

Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Pu im System Pu/Porenwasser/Opalinuston unter anaeroben Bedingungen

T. Wunderlich¹, J.V. Kratz¹, N. Trautmann¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Es wurde die Sorption von Pu an Opalinuston in Porenwasser unter umweltnahen Bedingungen untersucht. Dabei wurden die K_d -Werte der anaeroben Sorption von Pu(III) und Pu(IV) an Opalinuston mittels Freundlich-Isotherme bzw. Berechnung des K_d -Wertes für jeden Datenpunkt bestimmt [1].

Die Experimente für die Spezies Pu(III) und Pu(IV), sowie alle nötigen Vorbereitungen, wurden unter Luftausschluss in Argonatmosphäre und einem Partialdruck von $p(\text{CO}_2) = 10^{-2,3}$ atm durchgeführt. Das Lösungsmittel war synthetisches Porenwasser, pH 7,6 [2].

Die Probengefäße wurden mit Milliporewasser gespült und an Luft bzw. unter Argonatmosphäre getrocknet. Dann erfolgte die Einwaage der entsprechenden Mengen Opalinuston. Danach wurde der Ton mit Porenwasser kontaktiert und konditioniert. Nach 72 h wurden die entsprechenden Plutoniumspezies zugegeben und der pH-Wert mit NaOH bzw. HCl auf 7,6 nachgestellt. Die Sorptionsstammlösungen des Plutoniums wurden direkt vor der Verwendung elektrolytisch hergestellt und mittels UV/VIS-Spektroskopie überprüft. Dann wurden wieder 72 Stunden bis zur Gleichgewichtseinstellung gewartet. Die Proben wurden dabei ständig geschüttelt. Die Phasentrennung erfolgte durch Zentrifugieren bei 81,769 g über 1 h. Die aus der flüssigen Phase entnommenen Aliquoten wurden mittels LSC auf den Plutoniumgehalt analysiert und daraus, wie vorher erwähnt, der Verteilungskoeffizient K_d berechnet.

Die Versuche wurden durch die Variation der Opalinustonmenge zwischen 0,17 - 10,0 g/L und bei konstanter Plutoniumkonzentration (Pu(III) $\approx 0,09 \mu\text{M}$, Pu(IV) $\approx 0,09 \mu\text{M}$) durchgeführt. Die Wandabsorption des Plutoniums an den Reaktionsgefäßen beträgt unter den Reaktionsbedingungen ohne Zugabe des Tonminerals über 90% für Pu(IV) und Pu(III). Schon bei geringen Mengen von Opalinuston werden jedoch 97% des Plutoniums an dem Tongestein sorbiert (0,166 g/l für Pu(IV) bzw. Pu(III)).

In den Abbildungen 1 und 2 ist der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten K_d in Abhängigkeit des Logarithmus der Plutoniumkonzentration im Gleichgewicht für Pu(III) und Pu(IV) dargestellt.

Die K_d -Werte sind wie folgt: $K_d = 114 \text{ m}^3/\text{kg}$ für Pu(III) und $K_d = 178 \text{ m}^3/\text{kg}$ für Pu(IV).

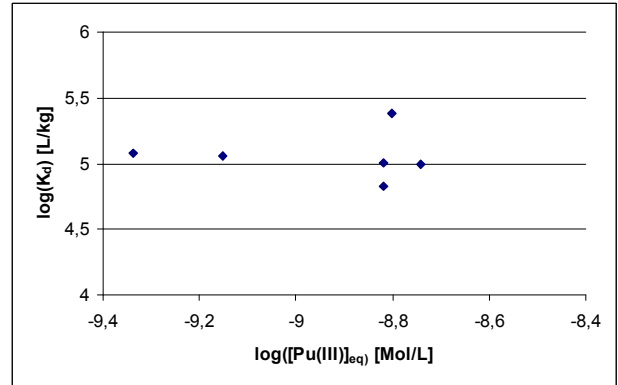


Abb. 1: Logarithmus K_d in Abhängigkeit des Logarithmus $[\text{Pu}]_{\text{eq}}$ im Gleichgewicht für Pu(III)

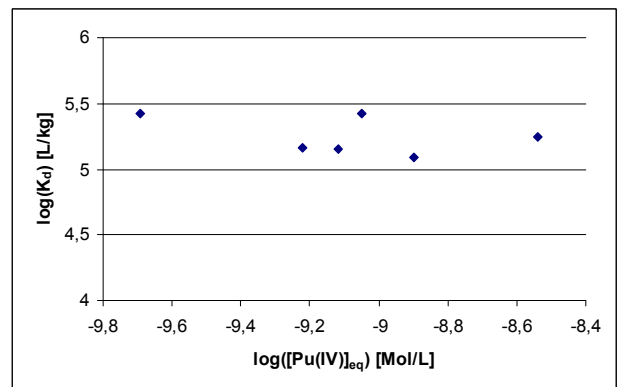


Abb. 2: Logarithmus K_d in Abhängigkeit des Logarithmus der $[\text{Pu}]_{\text{eq}}$ im Gleichgewicht für Pu(IV)

Diese Werte zeigen, dass Plutonium unter den gewählten umweltnahen Bedingungen sehr stark an Opalinuston sorbiert. Obwohl von der drei- bzw. vierwertigen Plutoniumspezies im Experiment ausgegangen wurde, gibt es Hinweise darauf, dass das Plutonium unter den gewählten Bedingungen als fünfwertige Spezies in der Lösung vorliegt. Weitere Details finden sich im Jahresbericht [3]. Zur Zeit werden mehrere Proben mit der CE-RIMS auf ihre Spezieszusammensetzung untersucht.

Literatur:

- [1] D. Langmuir, Aqueous Environmental Chemistry, ISBN 0-02-367412-1 (1997)
- [2] L.R. Van Loon et al., Diffusion of HTO, ^{36}Cl and ^{125}I in Opalinus Clay samples from Mont Terri: Effect of confining pressure, Journal of Contaminant Hydrology 61 (2003)
- [3] T. Wunderlich et al., Untersuchung von Plutonium unter anaeroben und aeroben Bedingungen, Institut für Kernchemie, Jahresbericht (2008)

Danksagung:

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt vom BMWi, Förderkennzeichen 02E10166