

Speziation von Np(V) bei der Sorption an Opalinuston mittels Synchrotronmikrostrahltechniken*

S. Amayri¹, D.R. Fröhlich¹, J. Drebert¹, D. Grolimund², J. Huth³, U. Kaplan¹, J. Krause³, T. Reich¹

¹ Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55099 Mainz, Deutschland

² Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen, Schweiz²

³ Max-Planck-Institut für Chemie, 55020 Mainz, Deutschland

Zur Aufklärung von Sorptionsmechanismen der Actiniden an Tongestein, welches ein mögliches Wirtsgestein für Endlager hochradioaktiver Abfälle darstellt, sind detaillierte Informationen auf molekularer Ebene erforderlich. Diese sind für die Sicherheitsanalyse eines geologischen Endlagers von großer Bedeutung. Synchrotronmikrostrahltechniken wurden verwendet, um die chemische Speziation des sorbierten Neptuniums (Np) an Opalinuston (OPA, Mont Terri, Schweiz), einem natürlichen Tongestein, zu untersuchen. Dafür wurden mehrere Dünnschliffe und OPA-Bruchstücke aus Sorption- bzw. Diffusionsversuchen für ortsaufgelöste Untersuchungen vorbereitet. Die OPA-Dünnschliffe (20-30 μm , $<1\text{ cm}^2$, auf Suprasil Quarzglas) wurden mit Np(V)-Lösung bei pH 7,6 unter aeroben und anaeroben Bedingungen kontaktiert. Dabei lag die Np-Beladung zwischen 69 und 1340 ng/mm^2 . Darüber hinaus wurde aus einem intakten OPA-Bohrkern, in den über einen Zeitraum von einem Monat Np(V) unter aeroben Bedingungen eindiffundiert war, eine Diffusionsprobe präpariert. Als mobile Phase wurde hierbei synthetisches OPA-Porenwasser (pH 7,6) verwendet. Um die Rolle der verschiedenen Bestandteile des Tongesteins bei der Sorption von Np genauer zu untersuchen, wurden die Proben mit einem ca. $1,0 \times 2,5\ \mu\text{m}^2$ (HxB) feinen Synchrotronstrahl abgerastert. Die ortsabhängige Verteilung der Elemente Np, Fe, Ca, Sr in den OPA-Dünnschliffen und der Bohrkernprobe wurde mittels Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ($\mu\text{-XRF}$) bestimmt. Zur Feststellung des Oxidationszustandes von Np in den lokalisierten Np-Anreicherungen wurde anschließend die Mikroröntgenabsorptionsspektroskopie ($\mu\text{-XANES}$) angewendet. Weiterhin wurde die Mikroröntgenbeugungsanalyse ($\mu\text{-XRD}$) eingesetzt, um die kristallinen Mineralphasen in der Nähe der Np-Anreicherungen zu bestimmen. Alle $\mu\text{-XRF}$ -, $\mu\text{-XANES}$ - und $\mu\text{-XRD}$ -Messungen wurden an der MicroXAS-Beamline der Swiss Light Source (Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz) durchgeführt. Um die Verteilung leichterer Elemente wie Si und Al in OPA zu bestimmen, wurde ein Dünnschliff außerdem mittels Elektronenstrahlmikrosonde analysiert. Eine Untersuchung der chemischen Umgebung des sorbierten Np erfolgte an OPA-Pulverproben durch EXAFS-Spektroskopie. Abbildung 1 zeigt die lokale Verteilung von Fe und Np auf einem $500 \times 500\ \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitt einer Dünnschliffprobe. Dort wurden zwei Np-Anreicherungen mit unterschiedlich großem Abstand zu einer Fe-Anreicherung ausgewählt und mittels $\mu\text{-XANES}$ untersucht (Abb. 2).

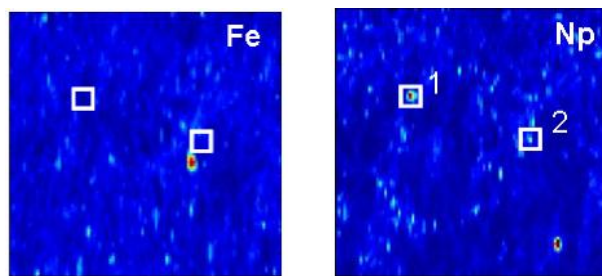


Abb. 1: $\mu\text{-XRF}$ -Mapping ($500 \times 500\ \mu\text{m}^2$, Auflösung $5\ \mu\text{m}$, $E = 17650\ \text{eV}$, $96\ \text{ng Np pro mm}^2$) einer Dünnschliffprobe präpariert unter aeroben Bedingungen.

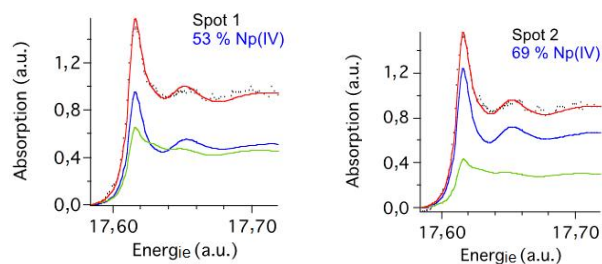


Abb. 2: Np-L_{III}-Kante $\mu\text{-XANES}$ -Spektren von Hotspot 1 und 2. Die Np(IV)- und Np(V)-Anteile wurden durch Linearkombinationsanalyse bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass in den meisten anaeroben Sorptions- und aeroben Diffusionsproben große Anteile von Np(IV) gefunden werden, diese aber unter aeroben Bedingungen kleiner ausfallen. Im Falle der anaeroben Probe zeigte das $\mu\text{-XRF}$ -Mapping eine klare Korrelation zwischen Np- und Fe-Anreicherungen, die durch $\mu\text{-XRD}$ als das Fe(II)-haltige Mineral Pyrit identifiziert werden konnte. Dies lässt vermuten, dass eine Reduktion von Np(V) zu Np(IV) an der Oberfläche bzw. im Umfeld des Pyrits stattfindet, weshalb das Np immobilisiert und somit seine Migration in OPA erschwert wird.

Danksagung: Diese Arbeit wurde finanziert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (Förderkennzeichen 02E10166) und das interdisziplinäre Graduiertenkolleg 826 der DFG (D.R. Fröhlich).

Publikation

* Fröhlich D.R., Amayri S., Drebert J., Grolimund D., Huth J., Kaplan U., Krause J., Reich T., Speziation of Np(V) uptake by Opalinus Clay using synchrotron microbeam techniques, *Anal. Bioanal. Chem.* 404, 2151-2162 (2012).