbildung 20: Prozentuale Sorption von 8  $\mu\text{M}$  Np(V) an OPA unter anaeroben Bedingungen in synth. Porenwasser (pH 7,6) in Abhängigkeit der Kontaktzeit verglichen mit einer Referenzprobe an Luft

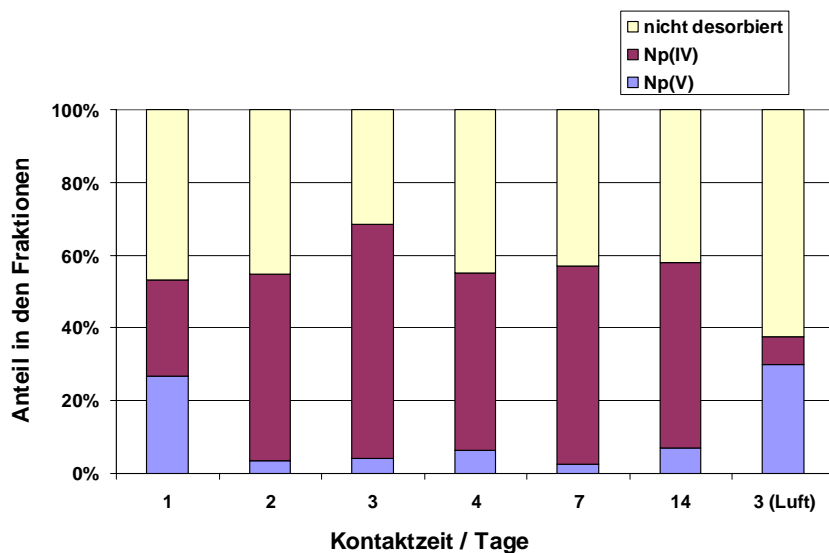


Abbildung 21: Mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmte Anteile von Np(IV) und Np(V) nach der Sorption an OPA in Abhängigkeit der Kontaktzeit verglichen mit einer Referenzprobe an Luft

## 4.2 Diffusionsexperimente

Nachdem in einer früheren Studie bereits die Diffusion von Np(V) in Opalinuston in synthetischem Porenwasser unter aeroben Bedingungen untersucht wurde [49], wurden im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich die Einflüsse von Huminsäure und Umgebungstemperatur (60 °C) untersucht, wobei die Diffusionszelle für das Experiment bei erhöhter Temperatur in einem Trockenschrank für den gesamten Zeitraum des Versuchs temperiert wurde. Zu Vergleichszwecken wurde ein weiteres Experiment an Luft mit Opalinuston derselben Charge (BLT 14), vergleichbar dem 2009 veröffentlichten Versuch, durchgeführt. Des Weiteren wurde ein weiterer Bohrkern der gleichen Charge (BLT 14) pulverisiert (Korngröße < 150 µm). Mit diesem Pulver wurden drei Batch-Experimente unter gleichen Bedingungen wie im Falle der Diffusionsversuche durchgeführt, um einen direkten Vergleich zwischen diesen beiden Bestimmungsmethoden bezüglich der Verteilungskoeffizienten ziehen zu können. Außerdem sollte dieses Experiment zeigen, ob der in der Arbeit von Wu et al. [49] festgestellte Unterschied in den  $K_d$ -Werten aus Sorptions- und Diffusionsexperiment, der auf eine Reduktion innerhalb des Tons zurückgeführt wurde, nicht auch durch die Verwendung unterschiedlicher Ton-Chargen (BHE 24/1 (Pulver) und BAE 25/10 (Bohrkern)) bedingt sein kann.

Die drei untersuchten Bohrkernproben wurden zunächst in einem „Thorough-Diffusion“-Experiment charakterisiert. Tritiiertes Wasser (HTO) diffundiert von einer Seite durch den Ton. Anhand der im Reservoir auf der anderen Seite des Bohrkerns gemessenen  $^3\text{H}$ -Aktivität wurden sodann die Porosität ( $\epsilon$ ) des jeweiligen Bohrkerns und der effektive Diffusionskoeffizient ( $D_e$ ) des Wassers unter der Annahme bestimmt, dass HTO nicht sorbiert und der  $K_d$ -Wert entsprechend 0 beträgt. Der Fluss des HTO in  $\text{Bq}/(\text{cm}^2 \times \text{Tag})$  für die drei Bohrkernproben ist in Abbildung 22 gezeigt.

Aus der Abbildung wird deutlich ersichtlich, dass im Falle der Zelle 3, die bei 60 °C aufbewahrt wurde, HTO schneller diffundiert und sich entsprechend ein höherer Fluss ergibt. Die akkumulierte Aktivität ist dementsprechend ebenfalls höher (siehe Abbildung 23). Die beiden anderen Zellen stimmen untereinander gut überein. Die anhand dieser Kurven berechneten Porositäten und effektiven Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

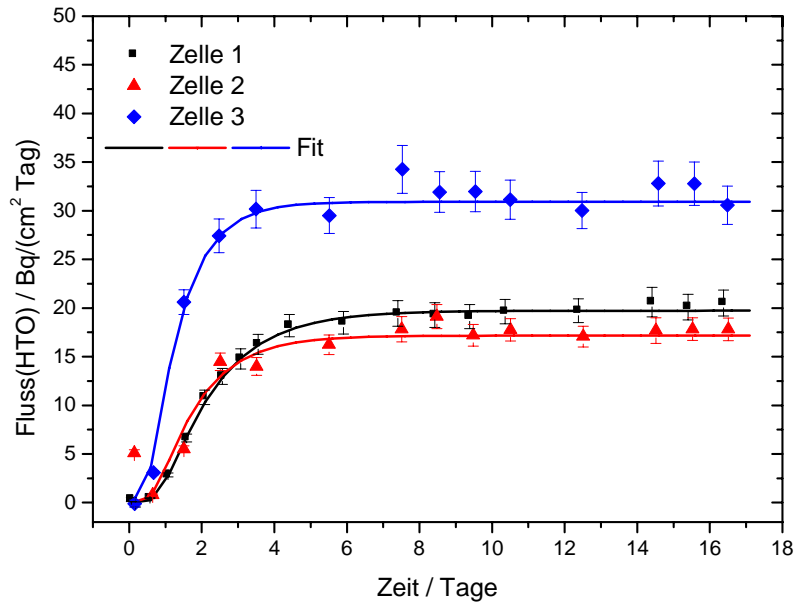


Abbildung 22: Fluss der HTO-Aktivität in Abhängigkeit der Zeit, dabei befanden sich die Zellen 1 und 2 bei Raumtemperatur; Zelle 3 wurde auf 60 °C temperiert

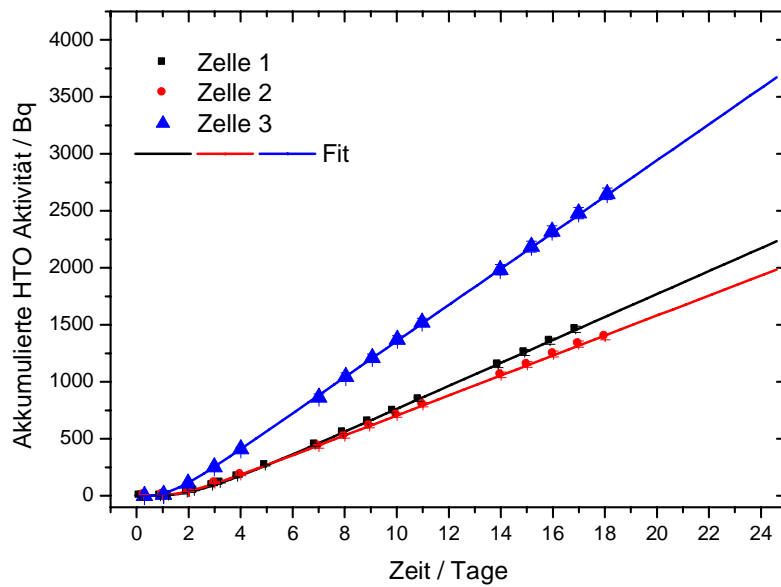


Abbildung 23: Akkumulierte Aktivität des diffundierten HTO in Abhängigkeit der Zeit

Tabelle 9: Dichte der Bohrkern in den Diffusionsexperimenten sowie Ergebnisse der Charakterisierung mit HTO

	Temperatur in °C	Dichte (OPA) in kg/m <sup>3</sup>	$\varepsilon$	D <sub>e</sub> (HTO) in m <sup>2</sup> /s
Zelle 1	20	2412	0,20 ± 0,01	1,97 ± 0,14 × 10 <sup>-11</sup>
Zelle 2	20	2429	0,14 ± 0,01	1,73 ± 0,12 × 10 <sup>-11</sup>
Zelle3	60	2402	0,19 ± 0,01	3,13 ± 0,22 × 10 <sup>-11</sup>

Wie zu erwarten, wird mit  $1,97 \pm 0,14$  bzw.  $1,73 \pm 0,12 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  in den Fällen der Zellen 1 und 2 ein, im Rahmen des Fehlers, identischer D<sub>e</sub>-Wert von Wasser erhalten. Diese Werte liegen auch im gleichen Bereich wie Werte aus der Literatur (z.B.:  $1,43 \pm 0,12 \times 10^{-11}$  [107] oder  $1,5 \pm 0,1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  [49]) für Opalinuston aus Mont Terri. Für Zelle 3 dagegen wird ein um etwas mehr als den Faktor 1,5 erhöhter Wert von  $3,13 \pm 0,22 \times 10^{-11} \text{ m}/(\text{cm}^2 \times \text{Tag})$  erhalten. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Diffusion von HTO mit steigender Temperatur zunimmt. Vergleicht man diesen experimentellen Wert mit entsprechenden Daten des Paul Scherrer Instituts, so wird erneut eine gute Übereinstimmung gefunden (55 °C:  $3,03 \pm 0,22$  bzw.  $2,95 \pm 0,22 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ; 65 °C:  $3,66 \pm 0,27$  bzw.  $3,63 \pm 0,35 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ) [107]. Im Anschluss an diese Charakterisierung wurde das HTO in einem „Out-Diffusion“-Experiment wieder komplett aus den Bohrkernen entfernt.

Bevor die Diffusionsprofile von Np(V) im Opalinuston angepasst werden können, muss der Diffusionskoeffizient von Np(V) im Elektrolyten (in unserem Fall Porenwasser) zur Berücksichtigung des Filtrerrückhalts bestimmt werden. Für das Experiment unter Normalbedingungen (Raumtemperatur, keine Huminsäure) wurde der entsprechende Wert aus [49] entnommen ( $6 \pm 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Für die Versuche in Anwesenheit von Huminsäure und bei erhöhter Temperatur wurden diese nach der Kapillarmethode (siehe Kapitel 3.3.2) bestimmt. Da sich bei 60 °C Probleme bezüglich der Abdichtung der Kapillaren ergaben, wurde D<sub>w</sub> bei 40 °C bestimmt und der Wert bei 60 °C anhand der Arrhenius-Gleichung ( $D_w = A \times \exp(-E_A/RT)$ ) berechnet. Die beiden Diffusionsprofile der Kapillarversuche sind gemeinsam mit der Anpassung in Abbildung 24 dargestellt. Die Huminsäure hat damit nur einen geringfügigen Effekt auf die Diffusion von Np(V) in Porenwasser, und es wird ein im Rahmen des Fehlers identischer Wert wie im Falle ohne Huminsäure erhalten. Für das Experiment bei 40 °C dagegen steigt der Diffusionskoeffizient etwa um einen Faktor von Vier.

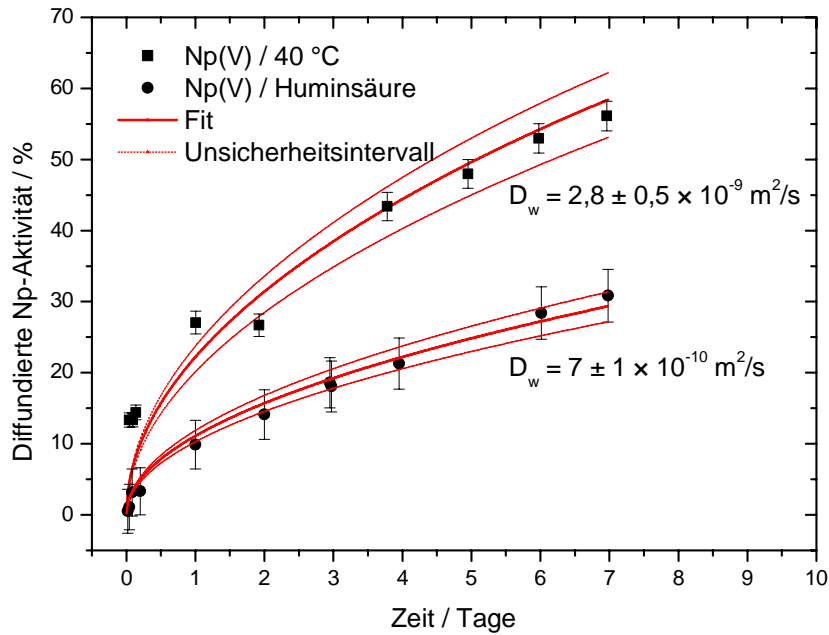


Abbildung 24: Mittels Kapillarversuch bestimmte Diffusionsprofile für Np(V) in Anwesenheit von Huminsäure und bei 40 °C in synth. Porenwasser

Wendet man die Arrheniusgleichung unter Verwendung der beiden Werte für Raumtemperatur und 40 °C an, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 60,8 kJ/mol und ein Arrheniusparameter von 3,7 m<sup>2</sup>/s. Für  $D_w$  bei 60 °C ergibt sich somit ein Wert von  $1,2 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s. Da die Fehler der beiden Werte, aus denen diese Konstante resultiert, bereits mit einem relativ großen Fehler behaftet waren, wurde der Fehler für die folgende Auswertung mit  $0,5 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s abgeschätzt.



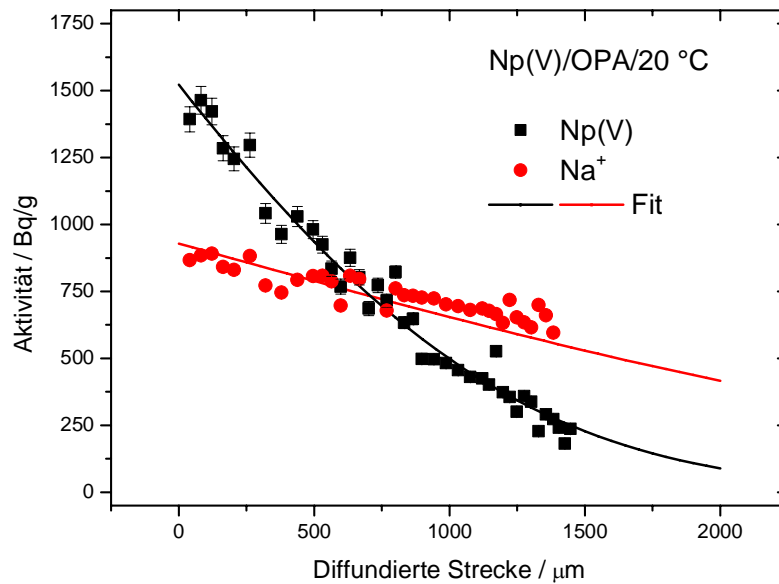


Abbildung 25: Diffusionsprofile für die Diffusion von  $8 \mu\text{M}$  Np(V) und  $\text{Na}^+$  in OPA in synth. Porenwasser (pH = 7,6, I = 0,4 M) an Luft bei Raumtemperatur

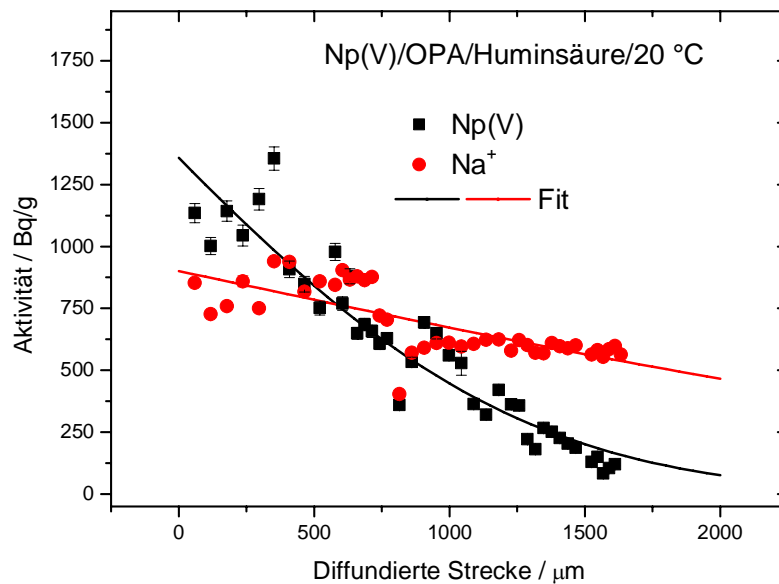


Abbildung 26: Diffusionsprofile für die Diffusion von  $8 \mu\text{M}$  Np(V) und  $\text{Na}^+$  in OPA in synth. Porenwasser (pH = 7,6, I = 0,4 M) an Luft in Anwesenheit von 10 mg/L Huminsäure bei Raumtemperatur

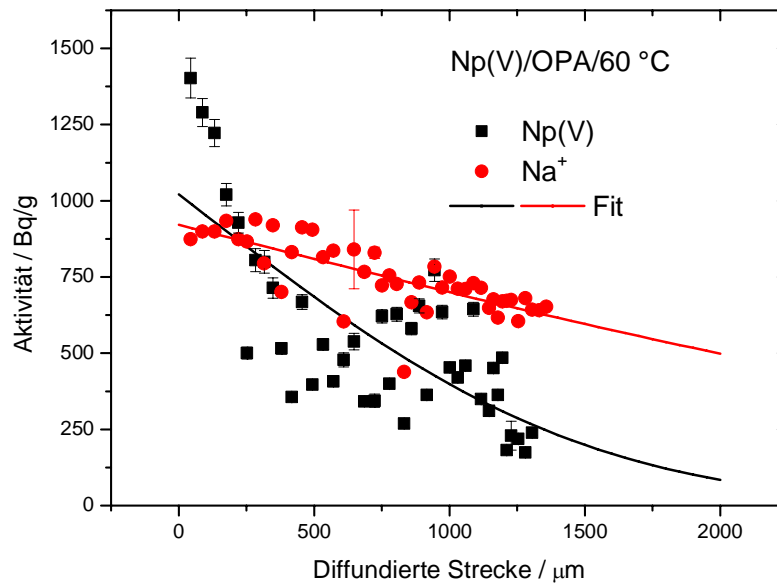


Abbildung 27: Diffusionsprofile für die Diffusion von  $8 \mu\text{M}$  Np(V) und  $\text{Na}^+$  in OPA in synth. Porenwasser ( $\text{pH} = 7,6$ ,  $I = 0,4 \text{ M}$ ) an Luft bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$

Zur Bestimmung der Diffusions- und Verteilungskoeffizienten in Opalinuston wurden die Reservoirs an der Primärseite mit  $8 \mu\text{M}$  Np(V) (Zelle 1 und 3) bzw.  $8 \mu\text{M}$  Np(V) und  $10 \text{ mg/L}$  M42 Huminsäure (Zelle 2) versetzt. Bei gleichzeitiger Kontrolle der Neptuniumkonzentration im Reservoir hatte das Radionuklid nun etwa einen Monat Zeit, in den Bohrkern zu diffundieren. Einen Tag vor Ende des Experimentes wurde  $^{22}\text{Na}$  zugesetzt, um später auch die Parameter für  $\text{Na}^+$  als schwach adsorbierendes Kation mitzubestimmen. Nach Ende des Versuchs wurde die Zelle geöffnet, der Ton entnommen, in Schichten von etwa  $10\text{-}30 \mu\text{m}$  abgetragen und jede Schicht mittels  $\gamma$ -Spektroskopie untersucht. Die Diffusionsprofile für Zelle 1-3 sind in Abbildung 25-27 gemeinsam mit den zugehörigen Fit-Kurven dargestellt. Im Falle des Natriums wird in allen Fällen ein ähnlich glattes Profil erhalten. Für Np(V) dagegen sind die Profile bei Zelle 1 und 2 glatt und zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Für Zelle 3 dagegen tritt eine deutlich stärkere Streuung der Werte auf, vor allem ab einer Eindringtiefe von mehr als einem halben Millimeter ist die Streuung sehr stark. Dennoch wurden zunächst für alle drei Versuche die Fitparameter (Kapazitätsfaktor  $\alpha$ , effektiver Diffusionskoeffizient  $D_e$  und Verteilungskoeffizient  $K_d$ ) unter Berücksichtigung aller Messpunkte unter Verwendung der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Auswertung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Aus den Fit-Kurven in Abbildung 25-27 resultierende Parameter für die Diffusion von Np(V) und Na<sup>+</sup> in OPA in synth. Porenwasser (pH = 7,6, I = 0,4 M) an Luft (Zelle 1: Raumtemperatur; Zelle 2: Raumtemperatur, 10 mg/L Huminsäure; Zelle 3: 60 °C)

Np(V)				
	$\alpha$	$D_e$ in m <sup>2</sup> /s	$D_a$ in m <sup>2</sup> /s	$K_d$ in L/kg
Zelle 1	110 ± 3	$2,3 \pm 0,2 \times 10^{-11}$	$2,1 \pm 0,2 \times 10^{-13}$	46 ± 3
Zelle 2	78 ± 2	$1,5 \pm 0,1 \times 10^{-11}$	$1,9 \pm 0,1 \times 10^{-13}$	32 ± 2
Zelle 3	48 ± 2	$1,0 \pm 0,1 \times 10^{-11}$	$2,1 \pm 0,2 \times 10^{-13}$	19 ± 1
Na <sup>+</sup>				
	$\alpha$	$D_e$ in m <sup>2</sup> /s	$D_a$ in m <sup>2</sup> /s	$K_d$ in L/kg
Zelle 1	0,44 ± 0,01	$2,5 \pm 0,4 \times 10^{-11}$	$5,7 \pm 0,9 \times 10^{-11}$	$97 \pm 8 \times 10^{-3}$
Zelle 2	0,40 ± 0,01	$3,1 \pm 0,7 \times 10^{-11}$	$7,8 \pm 1,8 \times 10^{-11}$	$106 \pm 8 \times 10^{-3}$
Zelle 3	0,40 ± 0,01	$3,5 \pm 0,7 \times 10^{-11}$	$8,8 \pm 1,8 \times 10^{-11}$	$91 \pm 7 \times 10^{-3}$

Aus diesen Werten wird sofort ersichtlich, dass im Falle von Natrium in allen Experimenten ein ähnliches Ergebnis erhalten wird. Die  $K_d$ -Werte sind im Rahmen des Fehlers identisch und auch die effektiven bzw. scheinbaren Diffusionskoeffizienten ( $D_a$  von „apparent diffusion coefficient“) stimmen im Rahmen des Fehlers überein. Weder die Huminsäure noch eine Erhöhung der Temperatur auf 60 °C haben folglich einen signifikanten Effekt auf die Diffusion von Na<sup>+</sup>. Diese Werte stimmen darüber hinaus auch mit dem Ergebnis früherer Arbeiten gut überein ( $D_e = 1,8 \pm 0,2 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s;  $\alpha = 0,44 \pm 0,03$ ;  $K_d = 140 \pm 10 \times 10^{-3}$  L/kg [49]).

Betrachten wir nun die Werte für Np(V). Hier treten ebenfalls keine signifikanten Effekte auf. In Anwesenheit von Huminsäure ist der  $K_d$ -Wert verglichen mit dem Experiment ohne Huminsäure leicht erniedrigt. Auch der effektive Diffusionskoeffizient ist etwas niedriger, jedoch im Rahmen des Fehlers gleich. Der Kapazitätsfaktor dagegen im Falle von Zelle 2 um etwa 30% erniedrigt, berücksichtigt man  $\alpha$ , in dem Porosität und Verteilungskoeffizient mit enthalten sind und bestimmt daraus den scheinbaren Diffusionskoeffizienten ( $D_a = D_e/\alpha$ ), so ergeben sich in beiden Fällen gleiche Werte für  $D_a$  (2,1 bzw.  $1,9 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s). Im Falle des Experiments bei 60 °C liegt  $D_a$  mit  $2,1 \pm 0,2 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s ebenfalls im gleichen Bereich. Bemerkenswert bei diesem Ergebnis ist, dass im Gegensatz zu den Batch-Experimenten in Abhängigkeit der Temperatur, in denen eine deutliche Zunahme der Sorption und damit des  $K_d$ -Wertes gefunden wurde (siehe Kapitel 4.1.1), im Falle der Diffusionsuntersuchung keine

Erhöhung des  $K_d$ -Wertes, sondern eine leichte Erniedrigung beobachtet wird. Dieser Trend ist im Einklang mit Untersuchungen zur Diffusion in kompaktiertem Montmorillonit, wobei eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur beobachtet wurde [47]. Allerdings muss in unserem Fall auch berücksichtigt werden, dass die im Ton gemessenen Aktivitäten sehr stark streuen und kein glattes Diffusionsprofil erhalten wird, was die Anpassung deutlich erschwert. Die an Luft bestimmten Werte können zudem mit einem früheren Experiment verglichen werden ( $D_e = 6,9 \pm 1,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\alpha = 243 \pm 4$ ,  $K_d = 100 \pm 10 \text{ L/kg}$ ,  $D_a = 2,8 \pm 0,5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  [49]). Im früheren Experiment ist die Diffusion somit etwas langsamer und die Sorption höher, was mit einer geringeren Porosität des Tons ( $\varepsilon = 0,15$ ) erklärt werden kann. Bedenkt man zudem, dass es sich um unterschiedliche Ton-Chargen handelt und dies die erste Reproduktion dieses Experimentes ist, so ist die Übereinstimmung akzeptabel.

Im Folgenden wurde nun überprüft, ob ein deutlicher Unterschied in den Fit-Parametern des Experiments bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  auftritt, wenn die Ausreißer unberücksichtigt bleiben (siehe Abbildung 28). Man sieht, dass der Kurvenverlauf des Fits sich etwas geändert hat. Als zugehörige Parameter ergeben sich  $\alpha = 55 \pm 2$ ,  $D_e = 7,1 \pm 0,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  sowie  $K_d = 23 \pm 2 \text{ L/kg}$ . Der entsprechende Wert für  $D_a$  beträgt  $1,3 \pm 0,1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . Man sieht also, dass die starke Streuung der gemessenen Aktivitäten oberhalb einer Eindringtiefe von  $500 \text{ }\mu\text{m}$  keinen signifikanten Einfluss auf die Fit-Parameter hat, zwar liegen  $D_e$  und damit auch  $D_a$  etwas niedriger, aber immer noch in einem ähnlichen Bereich wie zuvor. Bezüglich  $K_d$  und  $\alpha$  ergeben sich ebenfalls kaum Unterschiede. Aber es wird in dieser Abbildung noch deutlicher ersichtlich, dass die Kurve nicht besonders gut durch den Fit beschrieben wird. Im Bereich geringer Eindringtiefe ist der Verlauf der Fit-Kurve zu flach, danach zu steil. Es hat den Anschein, als bestehe die experimentelle Kurve aus zwei Teilen, einem steileren zu Beginn und einem flachen bei größerer Eindringtiefe des Neptuniums. Daher wurde ebenfalls ausprobiert, die Kurve durch individuelle Fits dieser Bereiche zu beschreiben. Das Ergebnis ist in Abbildung 29 gezeigt.

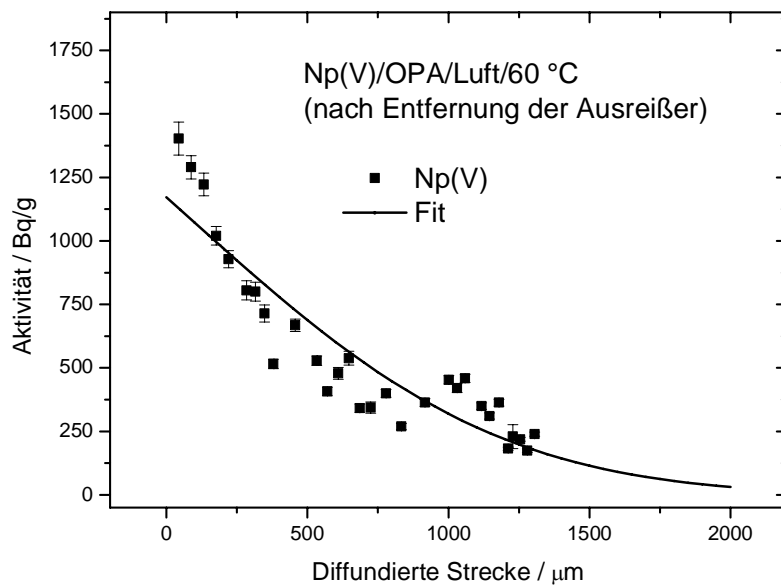


Abbildung 28: Anpassung der in Abbildung 27 gezeigten Daten unter Vernachlässigung der stark streuenden Werte

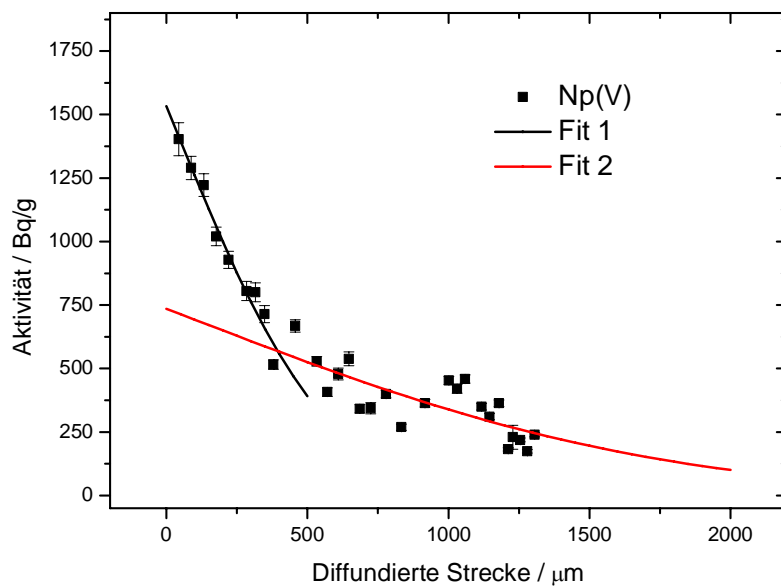


Abbildung 29: Anpassung der in Abbildung 28 gezeigten Daten unter Berücksichtigung zweier getrennter Bereiche

Aus dieser Anpassung ergeben sich für den Bereich bis zu einer Eindringtiefe von knapp 500  $\mu\text{m}$  (schwarze Gerade) folgende Parameter:

$$D_e = 2,1 \pm 0,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}; \alpha = 69 \pm 2; K_d = 29 \pm 2 \text{ L/kg}, D_a = 3,0 \pm 0,3 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$$

Für den weiteren Verlauf (rote Gerade) entsprechend:

$$D_e = 9,7 \pm 0,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}; \alpha = 34 \pm 2; K_d = 14 \pm 1 \text{ L/kg}, D_a = 2,9 \pm 0,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$$

Wählt man diesen Ansatz, kommt man somit zu dem Ergebnis, dass das  $\text{Np(V)}$  zunächst langsamer diffundiert und bei größerer Eindringtiefe schneller. Die Frage ist allerdings, wodurch ein solcher Effekt zu Stande kommen kann. Eine Möglichkeit wäre eine Änderung der  $\text{Np}$ -Spezies während der Diffusion im Ton, wobei unklar ist, um welche Spezies es sich dabei handeln soll. Eine Reduktion von  $\text{Np(V)}$  zum schwerer löslichen und weniger mobilen  $\text{Np(IV)}$  innerhalb des Tons, wie von Wu et al. vorgeschlagen [49], hätte einen gegenteiligen Effekt. Aber auch eine Komplexierung von  $\text{Np(V)}$  während des Diffusionsvorganges, die zudem einen mobilisierenden Effekt haben muss, ist nur schwer vorstellbar. In diesem Fall käme vor allem Carbonat in Frage. Allerdings wurde von Tachi et al. gezeigt, dass eine Carbonatkomplexierung eine Erniedrigung des Diffusionskoeffizienten in Montmorillonit zur Folge hat [46]. Es ist meiner Meinung nach näherliegend, dass eine Anpassung nach diesem Modell nicht möglich ist und Effekte zum Tragen kommen, die noch nicht vollständig verstanden sind. Es bietet sich an, weitere Experimente mit geringerer Temperaturerhöhung durchzuführen um zu sehen, ob das gleiche Verhalten beispielsweise bei 30 oder 40  $^{\circ}\text{C}$  auftritt. Ein weiterer wichtiger Punkt bleibt die Tatsache, dass der Verteilungskoeffizient im Gegensatz zum Batch-Experiment nicht mit der Temperatur signifikant ansteigt. Dies deutet daraufhin, dass die Wechselwirkung von  $\text{Np(V)}$  mit dem Ton bei der Sorption und Diffusion durch signifikant unterschiedliche Mechanismen bestimmt wird.

Um die Möglichkeit, dass die Verwendung unterschiedlicher Tonchargen in Batch- und Diffusionsexperiment diese Unterschiede bedingt, auszuschließen, wurde ein weiterer Bohrkern der gleichen Charge pulverisiert und dieses Pulver in drei Batch-Serien in Abhängigkeit der eingesetzten Tonmenge unter gleichen experimentellen Bedingungen wie im Falle der Diffusionsversuche eingesetzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 30 gezeigt. Wie zu erwarten, tritt auch in diesem Fall keine Abhängigkeit des  $K_d$ -Wertes von der eingesetzten Menge an Opalinuston auf. Das Feststoffverhältnis wurde zwischen 2 und 20 g/L variiert. Der niedrigste Wert wurde auf Grund des großen Fehler (teilweise  $> 1$  log-Einheit) verworfen.

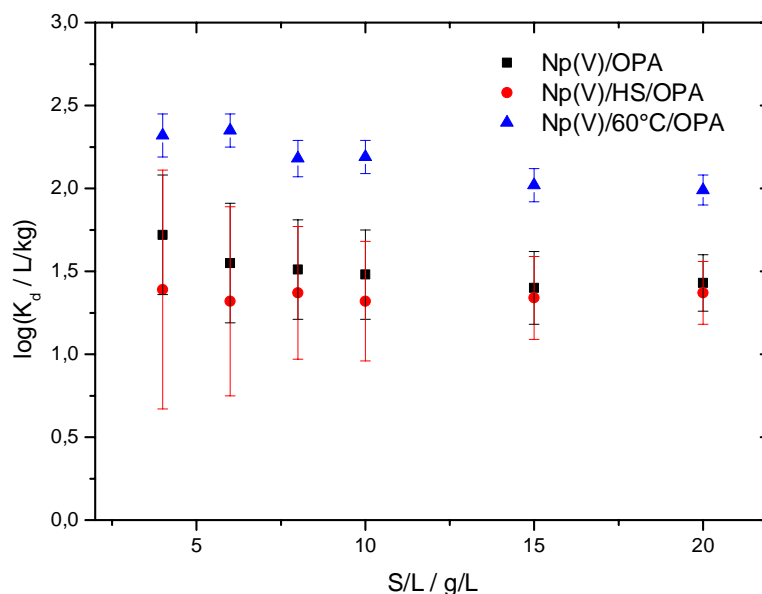


Abbildung 30: Sorption von 8 µM Np(V) an OPA (BLT 14) an Luft in synth. Porenwasser (pH = 7,6, I = 0,4 M) unter Variation des S/L-Verhältnisses; schwarz: Np(V) bei Raumtemperatur, rot: Np(V) in Anwesenheit von 10 mg/L M42 Huminsäure bei Raumtemperatur, blau: Np(V) bei 60 °C

Anhand der Abbildung ergeben sich als mittlere  $K_d$ -Werte:

Np(V)/OPA:  $34 \pm 10$  L/kg

Np(V)/HS/OPA:  $23 \pm 2$  L/kg

Np(V)/60 °C/OPA:  $157 \pm 52$  L/kg

Beim Vergleich der Ergebnisse aus Batch- und Diffusionsexperiment ergibt sich, dass im Falle der Versuche bei Raumtemperatur im Batch-Experiment leicht niedrigere Werte erhalten werden (34 verglichen mit 46 L/kg in Ab- und 23 verglichen mit 32 L/kg in Anwesenheit von Huminsäure). Der Trend ist jeweils gleich und die Huminsäure bewirkt somit eine geringfügige Mobilisierung des Np(V), die allerdings im Bereich des Fehlers liegt. Eine wirkliche Abweichung tritt nur im Versuch bei 60 °C auf. Im Sorptionsversuch wird ein verglichen mit dem entsprechenden Diffusionsversuch etwa sechsmal größerer Verteilungskoeffizient erhalten, während bei der Diffusion eher eine leichte Mobilisierung eintritt. Dieser Wert ( $157 \pm 52$  L/kg) übersteigt auch das am anderen Tonpulver erhaltene Ergebnis ( $56 \pm 5$  L/kg) um mehr als das doppelte. Die Unterschiede zwischen den beiden Pulvern können wahrscheinlich auf die unterschiedliche Korngröße zurückgeführt werden, da

das aus dem Bohrkern hergestellte Pulver (BLT 14) eine Korngröße von  $< 150 \mu\text{m}$  hatte, entgegen  $< 500 \mu\text{m}$  beim zuvor verwendeten Pulver (BHE 24/1). Geht man von einer durchschnittlichen Opalinustonichte von  $2600 \text{ kg/m}^3$ , der jeweils maximalen Partikelgröße, sowie von kugelförmigen Partikeln aus, so ist die Oberfläche im Falle des feineren Pulvers etwa 3,4 mal so groß und damit eine schlüssige Erklärung für die höhere Sorption. Bei Raumtemperatur ergibt sich zudem der gleiche Trend, wenn auch weniger stark ausgeprägt (BHE-24/1:  $25 \pm 5 \text{ L/kg}$  [49], BLT-14:  $34 \pm 10 \text{ L/kg}$ ). Überraschend ist hingegen, dass die Temperaturerhöhung bei der Diffusion tendenziell zu einer Erniedrigung des Verteilungskoeffizienten führt, während bei den Sorptionsuntersuchungen das Gegenteil der Fall ist. Da alle übrigen experimentellen Parameter gleich sind, muss dies mit der Beschaffenheit des Tons zusammenhängen. Meiner Meinung nach hängt der Effekt der Temperatur mit der Oberfläche des Tons zusammen, wobei dem Neptunium im Batch-Versuch eine deutlich größere Oberfläche zur Wechselwirkung angeboten wird als im Diffusionsversuch. Dies würde bedeuten, dass Sorptionsuntersuchungen bei erhöhten Temperaturen zu einer deutlichen Überschätzung der Sorption führen und die resultierenden Daten für die Sicherheitsanalyse eines Endlagers ungeeignet sind. Damit sind Diffusionsversuche bei erhöhten Temperaturen unumgänglich, während bei Raumtemperatur eine konservative Abschätzung anhand von Batch-Experimenten durchaus akzeptabel erscheint. Es bleibt jedoch das Problem, dass die Modellierung der Diffusion bei erhöhten Temperaturen mit deutlich größeren Schwierigkeiten behaftet zu sein scheint. Weitere Untersuchungen zum Effekt der Temperatur und zu den damit verbundenen Unterschieden in Batch- und Diffusionsstudien sind von großer Wichtigkeit mit Hinblick auf den Aufbau einer Sicherheitsdatenbank für die Abschätzung des Migrationsverhaltens von Radionukliden in einem Endlager auf der Grundlage einer Tongesteinsformation.

### 4.3 Spektroskopische Untersuchungen

#### 4.3.1 $\mu$ -XANES-Spektroskopie, $\mu$ -XRF-Mapping und $\mu$ -Röntgenbeugung

Im Rahmen einer Messzeit an der Swiss Light Source des Paul Scherrer Instituts wurden fünf Opalinuston-Proben untersucht, deren Präparation bereits in Kapitel 3.3.4 besprochen wurde. Dabei handelte es sich um vier Dünnschliffproben mit  $^{237}\text{Np}$ -Beladungen zwischen 69 und  $1340 \text{ ng/mm}^2$  und eine Bohrkernprobe, wobei in diesem Fall nur die direkt mit Np(V) kontaktierte Oberfläche (senkrecht zur Diffusionsrichtung) untersucht wurde. Zunächst



wurden größere Bereiche zweidimensional bei einer Anregungsenergie von 17,65 keV abgerastert und das Röntgenfluoreszenzsignal von Np, Fe und Ca orts aufgelöst gemessen. Danach wurden interessante Bereiche mit einer besseren Auflösung abgerastert und einzelne Anreicherungen von Np mittels XANES-Spektroskopie untersucht. Da diese Messungen eine Fülle an Daten produzierten, soll im Folgenden am Beispiel von drei dieser Proben veranschaulicht werden, welche Möglichkeiten diese Analysenmethode bietet, welche Art und Qualität von Ergebnissen resultieren und welche Schlüsse daraus gezogen werden können. Dazu wurden zwei Dünnschliff-Proben, wobei eine mit einer geringeren (Probe SLS-Np-1: 96,2 ng/mm<sup>2</sup>), die andere mit einer größeren (Probe SLS-Np-3: 1388,5 ng/mm<sup>2</sup>) Menge an Np(V) präpariert wurde, und die Diffusionsprobe (SLS-Np-5; Gesamtaktivität: 86 Bq) ausgewählt. Da es sich bei dieser um ein Bruchstück eines intakten Bohrkerns handelte, konnte die Beladung auf der untersuchten Oberfläche nicht abgeschätzt werden. Im Folgenden sollen die Ergebnisse dieser drei Proben separat vorgestellt und diskutiert werden.

Da es bei der verwendeten Anregungsenergie nicht möglich ist, die leichten Elemente wie z.B. Aluminium oder Silicium mittels  $\mu$ -XRF mitzumessen, wurden die Dünnschliffproben SLS-Np-1 und -2 zudem mittels Elektronenmikrosonde untersucht, um die Elementverteilungen um die leichten Elemente zu ergänzen. Anhand der Eisenverteilung sollten dann die an der SLS untersuchten Bereiche identifiziert werden, um die Verteilung des Neptuniums mit den übrigen Elementen vergleichen zu können. Leider war nur im Falle der Probe SLS-Np-1 eine eindeutige Identifizierung des entsprechenden Bereichs möglich.

Innerhalb dieser Messzeit konnten keine Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt werden, da die Dünnschliffe auf Standardglasobjektträgern präpariert wurden, die zu viele Verunreinigungen enthielten. Im Rahmen einer weiteren Messzeit wurden Dünnschliffe auf hochreinem Quarzglas (Heraeus Holding GmbH, Hanau) präpariert. Darunter war eine Probe, die nicht durch einfaches Eintrocknen von Np-Lösung, sondern in einem Sorptionsexperiment unter anaeroben Bedingungen präpariert wurde. Diese wurde zudem in einem mit Argon gefluteten anaeroben Transportgefäß ans PSI transportiert und ist im Folgenden als SLS-Np-6 bezeichnet. Neben den erwähnten  $\mu$ -XANES und  $\mu$ -XRF Messungen konnten an dieser Probe zudem Röntgenbeugungsbilder aufgenommen werden, um Informationen über die mineralogische Umgebung des sorbierten Neptuniums zu erhalten.

Tabelle 11: Übersicht der an der SLS gemessenen Proben

Probe	Präparation	Aktivität / Bq	Beladung / ng/mm <sup>2</sup>
SLS-Np-1	Beladung auf Dünnschliff, <sup>237</sup> Np/OPA	107	96,2
SLS-Np-2		823	792,3
SLS-Np-3		2379	1388,5
SLS-Np-4		118	69,2
SLS-Np-5	Diffusion in intakten Bohrkern, <sup>237</sup> Np/OPA	86	-
SLS-Np-6	Sorption unter anaeroben Bedingungen, <sup>237</sup> Np/OPA	11	21,6

In Abbildung 31 sind die Elementverteilungen für Calcium, Eisen und Neptunium auf einem  $2 \times 2$  mm Ausschnitt der Probe SLS-Np-1 gezeigt. Rechts ist dann der im linken Bild gekennzeichnete Ausschnitt ( $500 \times 500 \mu\text{m}$ ) dargestellt. Man erkennt im größeren Ausschnitt, dass Neptunium auf der linken Seite, vor allem unten, stärker konzentriert ist als rechts. Im Falle von Eisen sind einzelne Anreicherungen erkennbar. Für Calcium dagegen wurde ein stark verrauschtes Bild mit sehr geringen Signalintensitäten erhalten. In diesem Fall muss man auch darauf achten, dass einige der höheren Intensitäten in der Ca-Verteilung lediglich aus erhöhtem Untergrund, verursacht durch hohe Eisen- und/oder Neptuniumkonzentrationen an dieser Position, resultieren. Das schlechte Calciumsignal ist wahrscheinlich vor allem durch das Abkleben der Proben und die Abschirmung auf Grund der Anforderungen für die Messung radioaktiver Proben an der SLS bedingt. Die Tatsache, dass Neptunium vor allem am linken Rand aufkonzentriert zu sein scheint, könnte möglicherweise mit einer Unebenheit der Probenfläche zusammenhängen. Da die Np-Lösung auf den Dünnschliff aufgebracht und unter einer Lampe eingetrocknet wurde, hätte ein leichtes Gefälle in der Oberfläche zur Folge, dass der niedriger liegende Teil der Probe länger in Kontakt mit der Lösung bleibt und sich das Neptunium somit in diesem Bereich stärker konzentriert. In dem vergrößerten und besser aufgelösten Ausschnitt erkennt man nun, dass Neptunium nicht homogen auf der Probe verteilt ist, sondern sich Punkte erhöhter Anreicherung ergeben. Der Punkt in der rechten oberen Ecke rührt jedoch von einer Interferenz mit der Röntgenfluoreszenz des Strontiums ( $K_{\alpha}$ ) her. Es existieren zwei Möglichkeiten, eine solche Interferenz auszuschließen: Entweder kann ein ausgewählter Hotspot ein zweites Mal bei einer Energie unterhalb der Anregungsenergie von Np abgerastert werden (verschwindet er, handelt es sich um Np), oder man fährt den Strahl auf diesen Punkt und nimmt ein Röntgenabsorptionsspektrum auf um

festzustellen, ob eine Absorptionskante auftritt oder nicht. Im Folgenden wurden zwei Bereiche ausgewählt (siehe Abbildung 31 rechts), und nochmals besser aufgelöst abgerastert. Ein einzelner Np-Punkt im unteren Bereich und ein etwas größerer Bereich mit mehreren Punkten geringerer Intensität in der Nähe einer stärkeren Eisenanreicherung. Diese beiden Ausschnitte sind in Abbildung 32 und 33 dargestellt. Im Vergleich sind die Verteilung von Eisen und Neptunium gezeigt. Zur Verifizierung wurde der gleiche Bereich nochmals bei einer Energie von 17,55 keV (unterhalb der Np  $L_{III}$ -Kante) gemessen. Wie man sieht, nimmt die maximale Intensität durch Erniedrigung der Anregungsenergie um einen Faktor von mehr als 10 ab, so dass eine Interferenz mit Strontium ausgeschlossen werden kann. Vier Punkte wurden nun mittels  $\mu$ -XANES untersucht. Diese sind in den gleichen Abbildungen mit 1-4 durchnummeriert. Batch-Experimente unter anaeroben Bedingungen implizieren, wie bereits erwähnt, eine teilweise Reduktion von Np(V) zu Np(IV). Um zu kontrollieren, ob auch im Falle dieser Proben, die an Luft präpariert wurden, eine solche Reduktion erkennbar ist, wurden diese Spektren mit Referenzspektren für Np(IV) und Np(V) verglichen. Dazu wurde das von Roßberg et al. entwickelte ITFA (iterative transformation factor analysis) Programm [87] verwendet, um die prozentualen Anteile der beiden Oxidationsstufen zu bestimmen. Das Ergebnis der Faktoranalyse ist in Tabelle 12 zusammengefasst.

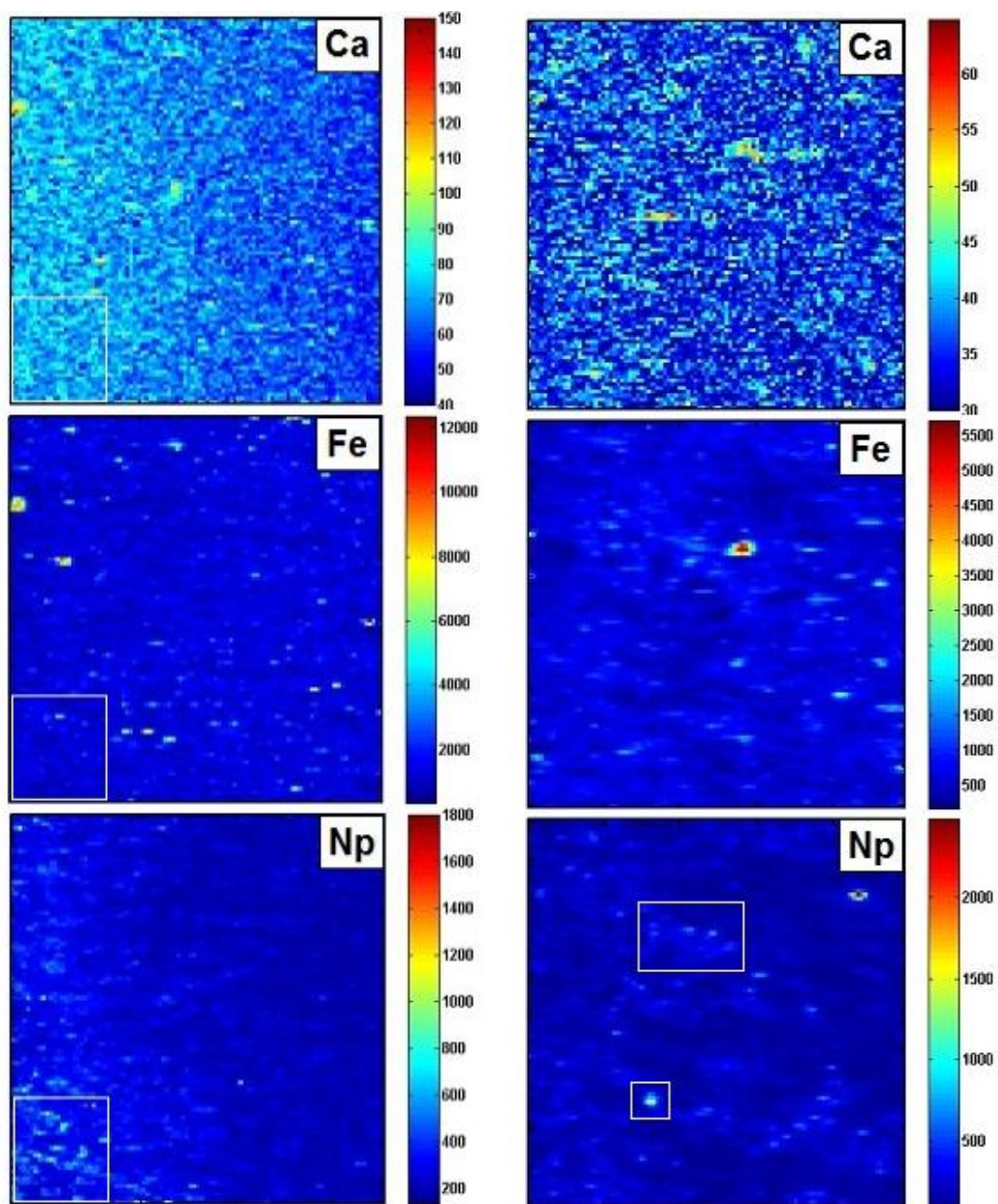


Abbildung 31:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Fe und Np auf Probe SLS-Np-1; Links: Übersichtsmapping  $2 \times 2$  mm (Auflösung:  $20 \mu\text{m}$ ); Rechts:  $500 \times 500 \mu\text{m}$  Ausschnitt aus Übersichtsmapping (Auflösung:  $5 \mu\text{m}$ )

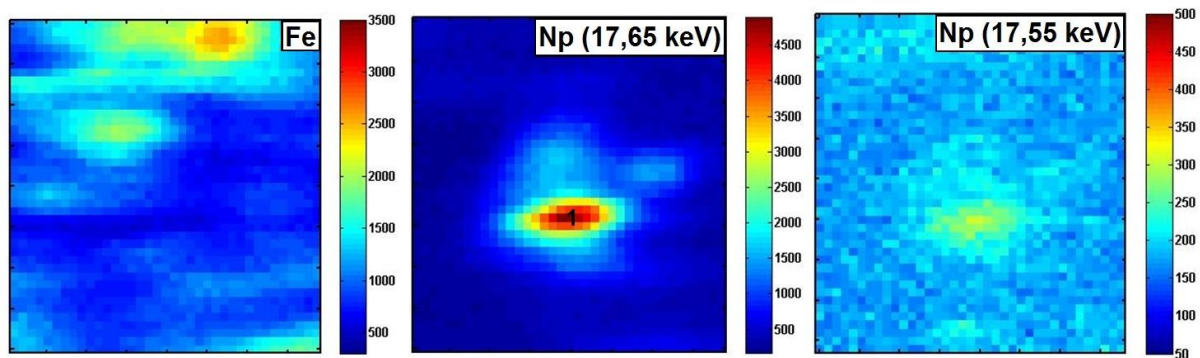


Abbildung 32: Unterer Ausschnitt des  $500 \times 500 \mu\text{m}$  Mappings in Abbildung 31 ( $40 \times 40 \mu\text{m}$ , Auflösung:  $1 \mu\text{m}$ )

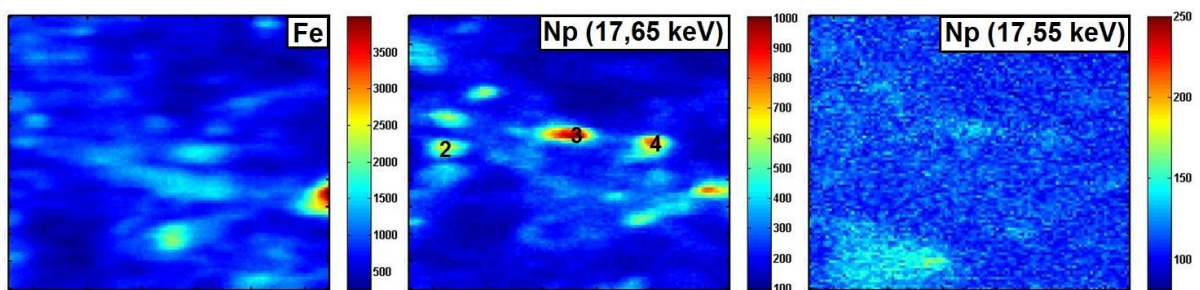


Abbildung 33: Oberer Ausschnitt des  $500 \times 500 \mu\text{m}$  Mappings in Abbildung 31 ( $120 \times 100 \mu\text{m}$ , Auflösung:  $1 \mu\text{m}$ )

Tabelle 12: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Punkten 1-4 aus Abbildung 32 und 33

	Anteil Np(IV) / %	Anteil Np(V) / %
SLS-Np-1 Punkt 1	53	47
SLS-Np-1 Punkt 2	47	53
SLS-Np-1 Punkt 3	69	31
SLS-Np-1 Punkt 4	54	46

Betrachtet man das Ergebnis der Faktorenanalyse, so wird ersichtlich, dass in allen Punkten ähnliche Anteile von Np(IV) und Np(V) vorliegen. Das Verhältnis ist jeweils etwa ausgeglichen, nur in Punkt 3 ist der Anteil an Np(IV) etwas höher. Es konnte also in allen gemessenen Punkten eine teilweise Reduktion gefunden werden. Betrachtet man die vergrößerten Ausschnitte, sieht man darüber hinaus, dass in beiden Fällen auch diffuse Bereiche erhöhter Eisenkonzentration nicht direkt auf aber in der Nähe zu den gemessenen

Punkten liegen. Es liegt also nahe, daraus zu schließen, dass eisenhaltige Mineralphasen im Opalinuston für diese Reduktion verantwortlich sind. Aus dieser Schlussfolgerung resultiert jedoch wiederum die Frage, warum in anderen Bereichen in Abbildung 31 mit deutlich höherer Eisenkonzentration keine Punkte erhöhter Np-Konzentration gefunden werden. Dies kann mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Präparationsmethode zurückgeführt werden. Da die Np-Lösung auf der Oberfläche eingetrocknet wurde, betrug die Kontaktzeit jeweils deutlich weniger als eine Stunde. Dadurch ist nur wenig Zeit für eine Wechselwirkung mit der Oberfläche gegeben. Somit erfolgt die Aufkonzentration des Neptuniums nicht ausschließlich durch die mineralogische Zusammensetzung an der Oberfläche, sondern wird darüber hinaus durch die Topographie der Probe bestimmt. Dieser Effekt ist, wie bereits weiter oben angesprochen, gut im Mapping auf der linken Seite in Abbildung 31 erkennbar. Dadurch kommt es wahrscheinlich dazu, dass sich das Np nicht an Stellen höchster Eisenkonzentration, sondern nur in topographisch begünstigten Bereich mit leicht erhöhtem Fe-Signal anreichert. In Abbildung 34 sind die zugehörigen XANES-Spektren noch mal gemeinsam mit der Reproduktion anhand der Referenzspektren zusammengestellt. In allen Fällen sind die Kurvenverläufe recht ähnlich und Unterschiede lassen sich optisch kaum ausmachen.

Um den Np(IV) Anteil nochmals zu verdeutlichen, ist das Spektrum mit dem höchsten Np(IV)-Anteil gemeinsam mit den Referenzspektren in Abbildung 35 übereinander gelegt. Bei Punkt 3 ist eine leichte Schulter nach der Absorptionskante sichtbar und die maximale Intensität ist etwas geringer als beim Np(IV)-Referenzspektrum. Es ist daher deutlich erkennbar, dass es sich um eine Mischung beider Oxidationszustände handelt. In der Vergrößerung ist auch deutlich das relativ starke Rauschen im XANES zu erkennen. In Anbetracht der vorliegenden Datenqualität sollte das Ergebnis der Faktorenanalyse daher kritisch betrachtet und ein Fehler von  $\pm 5$ -10% angenommen werden.

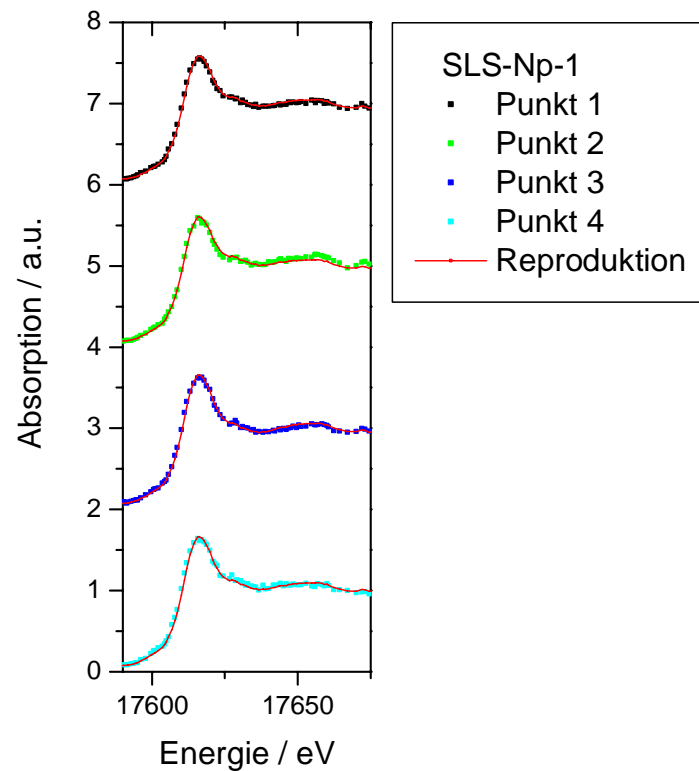


Abbildung 34: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Punkte 1-4 in Abbildung 32 und 33 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87])

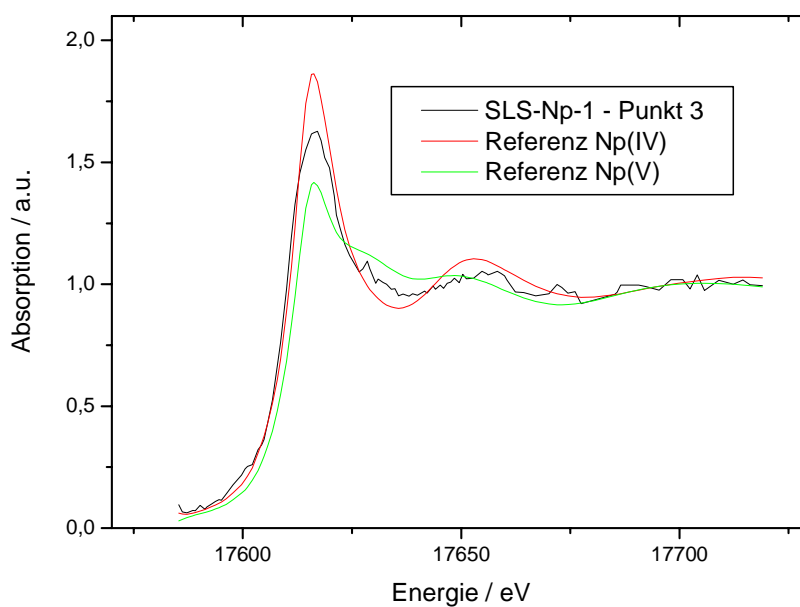


Abbildung 35: Absorptionsspektren von Punkt 3 in Abbildung 33 im Vergleich zu Referenzspektren für Np(IV) und Np(V)

Diese Untersuchungen lassen jedoch nur einen Vergleich der Verteilungen von Eisen und Neptunium zu. Calcium liegt von den Intensitäten, aus weiter oben genannten Gründen, nur geringfügig über dem Untergrund. Dieselbe Probe wurde nun mittels Elektronenmikrosonde auch auf die leichteren Elemente untersucht. Die an der SLS gemessene Stelle auf der Probe wurde dabei anhand der Eisenverteilung identifiziert. Das Ergebnis ist in Abbildung 36 gezeigt. Zu oberst sind nochmals die an der SLS gemessenen Verteilungen für Np und Fe gezeigt. Darunter folgen die an der Elektronenmikrosonde gemessenen Verteilungen für Fe, Al, Si, Ca, Na und Ti. Durch Vergleich der beiden Eisenverteilungen anhand des markanten „Hot-Spots“ jeweils im Zentrum der oberen Bildhälfte ist klar, dass es sich in beiden Fällen um den gleichen Bereich auf der Probe handelt. Betrachtet man die Verteilungen der verschiedenen Elemente, so erkennt man, dass Al und Si, wie zu erwarten, das Gesamtbild dominieren. Si weist dabei Anreicherungen stark erhöhter Konzentration (wahrscheinlich Quarz) auf, während Al deutlich homogener verteilt ist.

Vor allem im Falle der Si-Verteilung erkennt man viele längliche Bereiche geringer Intensität, die nicht mit einer erhöhten Intensität eines der übrigen Elemente korrelieren. Dies gibt eine Vorstellung von der ausgeprägten Topographie der Probe, die offensichtlich starke Vertiefungen und Risse aufweist, welche eine Erniedrigung des Signals bedingen. Im Falle der Elemente Ca, Ti und Na lassen sich klare Anreicherungen erkennen, für Na und Ti nur vereinzelt, für Ca etwas zahlreicher. Vergleicht man zudem die Ca-Verteilung mit der ursprünglich an der SLS gemessenen (Abbildung 31), so wird sofort ersichtlich, dass der Kontrast hier um Größenordnungen besser ist. Versucht man nun die Lage der Np-Anreicherungen mit den verschiedenen im Opalinuston enthaltenen Elementen zu vergleichen, lässt sich optisch keine klare Korrelation zwischen den Elementen erkennen. Das Muster der Np-Verteilung taucht in dieser Form in keinem anderen Bild auf. Es scheint so, dass Np keine klare Affinität für nur eines oder wenige Minerale hat und sich gezielt nur dort anreichert, was womöglich auch mit der gewählten Präparationsmethode und der daraus resultierenden kurzen Kontaktzeit zwischen Np und der Tonoberfläche zusammenhängt. Um eine Korrelation verschiedener Elemente zu prüfen, kann man die Intensitäten verschiedener Elemente in einem sogenannten „Scatter-Plot“ gegeneinander auftragen. Die an der SLS aufgenommenen Daten konnten mit einem am PSI geschriebenen Matlab-Code in ein, mit dem aus Berkley stammenden Programm XY display [108] kompatibles, Format überführt werden.



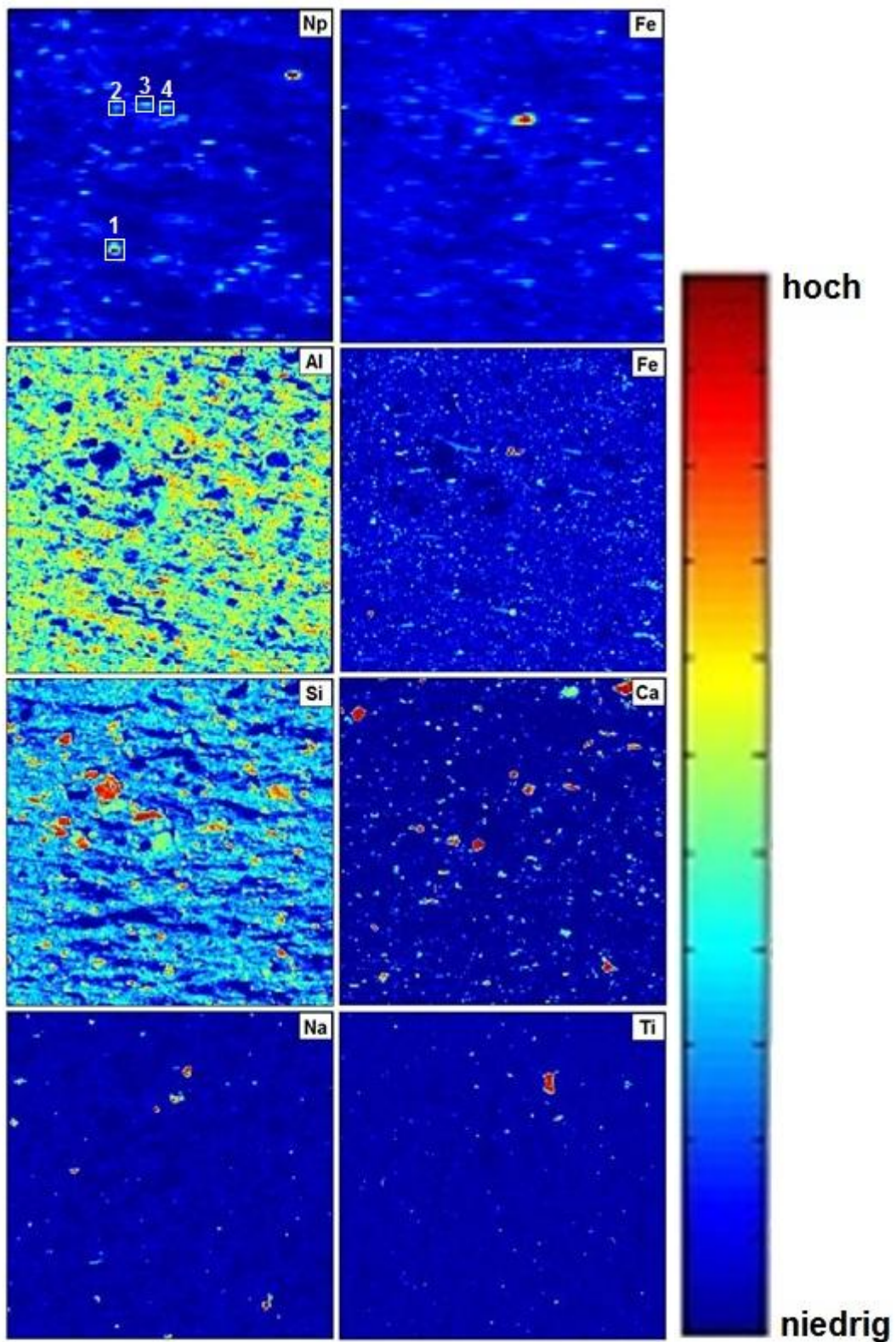


Abbildung 36:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Fe und Np (erste Zeile) aus Abbildung 31 im Vergleich zur Verteilung der mittels Elektronenmikrosonde gemessenen Elemente Al, Fe, Si, Ca, Na and Ti der gleichen Probe ( $500 \times 500 \mu\text{m}$ , Auflösung:  $\mu$ -XRF:  $5 \mu\text{m}$ , Elektronenmikrosonde:  $2,5 \mu\text{m}$ )

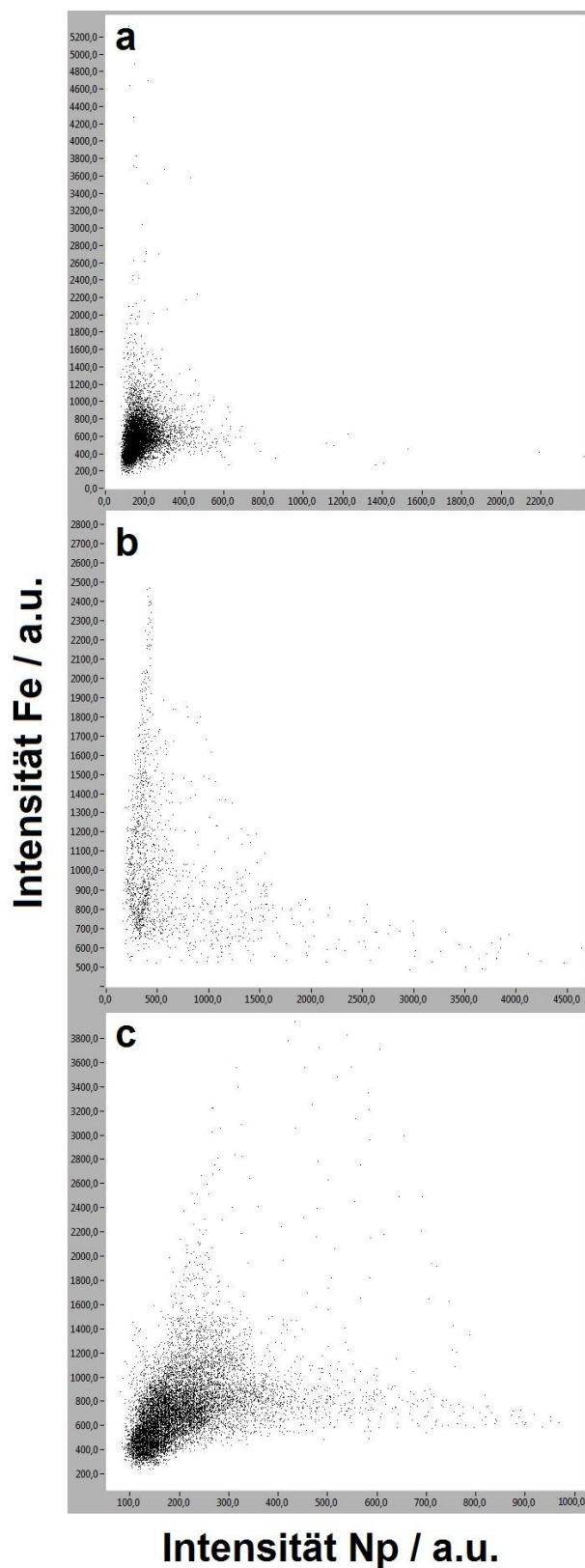


Abbildung 37: Scatter-Plots für die Eisen- und Neptunium-Intensitäten aus: a) Abbildung 31 (rechts), b) Abbildung 32 und c) Abbildung 33, erstellt unter Verwendung des Programmes XY display [108]

Da sich in diesem Fall die Calcium-Daten auf Grund der geringen Intensität nur wenig eignen, sind in Abbildung 37 jeweils die Intensitäten von Eisen gegen die des Neptuniums für die Mappings aus Abbildung 31-33 aufgetragen. Jeder Punkt entspricht dabei einem Punkt im jeweiligen Mapping. Man erkennt vor allem in Abbildung 37a und b, dass hohe Fe-Intensitäten mit geringen Np-Intensitäten korreliert sind und umgekehrt. Allenfalls in Abbildung 37c scheinen Punkte hoher Fe-Konzentration in gewissem Maße mit leicht erhöhten Np-Intensitäten verbunden zu sein, während die Punkte hoher Np-Konzentration vorwiegend mit geringen Fe-Intensitäten korrelieren. Eine klare Korrelation dieser beiden Elemente wird in keinem Fall erhalten. Anhand der Verteilungsbilder in Abbildung 36 scheint es klar, dass die meisten Np-Spots mit Bereichen des Aluminiums übereinstimmen, was in anbetracht der mineralogischen Zusammensetzung des Opalinustons keine Überraschung ist. Abschließend kann zu dieser Probe gesagt werden, dass trotz der Präparation an Luft eine Reduktion von Np(V) zu Np(IV) spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Des Weiteren sind alle untersuchten Np-„Hot-Spots“ in geringer Entfernung zu Bereichen erhöhter Eisen-Konzentration gelegen. Dies führt zu dem Schluss, dass die Reduktion wahrscheinlich an der Oberfläche in der Nähe der Eisen(II)-Minerale (Siderit, Pyrit) stattfindet und nicht in Lösung. Allerdings scheinen auch topographische Effekte in Verbindung mit der Präparationsmethode die Anreicherung des Neptuniums nicht unwesentlich zu beeinflussen. Ortsaufgelöste Untersuchungen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, zur Wechselwirkung zwischen Actiniden und Mineraloberflächen sind in der Literatur kaum vorhanden. Beispielsweise wurde die Wechselwirkung von U(VI) mit Zement [109] oder Pu(V) mit Tuff [110, 111] untersucht. Die Wechselwirkung zwischen Neptunium und einer Granitoberfläche wurde autoradiographisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass Neptunium sich besonders an Fe(II)-führenden Mineralien anreichert (in diesem Fall Pyrit und Biotit). Dieser Effekt war unter anaeroben Bedingungen stärker ausgeprägt als im Gleichgewicht mit Luft. An einer mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidierten Oberfläche wurde keinerlei spezifische Sorption beobachtet, woraus auf einen Redoxprozess zwischen Np(V) und Fe(II) unter Bildung von Np(IV) geschlossen wurde [112]. Die Beobachtungen dieser Arbeit stützen die Annahme, dass auch im Falle des Opalinustons Np(IV) vor allem in der Nähe erhöhter Eisenkonzentrationen zu finden ist.



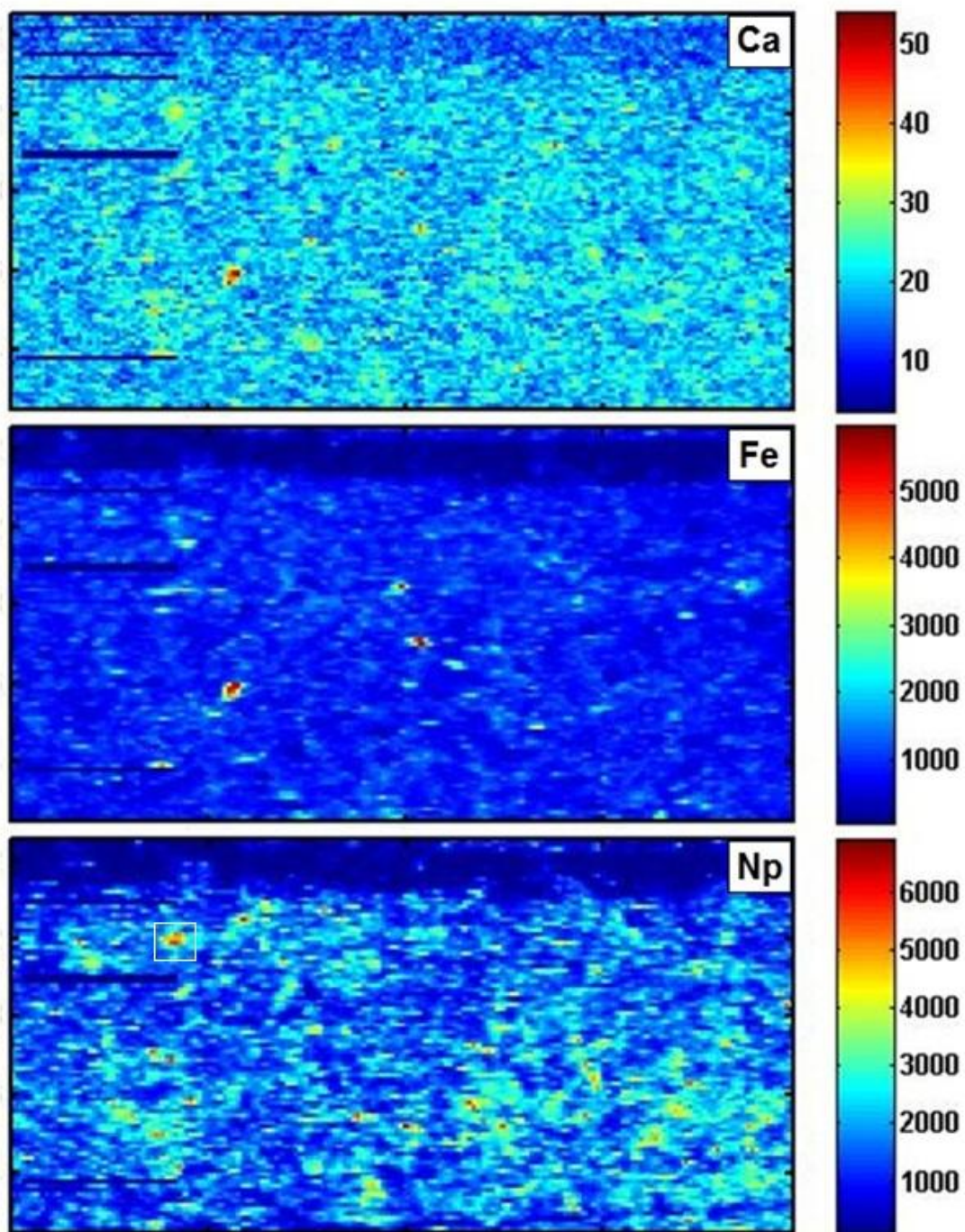


Abbildung 38:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Fe und Np auf Probe SLS-Np-3 ( $2 \times 1$  mm, Auflösung:  $10 \mu\text{m}$ )

Im Folgenden soll am Beispiel der Probe SLS-Np-3 gezeigt werden, welche Unterschiede bei einer, im Vergleich zu SLS-Np-1, um mehr als das Zehnfache erhöhten Np-Beladung auftreten. Abbildung 38 zeigt ein  $2 \times 1$  mm Übersichtsmapping für die Elemente Np, Fe und Ca. Für Eisen finden sich wieder einzelne Punkte hoher Anreicherung. Die Messung der Calcium-Intensität zeigt jedoch nicht mehr als Untergrund. Vergleicht man Calcium mit den beiden anderen Elementen, so erkennt man, dass die erhöhten Intensitäten in der Ca-Verteilung lediglich aus einem erhöhten Untergrund als Resultat hoher Np- bzw. Fe-Konzentrationen an dieser Stelle resultieren. Im Falle des Neptuniums sehen wir dagegen eine mehr oder weniger homogene Verteilung auf der gesamten Oberfläche. Zwar gibt es auch einzelne Punkte, in denen eine etwas stärker erhöhte Intensität auftritt, aber das Bild wird dennoch vorwiegend durch große, diffuse Bereiche dominiert. Der in der linken oberen Ecke markierte Bereich wurde nun nochmals feiner aufgelöst und ist gemeinsam mit der zugehörigen Eisenverteilung in Abbildung 39 gezeigt.

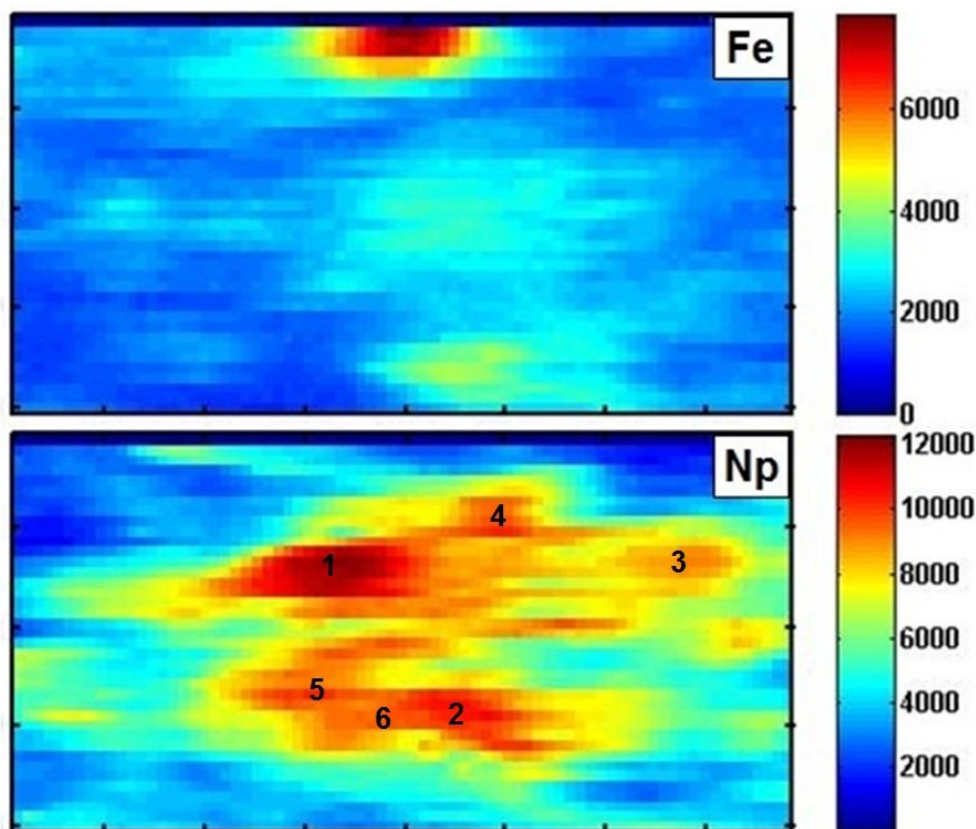


Abbildung 39: Ausschnitt des  $2 \times 1$  mm Mappings in Abbildung 38 ( $80 \times 50$   $\mu\text{m}$ , Auflösung:  $1 \mu\text{m}$ )

Die Intensitäten sind sowohl für Neptunium als auch Eisen im Vergleich zu der vorher gezeigten Probe erhöht. Dies kann allerdings auch mit dem experimentellen Aufbau (z.B. Abstand des Detektors) zusammenhängen, da unterschiedliche Probenhalter für die Proben SLS-Np-1 und -3 verwendet wurden. Innerhalb des vergrößerten Bereichs wurden XANES-Spektren von sechs Punkten, die ebenfalls in Abbildung 39 markiert sind, aufgenommen. Diese wurden wiederum einer Faktorenanalyse, wie zuvor beschrieben, unterzogen. Die Spektren gemeinsam mit der Reproduktion anhand der Referenzspektren von Np(IV) und Np(V) sind in Abbildung 40 gezeigt. Man erkennt sofort, dass alle Spektren sehr ähnlich sind. Die prozentualen Anteile der beiden Oxidationszustände sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

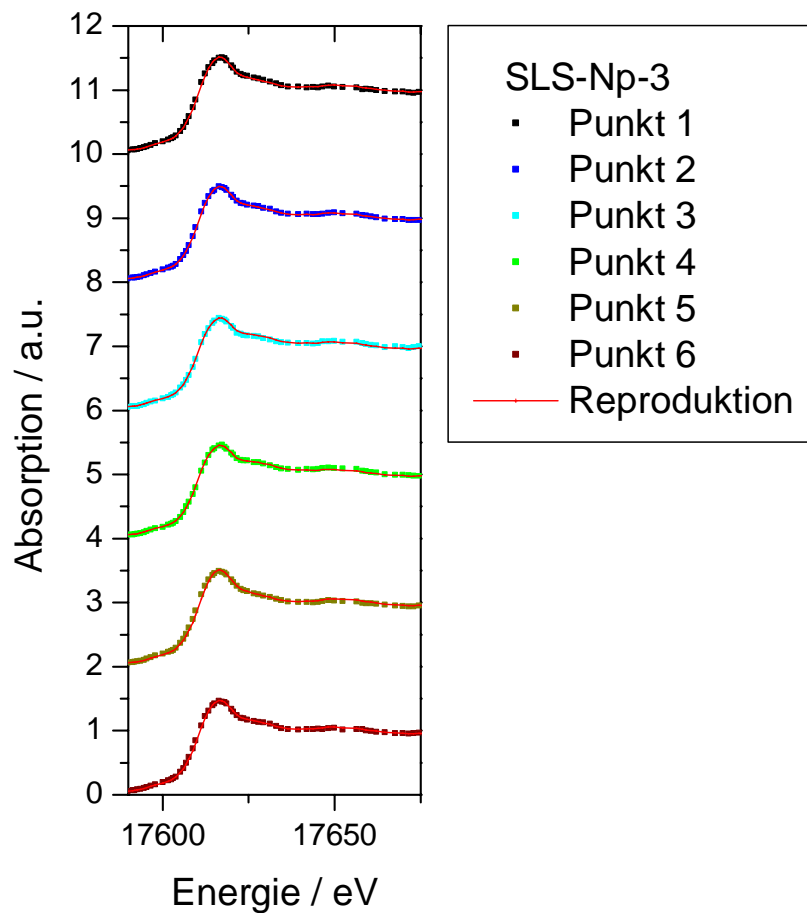


Abbildung 40: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Punkte 1-6 in Abbildung 39 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87])

Tabelle 13: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Punkten 1-6 aus Abbildung 39

	Anteil Np(IV) / %	Anteil Np(V) / %
SLS-Np-3 Punkt 1	17	83
SLS-Np-3 Punkt 2	11	89
SLS-Np-3 Punkt 3	2	98
SLS-Np-3 Punkt 4	4	96
SLS-Np-3 Punkt 5	23	77
SLS-Np-3 Punkt 6	15	85

In allen Fällen überwiegt Np(V) deutlich. Es werden auch Anteile von Np(IV) bis maximal 23% gefunden. Aber vergleicht man die beiden Fälle mit dem jeweils höchsten Anteil an Np(IV) bzw. Np(V) (Punkt 3 und 5) mit den bereits zuvor gezeigten Referenzspektren (siehe Abbildung 41) so wird klar, dass der optische Unterschied im Kurvenverlauf minimal ist und in beiden Fällen sehr gut mit dem Referenzspektrum von Np(V) übereinstimmt. Dennoch wird in der Faktorenanalyse ein Unterschied von mehr als 20% gefunden, dies bestätigt nochmals, dass die Ergebnisse dieser Auswertemethode nicht überinterpretiert werden sollten.

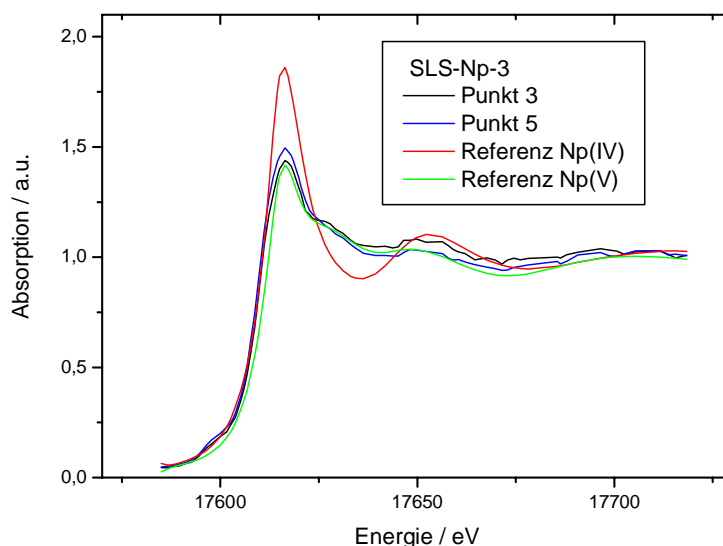


Abbildung 41: Absorptionsspektren von Punkt 3 und 5 in Abbildung 39 im Vergleich zu Referenzspektren für Np(IV) und Np(V)

Zwar wurde im Falle dieser Probe nur ein kleiner Bereich genauer untersucht, jedoch lässt die Tatsache, dass das Neptunium nicht in örtlich begrenzten Anreicherungen vorliegt, sondern nahezu homogen über die gesamte Probe verteilt ist, annehmen, dass die Speziation sich andernorts auf der Probe nicht stark unterscheiden wird. Im Vergleich zur Dünnschliffprobe mit geringerer Np-Konzentration wurden hier klare Np(V)-Spektren gemessen, dabei ist nicht auszuschließen, dass das Neptunium beim Eintrocknen der Lösung auf der Probe auf Grund des hohen Überschusses an Neptunium nicht sorbierte, sondern lediglich wahllos auf der Probe präzipitierte (beispielsweise als  $\text{NpO}_2\text{Cl}$ ) und dadurch eine homogene Verteilung entstand. Zwar wurde anhand der Faktorenanalyse in geringem Maße eine Reduktion festgestellt, jedoch ist diese im Gegensatz zur vorhergehenden Probe nicht signifikant. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass sich auch Punkte erhöhter Np(IV)-Konzentration auf dieser Dünnschliff-Probe befinden, jedoch sind diese auf Grund der hohen Gesamtmenge an Neptunium deutlich schwieriger zu lokalisieren. Eben aus diesem Grund ist auch die Anwendung eines „Scatter-Plots“ wenig sinnvoll, da das Neptunium durch seine nahezu homogene Verteilung auf der gesamten Probe zwangsweise mit anderen Elementen korrelieren muss.

Nachdem in den beiden vorangegangenen Abschnitten ausschließlich Dünnschliffproben besprochen wurden, soll nun die einzige an der SLS gemessene Diffusionsprobe betrachtet werden, welche analog den in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Diffusionsexperimenten präpariert wurde. Da es sich bei der Probe um ein Bruchstück des Bohrkerns handelt, zeichnet sich die Oberfläche dieser Probe erneut durch eine hohe Rauigkeit aus. Die Abbildungen 42 und 43 zeigen zwei Übersichtsmappings auf der Probe. Da diese Probe nach den schweizer Bestimmungen auf Grund der geringen Np-Aktivität als inaktiv eingestuft wurde, konnte der inaktive Probenhalter verwendet werden. Die Probe war entsprechend nicht so stark abgeschirmt wie im Falle der übrigen Proben, was sich in deutlich höheren Intensitäten der Röntgenfluoreszenz niederschlägt. Dies wird vor allem in den Ca-Verteilungen klar. Hatten wir zuvor nur Signale im Bereich des Untergrunds mit weniger als 100 cts, liegt die maximale Intensität nun zwischen 700 und 1500 cts. Die Ca-Verteilung zeigt deutlich abgehobene Bereiche sehr hoher Konzentration (wahrscheinlich Calcit). Im Falle des Eisens scheint die Konzentration über die ganze Probe erhöht zu sein, jedoch können auch einzelne Hot-Spots ausgemacht werden. Da für Neptunium keine Punkte von sehr hoher Intensität feststellbar sind, muss erneut auf Interferenzen mit Strontium geachtet werden.



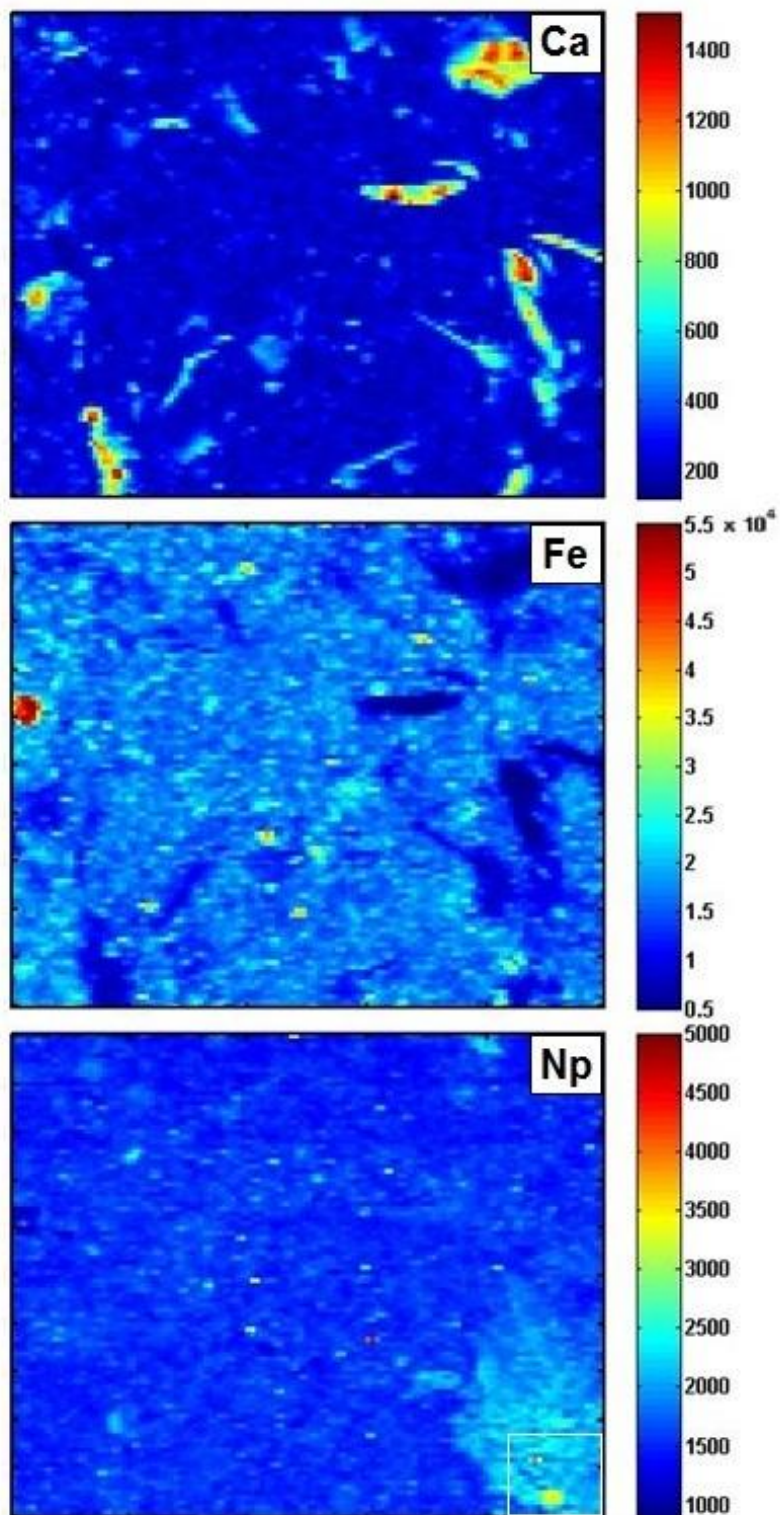


Abbildung 42:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Fe und Np auf Probe SLS-Np-5 ( $2,5 \times 2$  mm, Auflösung:  $20 \mu\text{m}$ )

In Abbildung 42 existiert vor allem in der rechten unteren Ecke ein Bereich leicht erhöhter Np-Konzentration. Im zweiten Übersichtsmapping sind keine derart signifikanten Anreicherungen sichtbar. In beiden Verteilungen wurden nun wiederum zwei Bereiche ausgewählt und mit besserer Auflösung abgerastert. Diese zwei Ausschnitte, welche auch in den Übersichtsbildern gekennzeichnet sind, sind in Abbildung 46 dargestellt. Darin wurden drei Punkte ausgewählt und mittels XANES-Spektroskopie untersucht.

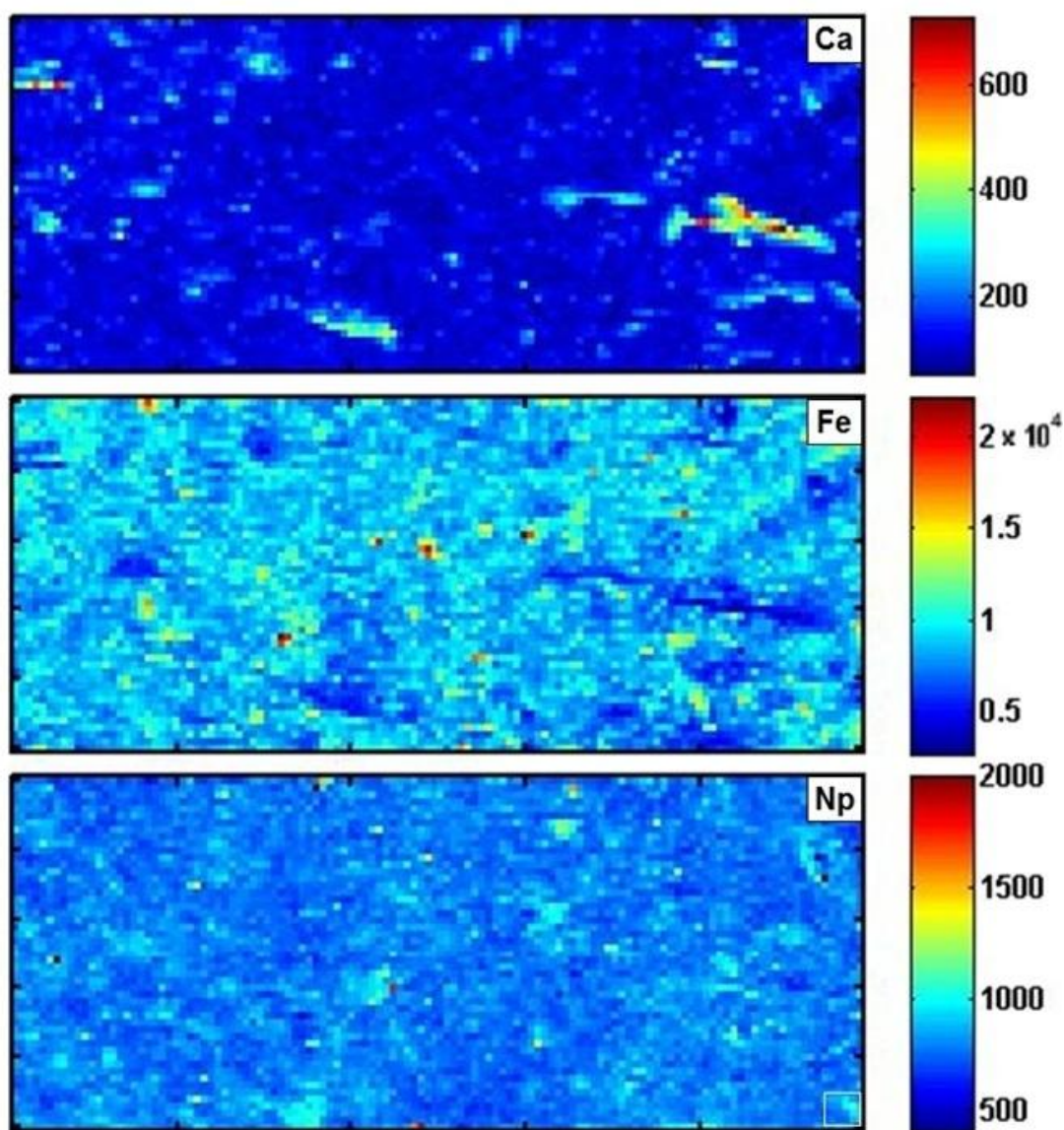


Abbildung 43:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Fe und Np auf Probe SLS-Np-5 ( $2,5 \times 1$  mm, Auflösung:  $20 \mu\text{m}$ )



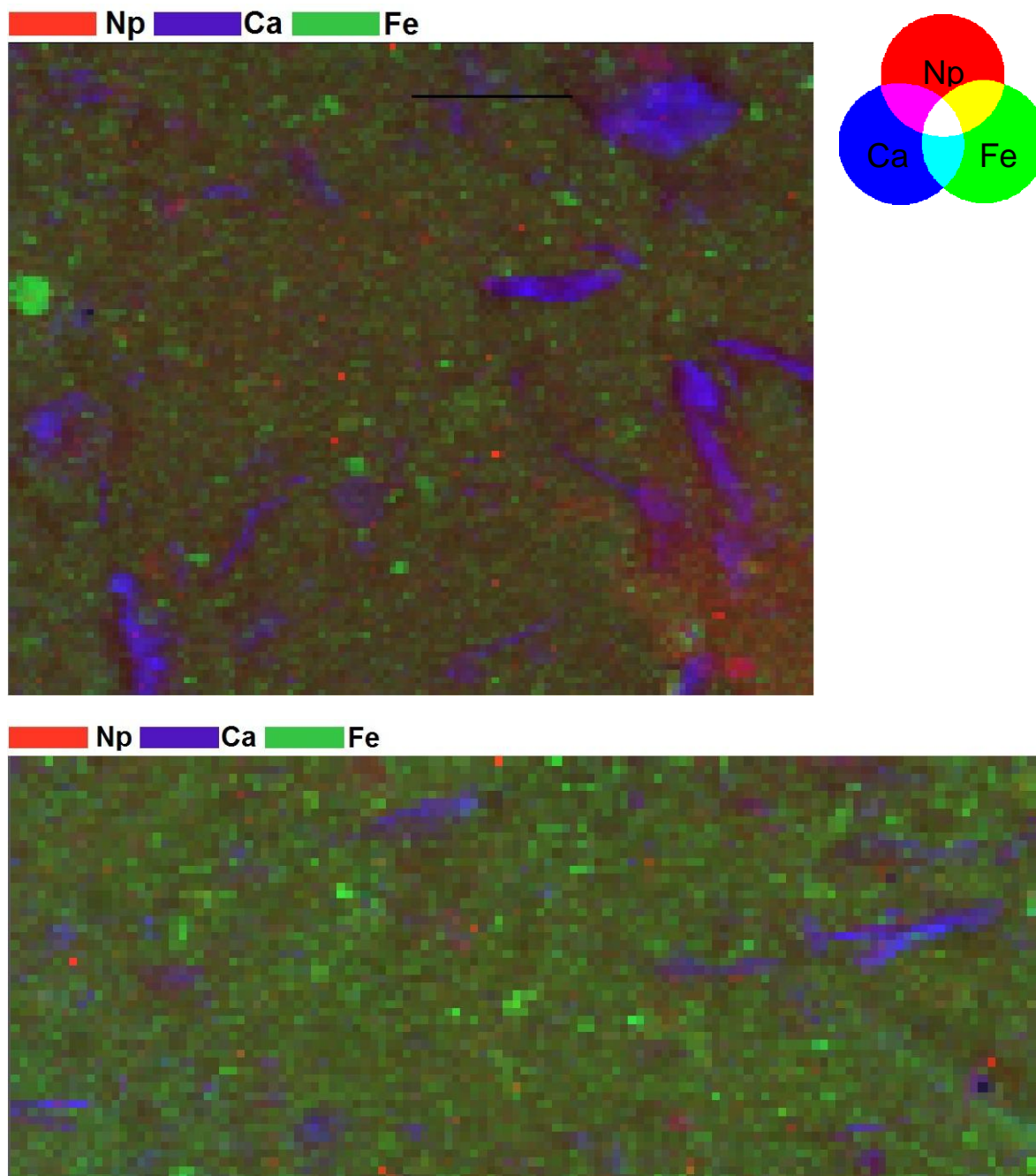


Abbildung 44: Tricolor-Darstellung der  $\mu$ -XRF-Mappings aus Abbildung 42 und 43, erstellt unter Verwendung des Programmes XY display [108]

Anstelle der Abbildung in mehreren Bildern ist es auch möglich, mehrere Elemente in einem Bild darzustellen. Da im Falle dieser Probe ein gutes Signal für Ca erhalten wurde, können die drei gezeigten Elemente in diesem Fall auch gemeinsam in einem Multicolor-Map dargestellt werden. Zu diesem Zweck wurden die Daten erneut in das entsprechende Format für das Programm XY display [108] konvertiert. Das Ergebnis dieser Prozedur für die beiden

Übersichtsmappings ist in Abbildung 44 gezeigt. Dies verdeutlicht noch mal, dass keine eindeutige Korrelation zwischen Np und den Elementen Ca und Fe herrscht.

Mit Hilfe des gleichen Programmes wurden auch wieder die entsprechenden Scatter-Plots erstellt. Diese sind in Abbildung 45 gezeigt. Wie bereits für die erste Dünnschliff-Probe gezeigt, wird auch hier keine Korrelation gefunden. Im Falle des Eisens liegt das „Ballungsgebiet“ der Messpunkte etwas bei höheren Eisenintensitäten, dies liegt aber daran, dass das Signal für Eisen auf der gesamten untersuchten Probenfläche sehr hoch war.

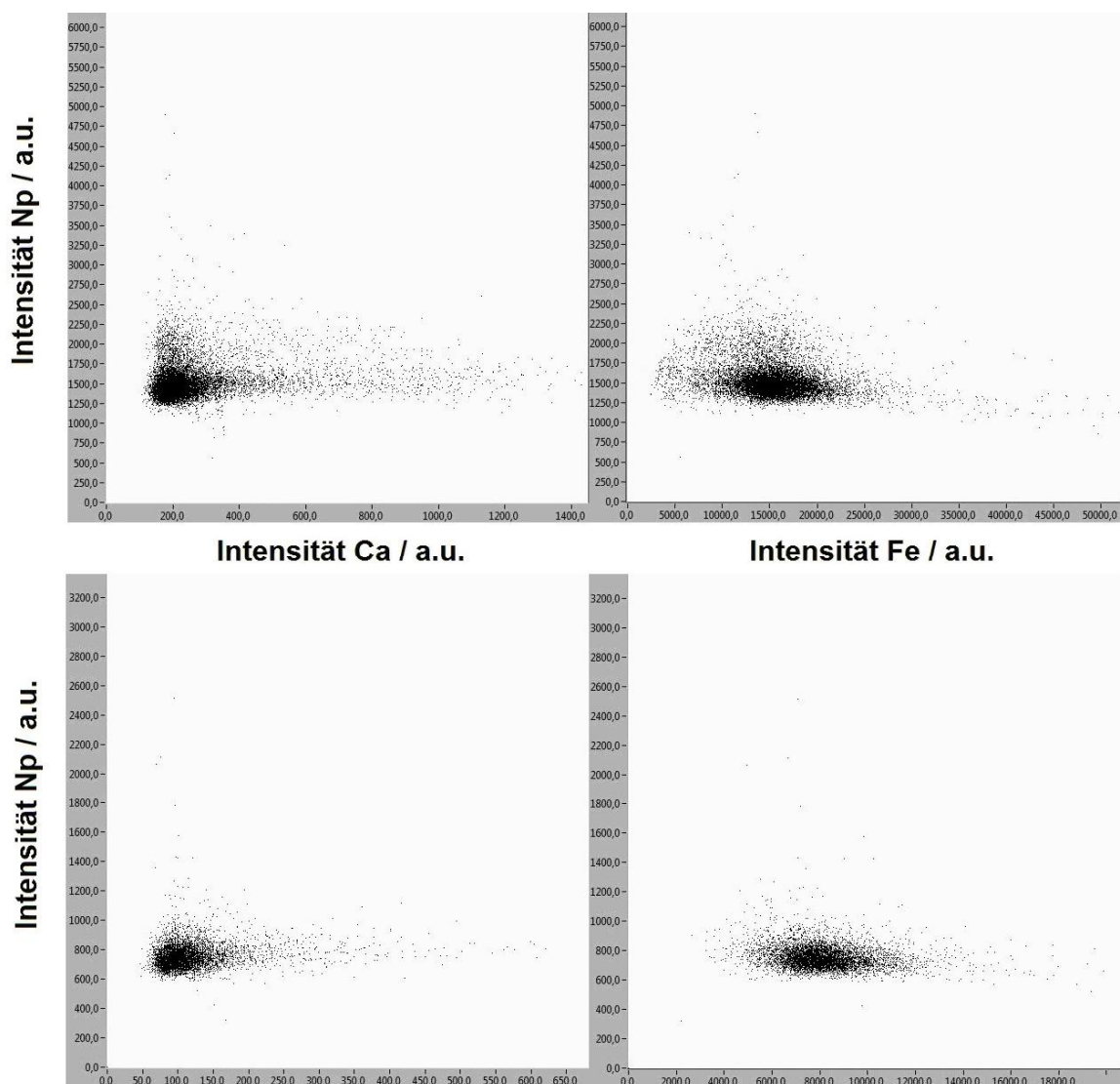


Abbildung 45: Scatterplots für die Intensitäten von Np, Fe und Ca in den beiden Übersichtsmappings aus Abbildung 42 (oben) und 43 (unten), erstellt unter Verwendung des Programmes XY display [108]

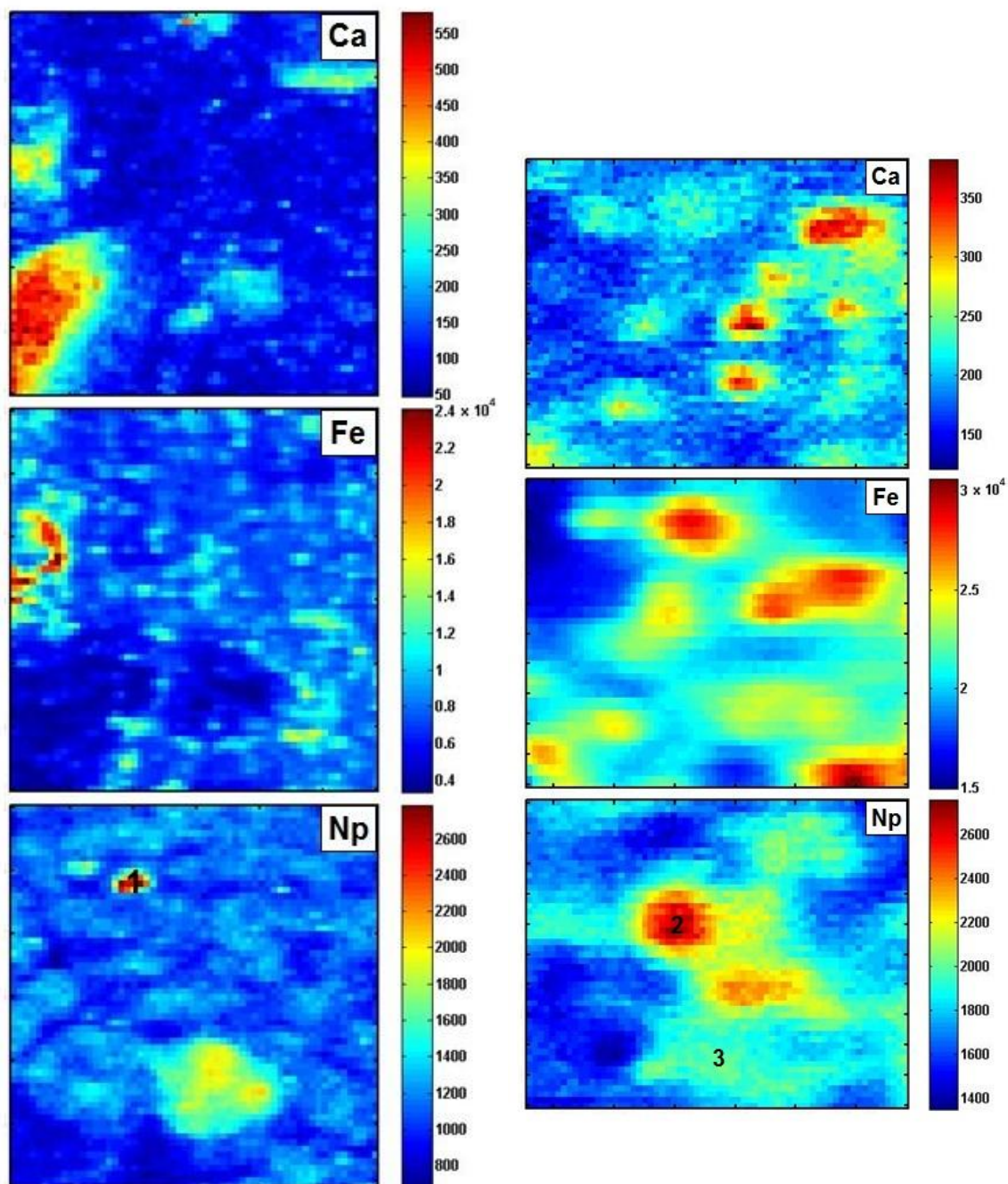


Abbildung 46:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Fe und Np auf Probe SLS-Np-5; Links: 300  $\times$  300  $\mu$ m Ausschnitt aus Abbildung 42 (Auflösung: 5  $\mu$ m); Rechts: 65  $\times$  50  $\mu$ m Ausschnitt aus Abbildung 43 (Auflösung: 1  $\mu$ m)

Wenden wir uns nun den in den Übersichtsmappings gekennzeichneten vergrößerten Ausschnitten zu (Abbildung 46). Ein Vergleich der Neptunium-Verteilung mit den entsprechenden Bildern für Eisen und Calcium zeigt hierbei, dass in beiden Fällen die Eisenkonzentration über nahezu den ganzen Bereich deutlich erhöht ist und in der Nähe der vermessenen Punkte Intensitäten von 10000 cts und mehr erhalten werden. Im Falle der Punkte 2 und 3 sind zwar auch erhöhte Calcium-Konzentrationen sichtbar. Die maximale Intensität liegt allerdings nur bei 350 cts. Abbildung 47 zeigt die XANES-Spektren der Punkte 1-3 in Abbildung 46 gemeinsam mit der jeweiligen Reproduktion der Spektren anhand der mittels Faktorenanalyse bestimmten Anteile an Np(IV) und Np(V) (Tabelle 14). Rein optisch lassen sich zwischen den verschiedenen Spektren keine großen Unterschiede feststellen. Entsprechend sind die prozentualen Anteile der verschiedenen Oxidationsstufen in Tabelle 14 ebenfalls in allen drei Fällen nahezu identisch. In allen drei Punkten werden 70% und mehr Np(IV) gefunden. Das bedeutet, dass, wie im Fall der ersten gezeigten Probe, eine teilweise Reduktion des anfänglich eingesetzten Np(V) erfolgt ist.

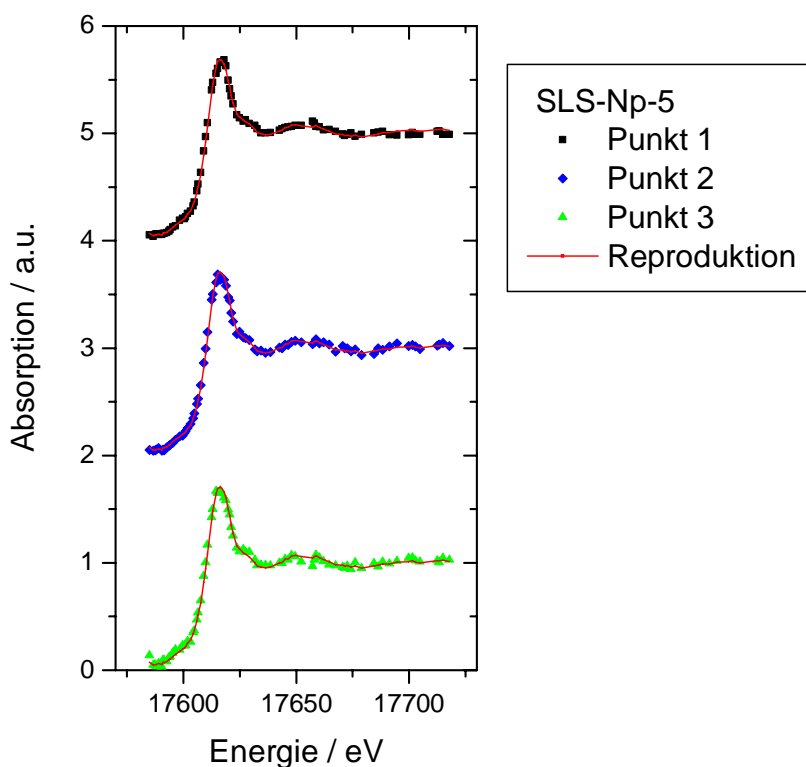


Abbildung 47: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Punkte 1-3 in Abbildung 46 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87])



Tabelle 14: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Punkten 1-3 aus Abbildung 46

	Anteil Np(IV) / %	Anteil Np(V) / %
SLS-Np-5 Punkt 1	70	30
SLS-Np-5 Punkt 2	82	18
SLS-Np-5 Punkt 3	83	17

Abschließend kann man sagen, dass im Falle der Diffusionsprobe, die dem realen Fall in einem Endlager, verglichen mit den Dünnschliffproben, deutlich näher kommt, in allen gemessenen Spektren Np(IV) als dominierende Spezies festgestellt werden konnte. Die partielle Reduktion des eingesetzten Np(V), die einerseits in Batch-Experimenten [42] nachgewiesen und andererseits in früheren Diffusionsexperimenten [49] postuliert wurde, konnte damit auch spektroskopisch in einer solchen Diffusionsprobe nachgewiesen werden. Auffällig sind zudem die hohen Fe-Signale in den Verteilungsbildern. Zwar war diese Probe nicht so stark abgeschirmt wie die vorhergehenden, jedoch sollte überprüft werden, ob nicht der Edelstahlfilter, der beim Diffusionsexperiment in Kontakt mit der Tonoberfläche ist, einen verfälschenden Einfluss auf die Eisenverteilung haben kann und vielleicht mit für die Reduktion verantwortlich ist.

Zum Abschluss dieses Kapitels soll nun die Dünnschliffprobe, welche in einem Sorptionsexperiment unter anaeroben Bedingungen mit Np(V) präpariert wurde, vorgestellt werden. Neben XRF- und XANES-Messungen konnte in diesem Fall auch Röntgenbeugung gemessen werden, da erstmals hochreines Quarzglas für die Präparation der Dünnschliffe verwendet wurde. Abbildung 48 zeigt ein  $2 \times 2$  mm Übersichtsmapping für die Elemente Np und Fe, wie auch im Falle der anderen Dünnschliffproben war für das Ca-Signal nicht viel mehr als Untergrundrauschen zu erhalten. Man kann mit bloßem Auge erkennen, dass Np im oberen rechten Bereich der Abbildung mit Eisen korreliert. Daher wurde dieser sowie ein weiterer Bereich, im Bild unten links, ausgewählt und mit einer besseren Auflösung abgerastert (siehe Abbildung 49).

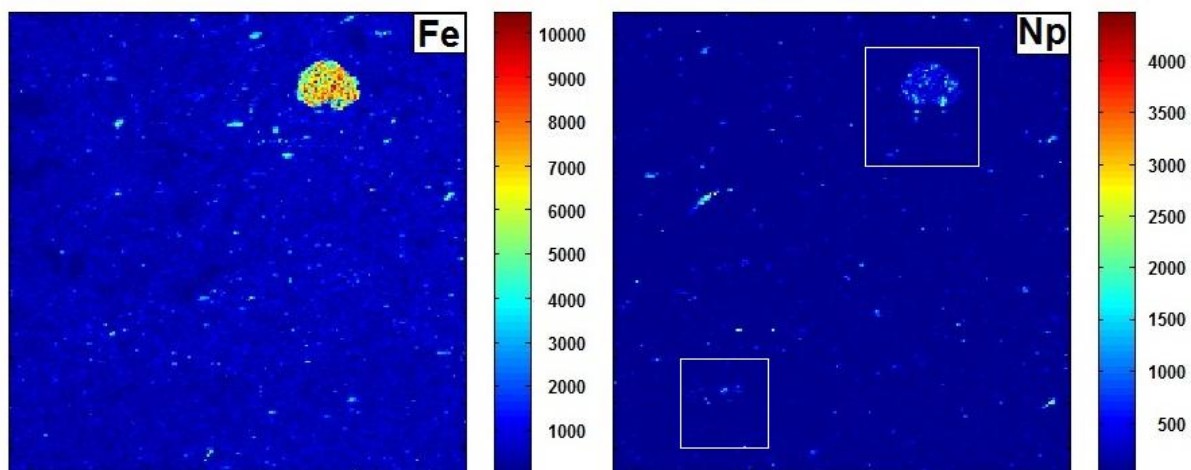


Abbildung 48:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Fe und Np auf Probe SLS-Np-6 ( $2 \times 2$  mm, Auflösung:  $10 \mu\text{m}$ )

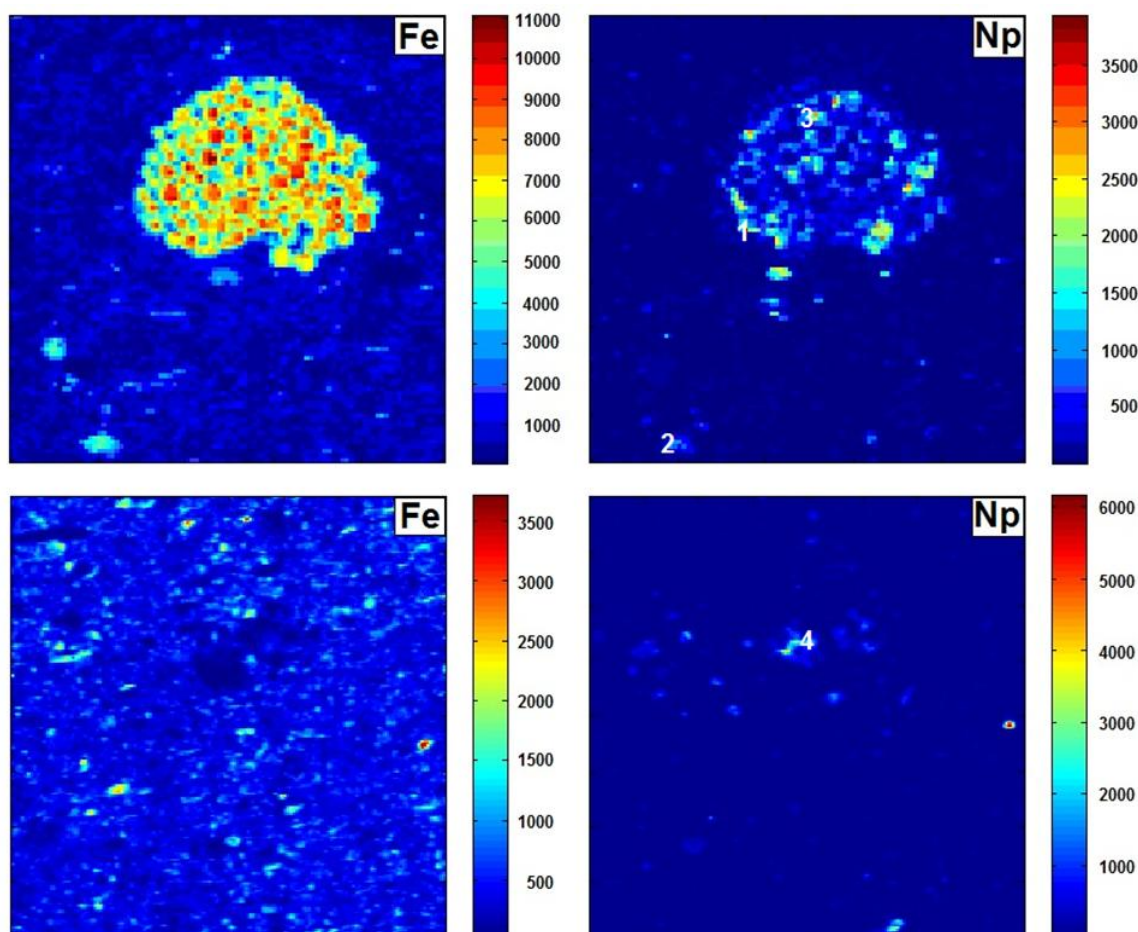


Abbildung 49:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Fe und Np auf Probe SLS-Np-6; Oben:  $500 \times 500 \mu\text{m}$ , oberer Ausschnitt aus Abbildung 48 (Auflösung:  $5 \mu\text{m}$ ); Unten:  $400 \times 400 \mu\text{m}$ , unterer Ausschnitt aus Abbildung 48 (Auflösung:  $5 \mu\text{m}$ )



Im oberen Teil von Abbildung 49 ist nun nochmals deutlicher zu erkennen, dass sich Np im Bereich hoher Eisenkonzentration akkumuliert hat. Im zweiten Bildausschnitt ist die Eisenkonzentration sehr viel geringer, was an der Signalintensität zu erkennen ist. Es wurden verschiedene Punkte für die Messung von XANES-Spektren ausgewählt, welche in Abbildung 49 mit 1-4 durchnummeriert sind. Diese wurden wiederum einer Faktorenanalyse unterzogen. Abbildung 50 zeigt die Absorptionsspektren gemeinsam mit der Reproduktion anhand der Referenzspektren von Np(IV) und Np(V). Das Ergebnis der Faktorenanalyse ist in Tabelle 15 gezeigt.

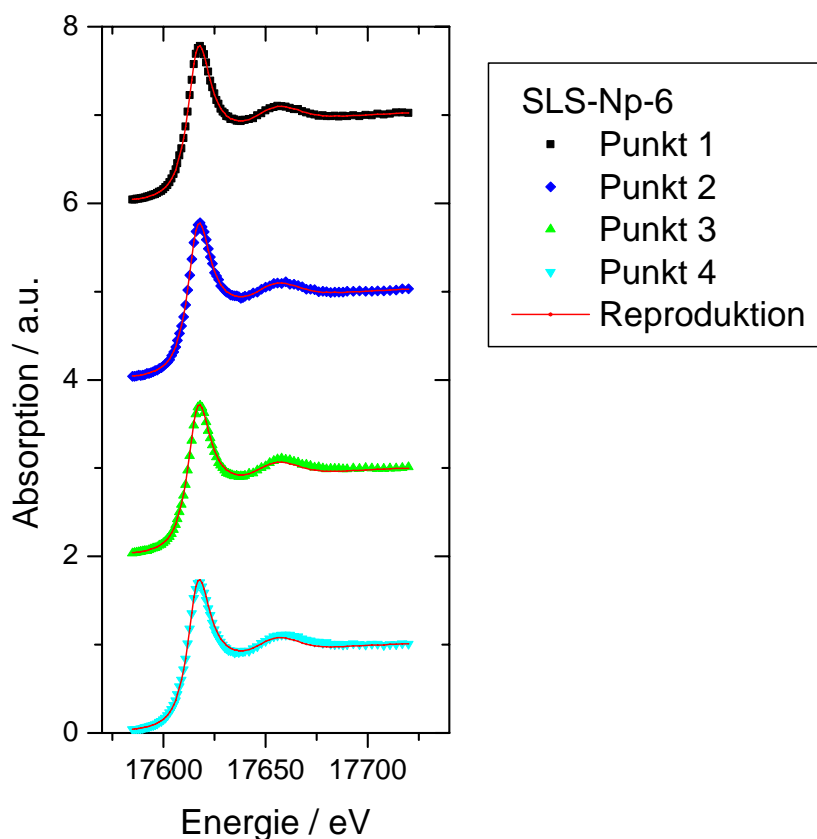


Abbildung 50: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Punkte 1-4 in Abbildung 49 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87])

Tabelle 15: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Punkten 1-4 aus Abbildung 49

	Anteil Np(IV) / %	Anteil Np(V) / %
SLS-Np-6 Punkt 1	93	7
SLS-Np-6 Punkt 2	89	11
SLS-Np-6 Punkt 3	85	15
SLS-Np-6 Punkt 4	86	14

Die Absorptionsspektren sind denen von Probe SLS-Np-5 optisch bereits sehr ähnlich, entsprechend ergibt sich aus der Faktorenanalyse wiederum, dass Np(IV) in allen Fällen klar dominiert. Bereits bei Probe SLS-Np-1 wurde die Reduktion auf die im Opalinuston enthaltenen Eisenminerale zurückgeführt. Im Falle der hier gezeigten Bilder wird diese Schlussfolgerung nochmals deutlich erhärtet. Vorallem der obere Teil von Abbildung 49 zeigt sehr deutlich, dass sich Np im Bereich eines Eisen führenden Minerals angereichert hat. Um die verantwortlichen Eisenphasen zu bestimmen, wurden Bereiche um die mittels XANES untersuchten Punkte in einem  $\mu$ -XRD-Mapping abgerastert und in jedem Punkt ein Beugungsbild aufgenommen. Diese Bereiche hatten eine Abmessung von  $20 \times 20 \mu\text{m}$ . Bei einer Auflösung von  $1 \mu\text{m}$  ergeben sich somit  $21 \times 21$  Messpunkte und entsprechend 441 Einzelbilder. Diese wurden unter Verwendung des Programmes Area Diffraction Machine [89] aufsummiert und mit den Daten verschiedener Mineralphasen verglichen. Für die Punkte 1 und 3 konnten auf diese Weise schöne Beugungsbilder erhalten werden. Diese sind in Abbildung 51 und 52 dargestellt. Man erkennt klar die Ringstruktur der Reflexe. In beiden Fällen ergibt sich zudem eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Beugungsmuster für Pyrit. Damit konnte eindeutig gezeigt werden, dass es sich bei dem ausgedehnten Bereich erhöhter Eisenkonzentration in Abbildung 49 um Pyrit handelt und dieser somit eine der redoxaktiven Phasen ist, welche die Speziation von Np an der Oberfläche des Opalinustons bestimmen. Bemerkenswert ist aber auch, dass ebenso an Stellen geringerer Eisenkonzentration, wie beispielsweise im unteren Ausschnitt von Abbildung 49, XANES-Spektren mit ausgeprägtem Np(IV)-Anteil gefunden werden. Es wäre möglich, dass die Reduktion nicht einzig an der Mineraloberfläche, sondern Np(V) auch durch gelöstes Fe(II) nahe der Oberfläche reduziert wird und so an anderer Stelle sorbieren kann. Allerdings kann aus diesen Messungen nicht geschlossen werden, ob eine wirkliche Sorption an der Mineraloberfläche, oder eine Präzipitation schwerlöslicher Np(IV)-Verbindungen erfolgt.

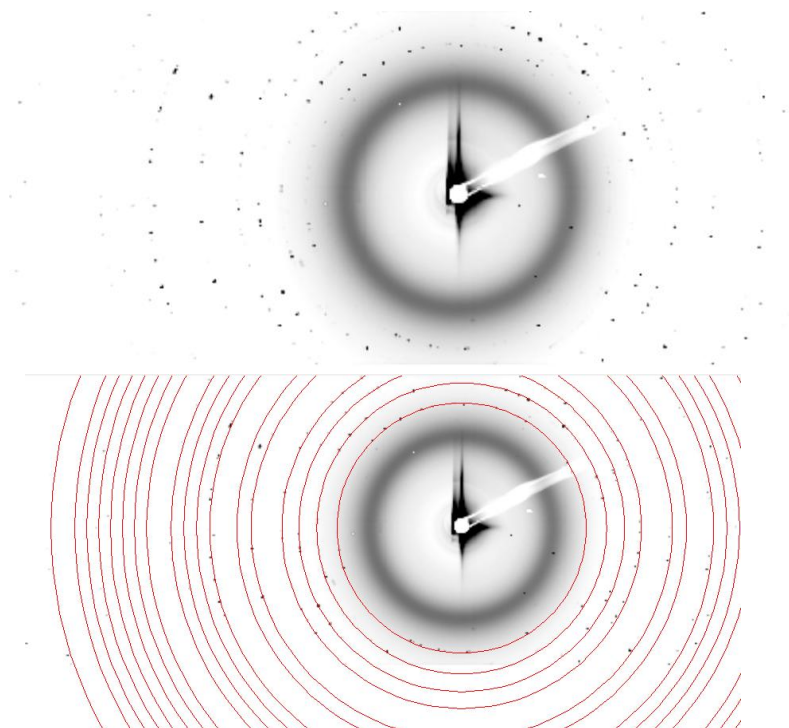


Abbildung 51: Röntgenbeugungsbild nach  $\mu$ -XRD-Mapping ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ , Auflösung:  $1 \mu\text{m}$ ) um Punkt 1 in Abbildung 49 verglichen mit dem zu erwartenden Beugungsbild für Pyrit ausgewertet mit dem Programm Area Diffraction Machine [89]

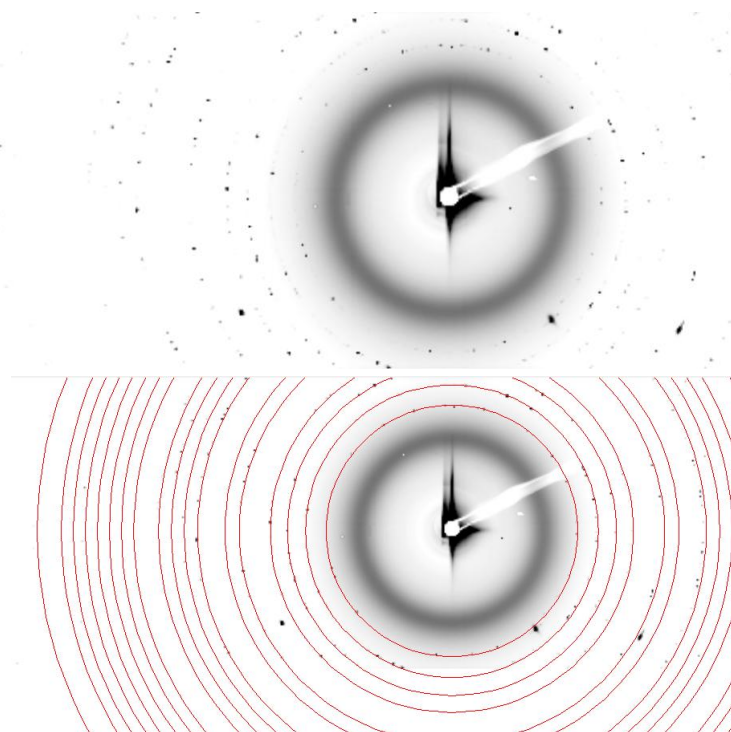


Abbildung 52: Röntgenbeugungsbild nach  $\mu$ -XRD-Mapping ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ , Auflösung:  $1 \mu\text{m}$ ) um Punkt 3 in Abbildung 49 verglichen mit dem zu erwartenden Beugungsbild für Pyrit ausgewertet mit dem Programm Area Diffraction Machine [89]

Abschließend kann zu diesem Kapitel gesagt werden, dass eine Reduktion von Np(V) zu Np(IV) klar spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Unter den verschiedenen gezeigten Proben sind die Diffusions- und Sorptionsprobe diejenigen, die dem realen Fall in einem Endlager am nächsten kommen. In beiden Fällen zeigten alle mittels  $\mu$ -XANES untersuchten Punkte erhöhter Np-Konzentration einen Anteil von mindestens 70% Np(IV). Unter anaeroben Bedingungen, war die Reduktion mit mehr als 85% Np(IV) nochmals stärker ausgeprägt. Darüberhinaus konnte durch  $\mu$ -XRD-Messungen klar gezeigt werden, dass Pyrit eine der im Opalinuston enthaltenen Mineralphasen ist, welche die Reduktion von Np(IV) bedingen.

### 4.3.2 EXAFS-Spektroskopie

Nachdem im vorhergehenden Teil die Oxidationsstufe und räumliche Verteilung im Vordergrund stand, werden im Folgenden die verschiedenen Pulverproben, die innerhalb von insgesamt drei Messkampagnen an der ESRF untersucht wurden, besprochen. Eine Übersicht über diese Proben ist in Tabelle 16 zusammengestellt.

Ziel dieser Untersuchungen war es, zum einen die chemische Umgebung des sorbierten Neptunium (Art und Abstand der Nachbaratome), aber auch die bereits mehrfach beschriebene Reduktion des eingesetzten Np(V) zu Np(IV) unter anaeroben Bedingungen zu bestätigen. In diesem Zusammenhang ist außerdem zu klären, ob diese Reduktion mit einer Ausfällung schwerlöslicher Np(IV)-Verbindungen oder mit einer wirklichen Sorption von Np(IV) an der Oberfläche einhergeht. Da, wie später gezeigt wird, anfangs kein klarer Nachweis dieser Reduktion erbracht werden konnte, wurde nach der ersten dieser Messzeiten vor allem der Transport der Proben optimiert. Das anfangs gewählte Prozedere, die Proben in der Handschuhbox doppelt einzuschweißen, aber an Luft zu transportieren, gab dem Luftsauerstoff viel Zeit, durch die Folie zu diffundieren und potentielles Np(IV) wieder zu oxidieren. Verglichen mit dieser Vorgehensweise reduzierten das später verwendete anaerobe Transportgefäß (2. Messzeit), das mit Argon geflutet werden konnte, und der mit flüssigem Stickstoff gekühlte Transportbehälter (3. Messzeit) dieses Risiko deutlich. Im Folgenden sollen alle in Tabelle 16 zusammengestellten Proben diskutiert werden. Einer besseren Übersichtlichkeit wegen werden die Proben entsprechend der jeweiligen Messzeiten, d.h. in drei Abschnitten, besprochen. Zur Anpassung der Spektren wurden die Programme EXAFSPAK [85] und Feff 8.20 [86] verwendet. Als Modellsubstanzen für die Erstellung der verwendeten Feff-Dateien dienten dabei Soddyit  $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$  [113] für die

Anpassung von Np(V) ohne Carbonat,  $K_3NpO_2(CO_3)_2 \times 0,5 H_2O$  [114] für durch Carbonat komplexiertes Np(V) und  $NpO_2$  [115] für Np(IV). Die Erstellung der Feff-Dateien erfolgte dabei unter Berechnung selbstkonsistenter Streupotentiale (SCF self consistent field). Die Anpassung der Spektren in EXAFSPAK erfolgte im k-Raum unter Verwendung des Marquardt-Algorithmus bei einem  $S_0^2$  von 0,9 (Reduktionsfaktor in Folge von Verlusten durch Mehrfachanregung).

Tabelle 16: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten EXAFS-Proben (in allen Fällen:  $[Np(V)]_0 \approx 8 \mu M$ , S/L = 15 g/L)

Probe	Atmosphäre	pH	Elektrolyt	Ton-Charge	Beladung / ppm	Sonstiges	Transport
9-01	aerob/ $pCO_2 = 10^{-3.5}$ atm	8,5	ges. Calcit-Lsg.	BHE 24/1	91	-	doppelt eingeschweißt an Luft
9-02	anaerob/ $pCO_2 = 10^{-2.3}$ atm	8,5	ges. Calcit-Lsg.	BDR 2	109	-	
9-03	aerob/ $pCO_2 = 10^{-3.5}$ atm	8,5	0,1 M $NaClO_4$	BHE 24/1	108	-	
9-04	anaerob/Ar	8,5	0,1 M $NaClO_4$	BDR 2	121	-	
9-05	anaerob/Ar	8,5	0,1 M $NaClO_4$	BHE 24/1	110	-	
9-06	anaerob/Ar	7,6	Porenwasser	BDR 2	52	-	
9-07	aerob/ $pCO_2 = 10^{-3.5}$ atm	8,5	ges. Calcit-Lsg.	BHE 24/1	93	Huminsäure	annaerober Probenbehälter
9-08	anaerob/Ar	8,5	ges. Calcit-Lsg.	BHE 24/2	94	Huminsäure	
9-09	anaerob/Ar	8,5	ges. Calcit-Lsg.	BHE 24/2	105	Kryostat	
9-10	anaerob/Ar	7,6	Porenwasser	BHE 24/2	43	Kryostat	
10-01	anaerob/Ar	8,5	0,1 M $NaClO_4$ $10^{-3}$ M $FeCl_2$	BHE 24/2	267	Kryostat	$N_2(l)$ gekühlter Probenbehälter
10-02	anaerob/Ar	8,5	0,1 M $NaClO_4$	BHE 24/2	151	Kryostat	
10-03	anaerob/Ar	8,5	ges. Calcit-Lsg.	BHE 24/2	101	Kryostat	
10-04	anaerob/Ar	7,6	Porenwasser	BHE 24/2	57	Kryostat	

Um einen Vergleich der vorliegenden Daten mit bekannten Ergebnissen der Literatur zu vereinfachen, sind in der folgenden Tabelle nochmals einige mittels EXAFS-Spektroskopie bestimmte Strukturparameter, sowohl für gelöste als auch sorbierte Np-Spezies an verschiedenen Mineralien, zusammengestellt. Auf diese Werte soll jedoch erst bei der späteren Diskussion genauer eingegangen werden.

Tabelle 17: Auswahl von in der Literatur verfügbaren und mittels EXAFS-Spektroskopie bestimmten Strukturparametern zur Speziation von Np(IV) und Np(V) in Lösung bzw. an der Mineraloberfläche

Probenbeschreibung	O <sub>ax</sub>			O <sub>eq</sub>			C			O <sub>dist</sub>		
	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$
Np(V), 0,1 M HNO <sub>3</sub> [77]	1,9	1,82	0,0023	3,6	2,49	0,006	-	-	-	-	-	-
NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )' [18]	2	1,84	0,03	4-5	2,49	0,089	<2	2,94	-	-	4,24	-
NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup> [18]	2	1,85	0,05	6-7	2,48	0,133	<2,5	2,93	-	1,5	4,18	-
NpO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup> [18]	2	1,86	0,03	6-7	2,53	0,116	2,7	2,98	0,02	3	4,22	-
Np(V)/Kaolinit pH 8, Luft [50]	2	1,84	0,0028	4	2,56	0,0077	2	3,00	0,0036	2	4,25	0,0058
Np(V)/Kaolinit pH 9, Luft [50]	2	1,85	0,0037	4	2,57	0,0065	2	2,97	0,0012	2	4,28	0,0033
Np(V)/Kaolinit pH 9, Ar [50]	2	1,85	0,0025	4	2,45	0,0125	-	-	-	-	-	-
Np(V)/Calcit pH 8,3, N <sub>2</sub> /2% CO <sub>2</sub> [57]	2,1	1,85	0,0003	5,1	2,46	0,002	3-6	3,05	0,004	3-6	3,31	0,003
Np(V)/Goethit pH 7, Luft [69]	2,2	1,85	0,0045	5,5	2,51	0,0115	-	-	-	-	-	-

	O			S			Fe			Fe		
	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$
Np(IV), 0,1 M HNO <sub>3</sub> , 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [77]	11	2,39	0,012	2,2	3,07	0,007	-	-	-	-	-	-
Np(IV), 1 M HCl [116]	11,2	2,40	0,0075	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Np(V)/Mackinawit Ar [59]	4	2,25- 2,26	0,016- 0,017	3	2,61- 2,64	0,016- 0,019	2	3,91- 3,95	0,009- 0,012	5-6	4,15- 4,16	0,010- 0,014

Abbildung 53 zeigt die  $k^3$ -gewichteten Np  $L_{III}$ -Kanten EXAFS-Spektren der Proben 9-01 bis 9-06 jeweils mit der zugehörigen Fouriertransformierten und der Anpassung. Vergleicht man die EXAFS-Spektren zunächst rein optisch, kann man zwei grundlegend unterschiedliche Typen ausmachen. Die Spektren der Proben 9-01 und 9-03 haben in der zweiten Schwingung einen eher glatten Verlauf, während die Spektren der Proben 9-02, -04 und -06 in diesem Bereich eine Doppelstruktur mit zwei Maxima haben. Im Falle von Probe 9-05 ist die Amplitude der zweiten Schwingung intensiver, allerdings ist das gesamte Spektrum dieser Probe verglichen mit den übrigen der Serie deutlich stärker verrauscht. Die XANES-Spektren dieser Proben wurden, wie bei den zuvor besprochenen SLS-Proben, wiederum in einer Faktorenanalyse mit Vergleichsspektren für Np(IV) und Np(V) verglichen. Die Reproduktionen der XANES-Spektren anhand der Referenzspektren sind in Abbildung 54 gezeigt, das Ergebnis ist in Tabelle 18 zusammengefasst.

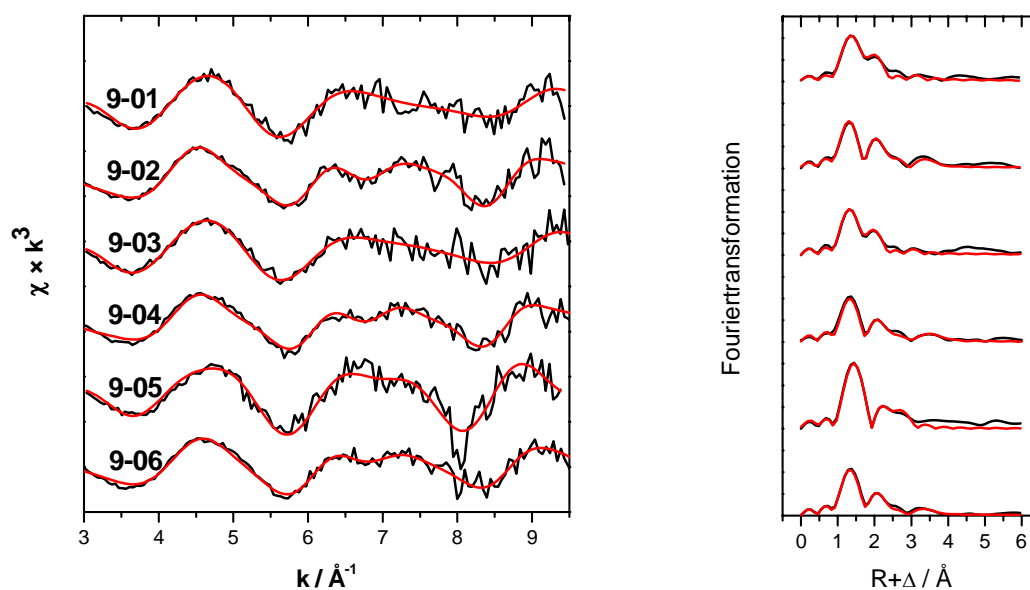


Abbildung 53:  $k^3$ -gewichtete Np  $L_{III}$ -Kanten EXAFS-Spektren der Proben 9-01 bis 9-06 mit den zugehörigen Fouriertransformierten und Anpassungen

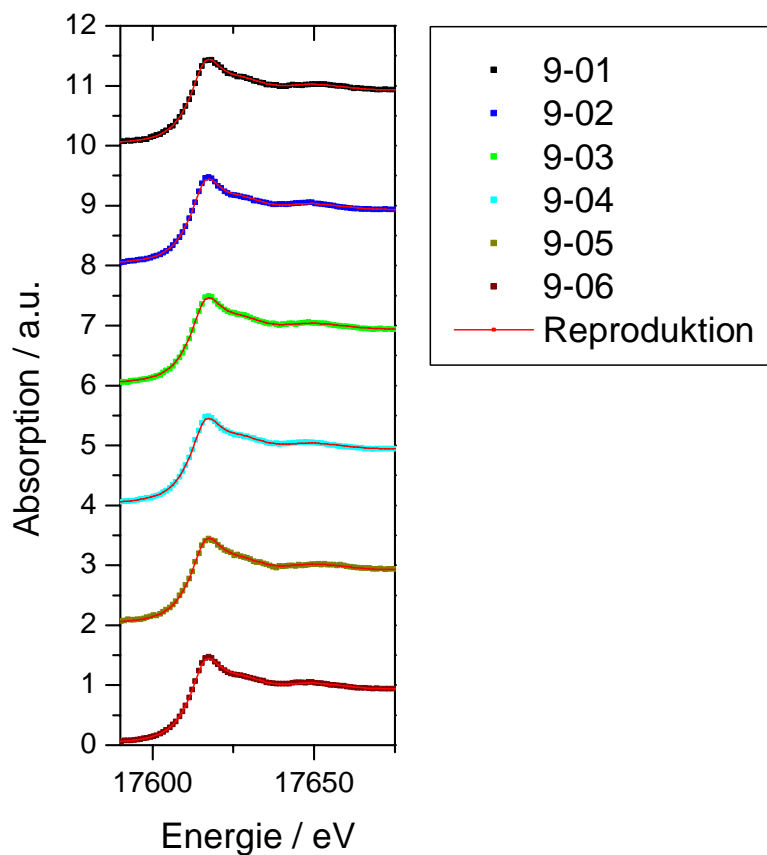


Abbildung 54: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Proben 9-01 bis 9-06 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87])

Tabelle 18: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Proben 9-01 bis 9-06

Probe	Anteil Np(IV) / %	Anteil Np(V) / %
9-01	9	91
9-02	6	94
9-03	9	91
9-04	5	95
9-05	14	86
9-06	5	95



Man erkennt, dass in allen Fällen Np(V) klar dominiert. Bei der anaeroben Probe 9-05 wird jedoch ein Anteil von mehr als 10% Np(IV) erhalten, wobei dieser Unterschied rein optisch kaum im Absorptionsspektrum erkennbar ist. Bei den drei übrigen anaeroben Proben wird kein Np(IV)-Anteil über 6% erhalten, welcher mit Sicherheit im Rahmen des Fehlers liegt. Im Falle von Probe 9-05 wurde ein Anteil von Np(IV) mit berücksichtigt. Bei den übrigen Proben wurde alleinig von Np(V) ausgegangen. Das Ergebnis der ebenfalls in Abbildung 53 gezeigten Anpassung ist in Tabelle 19 zusammengestellt. Demnach werden für die Proben 9-01 und -03 nur die axialen und äquatorialen Sauerstoffe bei 1,83-1,85 Å bzw. 2,45-2,46 Å gefunden. Bei den Proben 9-02, -04 und -06 liegt der Abstand für den axialen Sauerstoff mit 1,83-1,85 Å ähnlich, der äquatoriale Sauerstoffabstand ist dagegen mit 2,52-2,54 Å etwas länger als bei den anderen drei Proben. Dieser längere Abstand kann mit einer Komplexierung durch Carbonationen erklärt werden. Der in diesem Fall gemessene Abstand stimmt gut mit dem Literaturwert für  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$  (2,53 Å, Tabelle 17) überein. Aus der Anpassung ergibt sich für die Proben 9-02 und -04 eine Mischung aus Di- und Tricarbonat (2,7 bzw. 2,5 Kohlenstoffatome), bei 9-06 deutet die Anpassung mit 2,1 C-Atomen dagegen eher auf einen Dicarbonato-Komplex hin. Dabei muss jedoch auch der Fehler von 0,4-0,6 C-Atomen berücksichtigt werden. In allen Fällen beträgt der Abstand etwa 3 Å. Der distale Carbonat-Sauerstoff liegt in allen Fällen zwischen 4,24 und 4,26 Å. Alle diese Abstände liegen auch in einem ähnlichen Bereich wie für das System Np(V)/Kaolinit (Tabelle 17). In allen Proben liegt zudem eine bidentate Bindung des Carbonats an das Neptunyl-Kation vor. Im Falle einer monodentaten Bindung wäre der äquatoriale Np-O-Abstand kürzer [20]. Im Falle der Probe 9-05, bei der Np(IV) mitberücksichtigt wurde, ergeben sich für den Np(V)-Anteil ein axialer Sauerstoffabstand von 1,86 und ein äquatorialer Abstand von 2,52 Å. Für Np(IV) beträgt der Sauerstoffabstand 2,31 Å. Darüber hinaus wurden 2 Si/Al Atome bei einem Abstand von 3,22 Å mitberücksichtigt, was auf eine innersphärische Sorption hindeutet.

Tabelle 19: Fit-Parameter der in Abbildung 53 gezeigten Anpassungen der EXAFS-Spektren der Proben 9-01 bis 9-06 (Fehler der letzten signifikanten Stelle jeweils in Klammern)

		Probe					
		9-01	9-02	9-03	9-04	9-05	9-06
Np(V)-O <sub>ax</sub>	N	2*	2*	2*	2*	1,8*	2*
	R / Å	1,85 (1)	1,83 (1)	1,83 (1)	1,85 (1)	1,86 (1)	1,85 (1)
	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	0,0038 (6)	0,0030 (5)	0,0035 (6)	0,0034 (4)	0,0008 (13)	0,0030 (4)
Np(V)-O <sub>eq</sub>	N	5*	4*	5*	4*	4,5*	4*
	R / Å	2,46 (1)	2,53 (1)	2,45 (2)	2,54 (1)	2,52 (3)	2,52 (1)
	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	0,0097 (11)	0,0104 (13)	0,0102 (13)	0,0119 (15)	0,0096 (35)	0,0118 (1)
Np(V)-C	N	-	2,7 (6)	-	2,5 (4)	-	2,1 (4)
	R / Å	-	2,98 (2)	-	3,00 (1)	-	3,00 (1)
	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	-	0,003*	-	0,003*	-	0,003*
Np(V)-O <sub>dis</sub>	N**	-	2,7 (6)	-	2,5 (4)	-	2,1 (4)
	R / Å	-	4,25 (2)	-	4,26 (2)	-	4,24 (3)
	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	-	0,0084 (26)	-	0,0081 (21)	-	0,0114 (34)
Np(IV)-O	N	-	-	-	-	2*	-
	R / Å	-	-	-	-	2,31 (3)	-
	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	-	-	-	-	0,0026 (36)	-
Np-Si/Al	N	-	-	-	-	2*	-
	R / Å	-	-	-	-	3,22 (2)	-
	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	-	-	-	-	0,0027 (20)	-
$\Delta E_0 / \text{eV}$		-7,8 (1,4)	-8,9 (1,4)	-10,3 (1,6)	-6,6 (1,2)	-6,1 (2,5)	-7,1 (1,3)
red. error		0,72	0,56	0,89	0,38	1,26	0,35

\*während Fit konstant, \*\*Anzahl jeweils an Kohlenstoff gekoppelt,  $S_0^2 = 0,9$

Bei der Anpassung wurde auch versucht, das Spektrum von Probe 9-05 alleine mit Np(V) anzupassen, jedoch war in diesem Fall der Fit deutlich schlechter, was sich vor allem in einem größeren reduzierten Fehler ( $> 3$ ) äußerte. Der äquatoriale Abstand deutet hier allerdings ebenfalls eher auf Carbonat hin, ist aber auch, verglichen mit den übrigen Spektren, mit dem größten Fehler ( $0,03 \text{ \AA}$ ) behaftet. Betrachten wir diese Ergebnisse nun nochmals in Zusammenhang mit den experimentellen Bedingungen (Tabelle 16), um diese Ergebnisse interpretieren zu können. Bei den ersten beiden Proben waren pH (8,5) und Medium (gesättigte  $\text{CaCO}_3$ -Lösung) gleich, der Unterschied liegt hierbei im Tonpulver (aerober BHE 24/1 bei 9-01, anaerober BDR 2 bei 9-02) und der umgebenden Atmosphäre (Luft bei 9-01,  $\text{Ar}/10^{-2,3} \text{ atm CO}_2$  bei 9-02). Die Carbonat-Komplexierung im zweiten Fall kann wahrscheinlich auf den erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdruck zurückgeführt werden, während der geringere  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Luft nicht für die Bildung von Neptunium-Carbonato-Spezies an der Tonoberfläche ausreicht. Der nächste Block ähnlicher Bedingungen wird durch die Proben 9-03 bis 9-05 gebildet. Wiederum sind pH (8,5) und Medium ( $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ) gleich. 9-03 und 9-05 unterscheiden sich durch die umgebende Atmosphäre (Luft bei 9-03 und Ar bei 9-05), 9-04 und 9-05 durch das verwendete Tonpulver (anaerober BDR 2 bei 9-04 und aerober BHE 24/1 bei 9-05). Nun wurde in Probe 9-04 eine Carbonat-Komplexierung festgestellt und auch der Abstand bei 9-05 deutet eher auf eine Carbonat-Komplexierung hin, wobei allerdings kein Kohlenstoff mit angepasst werden konnte. Für Probe 9-03 ist das Ergebnis verglichen mit 9-01 konsistent. Beide Proben wurden an Luft präpariert, zeigen aber keinen Np-C-Abstand. Im Falle von 9-05 ist das Vorliegen von unkomplexiertem Np(V) schlüssig, da weder der Hintergrundelektrolyt noch die Atmosphäre Carbonat bzw.  $\text{CO}_2$  enthielten, es liegt also nahe, den längeren Np- $\text{O}_{\text{eq}}$ -Abstand eher auf das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis und den größeren Fehler als auf eine Carbonat-Komplexierung zurückzuführen, zumal Kohlenstoff nicht mit im Fit berücksichtigt werden konnte, ohne den reduzierten Fehler deutlich zu erhöhen. Probe 9-04 dagegen liefert größere Erklärungsschwierigkeiten, da bis auf den Ton kein experimenteller Parameter, verglichen mit 9-05, geändert wurde. Als einzige mögliche Erklärung bleibt, dass der anaerobe Ton selbst, vielleicht durch Unterschiede in der Mineralogie, verglichen mit dem aeroben Tonpulver, das Carbonat durch Auflösung von carbonathaltigen Mineralien liefert. Sollte wirklich der Ton selbst die Ursache sein, würde dies auch die auftretende Carbonat-Komplexierung bei den übrigen Proben mit dem gleichen Tonpulver erklären. Allerdings unterscheiden sich die beiden verwendeten Pulver durch ihre elementare Zusammensetzung (Tabelle 3,

Kapitel 3.1.1) allenfalls geringfügig. Betrachten wir nun Probe 9-06, für die ebenfalls der anaerobe Ton verwendet wurde. Es liegt zunächst nahe, die Anbindung von Carbonat an Neptunium, zunächst auf das Medium (Porenwasser) zurückzuführen. Vergleich man aber die Gleichgewichtskonzentrationen von Carbonat in Lösung von 9-01 und 9-06, so ergibt sich für Porenwasser eine Konzentration von  $4,8 \times 10^{-4}$  M, während bei der anderen Probe (gesättigte Calcit-Lösung, pH 8,5, Luft) eine Konzentration von etwa  $1,1 \times 10^{-3}$  M zu erwarten ist (Werte berechnet mit Visual MINTEQ 2.52 [96]). Hätte also das Medium diesen Einfluss, müsste auch im Falle von Probe 9-01 eine Carbonat-Komplexierung gefunden werden. Die Carbonat-Komplexierung muss also zumindest für die Proben 9-04 und -06 mit großer Wahrscheinlichkeit auf den Ton selbst oder eine Kontamination der Proben mit Carbonat zurückgeführt werden. Im Falle von 9-02 bleibt der erhöhte  $\text{CO}_2$ -Partialdruck als schlüssige Erklärung, sollte es nicht am Ton selbst liegen. Trotz der mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion und ortsaufgelöster XANES-Spektroskopie nachgewiesenen Reduktion von Np(V) zu Np(IV) (siehe Kapitel 4.1.4 und 4.3.1) konnte nur im Falle einer einzigen Probe eine Reduktion gefunden werden, wobei der mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteil an Np(IV) in diesem Fall allerdings sehr gering und wenig signifikant war. Da in diesem Fall das aerobe Tonpulver verwendet wurde, lässt sich daraus schließen, dass die Eisen(II)-Minerale im Tonpulver auch nach langer Lagerung an Luft nicht vollständig oxidiert wurden, so dass eine Reduktion immer noch stattfinden kann. Der geringe bis nicht vorhandene Anteil an Np(IV) ist möglicherweise eine Folge des Probenverkehrs, der nicht unter Inertgas erfolgte, wodurch eine Oxidation von potentiell Np(IV) durch Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen werden kann.

Im Folgenden sollen die Proben der zweiten Messreihe diskutiert werden. Wie bereits weiter oben erwähnt, unterscheiden sich diese zum einen durch ihren Transport unter Luftausschluss. Des Weiteren wurde ein anderes anaerobes Opalinustonpulver (BHE 24/2) verwendet. Im Falle zweier Proben (9-07 und 9-08) wurde der Einfluss von Huminsäure (M42) untersucht. Die Proben 9-09 und 9-10 wurden im Kryostaten bei etwa 15 K gemessen, wodurch ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis zu erwarten sein sollte. Vor allem bei den beiden Proben 9-07 und 9-08 ergaben sich Probleme mit einem starken Glitch (dieser tritt auf, wenn mehrere Bragg-Ebenen den Röntgenstrahl bei derselben Energie beugen) bei der Messung, der auch nach Totzeitkorrektur im Spektrum noch sehr markant war. Bei diesen beiden Proben war es daher nicht ohne das Glätten des Spektrums in diesem Bereich („De-Glitching“) möglich, ein

auswertbares EXAFS-Spektrum zu erhalten. Das „De-Glitching“ ist am Beispiel von Probe 9-07 in Abbildung 55 gezeigt. Abbildung 56 zeigt wiederum die  $k^3$ -gewichteten Np L<sub>III</sub>-Kante EXAFS-Spektren sowie die entsprechenden Fouriertransformierten gemeinsam mit der Anpassung. Man erkennt, dass die Qualität der ersten drei Spektren ähnlich ist, während Probe 9-10 deutlich stärkeres Rauschen aufweist. Bevor die Anpassung in den einzelnen Fällen genauer betrachtet wird, sollen zunächst wieder die mittels Faktorenanalyse anhand der XANES-Spektren bestimmten Anteile an Np(IV) und Np(V) (Tabelle 20) diskutiert werden. Im Gegensatz zur ersten Messreihe werden in diesem Fall deutlich höhere Anteile an Np(IV) gefunden, sowohl unter anaeroben (38-49%), als auch unter aeroben (25%) Bedingungen. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf den deutlich besser durchgeführten Transport in einem mit Ar befüllten anaeroben Transportbehälter zurück zu führen.

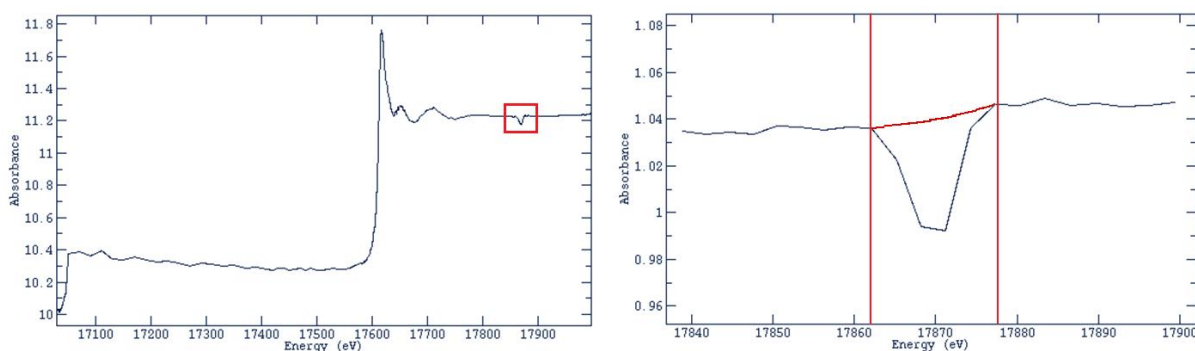


Abbildung 55: „De-Glitching“ des Absorptionsspektrums in EXAFSPAK am Beispiel von Probe 9-07

Die Tatsache, dass nun auch im Gleichgewicht mit Luft ein Viertel des sorbierten Neptuniums im Oxidationszustand IV nachgewiesen werden konnte (Probe 9-07), deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen der ortsaufgelösten Untersuchungen an der SLS. Ein Einfluss der zugesetzten Huminsäure auf den Oxidationszustand kann ausgeschlossen werden, da aus der Literatur bekannt ist, dass Huminsäuren vom Typ M42 keine reduzierende Wirkung auf Np(V) haben [24, 25]. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der in Kapitel 4.2 gezeigten Batch- und Diffusionsexperimente, bei denen die Zugabe von Huminsäure allenfalls einen geringfügigen Einfluss auf das Ausmaß der Sorption hatte. In Abbildung 57 sind die Absorptionsspektren gemeinsam mit den Reproduktionen anhand der Faktorenanalyse dargestellt. Man erkennt vor allem bei den Spektren der Proben 9-09 und 9-10 deutliche Unterschiede verglichen mit 9-07. In Abbildung 58 ist das Spektrum von Probe 9-09

gemeinsam mit den Referenzspektren dargestellt. Darin ist gut zu erkennen, dass es sich um eine Mischung beider Oxidationsstufen handelt.

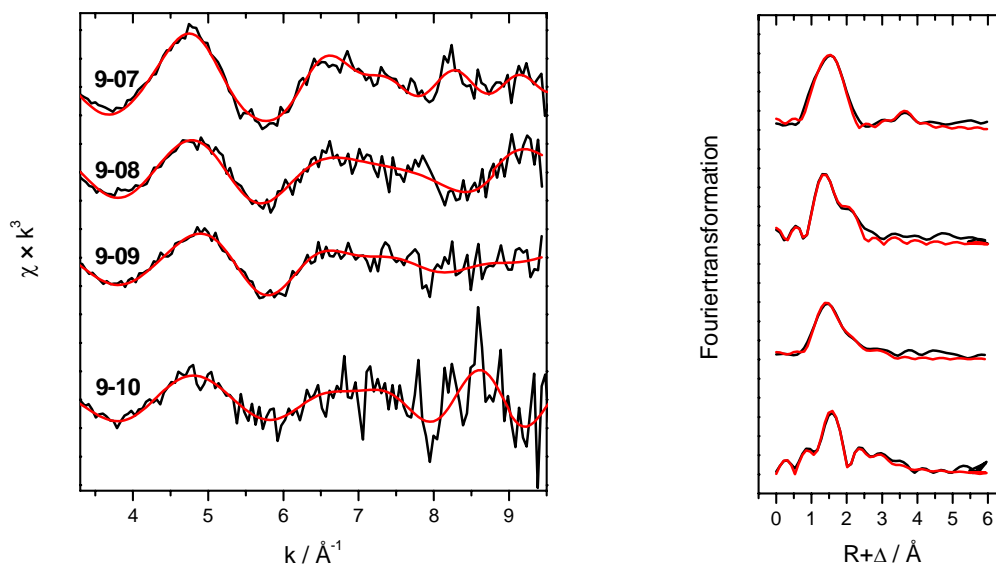


Abbildung 56:  $k^3$  gewichtete Np  $L_{III}$ -Kanten EXAFS-Spektren der Proben 9-07 bis 9-10 mit den zugehörigen Fouriertransformaten und Anpassungen

Tabelle 20: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Proben 9-07 bis 9-10

Probe	Anteil Np(IV) / %	Anteil Np(V) / %
9-07	25	75
9-08	38	62
9-09	47	53
9-10	49	51

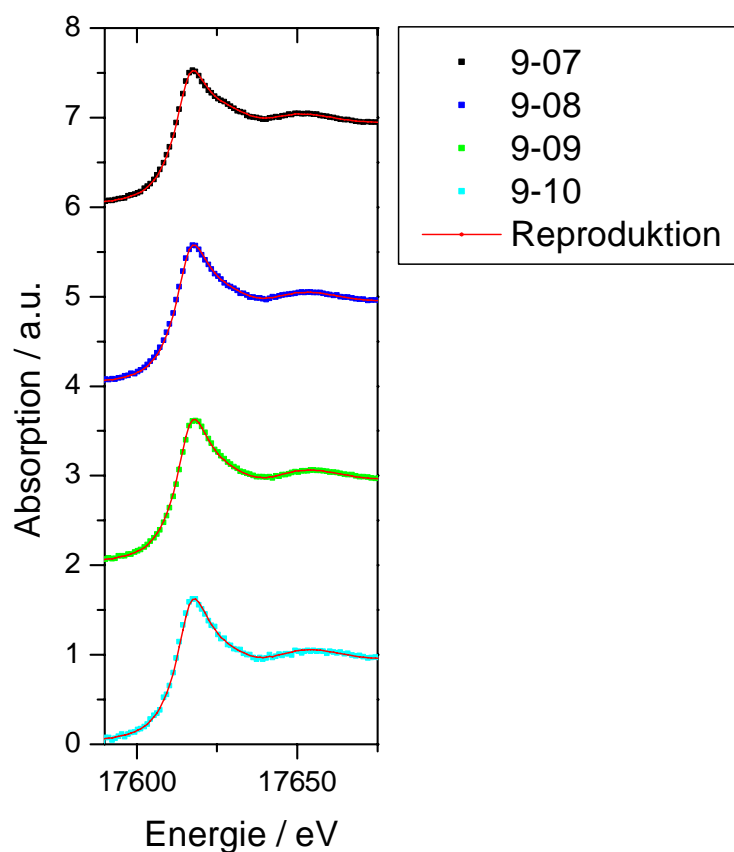


Abbildung 57: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Proben 9-07 bis 9-10 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87])

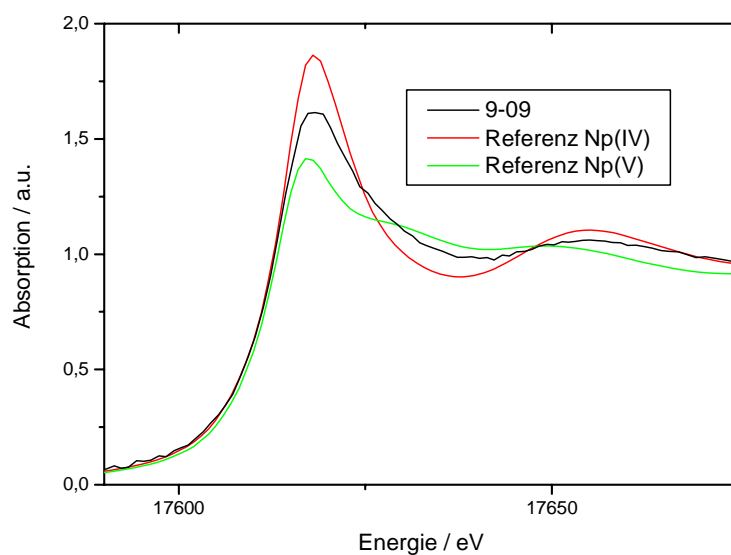


Abbildung 58: Absorptionsspektren von Probe 9-09 im Vergleich zu Referenzspektren für Np(IV) und Np(V)

Tabelle 21: Fit-Parameter der in Abbildung 56 gezeigten Anpassungen der EXAFS-Spektren der Proben 9-07 bis 9-10 (Fehler der letzten signifikanten Stellen jeweils in Klammern)

		Probe				
		9-07	9-08	9-09	9-10	
Np(V) - O <sub>ax</sub>	N	1,5*	1,2*	1*	1*	
	R / Å	1,78 (1)	1,84 (1)	1,80 (2)	1,78 (8)	
	$\sigma / \text{Å}^2$	0,0040 (12)	0,0014 (16)	0,0044 (25)	0,0126 (103)	
Np(V) - O <sub>eq</sub>	N	3,75*	3*	2,5*	2,5*	
	R / Å	2,45 (2)	2,48 (3)	2,46 (6)	2,60 (7)	
	$\sigma / \text{Å}^2$	0,0033 (16)	0,0006 (16)	0,0082 (51)	0,0044 (88)	
Np(IV) - O	N	3*	4,6 (1,6)	4*	4*	
	R / Å	2,29 (2)	2,26 (4)	2,29 (6)	2,32 (6)	
	$\sigma / \text{Å}^2$	0,0001 (13)	0,0100*	0,0106 (4)	0,0046 (21)	
Np-Si/Al	N	-	-	2*	2*	2*
	R / Å	-	-	3,19 (4)	3,28 (6)	3,55 (9)
	$\sigma / \text{Å}^2$	-	-	0,0109 (30)	0,0022 (49)	0,0033 (63)
Np-Np	N	1,5*	-	-	-	-
	R / Å	3,84 (1)	-	-	-	-
	$\sigma / \text{Å}^2$	0,0014 (10)	-	-	-	-
$\Delta E_0 / \text{eV}$		-14,4 (1,8)	-11,3 (4,6)	-11,9 (5,4)	-11,3 (9,1)	
red. error		0,47	0,48	0,56	2,81	

\*während Fit konstant,  $S_0^2 = 0,9$



Betrachten wir nun die zugehörigen Parameter, der in Abbildung 56 gezeigten Anpassungen. Wiederum wurde versucht, die anhand der Faktorenanalyse bestimmten Anteile von Np(IV) und Np(V) möglichst einzuhalten. Die reduzierten Fehler liegen bei den Proben 9-07 bis 9-09 alle in einem ähnlichen Bereich. Bei der letzten der vier Proben ist dieser mit 2,81 deutlich höher als bei den übrigen (0,47-0,56). Dies ist auf das starke Rauschen zurückzuführen. Das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis trotz der Kühlung auf 15 K hängt vor allem mit der niedrigen Np-Beladung von 43 ppm zusammen. Im Folgenden sollen nun wiederum jeweils die Proben, die sich in ihren experimentellen Bedingungen bei der Präparation nur geringfügig unterscheiden, verglichen werden. Das erste Paar bilden die Proben 9-07 und 9-08, in beiden Fällen wurde gesättigte Calcit-Lösung (pH 8,5) als Hintergrundelektrolyt verwendet und 10 mg/L M42 Huminsäure zugesetzt. Der Unterschied besteht zum einen im verwendeten Opalinuston und zum anderen in der umgebenden Atmosphäre. Betrachtet man die Parameter dieser Proben in Tabelle 21, so erkennt man, dass nur geringfügige Unterschiede auftreten. Die Abstände für die axialen und äquatorialen Sauerstoffe des Np(V)-Anteils liegen bei etwa 1,8 Å und 2,45 Å. Der Np(IV)-O-Abstand ist mit 2,29 Å bzw. 2,26 Å im Bereich des Fehlers ebenfalls gleich. Im Falle der ersten Probe tritt zudem ein Signal bei einem größeren Abstand von 3,84 Å der sich in der Fouriertransformierten deutlich vom Untergrund abhebt, was auf die Bildung polynuklearer Np-Spezies, möglicherweise durch Ausfällung, hindeutet. Der Np(IV)-O Abstand stimmt gut mit den Abständen überein, die für die Sorption von Np(V) an Mackinawit gefunden wurden (2,25-2,26 Å, Tabelle 17), wobei ebenfalls eine Reduktion beobachtet wurde. Vergleicht man mit Literaturdaten zur Sorption anderer vierwertiger Actiniden findet man vor allem Arbeiten zu Th(IV). Bei der Untersuchung der Sorption von Th(V) an Montmorillonit wurden zwei Th-O Abstände gefunden, ein kürzerer von 2,22-2,28 Å und ein längerer von 2,44-2,48 Å. Dabei wurde der kürzere Abstand den Sauerstoffen an der Mineraloberfläche und der längere Abstand den Sauerstoffen der Wassermoleküle zugeordnet. In dieser Arbeit wurde nur bei der Probe mit größter Beladung (166 µmol/g) und mit dem höchsten untersuchten pH-Wert (pH 5) eine Ausfällung beobachtet. Der Th-Si/Al Abstand lag bei 3,81-3,88 Å [117]. In einer Arbeit zur Sorption von Th(IV) an amorphem SiO<sub>2</sub> wurden die Spektren in allen Fällen ebenfalls mit zwei unterschiedlichen Sauerstoffen bei 2,27-2,34 Å bzw. 2,53-2,56 Å und Silicium bei 3,79-3,89 Å angepasst [118]. Die Ergebnisse stimmen in beiden Fällen gut mit den vorliegenden überein. Verglichen mit den Abständen in kristallinem und amorphem ThO<sub>2</sub>, sowie Thorit ( $\alpha$ -ThSiO<sub>4</sub>) und Huttonit ( $\beta$ -ThSiO<sub>4</sub>), sind sowohl die Th-O, als auch die Th-Si, im Falle der

Sorptionsproben deutlich kürzer. Daraus wurde geschlossen, dass Th an die Sauerstoffe der eckenverknüpften Si-Tetraeder gebunden ist [118]. Die Abstände im Np(V) Anteil sind ähnlich wie bei den Proben der ersten Messzeit. Der komplexierende Einfluss durch Huminsäure in Form eines Np-C Abstandes konnte nicht nachgewiesen werden, dieses Ergebnis wird auch durch die anhand des Spektrums von Probe 9-09 bestimmten Parameter bestätigt. Diese ist bis auf die Abwesenheit von Huminsäure identisch mit 9-08, und auch die bestimmten Np-O Abstände sowohl für Np(V) (1,80 bzw. 2,46 Å) als auch für Np(IV) (2,29 Å) stimmen wiederum gut mit denen der vorangegangenen Proben überein. Die Berücksichtigung eines Np-Si/Al Abstandes mit zwei Al- bzw. Si-Atomen hatte zwar eine Verbesserung der Anpassung zur Folge, jedoch zeigt die Fouriertransformierte bei diesem Abstand kein deutliches Signal oberhalb des Untergrundes, weswegen dies nur ein Anhaltspunkt auf eine innersphärische Sorption von Np ist. Im Falle von Probe 9-10 gestaltet sich die Anpassung auf Grund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses etwas schwieriger. Der axiale Sauerstoffabstand des Np(V) (1,78 Å), sowie der Np(IV)-O (2,32 Å) Abstand sind wieder ähnlich denen der übrigen Proben der Serie. Für den äquatorialen Sauerstoff hingegen wird ein deutlich längerer Abstand von 2,60 Å erhalten, was auf eine Carbonat-Komplexierung hindeuten könnte. Allerdings sind alle Abstände mit deutlich größeren Fehlern (0,06-0,08 Å) behaftet. Da im Falle dieser Probe wieder in Porenwasser gearbeitet wurde und im Falle der Probe 9-06 der vorangegangenen Serie ebenfalls eine Komplexierung durch Carbonat festgestellt wurde, könnte man daraus schließen, dass das Porenwasser möglicherweise doch einen größeren Einfluss in Bezug auf die Bildung von Carbonat-Komplexen an der Tonoberfläche hat. Jedoch wird die Aussagekräftigkeit dieses Spektrums durch das starke Rauschen geschwächt. Der Versuch, die jeweils zwei Si/Al Atome bei 3,26 bzw. 3,54 Å teilweise mit Carbonatkohlenstoff zu ersetzen oder zu ergänzen, resultierte in nochmals höheren reduzierten Fehlern. Die schlechte Qualität des Spektrums gemeinsam mit der offensichtlich hohen Komplexizität dieses Systems lässt meiner Meinung nach keine bessere Auswertung dieser Probe zu.

Abschließend kann zu dieser zweiten Messserie gesagt werden, dass sowohl unter aeroben, als auch unter anaeroben Bedingungen Anteile von Np(IV) klar nachgewiesen werden konnten. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an der SLS und der Batch-Experimente werden dadurch bestätigt. Dabei gibt es Hinweise auf eine innersphärische Bindung an die Oberfläche. Eine Prezipitation oder die Bildung polynuklearer Spezies in Form eines Np-Np Abstandes wurde im Falle einer Probe nachgewiesen.

Die Spektren der letzten Messserie (Probe 10-01 bis 10-04) sind in Abbildung 59 zusammengestellt. In diesem Fall erfolgte der Transport in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Transportbehälter. Man erkennt sofort, dass vor allem die letzte Probe, auch verglichen mit allen anderen bisher gezeigten EXAFS-Spektren, sehr stark verrauscht und in diesem Fall kaum auswertbar ist. Aber auch das Spektrum der Probe 10-03 weist ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis auf. Dabei muss darauf hingewiesen werden, dass während dieser Messzeit 16 bunch Betrieb herrschte. Während der beiden anderen Messzeiten war die ESRF im 7/8 multibunch Betrieb. Für diese Messzeit ergab sich somit ein maximaler Ringstrom von knapp 80 mA verglichen mit 200 mA im Fall der beiden ersten Messzeiten. Dies ist mit Sicherheit ein Grund für die schlechtere Datenqualität. Wie zuvor, wurde zunächst eine Faktorenanalyse durchgeführt, um die Anteile der verschiedenen Oxidationsstufen anhand der XANES-Spektren zu bestimmen. Die Reproduktionen der Absorptionsspektren anhand der Referenzspektren sind in Abbildung 60 dargestellt, das Ergebnis der Faktorenanalyse ist in Tabelle 22 zusammengefasst. Es wird sofort klar, dass die Reduktion im Gegensatz zur zweiten Serie nicht im gleichen Maße nachgewiesen werden konnte. Eine Probe (10-01) wurde unter Zugabe eines Überschusses (1 mM)  $\text{FeCl}_2$ -Lösung präpariert, um zu untersuchen, ob dies einen Einfluss auf die Sorption hat, oder ob die Reduktion vollständig an der Oberfläche stattfindet. Diese Probe zeigt als einzige einen hohen Np(IV)-Anteil von über 60%, jedoch führte auch die Zugabe dieses hohen Überschusses an Fe(II) unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht zu einer vollständigen Reduktion des Neptuniums. Im Falle der anderen Proben konnten lediglich Anteile von etwa 18% und weniger nachgewiesen werden. Nun zeigt Probe 10-03, die mit der weiter oben diskutierten Probe 9-09 von Seite der experimentellen Bedingungen identisch war, aber einen um mehr als einen Faktor zwei kleineren Anteil an Np(IV). Da die präparativen Bedingungen gleich sind, muss die Ursache für diesen Unterschied an anderer Stelle liegen. Der am stärksten hervortretende Unterschied ist der Transport, während im Fall der zweiten Serie ein anaerobes Transportgefäß verwendet wurde, wurde in diesem Fall ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Dewar verwendet. Zwar ist auch in diesem Fall anzunehmen, dass durch die geringe Temperatur eine Reaktion mit Luftsauerstoff unwahrscheinlicher wird, aber da die Präparation der Proben in identischer Weise erfolgte bleibt keine andere Erklärung übrig. Wenden wir uns nun wiederum der in Tabelle 23 zusammengestellten Anpassungen unter Berücksichtigung der Anteile der Oxidationszustände in Tabelle 22 zu.

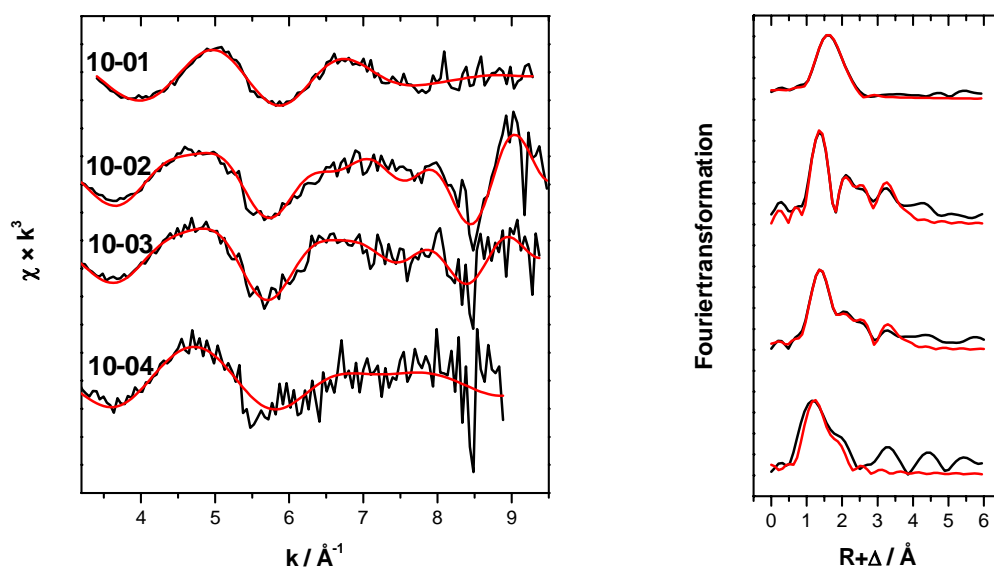


Abbildung 59:  $k^3$  gewichtete Np  $L_{III}$ -Kanten EXAFS-Spektren der Proben 10-01 bis 10-04 mit den zugehörigen Fouriertransformierten und Anpassungen

Tabelle 22: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Proben 10-01 bis 10-04

Probe	Anteil Np(IV) / %	Anteil Np(V) / %
10-01	64	36
10-02	18	82
10-03	11	89
10-04	9	91

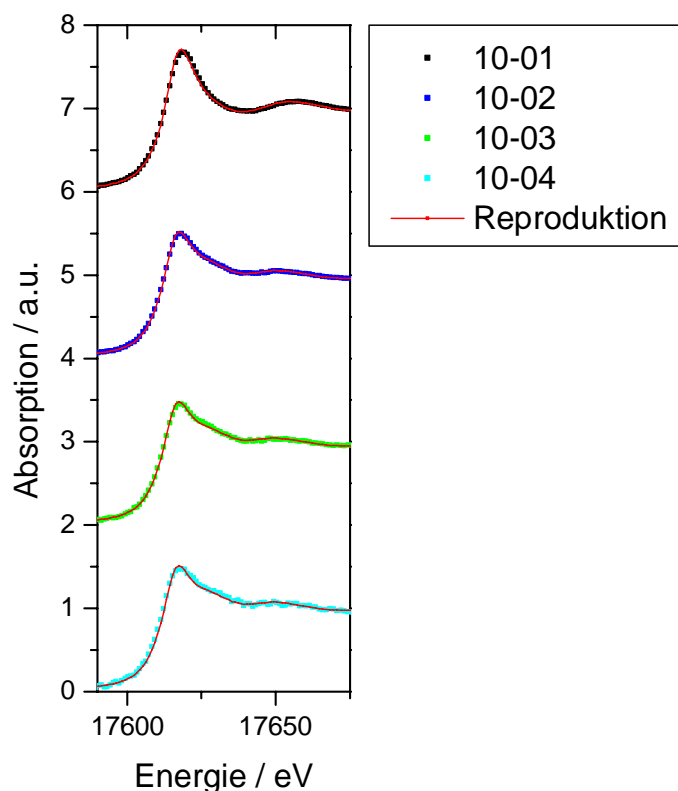


Abbildung 60: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Proben 10-01 bis 10-04 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87])

Die Sauerstoffabstände der Proben 10-01 und 10-02 liegen in einem ähnlichen Bereich ( $\text{Np(V)-O}_{\text{ax}}$ : 1,85 bzw. 1,81 Å;  $\text{Np(V)-O}_{\text{eq}}$ : 2,41 bzw. 2,44 Å;  $\text{Np(IV)-O}$ : 2,24 bzw. 2,21 Å). Für Probe 10-01 wurde ein  $\text{Np-Si/Al}$  Abstand bei 3,13 Å (1 Si/Al Atom) mitberücksichtigt, jedoch verbesserte sich der reduzierte Fehler gegenüber dem Fit ohne  $\text{Np-Si/Al}$  nur um 0,02, dieser Parameter ist also nicht eindeutig. Im Falle von Probe 10-02 wird neben einem  $\text{Np-Si/Al}$  Abstand bei 3,11 Å (1 Atom) auch ein  $\text{Np-Np}$  Abstand (2 Atome) bei 3,55 Å erhalten. Es ist somit entweder zu einer Präzipitation oder einer Sorption polynuklearer Spezies an der Oberfläche gekommen. In der Fouriertransformierten dieser Probe (Abbildung 59) ist der  $\text{Np-Np}$  Peak ebenfalls sehr deutlich erkennbar. Im Fall von Probe 10-03 liegt der reduzierte Fehler wie auch bei 10-02 oberhalb von 1, wiederum stimmen die  $\text{Np-O}$  Abstände in allen Fällen gut mit den ersten beiden Proben überein. In der Fouriertransformierten erkennt man erneut oberhalb von 3 Å ein Signal deutlich oberhalb des Untergrundes, dem ein  $\text{Np-Np}$  Abstand (1,5 Atome) von 3,59 Å zugeordnet werden konnte. Darüber hinaus zwei Si/Al Atome bei 3,14 Å. Für Probe 10-04 ist nahezu keine Auswertung

möglich, was auf die geringe Np-Konzentration von 57 ppm in Verbindung mit dem geringeren Ringstrom und damit auf das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis zurückgeführt werden kann. In keinem der Fälle deuten die Np(V)-Abstände auf eine Komplexierung durch Carbonat hin.

Tabelle 23: Fit-Parameter der in Abbildung 59 gezeigten Anpassungen der EXAFS-Spektren der Proben 10-01 bis 10-04

		Probe			
		10-01	10-02	10-03	10-04
Np(V) - O <sub>ax</sub>	N	0,8*	1,7*	1,8*	2*
	R / Å	1,85 (2)	1,81 (1)	1,82 (2)	1,74 (3)
	$\sigma / \text{Å}^2$	0,0073 (33)	0,0044 (24)	0,0058 (27)	0,0058 (16)
Np(V) - O <sub>eq</sub>	N	2*	4,25*	4,5*	5*
	R / Å	2,41 (5)	2,44 (2)	2,43 (3)	2,35 (4)
	$\sigma / \text{Å}^2$	0,0027 (39)	0,0032 (19)	0,0055 (31)	0,0114 (27)
Np(IV) - O	N	6*	3*	2*	-
	R / Å	2,24 (7)	2,21 (2)	2,24 (3)	-
	$\sigma / \text{Å}^2$	0,0124 (31)	0,0030 (28)	0,0038 (56)	
Np-Si/Al	N	1*	1*	2*	-
	R / Å	3,13 (5)	3,11 (3)	3,14 (3)	-
	$\sigma / \text{Å}^2$	0,0089 (42)	0,0031 (42)	0,0079 (38)	
Np-Np	N	-	2*	1,5*	-
	R / Å	-	3,55 (2)	3,59 (3)	-
	$\sigma / \text{Å}^2$	-	0,0011 (12)	0,0020 (19)	
$\Delta E_0 / \text{eV}$		-13,5 (7,6)	-15,4 (2,6)	-14,4 (3,2)	-19,5 (4,7)
red. Error		0,29	1,08	1,24	2,85

\* während Fit konstant,  $S_0^2 = 0,9$

Zusammenfassend kann man sagen, dass innerhalb dieser Messzeit die Qualität der aufgenommenen Spektren deutlich schlechter war. Im Falle der ersten drei Proben konnte Np(IV) nachgewiesen werden, wenn auch nicht im gleichen Ausmaß wie bei der zweiten Messkampagne. Die Übereinstimmung aller gemessenen Abstände in den Proben 10-01 bis 10-03 ist bemerkenswert. Darüber hinaus war im Falle zweier Proben die Reduktion mit einer Ausfällung oder der Bildung polynuklearer Spezies verbunden. Im Falle einer Präzipitation handelt es sich, auf Grund der deutlich geringeren Löslichkeit, dabei wahrscheinlich um Np(IV)-Verbindungen wie beispielsweise  $\text{NpO}_2$  oder  $\text{Np(OH)}_4$ . Des Weiteren wurde in jedem Fall ein Np-Si/Al Abstand gefunden, der auf eine, zumindest teilweise, innersphärische Sorption hindeutet.

Abschließend kann zu diesem Kapitel gesagt werden, dass eindeutig eine teilweise Reduktion von Np(V) zu Np(IV) nachgewiesen werden konnte. Diese scheint zumindest in einem gewissen Maße mit der Bildung polynuklearer Np-Spezies oder Np-Festkörpern einherzugehen, wobei diese nicht in allen Proben nachgewiesen werden konnten. Die Ergebnisse der zweiten Messzeit sind auf Grund der besseren Datenqualität als aussagekräftiger einzuschätzen. Im Falle der ersten Messzeit konnte in einigen Fällen eine Komplexierung von Np(V) durch Carbonat nachgewiesen werden, u.a. durch einen erhöhten  $\text{CO}_2$ -Partialdruck bedingt.

## **5 Zusammenfassung und Ausblick**

Ziel dieser Arbeit war es, neue Erkenntnisse bezüglich des Migrationsverhaltens und vor allem der Speziation von Neptunium in natürlichem Tongestein, in diesem Fall Opalinuston, zu erarbeiten. Die auf diese Weise gewonnenen Daten sollen als Beitrag zu einer thermodynamischen Datenbank für Actiniden zur Bewertung potenzieller Wirtsgesteine für die Endlagerung radioaktiver Abfälle dienen. Aufbauend auf früheren Arbeiten [42, 43, 49] wurde dazu zum einen die Sorption und Diffusion von Np(V), der unter natürlichen Bedingungen mobilsten relevanten Spezies, in Opalinuston auf makroskopischer Ebene untersucht. Zum anderen wurde durch die Anwendung von röntgenspektroskopischen Methoden ein Einblick in die Speziation auf molekularer Ebene erhalten.

In Sorptionsexperimenten konnte gezeigt werden, dass verschiedene experimentelle Parameter einen deutlichen Einfluss auf das Ausmaß der Sorption von Np(V) haben. So führte die sukzessive Erhöhung der Temperatur bis auf 80 °C verglichen mit dem Ergebnis bei Raumtemperatur zu einer mehr als Verzwanzigfachung des Verteilungskoeffizienten (Kapitel 4.1.1). Ebenso hatte die Wahl des Hintergrundelektrolyten einen signifikanten Effekt (Kapitel 4.1.2). So wurde in Lösungen monovalenter Salze (NaCl, NaClO<sub>4</sub>) eine deutlich höhere Sorption als in Lösung divalenter Salze (CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) erhalten. Da frühere Ergebnisse zur Sorption von Np(V) an Opalinuston in Porenwasser [49] eine gute Übereinstimmung mit jenen Ergebnissen in CaCl<sub>2</sub>- und MgCl<sub>2</sub>-Lösung zeigen, führt dies zu dem Schluss, dass das Sorptionsverhalten von Np(V) in Porenwasser durch die enthaltenen zweiwertigen Kationen bestimmt wird, womöglich durch eine Konkurrenz dieser Ionen mit Np(V) um potentielle Sorptionsstellen. Die Konkurrenz zwischen Neptunium und Uran, welches den größten Anteil an der elementaren Zusammensetzung der abgebrannten Brennelemente in einem Endlager ausmachen wird, wurde im pH-Bereich zwischen 6 und 10 bei Raumtemperatur und 60 °C in 0,1 M NaClO<sub>4</sub> untersucht (Kapitel 4.1.3). Allerdings konnte unter den gewählten experimentellen Bedingungen kein signifikanter Konkurrenzeffekt beobachtet werden. Im Falle des Urans wurde wie zuvor beim Neptunium einer Erhöhung der Sorption mit steigender Temperatur beobachtet. Die Untersuchung der Sorptionskinetik von Np(V) an Opalinuston in Porenwasser unter anaeroben Bedingungen zeigte, dass die Sorption im Laufe der Zeit nur sehr langsam steigt. Der mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmte Anteil an Np(IV) in der festen Phase war jedoch bereits nach zwei Tagen im Rahmen des Fehlers konstant. Diese unvollständige Reduktion ist mit früheren Beobachtungen [42, 43] konform.

In Diffusionsexperimenten (Kapitel 4.2) wurden sowohl der Einfluss von Huminsäure, als auch der Einfluss einer Temperaturerhöhung (60 °C) unter Verwendung von Opalinuston Porenwasser als Hintergrundelektrolyt betrachtet. Die Huminsäure hatte unter diesen experimentellen Bedingungen keinen nennenswerten Effekt auf die Mobilität von Np(V). Bei 60 °C ergaben sich Schwierigkeiten bei der Anpassung. Es hat den Anschein, dass unter diesen Bedingungen keine Anpassung nach dem gleichen Modell wie im Falle der Experimente bei Raumtemperatur erfolgen kann. Nur durch Anpassung mit zwei Komponenten konnte der Kurvenverlauf beschrieben werden, wobei unklar bleibt, wie ein solches Verhalten zu erklären ist. Zu diesem Zweck sind weitere temperaturabhängige Untersuchungen nötig. Es bietet sich möglicherweise an, zunächst geringfügigere



Temperaturerhöhungen (z.B. 30-40°C) zu betrachten, um zu untersuchen, ab welcher Temperatur ein solches Verhalten auftritt. Weiterhin steht der Temperatureinfluss bei der Diffusion in einem großen Kontrast zu dem Ergebnis der Batch-Experimente. Da die Verwendung unterschiedlicher Tonpulver als Ursache ausgeschlossen werden konnte, hängt der Unterschied möglicherweise mit einem Oberflächeneffekt zusammen.

Die spektroskopischen Untersuchungen konnten in Kombination mit iterativer Faktorenanalyse [87], sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen, eindeutig zeigen, dass eine teilweise Reduktion von Np(V) zu Np(IV) bei der Sorption stattfindet. Die Messungen an Pulverproben (Kapitel 4.3.2) zeigten dabei Np(IV) Anteile von bis zu 50% (64% nach zusätzlicher Zugabe von Fe(II)-Lösung), während bei den ortsaufgelösten Messungen (Kapitel 4.3.1) einzelne Anreicherungen von bis zu 90% gefunden werden konnten. Für die unter anaeroben Bedingungen präparierte Sorptionsprobe konnte Pyrit mittels  $\mu$ -XRD-Messung als eine der redoxaktiven Mineralien identifiziert werden, welche den Oxidationszustand des Neptuniums bestimmen. Grundsätzlich scheinen Punkte mit dominierendem Np(IV)-Anteile in der Nähe von Bereichen erhöhter Eisenkonzentration lokalisiert zu sein. Im Falle der vermessenen Diffusionsprobe zeigten alle gemessenen Np-Spots Anteile von 70% und mehr Np(IV).

Im Falle der Spektroskopie an Pulverproben konnten darüber hinaus Hinweise auf das Vorliegen einer Neptunium(V)-Carbonato-Spezies, vor allem bei der Durchführung des Experiments bei einem erhöhten CO<sub>2</sub>-Partialdruck, gefunden werden. Einige der anaeroben Proben, in denen Np(IV) nachgewiesen wurde, deuten auf die Ausfällung eines Np-Feststoffes oder die Bildung polynuklearer Spezies hin, so dass dies auch in den ortsaufgelösten Messungen nicht ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren gibt es in einigen der Proben mit Np(IV)-Anteil Hinweise auf eine innersphärische Sorption.

Innerhalb dieser Arbeit konnten damit umfassende neue Erkenntnisse zum Migrationsverhalten von Np(V) in natürlichem Tongestein erhalten werden. Dabei wurden Sorptions- und Diffusionsexperimente unter Variation von, in der Literatur teilweise wenig untersuchten, experimentellen Parametern (u.a. Temperatur, Hintergrundelektrolyt) durchgeführt und die entsprechenden physikalisch-chemischen Konstanten bestimmt. In den spektroskopischen Studien konnten erstmals Strukturparameter zur Sorption von Np(V) an Opalinuston bestimmt werden. Darüber hinaus wurden die Möglichkeiten der Faktorenanalyse und ortsaufgelöster Röntgenabsorptionsspektroskopie in Kombination mit

Röntgenbeugung und Röntgenfluoreszenzmapping aufgezeigt, welche Einblicke in die heterogenitätsbedingten Unterschiede in der Neptunium-Speziation bieten.

Es bleiben aber auch weiterhin einige ungeklärte Fragen, die weiter untersucht werden müssen. Im Falle der makroskopischen Studien betrifft dies vor allem die Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit von Sorption und Diffusion. Die vorliegenden Ergebnisse deuten daraufhin, dass der anhand von Pulverproben untersuchte Sorptionsprozess, der mit einer Erhöhung der Sorption bei steigender Temperatur einhergeht, bei der Diffusion eine untergeordnete Rolle spielt und dass hier, wie oben angesprochen, andere Effekte auftreten. Die Verwendung der in Batch-Experimenten bestimmten Verteilungskoeffizienten führt demnach zu einer Überschätzung des Neptuniumrückhaltes. Vor allem dieses Phänomen sollte umfassender untersucht werden. Bezüglich des Hintergrundelektrolyten ist noch unklar, welchen Effekt die Anionen spielen. Einige weitere Batch-Serien zur Untersuchung dieses Effekts könnten helfen, eine Erklärung für dieses Phänomen zu liefern.

Die Anwendung orts aufgelöster röntgenspektroskopischer Methoden hat sich als vielversprechende Methode entpuppt und liefert, entgegen EXAFS-Messungen an Pulverproben, Informationen über lokale Unterschiede. In weiteren Untersuchungen zur Migration von Np, aber auch anderen relevanten Radionukliden (z.B. Pu, Tc), sollte es über kurz oder lang auf Grund der fortwährenden Entwicklung dieser  $\mu$ -XAS-Techniken, wie beispielsweise an der Swiss Light Source des Paul Scherrer Instituts, möglich werden, auch  $\mu$ -EXAFS-Spektren aufzunehmen und so Informationen über die erste und vielleicht auch zweite Koordinationsschale zu erhalten. In Verbindung mit der  $\mu$ -Röntgenbeugung, welche Informationen über die Mineralphasen in der Umgebung der Radionuklide liefert, kann so ein abgerundetes Bild der Speziation an der Mineraloberfläche gewonnen werden. Die so erhältlichen Beugungsbilder sind eine gute Ergänzung der Elementverteilungsbilder, da vor allem die leichten Elemente bei den, für die Anregung von Np nötigen, hohen Energien nicht gleichzeitig gemessen werden können. In Bezug auf die Art der Proben sollte der Fokus vor allem auf Diffusionsproben liegen, da diese dem realen Fall in einem Endlager am nächsten kommen. Neben den bisherigen Messungen sollte die Speziation auch entlang des Migrationsweges, d.h. senkrecht zur Oberfläche des Bohrkerns, untersucht werden. Neben Actiniden wie Neptunium sind solche Messungen vor allem für mobilere Radionuklide wie Technetium interessant.

## 6 Literatur

- [1] Brassler, T., Droste, J., Müller-Lyda, I., Neles, J., Sailer, M., Schmidt, G., Steinhoff, M.: Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland, GRS - 247, GRS Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH, (2008).
- [2] Gompper, K.: Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide. In: *Radioaktivität und Kernenergie*. Forschungszentrum Karlsruhe, p.153, (2000).
- [3] BGR: Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands – Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potenziell geeigneten Wirtsgesteinsformationen. BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover/Berlin, (2007).
- [4] NAGRA: Projekt Opalinuston – Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse, Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle. Technical Report NTB 02-03, NAGRA Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, Wettingen/Schweiz, (2002).
- [5] OECD: Safety of geological disposal of high-level and long-lived radioactive waste in France - An international peer review of the “Dossier 2005 Argile” concerning disposal in the Callovo-Oxfordian formation. NEA No. 6178, OECD Organisation for Economic Co-operation and Development, (2006).
- [6] ONDRAF/NIRAS: SAFIR 2: Safety assessment and feasibility interim report. NIROND-2001-06 E, ONDRAF/NIRAS, Brüssel/Belgien, (2001).
- [7] Tertre, E., Berger, G., Simoni, E., Castet, S., Giffaut, E., Loubet, M., Catalette, H.: Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 4563, (2006).
- [8] Tertre, E., Berger, G., Castet, S., Loubet, M., Giffaut, E.: Experimental sorption of Ni<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> and Ln<sup>3+</sup> onto montmorillonite up to 150 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 4937, (2005).
- [9] Amayri, S., Jermolajev, A., Reich, T.: Neptunium(V) sorption on kaolinite. *Radiochim. Acta*, **99**, 349, (2011).
- [10] Turner, D. R., Pabalan, R. T., Bertetti, F. P.: Neptunium(V) sorption on montmorillonite: An experimental and surface complexation modeling study. *Clays Clay Miner.*, **46**, 256, (1998).
- [11] Van Loon, L. R., Soler, J. M., Bradbury, M. H.: Diffusion of HTO, <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup> and <sup>125</sup>I in Opalinus Clay samples from Mont Terri: Effect of confining pressure. *J. Contam. Hydrol.*, **61**, 73, (2003).
- [12] Bradbury, M. H., Baeyens, B.: Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 4187, (2005).
- [13] Musikas, C.: Solvent extraction for the chemical separations of the 5f elements. *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 197, (1987).

- [14] Peppard, D. F.: Liquid-liquid extraction of the actinides. *Annu. Rev. Nucl. Sci.*, **21**, 365, (1971).
- [15] Kim, J. I.: Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems. In: *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* (Freeman, A. J., ed.). Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam/Niederlande, p.413, (1986).
- [16] Kaszuba, J. P., Runde, W. H.: The aqueous geochemistry of neptunium: Dynamic control of soluble concentrations with applications to nuclear waste disposal. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4427, (1999).
- [17] Lieser, K. H., Mühlenweg, U.: Neptunium in the hydrosphere and in the geosphere – I. Chemistry of neptunium in the hydrosphere and sorption of neptunium from groundwaters on sediments under aerobic and anaerobic conditions. *Radiochim. Acta*, **43**, 27, (1988).
- [18] Clark, D. L., Conradson, S. D., Ekberg, S. A., Hess, N. J., Neu, M. P., Palmer, P. D., Runde, W., Tait, C. D.: EXAFS studies of pentavalent neptunium carbonate complexes. Structural elucidation of the principal constituents of neptunium in groundwater environments. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2089, (1996).
- [19] Ikeda-Ohno, A., Tsushima, S., Takao, K., Rossberg, A., Funke, H., Scheinost, A. C., Bernhard, G., Yaita, T., Hennig, C.: Neptunium carbonate complexes in aqueous solution: An electrochemical, spectroscopic, and quantum chemical study. *Inorg. Chem.*, **48**, 11779, (2009).
- [20] Clark, D. L., Hobart, D. E., Neu, M. P.: Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry. *Chem. Rev.*, **95**, 25, (1995).
- [21] Allard, B., Olofsson, U., Torstenfelt, B.: Environmental actinide chemistry. *Inorg. Chim. Acta*, **94**, 205, (1984).
- [22] Choppin, G. R.: Humics and radionuclide migration. *Radiochim. Acta*, **44/45**, 23, (1988).
- [23] Seibert, A., Mansel, A., Marquardt, C. M., Keller, H., Kratz, J. V., Trautmann, N.: Complexation behaviour of neptunium with humic acid. *Radiochim. Acta*, **89**, 505, (2001).
- [24] Sachs, S., Schmeide, K., Reich, T., Brendler, V., Heise, K. H., Bernhard, G.: EXAFS study on the neptunium(V) complexation by various humic acids under neutral pH conditions. *Radiochim. Acta*, **93**, 17, (2005).
- [25] Sachs, S., Bernhard, G.: NIR spectroscopic study of the complexation of neptunium(V) with humic acids: influence of phenolic OH groups on the complex formation. *Radiochim. Acta*, **93**, 141, (2005).
- [26] Tochiyama, O., Yoshino, H., Kubota, T., Sato, M., Tanaka, K., Niibori, Y., Mitsugashira, T.: Complex formation of Np(V) with humic acid and polyacrylic acid. *Radiochim. Acta*, **88**, 547, (2000).
- [27] Schmeide, K., Reich, T., Sachs, S., Brendler, V., Heise, K. H., Bernhard, G.: Neptunium(IV) complexation by humic substances studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Radiochim. Acta*, **93**, 187, (2005).

- [28] Manceau, A., Marcus, M. A., Tamura, N.: Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In: *Applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental science* (Fenter, P., Sturchio, N. C. eds.). Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington, D.C./USA, **49**, 341, (2002).
- [29] Jasmund K., Lagaly G. (eds.): *Tonminerale und Tone*. Darmstadt: Steinkopff, (1993).
- [30] Schmeide, K., Bernhard, G.: Sorption of Np(V) and Np(IV) onto kaolinite: Effects of pH, ionic strength, carbonate and humic acid. *Appl. Geochem.*, **25**, 1238, (2010).
- [31] Niitsu, Y., Sato, S., Ohashi, H., Sakamoto, Y., Nagao, S., Ohnuki, T., Muraoka, S.: Effects of humic acid on the sorption of neptunium(V) on kaolinite. *J. Nuc. Mater.*, **248**, 328, (1997).
- [32] Mironenko, M. V., Malikov, D. A., Kulyako, Y. M., Myasoedov, B. F.: Sorption of Np(V) on kaolinite from solutions of MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>. *Radiochemistry*, **48**, 62, (2006).
- [33] Nagasaki, S., Tanaka, S., Todoriki, M., Suzuki, A.: Sorption equilibrium and kinetics of NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> uptake onto illite. *Radiochim. Acta*, **82**, 263, (1998).
- [34] Bradbury, M. H., Baeyens, B.: Modelling sorption data for the actinides Am(III), Np(V) and Pa(V) on montmorillonite. *Radiochim. Acta*, **94**, 619, (2006).
- [35] Wendt, S.: Sorption and direct speciation of neptunium(V) on aluminium oxide and montmorillonite. Dissertation, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (2009).
- [36] Mironenko, M. V., Malikov, D. A., Kulyako, Y. M., Myasoedov, B. F.: Sorption of Np(V) on montmorillonite from solutions of MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>. *Radiochemistry*, **48**, 69, (2006).
- [37] Kozai, N., Ohnuki, T., Muraoka, S.: Sorption characteristics of neptunium by sodium-smectite. *J. Nuc. Sci. Technol.*, **30**, 1153, (1993).
- [38] Runde, W., Conradson, S. D., Efurud, D. W., Lu, N., Van Pelt, C. E., Tait, C. D.: Solubility and sorption of redox-sensitive radionuclides (Np, Pu) in J-13 water from Yucca Mountain site: comparison between experiment and theory. *Appl. Geochem.*, **17**, 837, (2002).
- [39] Sabodina, M. N., Kalmykov, S. N., Artem'eva, K. A., Zakharova, E. V., Sapozhnikov, Y. A.: Behavior of Cs, Np(V), Pu(IV), and U(VI) in pore water of bentonite. *Radiochemistry*, **48**, 488, (2006).
- [40] Nagasaki, S., Ahn, J., Tanaka, S., Suzuki, A.: Sorption behavior of Np(IV), Np(V) and Am(III) in the disturbed zone between engineered and natural barriers. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **214**, 381, (1996).
- [41] Hart, K. P., Payne, T. E., Robinson, B. J., Van Iseghem, P.: Neptunium uptake on boom clay - Time dependence and association of Np with fine particles. *Radiochim. Acta*, **66/67**, 19, (1994).
- [42] Fröhlich, D. R., Amayri, S., Drebert, J., Reich, T.: Sorption of neptunium(V) on Opalinus Clay under aerobic/anaerobic conditions. *Radiochim. Acta*, **99**, 71, (2011).

- [43] Fröhlich, D. R.: Sorption von Np(V) an Opalinuston. Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (2008).
- [44] Pearson, F. J., Arcos, D., Bath, A., Boissin, J.-Y., Fernández, A. M., Gäbler, H.-E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P., Waber, H. N.: Mont Terri Project - Geochemistry of water in the Opalinus Clay formation at the Mont Terri rock laboratory. Reports of the Federal Office for Water and Geology, Geology Series, No. 5, Bern/Schweiz, (2003).
- [45] Turrero, M. J., Fernandez, A. M., Peña, J., Sánchez, M. D., Wersin, P., Bossart, P., Sánchez, M., Melón, A., Garralón, A., Yllera, A., Gómez, P., Hernán, P.: Pore water chemistry of a paleogene continental mudrock in Spain and a jurassic marine mudrock in Switzerland: Sampling methods and geochemical interpretation. *J. Iberian Geol.*, **32**, 233, (2006).
- [46] Tachi, Y., Nakazawa, T., Ochs, M., Yotsuji, K., Suyama, T., Seida, Y., Yamada, N., Yui, M.: Diffusion and sorption of neptunium(V) in compacted montmorillonite: Effects of carbonate and salinity. *Radiochim. Acta*, **98**, 711, (2010).
- [47] Kozai, N., Inada, K., Kozaki, T., Sato, S., Ohashi, H., Banba, T.: Apparent diffusion coefficients and chemical species of neptunium(V) in compacted Na-montmorillonite. *J. Contam. Hydrol.*, **47**, 149, (2001).
- [48] Xia, X., Idemitsu, K., Arima, T., Inagaki, Y., Ishidera, T., Kurosawa, S., Iijima, K., Sato, H.: Corrosion of carbon steel in compacted bentonite and its effect on neptunium diffusion under reducing condition. *Appl. Clay Sci.*, **28**, 89, (2005).
- [49] Wu, T., Amayri, S., Drebert, J., Van Loon, L. R., Reich, T.: Neptunium(V) sorption and diffusion in Opalinus Clay. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6567, (2009).
- [50] Reich, T., Reich, T. Y., Amayri, S., Drebert, J., Banik, N. L., Buda, R. A., Kratz, J. V., Trautmann, N.: Application of XAFS spectroscopy to actinide environmental science. *AIP Conf. Proc. (X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS13))*, **882**, 179, (2007).
- [51] Kohler, M., Leckie, J. O.: Neptunium(V) sorption on quartz and albite in aqueous suspension. Annual Progress Report, Los Alamos National Laboratories, Los Alamos/USA, (1991).
- [52] Schmeide, K., Bernhard, G.: Influence of humic acid on the neptunium(V) sorption onto granite and its mineral constituents. Scientific report FZKA 6986, Institute for Nuclear Waste Disposal, Forschungszentrum Karlsruhe, p.132, (2004).
- [53] Sabodina, M. N., Zakharova, E. V., Kalmykov, S. N., Pokholok, K. V., Menyailo, A. A.: Sorption of  $^{237}\text{Np(V)}$ ,  $^{238}\text{U(VI)}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  on clays: Role of surface films of Fe(III) compounds. *Radiochemistry*, **50**, 91, (2008).
- [54] Sakamoto, Y., Nagao, S., Ogawa, H., Rao, R. R.: The migration behavior of Np(V) in sandy soil and granite media in the presence of humic substance. *Radiochim. Acta*, **88**, 651, (2000).
- [55] Bidoglio, G., Offermann, P., Saltelli, A.: Neptunium migration in oxidizing clayey sand. *Appl. Geochem.*, **2**, 275, (1987).
- [56] Zavarin, M., Roberts, S. K., Hakem, N., Sawvel, A. M., Kersting, A. B.: Eu(III), Sm(III), Np(V), Pu(V), and Pu(IV) sorption to calcite. *Radiochim. Acta*, **93**, 93, (2005).

- [57] Heberling, F., Brendebach, B., Bosbach, D.: Neptunium(V) adsorption to calcite. *J. Contam. Hydrol.*, **102**, 246, (2008).
- [58] Friedman, A. M., Fried, S., Cohen, D., Hines, J., Strickert, R., Sabau, C.: Chemical properties of Pu, Am, Np, I, and Tc and their influence on migration. Symposium on management of low-level radioactive waste, Atlanta/USA, (1977).
- [59] Moyes, L. N., Jones, M. J., Reed, W. A., Livens, F. R., Charnock, J. M., Mosselmans, J. F. W., Hennig, C., Vaughan, D. J., Patrick, R. A. D.: An X-ray absorption spectroscopy study of neptunium(V) reactions with mackinawite (FeS). *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 179, (2002).
- [60] Livens, F. R., Jones, M. J., Hynes, A. J., Charnock, J. M., Mosselmans, J. F. W., Hennig, C., Steele, H., Collison, D., Vaughan, D. J., Patrick, R. A. D., Reed, W. A., Moyes, L. N.: X-ray absorption spectroscopy studies of reactions of technetium, uranium and neptunium with mackinawite. *J. Environ. Radioact.*, **74**, 211, (2004).
- [61] Jain, A., Rawat, N., Kumar, S., Tomar, B. S., Manchanda, V. K., Ramanathan, S.: Effect of humic acid on sorption of neptunium on hematite colloids. *Radiochim. Acta*, **95**, 501, (2007).
- [62] Nakata, K., Fukuda, T., Nagasaki, S., Tanaka, S., Suzuki, A., Tanaka, T., Muraoka, S.: Sorption of neptunium on iron-containing minerals. *Czechoslovak J. Phys.*, **49**, 159, (1999).
- [63] Nakata, K., Nagasaki, S., Tanaka, S., Sakamoto, Y., Tanaka, T., Ogawa, H.: Sorption and desorption kinetics of Np(V) on magnetite and hematite. *Radiochim. Acta*, **88**, 453, (2000).
- [64] Nakata, K., Nagasaki, S., Tanaka, S., Sakamoto, Y., Tanaka, T., Ogawa, H.: Sorption and reduction of neptunium(V) on the surface of iron oxides. *Radiochim. Acta*, **90**, 665, (2002).
- [65] Khasanova, A. B., Kalmykov, S. N., Perminova, I. V., Clark, S. B.: Neptunium redox behavior and sorption onto goethite and hematite in the presence of humic acids with different hydroquinone content. *J. Alloys Comp.*, **444/445**, 491, (2007).
- [66] Khasanova, A. B., Shcherbina, N. S., Kalmykov, S. N., Teterin, Y. A., Novikov, A. P.: Sorption of Np(V), Pu(V), and Pu(IV) on colloids of Fe(III) oxides and hydrous oxides and MnO<sub>2</sub>. *Radiochemistry*, **49**, 419, (2007).
- [67] Kohler, M., Honeyman, B. D., Leckie, J. O.: Neptunium(V) sorption on hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in aqueous suspension: The effect of CO<sub>2</sub>. *Radiochim. Acta*, **85**, 33 (1999).
- [68] Kalmykov, S. N., Schäfer, T., Claret, F., Perminova, I. V., Petrova, A. B., Shcherbina, N. S., Teterin, Y. A.: Sorption of neptunium onto goethite in the presence of humic acids with different hydroquinone group content. *Radiochim. Acta*, **96**, 685, (2008).
- [69] Combes, J. M., Chisholm-Brause, C. J., Brown, G. E., Parks, G. A., Conradson, S. D., Eller, P. G., Triay, I. R., Hobart, D. E., Meljer, A.: EXAFS spectroscopic study of neptunium(V) sorption at the  $\alpha$ -FeOOH/water interface. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 376, (1992).
- [70] Chardon, E. S., Bosbach, D., Bryan, N. D., Lyon, I. C., Marquardt, C., Römer, J., Schild, D., Vaughan, D. J., Wincott, P. L., Wogelius, R. A., Livens, F. R.: Reactions of the feldspar surface with metal ions: Sorption of Pb(II), U(VI) and Np(V), and surface analytical studies of reaction with Pb(II) and U(VI). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 288, (2008).

- [71] Joseph, C., Schmeide, K., Sachs, S., Bernhard, G.: Sorption of uranium(VI) onto Opalinus Clay in the absence and presence of humic acid in Opalinus Clay pore water. *Chem. Geol.*, **284**, 240, (2011).
- [72] Joseph, C.: Private Mitteilung, (2010).
- [73] Sachs, S., Schmeide, K., Brendler, V., Krepelova, A., Mibus, J., Geipel, G., Heise, K. H., Bernhard, G.: Investigation of the complexation and the migration of actinides and non-radioactive substances with humic acids under geogenic conditions. *Wissenschaftlich-Technische Berichte, FZR-399*, Forschungszentrum Rossendorf, (2004).
- [74] Sachs, S.: Private Mitteilung, (2006).
- [75] Fay, J. F., Proctor, A., Hoffmann, D. P., Hercules, D. M.: Unraveling EXAFS spectroscopy. *Anal. Chem.*, **60**, 1225, (1988).
- [76] Koningsberger, D. C., Mojet, B. L., Van Dorssen, G. E., Ramaker, D. E.: XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. *Top. Catal.*, **10**, 143, (2000).
- [77] Reich, T., Bernhard, G., Geipel, G., Funke, H., Hennig, C., Rossberg, A., Matz, W., Schell, N., Nitsche, H.: The Rossendorf Beam Line ROBL – a dedicated experimental station for XAFS measurements of actinides and other radionuclides. *Radiochim. Acta*, **88**, 633, (2000).
- [78] Borca, C. N., Grolimund, D., Willmann, N., Meyer, B., Jefimovs, K., Vila-Comamala, J., David, C.: The microXAS beamline at the Swiss Light source: towards nano-scale imaging. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **186**, 012003, (2009).
- [79] Neu, M. P., Hoffmann, D. C., Roberts, K. E., Nitsche, H., Silva, R. J.: Comparison of chemical extractions and laser photoacoustic spectroscopy for the determination of plutonium species in near-neutral carbonate solution. *Radiochim. Acta*, **66/67**, 251, (1994).
- [80] Van Loon, L. R., Soler, J. M., Jakob, A., Bradbury, M. H.: Effect of confining pressure on the diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}$  and  $^{125}\text{I}$  in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): Diffusion perpendicular to the fabric. *Appl. Geochem.*, **18**, 1653, (2003).
- [81] Van Loon, L. R., Eikenberg, J.: A high-resolution abrasive method for determining diffusion profiles of sorbing radionuclides in dense argillaceous rocks. *Appl. Radiat. Isot.*, **63**, 11, (2005).
- [82] Yaroshchuk, A. E., Van Loon, L. R.: Improved interpretation of in-diffusion measurements with confined swelling clays. *J. Contam. Hydrol.*, **97**, 67, (2008).
- [83] Glaus, M. A., Rossé, R., Van Loon, L. R., Yaroshchuk, A. E.: Tracer diffusion in sintered stainless steel filters: Measurement of effective diffusion coefficients and implications for diffusion studies with compacted clays. *Clays Clay Miner.*, **56**, 677, (2008).
- [84] Wang, J. H.: Self-diffusion and structure of liquid water. I. Measurement of self-diffusion of liquid water with deuterium as tracer. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 510, (1951).
- [85] George, G. N., Pickering, I. J.: EXAFSPAK - A suite of computer programs for analysis of X-ray absorption spectra, Stanford/USA, (2000).



- [86] Ankudinov, A. L., Bouldin, C. E., Rehr, J. J., Sims, J., Hung, H.: Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Phys. Rev. B*, **65**, 104107, (2002).
- [87] Rossberg, A., Reich, T., Bernhard, G.: Complexation of uranium(VI) with protocatechuic acid - application of iterative transformation factor analysis to EXAFS spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 631, (2003).
- [88] Ravel, B., Newville, M.: ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537, (2005).
- [89] Lande, J., Webb, S.: The Area Diffraction Machine. Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford/USA, <http://www.areadiffractionmachine.googlecode.com>, (2007).
- [90] Fröhlich, D. R., Amayri, S., Drebert, J., Reich, T.: Influence of temperature and background electrolyte on the sorption of neptunium(V) on Opalinus Clay. *Appl. Clay Sci.*, Eingereicht.
- [91] Angove, M. J., Johnson, B. B., Wells, J. D.: The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on kaolinite. *J. Col. Inter. Sci.*, **204**, 93, (1998).
- [92] Ward D. B., Brady P. V.: Effect of Al and organic acids on the surface chemistry of kaolinite. *Clays Clay Miner.*, **46**, 453 (1998).
- [93] Machesky, M. L., Wesolowski, D. J., Palmer, D. A., Ichiro-Hayashi, K.: Potentiometric titrations of rutile suspensions to 250°C. *J. Col. Inter. Sci.*, **200**, 298, (1998).
- [94] Boekhold, A. E., Temminghoff, E. J. M., van der Zee, S. E. A. T. M.: Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. *Eur. J. Soil Sci.*, **44**, 85, (1993).
- [95] Gascó, G., Méndez, A.: Sorption of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  and  $\text{K}^{+}$  by clay minerals. *Desalination*, **182**, 333, (2005).
- [96] Gustafsson, J. P.: Geochemical equilibrium speciation model Visual MINTEQ V. 2.52. KTH, Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden, <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vMINTEQ/>, (2007).
- [97] Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., Loubet, M.: Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.*, **182**, 57 (2002).
- [98] Krepelova, A., Sachs, S., Bernhard, G.: Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid. *Radiochim. Acta*, **94**, 825, (2006).
- [99] Rao, L., Srinivasan, T. G., Garnov, A. Y., Zanonato, P. L., Di Bernardo, P., Bismondo, A.: Hydrolysis of neptunium(V) at variable temperatures (10-85 °C). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 4821, (2004).
- [100] Zanonato, P. L., Di Bernardo, P., Bismondo, A., Liu, G., Chen, X., Rao, L.: Hydrolysis of Uranium(VI) at variable temperatures (10-85 °C). *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5515, (2004).
- [101] Xia, Y. X., Friese, J. I., Moore, D. A., Bachelor, P. P., Rao, L.: Complexation of plutonium(IV) with sulphate at variable temperature. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **274**, 79, (2007).

- [102] Xia, Y., Friese, J. I., Moore, D. A., Rao, L.: Stability constants of Np(V) complexes with fluoride and sulfate at variable temperatures. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **268**, 445, (2006).
- [103] Jiang, J., Rao, L., Di Bernardo, P., Zanonato, P. L., Bismondo, A.: Complexation of uranium(VI) with acetate at variable temperatures. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **8**, 1832, (2002).
- [104] Skerencak, A., Panak, P. J., Hauser, W., Neck, V., Klenze, R., Lindqvist-Reis, P., Fanghänel, T.: TRLFS study on the complexation of Cm(III) with nitrate in the temperature range from 5 to 200 °C. *Radiochim. Acta*, **97**, 385, (2009).
- [105] Skerencak, A., Panak, P. J., Neck, V., Trumm, M., Schimmelpfennig, B., Lindqvist-Reis, P., Klenze, R., Fanghänel, T.: Complexation of Cm(III) with fluoride in aqueous solution in the temperature range from 20 to 90 °C. A joint TRLFS and quantum chemical study. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 15626, (2010).
- [106] Rykov, A. G., Frolov, A. A.: Oxidation-reduction reactions of actinides. XXVIII. Effect of neutral salts on the rate of neptunium(IV)-iron(III) and neptunium(V)-iron(II) reactions. *Sov. Radiochemistry (Engl. Transl.)*, **16**, 561, (1974).
- [107] Van Loon, L. R., Soler, J., M.: Diffusion of HTO,  $^{36}\text{Cl}^-$ ,  $^{125}\text{I}^-$  and  $^{22}\text{Na}^+$  in Opalinus Clay: Effect of confining pressure, sample orientation, sample depth and temperature. PSI Bericht 04-03, PSI Paul Scherrer Institut, Villigen/Schweiz, (2004).
- [108] Marcus, M.: XY display with mask.exe. ALS Advanced Light Source, LBNL Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley/USA, <http://xraysweb.lbl.gov/uxas/Beamline/Software/Documentation/Documentation.htm>, (2007).
- [109] Wieland, E., Macé, N., Dähn, R., Kunz, D., Tits, J.: Macro- and micro-scale studies on U(VI) immobilization in hardened cement paste. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **286**, 793, (2010).
- [110] Duff, M. C., Newville, M., Hunter, D. B., Bertsch, P. M., Sutton, S. R., Triay, I. R., Vaniman, D. T., Eng, P., Rivers, M. L.: Micro-XAS studies with sorbed plutonium on tuff. *J. Synchrotron Rad.*, **6**, 350, (1999).
- [111] Duff, M. C., Hunter, D. B., Triay, I. R., Bertsch, P. M., Kitten, J., Vaniman, D. T.: Comparison of two micro-analytical methods for detecting the spatial distribution of sorbed Pu on geological materials. *J. Contam. Hydrol.*, **47**, 211, (2001).
- [112] Beall, G. W., O'Kelley, G. D., Allard, B.: An autoradiographic study of actinide sorption on climax stock granite. ORNL-5617, Oak Ridge National Lab, Oak Ridge/USA, (1980).
- [113] Demartin, F., Gramaccioli, C. M., Pilati, T.: The importance of accurate crystal structure determination of uranium minerals. II. Soddyite  $(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst.*, **C48**, 1, (1992).
- [114] Volkov, Y. F., Visyashcheva, G. I., Tomilin, S. V., Kapshukov, I. I., Rykov, A. G.: Study of the carbonate compounds of pentavalent actinides with alkali metal cations. *Radiokhim.*, **23**, 243, (1981).

- [115] Benedict, U., Dabos, S., Dufour, C., Spirlet, J. C., Pagès, M.: Neptunium compounds under high pressure. *J. Less-Common Met.*, **121**, 461, (1986).
- [116] Allen, P. G., Bucher, J. J., Schuh, D. K., Edelstein, N. M., Reich, T.: Investigation of aquo and chloro complexes of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{Np}^{4+}$ , and  $\text{Pu}^{3+}$  by X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Inorg. Chem.*, **36**, 4676, (1997).
- [117] Dähn, R., Scheidegger, A. M., Manceau, A., Curti, E., Baeyens, B., Bradbury, M. H., Chateigner, D.: Th uptake on montmorillonite: A powder and polarized extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study. *J. Colloid Interface Sci.*, **249**, 8, (2002).
- [118] Östhols, E., Manceau, A., Farges, F., Charlet, L.: Adsorption of thorium on amorphous silica: An EXAFS study. *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 10, (1997).

## 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zeitlicher Verlauf der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs eines Druckwasserreaktors (Anreicherung: 4% $^{235}\text{U}$ ; Abbrand: 40 GWd/t; Radiotoxizität bezogen auf Ingestion), adaptiert nach [2].....	2
Abbildung 2: Skizze eines verfüllten und verschlossenen Endlagerbergwerks [1] .....	4
Abbildung 3: Übersicht über die erkundungswürdigen Tonsteinformationen und Salzstöcke in Deutschland [3].....	5
Abbildung 4: Eh-pH Diagramm für die Speziation von Neptunium in wässriger Lösung, adaptiert nach [17] .....	8
Abbildung 5: Übersicht der verschiedenen Prozesse, welche die Wechelswirkung zwischen gelösten Kationen und einer Mineraloberfläche bestimmen, adaptiert nach [28].....	12
Abbildung 6: Links: Schematische Darstellung des photoelektrischen Effekts, mitte: Konstruktive und destruktive Interferenz der ausgehenden und rückgestreuten Photoelektronenwelle, rechts: Illustration der das Absorberatom umgebenden Nachbarschalen (adaptiert nach [76]).....	26
Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines EXAFS-Experimentes, adaptiert nach [75] .....	27
Abbildung 8: Experimenteller Aufbau für die Bestimmung der Np-Sorption bei erhöhter Temperatur.....	32
Abbildung 9: Schematischer (adaptiert nach [80]) und experimenteller Aufbau eines Diffusionsexperimentes .....	34
Abbildung 10: Links: Aufbau für das Abschleifen der Opalinuston-Bohrkerne, rechts: Probenhalter mit aufgeklebtem Bohrkern.....	35
Abbildung 11: Auswerteschritte bei der Verwendung von EXAFSPAK [85] am Beispiel von Probe 9-09 (Kapitel 4.3.2): a) Rohspektrum nach Energiekalibrierung und Mittelung, b) Spektrum nach Abzug der „Pre-Edge“, c) EXAFS nach Splineanpassung, d) Fourier-Transformation.....	37

- Abbildung 12: Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) an OPA in synth. Porenwasser (pH 7,6) an Luft in Abhängigkeit der Temperatur unter Variation des S/L-Verhältnisses .....41
- Abbildung 13: Arrhenius-Plot für die Sorption von 8  $\mu\text{M}$  Np(V) an Opalinuston in synth. Porenwasser (pH 7,6) in Abhängigkeit der Temperatur .....43
- Abbildung 14: Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) an OPA bei  $\text{pH} \approx 7,6$  an Luft in Abhängigkeit der Ionenstärke und des Hintergrundelektrolyten unter Variation des S/L-Verhältnisses (Fehler liegen typischerweise zwischen 0,1 und 0,4 log Einheiten und sind zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht gezeigt) .....45
- Abbildung 15: Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) bzw. U(VI) an OPA bei  $\text{pH} \approx 7,6$  an Luft in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung unter Variation des S/L-Verhältnisses .....49
- Abbildung 16: Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) bzw. U(VI) an OPA an Luft in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung unter Variation des pH-Wertes bei Raumtemperatur .....50
- Abbildung 17: Speziation von 8  $\mu\text{M}$  Np(V) in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung unter aeroben Bedingungen ( $\text{pCO}_2 = 10^{-3,5}$  atm) berechnet mit Visual MINTEQ 2.52 [96] .....51
- Abbildung 18: Speziation von 8  $\mu\text{M}$  U(VI) in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung unter aeroben Bedingungen ( $\text{pCO}_2 = 10^{-3,5}$  atm) berechnet mit Visual MINTEQ 2.52 [96] .....51
- Abbildung 19: Sorption von 8-10  $\mu\text{M}$  Np(V) bzw. U(VI) an OPA an Luft in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung unter Variation des pH-Wertes bei 60 °C .....52
- Abbildung 20: Prozentuale Sorption von 8  $\mu\text{M}$  Np(V) an OPA unter anaeroben Bedingungen in synth. Porenwasser (pH 7,6) in Abhängigkeit der Kontaktzeit verglichen mit einer Referenzprobe an Luft .....56
- Abbildung 21: Mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmte Anteile von Np(IV) und Np(V) nach der Sorption an OPA in Abhängigkeit der Kontaktzeit verglichen mit einer Referenzprobe an Luft .....56
- Abbildung 22: Fluss der HTO-Aktivität in Abhängigkeit der Zeit, dabei befanden sich die Zellen 1 und 2 bei Raumtemperatur; Zelle 3 wurde auf 60 °C temperiert .....58

- Abbildung 23: Akkumulierte Aktivität des diffundierten HTO in Abhängigkeit der Zeit.....58
- Abbildung 24: Mittels Kapillarversuch bestimmte Diffusionsprofile für Np(V) in Anwesenheit von Huminsäure und bei 40 °C in synth. Porenwasser.....60
- Abbildung 25: Diffusionsprofile für die Diffusion von 8 µM Np(V) und Na<sup>+</sup> in OPA in synthetischem Porenwasser (pH = 7,6, I = 0,4 M) an Luft bei Raumtemperatur .....61
- Abbildung 26: Diffusionsprofile für die Diffusion von 8 µM Np(V) und Na<sup>+</sup> in OPA in synth. Porenwasser (pH = 7,6, I = 0,4 M) an Luft in Anwesenheit von 10 mg/L Huminsäure bei Raumtemperatur.....61
- Abbildung 27: Diffusionsprofile für die Diffusion von 8 µM Np(V) und Na<sup>+</sup> in OPA in synth. Porenwasser (pH = 7,6, I = 0,4 M) an Luft bei 60 °C .....62
- Abbildung 28: Anpassung der in Abbildung 27 gezeigten Daten unter Vernachlässigung der stark streuenden Werte.....65
- Abbildung 29: Anpassung der in Abbildung 28 gezeigten Daten unter Berücksichtigung zweier getrennter Bereiche.....65
- Abbildung 30: Sorption von 8 µM Np(V) an OPA (BLT-14) an Luft in synth. Porenwasser (pH = 7,6, I = 0,4 M) unter Variation des S/L-Verhältnisses; schwarz: Np(V) bei Raumtemperatur, rot: Np(V) in Anwesenheit von 10 mg/L M42 Huminsäure bei Raumtemperatur, blau: Np(V) bei 60 °C.....67
- Abbildung 31: µ-XRF-Mapping der Elemente Ca, Fe und Np auf Probe SLS-Np-1; Links: Übersichtsmapping 2 × 2 mm (Auflösung: 20 µm); Rechts: 500 × 500 µm Ausschnitt aus Übersichtsmapping (Auflösung: 5 µm) .....72
- Abbildung 32: Unterer Ausschnitt des 500 × 500 µm Mappings in Abbildung 31 (40 × 40 µm, Auflösung: 1 µm) .....73
- Abbildung 33: Oberer Ausschnitt des 500 × 500 µm Mappings in Abbildung 31 (120 × 100 µm, Auflösung: 1 µm) .....73
- Abbildung 34: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Punkte 1-4 in Abbildung 32 und 33 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87]) .....75

- Abbildung 35: Absorptionsspektren von Punkt 3 in Abbildung 33 im Vergleich zu Referenzspektren für Np(IV) und Np(V).....75
- Abbildung 36:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Fe und Np (erste Zeile) aus Abbildung 31 im Vergleich zur Verteilung der mittels Elektronenmikrosonde gemessenen Elemente Al, Fe, Si, Ca, Na and Ti der gleichen Probe ( $500 \times 500 \mu\text{m}$ , Auflösung:  $\mu$ -XRF:  $5 \mu\text{m}$ , Elektronenmikrosonde:  $2,5 \mu\text{m}$ ).....77
- Abbildung 37: Scatter-Plots für die Eisen- und Neptunium-Intensitäten aus: a) Abbildung 31 (rechts), b) Abbildung 32 und c) Abbildung 33, erstellt unter Verwendung des Programmes XY display [108].....78
- Abbildung 38:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Fe und Np auf Probe SLS-Np-3 ( $2 \times 1 \text{ mm}$ , Auflösung:  $10 \mu\text{m}$ ) .....80
- Abbildung 39: Ausschnitt des  $2 \times 1 \text{ mm}$  Mappings in Abbildung 38 ( $80 \times 50 \mu\text{m}$ , Auflösung:  $1 \mu\text{m}$ ) .....81
- Abbildung 40: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Punkte 1-6 in Abbildung 39 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87]).....82
- Abbildung 41: Absorptionsspektren von Punkt 3 und 5 in Abbildung 39 im Vergleich zu Referenzspektren für Np(IV) und Np(V).....83
- Abbildung 42:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Fe und Np auf Probe SLS-Np-5 ( $2,5 \times 2 \text{ mm}$ , Auflösung:  $20 \mu\text{m}$ ).....85
- Abbildung 43:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Fe und Np auf Probe SLS-Np-5 ( $2,5 \times 1 \text{ mm}$ , Auflösung:  $20 \mu\text{m}$ ).....86
- Abbildung 44: Tricolor-Darstellung der  $\mu$ -XRF-Mappings aus Abbildung 42 und 43, erstellt unter Verwendung des Programmes XY display [108].....87
- Abbildung 45: Scatterplots für die Intensitäten von Np, Fe und Ca in den beiden Übersichtsmappings aus Abbildung 42 (oben) und 43 (unten), erstellt unter Verwendung des Programmes XY display [108].....88

- Abbildung 46:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Ca, Fe und Np auf Probe SLS-Np-5; Links:  $300 \times 300 \mu\text{m}$  Ausschnitt aus Abbildung 42 (Auflösung:  $5 \mu\text{m}$ ); Rechts:  $65 \times 50 \mu\text{m}$  Ausschnitt aus Abbildung 43 (Auflösung:  $1 \mu\text{m}$ ) .....89
- Abbildung 47: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Punkte 1-3 in Abbildung 44 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87]).....90
- Abbildung 48:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Fe und Np auf Probe SLS-Np-6 ( $2 \times 2 \text{ mm}$ , Auflösung:  $10 \mu\text{m}$ ).....92
- Abbildung 49:  $\mu$ -XRF-Mapping der Elemente Fe und Np auf Probe SLS-Np-6; Oben:  $500 \times 500 \mu\text{m}$ , oberer Ausschnitt aus Abbildung 48 (Auflösung:  $5 \mu\text{m}$ ); Unten:  $400 \times 400 \mu\text{m}$ , unterer Ausschnitt aus Abbildung 48 (Auflösung:  $5 \mu\text{m}$ ).....92
- Abbildung 50: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Punkte 1-4 in Abbildung 49 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87]).....93
- Abbildung 51: Röntgenbeugungsbild nach  $\mu$ -XRD-Mapping ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ , Auflösung:  $1 \mu\text{m}$ ) um Punkt 1 in Abbildung 49 verglichen mit dem zu erwartenden Beugungsbild für Pyrit ausgewertet mit dem Programm Area Diffraction Machine [89].....95
- Abbildung 52: Röntgenbeugungsbild nach  $\mu$ -XRD-Mapping ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ , Auflösung:  $1 \mu\text{m}$ ) um Punkt 3 in Abbildung 49 verglichen mit dem zu erwartenden Beugungsbild für Pyrit ausgewertet mit dem Programm Area Diffraction Machine [89].....95
- Abbildung 53:  $k^3$ -gewichtete Np  $L_{III}$ -Kanten EXAFS-Spektren der Proben 9-01 bis 9-06 mit den zugehörigen Fouriertransformierten und Anpassungen .....99
- Abbildung 54: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Proben 9-01 bis 9-06 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87]).....100
- Abbildung 55: „De-Glitching“ des Absorptionsspektrums in EXAFSPAK am Beispiel von Probe 9-07.....105
- Abbildung 56:  $k^3$  gewichtete Np  $L_{III}$ -Kanten EXAFS-Spektren der Proben 9-07 bis 9-10 mit den zugehörigen Fouriertransformierten und Anpassungen .....106



- Abbildung 57: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Proben 9-07 bis 9-10 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87])..... 107
- Abbildung 58: Absorptionsspektren von Probe 9-09 im Vergleich zu Referenzspektren für Np(IV) und Np(V)..... 107
- Abbildung 59:  $k^3$  gewichtete Np  $L_{III}$ -Kanten EXAFS-Spektren der Proben 10-01 bis 10-04 mit den zugehörigen Fouriertransformierten und Anpassungen ..... 112
- Abbildung 60: Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren der Proben 10-01 bis 10-04 anhand der Referenzspektren unter Verwendung des Programms ITFA (iterative transformation factor analysis [87])..... 113

## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auswahl langlebiger Actiniden und Spaltprodukte, adaptiert nach [2] .....	1
Tabelle 2: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete Opalinuston Chargen und deren Verwendungszweck.....	20
Tabelle 3: Ergebnisse der RFA Analysen an Opalinuston.....	21
Tabelle 4: Zusammensetzung von synthetischem Opalinuston-Porenwasser (pH 7,6, I $\approx$ 0,4 M) [11].....	23
Tabelle 5: Mittlere Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Np(V) an OPA in synth. Porenwasser an Luft in Abhängigkeit der Temperatur.....	42
Tabelle 6: Mittlere Verteilungskoeffizienten für die Sorption von Np(V) an Opalinuston an Luft in Abhängigkeit der Ionenstärke und des Hintergrundelektrolyten..	46
Tabelle 7: Speziation von Np(V) bei pH 7,6 an Luft in Abhängigkeit der Ionenstärke und des Hintergrundelektrolyten, berechnet mit Visual MINTEQ 2.52 [96] .....	46
Tabelle 8: $K_d$ -Werte für die Sorption von 8-10 $\mu$ M Np(V) und U(VI) in 0,1 M NaClO <sub>4</sub> an Luft in Abhängigkeit des pH-Wertes bei Raumtemperatur und 60 °C jeweils im Einzel- und Konkurrenzversuch.....	53
Tabelle 9: Dichte der Bohkerne in den Diffusionsexperimenten sowie Ergebnisse der Charakterisierung mit HTO.....	59
Tabelle 10: Aus den Fit-Kurven in Abbildung 25-27 resultierende Parameter für die Diffusion von Np(V) und Na <sup>+</sup> in OPA in synth. Porenwasser (pH = 7,6, I = 0,4 M) an Luft (Zelle 1: Raumtemperatur; Zelle 2: Raumtemperatur, 10 mg/L Huminsäure; Zelle 3: 60 °C).....	63
Tabelle 11: Übersicht der an der SLS gemessenen Proben .....	70
Tabelle 12: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Punkten 1-4 aus Abbildung 32 und 33.....	73

---

Tabelle 13: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Punkten 1-6 aus Abbildung 39 .....	83
Tabelle 14: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Punkten 1-3 aus Abbildung 46 .....	91
Tabelle 15: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Punkten 1-4 aus Abbildung 49 .....	94
Tabelle 16: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten EXAFS-Proben (in allen Fällen: $[\text{Np(V)}]_0 \approx 8 \mu\text{M}$ , $\text{S/L} = 15 \text{ g/L}$ ) .....	97
Tabelle 17: Auswahl von in der Literatur verfügbaren und mittels EXAFS-Spektroskopie bestimmten Strukturparametern zur Speziation von Np(IV) und Np(V) in Lösung bzw. an der Mineraloberfläche .....	98
Tabelle 18: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Proben 9-01 bis 9-06.....	100
Tabelle 19: Fit-Parameter der in Abbildung 53 gezeigten Anpassungen der EXAFS-Spektren der Proben 9-01 bis 9-06 (Fehler der letzten signifikanten Stelle jeweils in Klammern) .....	102
Tabelle 20: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Proben 9-07 bis 9-10.....	106
Tabelle 21: Fit-Parameter der in Abbildung 56 gezeigten Anpassungen der EXAFS-Spektren der Proben 9-07 bis 9-10 (Fehler der letzten signifikanten Stellen jeweils in Klammern) .....	108
Tabelle 22: Mittels Faktorenanalyse bestimmte Anteile an Np(IV) und Np(V) in den Proben 10-01 bis 10-04.....	112
Tabelle 23: Fit-Parameter der in Abbildung 59 gezeigten Anpassungen der EXAFS-Spektren der Proben 10-01 bis 10-04 .....	114