

Die INE-Beamline zur Actinidenforschung an ANKA

B. Brendebach, K. Dardenne, M. A. Denecke, J. Rothe, INE;
H. Blank, J. Hormes, H. Modrow, Universität Bonn

Einleitung

Das Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK) hat ein speziell für Untersuchungen an Actiniden und anderen radioaktiven Materialien geeignetes Strahlrohr, die INE-Beamline, an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA des FZK konzipiert, gebaut und vor kurzem in Betrieb genommen. Die Infrastruktur und Sicherheitsausrüstung der INE-Beamline ist so ausgelegt, dass radioaktive Proben bis zum 10^6 -fachen der Freigrenze gemessen werden können. Dies erlaubt es, Proben mit mehr als 25 mg an langlebigen Nukliden, wie zum Beispiel ^{237}Np , ^{242}Pu , ^{243}Am , oder ^{248}Cm , zu untersuchen. Zusammen mit den benachbarten Actinidenla-

boratorien des INE und der Nutzung der dort vorhandenen spektroskopischen, mikroskopischen und analytischen Methoden ist diese Einrichtung einzigartig in Europa und stellt ein äußerst wirksames Instrumentarium für die Forschung auf dem Gebiet der Geochemie der Actiniden und der Grundlagenforschung im Bereich der Actinidenwissenschaften dar. Die INE-Beamline ist Bestandteil des EU Network of Excellence for Actinide Sciences (ACTINET).

Wissenschaftliche Zielsetzung

Bei Fragestellungen der Langzeitsicherheit der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle spielen die Actiniden eine entscheidende Rolle, da sie über sehr lange Zeiträume

zur Radiotoxizität den dominierenden Beitrag liefern. Voraussagen zur Radionuklidfreisetzung über große Zeiträume, wie sie für Langzeitsicherheitsanalysen erforderlich sind, lassen sich nicht durch die zeitliche Extrapolation makroskopisch beobachteter Phänomene gewinnen. Das Verständnis der molekularen Prozesse ist in diesem Zusammenhang essenziell (vgl. Abb. 1). Die Kenntnis des physikalisch/chemischen Zustands von Actiniden unter den geochemischen Bedingungen, auch Speziation genannt, ist dabei von ausschlaggebender Bedeutung [1]. Hier kann die Röntgenabsorptionsspektroskopie wichtige Beiträge liefern, da die Analyse der mit der Röntgenabsorption verbundenen Feinstruktur (X-ray absorption fine structure, XAFS) eine leistungsfähige Technik zur Untersuchung der Actinidspeziation auf molekularer Ebene darstellt. Dem wurde mit dem Bau der INE-Beamline Rechnung getragen.

Aufbau der INE-Beamline [2]

Nach zweijähriger Bauzeit wurden 2004 die Arbeiten zur Installation der INE-Beamline mit der Inbetriebnahme des Röntgenabsorptionsexperiments und des Messdatenerfassungssystems abgeschlossen.

Abb. 2 zeigt eine schematische Darstellung der INE-Beamline. Das Sicherheitskonzept sieht eine Trennung der Optiksektion zur Erzeugung der monochromatisierten Strahlung und der Experimentseite vor. Die Experimentierhütte ist ausgestattet mit einem speziellen Ventilations- und Filtersystem, ein-

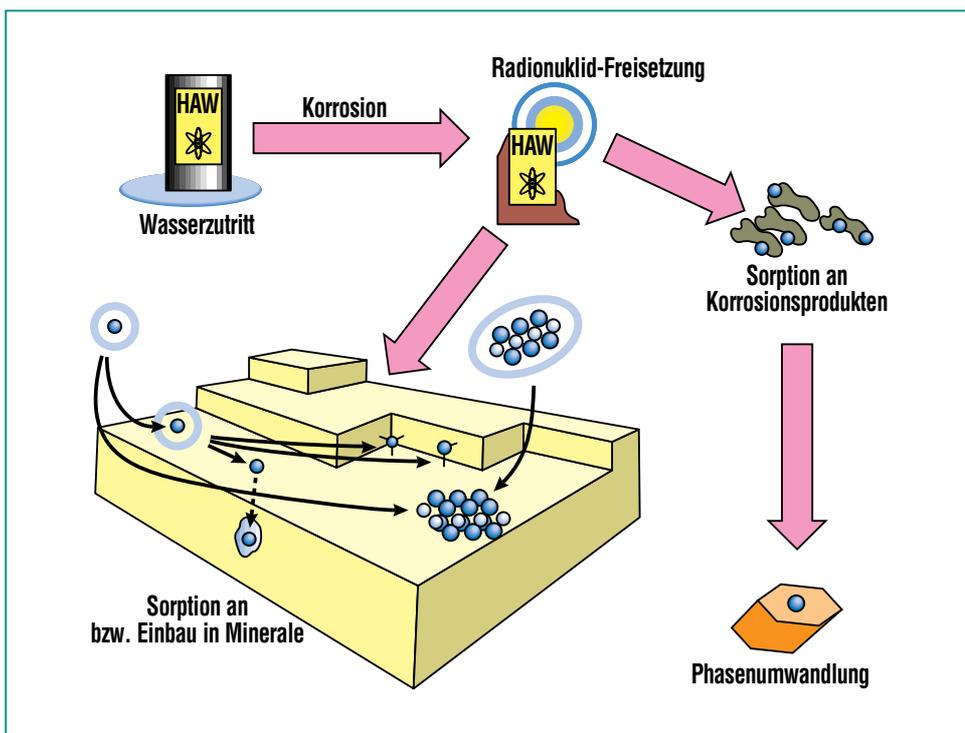


Abb. 1: Schematische Darstellung möglicher Reaktionen, welche das Migrationsverhalten von Radionukliden beeinflussen können.

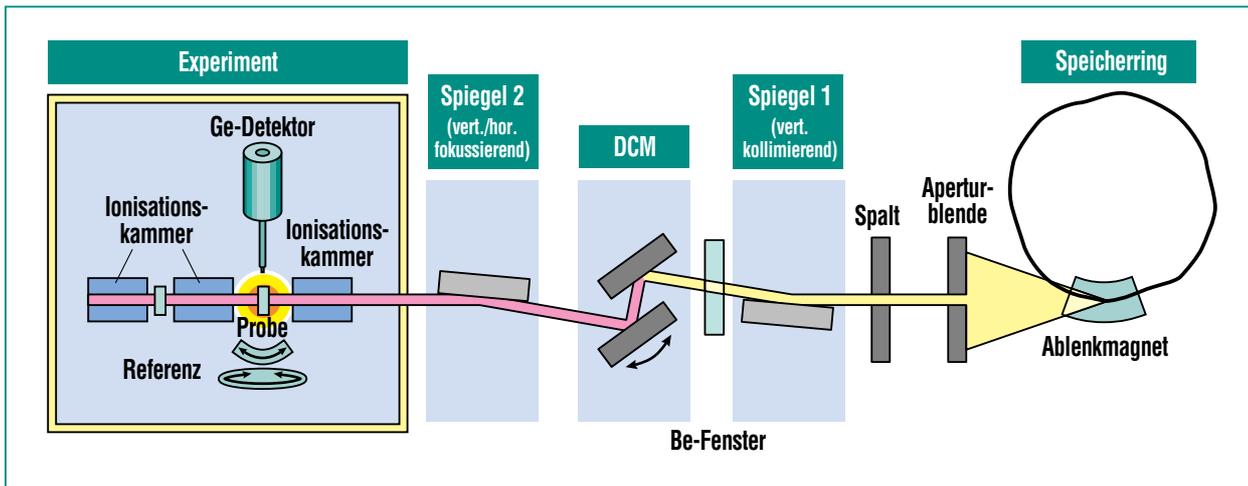


Abb. 2: Schematische Darstellung der INE-Beamline an ANKA.

fach zu dekontaminierenden Oberflächen und einem Hand-Fuß-Monitor in der Personenschleuse.

Die von ANKA ausgehende Synchrotronstrahlung wird in der INE-Beamline zunächst durch ein System aus Aperturblende und Spalt in ihrer Ausdehnung begrenzt und mit Hilfe eines ersten Rhodiumbeschichteten Siliziumspiegels vertikal kollimiert. Zur Monochromatisierung der Synchrotronstrahlung dient ein Doppelkristallmonochromator (DCM), welcher am Physikalischen Institut der Universität Bonn gebaut wurde (vgl. Abb. 3). Das INE zeichnete für die Konstruktion des wassergekühlten ersten Kupferkristallhalters und des Piezoreglers, welcher für einen konstanten Anteil an höheren Harmonischen sorgt, verantwortlich. Durch ein Beryllium-Fenster auf der Speicherringseite abgetrennt, liegt das Monochromatorvakuum während eines laufenden Experiments bei ca. 10^{-6} mbar. In Verbindung mit den Abmessungen des DCM wird dadurch ein schnelles Wechseln der eingesetzten Kristalle ohne lange Pumpzeiten ermög-

licht. Derzeit stehen vier Kristallpaare, Si(111), Si(311), Ge(220) und Ge(422), zur Verfügung, so dass für eine gewünschte Anregungsenergie die Energieauflö-

sung und Photonenausbeute optimiert werden kann. Der zugängliche Energiebereich erstreckt sich von der Schwefel-K-Kante bei 2.47 keV bis zur Rhodium-K-Kan-

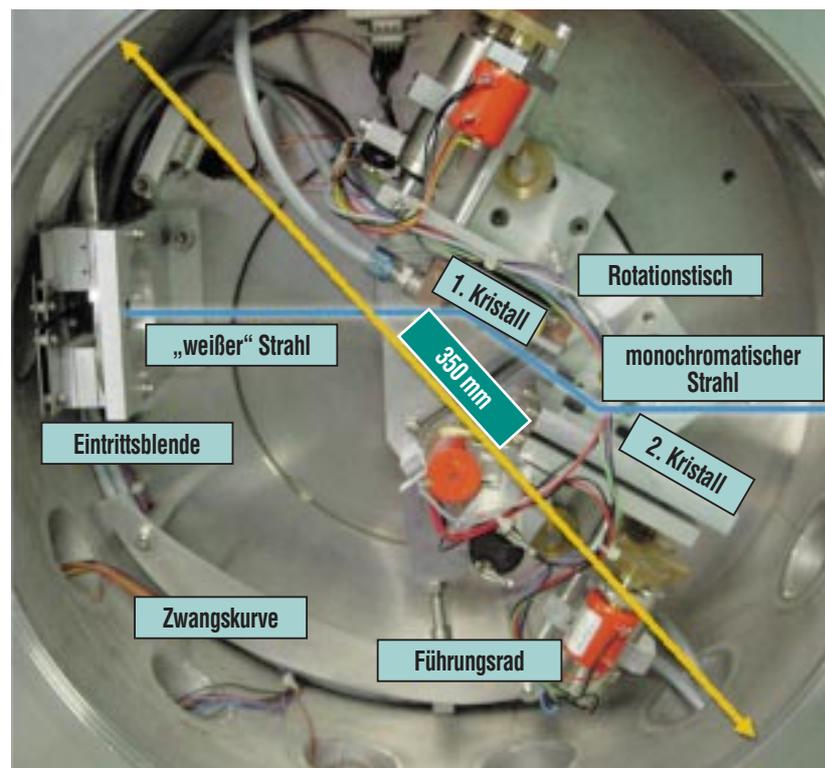


Abb. 3: Innenansicht des Doppelkristallmonochromators (DCM), welcher am Physikalischen Institut der Universität Bonn gebaut wurde.

te bei 23.22 keV und überspannt somit den Bereich der Actiniden-L3-Kanten von ca. 16-20 keV und deren Homologe, den Lanthaniden (L-Kanten von ca. 5.5-11 keV). Im Anschluss an den DCM folgt ein zweiter Spiegel, welcher dafür sorgt, dass der monochromatische Strahl am Experimentierplatz (ca. 24 m vom Quellpunkt der Synchrotronstrahlung entfernt) auf eine Fläche von circa $1 \times 1 \text{ mm}^2$ horizontal und vertikal fokussiert wird.

Abb. 4 zeigt die Experimentierseite der INE-Beamline. Das Sicherheitskonzept für die Messung radioaktiver Materialien umfasst eine mindestens zweifache unabhängige Abschirmung der Proben, z. B. eingeschweißt in ein Polyethylen-Röhrchen und eingesetzt in die Probenzelle. Am INE wurde

eine spezielle Probenzelle zur Messung von Flüssigkeiten und Pasten konstruiert, jedoch ist die Verwendung von anderen, speziellen Probenzellen mit zweifacher Abschirmung nach Absprache möglich. Beim Entwurf der INE-Beamline wurde auf Multifunktionalität Wert gelegt. Neben den Standardmethoden, wie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS), ist besonderes Augenmerk auf oberflächensensitive Techniken basierend auf Messungen unter streifendem Einfall (grazing incidence, GI) gelegt worden. Bei einer Standard-XAFS-Messung wird die Strahlintensität vor und hinter der Probe mit Hilfe von Ionisationskammern gemessen. Bei stark verdünnten Systemen oder für Proben, die für Röntgenstrahlung kaum oder nicht durchlässig sind, wird die von der

Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung registriert. Bei einem GI-Experiment trägt man der Tatsache Rechnung, dass sich die Reaktionen der Actiniden in der Hydro- und Geosphäre oft an Grenz- und Oberflächen abspielen. Die Probe wird dabei auf ein Goniometer montiert, mit dem der Winkel zwischen Probenoberfläche und einfallendem Röntgenstrahl mit einer Genauigkeit von $0,0001^\circ$ eingestellt werden kann. Die vertikale Position der Probe kann mittels eines Hub-Tisches bei einer Schrittweite von 40 nm justiert werden. In einer zukünftigen Erweiterung ist die Konstruktion einer mikrofokussierenden Optik geplant, welche ortsauflösende Messungen erlaubt.

Am 17. Februar 2005 wurden an der INE-Beamline die ersten XAFS-Messungen an radioaktiven Americium-haltigen Proben erfolgreich durchgeführt (vgl. Abb. 5). Mit der Einbindung in das ANKA-Antragssystem zur Strahlzeitvergabe steht die INE-Beamline seit September 2005 auch externen Nutzern zur Verfügung.

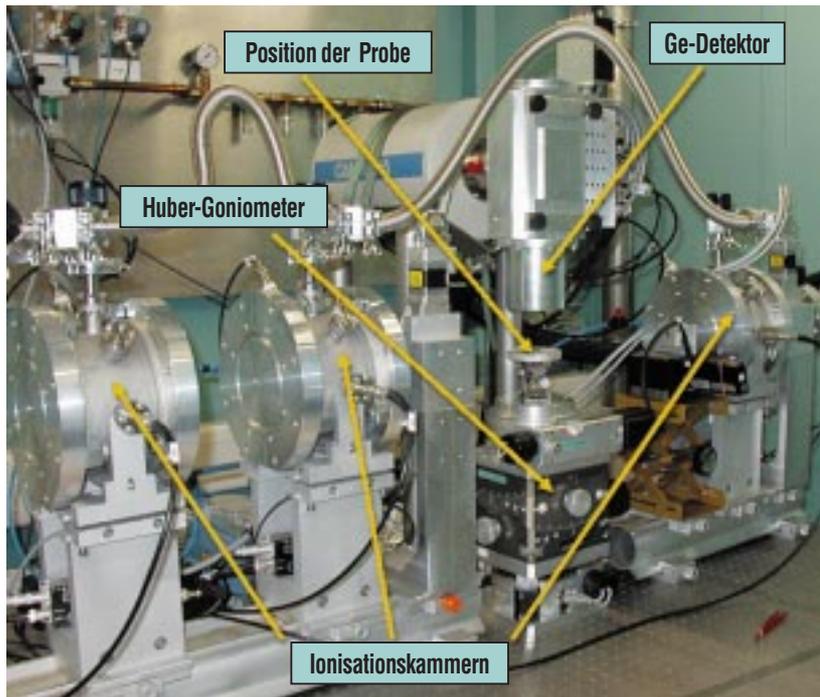


Abb. 4: Experimentiertisch der INE-Beamline. Gezeigt ist der Aufbau für ein Experiment unter streifendem Einfall (grazing incidence, GI). Die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung wird von dem Ge-Detektor registriert, welcher über der Probe montiert ist.

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Grundlagen

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine elementspezifische Methode zur Bestimmung der strukturellen Nahordnung, der Oxidationsstufen sowie der elektronischen Struktur von Atomen [2]. In einem XAFS-Experiment wird die Änderung des Absorptionskoeffizienten bei Variation der Anregungsenergie gemessen. Zur Anregung der Probe dient in der Re-

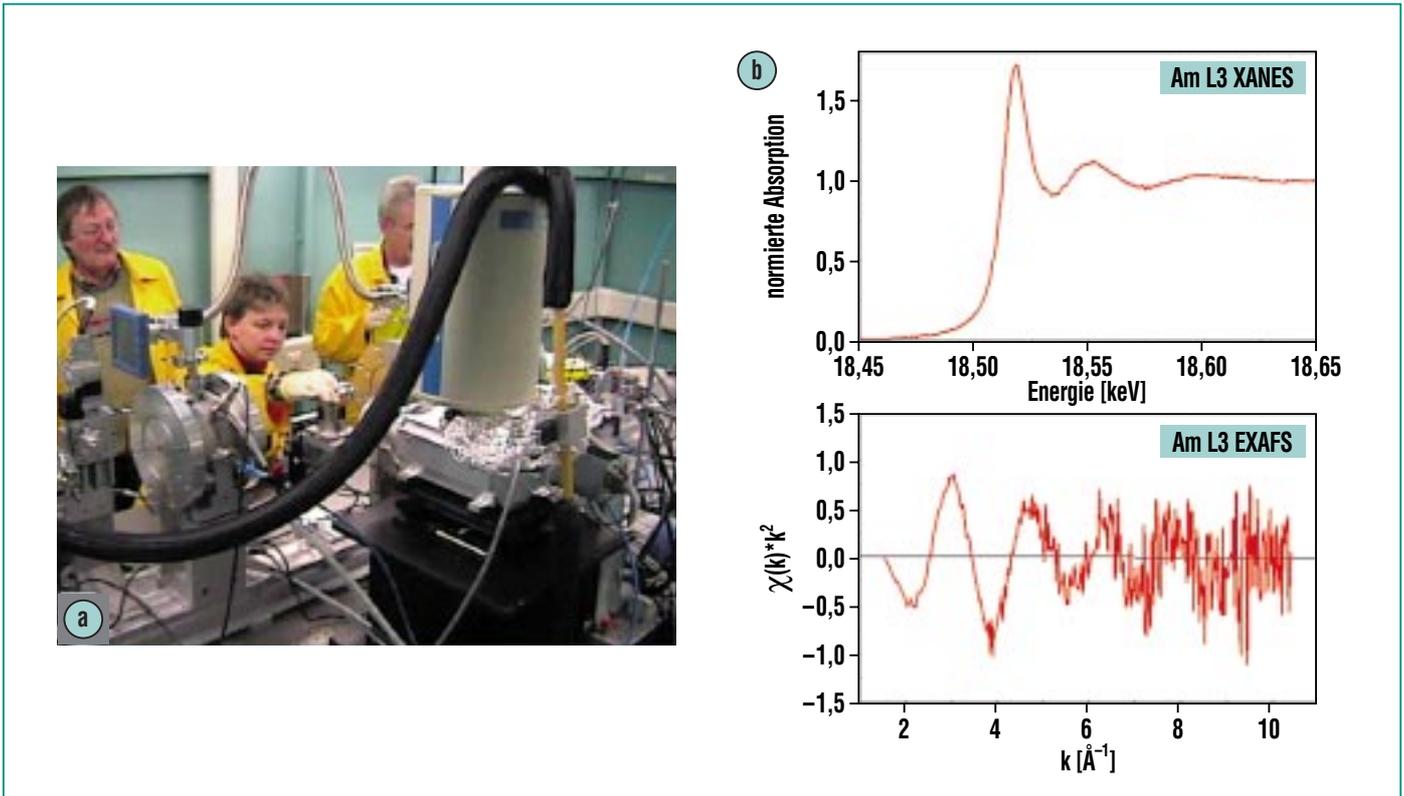


Abb. 5: (a) Einbau der ersten radioaktiven Americium-haltigen Probe am 17.02.2005 und (b) erste Messergebnisse.

gel die hochintensive monochromatisierte Synchrotronstrahlung eines Elektronen- oder Positronenspeicherrings, wie ANKA im FZK. Man unterteilt XAFS-Spektren in zwei Energiebereiche (vgl. Abb. 6), XANES (X-ray absorption near edge structure) und EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure). Aus der Frequenz und der Amplitude der EXAFS-Oszillationen kann auf interatomare Abstände (R) sowie Anzahl (N) und Art der benachbarten Atome geschlossen werden. Der XANES-Bereich liegt bei Photonenenergien nahe dem Ionisationspotential des zu untersuchenden Elements und erlaubt Einblicke u. a. in dessen Valenzzustand und Koordinationsgeometrie.

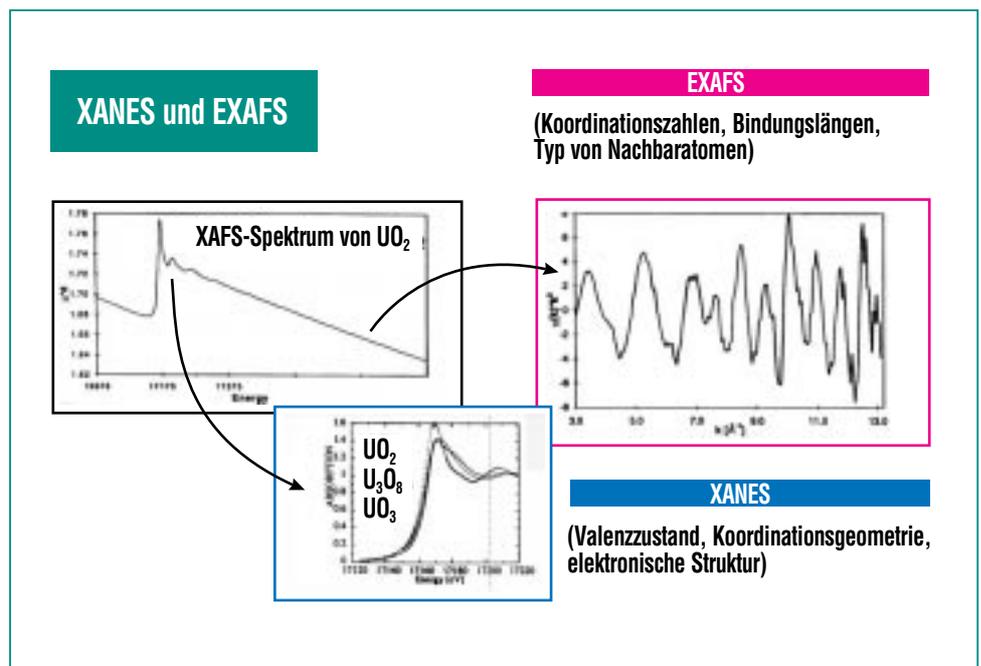


Abb. 6: Einteilung der Röntgenabsorptionsspektren in XANES- und EXAFS-Bereich am Beispiel der U L3 Spektren von Uranoxiden.

Anwendungsbeispiele

Einbau von Americium(III)-Ionen in Mineralphasen [4]:

Die Wechselwirkung von Radionukliden mit Mineralen (Adsorption und struktureller Einbau) bestimmt entscheidend deren Transporteigenschaften in wässrigen

Medien [5]. Ein Fokus liegt auf der Aufklärung der Wechselwirkung von dreiwertigen Actiniden (Am(III), Cm(III)) mit den sekundären Mineralen Calcit und Eisen-Oxo/Hydroxid (HFO). Der Vergleich der Energieabstände ΔE der Hauptstrukturen in den Am-L3-XANES-Spektren von in Wasser gelösten

Am(III)-Ionen mit den an HFO sorbierten Spezies zeigt eine gute Übereinstimmung (vgl. Abb. 7a). Nach einem Monat Tempern vergrößert sich die Energieverschiebung für letztere Probe, was darauf schließen lässt, dass sich der Abstand der ersten Am-O-Koordinationsschale verringert. Dies spricht für den Einbau in die Oxidphase. Eine EXAFS-Analyse von in Calcit eingebauten Am(III)-Ionen liefert vergleichbare strukturelle Parameter, wie sie von in Calcit eingebauten seltenen Erden bekannt sind (vgl. Abb. 7b).

Strukturbestimmung von Zirkonium(IV)-Kolloiden [6]:

Aufgrund seiner vergleichbaren hydrolytischen und kolloidchemischen Eigenschaften wird Zr(IV) als Homolog zu Plutonium(IV) angesehen. Zr-K-XAFS-Messungen legen den Schluss nahe, dass Zr(IV)-Oligomere gebildet werden, wenn die Löslichkeitsgrenze erreicht wird. Es werden jedoch keine regulären Kristallgitter gebildet, wie sie im Falle von Pu(IV)-Oxo/Hydroxid-Kolloide gefunden wurden. Die EXAFS-Messungen in Abb. 8 zeigen (a) partiell hydrolysierte Zr(IV)-Ionen bei einem pH-Wert von 1 ohne Anzeichen von Zr-Zr-Wechselwirkungen, (b) die Bildung von $Zr_x(OH)_y^{4x-y}$ -Oligomeren bei einem pH-Wert von 2 und (c) das Erreichen der Zr(IV)-Löslichkeitsgrenze bei einem pH-Wert von 2.8, wo die Bildung von Partikeln >5 nm deutlich wird.

Der Einfluss einer natürlichen Fulvinsäure (FA), GoHy-573, auf die Plutonium-Speziation [7]:

Pu(VI)-Ionen wurden in Lösungen mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen an Fulvinsäure (FA) und als Referenz in eine Lösung

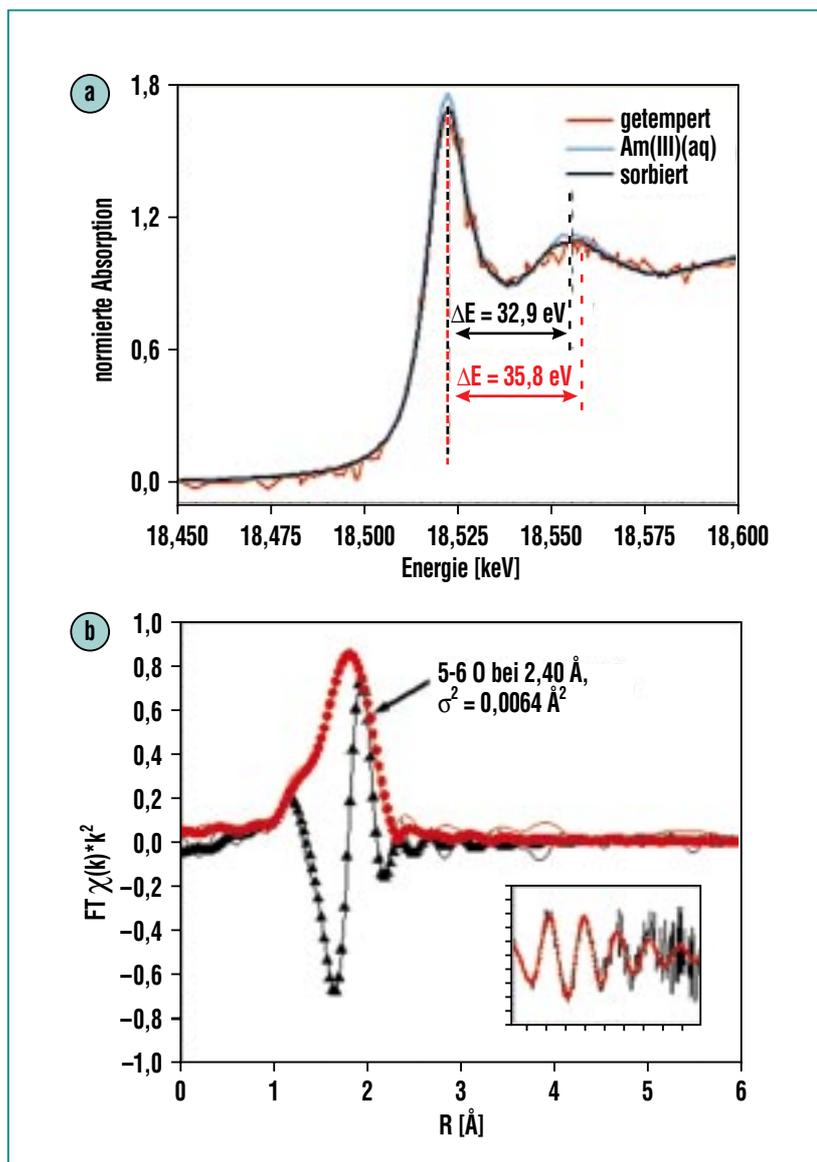


Abb. 7: (a) Am-L3-XANES-Spektren von in Wasser gelösten Am(III)-Ionen und an HFO sorbierten Spezies vor und nach einem Monat Temperzeit. (b) Theoretische Anpassungen (Symbole) an die gemessenen Spektren (Linien) von in Calcit eingelagerten Am(III)-Ionen.

ohne FA gemischt. Die Pu-L3-XANES-Spektren der Proben zeigen signifikante Unterschiede (vgl. Abb. 9). Eine Schulter bei ca. 18.075 keV ist als Indiz für Pu(V)O₂²⁺-Ionen anzusehen. Diese Plutonyl-Struktur fehlt vollständig im Spektrum der Probe mit der höchsten FA-Konzentration. Das Spektrum zeigt einen typischen Verlauf für eine Pu(IV)-Spezies, im Vergleich zu Pu(IV) in wässriger Lösung ist jedoch die Intensität des ausgeprägten Absorptionsmerkmals bei 18.067 keV reduziert. Dies ist ein Indiz für die Bildung von Pu(IV)-Oxo/Hydroxyd-Kolloiden. Das Spektrum der niedrig konzentrierten Probe stellt eine Mischung aus den Spektren der hochkonzentrierten FA-Probe und der Referenz ohne FA dar.

Zusammenfassung

Die neue INE-Beamline an ANKA im Forschungszentrum Karlsruhe bietet die Möglichkeit mittels röntgenspektroskopischer Methoden Speziationsuntersuchungen an Actiniden und anderen Radionukliden durchzuführen. Zusammen mit den benachbarten Actinidenlaboratorien des INE und den dort vorhandenen spektroskopischen und analytischen Methoden sowie der großen Expertise des INE im Bereich der Chemie und Spektroskopie der Actiniden stehen somit einzigartige Instrumente für die Actinidenforschung zur Verfügung. Dies trägt entscheidend zum Verständnis fundamentaler Prozesse bei, die das Migrationverhalten der Actiniden bestimmen und liefert damit wichtige Bausteine für einen geochemisch fundierten Langzeitsicherheitsnachweis für die Endlagerung radioaktiver Abfälle.

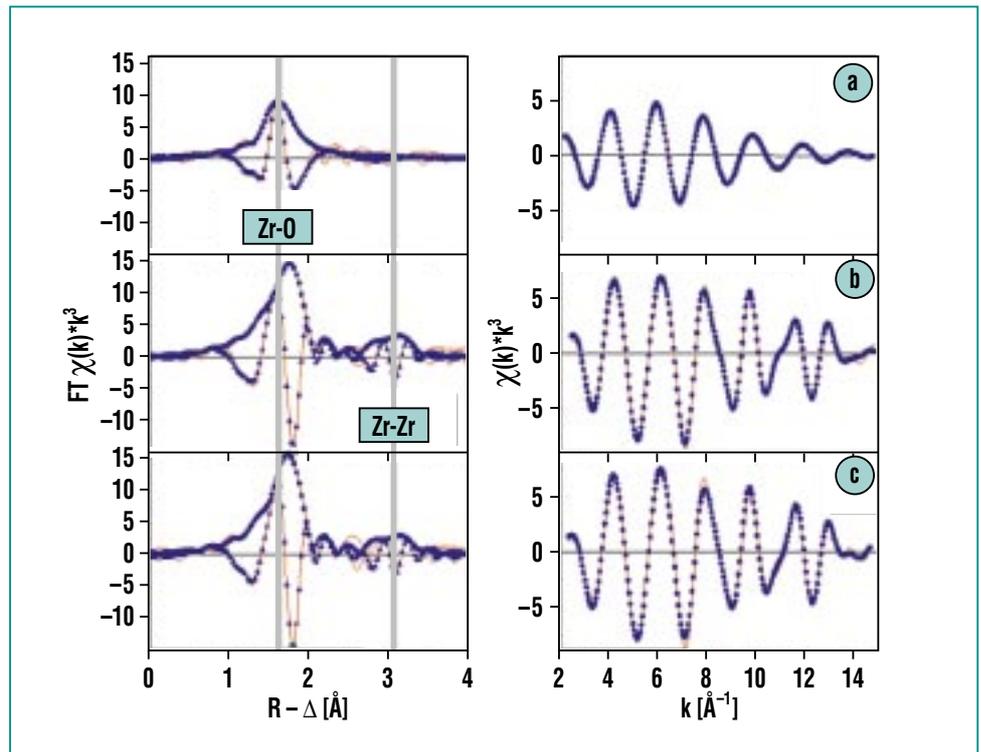


Abb. 8: Zr-K-EXAFS-Auswertung von in Wasser gelösten Zr(IV)-Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert: (a) pH 1, (b) pH 2 und (c) pH 2,8; Daten (rot) und Anpassungen (blau) im R-Raum (links) sowie im k-Raum (rechts).

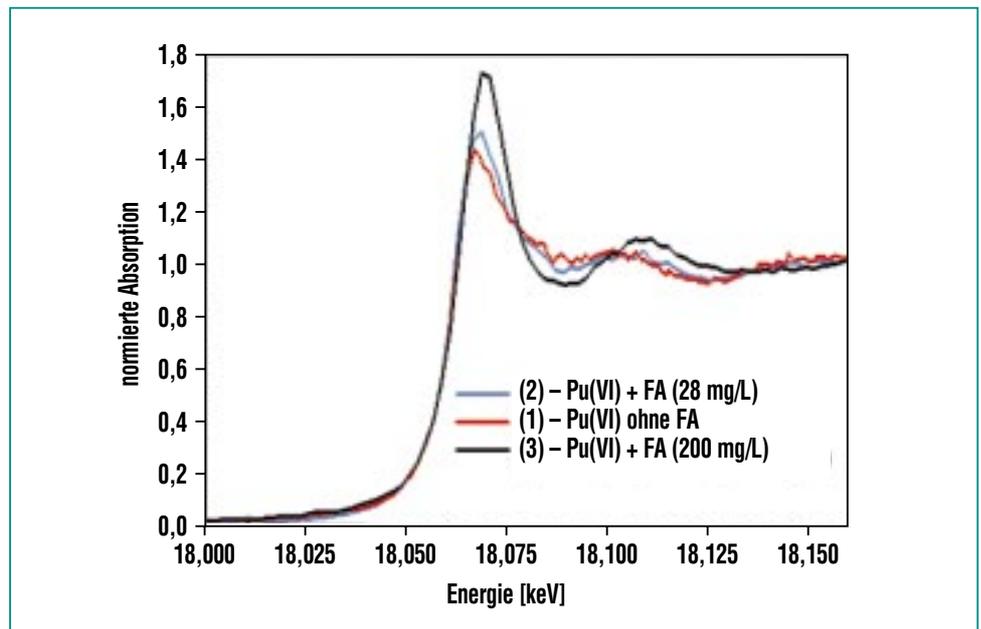


Abb. 9: Pu-L3-XANES-Spektren von Pu(VI)-Ionen in wässriger Lösung und in Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen einer natürlichen Fulvinsäure (FA), GoHy-573.

Literatur

- [1] M.A. Denecke, P.J. Panak, M. Flörsheimer, *Nachrichten 2*, 122-128 (2004)
- [2] M.A. Denecke, J. Rothe, K. Dardenne, H. Blank, J. Hormes, *Physika Scripta T115: 1001-1003* (2005)
- [3] M.A. Denecke, *Actinide Speciation using X-ray Spectroscopic Methods*, *Coord. Chem. Rev.* (invited contribution; accepted)
- [4] M. Marques Fernandes, T. Stumpf, T. Rabung, D. Bosbach, T. Fanghänel, K. Dardenne, T. Schäfer, M.A. Denecke, *ANKA User Report* (2005)
- [5] H. Geckeis, V. Metz, B. Kienzler, *Nachrichten 2*, 110-115 (2004)
- [6] H.-R. Cho, C. Walther, J. Rothe, V. Neck, M.A. Denecke, K. Dardenne, T. Fanghänel, *invited "Hot Topic" contribution to Anal. Bioanal. Chem.* (published online 5. July 2005)
- [7] A. Seibert, J. Rothe, K. Dardenne, C.M. Marquardt, M.A. Denecke, *ANKA User Report* (2005)