

Sorption von Neptunium(V) an Mackinawit

M. B. Lübke, J. Drebert, T. Reich

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

Natürlich vorkommende Gesteinsformationen, wie sie für die Endlagerung^[1] hochaktiver Abfälle diskutiert werden, können zum Teil signifikante Mengen an eisen(II)haltigen Mineralien wie Magnetit, Siderit oder Pyrit enthalten^[2]. Man nimmt an, dass das Fe(II)/Fe(III)-System die Redoxbedingungen und die Redoxreaktionen in natürlichen Gewässern bestimmt und somit einen großen Einfluss auf die Mobilität der Radionuklide haben kann^[3]. Mackinawit^[4], tetragonales Eisen(II)sulfid der Zusammensetzung FeS_{1-x} ($0 < x < 0,07$), ist eine metastabile, oxidationsempfindliche Verbindung und ist in der Natur der Vorläufer von Pyrit.

Nach einer Lagerzeit von mehr als 1000 Jahren leistet das radioaktive Nuklid Np-237 auf Grund seiner langen Halbwertszeit ($2,14 \cdot 10^6$ a) einen großen Beitrag zur Gesamtaktivität radioaktiver Abfälle. Unter aeroben Bedingungen liegt es als sehr mobiles NpO_2^+ -Kation vor, während unter anaeroben Bedingungen das schwerlösliche Np(IV) dominiert^[5].

Der Einfluss von Fe(II)-haltigen Mineralien auf die Sorption von Np(V) wurde am Beispiel von FeS in Batch-Experimenten untersucht. Dazu wurde zunächst nanokristallines FeS nach einer modifizierten Vorschrift von Livens et al.^[6] mit einer spezifischen Oberfläche von $230 \text{ m}^2/\text{g}$ synthetisiert und mittels verschiedener analytischer Methoden (XRD, XPS, TEM) charakterisiert.

Die Untersuchung der Zeitabhängigkeit ergab, dass bereits nach 60 min 92% des Np sorbiert sind und ein Gleichgewichtszustand erreicht ist (Abb. 1)

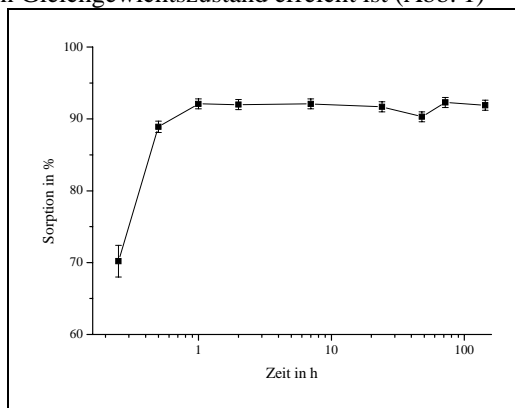


Abb. 1: Kinetik der Sorption von $8 \mu\text{M}$ Np(V) an FeS (3 g/l) bei pH 7

Weiterhin wurde eine Sorptionsisotherme über einen Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-12}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ M Np(V) gemessen (Abb. 2). Die Sorptionsisotherme zeigt ein lineares Sorptionsverhalten mit einem Anstieg von eins über den gesamten Konzentrationsbereich. Selbst bei $0,5 \text{ mM}$ Np(V) tritt weder eine Sättigung der Sorptionsplätze noch eine Ausfällung von Np auf. Der aus dem Fit bestimmte K_d -Wert liegt bei $4216 \pm 218 \text{ l/kg}$. Zur Untersuchung der Mackinawitoberfläche und zur Bestimmung der Oxidationsstufe des sorbierten Np wurde die Probe mit der höchsten

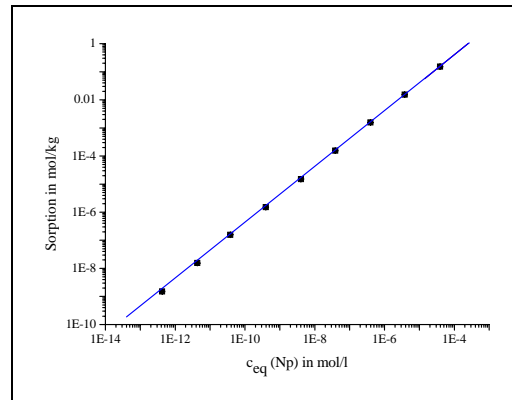


Abb. 2: Sorptionsisotherme für die Sorption von Np(V) an FeS (3 g/l) bei pH 6

Np-Konzentration mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Abbildung 3 zeigt das Np 4f Spektrum.

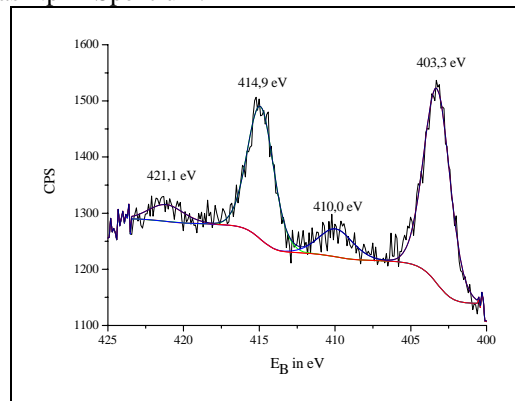


Abb. 3: Np 4f Spektrum von FeS, $[\text{Np}] = 0,5 \text{ mM}$, $E_p = 13 \text{ eV}$, 50 Scans

Aus den Abständen der Satelliten zu den zugehörigen 4f Linien ($6,2 \text{ eV}$ und $6,7 \text{ eV}$) kann man schließen, dass es sich um Np(IV) handelt^[7].

Die Batch-Experimente und XPS-Messungen zeigen, dass FeS in der Lage ist, Np(V) zu Np(IV) zu reduzieren. Dadurch kommt es, verbunden mit der großen Oberfläche, zu einer nahezu vollständigen Sorption ($>90\%$) von Np über einen großen Konzentrations- und pH-Bereich. Somit besitzt FeS einen immobilisierenden Einfluss auf Np(V).

Literatur

- [1] BGR, Hannover/Berlin, **2007**
- [2] NAGRA, NTB 02-03, Wettingen, Schweiz **2002**
- [3] Nakata K., Nagasaki S., Tanaka S., et al., Radiochim. Acta, **2000**, 88, 453-457
- [4] Mullet M., Boursiquot S., Abdelmoula M., et al., Geochim. Cosmochim. Acta, **2002**, 66, 829-836
- [5] Lieser K. H., Mühlenweg U., Radiochim. Acta, **1988**, 43, 27-35
- [6] Livens F. R., Jones M. J., Hynes A. J., et al., J. Environ. Radioac., **2004**, 74, 211-219
- [7] Teterin Yu. A., Teterin A. Yu., Russian Chemical Reviews, **2004**, 73, 541-580