RC-14

14. Nukleare Entsorgung

14.1 Kernenergie und "Ausstieg"

Kernenergienutzung in D

- Derzeitiger Stand -

Konsequenz aus Reaktorkatastrophe in Fukushima, Beschlüsse des Bundeskabinetts :

- 2011 Anderung des Atomgesetzes
- 2012 Ausstieg aus der Kernenergie beschlossen.



Fukushima Daiichi Reaktoren (Spiegel.de)

- Die sieben ältesten Kernkraftwerke und das Kernkraftwerk Krümmel dürfen seit 6. August 2011 nicht mehr betrieben werden.
- Übrige Kernkraftwerke gehen, zeitlich gestaffelt, bis spätestens 2022 vom Netz

In Betrieb weltweit: 429 KKW, im Bau 59 KKW (China: 26, Europa: 16)



In Betrieb: 9 KKW in Deutschland (2013)



Fakt:

Die Katastrophe von Fukushima führte zum Umdenken.

Als erste Industrienation der Welt, die Kernenergie anwendete, will Deutschland auf Kernenergie verzichten. Das letzte Kernkraftwerk soll bis spätestens 2022 vom Netz.

Konsequenzen?



Ausstieg: Stillegung kerntechnischer Anlagen

- Erreichen der Auslegungsbetriebszeit
- Unwirtschaftlichkeit
- Sicherheitsbedenken
- Störfall
- "politischer Wille"



Bild 23: Kernkraftwerk Stade (Druckwassorroakfor)



Radioaktive Abfälle bei Betrieb und Stilllegung

"Atommüll" Was ist Radioaktiver und Nuklearer Abfall?

Radioaktiver Abfall:

jegliche radioaktiv kontaminierte, bei Betrieb und Abbau von Kernanlagen und den Umgang mit radioaktiven Stoffen anfallenden Reststoffe, die nicht dekontaminierbar und damit nicht wiederverwendbar sind.

- aktivierte, bzw. kontaminierte Bauteile von Reaktoren,
 Kernanlagen und Produktionsanlagen f
 ür radioaktive Isotope
- anfallende radioaktive Abfälle aus nuklearmedizinischer, industrieller und forschungsseitiger Anwendung
- konzentrierte Prozessabfälle bei der Urangewinnung und Aufarbeitung

Nuklearer Abfall:

- abgebrannte Brennelemente der Reaktoren
- radioaktive Prozessabfälle (Glaskokillen), die bei der Wiederaufbereitung von Brennelementen entstehen

- Toxizität ist im wesentlichen durch die von den radioaktiven Nukliden ausgesandte Strahlung (Art, Energie) bestimmt
- Radioaktivität nimmt nach physikalischer Gesetzmäßigkeit im Laufe der Zeit ab, Halbwertszeit für endlagerrelevante Radionuklide von wenigen Jahren bis mehrere zehntausend Jahre
- Charakterisierung nach Radioaktivitätsinventar, Radiotoxizität Actinidengehalt und Wärmeentwicklung
 - ⇒ hoch-, mittel- und schwachradioaktiv
- durch geeignete Konditionierung Überführung in zwischen- und endlagerfähige Form (Behandlung, Fixierung, Verpackung)
 - \Rightarrow Abfallgebinde
- Abgabe, Zwischen- und Endlagerung geregelt

Klassifizierung radioaktiver Abfälle

(Radio-) Toxizität ist im wesentlichen durch die von den radioaktiven Nukliden ausgesandte Strahlung (Halbwertzeit, Art, Energie, Höhe der Radioaktivität) und dem Bioverhalten bestimmt

Niedrig aktiver Abfall (NAA):

- geringere Aktivität
- keine Alpha-Strahler
- keine zusätzliche Strahlenabschirmung notwendig
- Unterteilung in kurz- und langlebigen Abfall
- Angabe in m³

Grenze: 10¹⁰ bis 10¹¹ Bq/m³

• erhöhte Aktivität

Mittel aktiver Abfall (MAA):

- Alpha-Strahler können vorhanden sein
- Wärmeentwicklung vernachlässigbar
- Strahlenabschirmung notwendig
- Unterteilung in kurz- und langlebigen Abfall
- Angabe in m³

Grenze: 10¹⁴ bis 10¹⁵ Bq/m³

Hoch aktiver Abfall (HAA): "Nuklearer Abfall"

- hohe Aktivität
- Alpha-Strahler
- deutliche Wärmeentwicklung
- Strahlenabschirmung notwendig
- langlebiger Abfall
- Angabe in t SM (Schwermetall)

Klassifizierung radioaktiver Abfälle -II

and the second se	The second s	Charles and the second s				
Kategorie	Radioaktivitäts- Inventar	Aktinidengehalt	Radiotoxizität	Wärme- entwicklung		
hochradioaktiv <u>HAW</u> langlebig	sehr hoch	hoch	sehr hoch	sehr hoch		
m ittel radioaktiv <u>MAW</u> langlebig	bedeutsam	bedeutsam	mittelmäßig	gering		
schwachradioaktiv <u>LAW</u> langlebig	sehr gering	niedrig	niedrig	vernach- lässigbar		
Weitere Unterteilung		Zana u organization z antist mentio generity filosofic de servo				
mittelradioaktiv kurzlebig	mittelmäßig	sehr gering	mäßig	gering		
schwachradioakti∨ kurzlebig	gering	vernachlässigbar	niedrig	vernach- lässigbar		

Beseitigung von radioaktiven und Nuklearabfällen

- Oberflächennahe Lagerung
- Tiefenlagerung
 - Lagerung untertätig in geologischen Formationen
 - * mit Option Rückholbarkeit
 - * keine vorgeplante Rückholbarkeit
- Transmutation langlebiger Nuklide
- Transport in den Weltraum
- Meeresverkippung, Versenkung
- Freisetzung, Verteilung, Verdünnung

Konzept in D:

- Kurzzeitlagerung beim Verursacher
- Abgabe, Zwischenlagerung in Landessammelstelle (keine Nuklearabfälle)
- Zwischenlagerung im KKW oder in zentralen Lagern (Nuklearabfälle)
- Endlagerung in untertägigen geologischen Formationen

Zwischenlagerung (niedrig und mittel aktiver Abfall)

Container

Fasslager



- Tiefenlagerung Schacht Konrad

Containerlager

Nuklearer Abfall

- Brennelemente (BE)

Daten (Druckwasserreaktor): 193 Brennelemente ca. 225 Brennstäbe/BE, Ø 1,0 cm, Länge 3,3 m ca. 100 t Urandioxid Beladung

pro Jahr Entladung 1/3 der BE:

ca. 32,7 t Urandioxidca. 1,2 t Spaltprodukteca. 0,3 t Plutonium

- Kokillen

Daten:

1,34 m Höhe

40 cm Durchmesser

400 kg, 150L Glasprodukt (Spaltprodukte, minore Actiniden) Material: Borsilikatglas, Edelstahlbehälter

entspricht Material aus 3-4 BE

etwa 4700 Glaskokillen werden nach Dzurückgeführt





Weg der Brennelemente



Glisshille

Spaltrininuko biseng

Castor

Cask for Storage and Transport Of Radioactive Material

Lager- und Transportbehälter für hochradioaktives Material (BE, FP)

- Gewicht:

120 t Spezialguss, Wandstärke 44 cm

- Prüfungen:

* Fallprüfung

aus 9 m Höhe auf Beton-Stahl-Fundament aus 1 m auf Dorn von 15 cm

- * Erhitzungsprüfung 0,5 h auf 800°C, Feuertest bei 1100°C, 90 min
- * Wassereindringprüfung
 8 h auf 15 m Tiefe, 30 min auf 200 m Tiefe
- * *Kollision* Straßenfahrzeug, Lokomotive mit ca. 130 km/h,
- * Simulation Flugzeugabsturz, Beschuss mit Stahlprojektil (1t) , Schallgeschwindigkeit

→ keine Radioaktivitätsfreisetzung

- Auslegungswerte:

Aktivität: 3,0 x 10¹⁶ Bq Gammastrahlung: 100 µSv/h Neutronenstrahlung: 25 µSv/h Nachzerfallsleistung: 825 W Behälter einzeln aufstellen Kontaminationen: Alpha-Strahler: 0,4 Bq/cm², Beta-Strahler: 4,0 Bq/cm²



Zwischenlagerung von radioaktiven und Nuklearabfällen in D

- derzeit werden Abfälle an ca. 50 Standorten in D aufbewahrt

Radioaktive:

- * in den entsprechenden Landessammelstellen
- * in Großforschungszentren
- * in Tiefenlagern (Asse 47.000 m³, Morsleben 37.000 m³)
- * zukünftig Schacht Konrad 303.000 m³

Nukleare:

* bei Kernkraftwerken an 18 Standorten



Schacht Konrad Salzgitter

* in drei externe Zwischenlagern (Ahaus, Gorleben, ZL Nord-Lubmin)





ca. 370 Stellplätze, weiterhin Plätze für BE aus Forschungsreaktoren^{Ga.} 420 Stellplätze



ZL Nord Lubmin ca. 80 Stellplätze

- Ziel:

Verhinderung, dass aus dem radioaktiven/nuklearen Abfall stammende Radionuklide in die Biosphäre gelangen, bevor ihre Radioaktivität auf unbedenkliche Konzentrationen abgeklungen ist. (Auch eingebrachte "konventionelle Stoffe" mitbetrachten!)

- Bilanz :

In Deutschland fallen bis zur Beendigung der Kernenergienutzung und anschließendem Rückbau der Kernkraftwerke folgende Abfälle an:

- ca. 300.000 m³

niedrig- und mittelaktive Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung (in Schacht Konrad)

- ca. 30.000 bis 40.000 m³

hochaktive Abfälle mit relevanter Wärmeentwicklung (in zu errichtendes Nukleares Endlager)

Wärmeentwickelnde Abfälle machen ca. 10 Prozent des Gesamt-Volumens aus, beinhalten aber ca. 99% der Radioaktivität

Konzept zur Entsorgung von radioaktiven und Nuklearabfällen (D)

- Kurzzeitlagerung beim Verursacher
- Abgabe an Landessammelstelle (kein Kernmaterial)
- Zwischenlagerung (radioaktiver...nuklearer Abfall)
- Endlagerung in untertägigen geologischen Formationen (Salz ? Granit ? Tongestein ?)

- Ausstieg aus der Nutzung von Kernenergie!
- Endlagersuchgesetz
- Förderung der Forschung und Technik zu Endlagersystemen
- Suche nach tragfähigem politischen Konsens
- Klare Strukturierung der Verantwortlichkeiten (Antragsteller...Genehmigungsbehörde)
- breite Öffentlichkeitsbeteiligung
- Bau des Endlagers (Etappen definieren)

14.2 Nukleare Endlagerung (Tiefenlagerung)

- Verhinderung, dass aus dem Abfall stammende Radionuklide in die Biosphäre gelangen, bevor ihre Radioaktivität auf unbedenkliche Konzentrationen abgeklungen ist. (auch eingebrachte "konventionelle Stoffe mitbetrachten!) - Wo, wie kann man "Tiefenlagern"?

Welche Gesteins- (Wirts-) Formationen kommen in Frage?

Welche Technik muss vorhanden sein? Was muss erforscht werden? Welche Anforderungen an den Standort?

- Beispielskriterien für die Standortauswahl:
 - * Geographie
 - * Regionalgeologische Verhältnisse
 - * Tektonik
 - * Hydrogeologie
 - * Wirtsgesteinseigenschaften
 - * Seismizität
 - * Rohstoffvorkommen, Bergbau, Infrastruktur...



Vergleich potenzieller Wirtsgesteine

Eigenschaften	Steinsalz	Ton/Tonstein	Kristallingestein		
Temperatur - leitfähigkeit	hoch	gering	mittel		
Durchlässigkeit	praktisch undurchlässig	sehr gering - gering	sehr gering - durchlässig		
Festigkeit	mittel	gering bis mittel	hoch		
Verformungsverhalten	viskos (Kriechen)	plastisch – spröde	spröde		
Hohlraumstabilität	Eigenstabilität	Ausbau notwendig	hoch - gering		
In-situ Spannungen	isotrop	anisotrop	anisotrop		
Lösungsverhalten	hoch	sehr gering	sehr gering		
Sorptionsverhalten	sehr gering	sehr hoch	mittel – hoch		
Temperatur-belastbarkeit	hoch	gering	hoch		

Untersuchungswürdige Gesteinsformationen



Quelle: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

- Bisher D: Erkundung Standort Gorleben, Salz

Technische und wissenschaftliche Mitarbeit in Untertagelaboren: Schweden: UTL Äspö, Granit Schweiz: UTL Mont Terri, Tonstein; UTL Grimsel, Granit

Endlager- Mindestanforderungen



Multibarrieren-Konzept bei der Rückhaltung von radioaktiven Stoffen im Endlager



Endlager – Mehrfachbarrierensystem



Langzeitsicherheitsanalyse: Zutritt von wässriger Lösung

- Auch ohne Klüfte können Schadstoffe diffusiv in das Wirtsgestein eindringen.
- Schließlich können radioaktive Stoffe über das Grundwasser in die Biosphäre gelangen



Radioökologie

- Wissenschaft von der Ausbreitung und dem Verhalten von Radionukliden in der Umwelt; beschreibt die Freisetzung von Radionukliden (Quellterm), die Verteilung und die Ausbreitung.

- Beitrag zum Strahlenschutz, ermittelt Eingabeparameter für die Berechnung der Strahlendosis bei Menschen und anderen Lebewesen durch Aufnahme der Radionuklide in den Körper und auch bei äußerer Bestrahlung.



- Eigenschaften des Grundwassers, bzw. des eindringenden Wassers
- Hydrogeologie (Fließrichtung, Fließgeschwindigkeit)
- Eigenschaften des umliegenden Gesteins (Salzes)
- Einstellende chemische Gleichgewichte

Chemie der Actinide:

Thorium, Uran, Neptunium, Plutonium, Curium, Americium

* Löslichkeiten (Abhängigkeit von Ionenstärke, pH-Wert, Temperatur, Druck, Redoxpotential)

- * Kenntnis der Speziation (chemischer Zustandes des Actinids / Radionuklids)
- * Sorptionsgleichgewichte, Reaktionskinetik

Relevante geo- und biochemische (radioökologische) Prozesse



Erkunden – Auffahren (Schacht/Stollen) – Einlagerung der Abfallgebinde (Behälter mit Brennelementen/Behälter mit Glaskokillen) in Stollen bzw. Bohrlöcher von Stollensohle aus, Verschließen der Bohrlöcher/Stollen



Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR)

- 8 Institute:
 - Institut f
 ür Ionenstrahlphysik und Materialforschung
 - Institut für Ressourcenökologie (früher: Radiochemie)
 - Institut für Fluiddynamik (früher: Sicherheitsforschung)
 - Institut f
 ür Radiopharmazeutische Krebsforschung
 - Institut f
 ür Strahlenphysik
 - Institut Hochfeld-Magnetlabor Dresden
 - Institut für Ressourcentechnologie
 - Institut für Radioonkologie

www.hzdr.de







Unser Team



Warum sind abgebrannte Kernbrennstoffe hochradioaktiv?

Neben unverbrauchtem Uran enthalten sie

⇒ Spaltprodukte



Spaltung



- → Erhält Kettenreaktion
- → Produziert thermische Energie: 23 GWh/kg (Kohle: 10 kWh/kg)



5	Hauptg	ruppen		P	eriod	lens	ystei	m de	r Ele	men	te				Hauptg	ruppen		
PERI	1			Protonen	zahl		Atomma	sse in u		M	etalle		ш	IV	V	VI	VII	
1.	H Wasseratoff -259 0.09 -253 2.1		El	ementsyn elztemper	atur - 65	24.31 Mg gneslum 0 1.74 7 1.2	Elementr Dichte in	ame g/cm ³ ,	altpr	<pre>COCU * rac Li = F</pre>	thtmetalle dioaktive E eststoff	: Elemente						2 4.00 He Hellum - 0.18
2.	2 6,94 Li Lithium 181 0,53 1330 1.0	4 9.01 Be Berytlium 1277 1.85 2970 1.5	Sie (ge Elektro Alle I	detempera rundet) in negativität na anderen Werte	atur n °C ch L. Pauling a nach Römpp	Grundlagen d s Chemie-Lex	(0 °C, 101 Elektrone er Chemie, W ikon, Stuttgar	3 mbar) gativität /einheim 1973 t, 8. Auflage.		Br = F H = C	lüssigkeit Sas		5 10.81 Bor (2030) 2.35 2550 2.0	6 12.01 C Kohlenstoff (3550) 2.2 4830 2.5	7 14.01 N Stickstoff -210 1.25 -196 3.0	8 16.00 O Sauerstoff -219 1.43 -183 3.5	9 19.00 F Fluor -220 1.7 -188 4.0	10 20.18 Neon -249 0.9 -246
3.	11 22.99 Natrium 98 0.97 892 0.9	12 24.31 Mg Magnesium 650 1.74 1107 1.2	III	IV	v	VI	Neben	gruppen	- VIII			11	13 26.98 Al Aluminium 660 2.70 2450 1.5	14 28.09 Silicium 1410 2.33 2680 1.8	15 30.97 P Phosphor 44 1.82 280 21	16 32.06 S Schwefel 119 2.07	17 35.45 Cl Chlor -101 3.2	18 39.95 Argon -189 1.78
4.	19 39,10 K Kalium 64 0.86	20 40.08 Ca Calcium 838 1.55	21 44.96 Sc Scandium 1539 3.0	22 47.88 Ti Titan 1668 4.54	23 50.94 V Vanadium 1900 6.1	24 52.00 Cr Chrom 1875 7,19 2200 1.0	25 54.94 Mangan 1245 7.43 2097 1.5	Eisen 1536 7.86	27 58.93 Co Cobalt 1495 8.9 2900 10	28 58.70 Nickel 1453 8.9	29 63.55 Cu Kupfer 1083 8.96	30 65.38 Zn Zink 420 7.13 905 16	31 69.72 Gallium 30 5.91 2237 1.6	32 72.59 Germanium 937 5.32 2830 1.8	33 74.92 As Araon Subl. 5.72	4 78.96 Selen 217 4.79 685 2.4	35 79.90 Br Brom -7 3.12 58 2.8	36 83.8 Kr Krypton -157 3.7 -152
5.	Rubidium 39 1.53 588 0.84	Strontium 768 2.8 1380 1.0	Yttrium 1509 4.47 2927 1.2	20 91.22 Zr Zirconium 1852 6.49 3580 1.4	41 92.91 Niob 2468 8.57 4927 1.6	42 95.94 Molybdän 2610 10.2 5560 1.8	43 (97) Tc* Technetium 2140 11.5 5030 1.9	44 101.07 Ru Buthenium 2500 12.4 3900 2.2	45 102.91 Rh Rhodium 1966 12.4 3730 2.2	46 106.42 Pd Patladium 1552 12.0 3140 2.2	47 107.87 Ag Silber 961 10.5 2210 1.9	48 112.41 Cd Cadmium 321 8.65 765 1.7	49 114.82 In Indium 156 7.31 2080 1.7	50 118.69 Sn Zinn 232 7.30 2270 1.8	Antimon 631 6.69 1380 1.9	52 127,60 Te Tellur 450 6.24 990 2.1	53 126.90 lod 114 4.94 183 2.5	54 131.29 Xenon -112 5.89 -108
6.	Caesium 29 1.90 690 0.7	Barium 714 3.76 1640 0.9	Lantha- noide	Hafnium 2222 13.31 5400 1.3	Tantat 2996 16.6 5425 1.5	Wolfram 3410 19.3 5930 1.7	Re Bhenium 3180 21.0 5900 1.9	Osmium 3050 22.6 5500 2.2	Iridium 2454 22.7 4500 2.2	Ptatin 1769 21.4 3830 2.2	Au Gold 1063 19.3 2970 2.4	Hg Oueckeilber -38 13.6 357 1.9	61 204.38 TI Thallium 303 11.85 1457 1.8	Blei 327 11.4 1725 1.9	Bismut 271 9.8 1560 1.9	Polonium 254 9.3 962 2.0	Astat (302) - 337 2.2	Radon (-71) 9.73
7.	Francium (27) - 677 0,7	Ra* Radium 700 5,0 1140 0,9	Acti- no de	Kutschatovium	Ha*	106	107	108	109	110	111	112						

Lanthanoide	La	Ce	Pr	Nd	Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Lanthan 920 6.17 3470 1.1	Cer 795 6.67 3468 1.1	Praseodym Neodym 935 6.77 1024 7.0 3127 1.1 3027 1.1		Promethium Samarium (1027) 7.22 1072 7.54 2460 - 1790 1.2		Europium 826 5.26 1439	Gadolinium 1312 7.89 2000 1.1	Terbium 1356 8.27 2800 1.2	Dysprosium 1407 8.54 2500	Holmium 461 8.80 600 1.2	Erbium 1497 9.05 2900 1.2	Thullum 1545 9.33 1727 1.2	Ytterblum 824 6.98 1196 1.1	Lutetium 1652 9.84 3327 1.2
Actinoide	89 (227) Ac* Actinium	90 232.04 Th* Thorium	91 231.04 Pa* Protactinium	92 238.03 U* Uran	93 237.05 Np* Neptunium	94 (244) Pu* Plutonium	95 (243) Am* Americium	96 (247) Cm* Curium	97 (247) Bk* Berkelium	96 (251) Cf* Californium	99 (254) Es* Einsteinium	100 (257) Fm*	101 (258) Md* Mendelevium	102 (259) No* Nobelium	103 (260) Lr* Lawrencium
	- 1.1	3850 1.3	- 1.4	3818 1.4	3900 1.3	3235 1.3	994 13.7	(1340) 13.51 3100 -	2 2	1.1			1 4		
Warum sind abgebrannte Kernbrennstoffe lange Zeit radioaktiv?

Neben unverbrauchtem Uran enthalten sie

 \Rightarrow Spaltprodukte \checkmark

⇒ weitere Actiniden



Neutroneneinfang



Produziert weitere Actiniden ("Transurane")



ODE	Hauptgruppen			Periodensystem der Elemente											Hauptgruppen						
PERI	1			Protonen	zahi		Atommas	se in u er Wert)			stalle		III	IV	V	VI	VII	VIII			
1.	H Wasseratoff -259 0.09 -253 2.1		El	ementsyn elztemper	12 1bol - Mar atur - 65 110	Ag Inesium 0 1.74 1.2	Elementn Dichte in	ame g/cm³,	sura	Li = F	Ibmetalle chtmetalle dioaktive E eststoff	e Elemente						2 4.00 He Hellum 0.18			
2.	3 6,94 Li Lithium 181 0,53 1330 1.0	4 9.01 Be Beryllium 1277 1.85 2970 1.5	Sie (ge Elektro Alle	detemper erundet) in megativität na anderen Werte	atur n °C ch L. Pauling i nach Römpp	Grundlagen de s Chemie-Lexi	(0 °C, 101 Elektrone ar Chemie, Wi kon, Stuttgan	3 mbar) gativität einheim 1973 , 8. Auflage		Br = F H = (lüssigkeit Sas		5 10.81 Bor (2030) 2.35 2550 2.0	6 12.01 C Kohlenstoff (3550) 2.2 4830 2.5	7 14.01 N Stickstoff -210 1.25 -196 3.0	8 16.00 O Saueratoff -219 1.43 -183 3.5	9 19.00 F Fluor -220 1.7 -188 4.0	10 20.18 Neon -249 0.9			
3.	Natrium 98 0.97 892 0.9	12 24.31 Mg Magnesium 650 1.74 1107 1.2	Nebengruppen									11	13 26.98 Al Aluminium 660 2.70 2450 15	14 28.09 Silicium 1410 2.33	15 30.97 P Phosphor 44 1.82	16 32.06 S Schwefel 119 2.07	17 35.45 Cl Chlor -101 3.2	18 39.95 Argon -189 1.78			
4.	19 39,10 K Kalium 64 0.86 760 0.8	20 40.08 Ca Calcium 838 1.55 1440 1.0	21 44.96 Sc Scandium 1539 3.0 2730 1.3	22 47.88 Ti Titan 1668 4.54 3260 1.5	23 50.94 V Vanadium 1900 6.1 3450 1.6	24 52.00 Cr Chrom 1875 7.19 2200 1.6	25 54.94 Mangan 1245 7.43 2097 1.5	26 55.85 Fe Eisen 1536 7.86 3000 1.8	27 58.93 Co Cobalt 1495 8.9 2900 1.9	28 58.70 Nickel 1453 8.5 2730 1.5	29 63.55 Cu Kupter 1083 8.96 2595 1.9	30 65.38 Zn Zink 420 7.13 906 1.6	31 89.72 Ga Gallium 30 5.91	32 72.59 Ge Germanium 937 5.32 2830 18	33 74.92 As Arson Subl. 5.72	34 78.96 Selen 217 4.79	35 79.90 Br Brom -7 3.12	36 83.80 Krypton -157 3.7			
5.	37 65.47 Rb Rubidium 39 1.53 688 0.8	38 87.62 Sr Strontium 768 2.6 1380 1.0	39 88.91 Y Yttrium 1509 4.47 2927 1.2	40 91.22 Zr Zirconium 1852 6.49 3580 1.4	41 92.91 Niob 2468 8.57 4927 1.6	42 95.94 Mo Molybdän 2610 10.2 5560 1.8	43 (97) Tc* Technetium 2140 11.5 5030 1.9	44 101.07 Ru Ruthenium 2500 12.4 3900 2.2	45 102.91 Rh Rhodium 1965 12.4 3730 2.2	45 106.42 Pd Patladium 1552 12.0 3140 2.2	47 107.87 Ag Silber 961 10.5 2210 1.9	48 112,41 Cd Cadmium 321 8,65 765 1,7	49 114.82 In Indium 156 7.31 2080 1.7	50 118.69 Sn Zinn 232 7.30 2270 1.8	51 121.75 Sb Antimon 631 6.69 1380 19	52 127,60 Tellur 450 6.24 990 2.1	53 126.90	54 131.29 Xenon -112 5.89			
6.	55 132.91 Cs Caesium 29 1.90 690 0.7	56 137.33 Ba Barium 714 3.76 1640 0.9	57-71 Lantha- noide	72 178.49 Hf Hafnium 2222 13.31 5400 1.3	73 180.95 Ta Tantal 2996 16.6 5425 1.5	74 183.85 W Wolfram 3410 19.3 5930 1.7	75 186.21 Re Bhenium 3180 21.0 5900 1.9	76 190.20 Os Osmium 3050 22.6 5500 2.2	77 192,22 Ir Iridium 2454 22.7 4500 2.2	78 195.09 Pt Platin 1769 21.4 3830 2.2	79 196.97 Au Gold 1063 19.3 2970 2.4	80 200.59 Hg Ouecksilber -38 13.6 357 19	81 204.38 TI Thailium 303 11.85 1457 18	82 207.20 Pb Blei 327 11.4	83 208.98 Bi Bismut 271 9.8	Polonium 254 9.3	Astat (302) -	86 (222) Rn* Radon (-71) 9.73			
7.	87 (223) Fr* Francium (27) - 677 0.7	88 226.03 Ra* Radium 700 5.0 1140 0.9	Acti- noide	104 (261) Kutschatovium	105 (262) Ha* Hehnium	106	107	108	109	110	111	112					ool rLL	-04 -			

Lanthanoide	57 138.91 La Lanthan 920 6.17 3470 1.1	58 140.12 Cer 795 6.67 3468 1.1	59 140.91 Pr Praseodym 935 6.77 3127 1.1	60 144.24 Neodym 1024 7.00 3027 1.2	61 (145) Pm* Promethium (1027) 7.22 2460 -	62 150.36 Samarium 1072 7.54 1790 1.2	63 151.96 Eu Europium 826 5.26 1439 -	64 157.25 Gd Gadolinium 1312 7.89 3000 1.1	65 158.93 Tb Terbium 1356 8.27 2800 1.2	66 162.50 Dy Dysprosium 1407 8.54 2600 -	67 164.93 Ho Holmium 1461 8.80 2600 1.2	68 167.26 Erblum 1497 9.05 2800 1.2	5 69 168.93 Tm Thulium 5 1545 9.33 1727 1.2	70 173.04 Yb Ytterbium 824 6.98 1196 1.1	71 174.97 Lu Lutetium 1652 9.84 3327 1.2
Actinoide	89 (227) Ac* Actinium 1050 10.1 - 1.1	90 232.04 Th* Thorium 1750 11.7 3850 1.3	91 231.04 Pa* Protactinium (1230) 15.4 - 1.4	92 238.03 Uran 1132 19.03 3818 1.4	Neptunium 637 19.5 9900 1.3	Plutonium 640 19.81	95 (243) Am* Americium 994 13.7	96 (247) Cm* Curium (1340) 13.51 3100	Bk*	98 (251) Cf* Catifornium	99 (254) Es* Einsteinium	100 (257 Fm*	Mendelevium	102 (259) No* Nobelium	103 (260) Lr* Lawrencium



Veränderung der Radiotoxizität mit der Zeit



Zeiträume für die Aussagen zur Langzeitsicherheit





Voraussagen zur Freisetzung von Actiniden über einen Zeitraum von mehreren hunderttausend Jahren

 durch zeitliche Extrapolation makroskopisch beobachteter Phänomene unzulässig!

- durch Prozessverständnis auf molekularer Ebene



Entsorgung radioaktiver Abfälle

Direkte Endlagerung

Multibarrierenkonzept



Fernfeld

Wirtsgestein (geologische Barriere)



Nahfeld

Abfall Behälter (technische Barriere) Verfüllmaterial (geotechnische Barriere)

Grundlegende Prozesse auf molekularer Ebene



Speziationsmethoden

Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Cm(III), Eu(III) TRLFS

Curium und Europium als atomare Sonden



f-Elemente







f-Elemente







TRLFS







Fluoreszenz von Uran





Fluoreszenz von Uran





Fluoreszenz von Eu₂O₃ bei Bestrahlung mit UV Licht











Fluoreszenz von Curium





Das Multibarrierensystem





Cm TRLFS





Cm TRLFS



Anregung über die intensivste Absorptionsbande im UV.

Strahlungslose De-excitation in nach ${}^{6}D_{7/2}$ (A).



Cm TRLFS

1) Fluoreszenz-Emissions-Spektrum





- "inner-sphere", "outer-sphere" Komplexbildung

- Identifizierung und Quantifizierung der verschiedenen Spezies

2) Fluoreszenz-Lebensdauer

- -angeregter Zustand durch OH-Vibrationen gequencht
- → Hydratationszustand (Zahl der Quencher)
- → Informationen zum Sorptionsmechanismus



Emissionsspektren von 3 x 10⁻⁷ mol/L Cm(III) in Kaolinit und Smectit Suspension; pH-abhängig







T. Stumpf, et al. Environ. Sci. Technol., 2001, 35, 3691-3694



pH-Abhängigkeit der Cm(III) Speziesverteilung



"First principal" Rechnungen (DFT) zum inner-sphere Komplex von La(III) an der (110) Korundoberfläche





Geochemische Barrieren im Endlager



Das Multibarrierensystem





Eu(III) TRLFS



















Eu(III) TRLFS

Quenching durch O-H



Mixed-flow-reactor Synthesen

- Synthesen in mixed-flow Reaktoren (MFR)
- "steady state" Bedingungen: konstanter pH, Ionenstärke, Temperatur
- Na⁺ oder K⁺ als Gegenionen






Normalized Fluorescence Intensity



Sorption



Eu(III) Fluorescence Emission

Ln(III)/An(III) - Calcit



Ca²⁺ Austausch gegen Ln³⁺/An³⁺ Ladungsausgleich???



2 x Ca²⁺ Austausch gegen Ln³⁺/An³⁺ + Na⁺ Ladungsausgleich???



Ionenradien:

Ca ²⁺	1.00 Å
Cm ³⁺ Am ³⁺ Eu ³⁺	0.97 Å 0.98 Å 0.95 Å
Na+	1.02 Å
K+	1.38 Å

Shannon et al. Acta Crys. A, 1976, 32, 751-767



Eu(III) TRLFS









Eu(III) Fluorescence Emission



Eu(III) Einbau



Site selective Cm TRLFS



Site selective Cm TRLFS



Direkte Anregung ${}^{6}D_{7/2}$ (590 – 630 nm).

Charakteristische Peakverschiebung für jede Spezies.





Intensität

Cm Anregungsspektrum



Intensität









DFT Rechnungen zum Cm(III) Einbau in Calcit



Lokale Metallion-Metallion Abstände: Zunahme um Na(I): von 398 pm (Ca²⁺ - Ca²⁺) zu 401 - 407 pm (Na⁺ - Ca²⁺) Abnahme um Cm(III): von 398 pm (Ca²⁺ - Ca²⁺) zu 392 - 396 pm (Cm³⁺ - Ca²⁺)



EXAFS Messungen von Am(III)/Calcit



T. Stumpf et al., Colloid Interface Sci., 2006, 302, 240-245

DRESDEN

Strukturvorschlag



CaCO₃: Aragonit



9-fache Ca(II) Koordination 3 mono-, 3 bidentate CO_3^{2-} C_s Symmetrie



Aragonit





Site selective Eu³⁺ TRLFS





Nur eine Spezies im Aragonit System.

TRLFS Signal der Aragonit Spezies zeigt große Ähnlichkeit zur Einbauspezies im Calcit System

Site selective Eu³⁺ TRLFS



Site selective Eu³⁺ TRLFS



Strukturvorschlag



Im Aragonit System wird nur eine Einbauspezies beobachtet. Diese zeigt eine deutliche

Rotverschiebung des TRLFS Signals, eine lange Emissionslebensdauer und eine niedrige Symmetrie.

M. Schmidt, T. Stumpf, et al., Dalton Trans., 2009, 6645–6650.



Vaterit Fällung

- Vaterit Fällung nach der Methode von Turnbull 1973*.
- Fällung aus alkalischer CaCl₂ Ammoniaklösung.
- CO₂ Einleitung für ca. 30 min.
- Niederschlag wurde gefiltert, mit Milli Q Wasser und EtOH gewaschen und getrocknet.

* A. G. Turnbull, Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1973, 1593-1601.



Eu(III)/Vaterit nach 24h Kontaktzeit



Eu(III)/Vaterit nach 48h Kontaktzeit



Eu(III)/Vaterit nach 72h Kontaktzeit







concept

Eu(III)/Vaterit nach 96h Kontaktzeit



Hochauflösendes AFM: Calcitoberfläche







Calcit in Gegenwart von Spuren von Nitrat

Calcit in äquilibrierter CaCO₃ Lösung



Calcite + 10⁻³ M NaNO₃



S. Hofmann, T. Stumpf et al. Geochim. Cosmochim. Acta, 125, 2014, 528-538.



Eu(III)/Calcit in Gegenwart von Spuren von Nitrat (10⁻⁶M)



Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

Grundlegende Prozesse auf molekularer Ebene


Das Multibarrierensystem







Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

Cm(III) Einbau in biogenen Hydroxyapatit



Fluoreszenz "line narrowing" von einer Cm³⁺/Bioapatitprobe nach direkter Anregung als Indiz für einen ungeordneten Einbau in eine amorphe Mineralphase



Cm(III) Einbau in biogenen Hydroxyapatit



K. Holliday, T. Stumpf, et al., Langmuir, 2012, 28, 3845-3851

Cm(III)/Ca(II) Austausch: f-Elemente als atomare Sonden









 $t_1 = 69 \pm 4$ m für das Cm³⁺-Aquoion und $t_2 = 180 \pm 10$ ms für CaM-Spezies 1

CaM-Spezies2 beträgt t = 204 ± 20 ms



Fazit

Die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen ist die sicherste Methode der Entsorgung hochradioaktiver /nuklearer Abfälle

Für die Tiefenlagerung müssen die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen geschaffen werden.

Ein Multibarrierensystem aus technischer, geo-technischer und geologischer Barriere erhöht die Sicherheit

Radioökologische Untersuchungen sind zwingend erforderlich, um zur Langzeitsicherheit des Endlagers und somit zum Schutz von Mensch und Umwelt vor den Gefahren zusätzlicher Radioaktivität beizutragen

Neben den standortunabhängigen Daten sind je nach Wirtsgestein standortspezifisch unterschiedliche Untersuchungen und Daten nötig,

Sowohl die Brennelemente (direkte Endlagerung) als auch die Glaskokillen (nach Wiederaufarbeitung) werden in Castoren transportiert und sollen letztlich in ein Endlager verbracht werden.

Deutschland besitzt noch kein Endlager für Nukleare Abfälle, deshalb werden bisher alle beladenen Castoren in Zwischenlagern (zentral) oder an den Kernkraftwerksstandorten selbst zwischengelagert.

Forderung an Politik, Wirtschaft und Wissenschaft:

abgestimmter Zeit- und Arbeitsplan für die Endlagersuche und die Errichtung (Genehmigung) eines Endlager