

Speziation von Neptunium(V) bei der Sorption an Opalinuston: Eine kombinierte μ -XRF/-XRD/-XANES Untersuchung

D. R. Fröhlich, S. Amayri, J. Drebert, U. Kaplan, T. Reich

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 55128 Mainz, Germany

Bei der Planung eines Endlagers für wärmeentwickelnden radioaktiven Abfall in einer tiefen geologischen Formation muss, mit Hinblick auf die Sicherheitsbewertung, die Wechselwirkung der enthaltenen Radionuklide mit der technischen und geologischen Barriere für den Fall eines Austritts detailliert untersucht werden. Neben anderen Transuranelementen muss Neptunium (Np) vor allem wegen seines langlebigen Nuklids Np-237 berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung zwischen Opalinuston (OPA, Mont Terri), einem natürlichen und heterogenen Tongestein das als potentiell Wirtsgestein in Deutschland und der Schweiz betrachtet wird, und Np(V), welches die mobilste unter umweltrelevanten Bedingungen zu erwartende Np-Spezies ist, untersucht.

Dazu wurde ein OPA Dünnschliff (Dicke: 20-30 μm) auf hochreinem Quarzglas (Heraeus Holding GmbH) unter anaeroben Bedingungen (Ar Atmosphäre) mit einer 8 μM Np(V) Lösung kontaktiert. Dabei wurde eine am Institut angefertigte Sorptionszelle aus PEEK verwendet, die Np-Lösung war für etwa 5 Tage mit der Tonoberfläche in Kontakt und wurde dann wieder aus der Zelle entfernt. Die Np-Beladung der kontaktierten Tonoberfläche wurde mittels γ -Spektrometrie bestimmt und betrug 22 ng/mm^2 . Nach Transport unter Inertgas in einem anaeroben Probengefäß (schuett-biotec GmbH) wurde diese Probe an der microXAS Beamline [1] der Swiss Light Source am Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz durch Kombination verschiedener orts aufgelöster, synchrotronbasierter Analysemethoden untersucht. Die lokalen Verteilungen von Np und Fe wurden mittels Röntgenfluoreszenz-Mapping (XRF) bei einer Anregungsenergie von 17,7 keV bestimmt. Abbildung 1 zeigt ein solches Mapping (500 \times 500 μm). Man erkennt deutlich, dass eine klare Korrelation zwischen Neptunium und Eisen in diesem Bereich auf der Probe vorliegt.

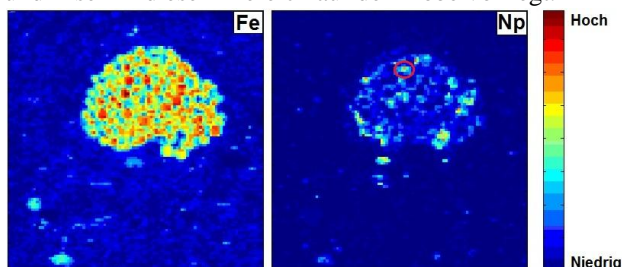


Abbildung 1: XRF-Mapping (500 \times 500 μm) des untersuchten Dünnschliffs für die Elemente Neptunium und Eisen. Der rot umkreiste Bereich wurde mittels μ -XANES und μ -XRD.

Der in Abbildung 1 markierte Bereich wurde mittels μ -XANES (X-ray absorption near edge structure) Spektroskopie und μ -XRD (X-ray diffraction) untersucht.

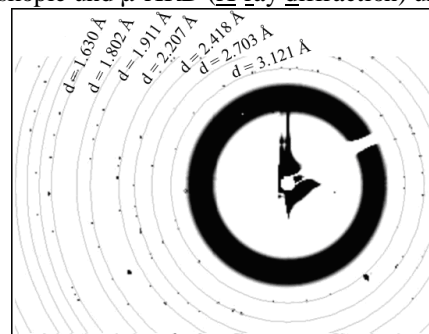


Abbildung 2: Röntgendiffraktogramm des in Abbildung 1 markierten Bereichs verglichen mit den zu erwartenden Debye Scherrer Ringen von Pyrit.

Das XANES Spektrum (nicht gezeigt) wurde in einer iterativen Faktorenanalyse [2] mit Referenzspektren von Np(IV) und Np(V) verglichen. Dabei ergab sich, dass in diesem Punkt zu über 90% Np(IV) vorliegt. Da im Sorptionsexperiment Np(V) eingesetzt wurde ist somit eine Reduktion eingetreten. Zur Identifikation der verantwortlichen Mineralphase wurden die aufgenommenen Röntgenbeugungsbilder mit den zu erwartenden Beugungsmustern in Frage kommender Minerale verglichen. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung mit dem Fe(II)-Mineral Pyrit (siehe Abbildung 2). Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass die Reduktion an der Mineraloberfläche erfolgt ist und Pyrit eine der redoxaktiven Mineralphasen ist, die die Speziation von Np an der Mineraloberfläche bestimmen. Dieses Ergebnis erklärt zudem die Beobachtungen früherer Diffusionsexperimente und Sorptionsuntersuchungen unter anaeroben Bedingungen [3,4]

Danksagung: Wir danken Daniel Grolimund und Camelia Borca von der microXAS Beamline (SLS, PSI) für ihre uneingeschränkte Unterstützung bei unseren Messungen sowie Maik Biegler vom MPI für Chemie in Mainz für die Präparation der Dünnschliffe.

Referenzen

- [1] C.N. Borca et al., J. Phys.: Conf. Ser., 186, 012003 (2009).
- [2] A. Roßberg et al., Anal. Bioanal. Chem., 376, 631 (2003)
- [3] T. Wu et al., Environ. Sci. Technol., 43, 6567 (2009).
- [4] D.R. Fröhlich et al., Radiochim. Acta, 99, 71 (2011).