



Mit Lasern auf Spurensuche

Das Verhalten von Actiniden in der Umwelt erforschen

Gerhard Geipel, Thomas Stumpf, Gert Bernhard und Thomas Fanghänel
Institut für Radiochemie

In Ostdeutschland wurde in den Jahren 1945 bis 1990 intensiv Uranbergbau betrieben. Etwa 220 000 Tonnen Uran hat die Wismut AG in Sachsen und Thüringen gewonnen. Das entspricht etwa 60 Prozent des in diesen Jahren in der Sowjetunion insgesamt verwendeten Materials.

Zurückgeblieben sind ein umfangreiches Grubensystem, riesige Gesteinshalden und großflächige Absetzbecken – Gebiete, die es heute zu sanieren gilt.

Doch was im Bergbau seinen Anfang findet, setzt sich in Aufarbeitung und Verwendung des abgebauten Materials fort. So sind bis zum Jahr 2000 durch die friedliche Nutzung der Kernenergie weltweit

etwa 220 000 Tonnen hochradioaktive abgebrannte Brennelemente erzeugt worden [1]. Allein auf Deutschland entfallen dabei 8 000 Tonnen. Im Prozess der Energieerzeugung durch Kernspaltung entstehen in diesen Brennelementen neben den Spaltprodukten die zu den Actiniden gehörenden Elemente Neptunium, Plutonium, Americium und Curium. Darüber hinaus enthalten die Abfälle noch erhebliche Mengen Uran.

Somit sind die umweltgerechte Verwahrung der Hinterlassenschaften des Uranbergbaus und die sichere Beseitigung der radioaktiven Abfälle von zentraler Bedeutung für den Schutz heutiger und künftiger Generationen.



Es gibt vielfältige Möglichkeiten, wie Actiniden in die Umwelt gelangen können.

Als Actiniden bezeichnet man die im Periodensystem dem Actinium folgenden vierzehn Elemente. Unter ihnen befinden sich auch Thorium und Uran mit den Ordnungszahlen 90 und 92. Diese beiden radioaktiven Elemente sind, wenn auch in geringen Konzentrationen, in der uns umgebenden Natur überall vorhanden. Elemente mit höheren Ordnungszahlen kommen in wägbaren Mengen in der Natur nicht vor; sie entstehen nur künstlich durch Kernreaktionen.

Die Actiniden gehören zu den Schwermetallen und sind radioaktiv, zerfallen also über einen längeren oder kürzeren Zeitraum in stabile Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl. Die meisten Actiniden sind Alphastrahler mit sehr großen Halbwertszeiten. Plutonium-239 beispielsweise hat eine Halbwertszeit von 20 000 Jahren und die Halbwertszeit von Neptunium-237 beträgt sogar über zwei Millionen Jahre. Kein Wunder also, dass diese Elemente, wenn sie durch Kernwaffentests oder als Folge der friedlichen Nutzung der Kernenergie ungewollt in die Umwelt gelangen, besondere Bedeutung für umweltrelevante Prozesse besitzen.

Wasser – das Transportmedium

Die Problematik dieser ausschließlich vom Menschen in den Umlauf gebrachten Elemente ist: Wir kennen ihr geochemisches Verhalten bisher ungenügend. Bei allen

in der Natur vorkommenden Elementen sind Ausbreitungswege und Zersetzungsprodukte meist besser bekannt. Um aber die Ausbreitung der Actiniden beschreiben und prognostizieren zu können, sind detaillierte Kenntnisse zu den vielfältigen Wechselwirkungen dieser Elemente in natürlichen Systemen erforderlich.

Von zentraler Bedeutung ist daher deren Speziation: Wir müssen wissen, in welcher chemischen Form die Actiniden unter den verschiedenen in der Natur herrschenden Bedingungen vorliegen. Das wichtigste Transportmedium in der Natur ist Wasser. Auch die Ausbreitung der Actiniden erfolgt über den Wasserweg. Daher interessiert uns, mit welchen Bodenbestandteilen sie Verbindungen eingehen und wie die gebildeten Reaktionsprodukte in Wasser löslich sind. Denn lösliche Verbindungen werden sich mit dem Wasser ausbreiten. Aber auch ein Transport der Actiniden in unlöslicher Form, gebunden an Kolloide, ist möglich.

Actinid-Ionen können Komplexe mit einer Vielzahl von anorganischen und organischen Liganden bilden, sie können an mineralischen Oberflächen sorbiert oder auch in Mineralphasen eingebaut werden. Potenzielle organische Liganden für Actiniden sind vor allem Humin- und Fulvinsäuren. Aber auch Holzabbauprodukte, ja selbst Waschmittel und Biozide können als Komplexbildner für Actiniden sowohl in gelöster als auch kolloidaler

Form fungieren. Das Spektrum an Verbindungen, die Actinide mit den verschiedenen Bodenbestandteilen bilden können, ist groß.

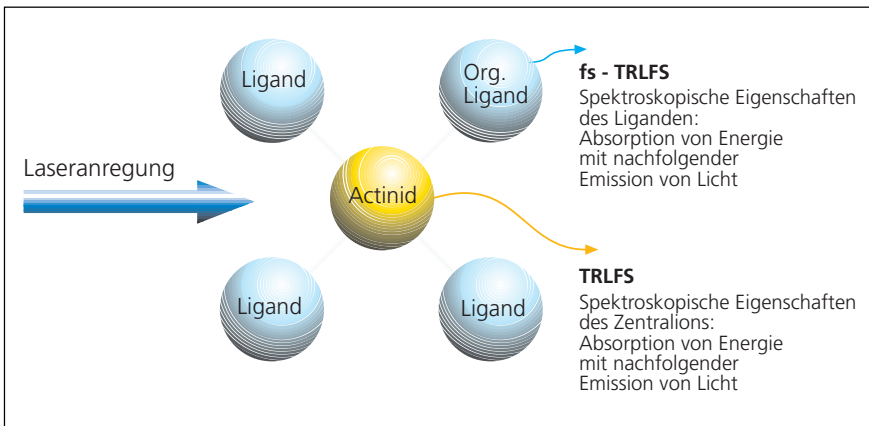
Photonen sind das Mittel der Wahl

Möchte man das Verhalten von Actiniden in der Umwelt erforschen, muss man im Labor umweltrelevante Bedingungen schaffen. Erforscht man ihr Verhalten in wässrigen Systemen, ist eine besondere Schwierigkeit, dass diese Elemente in extrem niedrigen Konzentrationen in der Umwelt auftreten. Ein Liter Haldensickerwasser enthält beispielsweise nur ein Milligramm Uran. Für die anderen Actiniden liegen die Konzentrationen noch einmal um mehrere Größenordnungen niedriger. Für uns galt es also, Untersuchungsmethoden zu finden, mit denen sich die Charakteristika dieser Elemente in ihren Verbindungen auch noch bei so niedrigen Konzentrationen nachweisen lassen. Hier sind Photonen das Mittel der Wahl; Lichtquanten lassen sich auf einfache Weise und zudem noch besonders sensitiv mit einem geeigneten Detektor nachweisen. Wir haben uns der laserinduzierten zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) bedient. Eine hochsensitive experimentelle Methode, die niedrigste Nachweisgrenzen erreicht, es also gestattet, Untersuchungen bei sehr kleinen Actinidkonzentrationen durchzuführen.

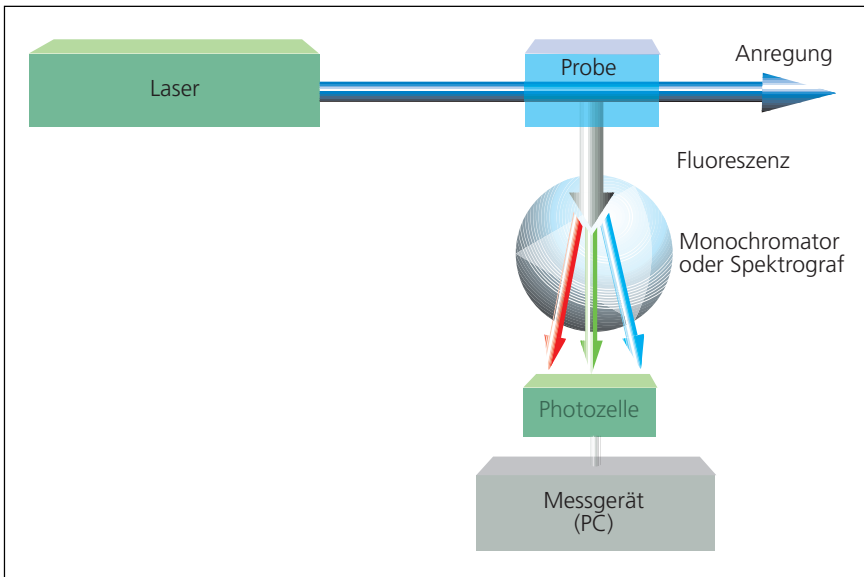
Für die Fluoreszenzmessungen benötigt man einen Laser, mit dem man die zu untersuchende Probe bestrahlt. Diese

Alpha-Strahler

Die Reichweite von Alphastrahlern ist zwar sehr gering, in Luft beispielsweise nur wenige Zentimeter, Alphastrahler haben aber gegenüber Beta- und Gamma-Emittern einen deutlich höheren Dosisfaktor. Denn die kinetische Energie dieser Teilchen ist sehr hoch und führt bei Aufnahme dieser Elemente in den menschlichen Körper durch Inhalation und Ingestion zu sehr hohen lokalen Strahlenbelastungen.



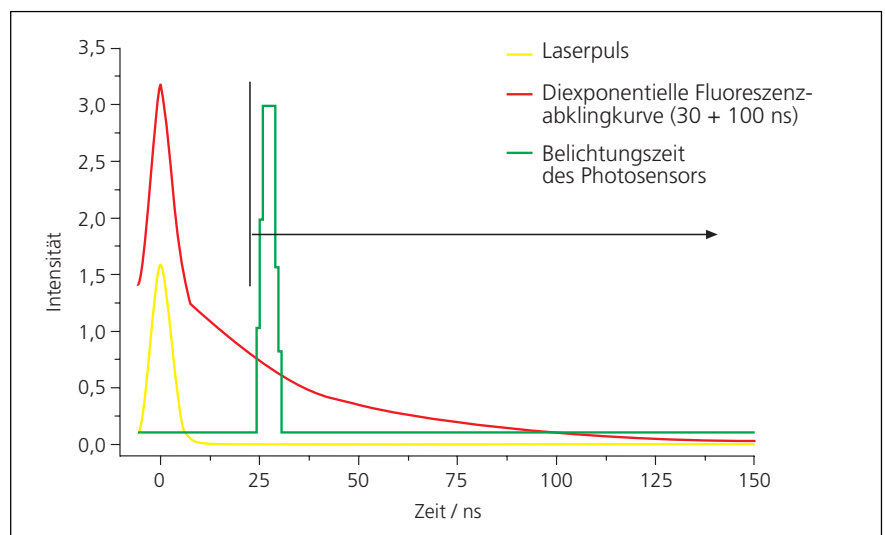
Bei laserinduzierten Untersuchungen absorbieren sowohl Metallion, Ligand und gebildeter Komplex Licht. Die emittierten Photonen haben je nach Herkunft unterschiedliche Eigenschaften.



In der Fluoreszenzspektroskopie wird das emittierte Licht im rechten Winkel zur Richtung des Anregungslasers in einen Spektrografen geleitet, dort in seine optischen Bestandteile zerlegt und mit einer vielkanaligen Photozelle gemessen.

nimmt aus dem Laserstrahl Energie auf und wird angeregt. Anschließend geht die Probe wieder in den Grundzustand über und emittiert nun ihrerseits Licht. Die emittierte Strahlung breitet sich kugelsymmetrisch von der angeregten Probe aus. Im rechten Winkel zum einge-

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren lassen sich mit Hilfe steuerbarer Photosensoren aufnehmen. Der Laserpuls (gelb) regt die Probe an, das emittierte Signal (rot) wird nach Abklingen des Laserpulses während der Belichtungszeiten des Photosensors (grün) gemessen. Der Zeitpunkt der Belichtung kann relativ zum Laserpuls verändert werden. Hier wird die Messung etwa 25 Nanosekunden nach dem Laserpuls (schwarz) begonnen.



strahlten Laserpuls misst man dann die Fluoreszenz. Das Licht wird einem Spektrografen zugeleitet, in dem es von optischen Gittern in seine spektralen Anteile zerlegt und anschließend in einer Photozelle gemessen wird.

Bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie setzt man gepulste Laser zur Anregung und besonders schnelle Kameras als Detektoren ein. Auch hier nimmt die Probe durch den Laserpuls Energie auf und geht, nachdem der Laserpuls abgeklungen ist, wieder in den Grundzustand über. Nach einem exponentiellen Zerfallsgesetz klingt die Fluoreszenz der Probe ab. Mit Hilfe eines elektronisch angesteuerten „Kameraverschlusses“ kann man das Abklingverhalten der Lumineszenzerscheinung als Funktion der Zeitdifferenz zwischen Laserpuls und Messung verfolgen. Dafür baut man den Verschluss vor dem Photosensor ein. Mit einem Zeitverzögerungsgenerator wird dieser dann so angesteuert, dass der Photosensor nur in einem bestimmten Zeitfenster nach dem Laserpuls durch die emittierten Photonen belichtet wird.

Als „Kameraverschluss“ dienen hochmoderne, vielkanalige Photonenvervielfacher, so genannte Multi-Channel-Plates (MCP). Zurzeit gibt es bereits MCPs, die Belichtungszeiten bis in den Picosekundenbereich (billionstel Sekunden) erlauben. Im Falle einer spektralen Auflösung des Fluoreszenzspektrums in einem Gitterspektrografen ermöglichen die MCPs eine gleichzeitige Messung des gesamten Spektrums.



Doch bei dieser Messmethode müssen einige wesentliche Bedingungen erfüllt sein. Zum einen fluoreszieren nicht alle Elemente, sodass wir zeitaufgelöste Spektren nur für bestimmte Actiniden mit definierten Oxidationszuständen aufnehmen können (unter anderem Uran(VI), Americium(III) und Curium(III)). Andere Oxidationsstufen und andere Actinidenelemente wie Uran(IV), Neptunium oder Plutonium können wir nicht direkt mit Fluoreszenzmethoden untersuchen. Hier muss man einen Umweg gehen und die Fluoreszenz der organischen Liganden nutzen. Ein weiterer Aspekt ist die Wellenlänge des Laserlichtes. Für die Anregung der zu untersuchenden Probe benötigt man Laserpulse mit einer Wellenlänge, die eine maximale Probenanregung ermöglichen. Man braucht also einen Laser, der eine geeignete Wellenlänge zur Verfügung stellt.

Ein dritter Punkt ist die Lebensdauer des Laserpulses. Da man den Einfluss des Laserpulses nicht mit einfachen Mitteln vom emittierten Fluoreszenzlicht trennen kann, muss der Laserpuls wesentlich kürzer sein als die zu erwartende Fluoreszenzlebensdauer der Probe. Und gerade diese Bedingung zeigt häufig die Grenzen der Methode auf: Zwar zeigen Metallionen wie Uran(VI) und Curium(III) relativ lange Fluoreszenzlebensdauern im Bereich von Mikrosekunden; für diese Elemente reicht es aus, wenn der Laserpuls einige Nanosekunden andauert. Schwieriger wird es, wenn man den Umweg über die organischen Liganden der Actiniden gehen muss. Deren Fluoreszenzlebensdauer ist um mehrere Größenordnungen kürzer, und es ist ein Fluoreszenzspektrometer nötig, das auf einem Ultrakurzpulslaser basiert – er erzeugt Laserpulse von nur wenigen Femtosekunden (milliardster Teil einer millionstel Sekunde).

Für die sehr unterschiedlichen Anforderungen an Laser und Detektionssystem haben wir verschiedene, auf die speziellen Fragestellungen optimierte Fluoreszenzmesssysteme aufgebaut.

Nicht einfach sich selbst überlassen

Wird der Uranerzbergbau eingestellt, bleiben Grube, Abraumhalden mit dem tauben Gestein und die infolge der Auf-



Ein Blick in das Laserlabor demonstriert die Komplexität des Aufbaus der Fluoreszenzspektroskopie.

arbeitung des Erzes entstandenen kontaminierten Flächen und Absetzbecken zurück. Dies alles sind Anlagen, die man nicht einfach sich selbst überlassen kann. Denn der Zufluss von Wasser löst eine Vielzahl von Verwitterungsprozessen aus, in deren Verlauf sich die noch vorhandenen natürlichen Radionuklide wie Uran und seine Zerfallsprodukte in der Umwelt ausbreiten können.

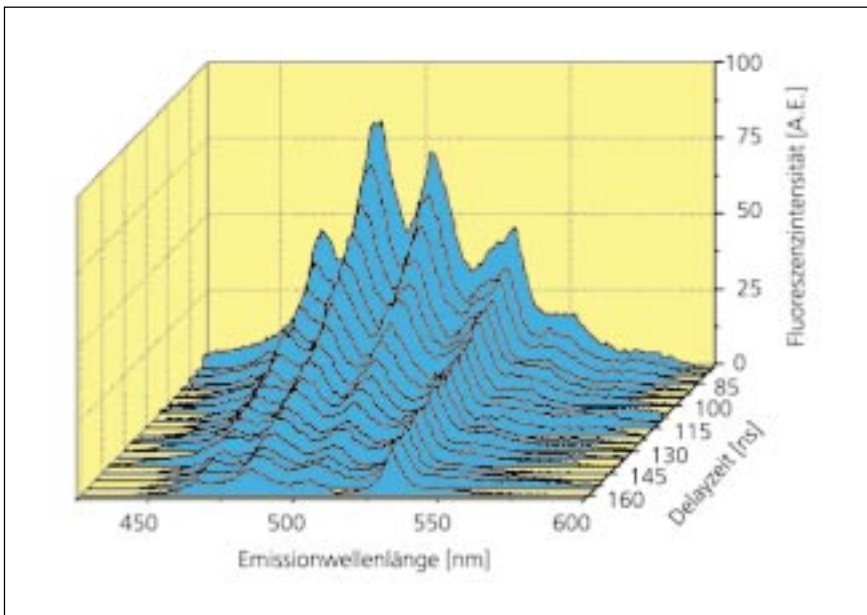
Der pH-Wert natürlicher Wässer liegt in der Regel um den Neutralbereich. Unter diesen Bedingungen löst sich in der Atmosphäre vorhandenes Kohlendioxid – das Wasser ist carbonathaltig. Während das Uran in sauren Lösungen als freies hydratisiertes Uranylion (UO_2^{2+}) vorliegt, gehen die Uranylionen in neutralen Wässern, unter natürlichen Bedingungen also, mit den Carbonationen eine starke Bindung ein – es bilden sich Komplexe. Die entstehenden Uranylcarbonatkomplexe sind im Gegensatz zum Uranylion nicht elektrisch positiv, sondern negativ geladen und zeigen damit ein völlig anderes Migrationsverhalten, als das zweifach positiv geladene Uranylion. Neben Carbonat sind zudem in den Uranbergbauwässern infolge von Verwitterungsprozessen eine ganze Reihe weiterer Kationen und Anionen in gelöster Form vorhanden, die als potenzielle Liganden um Koordinationsplätze am Uranylion konkurrieren. Die Eigenschaften der dabei gebildeten Komplexe bestimmen we-

sentlich die Mobilität des Urans. Die unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften dieser Spezies gestatten, deren Anteil in wässrigen Lösungen exakt zu bestimmen.

Als Ergebnis zahlreicher Untersuchungen sind bereits die Komplexbildungskonstanten verschiedenster Urankomplexe in der Datenbank der Nuclear Energy Agency (NEA) zusammengefasst [2]. Mit Hilfe der Datenbank lässt sich berechnen, welche Uranylkomplexverbindungen unter den entsprechenden Bedingungen (pH-Wert, Elementkonzentrationen) in Haldensicker- und Grubenwässern vorherrschen sollten. Solche Berechnungen haben wir für verschiedene Haldensickerwässer angestellt.

Die Berechnungen sagten aus, dass ausschließlich zwei Uranylcarbonatkomplexe in den Lösungen stabil sein sollten – ein Dicarbonato- und ein Tricarbonatokomplex ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$). Die beiden löslichen Komplexe weisen keinerlei Fluoreszenzeigenschaften auf. Im Widerspruch dazu haben unsere Messungen der Haldensickerwässer jedoch ein Fluoreszenzspektrum gezeigt.

Daraufhin haben wir im Labor verschiedene Sickerwässer synthetisch hergestellt und einigen Calcium zugesetzt. Dabei stellte sich bald heraus, dass ein Fluoreszenzspektrum immer dann auftrat, wenn Calcium in der Uranyltricarbonatlösung



Zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum, aufgenommen mit einem originalen Haldensickerwasser aus Schlema.

($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) anwesend war. Die Intensität der Fluoreszenz stand dabei in direktem Zusammenhang mit der Calciumkonzentration. Daraus lässt sich nur eine Schlussfolgerung ziehen: Das Uranyltricarbonat bildet mit dem Calcium einen Komplex. Eine anschließende systematische Variation der Calcium-, Uranyl- und Carbonatkonzentration machte deutlich, dass zwei Calciumionen mit dem Uranyltricarbonat reagieren und einen elektrisch neutralen Calciumuranyltricarbonatkomplex bilden ($\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$). Mit den aus unseren Messungen ermittelten Komplexbildungskonstanten haben wir neue Berechnungen angestellt. Diese haben eindeutig ergeben, dass im pH-Bereich der Haldensicker- und Grubenwässer der Hauptanteil des Urans in Form dieses Komplexes vorliegt. Das ist vor allem deshalb erstaunlich, weil der Komplex bisher nur als Mineral bekannt war (Liebigit: $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Seine Entdeckung in gelöster Form hat weit reichende Konsequenzen für die Reinigung der Abwässer aus Urangruben. Der Komplex ist ungeladen und hat damit vollkommen andere Eigenschaften als die geladenen Uranverbindungen. Geladene Teilchen lassen sich aus wässrigen Lösungen durch Ionenaustausch entfernen; diese relativ einfache Variante der Reinigung lässt sich auf den neu entdeckten Komplex nicht anwenden. Zudem wissen wir nun, dass bei Anwe-

senheit einer ausreichenden Menge des Lösungsmittels Wasser das Mineral Liebigit ebenfalls migrationsfähig ist.

Komplexbildner in der Natur

Potenzielle organische Liganden für Actiniden sind in der Natur überall vorhanden. Den meisten dieser Verbindungen ist gemein, dass sie auf Grund aromatischer Bestandteile Fluoreszenzeigenschaften aufweisen. Gehen die Liganden nun Komplexe mit nichtfluoreszierenden Metallionen ein, ist eine Untersuchung der Komplexbildung durch den Umweg über eben diese organischen Liganden möglich.

Neptunium ist das dem Uran im Periodensystem benachbarte höhere Actinidenelement. Es entsteht durch Neutroneneinfang im Kernreaktor in immerhin noch bedeutenden Mengen (450 Gramm pro Tonne Brennelement). Die stabilste Oxidationsstufe von Neptunium in Lösung ist Neptunium(V).

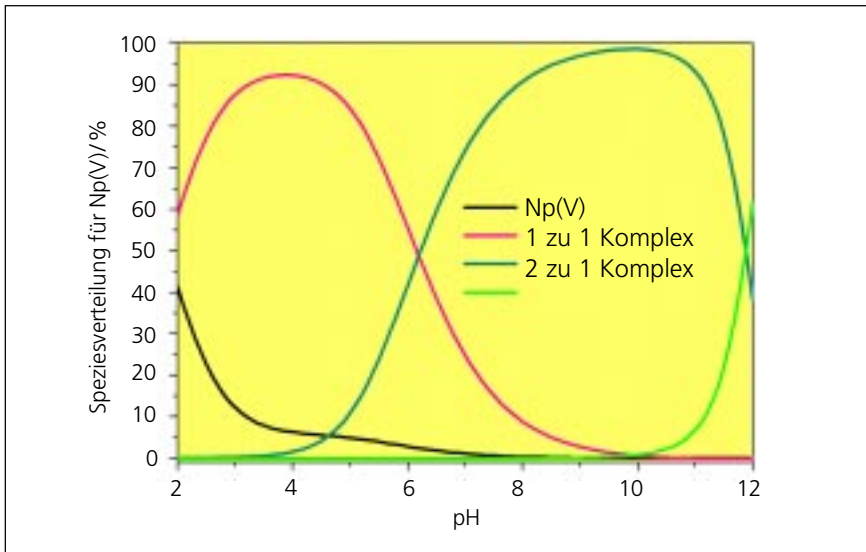
Neptunium selbst fluoresziert nicht. Bildet es allerdings Komplexe mit organischen Liganden, können sie über deren Fluoreszenzverhalten bestimmt werden. Als Beispiel haben wir die Komplexbildung mit 2,3-Dihydroxybenzoesäure, einer phenolischen Benzolcarbonsäure, untersucht. Die Verbindung hat ein Absorptionsmaximum bei einer Lichtwellen-

länge von 310 Nanometern, sodass die Fluoreszenz mit Laserpulsen dieser Wellenlänge angeregt werden kann. Die Fluoreszenzlebensdauer des Liganden beträgt 375 Picosekunden (millionster Teil einer millionstel Sekunde) und das Emissionsmaximum liegt bei 440 Nanometern. Aus den gemessenen Fluoreszenzintensitäten können wir Schlussfolgerungen über die Konzentrationen der einzelnen Spezies in der Lösung ziehen. Unter sauren Bedingungen haben wir einen eins zu eins Neptunium(V)-2,3-Dihydroxybenzoat-Komplex bestimmt. Dabei reagiert nur die Carboxylgruppe mit dem Neptunium(V). Dagegen reagieren in nahezu neutralen Lösungen zwei Neptunium(V)-Ionen mit der 2,3-Dihydroxybenzoesäure. Das bedeutet, dass unter diesen Bedingungen auch die phenolische OH-Gruppe am Benzolring zur Komplexbildung herangezogen wird. Gleiche Untersuchungen mit Uranylionen zeigen lediglich eine eins zu eins Komplexbildung. Es wird aber eine auffällige Abhängigkeit der Komplexbildungskonstante vom pH-Wert der Lösung beobachtet. Die Schlussfolgerung aus diesem Verhalten ist, dass dieses Actinidion bereits in relativ sauren Lösungen mit zwei Bindungsstellen des Liganden reagiert. Nämlich zusätzlich zur Carboxylgruppe auch mit der phenolischen OH-Gruppe – es bildet sich ein Chelat.

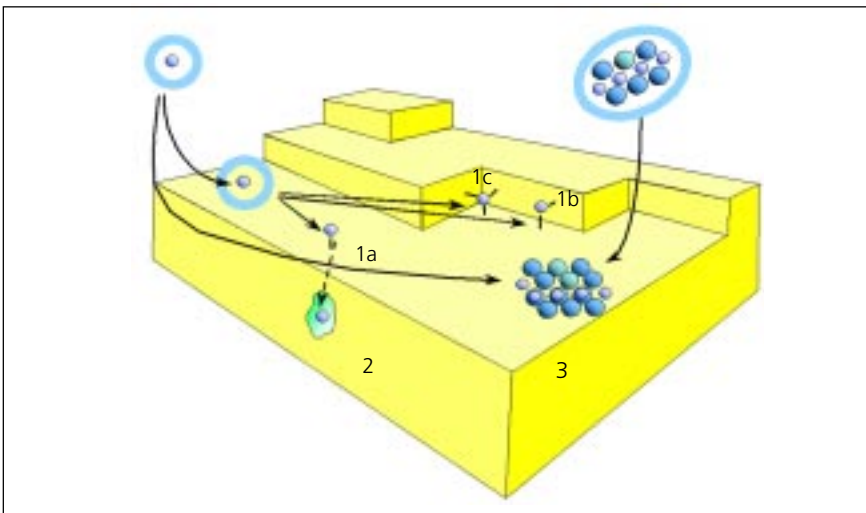
Die Einbeziehung der ermittelten Komplexbildungskonstanten in Berechnungen zeigt, dass die Komplexbildung mit organischen Liganden die Speziation der entsprechenden Actinide stark beeinflussen kann.

Hält Calcit Curium fest?

Urangruben stehen am Anfang des Kreislaufs der Kernenergienutzung, die Endlager stehen an seinem Schluss. Für eine Beurteilung der Langzeitsicherheit von Endlagern gehen wir wie im Fall der stillgelegten Uranerzgruben der Frage nach, ob sich die eingelagerten radioaktiven Spezies möglicherweise ausbreiten und in der Umwelt verteilen könnten. Hier spielen Sorptionsprozesse von Radionukliden an Mineraloberflächen, die beim Kontakt mit dem umgebenden Wirtsgestein auftreten können, eine entscheidende Rolle. Nähern sich durch Wasser mobilisierte Io-



Berechnete Speziesverteilung für 1 Milligramm pro Liter Neptunium(V) und 1,5 Milligramm pro Liter 2,3-Dihydroxybenzoesäure.



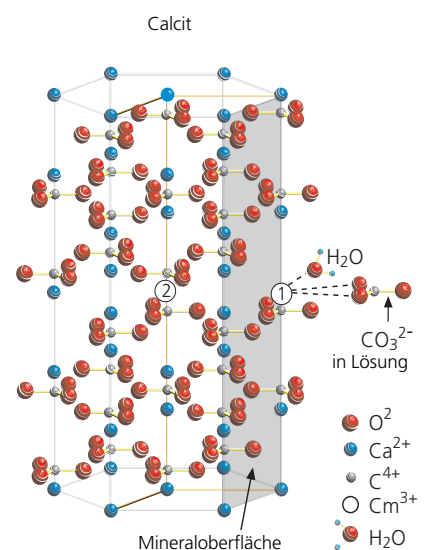
Die Actiniden können an Mineralien gebunden sein. Dabei sind verschiedene Bindungsmöglichkeiten denkbar (1a bis 1c). Nachhaltige Immobilisierung tritt immer dann auf, wenn die Ionen im Kristallgitter des Minerals eingebaut werden (2). Ebenso können durch die Sorption von Kolloiden Actiniden gebunden werden (3).

nen einer Mineraloberfläche, ist es möglich, dass sie als Oberflächenkomplexe daran gebunden werden. Eine nachhaltige Immobilisierung findet immer dann statt, wenn das Nuklid in das Kristallgitter des Minerals eingebaut wird. Calcit (CaCO_3) ist in der Natur allgegenwärtig und ist insbesondere als Verwitterungsprodukt des Zements in Endlagern radioaktiver Abfälle eine bedeutende Sekundärmineralphase. Aus Voruntersuchungen ist bekannt, dass Calcit sehr stark immobilisierend auf zwei- und dreiwertige Ionen wirkt. Am Beispiel von Curium(III) wollten wir daher herausfinden, ob der Einbau des Actinids in das Kristallgitter möglich ist.

Wir haben die Emissionsspektren dieses Elements nach verschiedenen langen Kontaktzeiten mit einer Calcitsuspension aufgenommen. Auch hier haben wir wieder unter umweltrelevanten Bedingungen gearbeitet und nur geringste Konzentrationen von Curium eingesetzt (0,02 Milligramm pro Liter). Dabei konnten wir zwei Curium(III)-Calcit-Oberflächenkomplexe nachweisen und charakterisieren. Das Maximum der Fluoreszenzemission einer der Curium-Spezies entspricht dem des Tetracarbonatkomplexes ($\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$) in Lösung. Mit zunehmender Curium(III)-Calcit-Kontaktzeit nahm die Stärke des Signals ab, und das Signal einer zweiten Curium-Calcit-Sorp-

tionsspezies wurde sichtbar. Die Verschiebung war besonders ausgeprägt und deutete auf eine starke Veränderung der chemischen Umgebung des Curiums hin. Doch nicht nur die Verschiebung der Curium-Emissionsspektren, auch die Fluoreszenzlebensdauer der verschiedenen Curium/Calcit-Sorptionsspezies ist eine wichtige Informationsquelle: Aus den gemessenen Fluoreszenzlebensdauern lässt sich die Zahl der Wassermoleküle, die das Curiumatom direkt umgeben, ableiten und somit auf die Art der Bindung des Metallions an die Mineraloberfläche rückschließen. Je weniger Wassermoleküle das Curiumatom umgeben, umso länger ist die Fluoreszenzlebensdauer.

Während das freie Curium-Aquoion von neun Wassermolekülen in der primären Koordinationssphäre umgeben ist – die Fluoreszenzlebensdauer beträgt etwa 70 Mikrosekunden (millionstel Sekunden) –, deutet die für den ersten Curium/Calcit-Oberflächenkomplex ermittelte Fluoreszenzlebensdauer (über 300 Mikrosekunden) auf nur noch ein Wassermolekül in der ersten Koordinationssphäre des Curiums hin. Für die zweite Curium/Calcit-Sorptionsspezies haben wir eine besonders lange Fluoreszenzlebensdauer gemessen, sie betrug über 1300 Mikrosekunden. Das entspricht ziemlich genau dem theoretischen Wert für die Fluores-



Den Einbau von Curium(III) in das Kristallgitter demonstriert das Strukturmodell. Während das oberflächennahe Curium(III) noch an Wasser gebunden ist (1), verfügt das vollständig in das Kristallgitter eingelagerte Curium(III) über keinerlei Wasserkoordination mehr (2).



zenzlebensdauer von Curium bei völliger Abwesenheit von Wasser – das Curium ist offensichtlich vollständig eingebaut worden. Die mit laserspektroskopischen Methoden erhaltenen Informationen zum Sorptions- und Einbaumechanismus von Actiniden an beziehungsweise in Calcit werden bei zukünftigen Berechnungen zu Langzeitsicherheitsanalysen von Endlagern für hochradioaktive Abfälle einfließen.

Die Beispiele zeigen, dass laserinduzierte spektroskopische Methoden wirksame Werkzeuge für das Studium des Verhaltens von Actiniden unter umweltrelevanten Bedingungen sind. Sie erlauben es, in geringste Konzentrationsbereiche vorzudringen. Bei diesen Konzentrationen kann man nicht nur einfache quantitative Gesamtelementbestimmungen ausführen. Indem man die unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften der Spezies nutzt, ist eine gezielte Bestimmung der einzelnen existierenden Komplexe möglich. Dabei sind keinerlei Eingriffe in das System notwendig, die eine Veränderung durch Zugabe von Chemikalien oder Veränderung des Oxidationszustandes zur Folge hätten. Die Ergebnisse der Untersuchungen gestatten die Beschreibung komplexer Prozesse in der Umwelt. Es ist möglich, daraus Konsequenzen für Sanierungsmaßnahmen zu ziehen und die Langzeitstabilität von Endlagern für radioaktiven Abfall zu beurteilen.

Das Lasersystem

Für die Anregung der zu untersuchenden Proben benötigt man Laserpulse mit einer Wellenlänge, die eine maximale Anregung der Probe ermöglichen. Im Falle des Uranylions ist dies recht einfach, da das Uranylion bei Wellenlängen kleiner 320 Nanometer ein sehr breites Absorptionskontinuum aufweist. Man kann für die Anregung derartiger Proben Nd:YAG-Laser verwenden, bei denen durch die so genannte Frequenzvervielfachung der 1064 Nanometer-Emission-Laserpulse mit einer Wellenlänge von 266 Nanometer generiert werden.

Für die Curiumspektroskopie kann ein ähnliches Verfahren zur Erzeugung der notwendigen Laserpulse bei 396 Nanometer verwendet werden. Hierbei wird durch Quecksilberblitzlampen ein

Ti-Saphir-Stab angeregt, der seinerseits Laserpulse erzeugt, die zwischen 720 Nanometer und 820 Nanometer abstimbar sind. Die benötigten 396 Nanometer erzeugt man ebenfalls durch Frequenzvervielfachung.

Die Anregung organischer Liganden ist demgegenüber komplizierter. Sie werden zwar auch durch Nanosekundenpulse, wie sie ein Nd:YAG Laser erzeugt, angeregt, man kann aber spektroskopisch nicht mehr mit einfachen Mitteln das Spektrum des Laserpulses von dem emittierten Fluoreszenzlicht trennen. Für spektroskopische Anwendungen ist deshalb ein Laser erforderlich, der wesentlich kürzere Laserpulse erzeugen kann. Darüber hinaus haben die unterschiedlichen organischen Liganden auch unterschiedliche Maxima ihrer Anregung.

Literatur:

- [1] Wohin mit dem deutschen Plutonium?, Keßler, G., Kim, J.-I.; Gompper, K., atw, 49, (1999).
- [2] Grenthe, J. Fuger, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung and H. Wanner, Chemical Thermodynamics of Uranium, 1st ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1992).

