

Kansallinen ydinjätehuollon tutkimusohjelma (KYT2014)
Tutkimusyhteenvedo 2012

Tutkimushankkeen nimi Kolmenarvoisten aktinidien kiinnittyminen savi- ja (hydr)oksidimineraalien pinnoille		
Tutkimushankkeen nimi englanniksi Sorption of trivalent actinides onto clay and (hydr)oxide minerals		
Tutkimuslaitos Helsingin yliopisto, Kemian laitos, Radiokemian laboratorio (HYRL)	Vastuhenkilö Nina Huittinen	
Mihin KYT-painopistealueeseen hanke kuuluu? (ks. puiteohjelma, Kuva 2) Ydinjätehuollon turvallisuuden tutkimus: Turvallisuusperustelu, puskuri- ja täyteaineiden toimintakyky, sekä muut turvallisuustutkimukset		
Tutkimusjatkumo (onko hanke jatkoa aiemmalle tutkimukselle, suunnitellaanko jatkoa?) Hanke on jatkoa vuonna 2008 alkaneelle tutkimukselle. Hanketta jatketaan vuoteen 2012 asti.		
Yhteistyökumppanit		
Kotimaiset organisaatiot •ASM	Ulkomaiset organisaatiot •Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, Saksa •Université de Poitiers, Ranska •National Institute of Chemical Physics and Biophysics, Viro	Muut tutkimusohjelmat, tms.
Miten tuloksien soveltaminen konkreettisesti liittyy Suomen ydinjätehuollon toteuttamiseen? Hankkeessa saatuja tuloksia voidaan käyttää käytetyn polttoaineen ja korkea-aktiivisen jälleenkäsittelyjätteen loppusijoituksen turvallisuusanalyysin tarkentamisessa. Hydroksidi ja oksidimineraaleja sekä savimineraaleja löytyy joko primäärimineraalifaaseina tai muuntumistuotteina kallioperässä. Savimineraaleja käytetään myös puskureina ja täyteaineina loppusijoitustilassa. Aktinidien ja mineraalipintojen vuorovaikutusten tunteminen atomi- ja molekyyllitasolla vähentää suuresti turvallisuusanalyysin lähtötietojen epävarmuutta.		
Tuloskategoria (esim. kokeellinen menetelmä, tietokoneohjelma) Kokeellinen työ	Julkaisujen lukumäärä 3	Opinnäytetöiden lukumäärä 1 kandidaatintutkielma 1 pro gradututkielma
Tutkimuksen tavoite Projektissa pyritään saamaan yksityiskohtaista tietoa kolmenarvoisten aktinidien adsorptiomekanismeista eri savi- ja (hydr)oksidimineraalien pinnoille, sekä tutkia adsorptioon osallistuvien pintaryhmien luonnetta, määrää, sekä affiniteettia An(III) ja Ln(III) ioneja kohtaan.		
Sisällölliset tavoitteet ja tulokset osaprojekteittain TRLFS-tutkimusten loppuunsaattaminen: Tämän hankkeen aikana curiumin spesiaatiota on tutkittu alumiinihydroksidi-, kaoliniitti- ja illiittisuspensioissa aika-erotteisella laserindusoidulla fluoresenssispektroskopiolla. Työ on suoritettu yhteistyössä Karlsruhen teknillisen instituutin (KIT) ydinjätetutkimusinstituutin (INE) kanssa. Kokeellisessa työssä curiumin adsorptiosta gibbsiitin pinnalle (α -Al(OH) ₃) mineraalin liukeneminen ja jälleensaostuminen todettiin määräävän kolmenarvoisen metallikationin kiinnittymismekanismien alumiinihydroksidin pinnalla. Kokeellista työtä alumiinihydroksidien parissa jatkettiin osana saksalaisen Tomas Kupcikin väitöskirjaa. Näistä alumiinihydroksidituloksista on tarkoitus kirjoittaa yhteisjulkaisu vuoden 2012 alussa. Kokeellisessa työssä curiumin adsorptiosta kaoliniitin pinnalle (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄) kaoliniitin liukeneminen emäksisissä olosuhteissa todettiin vaikuttavan kolmenarvoisen metallin spesiaatioon. Näissä emäksisissä olosuhteissa kaoliniitin pinnalle muodostuu curium-silikaattikompleksi. Vertailun vuoksi samankaltaisia tutkimuksia suoritettiin illiitille pH-alueella 3-13. Illiitille kerätyt curium-emissiospektrit ja fluoresenssin elinajat on tarkoitus analysoida vuoden 2012 alussa, jonka jälkeen		

tuloksia tullaan vertaamaan kaoliniitille saatuihin tuloksiin curiumin spesiaation selvittämiseksi, etenkin emäksisissä olosuhteissa. Tuloksista on tarkoitus kirjoittaa yksi tieteellinen julkaisu vuoden 2012 aikana.

NMR-tutkimusten loppuunsaattaminen: NMR-tutkimukset yttriumin ja europiumin spesifisestä adsorptiosta kaoliniitin pinnalle saatetaan loppuun. Diamagneettista yttriumia käytetään kolmenarvoisten aktinidien analogina koska aktinidien lantanidianalogit kuten Eu^{3+} ovat paramagneettisia. NMR analyysit on suoritettu Tallinnassa kemiallisen fysiikan ja biofysiikan instituutissa fyysikko Priit Sarvin opastuksessa. Kokeissa pyritään karakterisoimaan kaoliniitin pinnalla olevat Si-OH ja Al-OH ryhmät, sekä identifioimaan ne ryhmät, joihin kolmenarvoinen metalli-ioni kiinnittyy. Lisäksi pH:n ja suolapitoisuuden vaikutusta kaoliniitin pinta-ominaisuuksiin kuten Si-OH/Si-O⁻ ja Al-OH₂⁺/Al-OH/Al-O⁻ suhteisiin pyritään selvittämään. Näytteitä eri Y³⁺ ja Eu³⁺ pitoisuuksilla on valmistettu kahdessa eri pH:ssa, 3 ja 8. Happamissa olosuhteissa metalli on kiinnittynyt pintaan elektrostaattisesti kun puolestaan pH:ssa 8 suurin osa kiinnittymisestä tapahtuu pintakompleksin muodostumisena kemiallisen sidoksen avulla. Näytteet on tarkoitus saada mitattua vuoden 2012 aikana, minkä jälkeen tulokset voidaan analysoida. NMR-tuloksista on tarkoitus kirjoittaa yksi tieteellinen julkaisu vuonna 2012.

Yhteenvedon kirjoittaminen: Koska hanke päättyy vuonna 2012, viisivuotisen hankkeen keskeisistä tuloksista tullaan kirjoittamaan yhteenvedo joka on FM Nina Huittisen väitöskirja. Yhteenvedossa evaluoidaan viiden vuoden aikana kerättyjä tuloksia ja näiden sovellettavuutta esimerkiksi loppusijoitustilan turvallisuusanalyseissä käytettäviin kulkeutumismalleihin. Lisäksi tullaan pohtimaan tulevaisuudennäkymiä radionuklidien molekyylliskaalan vuorovaikutusten tutkimisessa hankkeessa käytetyillä menetelmillä.

Julkaisut ja opinnäytetyöt

Julkaisut

N. Huittinen, Th. Rabung, J. Lützenkirchen, S.C. Mitchell, B.R. Bickmore, J. Lehto, H. Geckeis: Sorption of Cm(III) and Gd(III) onto gibbsite, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$: A batch and TRLFS study, *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 158-164

N. Huittinen, Th. Rabung P. Andrieux, J. Lehto, H. Geckeis: A comparative batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy study on the sorption of Eu(III) and Cm(III) on synthetic and natural kaolinite, *Radiochimica Acta* 98 (2010) 613-620

N. Huittinen, P. Sarv, J. Lehto: A proton NMR study on the specific sorption of yttrium(III) and europium(III) on gamma-alumina [$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$], *Journal of Colloid and Interface Science* 361 (2011) 252-258

Opinnäytetyöt

Atte Saunamäki: Europiumin sorptio silikaan, Kandidaatintutkielma, 10/2010

Hannu Teittinen: Europiumin sorptio silikaan, gibbsiittiin ja kaoliniittiin, pro gradututkielma 08/2011

Muu tutkimuksista tiedottaminen (esim. seminaari, tiedote, tms.)

Suulliset esitelmät

N. Huittinen, Th. Rabung, J. Lehto, H. Geckeis: A TRLFS study on curium sorption onto gibbsite and kaolinite, VIII Finnish-Russian Symposium on Radiochemistry, Turku, 3-5.9.2009

N. Huittinen, Th. Rabung, P. Andrieux, J. Lehto, H. Geckeis: A comparative batch and TRLFS study on the sorption of Eu(III) and Cm(III) on synthetic and natural kaolinite, Migration 2009, Kennewick, WA, USA, 20-25.9.2009

T. Kupcik, N. Huittinen, Th. Rabung, J. Lützenkirchen, H. Geckeis, Th. Fanghänel: Interaction of trivalent metal ions with aluminum (hydr)oxides, Migration 2011, Peking, Kiina, 18-23.9.2011

Poster esitykset

Th. Rabung, T. Kupcik, N. Huittinen, H. Geckeis, J. Lehto: Gd(III)/Cm(III) sorption onto aluminum oxides/hydroxides, 7th international conference on nuclear and radiochemistry, Budapest, Unkari, 24-29.08.2008

N. Huittinen, Th. Rabung, J. Lützenkirchen, S. Mitchell, B. Bickmore, J. Lehto, H. Geckeis: Sorption of Cm(III) and Gd(III) onto gibbsite, α -Al(OH)₃, 4th. Annual Workshop, FUNMIG, Karlsruhe, Saksa 24–27.11.2008

T. Kupcik, N. Huittinen, T. Rabung, J. Lützenkirchen, H. Geckeis, Th. Fanghänel: Trivalent metal ion interaction with aluminium oxides/hydroxides, Migration 2009, Kennewick, WA, USA 20-25.9.2009

N. Huittinen, Th. Rabung, J. Lehto, H. Geckeis: The role of dissolved silicon on curium speciation in alkaline kaolinite suspensions, Migration 2011, Peking, Kiina, 18-23.9.2011