

Spektroskopische Speziation von Actiniden

M. A. Denecke, P. J. Panak, M. Flörsheimer, INE

Einleitung

Für die Beurteilung der Langzeitsicherheit eines Endlagers mit radioaktiven Abfällen ist von entscheidender Bedeutung, inwieweit aus den Abfällen (z. B. durch Wasser-Zutritt und -Einwirkung) freigesetzte Radionuklide aus dem Endlagerbereich bis in die Biosphäre wandern (migrieren) können und zu unzulässigen Belastungen führen. Im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe werden hochsensitive und selektive spektroskopische Methoden zur Quantifizierung der Radionuklidmigration und zur Aufklärung der dabei ablaufenden Reaktionen und Mechanismen eingesetzt. Der Schwerpunkt liegt auf dem Migrationsverhalten der Actiniden, weil diese Radionuklidgruppe über sehr lange Zeiträume den größten Beitrag zur Radiotoxizität der Abfälle liefert. Die spektroskopischen Methoden im INE stellen modernste Techniken dar, die für die komplexen Problemstellungen der Actinidenspeziation kontinuierlich weiterentwickelt und angepasst werden.

In den folgenden Abschnitten werden ausgewählte spektroskopische Methoden vorgestellt und ihre Anwendung auf Fragestellungen der Actinidenspeziation anhand von aktuellen Beispielen erläutert. Hierbei soll verdeutlicht werden, wie ein besseres Verständnis der Reaktionsmechanismen durch die Kombination verschiedener Methoden zu erzielen ist.

Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (Time resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS)

Grundlagen: Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie stellt eine Speziationsmethode dar, die ohne Störung des chemischen Gleichgewichts eine Charakterisierung und Quantifizierung von Actiniden ermöglicht. Als Vertreter für dreiwertige Actinidionen kann trivalentes Curium (Cm(III)), das sich durch sehr gute fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften auszeichnet, für Speziationsuntersuchungen bis in den Nanomol-Bereich eingesetzt werden. Die Methode kann sowohl zur Charakterisierung von Lösungsspezies als auch zur Speziation in Suspensionen und Festkörpern eingesetzt werden.

Durch die TRLFS werden neben einer reinen Quantifizierung auch Informationen über die Struktur der vorliegenden Actinidkomplexe erhalten. Anhand der Fluoreszenzemissionsspektren lassen sich Informationen über die Anzahl und Koordination der Actinidenspezies ermitteln, während

Fluoreszenzlebensdauermessungen die Bestimmung der in der inneren Koordinationssphäre am Actinid gebundenen Wassermoleküle ermöglicht. Im Falle von Cm(III) führt der Austausch von gebundenen Wassermolekülen gegen komplexierende Liganden zu einer Rotverschiebung der Emissionsbande, und die Fluoreszenzlebensdauer erhöht sich. Dabei besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Fluoreszenzlebensdauer und der Anzahl der Wassermoleküle in der Koordinationssphäre des Cm(III).

TRLFS Anwendungsbeispiel: Die Bildung von Hydroxyalumosilikat-(HAS)-Kolloiden aus gelösten Mono- bzw. Polykieselsäuren und Aluminiumionen und der Einbau von dreiwertigen Actiniden, wie Cm(III) und Americium (Am(III)), in die Struktur der Kolloide können zu einer erhöhten Mobilität von Radionukliden in natürlichen Grundwässern führen. Die In-situ-Charakterisierung der Cm-Spezies während des Cm-Einbaus in HAS-Kolloide erfolgte mit TRLFS als Funktion des pH_c -Werts im Bereich von 1,5 bis 9,0. Die Analyse der Spektren zeigt, dass neben dem Cm³⁺-Aquoion in der Lösung drei Cm-HAS Spezies, Cm-HAS(1), Cm-HAS(2) und Cm-HAS(3), gebildet werden (Abb. 2a). Die Speziesverteilung als Funktion des pH_c -Werts ist in Abb. 3 gezeigt. Bei niedrigen pH_c -Werten dominiert das Cm³⁺-Aquoion. Cm-HAS(1) wird ab pH_c 4 gebildet und erreicht einen maximalen Anteil bei pH_c 5,8. Ab pH_c 5 erfolgt die Bildung der zweiten Spezies Cm-HAS(2). Für pH_c -Werte > 6,3 stellt Cm-HAS(3) die

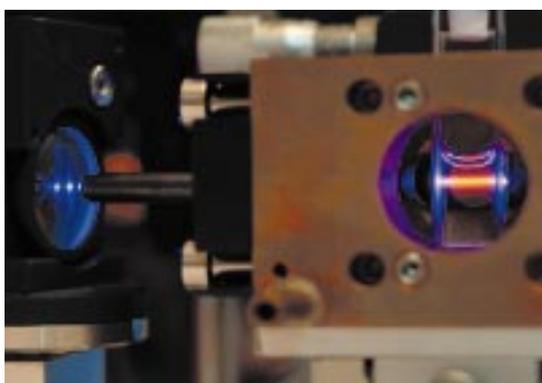


Abb. 1: Fluoreszenzemission von Eu(III).

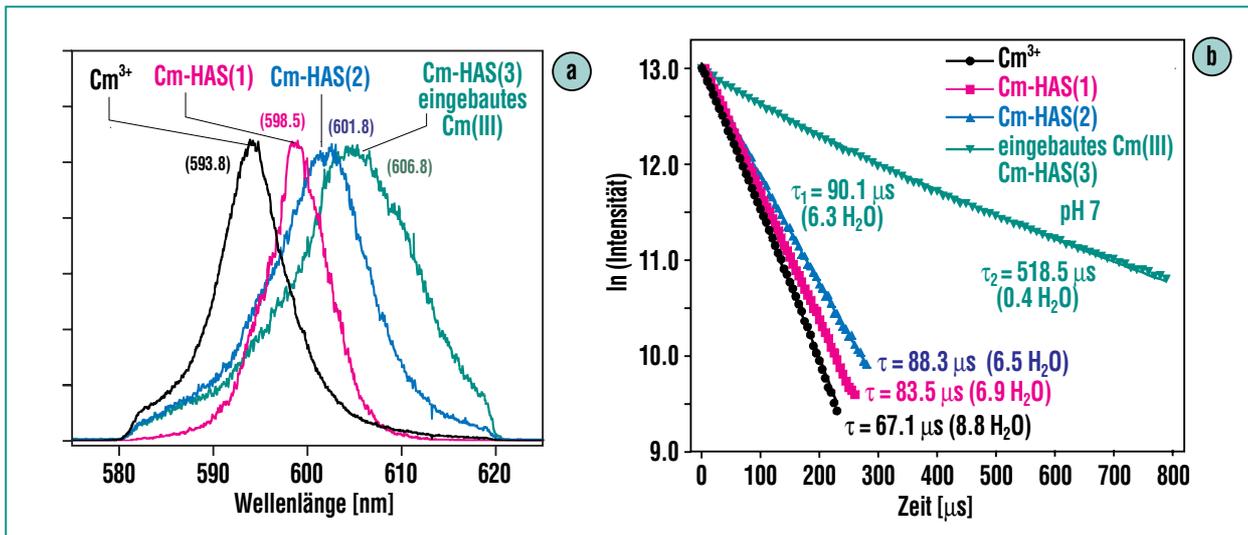


Abb. 2a (links) und 2b (rechts): Emissionsspektren und Fluoreszenzlebensdauern der Cm(III)-HAS-Komplexe.

dominierende Spezies dar. Anhand der gemessenen Fluoreszenzlebensdauern, τ , wird deutlich (Abb. 2b), dass sich die Zahl der Wassermoleküle von 9 für das Cm^{3+} -Aquoion auf $6,9 \pm 1$ für Cm-HAS(1) und $6,5 \pm 1$ für Cm-HAS(2) verringert, was die Bildung von Cm-HAS Komplexen unter Austausch von Wassermolekülen bestätigt. Die Spezies Cm-HAS(3) weist eine sehr lange Fluoreszenzlebensdauer auf, entsprechend einer Zahl von 0,4 Wassermolekülen in der inneren Koordinationssphäre. Diese nahezu vollständige Verdrängung der Wassermoleküle beweist, dass das Cm^{3+} -Kation in die molekulare Struktur der HAS eingebaut wird. Da Langzeituntersuchungen die Stabilität der actinidhaltigen HAS-Kolloide auch über lange Zeiträume belegen, kann es zu einer signifikanten Erhöhung der Mobilität dreiwertiger Actiniden im endlagerrelevanten pH_c -Bereich kommen.

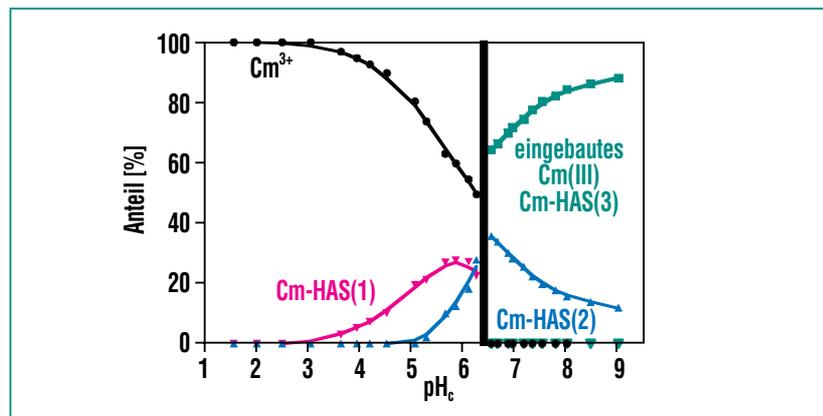


Abb. 3: Speziesverteilung der Cm(III)-HAS-Komplexe als Funktion des pH_c -Werts.

Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption fine structure, XAFS)

Grundlagen: Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine elementspezifische Methode zur Bestimmung der strukturellen Nahordnung, der Oxidationsstufen sowie der elektronischen Struktur von Atomen. In einem XAFS-Experiment wird die Ände-

rung des Absorptionskoeffizienten bei variierender Energie der Röntgenstrahlung registriert. Zur Anregung der Probe dient die hochintensive monochromatisierte Synchrotronstrahlung eines Elektronen- oder Positronenspeicherrings, wie z.B. ANKA im Forschungszentrum Karlsruhe. XAFS-Spektren werden in zwei Energiebereiche unterteilt (Abb. 4), XANES (oder „X-ray absorption near edge structure“) und EXAFS („extended X-ray ab-

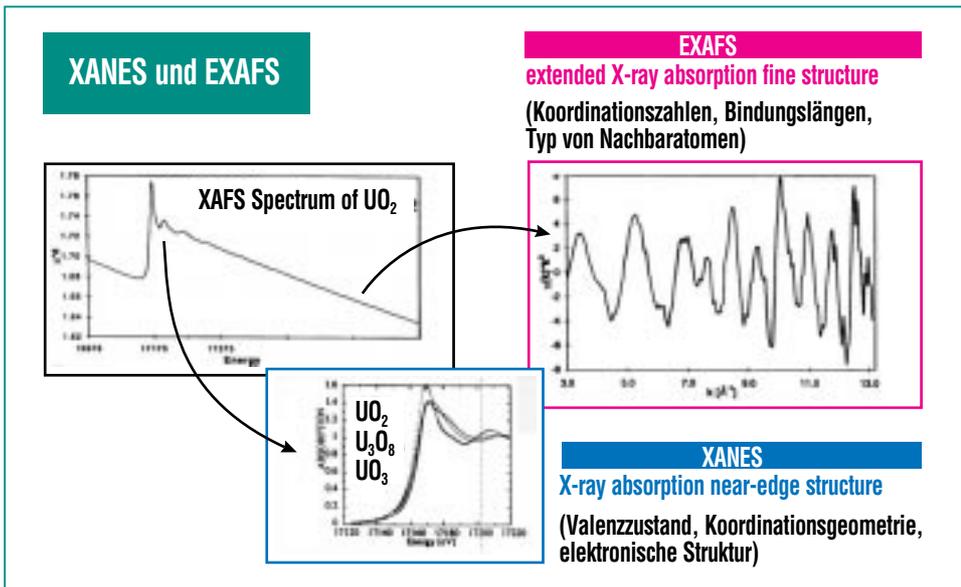


Abb. 4: Einteilung der Röntgenabsorptionsspektrum im XANES- und EXAFS-Bereich sowie dessen Informationsgehalt anhand des Beispiels von U L3-Spektren von Uranoxide.

sorption fine structure“). Aus der Frequenz und der Amplitude der EXAFS-Oszillationen kann man interatomare Abstände (R) sowie Anzahl (N) und Art von benachbarten Atomen bestimmen. Der XANES-Bereich liegt bei Photonenenergien nahe dem Ionisationspotential des zu untersuchen-

den Elementes und beinhaltet u. a. Informationen zum Valenzzustand und der Koordinationsgeometrie.

XANES Anwendungsbeispiel: Der Einfluss von Kolloiden auf das Transportverhalten von Actinidionen ist ein zentrales For-

schungsthema auf dem Gebiet der aquatischen Chemie der Actiniden in natürlichen Grundwässern. Huminstoff-(HS)-Kolloide beispielsweise können einerseits mit Actinidionen Komplexe bilden, die in Grundwässern mobil sind. Andererseits können Actinid-HS-Komplexe aber auch durch Koagulation und Ausfällung immobilisiert werden. In dieser Untersuchung haben wir hochauflösende XANES-Spektroskopie mit STXM („scanning transmission X-ray microscopy“) kombiniert, um die chemischen Eigenschaften eines HS-Aggregats bei gleichzeitiger Visualisierung seiner Morphologie vor und nach Zugabe von dreiwertigem Europium (Eu(III)) – als Homolog für trivalente Actiniden – aufzuklären [1]. Die STXM-Aufnahme des HS bei pH_c 4,3 zeigt unterschiedliche Strukturen, wobei Partikel und blättrige Morphologien in eine faserförmige Kohlenstoff-Matrix eingebettet sind (Abb. 5a). Nach Zugabe von Eu(III) ändern sich diese Strukturen drastisch: in einer Art Phasen-

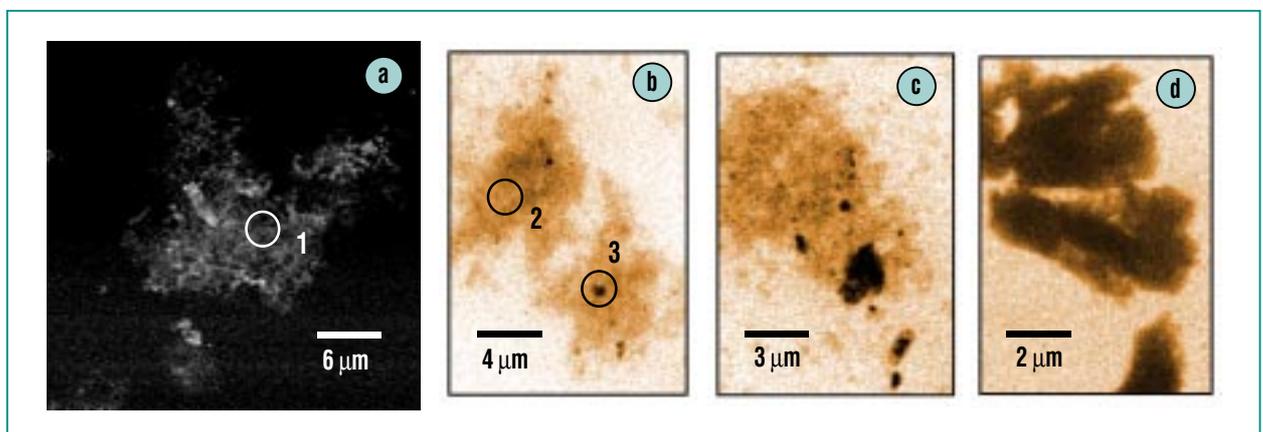


Abb. 5: (a) Negative STXM-Aufnahme eines HS-Agglomerats bei pH 4,3.; HS-Agglomerate nach unterschiedlicher Reaktionszeit nach der Eu(III)-Zugabe (b) 1 h, (c) 4 Wochen, (d) 7 Monate. Kreise markieren Bereiche, aus denen die XANES-Spektren in Abb. 6 gewonnen wurden. Alle Aufnahmen entstanden bei einer Photonenenergie von 290 eV.

separation wird beobachtet, wie sich dunkle Stellen in hellerem, d.h. optisch weniger dichtem Material ausbilden. Die Dichte der Eu(III)-HS-Agglomerate nimmt mit der Zeit zu (Abb. 5c und d) [2].

Der HS vor der Eu(III)-Zugabe zeigt zwei intensive Peaks in seinem Kohlenstoff (C 1s) XANES-Spektrum (Abb. 6), die aromatischen Kohlenstoffen und Carboxylat- bzw. Carbonyl-Gruppen zugeordnet werden. Die Änderung der Morphologie der Aggregate nach der Eu(III)-Zugabe zeigt sich auch in einer Änderung der XANES-Spektren. Im Allgemeinen nimmt die Intensität des Carboxylat-Peaks nach der Komplexbildung stark ab, was auf eine Beteiligung der Carboxylat-Gruppen an der Komplexbildung von Eu(III) hinweist und die Interpretation von XAFS-Ergebnissen im harten Röntgen-Bereich bestätigt [3]. Die beobachtete Phasenseparation in dunkle, dichte und in hellere, weniger dichte Bereiche der HS-Eu(III)-Agglomerate führen in den XANES-Spektren zu Unterschieden im Bereich von Peaks, die üblicherweise phenolischen und aliphatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Dies kann durch eine Trennung von HS-Bestandteilen mit unterschiedlichem phenolischem bzw. aliphatischem Gehalt und/oder mit unterschiedlichem Komplexierungsvermögen verschiedener HS-Bestandteile erklärt werden. Dadurch kann die Löslichkeit der HS-Eu(III)-Agglomerate sowie die Fähigkeit des HS, weitere Actinidionen zu binden, beeinflusst werden.

EXAFS Anwendungsbeispiel: Die Löslichkeit von vierwertigem Plutonium (Pu(IV)) im wässrigen Me-

dium ist aufgrund der Bildung schwerlöslicher Hydroxide bzw. Oxide sehr gering (etwa 10^{-10} mol/L). Diese Hydroxide bzw. Oxide zeigen eine hohe Tendenz zur Bildung von kolloidalen Partikeln im nm-Bereich, die die Pu-Konzentration in der mobilen wässrigen Phase um mehrere Größenordnungen erhöhen können. Die Bestimmung der Bildung, Menge und Stabilität solcher aquatischen Pu(IV)-Kolloide sind damit der entscheidende Faktor bei der Voraussage des Migrationsverhaltens von Pu(IV). Wir konnten die Struktur der Pu(IV)-Kolloide, die sich durch die Hydrolyse-Reaktion des Pu^{4+} -Kations bei verschiedenen pH_c -Werten von 0 bis 1,75 bilden, aus ihren Pu EXAFS-Spektren bestimmen [4].

Pu L3-EXAFS (Abb. 7) zeigt von Probe A zu Probe F mit steigendem pH_c -Wert folgende Trends: die Pu-O-Koordinationsschale (O: Sauerstoff) wird asymmetrisch, während die Amplitude der Pu-Pu-Wechselwirkung kontinuierlich steigt. Die Asymmetrie der Pu-O-Schale deutet auf die Bindung von unterschiedlichen Liganden ($-\text{O}^-$, $-\text{OH}$, OH_2) am Pu(IV) hin. Die in allen Spektren vorhandene Pu-Pu-Wechselwirkung deutet auf das Vorhandensein eines eher starren $-\text{Pu}-\text{O}-\text{Pu}-$ Gerüsts in der Struktur der Kolloide hin. Die Simulation der Daten zeigt deutlich, dass das $-\text{Pu}-\text{O}-\text{Pu}-$ Gerüst der Kolloide sich von der Struktur des PuO_2 (CaF_2 -Gitter: kubisch flächenzentriert) ableitet und aus defektreichen, kubischen Pu-Untergittern besteht.

Durch die Kombination der aus EXAFS gewonnenen Strukturin-

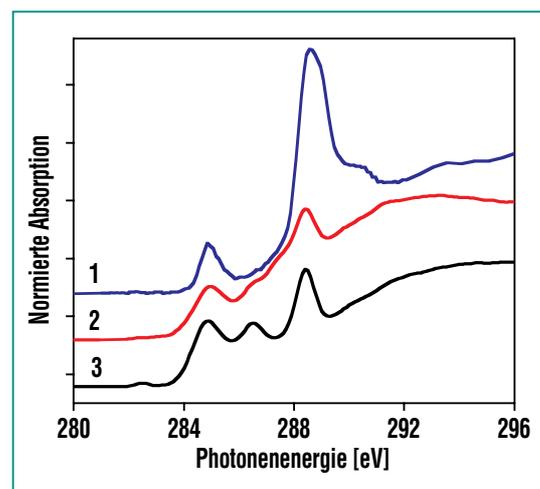


Abb. 6: C 1s-XANES von HS vor (1) und nach Eu(III)-Zugabe (2, 3).

formationen mit LIBD („laser induced breakdown detection“) -Ergebnissen ist es möglich, einen Mechanismus der Pu-Kolloid-Bildung zu postulieren. Aus LIBD-Untersuchungen [5] ist bekannt, dass die hydrolytische Bildung der Kolloide mit einer Abgabe von zwei Protonen verbunden ist. Wir schlagen einen Mechanismus vor, in dem sich die Pu-Kolloide durch Agglomeration kleiner Pu-Oxyhydroxid-Oligomere ($\text{Pu}_n\text{O}_{2n-x}(\text{OH})_{2x}(\text{H}_2\text{O})_z$) formieren (Abb. 8). Die Oligomere werden aus der sukzessiven Kondensation von monomeren Einheiten ($\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$), die über ihre Quader-Kanten verknüpft sind, unter Abgabe von zwei Protonen je Pu^{4+} -Ion gebildet. Die Asymmetrie der Pu-O-Schale folgt direkt aus diesem Mechanismus. Kondensationsreaktionen solcher kubischen Einheiten und Agglomeration der entstehenden Oligomeren führen automatisch zu einer dreidimensionalen Struktur mit einem kubischen Pu-Untergitter.

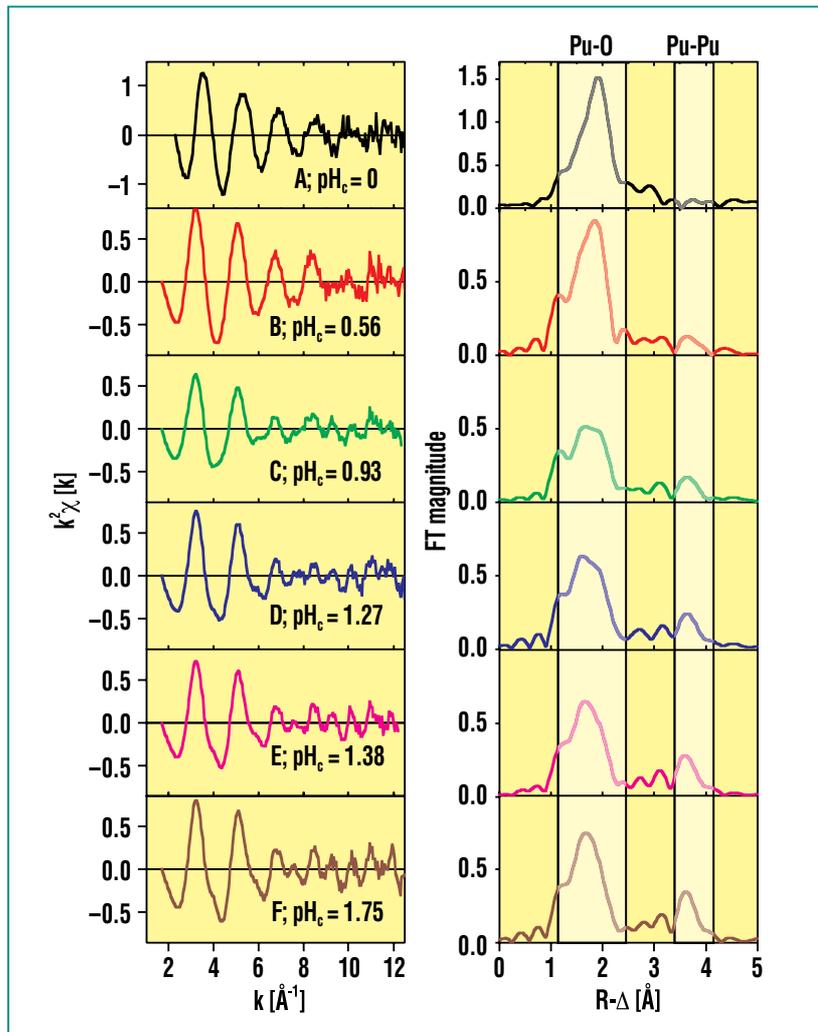


Abb. 7: Pu L3-EXAFS wässriger Pu(IV) Lösungen (1mM) bei variierendem pH_c .

Summenfrequenz- (sum frequency, SF)- Spektroskopie

Grundlagen: Bei der nichtlinearen optischen Methode der Summenfrequenz-(SF)-Spektroskopie [6] wird eine Probe mit intensivem Licht zweier Laser der Frequenzen ω_1 und ω_2 bestrahlt. Auf Grund der hohen Intensitäten können Photonen beider Strahlen gleichzeitig an die Probe ankopeln und Photonen der Frequenz $\omega_{\text{SF}} = \omega_1 + \omega_2$ erzeugen. Ein SF-Signal kann immer an einer Oberfläche oder Grenzfläche erzeugt werden und liefert daher grenzflächen-selektive Information.

Im INE wird erstmals die SF-Spektroskopie systematisch auf die Speziation der funktionellen Gruppen von Mineral/Elektrolyt-Grenzflächen angewendet, die in natürlichen Grundwässern eine wesentliche Rolle bei der Migration bzw. der Rückhaltung von Radionukliden spielen können. Die Technik ermöglicht die Identifikation und Quantifizierung solcher funktionellen Gruppen einer Oberfläche, die für die Reaktivität und die Adsorptions-/Desorptions-Eigenschaften der Grenzflächen verantwortlich sind.

SF-Spektroskopie Anwendungsbeispiel: Das SF-Spektrum einer bestimmten Oberfläche eines Saphirs (Aluminiumoxid-Mineral) unter einer wässrigen Elektrolytlösung bei pH_c 12,0 zeigt Abb. 9. Der Infrarot-(IR)-Laser wurde über den Spektralbereich abgestimmt, in dem die OH-Streckschwingungen zu erwarten sind. In Abb. 9 ist die Wurzel der SF-Intensität als Funktion der IR-Wellen-

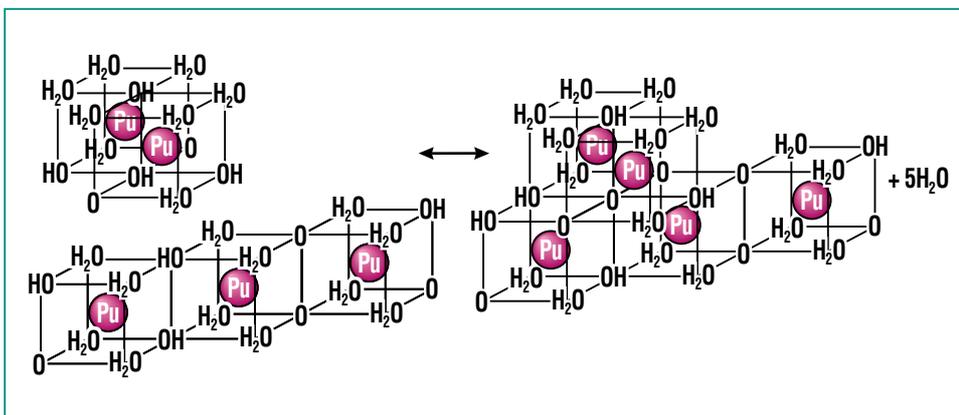


Abb. 8: Schematische Darstellung der Agglomeration eines $\text{Pu}_2\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_8$ -Dimers mit einem $\text{Pu}_3\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{12}$ -Trimer.

lenzahl aufgetragen. Die Entfaltung des Spektrums liefert sieben Banden. Die beiden gestrichelt dargestellten Banden beruhen dabei auf denjenigen Wassermolekülen in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche, denen eine polare Vorzugsorientierung aufgeprägt wird. Die fünf anderen Banden stammen von einer überraschend hohen Zahl von bis zu fünf Aluminol-Spezies (Aluminium in Kombination mit OH-Gruppen) bzw. von Wassermolekülen, die in spezifischer Weise gebunden sind. Das dominante Maximum bei 3693 cm^{-1} unter diesen fünf Banden interpretieren wir als OH-Gruppe, deren Sauerstoff als Brücke zwischen zwei [7] Al-Atomen fungiert. Bei der Deutung des Spektrums ist zu beachten, dass sich die Intensitäten der einzelnen Banden – im Unterschied zu den Intensitäten in einem Fluoreszenz-Experiment – nicht einfach addieren.

Aus den SF-Signalen kann man auf die absolute Orientierung der molekularen Dipole schließen. Wir können annehmen, dass der OH-Dipol der in dem kleinen Bild in Abb. 9 gezeigten Aluminol-Spezies in Richtung auf die Elektrolytlösung zeigt. Die polar geordneten Wassermoleküle in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche (gestrichelt dargestellte Banden) weisen eine umgekehrte Orientierung auf (oben rechts in der Abb. 9), welches unserer Erwartung bei hohem pH_c entspricht. Die quantitative Messung der Dipolorientierung und Oberflächenkonzentration der verschiedenen Spezies als Funktion des pH_c -Wertes ist im Gange. Anschließend ist geplant, die Wechselwir-

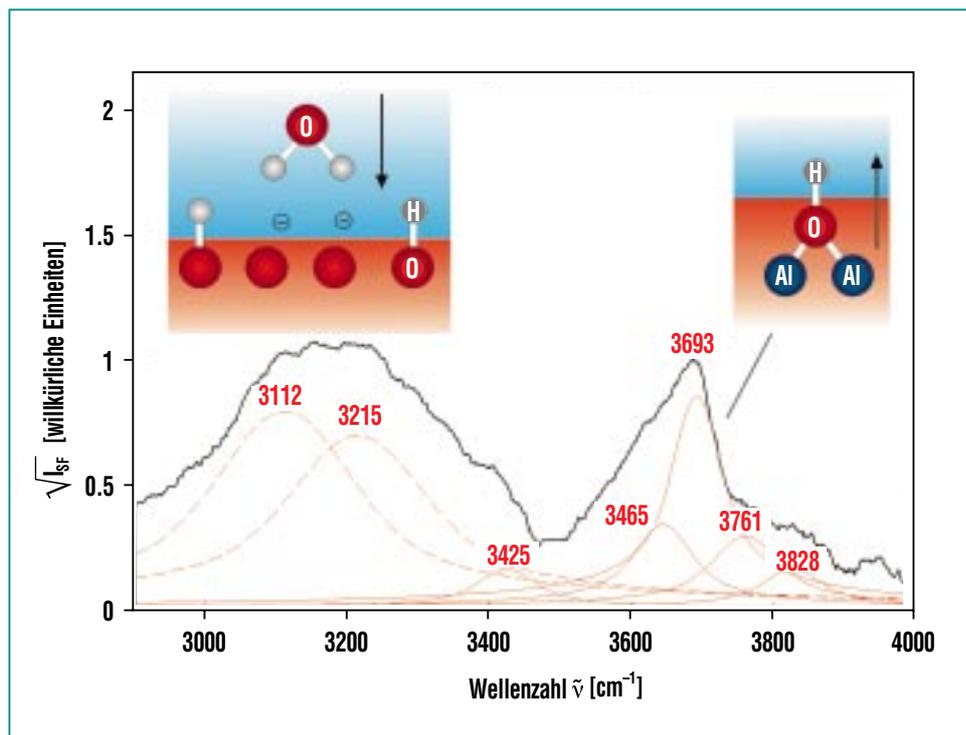


Abb. 9: Summenfrequenz-Spektrum einer Saphir-Oberfläche unter Wasser bei pH_c 12 zusammen mit dem Resultat der Entfaltung und der Interpretation. Die Pfeile symbolisieren die Dipole des polar geordneten Wasserfilms sowie die Dipole der Aluminol-OH-Gruppen, die als Brücke zwischen zwei Al-Atomen fungieren.

kung der chemischen Spezies an der Mineraloberfläche mit Actinidionen durch SF-Spektroskopie zu untersuchen. Es ist zu erwarten, dass wir durch diese Studien sowie durch die Kombination anderer Speziationmethoden ein detailliertes, quantitatives Modell der Wechselwirkung von Actinidionen mit den Mineraloberflächen entwickeln können.

Zusammenfassung

Speziation von Actiniden mit spektroskopischen Methoden bzw. durch die Kombination verschiedener spektroskopischer Methoden ist für die Beurteilung der Langzeitsicherheit eines End-

lagers mit radioaktiven Abfällen unabdingbar. Nur durch konkretes Verständnis des Migrationsverhaltens der Actiniden kann der Nachweis der Langzeitsicherheit erbracht werden. Das Verständnis des Migrationsverhaltens von Actiniden kann wiederum nur durch Aufklärung der Reaktionsmechanismen, die zur Mobilisierung bzw. Immobilisierung von Actiniden in der Geo- und Hydrosphäre führen, erlangt werden. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen erfolgt mittels spektroskopischer Speziationsmethoden.

Literatur

- [1] M. Plaschke, J. Rothe, M.A. Denecke, Th. Fanghänel, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* 135, 55-64 (2004)
- [2] J. Rothe, M. Plaschke, M.A. Denecke, *J. Phys. IV France* 104, 421-424 (2003)
- [3] M.A. Denecke, D. Bublitz, J.I. Kim, H. Moll, I. Farkes, *J. Synchrotron Rad.* 6, 394-96 (1999)
- [4] J. Rothe, C. Walther, M.A. Denecke, Th. Fanghänel, *Inorg. Chem (im Druck)*
- [5] C. Walther, W. Hauser, H. Geckeis, Th. Fanghänel, *Nachrichten* 4, 179-184 (2003)
- [6] Y.R. Shen, *Nature* 357, 519 (1989); G.L. Richmond, *Chem. Rev.* 102, 2693 (2002)
- [7] K.C. Hass, W.F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Phys. Chem. B* 104, 5527 (2000); V. Barrón, J. Torrent, *J. Colloid Interface Sci.* 177, 407 (1996)