

μ -XAFS-Untersuchungen zur Sorption von Np(V) an Opalinuston

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

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

Tongesteine zeichnen sich unter anderem auf Grund ihrer guten Sorptionseigenschaften als Wirtsgesteine für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle aus und werden daher in den Endlagerkonzepten verschiedener europäischer Länder berücksichtigt. Bei der Planung eines solchen Endlagers müssen die Wechselwirkungen zwischen dem Ton und den zu berücksichtigenden Radionukliden, u. a. die langlebigen Transurane Pu, Np, Am und Cm, genauestens untersucht werden. Die verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Np und natürlichem Tongestein, wie Sorption oder Diffusion, wurden bereits auf makroskopischer Ebene untersucht [1,2]. Um die Rückhalteprozesse auf einer mikroskopischen Ebene verstehen zu können, stellt die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) eine besonders geeignete Analyse­methode dar.

In dieser Arbeit wurde die Sorption von Np(V) an Opalinuston, einem natürlichen Ton aus der Schweiz (Mont Terri), untersucht. Zum einen wurden Ton­dünn­schliffe (20-30 μm) auf Glasobjektträgern mit $^{237}\text{Np(V)}$ -Lösung beladen (2-36 Bq/cm²), zum anderen wurde ein Bohrkern in einem Diffusionsexperiment [1] über einen Zeitraum von etwa einem Monat mit Np(V) Lösung kontaktiert.

Diese Proben wurden an der MicroXAS Beamline der Swiss Light Source (Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz) mittels XAFS untersucht. Zunächst wurden die lokalen Verteilungen von Neptunium, Eisen und Calcium mittels Röntgenfluoreszenz-Mapping bei einer Anregungsenergie von 17,65 keV aufgenommen. In Abbildung 1 ist exemplarisch ein Mapping (120 x 100 μm) der lokalen Verteilungen von Eisen (links) und Neptunium (rechts) auf einer der Dünn­schliff­proben dargestellt.

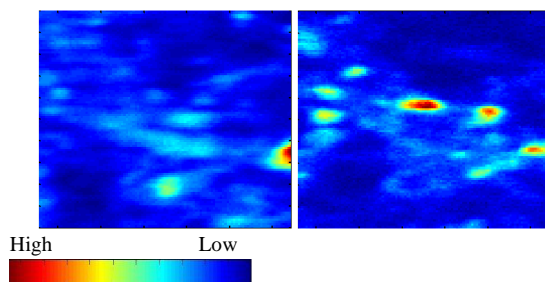


Abbildung 1: Röntgenfluoreszenz-Mapping (120 x 100 μm) einer mit Np(V) beladenen Dünn­schliff­probe (links: Verteilung von Eisen; rechts: Verteilung von Np).

Die Elementverteilungen zeigten keine eindeutigen Korrelationen zwischen Neptunium und Eisen oder Calcium. Auf Grund der ähnlichen Röntgenfluoreszenzenergien von Np (L_{α} : 13,95 keV) und Sr (K_{α} : 14,16 keV), welches in Konzentrationen von etwa 200 ppm in Opalinuston vorkommt, wurden die Bereiche hoher Np-Konzentration nochmals verifiziert, indem die gleichen Bereiche bei einer Anregungsenergie von 17,55 keV (unterhalb der Np- L_{III} -

Kante) vermessen wurden. Ein Verschwinden der Signale impliziert, dass es sich wirklich um Np handelt. Die auf diese Weise verifizierten Np Hot-Spots wurden mittels μ -XANES (X-ray absorption near edge structure) Spektroskopie untersucht. Anhand der XANES-Spektren lässt sich erkennen, in welcher Oxidationsstufe Np auf der Oberfläche sorbiert ist [3]. Die aufgenommenen Spektren wurden mit Hilfe von Vergleichsspektren für Np(IV) und Np(V) und des Programmes ITFA [4] einer iterativen Faktoranalyse unterzogen. Diese Untersuchung ergab, dass sowohl im Falle der Dünn­schliff­proben als auch bei der Bohrkernprobe Np-Anreicherungen mit Anteilen von Np(IV) gefunden werden konnten. Im Falle der Bohrkernprobe hatten alle gemessenen Hot-Spots einen Anteil von mehr als 70% Np(IV). In Abbildung 2 sind drei Absorptionsspektren dargestellt, wobei das Spektrum mit dem höchsten Np(IV) Anteil von der Diffusionsprobe stammt.

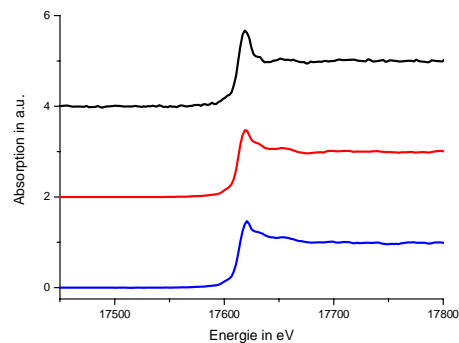


Abbildung 2: μ -XANES Spektren (Schwarz: Bohrkernprobe mit überwiegendem Anteil Np(IV); Blau: Dünn­schliff­probe mit überwiegendem Anteil Np(V); Rot: Dünn­schliff­probe mit etwa gleichen Anteilen Np(IV) und Np(V)).

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass Np(V) während des Sorptions- bzw. Diffusionsprozesses teilweise zu Np(IV) reduziert wird und dieses vor allem an den Stellen hoher Anreicherung lokalisiert ist. Dieses Ergebnis bestätigt Beobachtungen aus früheren Untersuchungen, in denen ebenfalls Np(IV) mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion nachgewiesen wurde [2].

Diese Arbeit wurde finanziell gefördert durch das BMWi (Förderkennzeichen 02E10166) und das DFG-Graduiertenkolleg 826. Wir danken D. Grolimund und C. Borca (PSI, Villigen) für ihre Unterstützung bei den Messungen an der SLS sowie M. Biegler (MPI für Chemie, Mainz) für die Präparation der Dünn­schliffe.

Literatur:

- [1] T. Wu, et al., Environ. Sci. Technol., 43, 6567-6571 (2009).
- [2] D.R. Fröhlich, et al., Radiochim. Acta, 99, in press (2011).
- [3] T. Reich, et al., AIP Conf. Proc. (XAFS13), 882, 179-183 (2007).
- [4] A. Rossberg, et al., Anal. Bioanal. Chem., 376, 631-638, (2003).