

**Marcus Altmaier, Xavier Gaona und Horst Geckeis**

### Einleitung

Mit dem neuen Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für Wärme entwickelnde radioaktive Abfälle aus der Kernenergienutzung (StandAG) ist in Deutschland aktuell ein neues Verfahren zur Lösung des Problems der nuklearen Entsorgung angelaufen. Die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen gilt, international anerkannt, als sicherste Option. Grundsätzlich ist die Freisetzung von Radionukliden aus einem Endlager in die Biosphäre nahezu ausschließlich über den Transport mit Grundwasser denkbar. Daher werden umfassende Analysen durchgeführt, um das Verhalten von Actiniden und langlebigen Radionukliden in verschiedenen wässrigen Systemen belastbar voraussagen zu können. Die Entwicklung optimierter Endlagerkonzepte und entsprechende Sicherheitsanalysen basieren auf einem detaillierten Verständnis der aquatischen Chemie radiotoxischer Abfallbestandteile. Ein interessantes Beispiel für die prominente Rolle, welche die wässrige Chemie in diesem Kontext spielt, ist die Actinidenchemie [1, 2].

### Aquatische Chemie der Actiniden

Actiniden sind als 5 f-Elemente im Periodensystem der Elemente, beginnend mit Thorium ( $Z = 90$ ), bis Lawrencium ( $Z = 103$ ) lokalisiert. Im Zusammenhang mit der geochemischen Umweltforschung sind allerdings nur die sogenannten „leichten Actiniden“ vom Thorium bis zum Curium von Interesse. Schwerere Actiniden entstehen in Kernbrennelementen allenfalls in Ultraspurenkonzentrationen. Verbrauchte Brennelemente bestehen zu über 95% aus Uranoxid und enthalten nach Entnahme aus dem Reaktor die Transuranelemente Plutonium (ca. 1%), Neptunium, Americium und Curium (insgesamt weniger als 0,1%). Actiniden sind Schwermetalle und wie alle Schwermetalle toxisch. Darüber hinaus besitzen Actiniden als hochenergetische Alphastrahler über lange Zeiträume eine beträchtliche Radiotoxizität. Grund genug, um gezielt für diese Elementgruppe exakte chemische Kenntnisse und Modelle zu entwickeln und damit ihr Verhalten in wässrigen Systemen genau verstehen und vorhersagen zu können. So stellen z.B. Löslichkeitsgrenzen von Radionukliden äußerst wichtige Größen dar. Sie definieren die Menge der maximal gelösten und potenziell mobilen Radionuklidspezies. Daten zur Speziation (d.h. zur chemischen Form, in der Actiniden in einer bestimmten Lösung vorliegen), werden dazu benötigt, um zusätzliche Effekte, z.B. die Rückhaltung durch Sorption an Mineraloberflächen, systematisch einschätzen zu können [3]. Alle diese fundamentalen Prozesse müssen sowohl wissenschaftlich verstanden als auch systematisiert und belastbar quantifiziert werden.

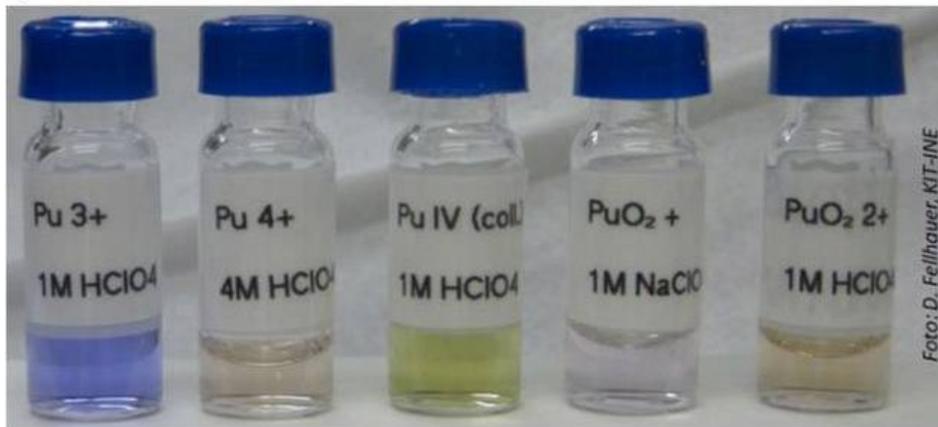
Chemische Prozesse und insbesondere die Löslichkeit von Metallverbindungen besitzen eine starke Abhängigkeit vom geochemischen Milieu. Hierin unterscheidet sich die Actinidenchemie nicht von der Chemie typischer Schwermetalle. Aus der Perspektive der Endlagersicherheitsforschung bedeutet dies, dass die möglichen Entwicklungsstufen (d.h. die vorhandenen geochemischen Systeme und hiermit korrelierenden wässrigen Lösungen) eines Endlagers bekannt sein müssen. In einem nächsten Schritt wird das spezifische Verhalten der Actiniden in genau diesen wässrigen Lösungen belastbar

beschrieben. So beeinflussen Ionenstärkeeffekte und Temperatur, mikrobielle Effekte oder der Einfluss langsamer Reaktionskinetiken die Actinidlöslichkeit, Komplexbildung in Lösung und Transportprozesse [4].

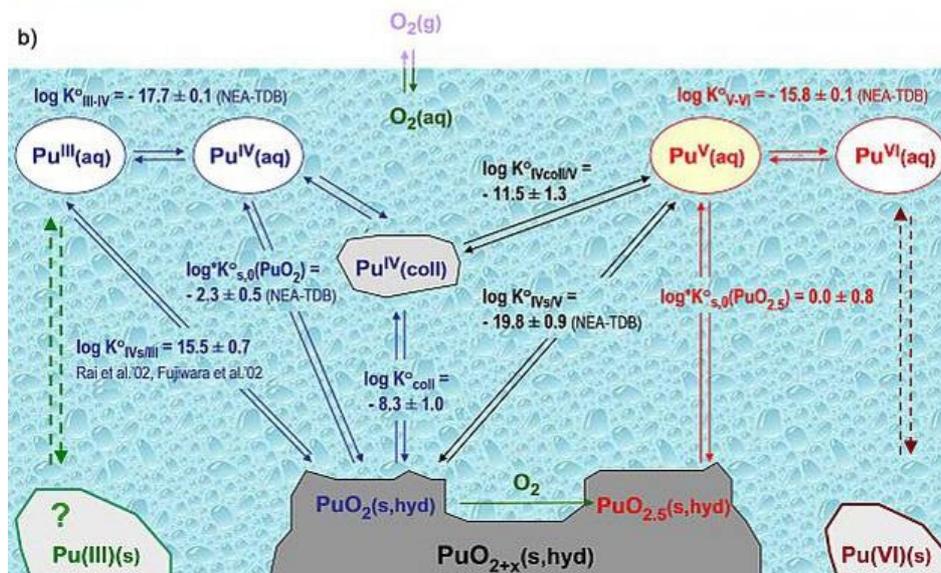
Für die aquatische Actinidengeochemie besonders relevante geochemische Prozesse sind im Folgenden beschrieben:

**(i) Redoxprozesse.** Die leichten Actiniden können in verschiedenen Redoxstufen auftreten, die sich in dem chemischen Verhalten stark unterscheiden. Eine zuverlässige Einschätzung, welche Oxidationsstufen für die einzelnen Radionuklide unter welchen Bedingungen stabil sind, ist daher unerlässlich.

a)



b)



**Abbildung 1:** Redoxstufen des Plutoniums.

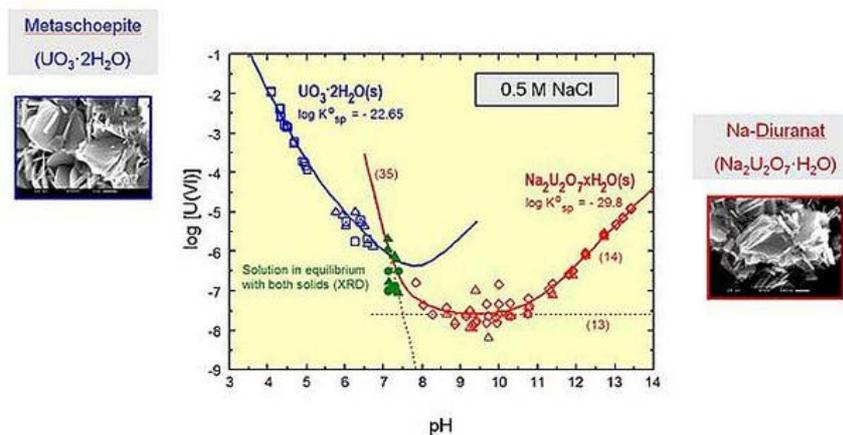
(a) Lösungen von Plutonium in unterschiedlichen Oxidationsstufen in 1 M Perchlorsäure. Von Links nach Rechts: Pu<sup>III</sup> bis Pu<sup>VI</sup>.

(b) Chemische Gleichgewichte zwischen relevanten Plutoniumspezies [5].

Charakteristisch insbesondere für das Verhalten von Plutonium in wässriger Lösung ist die mögliche Koexistenz verschiedener Oxidationsstufen (siehe Abb. 1b). Während unter den endlagertypischen stark reduzierenden Bedingungen drei- und vierwertige Oxidationsstufen vorliegen, treten die höheren Oxidationsstufen unter nicht-reduzierenden Bedingungen auf. Die Oxidationsstufe hat erhebliche Konsequenzen auf die Mobilität des Plutoniums in Grundwassersystemen: Unter reduzierenden Bedingungen führen geringe

Löslichkeit und starke Sorption an Mineraloberflächen zu einer starken Rückhaltung, während z.B. in Gegenwart von Luftsauerstoff unter oxidierenden Bedingungen Plutonium deutlich mobiler sein kann. Dieses Faktum stellt ein wichtiges Argument für die Endlagerung actinidenhaltiger Abfälle in tiefen, sauerstoffarmen geologischen Schichten dar. Die chemischen Eigenschaften des vierwertigen Plutoniums führen allerdings auch zur Bildung von sogenannten Eigenkolloiden, die eine spezielle Rolle in der Plutonium-Gleichgewichtsschemie besitzen.

**(ii) Bildung unterschiedlicher Actinidenfestphasen.** Durch ihre starke Tendenz zur Bildung von oxidischen oder hydroxidischen Festphasen wird die Löslichkeit und damit die Mobilisierung von Actiniden wesentlich begrenzt. Zudem werden die Löslichkeitsgrenzen direkt von der jeweiligen im chemischen Gleichgewicht befindlichen Festphasen mitbestimmt, was eine genaue thermodynamische Beschreibung der Actinidfestphasen erfordert. In Abbildung 2 wird die Löslichkeit von hexavalentem Uran(VI) gezeigt. Wie erwartet ist die Löslichkeit stark von dem pH Wert der Lösung abhängig und entwickelt sich systematisch als Funktion der jeweiligen löslichkeitsbestimmenden Uran(VI) Festphasen.

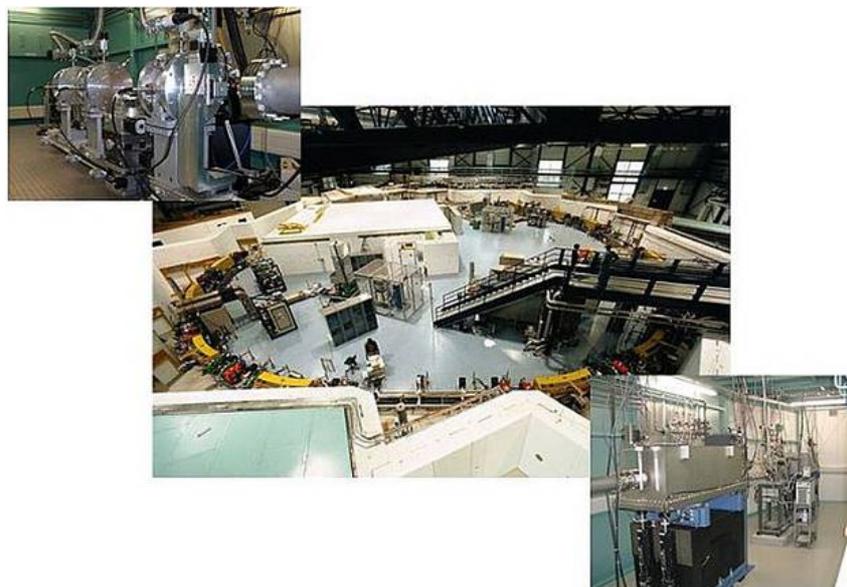


**Abbildung 2:** Löslichkeit von sechswertigem Uran in 0.5 molarer NaCl Lösung: Auftragung der Urankonzentration gegen den pH-Wert. Die Löslichkeit wird im sauren Bereich von Uran-Metaschöpit und im alkalischen Bereich von einem Natrium-Diuranat kontrolliert. (unpublizierte Arbeiten KIT-INE).

**(iii) Komplexbildung.** Actiniden besitzen, abhängig von ihrer Oxidationsstufe, eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung mit anorganischen und organischen Liganden. Stark komplexierende Liganden wie Hydroxid oder Carbonat treten in diversen wässrigen Systemen natürlich auf und bestimmen entscheidend das chemische Verhalten, die Speziation und die Löslichkeit in wässrigen Systemen. Neben diesen beiden prominenten Liganden werden sämtliche potenziell in einem Endlager in relevanter Menge vorhandenen Komplexbildner betrachtet. Weitere typische anorganische Liganden sind beispielsweise Sulfat, Nitrat, Chlorid, Fluorid, aber auch chemisch komplexere Substanzen wie verschiedene Borate, Silikate und Phosphate. An organischen Liganden werden Stoffe berücksichtigt, die als Teil des Abfalls in ein Endlager eingebracht werden oder sich beispielsweise aufgrund von Abbauprozessen organischer Materialien bilden können. Typische Liganden sind z.B. EDTA bzw. Isosaccharinsäure oder Huminsäuren, kleine organische Moleküle wie Oxalat und Citrat sind jedoch ebenfalls relevant. Die Analyse der Wechselwirkung von Actiniden mit unterschiedlichen komplexbildenden Liganden ist Inhalt diverser Forschungsarbeiten [6].

Die Anwendung moderner analytischer Techniken wie der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektrometrie (TRLFS) oder verschiedener synchrotronbasierter

röntgenspektroskopischer Methoden wie EXAFS oder XANES (siehe Abbildung 3) sind heute unverzichtbare Werkzeuge zur Aufklärung der molekularen Struktur von Actinidverbindungen sowie ihrer geochemischen Reaktionen. Komplexe quantenchemische Ansätze der Actinidenchemie ergänzen konventionelle chemische Analyseverfahren und liefern Detailinformationen zu Struktur und Bindungszuständen.



**Abbildung 3:** INE-Beamline für Actinidenforschung an der ANKA (linkes und rechtes Bild). ANKA Halle ist in der Mitte abgebildet. (ANKA: Synchrotron Strahlenquelle des Karlsruher Institut für Technologie).

Ein wesentlicher Erfolg der aquatischen Actinidenchemie liegt in der umfassenden thermodynamischen Beschreibung der relevanten grundlegenden Prozesse. Im Rahmen von konsistenten thermodynamischen Modellen und Datenbasen sind umfangreiche Konstanten abgelegt, die es ermöglichen, unterschiedliche chemische Gleichgewichtsprozesse in Lösung zu berechnen und vorherzusagen. International herausragend sind die umfangreichen Aktivitäten der Nuclear Energy Agency (NEA) (<http://www.oecd-nea.org/dbtdb>). Eine Datenbank mit derzeit spezifischem Fokus auf saline Systeme wird im Rahmen des deutschen THEREDA Projekts (<https://www.thereda.de>) entwickelt.

### **Zusammenfassung und Ausblick**

Sicherheitsanalysen für Nukleare Endlager über geologische Zeiträume hinweg benötigen belastbare Aussagen zur aquatischen Chemie von Actiniden und langlebigen Spaltprodukten von hoher wissenschaftlicher Qualität. Ein wesentlicher Aspekt ist hierbei die Ableitung sogenannter Radionuklidquellterme, welche die maximale Menge an Radionukliden angeben, die potenziell in einem gegebenen Lösungsvolumen aus dem Endlagerbereich heraustransportiert werden kann. Berechnungen von Löslichkeitsbegrenzungen für die verschiedenen relevanten Radionuklide stellen hier einen zentralen Schritt dar, der sowohl auf Basis experimenteller Studien als auch von chemischen Modellrechnungen erfolgt [7, 8].

Eine wichtige Zukunftsaufgabe der aquatischen Actinidenchemie im Kontext der Endlagersicherheitsforschung liegt in der fortlaufenden Ausdifferenzierung chemischer Expertise und dem Abbau bestehender Lücken im Datenbestand. Ein aktuelles Beispiel für die starke Vernetzung von Arbeiten der aquatischen Actinidenchemie mit anderen Teilen der chemischen Fachöffentlichkeit ist die von 21. bis 25. Juli 2014 stattfindende ISSP-16

Konferenz (16th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes) in Karlsruhe. Die vom Institut für Nukleare Entsorgung am Karlsruhe Institut für Technologie im Rahmen der IUPAC organisierte Konferenz besitzt eine Konferenzwebpage (<https://issp16.ine.kit.edu>) mit näheren Informationen. Der Zeitraum zum Einreichen von Last-Minute Postern für ISSP-16 ist bis Mitte Juli 2014 offen.

Kontakt:	Schlauer Fuchs
 <p><b>Dr. Marcus Altmaier</b>            Institut für Nukleare Entsorgung (INE)            Karlsruhe Institut für Technologie (KIT)            Postfach 3640            76021 Karlsruhe            Tel.: +49 (0)721 608 22231            E-Mail: <a href="mailto:marcus.altmaier@kit.edu">marcus.altmaier@kit.edu</a></p>  <p><b>Dr. Xavier Gaona</b>            Institut für Nukleare Entsorgung (INE)            Karlsruhe Institut für Technologie (KIT)            Postfach 3640            76021 Karlsruhe            Tel.: +49 (0)721 608 22231            E-Mail: <a href="mailto:xavier.gaona@kit.edu">xavier.gaona@kit.edu</a></p>  <p><b>Prof. Horst Geckeis</b>            Institut für Nukleare Entsorgung (INE)            Karlsruhe Institut für Technologie (KIT)            Postfach 3640            76021 Karlsruhe            Tel.: +49 (0)721 608 22231            E-Mail: <a href="mailto:horst.geckeis@kit.edu">horst.geckeis@kit.edu</a></p>	<p>Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:</p> <p>Welche Konferenz ist ein aktuelles Beispiel für die starke Vernetzung von Arbeiten der aquatischen Actinidenchemie mit anderen Teilen der chemischen Fachöffentlichkeit und wann und wo findet sie statt?</p>
 <p>KIT            Karlsruher Institut für Technologie</p>	<p><a href="http://www.ine.kit.edu/">http://www.ine.kit.edu/</a></p>

### Literatur:

- [1] Altmaier, M.; Gaona, X.; Fanghänel, Th., Recent Advances in Aqueous Actinide Chemistry and Thermodynamics, Chemical Reviews (2013), 113, 901–943.
- [2] Geckeis, H.; Stumpf, Th.; Annual Report 2011: Institute for Nuclear Waste Disposal. KIT Scientific Report No 7617, (2012). Free download at [dx.doi.org/10.5445/KSP/1000028703](http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000028703).
- [3] Geckeis, H.; Lützenkirchen, J.; Polly, R.; Rabung, Th.; Schmidt, M., Mineral–Water Interface Reactions of Actinides, Chemical Reviews (2013), 113, 1016–1062.

**[4]** Altmaier, M.; Bube, Ch.; Kienzler, B.; Metz, V., Reed, D.T., Proceedings of the International Workshop ABC-Salt (II) and HiTAC 2011, KIT Scientific Reports No. 7625 (2012) Free download at [dx.doi.org/10.5445/KSP/1000029520](http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000029520).

**[5]** Altmaier, M.; Geckeis, H., Plutonium and Actinide Chemistry in Saline Solutions, Actinide Research Quarterly, published by Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA, (2011).

**[6]** Altmaier, M.; Vercouter, T., Aquatic chemistry of the actinides: aspects relevant to their environmental behavior, published in: Radionuclide Behaviour in the Natural Environment: Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry Book Series. Book Editor(s): Poinssot, C.; Geckeis, H.; Woodhead Publishing Series in Energy. (2012), 44-69.

**[7]** Kienzler, B.; Altmaier, M.; Bube, Ch.; Metz, V., Radionuclide Source Term for HLW Glass, Spent Nuclear Fuel, and Compacted Hulls and End Pieces (CSD-C Waste), KIT scientific reports No 7624, (2012). Free download at <http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000029420>

**[8]** Kienzler, B.; Altmaier, M.; Bube, Ch.; Metz, V., Radionuclide Source Term for Irradiated Fuel from Prototype, Research and Education Reactors, for Waste Forms with Negligible Heat Generation and for Uranium Tails, KIT scientific reports No 7635, (2013). Free download at [dx.doi.org/10.5445/KSP/1000032099](http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000032099).