

Einfluss der Temperatur und des Hintergrundelektrolyts auf die Sorption von Neptunium(V) an Opalinuston*

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

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55099 Mainz, Germany

Im Hinblick auf die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in einer geologischen Formation wurde die Wechselwirkung zwischen langlebigem, radiotoxischem Neptunium (^{237}Np , $T_{1/2} = 2,144 \cdot 10^6$ Jahre) und dem natürlichen Tongestein Opalinuston (OPA) untersucht. Hierzu wurden Batchexperimente in Abhängigkeit verschiedener experimenteller Parameter (u.a. pH, Temperatur, Hintergrundelektrolyt, aerobe/anaerobe Bedingungen) durchgeführt. Da die Temperatur die Sorptionsprozess an Ton beeinflussen kann und die Temperatur in einem auf Tongestein basierenden Endlager für wärmeentwickelnde Abfälle nicht 100 °C überschreiten darf, wurde die Sorption von Np(V) an OPA (Mont Terri, Schweiz) in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von 20 °C bis 80 °C untersucht. Die Batchversuche wurden mit unterschiedlichen Tonmengen (2-20 g/L) und Np(V)-Konzentrationen (8-10 μM) in OPA-Porenwasser als Hintergrundelektrolyt (pH = 7,6) unter aerober Bedingungen durchgeführt. Die Versuche zeigten, dass die Sorption von Np(V) an OPA ein endothermer Prozess ist. Die Sorption von Np nahm mit steigender Temperatur ab 40°C deutlich zu. Der zugehörige Verteilungskoeffizient (K_d) erhöht sich um mehr als eine Größenordnung zwischen 40°C (23 ± 4 L/kg) und 80 °C (678 ± 254 L/kg) (siehe Abb. 1). In diesem Temperaturbereich (40-80 °C) wurden gemäß der Van't Hoff Gleichung, durch Auftragung des Logarithmus des K_d -Wertes gegen den Kehrwert der zugehörigen Temperatur die scheinbare Sorptionsenthalpie (18 ± 16 J/K·mol) und Sorptionsentropie (278 ± 48 J/K·mol) bestimmt.

Da OPA-Porenwasser aus mehreren Salzen (hauptsächlich NaCl, CaCl₂ und MgCl₂) besteht und um den Einfluss dieser Bestandteile auf die Sorption von Np an OPA zu untersuchen, wurden weitere Batchversuche (8-10 μM Np(V) an OPA (2-20 g/l)) mit diesen erwähnten Salzen als Hintergrundelektrolyt sowie mit NaClO₄ bei Ionenstärken von 0,1 M und 0,4 M bei pH 7,6 an Luft durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit der Sorption von 8 μM Np(V) an OPA in Porenwasser verglichen. Dabei zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen einwertigen (Na⁺) und zweiwertigen (Mg²⁺, Ca²⁺) Elektrolyten. Während die Sorptionsisothermen in Na⁺-Elektrolyten bei Ionenstärke I = 0,4 M K_d -Werte von 231 ± 13 l/kg (NaClO₄) und 224 ± 17 l/kg (NaCl) ergaben, wurden für Mg²⁺- und Ca²⁺-Elektrolyten niedrigere Verteilungskoeffizienten von 54 ± 6 l/kg (MgCl₂, I = 0,1 M) und 45 ± 8 l/kg (CaCl₂, I = 0,1 M) bestimmt. Zum Vergleich betrug der K_d -Wert in

synthetischem OPA-Porenwasser 25 ± 5 l/kg. In NaClO₄-Lösung wurde eine schwache Abhängigkeit der Np-Sorption von der Ionenstärke beobachtet. In allen anderen Elektrolyten war der Einfluss der Ionenstärke auf die Sorption von Np(V) zwischen I = 0,1 M und 0,4 M vernachlässigbar.

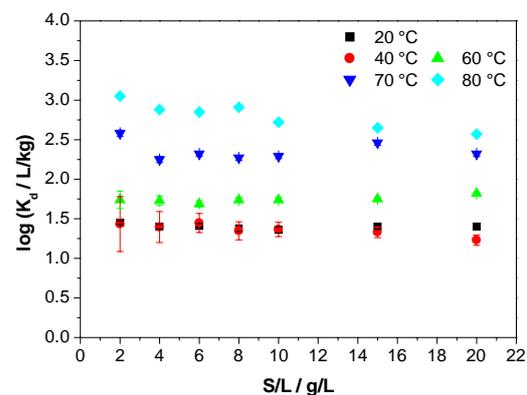


Abb. 1: Logarithmische Auftragung der K_d -Werte für die Sorption von 8-10 μM Np(V) an OPA in synthetischem Porenwasser (pH 7,6) an Luft in Abhängigkeit der Temperatur unter Variation des S/L-Verhältnisses.

Unsere Untersuchungen zeigten, dass die Temperatur und die Zusammensetzung der wässrigen Phase einen signifikanten Einfluss auf die Sorption von Np(V) auf OPA bei pH 7,6 unter aerober Bedingungen haben. Für die Bewertung der Sicherheit eines nuklearen Endlagers in Tongesteinen sind folgende Schlussfolgerungen wichtig: 1. Aufgrund des endothermen Charakters des Sorptionsprozesses geben die Sorptionsexperimente bei Raumtemperatur eine konservative Abschätzung (K_d -Werte) für die Sorption von Np(V) an Tongesteinen bei höheren Temperaturen (≤ 100 °C), 2. Die Verwendung von Verteilungskoeffizienten, die in NaClO₄- oder NaCl-Lösungen bestimmt wurden, führt zu einer Überschätzung der Rückhaltung von Np am Ton im natürlichen System.

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., Reich T., Influence of temperature and background electrolyte on the sorption of neptunium(V) on Opalinus Clay, Applied Clay Science 69, 43-49 (2012).