

Sorption von Np(V) an Opalinuston in Abhängigkeit des Hintergrundelektrolyten

D.R. Fröhlich, P.J.B. Rosemann, T. Reich

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

Natürliche Tongesteine werden in verschiedenen Ländern Europas als potentiell Wirtsgestein eines radioaktiven Endlagers diskutiert. Bei der Planung einer solchen Endlagerstätte müssen Pu und die minoren Actiniden Am, Cm und Np aufgrund ihrer hohen Radiotoxizität berücksichtigt werden. Im Falle des Neptuniums betrifft das das langlebige Nuklid Np-237 ($t_{1/2} = 2,1 \times 10^6$ a).

Als natürliches Referenztongestein wurde Opalinuston (OPA, aerob, BHE-241) aus Mont Terri (Schweiz) verwendet. Das Opalinuston-Porenwasser (pH = 7,6) enthält verschiedene Salze, wobei die Hauptbestandteile NaCl, CaCl₂ und MgCl₂ sind [1]. Während in den meisten Sorptionsstudien mit Neptunium vor allem NaClO₄ als Hintergrundelektrolyt verwendet wird ist wenig darüber bekannt, wie sich der Hintergrundelektrolyt selbst auf die Sorption auswirkt. Da Porenwasser von seiner Zusammensetzung vergleichsweise kompliziert ist, wurden Sorptionskurven von ~10 µM Np(V) zum einen mit den beiden Hauptbestandteilen des Porenwassers (NaCl, CaCl₂) als Hintergrundelektrolyt und zum anderen mit NaClO₄ bei verschiedenen Ionenstärken und pH ≈ 7,6 an Luft aufgenommen und die Ergebnisse mit der Sorption von 8 µM Np(V) an OPA in Porenwasser verglichen. Um einen möglichen Einfluß der unterschiedlichen Speziation von Np(V) in den verschiedenen Medien auf die Sorption zu berücksichtigen, wurde die Speziation mit Hilfe von Visual Minteq V. 2.52 [2] berechnet (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Speziation von 8 µM Np(V) in verschiedenen Medien an Luft bei pH = 7,6 (alle Angaben in %)

	NpO ₂ ⁺	NpO ₂ CO ₃ ⁻	NpO ₂ Cl
NaClO ₄ (I = 0,1)	97,3	2,7	-
NaClO ₄ (I = 0,4)	97,3	2,6	-
NaCl (I = 0,1)	94,5	2,7	2,8
NaCl (I = 0,4)	89,3	2,5	8,2
CaCl ₂ (I = 0,1)	95,4	2,7	1,9
CaCl ₂ (I = 0,4)	91,8	2,5	5,7
Porenwasser (I = 0,4)	91,1	2,5	6,4

Tabelle 1 zeigt, dass sich die Speziation von Np(V) in den verschiedenen Medien nicht stark unterscheidet. In den chloridhaltigen Lösungen tritt lediglich ein zusätzlicher Anteil von 2 - 8 % Monochloro-Spezies auf; die Hauptspezies bleibt jedoch in allen Fällen NpO₂⁺, so dass die Speziation des Np(V) in den Lösungen keinen großen Einfluß auf die Sorption haben sollte.

In Abbildung 1 kann man gut erkennen, dass die Wahl des Hintergrundelektrolyten jedoch einen deutlichen Einfluß auf die Neptuniumsorption hat. Die Verteilungskoeffizienten K_d in den Lösungen mit den 1:1 Elektrolyten NaCl und NaClO₄

übersteigen die entsprechenden K_d-Werte in CaCl₂ und Porenwasser um eine Größenordnung.

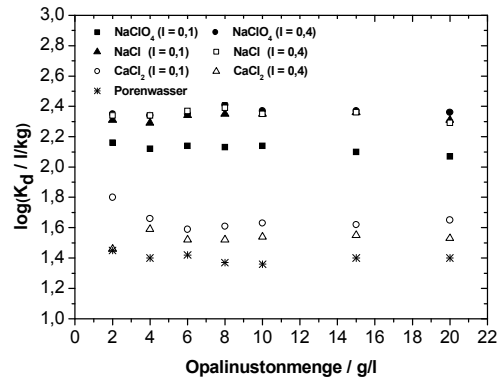


Abbildung 1: Logarithmische Auftragung der K_d-Werte für die Sorption von Np(V) an OPA in verschiedenen Hintergrundelektrolyten in Abhängigkeit der Tonmenge

Die aus den in Abbildung 1 gezeigten Sorptionsdaten berechneten mittleren K_d-Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Während bei NaClO₄ die Erhöhung der Ionenstärke zu einer Änderung des K_d-Wertes um einen Faktor von 2 führt, ist bei den chloridhaltigen Elektrolyten kein signifikanter Einfluss der Ionenstärke zu erkennen. Die Werte in CaCl₂-Lösung stimmen gut mit denen in Porenwasser überein.

Die Wahl des Hintergrundelektrolyten hat somit einen starken Effekt auf die Sorption von Np(V) an OPA. Des Weiteren erlauben die gemessenen K_d-Werte den Schluß, dass das Sorptionsverhalten von Np(V) an OPA wesentlich durch die im Porenwasser enthaltenen Ca²⁺- und Cl⁻-Ionen beeinflusst wird.

Tabelle 2: Mittlere Verteilungskoeffizienten für die Sorption von ~8 µM Np(V) an Opalinuston an Luft

	K _d / l/kg	pH	[Np] / mol/l
NaClO ₄ (I = 0,1)	133 ± 9*	7,8	1x10 ⁻³
NaClO ₄ (I = 0,4)	231 ± 13*	7,7	1x10 ⁻⁵
NaCl (I = 0,1)	214 ± 12*	7,8	9x10 ⁻⁶
NaCl (I = 0,4)	224 ± 17*	7,8	9x10 ⁻⁶
CaCl ₂ (I = 0,1)	45 ± 8*	7,4	8x10 ⁻⁶
CaCl ₂ (I = 0,4)	34 ± 3*	7,2	8x10 ⁻⁶
Porenwasser (I = 0,4)	25 ± 5 ^[3]	7,6	8x10 ⁻⁶

* Fehler entspricht Standardabweichung der Werte aus Abb. 1

Literatur:

- [1] L.R. Van Loon, et al., J. Contam. Hydrol. 61, 73-83 (2003).
- [2] J.P. Gustafsson, <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq> (2007).
- [3] T. Wu, et al., Environ. Sci. Technol., 43, 6567-6571 (2009).

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