

Aquatische Chemie und Thermodynamik von Actiniden

R. Klenze, Th. Rabung, V. Neck, Th. Fanghänel, INE

Einleitung

Die am INE durchgeführten Arbeiten zu einem geochemisch fundierten Ansatz der Langzeitsicherheitsanalyse der Endlagerung (s. Beitrag Multibarrieren) fokussieren sich auf die Kernbrennstoffe bzw. die durch Neutroneneinfang im Reaktor gebildeten Transuranelemente. Chemisch gehören diese Elemente zu den Actiniden, d.h. den auf Actinium folgenden Elementen Thorium, Protactinium, Uran, Neptunium, Plutonium, Americium, Curium sowie sieben weiteren Elemente. Worin begründet sich das Interesse an den Actiniden für die Langzeitsicherheitsanalysen? Während das Radiotoxizitätspotential der hochradioaktiven Abfälle aus der Kernspaltung für etwa 300 Jahre durch die Spaltprodukte (β - und γ -Strahler) dominiert ist, werden Pu und die minderen Actiniden (Np, Am und Cm) sowie deren Zerfallsprodukte das Potential über einen Zeitraum von hunderttausenden von Jahren bestimmen. Dies ist bedingt durch die langlebigen Nuklide der Transuranelemente (z.B. Pu-239: 24000 Jahre) und den um den 20-fach höheren Dosisfaktor der α -Strahler gegenüber den β - und γ -Emitttern. Da die Transuranelemente nicht nennenswert in der Natur vorkommen, gibt es ferner keine direkten Kenntnisse über das geochemische Verhalten über geologische Zeiträume hinweg, wie dies für die stabilen Elemente der Fall ist. Ein weiterer Grund die Forschung am INE auf Actiniden zu fokussieren liegt darin, dass weltweit nur noch an wenigen Institutionen der Um-

gang mit Transuranelementen überhaupt möglich ist.

Bei den Actiniden wird in Analogie zur 4f-Schale der Lanthaniden die 5f-Schale mit Elektronen aufgefüllt. Während die Lanthaniden überwiegend dreiwertig vorliegen, weisen die leichteren Actiniden Oxidationsstufen zwischen III und VII auf und zeigen entsprechend ein komplexes chemisches Verhalten. In Abb. 1 sind die bekannten, sowie die im wässrigen Milieu stabilen Oxidationsstufen der leichten Actiniden dargestellt. Charakteristisch für die Actinidenchemie sind die in den Oxidationsstufen V-VI vorliegenden Dioxo-Kationen mit linearer Struktur $O=An=O$ (An: Actinid) sowie die hochgeladenen drei- und vierwertigen Kationen, die vorzugsweise mit „harten“ Basen

wie F^- , OH^- und CO_3^{2-} über elektrostatische Wechselwirkung koordinieren.

Um die Freisetzung von Actiniden aus dem Endlager im Falle eines Wasserzutritts und deren Migration entlang eines wässrigen Ausbreitungspfad bis in die Biosphäre zu quantifizieren, müssen die mobilisierenden und immobilisierenden Reaktionen betrachtet werden. Zu den ersteren gehören Auflösung, Komplexierung und Kolloidbildung, letztere umfassen Ausfällung von reinen und von sekundären Mischphasen sowie Sorption an Mineraloberflächen. Im folgenden werden die mobilisierenden Reaktionen der vierwertigen Actiniden am Beispiel der ternären Hydroxo-carbonat-Komplexe diskutiert. Für die immobilisierenden Reaktionen wer-

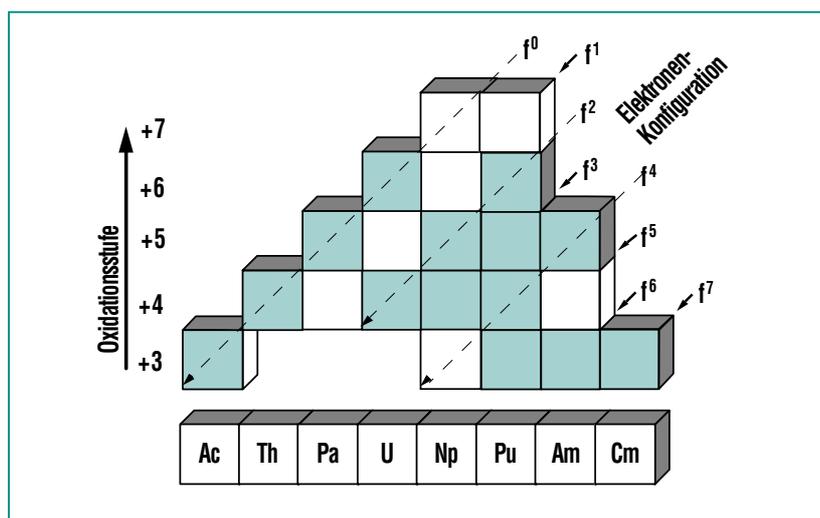


Abb. 1: Bekannte Oxidationsstufen (+3 bis +7) der leichten Actiniden und ihre jeweilige Elektronenkonfiguration (d.h. Anzahl der 5f-Elektronen). Die in wässriger Lösung stabilen Oxidationsstufen sind farblich hervorgehoben. Das chemische Verhalten der Actiniden in der Geosphäre hängt in erster Linie von der unter den gegebenen geochemischen Bedingungen vorliegenden Oxidationsstufe ab. Die Komplexität der aquatischen Actinidenchemie wird durch die Vielzahl der teilweise nebeneinander vorliegenden Oxidationsstufen deutlich.

den wir näher auf Sorptionsreaktionen eingehen und als Beispiel die laserspektroskopische Untersuchung der Grenzphasenreaktionen von Cm(III) an Saphir-Einkristallflächen erläutern.

Löslichkeitsbestimmende Reaktionen der Actiniden im aquatischen System

Die geochemische Modellierung von Actiniden in endlagerrelevanten Systemen erfordert das Verständnis der aquatischen Chemie sowie die Erstellung einer umfassenden thermodynamischen Datenbasis. Gleichgewichtskonstanten für drei-, fünf- und sechswertige Actiniden wurden für einen weiten Bereich von Randbedingungen natürlicher aquatischer Systeme bereits vor einiger Zeit erarbeitet, insbesondere auch in konzentrierten Salzlösungen, wie sie in einem Endlager in Salzformationen auftreten können.

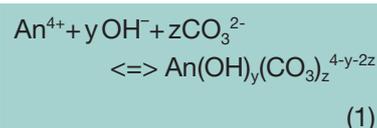
Als gravierende Lücke in der thermodynamischen Datenbasis verblieben die vierwertigen Actiniden, für die nur spärliche und widersprüchliche Daten selbst zu elementaren Reaktionen wie der Hydrolyse vorlagen. Dies führt dazu, dass etwa das chemische Verhalten von Plutonium, das im aquatischen System in den Oxidationsstufen III, IV, V und VI nebeneinander vorliegen kann, sich in der Umwelt bislang nicht zuverlässig beschreiben lässt. Die Ursache für den mangelnden Kenntnisstand liegt in der Instabilität der hochgeladenen Ionen im nicht stark sauren oder komplexierenden Milieu begründet. Dies

führt zur Bildung von polynuklearen bzw. kolloidalen Lösungsspezies sowie von schwerlöslichen amorphen Festphasen; ferner erschwert es die Untersuchungen durch die starke Sorption der Ionen an die Behälterwände. Weiterhin sind empfindliche spektroskopische Speziationsverfahren, wie sie etwa bei Cm(III) sehr erfolgreich eingesetzt werden können (s. Beitrag über spektroskopische Speziation von Actiniden), für die vierwertigen Actiniden nur eingeschränkt verfügbar.

In den vergangenen Jahren wurden am INE umfangreiche Untersuchungen zur Löslichkeit und Hydrolyse der vierwertigen Actiniden (Th, U, Np und Pu) sowie zur Bildung und Stabilität von Eigenkolloiden durchgeführt. Dies führte zu einer konsistenten Beschreibung der ablaufenden Reaktionen [1-3]; die thermodynamischen Daten fanden Eingang in internationale Datenbasen [4]. In neutraler und alkalischer Lösung wird die Löslichkeit stets von amorphen Oxyhydroxiden, $An(OH)_4(am)$ bestimmt, gegenüber den kristallinen Dioxiden, $AnO_2(cr)$, weisen sie eine um sechs Größenordnungen erhöhte Löslichkeit auf. Es zeigte sich ferner, dass die Bildung von Eigenkolloiden, d.h. von dispergierten $An(OH)_4(am)$ Partikeln im Nanometerbereich, die Löslichkeit um mehrere Größenordnungen erhöht. Diese Kolloide stehen im Gleichgewicht mit ionischen Spezies und erwiesen sich im neutralen bis alkalischen pH-Bereich auch bei höheren Ionenstärken als überraschend stabil.

Weitere löslichkeitserhöhende Reaktionen der Actiniden erge-

ben sich durch die Komplexbildung mit Wasserinhaltsstoffen wie Chlorid, Sulfat, Carbonat, Phosphat sowie natürlichen organischen Verbindungen (Huminstoffen) etc. Dabei nimmt Carbonat aufgrund seiner starken Komplexbildung mit Actiniden und seiner Omnipräsenz in allen Wässern eine besondere Rolle ein. Die drei- und fünfwertigen Actiniden bilden unter relevanten Bedingungen ausschließlich binäre Komplexe $An(CO_3)_n$ [4]. Für die vierwertigen Actiniden hingegen ist aufgrund der wesentlich stärkeren Hydrolyseneigung auch die Bildung zahlreicher ternärer Komplexe mit Hydroxid und Carbonat anzunehmen:



Da unter den verschiedenen Randbedingungen stets zwei oder mehr Komplexe nebeneinander vorliegen können, sind die in der Literatur vorgeschlagenen Komplexstöchiometrien und -bildungskonstanten $\log \beta_{1yz}$ zumeist unsicher [4]. Eine abgesicherte Beschreibung der Komplexbildung im ternären System $An(IV)-OH-CO_3$ erfordert Experimente, bei denen die Konzentrationen der Liganden OH^- und CO_3^{2-} über einen möglichst weiten Bereich variiert werden. Im folgenden werden die Untersuchungen mit redox-stabilem Th(IV) diskutiert.

Zum einen wurden Löslichkeitsexperimente von $Th(OH)_4(am)$ in 0,5 M $NaHCO_3$ - $NaCl$ -Lösungen im pH-Bereich 4,5-7,5 im Gleichgewicht mit einer CO_2 -Gasphase

(offenes System) durchgeführt. Zum anderen wurde im pH-Bereich 8,5-13,5 die Löslichkeit im geschlossenen System bei konstanten Gesamtcarbonatkonzentrationen untersucht. Abb. 2 zeigt die Löslichkeitserhöhung in Carbonatlösungen gegenüber carbonatfreien Lösungen im offenen und geschlossenen System für die angegebenen Randbedingungen.

Die durchgeführten Untersuchungen liefern keinen Hinweis auf die Bildung eines carbonathaltigen Bodenkörpers, so dass von $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$ als löslichkeitsbestimmender Phase ausgegangen werden kann. Das Löslichkeitsprodukt sowie die Hydrolysekonstanten von Th(IV) sind aus den vorangegangenen Untersuchungen gut bekannt [1-3]. Der schraffierte Bereich in Abb.1b illustriert

die Streuung experimenteller Daten, verursacht durch Beiträge von nicht vollständig abgetrennten Th(IV)-Kolloiden.

Die simultane Anpassung der Komplexbildungskonstanten $\log \beta_{1yz}$ gemäß Gl. 1, an die in Abb. 2 gezeigten experimentellen Serien, sowie an vergleichbare Literaturdaten [5] ergab, dass die Löslichkeitsdaten mit relativ wenigen Komplexen eindeutig beschrieben werden können (durchgezogenen Linien in Abb. 2). Der Komplex $\text{Th(OH)(CO}_3)_4^{5-}$ ($\log \beta_{114}^\circ = 35,8 \pm 0,3$) dominiert die Löslichkeit bei pH 8-11 (Abb. 2b). Unter $p\text{CO}_2 = 1$ und 0,1 bar wird außer diesem auch der Komplex $\text{Th(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ($\log \beta_{122}^\circ = 37,0 \pm 0,4$) dominant. Darüber hinaus liefern nur $\text{Th(OH)}_2(\text{CO}_3)^\circ$, $\text{Th(OH)}_3(\text{CO}_3)^-$ und $\text{Th(OH)}_4(\text{CO}_3)^{2-}$ signifikante, aber

untergeordnete Beiträge zur Löslichkeit. Andere ternäre Komplexe, sowie reine Carbonatkomplexe $\text{Th(CO}_3)_z^{4-2z}$, spielen unter diesen Bedingungen keine Rolle. Die Systematik der Komplexbildung im ternären System Th(IV)-OH-CO₃ ist veranschaulicht in Abb. 3. Die beiden wichtigsten ternären Komplexe, $\text{Th(OH)(CO}_3)_4^{5-}$ und $\text{Th(OH)}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, liegen auf einer Diagonalen zwischen den binären Spezies Th(OH)_4° (dominant bei geringer Carbonatkonzentration oberhalb pH 5) und $\text{Th(CO}_3)_5^{6-}$ (dominant bei hohen Carbonatkonzentrationen [6]).

Analoge Experimente zur Ableitung entsprechender Komplexe von Np(IV) und Pu(IV) sind geplant. Die Bedeutung von ternären Hydroxo-Komplexen gegenüber rein binären Kom-

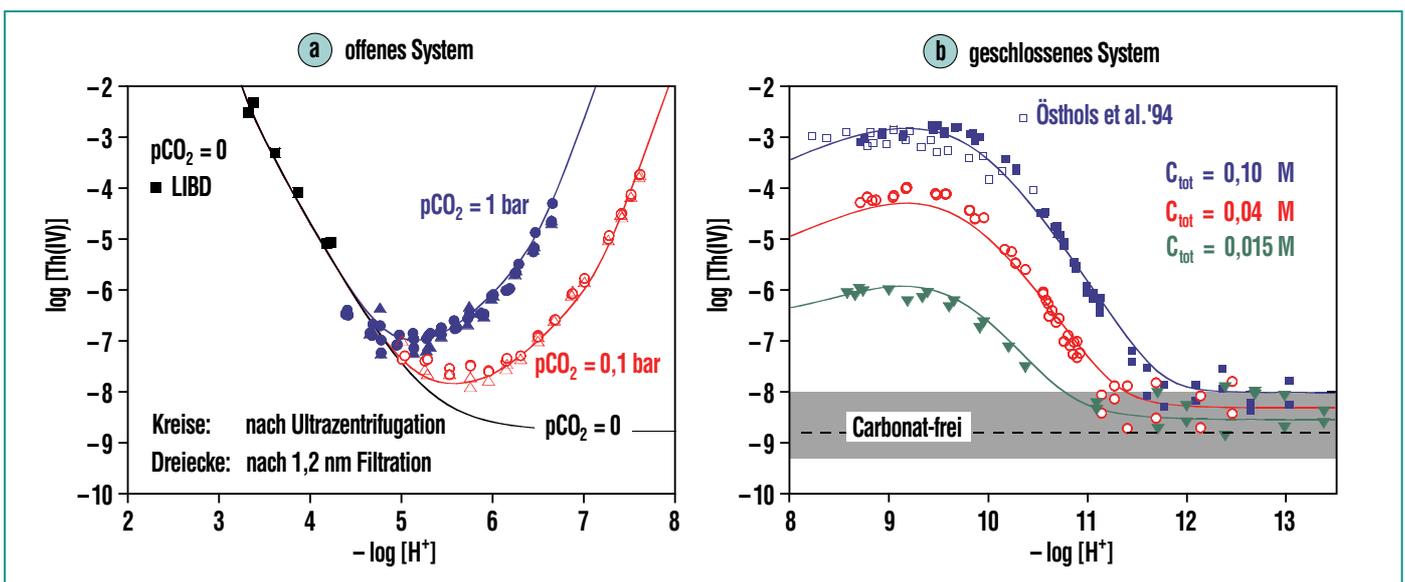


Abb. 2: Löslichkeit von $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$ in Carbonat-Lösung ($I = 0,5 \text{ M}$, $22 \text{ }^\circ\text{C}$); a) im Bereich pH 3-8 unter einem CO_2 -Partialdruck $p\text{CO}_2 = 1,0$ (blau), $0,1$ bar (rot) und im Vergleich carbonatfrei (schwarz); b) im Bereich pH 8-13,5 bei Gesamtcarbonatkonzentrationen ($C_{\text{tot}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$) von $0,1$ (blau), $0,04$ (rot) und $0,015 \text{ M}$ (grün). Schwarze Quadrate in Abb 2a: Löslichkeitsmessungen mittels laser-induzierter Breakdown Detektion (LIBD) unter Carbonatausschluss [1]; offene Quadrate in Abb. 2b: Östholts et al. [5]. Die durchgezogenen Linien wurden durch simultane Anpassung der experimentellen Daten unter Einbeziehung der im Text genannten Komplexe erhalten.

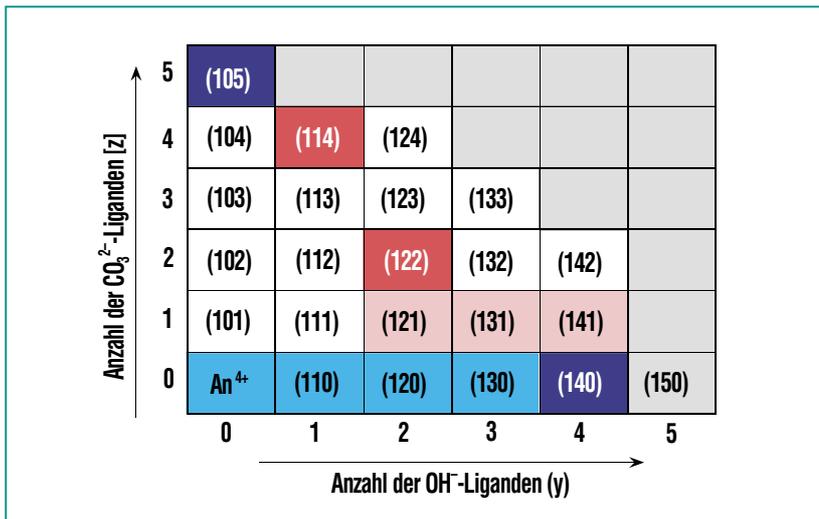


Abb. 3: Mögliche mononukleare Komplexe (1yz) = An(OH)_y(CO₃)_z^{4-y-2z}. Dunkel unterlegt: dominante Komplexe in neutraler und alkalischer Lösung (binäre Komplexe in blau; ternäre Komplexe in rot), hell unterlegt: weniger wichtige Komplexe, schraffiert: aus sterischen bzw. Ladungsgründen unwahrscheinliche Komplexe.

plexspezies ist auch für andere Komplexliganden, wie z.B. Huminstoffe relevant und erfordert gegenüber anderen Actinid-Oxidationsstufen einen wesentlich höheren Aufwand bei der Bestimmung der thermodynamischen Daten. Das wichtige Ergebnis dieser Untersuchung, dass von den vielen möglichen nur wenige gemischte Komplexe relevant sind, eröffnet die Perspektive mit theoretischen Ansätzen die relativen Stabilitäten der Komplexe zu berechnen bzw. abzuschätzen.

Wechselwirkungen von Actiniden mit Mineralphasen

Während die bislang diskutierten Reaktionen die Löslichkeit und damit die Mobilität der Actiniden im gegebenen chemischen Milieu bestimmen, führt die Wechselwirkung der Actiniden mit Mineralphasen im Nah- und Fernfeld ei-

nes Endlagers im allgemeinen zu einer Rückhaltung bzw. zu einer verzögerten Ausbreitung. Diese Wechselwirkungen werden bislang meist phänomenologisch durch einen Verteilungskoeffizienten K_D zwischen wässriger und fester Phase beschrieben und in Ausbreitungsrechnungen berücksichtigt. Allerdings gilt dieser Sorptionskoeffizient nur für das gegebene System und ist nur sehr begrenzt auf andere chemische Randbedingungen übertragbar. Unter dem K_D -Wert werden zudem unterschiedliche Sorptionsmechanismen, wie Ionenaustausch, spezifische Adsorption an funktionellen Gruppen der Mineraloberfläche sowie Oberflächenausfällung und Einbau in Sekundärphasen subsumiert, die völlig unterschiedliche Sorptions- und Desorptionskinetik aufweisen können. Eine quantitative Beschreibung der Sorption ohne Kenntnis der ablaufen-

den Prozesse erscheint daher als wenig belastbar. In den letzten Jahren wurden zunehmend thermodynamisch fundierte Sorptionsmodelle, wie das Oberflächenkomplexierungsmodell (SCM) verwendet, die einen weiten pH- und Konzentrationsbereich abdecken. Die modellmäßige Anpassung von hypothetischen Oberflächenkomplexen erfolgt dabei an Verteilungskoeffizienten, die in Abhängigkeit von pH, Metall- und Sorbenskonzentration bestimmt werden.

Um die Zuverlässigkeit des SCM in seinen verschiedenen Varianten für die höherwertigen Actinidionen zu testen, wurde die Sorption von Cm(III) an Modellmineralphasen (amorphes SiO₂, γ -Al₂O₃, Tonminerale etc.) mit Hilfe der Zeitaufgelösten Laser-Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) verfolgt [7, 8]. Es zeigte sich, dass damit eine direkte Differenzierung zwischen den Sorptionsmechanismen möglich ist, z.B. dem Ionenaustausch in Tonzwischenschichten, der spezifischen Adsorption an Aluminol-Gruppen von γ -Al₂O₃ und Tonen, sowie dem Einbau von nicht hydratisierten Cm-Ionen in Alumosilikate (s. Beitrag Speziation). Ferner kann aus der pH-Abhängigkeit nicht nur die übliche „pH-edge“ bestimmt, sondern es kann auch zwischen verschiedenen ternären Oberflächenkomplexen differenziert werden.

Aussagen zum Einfluss der Heterogenität der Bindungsplätze bzw. des Grenzflächenpotentials lassen sich allerdings aus Sorptionsmessungen an kolloidalen Festphasen nicht ableiten. Daher wurden die Untersuchungen auf

Einkristalle mit klar definierten Kristallflächen ausgedehnt. Saphir-Einkristalle ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) wurden wegen ihrer günstigen spektroskopischen Eigenschaften und ihres Modellcharakters für die spektroskopisch nicht zugänglichen Eisenoxide als geeignetes Substrat gewählt. Saphir-Wafer mit unterschiedlicher Orientierung ((018), (104), (012), (110), (001)) wurden aufwendig gereinigt und mit verschiedenen Methoden (XPS, AFM, LEED) charakterisiert. Die Orientierung von UO_2^{2+} auf der Oberfläche wurde mittels polarisierter Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall (GI-XAFS) bestimmt [9], zur Charakterisierung der funktionellen Aluminolgruppen wurde die Summenfrequenz-IR-Spektroskopie eingesetzt (s. Beitrag Speziation). Im folgenden werden erste Er-

gebnisse zu den Grenzflächenreaktionen von Cm(III) diskutiert.

Die Sorption einer $6,5 \times 10^{-7}$ mol/L Cm-Lösung bei pH 5,1 an den 1 cm^2 großen Kristallflächen ergab autoradiographisch nach 2 Tagen Kontaktzeit eine gleichmäßige Belegung zwischen $0,02 - 0,4$ Atomen/nm² für die unterschiedlichen Orientierungen. Wie Abb. 4 zeigt, lassen sich bei einer Belegung der Oberfläche zwischen $0,2 - 2,0$ % der maximalen Bindungskapazität noch ausgezeichnete Emissionsspektren erhalten. Es finden sich signifikante Unterschiede für Cm(III) auf der (001) Oberfläche bezüglich Peaklage und Fluoreszenzlebensdauer im Vergleich zu den vier übrigen Kristalloberflächen, die praktisch identische Spektren und Lebensdauern aufweisen. Analoge Beobachtungen werden

auch mit Hilfe der XPS erzielt. Die Menge an sorbiertem Cm(III) hängt stark von den Einkristalloberflächen ab. Die höchste Sorption wird für die (001) Oberfläche, die niedrigste für die (018) Orientierung gefunden. Aufgrund der sehr ähnlichen Spektren für Cm(III) auf der (001) Oberfläche und an kolloidalen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Partikeln [4] ist von sehr ähnlichen Oberflächenspezies auszugehen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, das sich beim Kontakt mit Wasser oberflächlich bildet [10]. Dieser Effekt ist für die anderen Saphir-Einkristalloberflächen viel schwächer ausgebildet. Diese ersten Ergebnisse zeigen ein großes Potential, mit empfindlichen komplementären spektroskopischen Methoden grundlegende Einblicke in die Grenzflächenreaktionen zu erhalten.

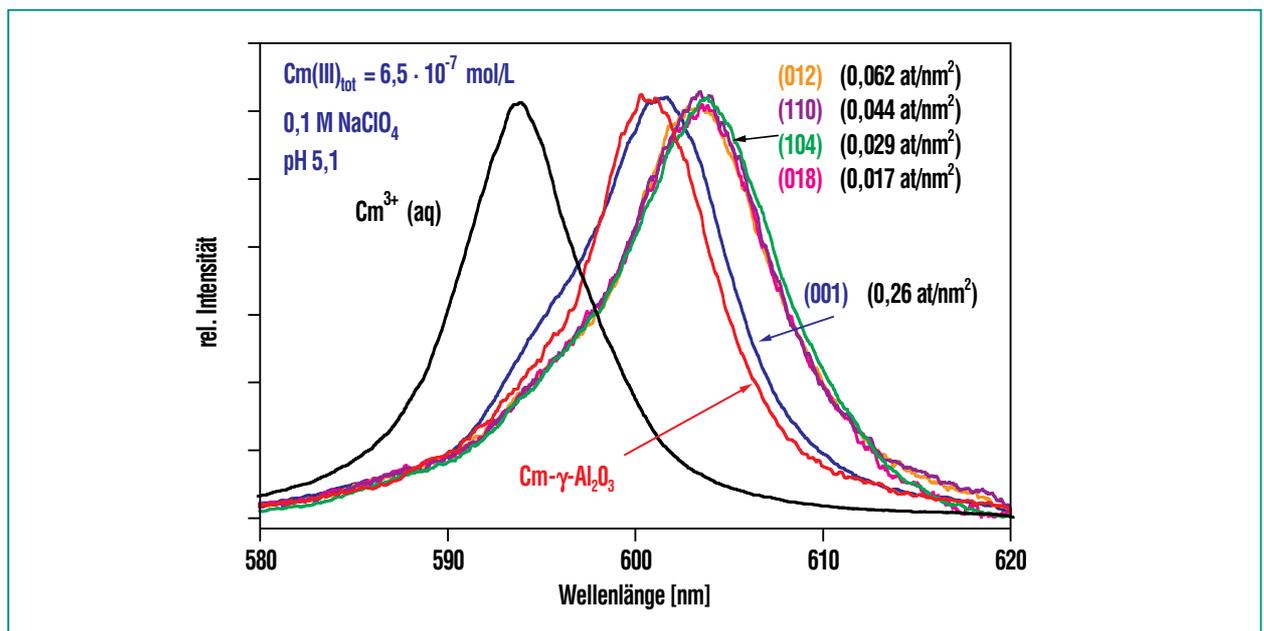


Abb. 4: Fluoreszenzemissions-Spektren für Cm(III) sorbiert bei pH 5,1 an verschiedene Saphir-Einkristalloberflächen (001), (110), (018), (012) und (104). Die Spektren sind auf gleiche Peakhöhen normalisiert. Zum Vergleich sind die Spektren für das freie $\text{Cm}^{3+}(\text{aq})$ und die erste Cm(III)-Sorptionsspezies an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kolloide dargestellt [8].

Ausblick

Auf dem Gebiet der Speziation und Thermodynamik von aquatischen Actiniden nimmt das INE eine international führende Rolle ein. Die Ergebnisse finden Eingang in thermodynamische Datenbanken und sind Grundlage für geochemische und reaktive Transportmodellierungen für Si-

cherheitsanalysen. Die Bedeutung dieser Forschungsrichtung wird unterstrichen durch das Europäische Netzwerk „Network of Excellence for Actinide Sciences“ (ACTINET), das derzeit im Aufbau ist und das Ziel hat, die Actinidenwissenschaften durch Öffnung der Forschungseinrichtungen für Universtitäten wieder zu beleben und wissenschaftlich

hoch qualifizierten Nachwuchsheranzubilden. Das INE ist zusammen mit ITU¹⁾, SCK-CEN²⁾ und dem Koordinator CEA³⁾ maßgeblich an diesem Netzwerk beteiligt.

¹⁾ ITU: Institut für Transuranelemente

²⁾ SCK-CEN: Studiecetrum voor Kernenergie / Centre d'Étude Nucléaire

³⁾ CEA: Commissariat à l'Énergie Atomique

Literatur

- [1] V. Neck, J.I. Kim, *Radiochim. Acta*, 89 (2001) 1
- [2] V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, Th. Fanghänel, J.I. Kim, *Radiochim. Acta* 91 (2003) 253
- [3] V. Neck, R. Müller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M.A. Denecke, J.I. Kim, *Radiochim. Acta* 90 (2002) 485
- [4] R. Guillaumont, Th. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D.A. Palmer, M.H. Rand, (OECD, NEA-TDB), *Chemical Thermodynamics Vol. 5. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2003)
- [5] E. Östhols, J. Bruno, I., Grenthe, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 613
- [6] A.R. Felmy, D. Rai, S.M. Sterner, M.J. Mason, N.J. Hess, S.D. Conradson, *J. Solution Chem.* 26 (1997) 399
- [7] H. Geckeis, R. Klenze, J.I. Kim, *Radiochim. Acta* 87 (1999) 13
- [8] T. Stumpf, T. Rabung, R. Klenze, H. Geckeis, J.I. Kim, *J. Colloid Interface Sci.* 238 (2001) 219
- [9] M.A. Denecke, J. Rothe, K. Dardenne, P. Lindqvist-Reis, *Phys Chem Chem Phys* 5 (2003) 939
- [10] P.J. Eng, T.P. Trainor, G.E. Brown, G.A. Waychunas, M. Newville, S.R. Sutton, M.L. Rivers, *Science* 288 (2000) 1029