

---

*Wissenschaftliche Mitteilungen*

Gert Blumenthal\*

## **Neue Sorgen mit einer neuen Plutoniumverbindung Migration von Plutoniumverbindungen im Grundwasser**

Mitarbeiter des Lawrence Livermore National Laboratory berichteten über Messungen der räumlichen Verteilung von Plutonium im Grundwasser der Wüste von Nevada (1). Hier haben die USA von 1956 bis 1992 828 unterirdische Kernwaffentests durchgeführt.

Nun wurden Plutoniumspuren bis zu 1,3 km vom Testpunkt entfernt gefunden. Das war unerwartet, weil man bis dahin überzeugt war, daß die bei der Explosion entstandenen Plutoniumverbindungen wasserunlöslich und vom Gestein fest adsorbiert worden seien.

Die hohe Mobilität der Plutoniumverbindungen wurde damit erklärt, daß diese an die Kolloidfraktion des Grundwassers adsorbiert und so über weite Strecken transportiert worden seien - ein in den bisherigen Modellen der Radionuclid-Migration unterschätzter Mechanismus. Die Verfasser verwiesen auf die Konsequenzen dieses Befundes für die Untergrundlagerung plutoniumhaltiger Materialien.

Diese Ergebnisse sind hochaktuell: Das staatliche britische Nuclear Installations Inspectorate (NII) bezeichnete 22 Zwischenlager (mit insgesamt 70.000 m<sup>3</sup> radioaktiver Rückstände) in Großbritannien als derart unsicher, daß mit Lecks in den Behältern zu rechnen sei. Das NII sah sogar das Risiko einer unkontrollierten Kernreaktion in den Rückstandsmassen und forderte, innerhalb der nächsten 20 Jahre 20 zusätzliche sichere Lagerstätten für radioaktive Rückstände zu bauen. Die schlimmsten Probleme fänden sich in der Wiederaufbe-

---

\* Wissenschaftliche Mitteilung, vorgetragen am 19. April 2001 in der Sitzung der Leibniz-Sozietaät.

reitungsanlage Sellafield, wo die Hauptmenge des Abfalls lagere. Auf Grund der hier vorliegenden mangelhaften baulichen Bedingungen existierten ernste Risiken, daß Plutonium aus den Fässern entweicht und dabei die kritische Masse überschritten wird. Eine schwere potentielle Gefahr stellten die großen Volumina brennbarer radioaktiver Lösungsmittel dar (2). Aus dieser Wiederaufbereitungsanlage seien zwischen 1960 und 1990 ca. 200 kg Plutonium in die Irische See eingeleitet worden – eine Praxis, die erst 1999 beendet worden sei. Die norwegische Strahlenschutzbehörde habe im März 1999 in der Nordsee Plutoniumspuren nachgewiesen, die möglicherweise auf Sellafield zurückgingen (3).

## Plutoniumoxide

Plutoniumrückstände werden weltweit als Plutoniumdioxid gelagert. Plutoniumdioxid,  $\text{PuO}_2$ , ist ein gelbgrüner, in der Fluorstruktur kristallisierender, in Wasser schwerlöslicher Stoff, der bei 2390 °C schmilzt. Er ist chemisch relativ inert und läßt sich selbst mit starken Oxidationsmitteln, wie Ozon, atomarem Sauerstoff oder Stickstoffdioxid, nicht in Verbindungen höherer Plutonium-Oxidationsstufen überführen. Dementsprechend galt  $\text{PuO}_2$  bisher als das sauerstoffreichste und thermodynamisch stabilste Plutoniumoxid. Es wurde in Wasser als nicht mobilisierbar und damit für die Endlagerung als geeignet angesehen.

Nach Untersuchungen von Mitarbeitern des Los Alamos National Laboratory ist diese Auffassung zu revidieren (4). Sie fanden, daß Plutoniumdioxid durch flüssiges Wasser oder Wasserdampf unter Wasserstoffentwicklung langsam oxidiert wird. Als festes Reaktionsprodukt entsteht dabei eine bisher unbekannte nichtstöchiometrische, Plutonium(VI) enthaltende, intensiv grüne oxidische Phase:



Die quantitative Zusammensetzung des sauerstoffreichsten Vertreters mit  $n \approx 0,27$  läßt sich mit der Formel  $\text{Pu(IV)}_{0,73}\text{Pu(VI)}_{0,27}\text{O}_{2,27}$  wiedergeben. Demnach sind 27% des ursprünglichen Plutonium(IV) oxidiert worden – und zwar durch Wasser! Der Pu(VI)-Inhalt des Oxids kann zumindest teilweise durch Wasser herausgelöst werden, was die überraschend schnelle Plutonium-Migration im Grundwasser erklären könnte!

Die Triebkraft für diese Reaktion ist nun verständlich: Nicht Plutoniumdioxid, sondern das neue Plutonium(IV,VI)-oxid ist das thermodynamisch stabilste Oxid des Plutoniums!

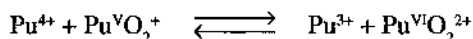
Strukturell und im Lösungsverhalten gegenüber Wasser zeigt das neue Plutoniumoxid Analogien zu der entsprechenden Uranverbindung  $\text{UO}_{2+x}$ .

## Schlußfolgerungen

Die sich ergebenden Schlußfolgerungen führen weit über wissenschaftliche Fragen der Chemie hinaus:

### 1. Technikfolgenabschätzung

Auf Grund von Gleichgewichten zwischen den Plutonium-Oxidationsstufen +3 bis +6 in wäßriger Lösung können diese Verbindungen in vergleichbaren Konzentrationen nebeneinander vorliegen!



Da jede dieser Verbindungen unterschiedliche Bedingungen braucht, um ausgefällt oder adsorbiert zu werden, läßt sich das Transportverhalten einmal gelöster Plutoniumverbindungen nur schwer vorhersagen.

Charles MADIC von der französischen Atomenergiekommission, Abteilung Brennstoffzyklus, gab folgende Einschätzung: „Für militärische wie zivile Anwendungen war die Stabilität von  $\text{PuO}_2$  ein Schlüsselfaktor der industriellen Strategie. Die neuen Ergebnisse werden große Konsequenzen für die Untergrundlagerung von Nuclearabfällen haben...Die neuentdeckte Eigenschaft des Plutoniumdioxids wird wichtige Auswirkungen auf die Langzeitlagerung von Plutonium haben“ (5, 6). Auf weitere durch Plutonium in der Kerntechnik verursachte Probleme verweist BREUER (7).

### 2. Die Zuverlässigkeit wissenschaftlich-technischer Vorhersagen

Plutonium als erstes künstliches Element wurde im Rahmen des Manhattan Projects erstmals 1942 von menschlichen Augen gesehen. Es gehört wegen seiner Bedeutung für die Waffentechnik wie auch für die zivile Kerntechnik wahrscheinlich zu den besterforschten chemischen Elementen. Umso unerwarteter ist die so späte Entdeckung des oben beschriebenen, folgenreichen Reaktionsverhaltens einer der technisch wichtigsten Plutoniumverbindungen!

### 3. Depleted-Uranium-(DU)-Munition

Beim Aufprall und nachfolgendem Abbrand von DU-Geschossen, wie sie seitens der NATO massenhaft im Krieg gegen den Irak und Jugoslawien eingesetzt wurden, entstehen disperse Stäube von Uran- und Plutoniumoxiden. Diese können gemäß dem oben dargestellten Mechanismus ebenfalls mobilisiert und im Grundwasser über weite Strecken transportiert werden. Weiträumig besteht die Gefahr, daß beide Radionuclide mit ihren Tochterelementen über den Atmungsstrakt wie auch über die Nahrungskette inkorporiert werden und dann Leukämien und verschiedene Krebserkrankungen verursachen. Für den Irak sind derartige Folgen dokumentiert (8). Nach dem Sender BBC hätten britische Wissenschaftler bei drei Personen im ehemaligen Jugoslawien erstmals Uran im Harn nachgewiesen, das zweifellos aus DU-Munition stamme (9).

### Literatur

- (1) A. B. Kersting, D. W. Efurt, D. L. Finnegan, D. J. Rokop, D. K. Smith & J. L. Thompson., *Nature* **397**, 7 Jan 1999, 56.
- (2) Rob Edwards, *New Scientist* **160**, No 2165/6/7 (1998), 7.
- (3) Aktuell 2000, Harenberg Lexikon Verlag Dortmund 1999, 164.
- (4) John M. Haschke, Thomas H. Allen, Luis A. Morales, *Science* **287**, 14 Jan 2000, 285.
- (5) Charles Madic, *Science* **287**, 14 Jan 2000, 243.
- (6) Rob Edwards, *New Scientist* **165**, No 2222 (2000), 18.
- (7) Georg Breuer, *Naturwissenschaftliche Rundschau* **153**, 5 (2000), 246.
- (8) Siegwart-Horst Günther, *Uran-Geschosse: Schwergeschädigte Soldaten, mißgebildete Neugeborene, sterbende Kinder*, Ahriman-Verlag, Freiburg (Breisgau) 1996.
- (9) Wolfgang Pomrehn, *Neues Deutschland* 17.04.2001, 8.

### Anmerkungen

- 1 Derartige Redoxreaktionen des Wassermoleküls schon bei Raumtemperatur sind auch bei einigen anderen Oxid-Paaren thermodynamisch möglich, z. B. bei  $V_2O_5/V_2O_4$ ,  $Ce_2O_3/CeO_2$ ,  $FeO/Fe_3O_4$ ,  $FeO/Fe_2O_3$  und auch bei  $CO/CO_2$ .