

# Sorption von Np(V) an Opalinuston in Abhängigkeit der Tonmenge, der Np-Konzentration und des pH-Wertes

D. Fröhlich, S. Amayri, T. Reich

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

Tongestein wird in verschiedenen Ländern, unter anderem auch in Deutschland und der Schweiz, als potentielles Wirtsgestein für die Endlagerung hoch radioaktiver Abfälle diskutiert. Opalinuston (OPA), der unter anderem im Zürcher Weinland in der Schweiz vorkommt, wurde dabei als Referenzton für die Untersuchung des Migrationsverhaltens von Radionukliden im Gestein und dem umgebenden Grundwasser mit Hinblick auf den Sicherheitsnachweis für ein nukleares Endlager ausgewählt.

Neptunium wird durch sein langlebiges Isotop Np-237 ( $t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^6$  a) einen wesentlichen Beitrag zur Radiotoxizität der abgebrannten Brennelemente liefern und muss daher in solchen Sicherheitsbetrachtungen Berücksichtigung finden.

Ziel dieser Studie war es, das Sorptionsverhalten von Np(V) an OPA (Mont Terri, Schweiz, BHE-241) in Abhängigkeit verschiedener Parameter zu untersuchen. Um eine Auflösung des im Opalinuston enthaltenen Calcits (etwa 15 %) zu vermeiden, wurden alle Experimente in Calcit-Lösung (gesättigt an Luft beim jeweiligen pH-Wert) durchgeführt. Verschiedene Np-Konzentrationen wurden durch Zugabe unterschiedlicher Mengen Np-237- und Np-239-Lösung eingestellt.

Durch Variation der Tonmenge zwischen 2 und 20 g/l ( $[Np] = 8 \cdot 10^{-6}$  mol/l) und der Np-Konzentration zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-12}$  mol/l ( $[OPA] = 15$  g/l), jeweils in an Luft gesättigter Calcit-Lösung (pH = 8,23), wurden Sorptionsisothermen (doppeltlogarithmische Auftragung der sorbierten Np-Menge  $\Gamma$  in mol/kg gegen die Np-Konzentration im Gleichgewicht  $[Np]_{eq}$  in mol/l) aufgestellt. Diese sind in Abb. 1 dargestellt.

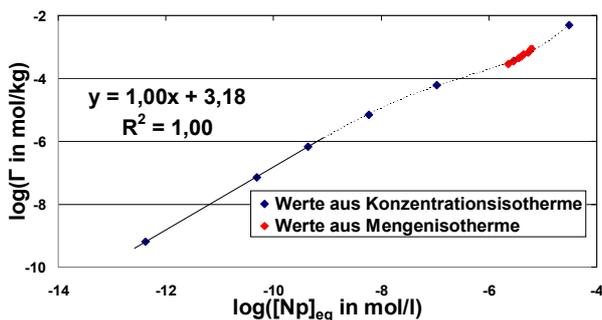


Abb. 1: Isotherme für die Sorption von Np(V) an OPA bei pH 8,2

Im Bereich niedriger Np-Konzentrationen zeigt die Kurve Freundlich-Verhalten mit einer Steigung von Eins. Der Verteilungskoeffizient ( $K_d = \Gamma/[Np]_{eq}$ ) in diesem Bereich ergibt sich demnach aus dem Achsenabschnitt der dargestellten Regressionsgeraden ( $K_d = 1524$  l/kg).<sup>[1]</sup> Bei höheren Np-Konzentrationen von ca.  $10^{-5}$  mol/l geht die Kurve in einen zweiten linearen Bereich. Dies ist wahrscheinlich auf Sorptionsstellen unterschiedlich hoher Affinität

bezüglich Np zurückzuführen,<sup>[2]</sup> wobei im Bereich hoher Np-Konzentrationen die Stellen mit hoher Affinität komplett belegt sind und die Besetzung der Sorptionsplätze geringerer Affinität zu einem kleineren  $K_d$ -Wert führt.

Der Einfluss des pH-Wertes wurde im Bereich zwischen pH = 6 und 10 für verschiedene Np-Konzentrationen zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-12}$  mol/l untersucht. Das Feststoff/Lösung-Verhältnis betrug dabei 15 g/l. In Abb. 2 ist die pH-Abhängigkeit des  $K_d$  graphisch dargestellt.

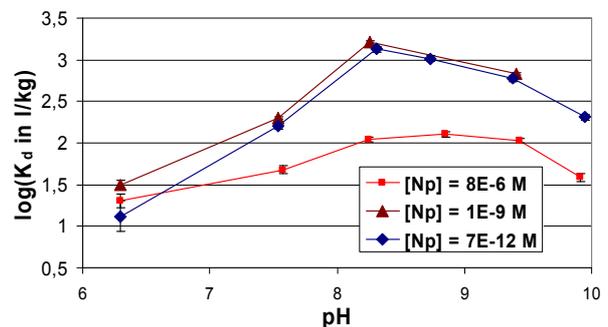


Abb. 2: pH-Abhängigkeit des  $K_d$  für die Sorption von Np(V) an OPA

Die Sorption wird zwischen pH = 8 und 9 maximal und sinkt zu höheren pH-Werten in Folge stärker ausgeprägter Carbonat-Komplexierung ab.<sup>[3]</sup> Mit sinkender Np-Konzentration steigen die prozentuale Sorption und damit der  $K_d$ -Wert aufgrund des größeren Angebots an Sorptionsplätzen mit hoher Affinität stark an. Im Sorptionsmaximum steigt der  $K_d$ -Wert um eine ganze Größenordnung. In Übereinstimmung mit der Sorptionsisotherme (Abb. 1) ändert sich im Konzentrationsbereich zw.  $10^{-9}$  und  $10^{-12}$  mol/l der  $K_d$  für die Sorption von Np(V) an OPA praktisch nicht.

Literatur:

- [1] D. Langmuir, *Aqueous Environmental Geochemistry*, Upper Saddle River: Prentice Hall, 1997, 355-361.
- [2] C. Poinssot et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63, 3217-3227.
- [3] V. Neck et al., *Radiochim. Acta.*, 1994, 65, 29-37.

Diese Arbeit wurde finanziert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (Förderkennzeichen 02E10166).