

EXAFS-Untersuchung der Sorption von Neptunium(V) an Mackinawit

M. Lübke, S. Amayri, J. Drebert, T. Reich

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany

Gesteinsformationen, wie sie für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle diskutiert werden, können größere Mengen eisen(II)haltiger Mineralien wie Magnetit, Siderit und Pyrit enthalten [1, 2]. Diese Minerale können die Oxidationsstufe und somit auch die Mobilität von redoxsensitiven Radioelementen wie Neptunium beeinflussen [3]. Das radioaktive Nuklid ^{237}Np leistet auf Grund seiner langen Halbwertszeit ($2,14 \cdot 10^6$ a) einen großen Beitrag zur Radiotoxizität abgebrannter Brennelemente. Unter aeroben Bedingungen dominiert das sehr mobile NpO_2^+ die Speziation in natürlichen Gewässern. Unter anaeroben Bedingungen hingegen liegt es als schwerlösliches Np(IV) vor [4]. Nanokristalliner Mackinawit (FeS) ist vor allem wegen seiner großen spezifischen Oberfläche und seiner hohen Reaktivität von großem Interesse. Weiterhin dient er als Vorläufer für die Bildung von Pyrit (FeS_2) [5].

Um die Speziation von Np nach dem Sorptionsprozess an der Mackinawitoberfläche zu bestimmen, wurden 4 Proben aus Batch-Experimenten für die Röntgenabsorptionsspektroskopie präpariert. Die Np-Konzentration betrug 0,5 mM bzw. 5 μM und der pH wurde auf 5, 6 und 8 eingestellt. Der für die Untersuchungen verwendete FeS wurde entsprechend einer modifizierten Vorschrift von Moyes et al. [6] hergestellt und mittels XRD, XPS- und TEM-Messungen charakterisiert. Letzteres ergab eine spezifische Oberfläche von ca. $230 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die XAS-Messungen wurden an der INE-Beamline an der ANKA Synchrotronquelle durchgeführt. Die Spektren an der Np L_{III} -Kante (17,6 keV) wurden bei 77 K im Fluoreszenzmodus unter Verwendung eines Multielement Ge-Detektors aufgenommen. Für die Auswertung der Spektren wurden die Programme Athena, FEFF 8.20 und EXAFSPAK verwendet. Die theoretischen Streuphasen und Streuamplituden wurden mit Hilfe des NpO_2 -Clusters berechnet.

XANES-Spektren (nicht angeführt) zeigen, dass Np(IV) die dominierende Spezies auf der Oberfläche ist. In Abbildung 1 sind die k^3 -gewichteten EXAFS-Spektren und die zugehörigen Fourier Transformaten von Np(V) an FeS in Abhängigkeit der Np-Konzentration und des pH-Wertes dargestellt.

Bei den Proben mit 0,5 mM wurde die beste Anpassung mit 8 O-Atomen bei $2,29 \text{ \AA}$, 4 Np-Atomen bei $3,78 \text{ \AA}$ und einer Np-O Mehrfachstreuung bei $3,73 \text{ \AA}$ mit 24 O-Atomen erhalten. Weiterhin tritt bei diese Spektren bei $k = 7,5 \text{ \AA}^{-1}$ eine charakteristische Schulter auf, die bei den Spektren geringerer Np-Konzentration (5 μM) nicht zu erkennen ist. Dies deutet darauf hin, dass sich das Np bei diesen Proben in einer anderen chemischen Umgebung befindet. Auf Grund der geringen Beladung war es nur möglich eine Schale mit 8 O-Atomen bei $2,32 \text{ \AA}$ anzupassen. Vergleicht

man die Proben geringerer Nuklidkonzentration, so lässt sich kein Einfluss des pH-Wertes erkennen.

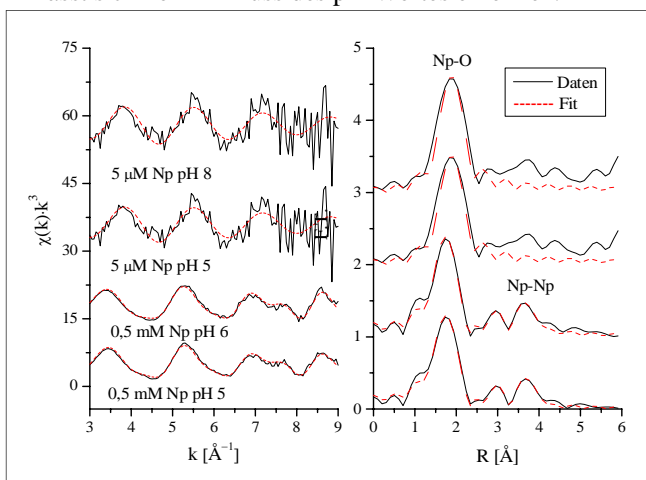


Abb. 1: k^3 -gewichtete Np L_{III} -Kanten EXAFS-Spektren (links) und die zugehörigen Fourier Transformaten (rechts) von Np(V) an FeS in Abhängigkeit der Np-Konzentration und des pH-Wertes

Anders als bei den Ergebnissen von Moyes et al. [6] wurden in unseren Spektren keine Np-S und Np-Fe Abstände bei $2,6 \text{ \AA}$ bzw. $3,95 \text{ \AA}$ und $4,15 \text{ \AA}$ gefunden. Diese Unterschiede können auf das unterschiedliche Sorptionsverhalten zurückgeführt werden. Bei Moyes et al. [6] wurde nur 10% des eingesetzten Neptuniums sorbiert, wohin gegen bei uns eine nahezu vollständige Sorption beobachtet wurde.

Die Ergebnisse unserer EXAFS-Messungen zeigen eine Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion von Np(V) mit FeS. Die Np-Np-Wechselwirkung deutet auf eine Ausfällung und die Bildung einer NpO_2 -artigen Struktur auf der Mineraloberfläche hin. Dies konnte in den Proben mit 5 μM nicht nachgewiesen werden. Auf Grund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses kann jedoch keine weitere Aussage zur strukturellen Umgebung des Neptuniums in diesen Proben gemacht werden.

Danksagung: Die Autoren danken ANKA für die Bereitstellung von Messzeit und besonders Dr. J. Rothe von der INE-Beamline für seine Unterstützung während der Messungen. Zusätzlich danken wir Dr. M. Panthöfer und R. Branscheid für die XRD und TEM-Messungen. Diese Arbeit wurde finanziert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (Förderkennzeichen: 02E10981).

Literatur

- [1] BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover/Berlin (2007)
- [2] NAGRA, NTB 02-03, Wettingen, Schweiz (2002)
- [3] Nakata K., et al., Radiochim. Acta, 88, 453 (2000)
- [4] Lieser K., et al., Radiochim. Acta, 43, 27 (1988)
- [5] Mullet M., et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 66, 829 (2002)
- [6] Moyes L., et al., Environ. Sci. Technol., 36, 179 (2002)