

Löslichkeit und Speziation von trivalenten Actiniden in NaCl–NaNO₃ und MgCl₂–Mg(NO₃)₂ Lösungen unter endlagerrelevanten Bedingungen

M. Herm, Karlsruhe/D, X. Gaona, Karlsruhe/D, Th. Rabung, Karlsruhe/D, C. Crepin, Montpellier/F, V. Metz, Karlsruhe/D, M. Altmaier, Karlsruhe/D, H. Geckeis, Karlsruhe/D

Michel Herm, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung,
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe/D

Für den Langzeitsicherheitsnachweis eines nuklearen Endlagers in tiefen geologischen Formationen ist eine zuverlässige Beurteilung des chemischen Verhaltens von Actiniden in wässrigen Lösungen notwendig. In Sicherheitsanalysen für mögliche Endlagerstandorte in bestimmten sedimentären Formationen oder in Salzformationen werden auch Szenarien betrachtet, in denen mit einem Zutritt von Lösungen mit einer Ionenstärke > 0.3 M bzw. > 5.0 M gerechnet wird. Die Zusammensetzung dieser Formations-/Porenwässer werden durch Na⁺, Mg²⁺ und Cl⁻ dominiert. Nitrat kann, u.a. als Bestandteil von Wiederaufarbeitungsabfällen in hohen Konzentrationen (≥ 1.0 M), in ein nukleares Endlager eingebracht werden. Wenige Jahre nach Verschluss eines Tiefendlagers werden sich reduzierende Bedingungen einstellen, so dass die tri- und tetravalenten Oxidationsstufen der Actiniden dominieren.

Diese Arbeit befasst sich mit der Komplexierung und wässrigen Speziation von trivalenten Actiniden und ihren Analoga mit Nitrat, in verdünnten bis konzentrierten NaCl–NaNO₃ und MgCl₂–Mg(NO₃)₂-Lösungen bei 22 ± 2°C und pH_c 7.5–13. Löslichkeitsexperimente mit Nd(OH)₃(am) zeigen einen signifikanten Löslichkeitsanstieg in MgCl₂–Mg(NO₃)₂-Mischungen mit einer [Mg²⁺] ≥ 2.5 M und [NO₃⁻] ≥ 1.0 M gegenüber nitratfreien Referenzsystemen [1]. Hingegen wird in NaCl–NaNO₃-Lösungen (bis 5.0 M NaNO₃) kein Effekt auf die Löslichkeit von Nd(OH)₃(am) gegenüber nitratfreien Referenzsystemen [1] beobachtet. In Cm(III) dotierten Experimenten wurde mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) die Bildung einer ternären Cm–OH–NO₃ Spezies unter schwach alkalischen Bedingungen in den Mg–NO₃-Systemen nachgewiesen. Damit wird bestätigt, dass es sich hierbei um eine genuine Komplexierung und nicht um einen Matrixeffekt handelt. Zusammen mit der Steigungsanalyse der Löslichkeitsdaten in Gegenwart von Nitrat (log [Nd(III)] vs. pH_c) kann eine Gleichgewichtsreaktion der Form Nd(OH)₃(am) + 2H⁺ + NO₃⁻ ⇌ NdOHNO₃⁺ + 2H₂O abgeleitet werden, welche die Nd(III)-Löslichkeit in den untersuchten Systemen beschreibt.

Referenz:

[1] V. Neck et al., *Pure Appl. Chem.* **2009**, 81, 1555–1568.