

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Verbundprojekt

Kinetik der Radionuklidimmobilisierung durch endlagerrelevante Mischkristalle, KRIMI Teilprojekt C

in der Fördermaßnahme

Nukleare Sicherheitsforschung und Strahlenforschung

Autoren

Andreas C. Scheinost, HZDR, The Rossendorf Beamline at ESRF, F-38000 Grenoble, scheinost@esrf.fr (Projektleiter)

Thomas Zimmermann, HZDR, Institut für Ressourcenökologie, D-01328 Dresden

Anita Katheras, Universität Bern, Institut für Geologie, CH-3012 Bern

Projektlaufzeit: 01.09.2020 – 30.04.2024 (mit kostenneutraler Verlängerung)

Erstellungsdatum: 31.01.2025

Projektpartner

KIT: Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung, 02NUK056A

FZJ: Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Fusion Energy and Nuclear Waste Management, 02NUK056B

HZDR: Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf, Institut für Ressourcenökologie, einschliesslich Unterauftrag an die Universität Bern, 02NUK056C

TUB: Technische Universität Berlin, Institut für Angewandte Geowissenschaften, 02NUK056D

UBremen: Universität Bremen, FB Geowissenschaften, 02NUK056E

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzfassung	3
I.1	Aufgabenstellung	3
I.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	3
I.3	Wesentliche Ergebnisse im Überblick	4
II.	Eingehende Darstellung	5
II.1	Motivation und Aufgabenstellung	5
II.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	5
II.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
II.4	Erzielte Ergebnisse	9
II.4.1	EXAFS und DFT-Analyse der Struktur von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	9
II.4.2	Reduktion und Einbau von Tc durch Magnetit	10
II.4.3	EXAFS-Analyse der Reduktion von Pu durch Magnetit	13
II.4.4	DFT-Analyse von Magnetitoberflächen und -nanopartikeln	15
II.4.5	DFT-Analyse des Tc-Einbaus in Magnetit	16
II.4.6	DFT-Analyse des Pu(III)-Magnetit-Sorptionskomplexes	17
II.5	Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen	18
II.6	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse	18
II.7	Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes	18
II.8	Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.	18
II.9	Literaturverzeichnis	20

I. Kurzfassung

I.1 Aufgabenstellung

Die Forschungsthematik des KRIMI Projektes basiert auf standortunabhängigen Szenarien für Sicherheitsanalysen für tiefegeologische Endlagersysteme für hochradioaktive Abfälle, in denen die eingelagerten Abfallbehälter in Kontakt mit Grundwasser kommen. Die Folgen sind Korrosion sowie möglicherweise das Versagen der Endlagerbehälter und die Freisetzung von Radionukliden. Für solche Fälle sind Modellrechnungen zum Nachweis der Langzeitsicherheit des Endlagers durchzuführen.

Die wesentlichen Parameter zur Beschreibung der Mobilität von Radionukliden in Modellen zur Langzeitsicherheitsanalyse sind Löslichkeitsgrenzen und Verteilungskoeffizienten für Sorptionsreaktionen. Ein Grenzfall zwischen Sorptions- und Ausfällungsprozessen ist die Bildung von Mischkristallen. Beim Einbau von Radionukliden in Mischkristalle steht das gesamte Volumen der Wirtsminerale zur Radionuklidrückhaltung zur Verfügung. Dieser Prozess hat somit gegenüber der reinen Oberflächen-Adsorption ein erheblich höheres Potential, Radionuklide im einschlusswirksamen Gebirgsbereich zu immobilisieren.

Natürliche Kristalle enthalten fast ausnahmslos Spurenelementsubstitutionen. Mischkristalle sind somit in natürlichen Systemen allgegenwärtig. Trotzdem wird ihre Bildung in Langzeitsicherheitsmodellen bisher nur ausnahmsweise berücksichtigt. Dies liegt daran, dass entsprechende Modellparameter, die die Mischungsthermodynamik und insbesondere auch die Bildungskinetik von Mischkristallen beschreiben, bisher nur für wenige Fälle ausreichend gut belegt sind.

Das Verbundvorhaben KRIMI verfolgte generell zwei Ziele:

1. Kompetenzerhalt im Bereich der Endlagerforschung und der Radio-Geochemie
2. Aufklärung der Kinetik grundlegender Bildungsprozesse systemrelevanter Mischkristalle

Im Fokus der Forschung am HZDR - und damit assoziiert an der Universität Bern - stand dabei die Aufnahme von Tc und Pu durch Magnetit, einem Eisenoxidmineral mit großer Relevanz als primäres Rostmineral im Nahfeld nuklearer Endlager als auch als weit verbreitetes natürlich vorkommendes Mineral in Gesteinen, Sedimenten und Böden. Schwerpunkt war dabei die Untersuchung der Redoxprozesse und die daraus resultierende Bildung fester Mischphasen im System Tc-Pu-Magnetit. Methodischer Schwerpunkt war dabei der Einsatz, und wo möglich auch die Kopplung, von Röntgenspektroskopischen Methoden (XANES, EXAFS) mit atomistischen Simulationen (Molecular Dynamics, DFT, AIMD).

I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Einige Partner des KRIMI Verbundes arbeiten schon seit über 15 Jahren gemeinsam an Fragestellungen zur Mischkristallbildung in endlagerrelevanten Systemen. Die Zusammenarbeit in gemeinsamen Projekten reicht von dem von der Helmholtz-Gemeinschaft geförderten Virtuellen Institut „Advanced Solid-Aqueous Radio-Geochemistry“ (Laufzeit: 2008-2011), über das EURATOM FP7 Projekt: „Slow Processes in Close-to-Equilibrium Conditions for Radionuclides in Water/Solid Systems of Relevance to Nuclear Waste Management“ (SKIN, Laufzeit: 2011-2013), hin zum PTKA / BMBF geförderten Projekt: „Grundlegende Untersuchungen zur Immobilisierung langlebiger Radionuklide durch die Wechselwirkung mit endlagerrelevanten Sekundärphasen“ (ImmoRad, Förderkennzeichen: 02NUK019, Laufzeit: 2012-2015).

Insbesondere bei den Themen Radiumeinbau in Baryt (Brandt et al., 2015; Weber et al., 2016; Weber et al., 2017) (Heberling et al., 2018; Klinkenberg et al., 2014), Einbau von Actiniden (An) und Spaltprodukten in Calcit (Heberling et al., 2008; Heberling et al., 2014; Polly et al., 2017) und Wechselwirkung von Spaltprodukten mit Magnetit (Börsig et al., 2018) (Kirsch et al., 2011; Kirsch et al., 2008; Kobayashi et al., 2013; Scheinost and Charlet, 2008; Scheinost et al., 2008; Yağcıntaş et al., 2016) sind die Arbeiten der KRIMI-Verbundpartner als international führend anzusehen, und repräsentieren den Stand von Wissenschaft und Technik. Aus diesen Vorarbeiten leitet sich, wie in der eingehenden Darstellung genauer erläutert, die zentrale wissenschaftliche Fragestellung von KRIMI zu kinetischen Effekten bei der Mischkristallbildung ab.

Der erste, experimentelle Teil des HZDR-Teilprojekts untersuchte die Reaktion von Tc und Pu mit Magnetit in Abhängigkeit verschiedener geochemischer Parameter, mit Fokus auf dem partiell zu erwartenden Einbau durch Magnetit sowie durch feste Sekundärphasen, die sich als Folge der Magnetit-Redoxreaktionen ergeben. Reaktionswege, deren Kinetik, und Endprodukte wurden vorwiegend mit

röntgenspektroskopischen Methoden, ergänzt durch atomistische Simulationen (DFT), untersucht. Diese Arbeiten wurden im Rahmen einer Doktorarbeit von Thomas Zimmermann durchgeführt. Atomistische Simulationen zur Struktur von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Sekundärphasen und deren Bildung an Magnetitoberflächen wurden in Kollaboration mit dem Institut für Theoretische Chemie der TU Dresden und dem Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano in Italien durchgeführt und waren Teil einer halb HZDR- und halb EURAD-finanzierten Postdoc-Arbeit von Augusto Oliveira (Bianchetti et al., 2023; Oliveira et al., 2022).

Der zweite, theoretische Teil des HZDR-Teilprojekts, durchgeführt als Unterauftrag an der Universität Bern, beschäftigte sich mit der atomistischen Simulation von Magnetit-Nanopartikeln und Magnetit-Oberflächen sowie deren Interaktion mit Tc und Pu. Diese Arbeiten wurden im Rahmen einer Doktorarbeit von Anita Katheras durchgeführt.

Der Projektbeginn lag auf dem Höhepunkt der Covid-19 Pandemie. Daher war zunächst der Zugang zu Einrichtungen, welche für das Projekt essenziell waren, insbesondere zu den Laboren des IRC-Kontrollbereichs innerhalb der ersten Hälfte des Projekts durch Lockdowns sehr eingeschränkt. Dienstreisen waren während dieser Zeit ebenfalls nicht oder nur bedingt möglich, wodurch die EXAFS-Arbeiten an der HZDR-eigenen ROBL-Beamline in Grenoble in der ersten Hälfte des Projektes ebenfalls stark behindert waren. Dennoch konnte das Projekt, u.a. wegen der kostenneutralen Verlängerung, in seinen wesentlichen Aspekten erfolgreich umgesetzt werden.

I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick

Mittels EXAFS-Spektroskopie und DFT-Simulationen konnte die Struktur von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, einem wichtigen Endprodukt bei der Reduktion des mobilen Pertechnetat-Anions, bestimmt werden. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten besteht $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aus ZickZackketten von über ihre Kanten verbundenen TcO_6 Oktaedern ähnlich wie in $\beta\text{-ReO}_2$ (Oliveira et al., 2022). Bei einer zweiten, älteren Probe waren die Ketten partiell lateral vernetzt in Übereinstimmung mit einer thermodynamisch begründeten, mit dem Alterungsprozess zunehmenden Kondensationsreaktion. Weitere EXAFS-Untersuchungen an einer Serie von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Proben zeigten jedoch, dass die Synthesemethode eventuell einen größeren Einfluss auf die Polymerisierung hat als die Zeit (innerhalb des experimentell vorgegeben Zeitfensters).

Pertechnetat wird von Magnetit vollständig zu Tc(IV) reduziert. Die Reduktion findet unmittelbar an der Magnetitoberfläche statt (Bianchetti et al., 2023). Der bereits früher gefundene, relativ schnelle Einbau ins Kristallgitter als Folge einer Sorptionsreaktion wurde bestätigt. Neben dem Einbau wurden jedoch auch kurze $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Ketten (Dimere) bestätigt, die an die Magnetitoberflächen sorbieren. Die Zunahme des eingebauten Tc mit zunehmender Reaktionszeit innerhalb des gesamten pH-Fensters von 5 bis 10 deutet darauf hin, dass Tc-substituierter Magnetit die thermodynamisch stabilste Verbindung ist. Allerdings wird der Prozess bei pH 5 langsamer, was darauf hinweist, dass die Maghemitisierung der Magnetitoberfläche bei niedrigem pH den Einbau verlangsamt. Die kombinierte Analyse von DFT-Berechnungen und EXAFS-Spektren zeigt, dass der für den Einbau notwendige Ladungsausgleich über Fehlstellenbildung stattfindet (Katheras et al., 2025). Der grundsätzliche Prozess des schnellen Einbaus ins Kristallgitter als Folge einer gekoppelten Sorptions- und Redoxreaktion bleibt hingegen weiter unklar.

Pu(V) wird von Magnetit unter Sauerstoff-freien Bedingungen zwischen pH 5 und 10 vollständig reduziert. Die Bildung eines tridentaten Pu(III)-Sorptionskomplexes an den Magnetit-{111} Oberflächen wurde spektroskopisch und mit DFT-Simulationen bestätigt. Während dieser Sorptionskomplex bei Zugabe von Pu(III), niedrigerer Beladung und niedrigem pH bevorzugt wird, wird eine PuO_2 -Ausfällung bei Pu(V)-Zugabe und bei pH 10 bevorzugt, während Pu-Beladung und Dauer der Reaktion eine relativ unwesentliche Rolle spielen (Abb. 8).

DFT-Simulationen zu {111} als der vorherrschenden Magnetitoberfläche im wässrigem Medium, der Einbau von Tc(IV) in die Kristallstruktur von Magnetit, und schließlich die Sorption von Pu(III) als tridentater Sorptionskomplex an der Oberfläche von Magnetit zeigen eine perfekte Übereinstimmung mit der experimentellen EXAFS-Spektroskopie. Weitere Ergebnisse wie z.B. die Struktur von Magnetit-Nanopartikeln (NPs), die Sorption und Reduktion von Pertechnetat an der Magnetitoberflächen, die nur mit DFT-Simulationen belegt sind, sollten daher ähnlich zuverlässig sein. DFT hat sich daher als voll ausgereifte Methode erwiesen, die zuverlässige Vorhersagen für Endlager-relevante Szenarien machen kann.

II. Eingehende Darstellung

II.1 Motivation und Aufgabenstellung

Je nach Art des Wirtsgesteins gibt es auf der atomaren Skala unterschiedliche Mechanismen der Rückhaltung von Radionukliden in Abhängigkeit von Element und Oxidationsstufe. So liegt z.B. das Spaltprodukt ^{79}Se im 6-wertigen Oxidationsszustand als Selenat-Anion vor, das rein elektrostatisch und entsprechend schnell reversibel als sogenannter Outersphere-Komplex an Maghemit gebunden wird (Jordan et al., 2013). In der 4-wertigen Oxidationsstufe liegt ^{79}Se dagegen als Selenit-Anion vor, das unter Ausbildung einer chemischen (kovalenten) Bindung als sogenannter Innersphere-Komplex sorbiert wird (Jordan et al., 2014). Dieser Sorptionskomplex ist vergleichsweise weniger schnell reversibel. Noch weniger leicht reversibel ist ^{79}Se , wenn es als schwer lösliche Festphase ausfällt, z.B. in der Oxidationsstufe 0 als elementares rotes oder graues Selen, oder bei Vorhandensein eines Fe(II) Redoxpartners, der beim Redoxprozess lösliches Fe freisetzt, als FeSe Mischphase (Se mit Oxidationsstufe -I oder -II) (Scheinost and Charlet, 2008; Scheinost et al., 2008). In Abwesenheit von frei verfügbarem Eisen wird Se(-II) als Anion dagegen nicht, oder in Anwesenheit von Anionenaustauschenden Phasen, wie sie z.B. in Zement vorkommen, schwach sorbiert (Rojo et al., 2018). In Abhängigkeit von Redoxbedingungen und Redoxpartner kann also Se von nicht sorbiert bis zur Ausfällung als fast unlösliche Verbindung eine Vielzahl unterschiedlicher Rückhaltestufen aufweisen, mit entsprechend weitreichenden Konsequenzen für die Sicherheit eines nuklearen Endlagers.

Das Spaltprodukt ^{99}Tc liegt in der Oxidationsstufe 7 als fast nicht sorbierendes Pertechnetat-Anion vor, in der Oxidationsstufe 4 fällt es dagegen als $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Polymer aus, das zwar eine relative geringe Löslichkeit aufweist und zusätzlich an verschiedene Mineraloberflächen sorbiert, bei Sauerstoffzutritt aber relativ schnell wieder zum extrem löslichen Pertechnetat re-oxidiert. Das 4-wertige Tc-Kation wird aber – u.a. wegen seines kompatiblen Radius' – auch von Magnetit aufgenommen. Der Einbau anstelle eines Fe-Atoms führt zu einer viel größeren Resistenz gegenüber Re-Oxidation und stellt daher eine zuverlässigere Rückhalteform dar (Schmeide et al., 2021; Yalçıntaş et al., 2016). Sehr erstaunlich ist hierbei die annähernd instantane Aufnahme des sorbierenden Tc in die Kristallstruktur von Magnetit. Üblicherweise geht man davon aus, dass Diffusion ins Kristallgitter zumindest bei RT ein extrem langsamer Prozess ist. Eine Vorstudie mit allerdings nur sehr begrenztem Probenumfang legte nahe, dass der Einbau bei einem pH-Bereich favorisiert wird, bei dem die Löslichkeit von Magnetit relativ hoch ist und daher der schnelle Einbau mit einer dynamischen Umstrukturierung des Magnetit-Kristallgitters zu tun haben könnte (Yalçıntaş et al., 2016). Dies sollte innerhalb von KRIMI näher untersucht werden mit dem Ziel, den genauen Einbau-Prozess und dessen Kontrolle besser zu verstehen.

Entsprechende Rückhaltemechanismen wie bei Tc gibt es auch bei Pu, das als 5- oder 6-wertiges Kation Sorptionskomplexe mit Mineraloberflächen eingeht, nach Reduktion zum vierwertigen Pu als relativ unlösliches, aber u.U. kolloidal transportierbares PuO_2 ausfällt, bei weiterer Reduktion dann aber wieder kationisch vorliegt, wobei es allerdings an Magnetit einen tridentaten stabilen Sorptionskomplexen bilden kann (Kirsch et al., 2011). In dieser Oxidationsstufe kann es auch in Magnetit eingebaut werden, allerdings ist es wegen seiner Größe wenig mit der Magnetitstruktur kompatibel und wird daher relativ leicht wieder ausgestoßen (Dumas et al., 2019). Auch hier sind die Mechanismen und Kontrollen bezüglich des Übergangs zwischen den Oxidationsstufen 3 und 4 sowie zwischen den Rückhaltemechanismen noch weitgehend unbekannt und sollten daher in dieser Studie weiter untersucht werden.

II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Die State-of-the-art-Methode, um diese Fragestellungen anzugehen, ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie mit den Untermethoden XANES und EXAFS wie oben dargestellt. Zugang zu diesen Synchrotrontechniken war im Projekt durch die HZDR-eigene Rossendorf Beamline (ROBL) an der ESRF in Grenoble gewährleistet. Darüber hinaus wurde zum ersten Mal EXAFS systematisch durch Dichtefunktionaltheorie (DFT) und abgeleitete theoretische Methoden ergänzt. Sie erlauben ebenso wie XAFS Einblicke in die Bindungszustände und somit Rückschlüsse auf die atomare Struktur. In vorherigen Studien wurde die Verwendung von DFT zur detaillierten Untersuchung von Eisenmineralen, z.B. Wüstit und Hämatit (Keri et al., 2017), als verlässliche Methode bestätigt. Für Übergangsmetalle wie z.B. Eisen hat sich dabei gezeigt, dass die die elektronischen und magnetischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussenden d-Elektronen einer besonderen Berücksichtigung bedürfen. Elektronen in d- und f-Orbitalen sind häufig stärker korreliert und lokalisiert als in der Standardvariante von DFT berücksichtigt wird. Das betrifft auch insbesondere Actinide relevant im Endlagerprozess (Beridze et al., 2016; Kowalski et al., 2015). Eine Möglichkeit der Korrektur besteht darin, ein zusätzliches Potential auf diese Elektronen wirken zu lassen, das sogenannte Hubbard U-Potential. Der Wert dieses U-

Parameters ist dabei abhängig von mehreren Faktoren: vom betrachteten Element, seinem Oxidationszustand, seiner Koordination in Bezug auf Nachbarlement und dessen Anzahl. Des Weiteren spielt der verwendete DFT-Computercode eine entscheidende Rolle, genauer in welcher Weise der U-Parameter in den Code eingebunden ist und mit bestehenden Algorithmen wechselwirkt. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass für jedes System mit veränderten Ladungs- und Koordinationszuständen eine Validierung dieses Parameters notwendig ist.

Vorhandene frühere DFT(+U)-Studien zu Magnetit und der häufig beobachteten (111)-Magnetitoberfläche konzentrierten sich auf spezifische Laborbedingungen, d.h. insbesondere auf Vakuum (Shimizu et al., 2010) oder die Interaktion mit einzelnen Molekülen, z.B. (Grillo et al., 2008). Im bearbeiteten Projekt wurde deshalb ein besonderer Fokus auf mögliche Umwelt- und Endlagerbedingungen, d.h. insbesondere eine Interaktion mit Wasser und die redox- und pH-abhängige Oberflächensättigung mit Wasser und Wasserstoff gelegt. Zudem wurden in früheren Studien hauptsächlich kommerzielle Computercodes, z.B. Wien2K und das daraus weiterentwickelte VASP, verwendet. Für das Teilprojekt wurde sich im Gegensatz dazu für den open-source Code CP2K entschieden. Das erforderte eine fundierte Modellvalidierung auch für Technetium und Plutonium, zu denen es noch keine publizierten Modellvalidierungen für das verwendete DFT-Funktional (PBEsol) in CP2K gab.

Die theoretische Untersuchung der Interaktion von Grenzflächen von Lösungsmittel und z.B. Mineraloberflächen wird üblicherweise unter Berücksichtigung vieler Atome (> 1000) durchgeführt. Um einen zeitlichen Verlauf und eine mögliche Entwicklung des Systems nachzuvollziehen, können molekulardynamische (MD) Simulationen durchgeführt werden. Klassische MD-Simulationen stützen sich dabei auf Kräftefelder, d.h. feste Wechselwirkungsparameter zwischen einzelnen Atomen oder Atomgruppen, was Rechenressourcen im Vergleich zu DFT einspart. In einem iterativen Verfahren wird dann die Position der einzelnen Atome (Trajektorie) berechnet. Die Kräftefelder sind systemspezifisch, z.B. für Magnetit wurde im Verlauf des Projekts auf publizierte Daten (Konuk et al., 2021) zurückgegriffen.

II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das hier dokumentierte KRIMI-Teilprojekt befasste sich mit der Interaktion von Magnetit mit Tc und Pu. Dabei wurden experimentelle Versuche und parallel dazu computergestützte Untersuchungen durchgeführt.

AP1, der erste, experimentelle Teil des HZDR-Teilprojekts, untersuchte die Reaktion von Tc und Pu mit Magnetit in Abhängigkeit verschiedener geochemischer Parameter mit Fokus auf dem partiell zu erwartenden Einbau durch Magnetit sowie durch feste Sekundärphasen, die sich als Folge der Magnetit-Redoxreaktionen ergeben.

Zu Beginn des Vorhabens wurde die etablierte Synthese von Magnetit näher untersucht. Durch Variation verschiedener Parameter sollten verschiedene Partikelgrößen erzeugt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass gewisse Parameter keinen Einfluss auf das Produkt haben, andere von entscheidender Bedeutung für die Reinheit des Produktes sind. Es konnte ein skalierbarer Syntheseweg gefunden werden zur Erzeugung von ausreichend Magnetit-NPs mit definierter Größe (Durchmesser $\approx 12.8 \pm 2.8$ nm) für alle geplanten Experimente. Die Erstellung eines frischen Batches vor jeder Untersuchung ist notwendig, da Sauerstoff auch in geringen Konzentrationen die Reaktionsoberflächen der Nanopartikel und somit den Sorptions- und Einbauprozess verändern kann. Die Untersuchung der Magnetit-NPs erfolgte mittels XRD, TEM und Raman-Spektroskopie.

Erste Untersuchungen zur Sorption von Tc(VII)O_4^- an Magnetit-NPs wurden in Abhängigkeit des pH durchgeführt. Dabei wurde nahezu der gesamte pH-Bereich (2-13) betrachtet, sowie verschiedene Fest/Flüssigverhältnisse ($S/L = 4, 20$) und die Festkörperproben als „wet paste“ an der Beamline in Grenoble mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Tc-K-Kante untersucht. Zwischen den Proben konnten keine klaren Strukturen ausgemacht werden, vielmehr handelt es sich um Trends und allmähliche Veränderungen zwischen den pH Werten. Die Proben wurden weiterhin am HZDR mittels XRD und Raman Spektroskopie untersucht. Es wurden außerdem Proben an das KIT-INE versendet, um XPS, TEM und SEM/EDX Messungen durchzuführen. Die Sensitivität dieser Methoden ist nicht ausreichend für eine Aufklärung auf molekularer Ebene, aber der Erhalt der Magnetit-Struktur und die Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) konnten bestätigt werden. Ein Einfluss des Fest/Flüssigverhältnisses konnte verworfen werden, der entscheidende Faktor ist eindeutig der pH.

Durch Unterschiede zwischen sauren, neutralen und basischen pH, wurden drei pH-Werte für kinetische Untersuchungen ausgewählt (5, 7, 10). Diese wurden in den Zeiträumen von 1 Tag bis 7 Wochen

untersucht. Dabei wurden Tc- und Fe(II)/Fe(III)-Konzentrationen, pH und Eh mittels LSC, ICP-MS und Ferrozine-Assay untersucht. In einer weiteren Messzeit an der ESRF wurden die strukturellen Änderungen charakterisiert. Für kürzere Messungen als 1 d wurde lediglich die Entfernung von Tc untersucht, aber ein Transport zur Beamline in Grenoble ist aufgrund experimenteller Anforderungen nicht möglich. Die Entfernung des Tc aus der Flüssigphase geschieht quasi vollständig innerhalb von 30 min unabhängig über einem pH von 4.5, darunter findet keine Reduktion und damit keine Immobilisierung von Tc(VII) statt.

Proben zur längeren Equilibrierung mussten leider verworfen werden, da in den 6 Monaten Equilibrierungszeit Sauerstoff in die Box eingedrungen ist. Die Proben wurden dennoch in einer dritten Messzeit an der Beamline in Grenoble gemessen. Allerdings bestätigte sich der Verdacht, dass die Proben oxidiert sind und daher leider unbrauchbar. Eine Wiederholung war innerhalb der Projektzeitspanne leider nicht möglich. Es wurden in der gleichen Zeit Untersuchungen der Rekristallisation mit Fe(II) durchgeführt, dabei konnten keine Unterschiede zu den gängigen Sorptionsversuchen ausgemacht werden.

Durch Co-Fällung von Tc(VII) mit Magnetit, konnten sehr hohe Mengen an Tc(IV) eingebaut werden. Es wurden verschiedene Konzentrationen zwischen 600 – 50 000 ppm Tc untersucht. Ein Maximum des Einbaus liegt bei 2-3 %. Dabei gibt es allerdings einen recht hohen experimentellen Fehler. Die Kopräzipitate mit den höheren Konzentrationen von 20, 30 und 50 kppm wurden zur Untersuchung mittel STEM/EDX am FZJ-IEK6 analysiert. Allerdings wäre dafür eine Optimierung der Probenpräparation notwendig gewesen, was aufgrund des Vertragsendes des Doktoranden nicht mehr möglich war. Es konnte jedoch erstmals eindeutig mittels EDX Tc auf Magnetit-NPs nachgewiesen werden. Tc ist dabei eindeutig mit Magnetit-NPs und anderen Eisenphasen, die als Verunreinigungen gefunden wurden, assoziiert. Aufgrund der Arbeiten nahe des Detektionslimits ist eine Aussage zur Verteilung schwierig, aber tendenziell ist Tc gleichmäßig über die Partikel verteilt.

Zur Erklärung des Mechanismus wurden DFT Rechnungen zu Tc-substituiertem Magnetit durchgeführt. Dabei wurden drei Szenarien untersucht. M1 ist der Austausch von einem Fe(III) für ein Tc(IV) mit der Reduktion eines weiteren Fe(III) zu Fe(II). Als nominelle Reaktion kann es so formuliert werden: $Tc(IV) + Fe(II) \rightarrow 2 Fe(III)$. Beim zweiten Mechanismus werden 3 Tc(IV) Atome für 4 Fe(III) ausgetauscht. Dabei kommt es zur Bildung einer Vakanz. Im dritten Mechanismus wurde der Austausch eines Tc(IV) für 2 Fe(II) ebenfalls unter Bildung einer Vakanz untersucht. Die Strukturen wurden mittels DFT optimiert und mit den erhaltenen Strukturen aus der EXAFS Datenanalyse verglichen. Allein von den Atomabständen sind die Unterschiede minimal, sodass eine eindeutige Bewertung schwierig ist.

Ein großes Problem in der Analyse der Daten stellte weiterhin die Struktur der $TcO_2 \cdot xH_2O$ Phase dar. Durch DFT-Rechnungen sollte hier Klarheit verschafft werden und es konnte tatsächlich gezeigt werden, dass eine ZickZackStruktur mit variablen Tc-Abständen entsteht. Allerdings konnte in den EXAFS Spektren diese Phase nicht eindeutig in der Datenanalyse identifiziert werden. Aus diesem Grund wurden experimentelle Versuche in Kooperation mit der FU Berlin (Prof. Abram) zur strukturellen Aufklärung durchgeführt. Dabei wurde mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie festgestellt, dass es unterschiedliche Strukturen gibt, die auch alle in der Literatur genutzt, aber nicht verglichen werden. Aus diesem Grund wurden vier verschiedene Synthesewege untersucht. Die Synthesewege involvierten zum einen die Reduktion durch Metalle ($Zn(0) \rightarrow Zn(II)$; $Sn(II) \rightarrow Sn(IV)$), gelöste Anionen ($S_2O_4^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-}$) und Rekristallisation von Tc(IV) aus $TcCl_6^{2-}$. Dabei wurden Equilibrierungszeiten und hydrothermale Behandlung bei leicht erhöhten Temperaturen untersucht. Leider konnten bei der hydrothermalen Behandlung, trotz Wiederholung, keine Möglichkeit gefunden werden, ausreichende Mengen zu synthetisieren. Vermutlich durch geringe Sauerstoffwerte findet die Reoxidation von Tc(IV) zu Tc(VII) statt. Eine weitere Messzeit an ROBL lieferte Aufklärung, dass die Struktur auf Mineraloberflächen eine andere ist als durch Umkristallisierung oder redox-Bildung in Lösung (siehe Abb. 2 unten).

Für den Vergleich mit Pu wurden bisherige Erkenntnisse aus der Literatur mit den Erkenntnissen zur Tc-Immobilisierung angewendet. Um Unklarheiten zur Pu-Reduktion zu untersuchen, wurden die Oxidationsstufen Pu(III) und Pu(V) ausgewählt. Weiterhin wurden zwei verschiedene Konzentrationen (790 und 1370 ppm) sowie drei pH-Werte (5, 7, 10) für die Untersuchungen ausgewählt.

AP2 beschäftigte sich mit der Planung, Durchführung und Dokumentation (u.a. wissenschaftliche Veröffentlichungen) der Computersimulationen auf atomistischer Ebene in Rücksprache mit Prof. Dr. Sergey V. Churakov an der Universität Bern. Die Zuwendungen dieses Unterauftrags wurden ausschließlich für Personal verwendet, inkl. Kosten für Konferenzen und Projekttreffen. Die benötigten Computerressourcen wurden durch Zugang und bewilligte Rechenzeit an Hochleistungsrechenzentren erreicht.

Der Großteil dieser Ressourcen wurde im Rahmen der bewilligten Forschungsprojekte „s1105“ und „s1179“ am Schweizer Nationalen Hochleistungsrechenzentrum (CSCS) erhalten mit 180'000 bzw. 510'000 Nodestunden verteilt auf insgesamt drei Jahre (Oktober 2021 – Oktober 2024). Weitere und vor allem weniger rechenintensive Simulationen sowie die abschließende Berechnung theoretischer EXAFS-Spektren wurde auf dem Hochleistungsrechenzentrum der Universität Bern (UBELIX) durchgeführt.

Für erfolgreiche und zuverlässige Simulationen im Rahmen der Magnetit-Radionuklid-Interaktion war zunächst die Entwicklung eines günstigen Modellsystems für Magnetit notwendig. Dazu wurde die ideale Kristallstruktur simuliert und die Ergebnisse – insbesondere Strukturparameter und elektronische Eigenschaften – mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen. Auf diese Weise wurde die Verwendung des benutzten Computercodes CP2K und die Anwendung von Simulationen auf Basis von Dichtefunktionaltheorie (DFT) für dieses Modellsystem validiert.

Für die Untersuchung der Magnetit-Radionuklid-Interaktion ist die Kenntnis der Oberflächenbeschaffenheit von herausragender Bedeutung. Auf Basis der validierten Simulationen für den idealen und unendlich ausgedehnten Magnetitkristall wurde mit der Untersuchung der Kristalloberfläche fortgefahren und die häufig real beobachtete (111) Oberfläche von Magnetit untersucht. Dabei war eine besondere Herausforderung die Entwicklung eines Systems, dass die Kriterien Simulationsstabilität sowie Machbarkeit mit den gegebenen Ressourcen erfüllt. Des Weiteren war eine Berücksichtigung von realen Bedingungen wie z.B. eine Interaktion mit einem Lösungsmittel (Wasser) relevant und im Vergleich zu bestehender Literatur bisher wenig betrachtet. Für die Oberfläche bedeutete das konkret eine Sättigung der Oberfläche mit Wasserstoff, wodurch u.a. eine bestehende Oberflächenladung kompensiert werden konnte, die zuvor die Simulationen erschwert hatte.

Die Untersuchung von Pu in relevanten Oxidationsstufen sowie in Interaktion mit Magnetit war das nächste Vorhaben von AP2. Dazu wurde zunächst wieder ein anwendbares und verlässliches Set von Computerparametern entwickelt. Für die Interaktion sollte sich auf die Sorption auf der (111) Oberfläche fokussiert werden, da dies den dominanten chemischen Komplex unter erwarteten Endlagerbedingungen darstellt (Kirsch et al., 2011, Dumas et al., 2019). Es sollten Simulationen im Rahmen von *ab initio* Molekulardynamik mit einem zeitlichen Umfang von mindestens 20 ps für verschiedene Positionen auf der Oberfläche durchgeführt werden. Es zeigte sich jedoch, dass diese für Plutonium enorm aufwändig sind, d.h. sehr lange benötigen, um ein akzeptables Maß an Rechengenauigkeit zu erreichen. Deshalb wurde der Plan angepasst, sodass letztlich der Sorptionskomplex an der erwarteten Position auf dem Magnetit-(111)-Oberfläche für 10 ps simuliert wurde.

Parallel zu diesen Simulationen wurden Simulationen von Magnetitnanopartikeln durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen der relevanten Oberflächenterminierung wurden oktaedrische Partikel mit 2 nm Größe simuliert. Die Größe ist dabei ein Kompromiss zwischen rechentechnischer Machbarkeit und Relevanz in Hinblick auf neue Phänomene, die der Frage des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses Rechnung tragen. Zudem wurden so bisher nicht untersuchte geometrische Eigenschaften wie Ecken und Kanten berücksichtigt.

In Rücksprache mit dem Teilprojektleiter und AP1 wurde des Weiteren der Einbau von Tc(IV) in Magnetit simuliert. Dabei wurden unterschiedliche Konfigurationen simuliert auf Basis von Literaturstudien (Smith et al., 2016). Dabei unterstützten die Simulationen die Interpretation der experimentellen Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Validierungs- und Oberflächenstudien sowie die Ergebnisse der Nanopartikel wurden jeweils in einem peer-reviewten Zeitschriftenartikel veröffentlicht. Dabei wurde auch ein Augenmerk auf allgemeine geochemische Prozesse gelegt, sodass die Ergebnisse auch für zukünftige Untersuchungen zur Verfügung stehen. Ein Manuskript bezüglich der Tc-Ergebnisse wurde zur Begutachtung eingereicht, ein Manuskript zu den Pu-Ergebnissen folgt in Kürze.

Zusammenfassend waren für beide Teilprojekte der Zugang zu Großforschungseinrichtungen essentiell; einmal zu einer EXAFS-geeigneten Beamline an einem Synchrotron, an der radioaktive Proben gemessen werden konnten; dies war durch die HZDR-eigene ROBL-Beamline an der ESRF gegeben (Scheinost et al., 2021). Zum anderen Zugang zu Hochleistungsrechenzentren, der über Forschungsprojekte am Schweizer Nationalen Hochleistungsrechenzentrum (CSCS), am Zentrum für Informationsdienste und Hochleistungsrechnen (ZIH) der TU Dresden, und am HPC-Cluster hemera des HZDR gewährleistet war. Die Benützung dieser Einrichtungen war mit keinen Kosten für das KRIMI-Verbundprojekt verbunden (abgesehen von den Kosten für Dienstreisen und die radioaktiven Probentransporten zwischen Dresden und Grenoble). Der Großteil der für das HZDR zur Verfügung gestellten Mittel konnte daher für das Gehalt des Doktorierenden (Thomas Zimmermann) bzw. für den

Unterauftrag an die Universität Bern, der wiederum für eine halbe Doktorierenden-Stelle (Anita Katheras), verwendet werden.

II.4 Erzielte Ergebnisse

II.4.1 EXAFS und DFT-Analyse der Struktur von $TcO_2 \cdot xH_2O$

$TcO_2 \cdot xH_2O$ bildet sich bei der Reduktion des Pertechnetat-Anion und ist damit ein wichtiger Schritt für dessen Immobilisierung. EXAFS-Spektren dieses Präzipitates wurden analog zur Struktur von $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ and $RuO_2 \cdot 2H_2O$ als lineare Ketten von über ihre Kanten verbundene TcO_6 Oktaeder mit gleichmäßigen Tc-Tc-Abständen und terminalen OH-Liganden in trans-Position interpretiert (Lukens et al., 2002). Unsere im Rahmen von KRIMI durchgeführten DFT-Rechnungen zeigten jedoch, dass eine ZickZack-Anordnung analog zu Strukturelementen in $\beta-ReO_2$ energetisch günstiger ist (Abb. 1) und den experimentellen EXAFS-Spektren - was die mittlere Nahordnung bis 7 Å angeht - sogar besser entspricht als die linearen Ketten (Oliveira et al., 2022). Außerdem konnte an einer länger gealterten Probe eine weitere Polymerisierung in Form von Ketten-Quervernetzungen nachgewiesen werden, in Übereinstimmung mit von Grambow kompilierten thermodynamischen Daten, die einen Wasserverlust während der Probenalterung nahelegen (Grenthe et al., 2021). In unserer ersten Studie postulierten wir daher, dass der Unterschied zwischen den beiden untersuchten Proben (siehe Abb. 1) auf einer Alterungsbedingten fortschreitenden Kondensationsreaktion beruht. Weiterhin im Rahmen von KRIMI durchgeführte Untersuchungen zeigen jedoch, dass die mit EXAFS beobachtete Vielfalt an $TcO_2 \cdot xH_2O$ Polymerisationsgraden – im untersuchten Zeitfenster von 3 Monaten - weniger mit der Proben-Alterung zusammenhängen, sondern vielmehr durch unterschiedliche Synthesemethoden hervorgerufen wurden (Abb. 2).

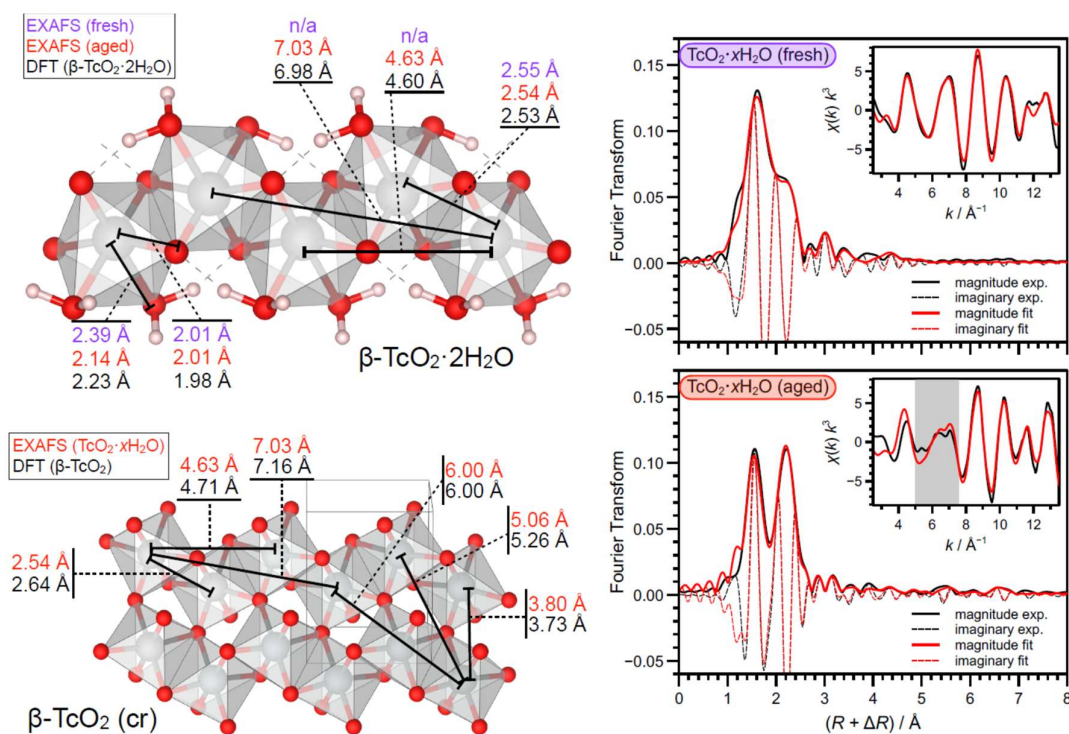
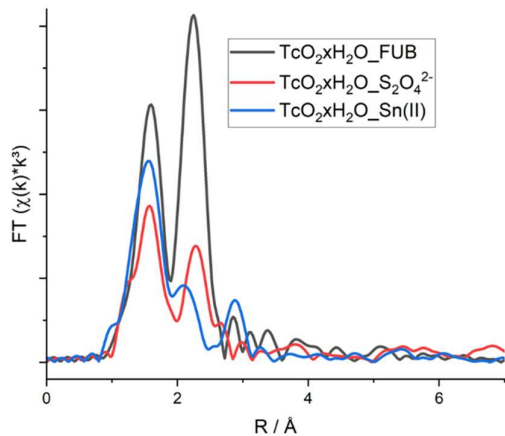


Abb. 1. Die Struktur von $TcO_2 \cdot xH_2O$ ermittelt durch die Kombination von EXAFS-Spektroskopie und DFT-Simulationen (Oliveira et al., 2022).



- Different synthesis pathways
 - $\text{Zn}(0) \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ $\text{H}_{\text{nasc.}}, \text{Zn}(\text{OH})_2$
 - $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ $\text{Sn}(\text{OH})_{2/4}$
 - $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$ no solids
 - $\text{TcCl}_6^{2-} \rightarrow \text{recryst.}$ no redox
- Different aging procedures
 - Fresh precipitates
 - Long time aging
 - Hydrothermal

Abb. 2. Tc-K EXAFS-Spektren von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Proben, die mit unterschiedlichen Methoden synthetisiert wurden (Zimmermann, unveröffentlicht)

Es konnte gezeigt werden, dass der Tc-Tc Abstand, wie berechnet im Bereich von 2.5 – 2.55 Å liegt. Allerdings zeigen die verschiedenen Strukturen unterschiedliche Intensität der Tc-Tc Schale, was auf verschiedene Kettenlängen zurückzuführen ist. Bei der Synthesemethode mittels Sn und Zn ist CN = 1, während bei der Umkristallisation von TcCl_6^{2-} und Synthese mittels $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ CN = 2 ist. Daraus lässt sich schließen, dass sich bei der ersten Variante kürzere Ketten, etwa Dimere, bilden. Bei der zweiten Methode bilden sich lange Ketten. Dies liegt daran, dass die Reduktion von Tc^{VII} zu Tc^{IV} an der Oberfläche von Metallen stattfindet und es viele Reaktionspunkte gibt. Bei der Umkristallisation und Reaktion mit gelösten Ionen ist die Kristallisation aufgrund von Oberflächenenergie effizienter und es können längere Ketten gebildet werden.

II.4.2 Reduktion und Einbau von Tc durch Magnetit

Bei der Interaktion von $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ mit Magnetit-NPs ($d \approx 12.8 \pm 2.8 \text{ nm}$), konnte nach 4 Wochen Equilibrierungszeit im pH-Bereich ab 4,5 eine vollständige Entfernung von Tc aus der Lösung beobachtet werden (siehe blaue Werte in Abb. 3). Unterhalb dieses pH-Bereiches kann die Reduktion nicht stattfinden, weshalb $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ in Lösung verweilt. Die Tc-Konzentration wurde mittels LSC bestimmt. Berechnungen aus aktuellen thermodynamischen Datenbanken der NEA-TDB ergaben, dass das Redoxpotential in einem Bereich liegt, der die Stabilität von $\text{Tc}(\text{VII})$ bestätigt (oberhalb gestrichelter dunkelroter Linie in Abb. 3). In diesem pH-Bereich wurde außerdem sowohl Fe(III) als auch Fe(II) in Lösung gefunden, was auf eine Auflösung des Magnetits schließen lässt. Im pH-Bereich von 4,5-7 konnten Fe^{2+} nachgewiesen werden. Diese lösen sich oberflächennah aus der Magnetit-Struktur heraus, was eine Oxidation des Minerals nach sich zieht und auch als Maghemitisierung bezeichnet wird. Über einem pH-Wert von 7 konnte kein Fe in Lösung nachgewiesen werden. Die Unterscheidung zwischen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ wurde mittels Ferrozine-Assay und UV/Vis Spektroskopie durchgeführt. Die Fe-Konzentration wurde mittels ICP-MS ermittelt.

Die Analyse der Feststoffe mittels EXAFS (Abb. 4) zu den drei pH-Werten (5; 7; 10) und Kinetik (1 d – 7 w) der Proben konnte zeigen, dass selbst nach geringen Zeiten ein hoher Anteil an Tc in die Magnetit-Struktur eingebaut wird. Nach einem Tag sind es bei pH 10 bereits 60 % (siehe Abb. 6). Bei pH 5 liegt nach einem Tag Tc lediglich als Dimere oder kurze Polymere an der Magnetit-Oberfläche vor. Die Struktur ist ähnlich zu den $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Strukturen, welche sich an der Oberfläche von Mineralen bilden (hier untersucht: mit Sn und Zn). Die strukturellen Werte sind in Tabelle 1 dargestellt. Auch wenn Tc^{IV} den gleichen Kristallradius wie Fe^{III} hat, sind die Strukturen verzerrt und der Tc-Oktaeder benötigt mehr Platz und hat damit einen größeren Abstand in der ersten Fe-Schale. Auch die zweiten Fe-Schalen konnten vollständig gefittet werden, was darauf hindeutet, dass Tc sehr tief in die Struktur eingebaut wird.

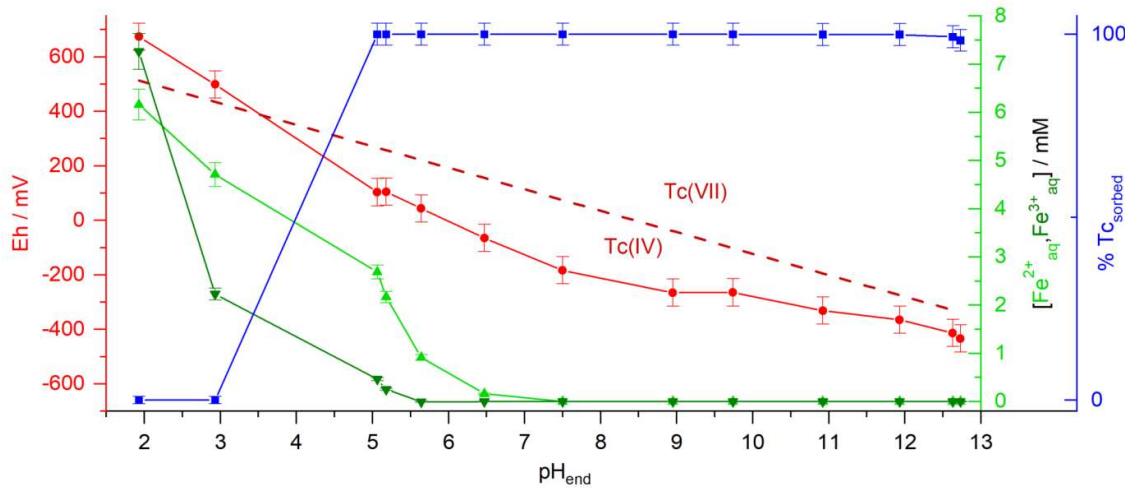


Abb. 3. pH-Abhängigkeit der Tc-Aufnahme und Fe-Konzentration nach 4 Wochen Equilibrierungszeit. Gestrichelte Linie berechnet mittels NEA-TDB als Stabilitätslinie Tc(IV)/Tc(VII) (Grenthe et al., 2021)

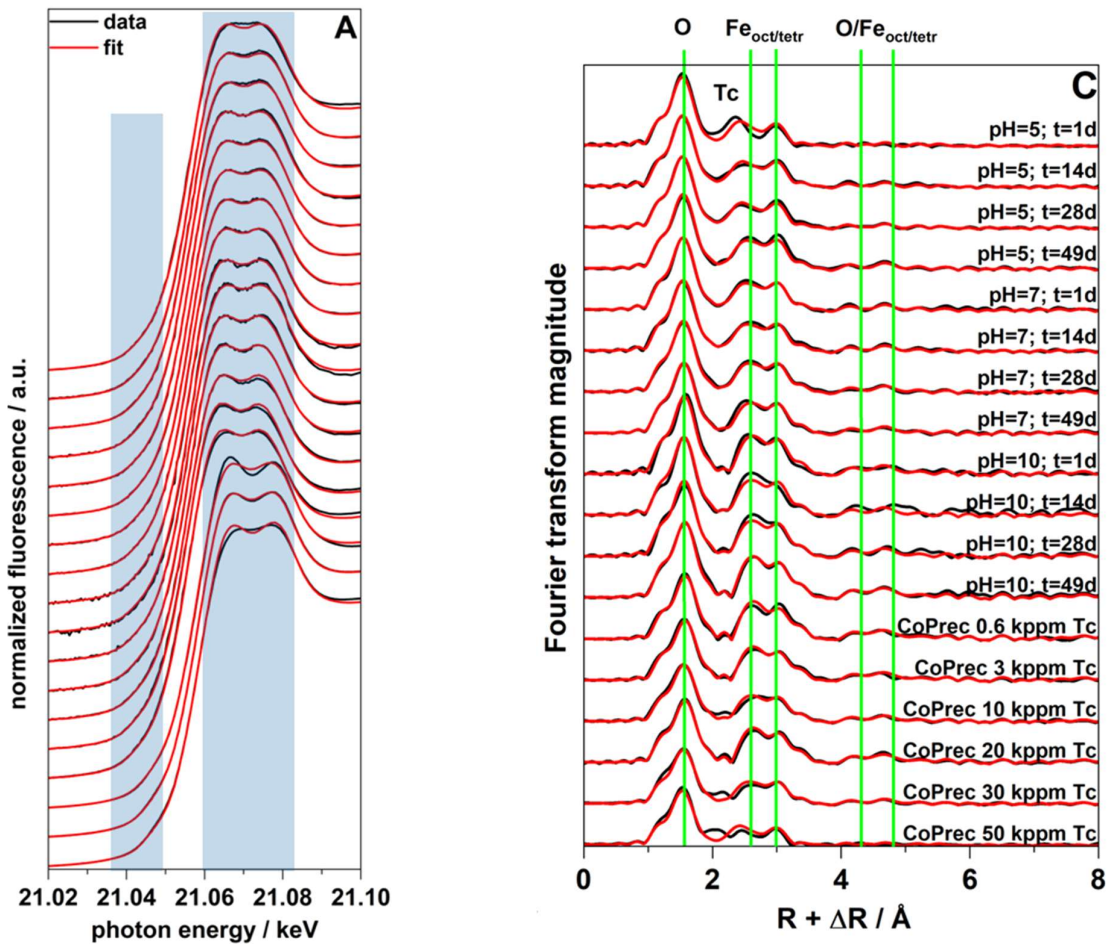


Abb. 4. Tc-K XANES (links) und EXAFS Spektren (rechts, gezeigt nur die Fourier Transform Magnitude) von Tc(VII)-sorbierten Magnetit-Proben (Probenlabel zeigt pH und Zeit) und Tc(VII)-Magnetit-Koprecipitaten (Label CoPrec und die theoretische Tc-Konzentration im ausgefallenen Magnetit). Schwarze Linien repräsentierten die Messdaten, rote Linien deren Rekonstruktion mit 2 Komponenten (Zimmermann, unveröffentlicht).

Tabelle 1: EXAFS Parameter von Tc-substituiertem Magnetit im Vergleich mit der DFT optimierten Struktur (M3) zum Ladungsausgleich. Koordinationszahlen (CN) wurden als vollständige Schalen angenommen (Zimmermann, unveröffentlicht).

Tc(IV)-substituierter Magnetit EXAFS					$S_0^2=0.9$	$E_0=4.4$
Shell	Tc-O	Tc-Fe _{oct}	Tc-Fe _{tetr}	Tc-O	Tc-Fe _{oct}	Tc-Fe _{tetr}
CN	6*	5*	6*	24*	12*	8*
R / Å	2.04	3.12	3.50	4.77	5.20	5.65
$\sigma / \text{Å}^2$	0.0038	0.0090	0.0110	0.0141	0.0131	0.0142
Magnetit Kristallstruktur (Fe _{oct} Zentralatom)						
R / Å (cryst. ^[9])	2.06	2.97	3.48	4.71	5.14	5.45
DFT Optimierung von Tc(IV)-substituiertem Magnetit						
R / Å (M1)	2.05	3.05	3.49	4.73	5.16	5.50
R / Å (M3)	2.06	3.06	3.55	4.80	5.24	5.57
R / Å (M3)	2.03	3.06	3.48	4.72	5.14	5.50

Mit DFT wurden die Energieniveaus dreier unterschiedlicher Ladungsausgleichmechanismen berechnet (Abb. 5). Als energetisch günstigste Variante ergab sich der Austausch von 2 Fe(II) für ein Tc(IV), was eine Leerstelle in unmittelbarer Nähe des Tc erzeugt (M3). Die mit DFT berechneten Atomabstände dieser Variante stimmen sehr gut mit den EXAFS-Daten überein (Tabelle 1). Diesbezüglich käme auch Variante M1 in Frage; allerdings ist aufgrund der niedrigeren Energie Variante M3 bevorzugt. Ein weiteres Argument bezüglich M3 ergibt sich aus den sehr hohen Debye-Waller-Faktoren des EXAFS-Shell Fits, die in Einklang stehen mit einer lokalen Strukturverzerrung aufgrund der benachbarten Leerstelle.

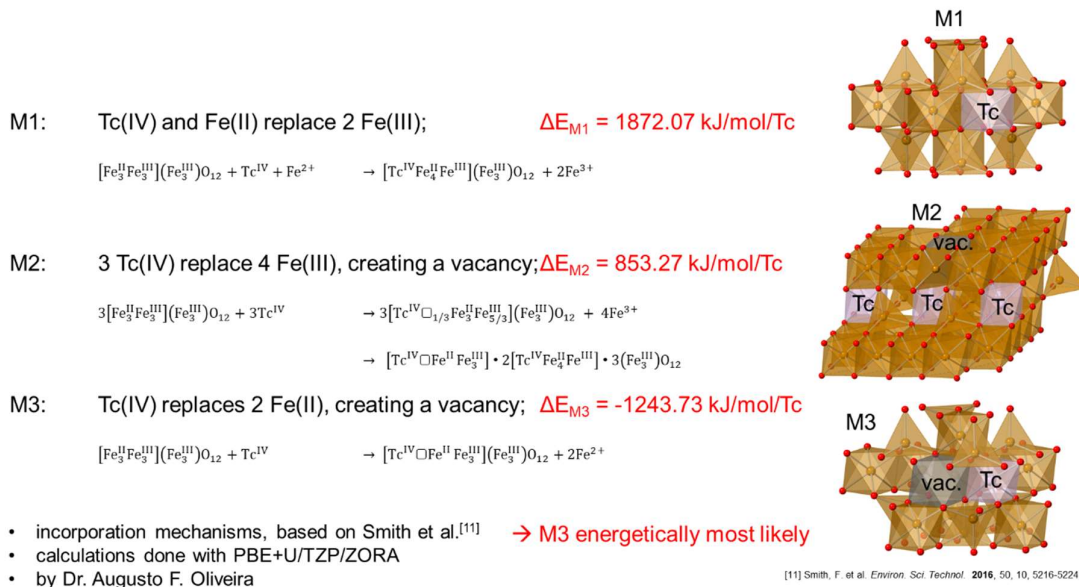


Abb. 5. Mit DFT berechnete Energieniveaus dreier verschiedener Mechanismen des Ladungsausgleichs beim Einbau von Tc⁴⁺ in Magnetit (Oliveira und Zimmermann, unveröffentlicht).

Die ITFA-Analyse der EXAFS-Spektren wies auf einen vollständigen Tc-Einbau beim Kopräzipitat mit sehr geringer Tc-Konzentration (Probe CopRec 600ppm) hin (Abb. 6). Bei höheren Tc-Konzentrationen bzw. bei niedrigerem pH und kürzeren Reaktionszeiten herrschen oberflächengebundene Tc-Dimere vor (Abb. 6).

Diese Beobachtungen können folgendermaßen interpretiert werden: Mit der Zeit erhöht sich der Anteil an eingebautem Tc bei allen pH-Werten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass im gesamten untersuchten pH-Bereich Tc-substituierter Magnetit die thermodynamisch stabilste Verbindung ist. Mit zunehmend niedrigerem pH findet an der Magnetit-Oberfläche eine zunehmende Herauslösung von Fe(II) und damit einhergehend eine Maghemitisierung statt. Da das gelöste Fe(II) bei niedrigem pH auch nicht (re-)sorbiert wird, steht oberflächennah kaum noch Fe(II) zur Verfügung, wodurch der Einbauprozess verlangsamt wird. Daher werden längere Reduktionszeiten benötigt, was besonders bei pH 5 sichtbar ist. Bei hohen Tc-Konzentrationen ist ein ähnlicher Effekt zu beobachten, da Tc^{VII} erst reduziert werden muss, wobei ebenfalls oberflächennahes Fe^{II} oxidiert wird und eine Maghemit-Schicht entsteht. Der Kern der Nanopartikel besteht jedoch weiterhin aus Magnetit und kann Elektronen für die Tc-Reduktion liefern. Der beobachtete Redox-Prozess ist mit dem Redox-Fließband-Modell nach M. Scherer gut erklärbar (Handler et al., 2009).

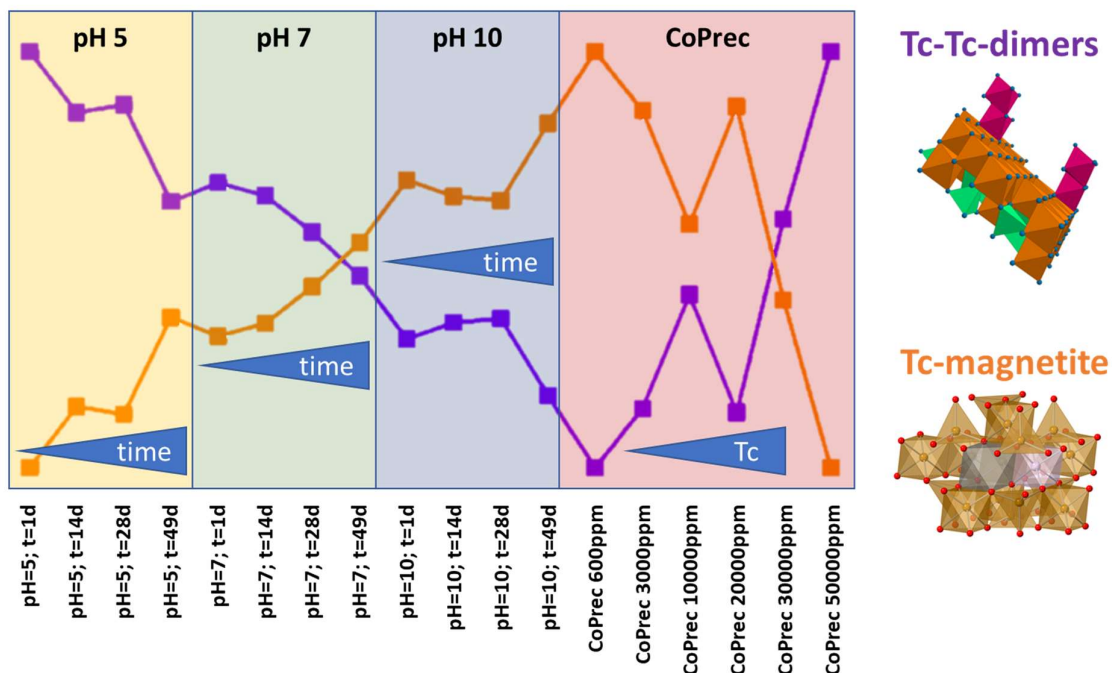


Abb. 6. Aus den EXAFS Daten mittels ITFA berechnete Tc-Speziesverteilung an Tc-sorbiertem und kopräzipitiertem Magnetite, in Abhängigkeit von pH und Zeit (Sorptionsproben) bzw. Tc-Beladung (Kopräzipitationsproben) (Zimmermann, unveröffentlicht).

II.4.3 EXAFS-Analyse der Reduktion von Pu durch Magnetit

In einer früheren Studie wurde gefunden, dass Pu(V) in Gleichgewicht mit einer Sauerstoff-frei gehaltenen Magnetitsuspension instantan zu Pu(III) reduziert wird. Bei niedriger Beladung bildet sich ein dreifach gebundener Sorptionskomplex des Pu(III) nonaqua Kations an den {111} Magnetitoberflächen (Kirsch et al., 2011). Bei höheren Beladungen zeichnete sich hingegen eine Re-Oxidation zu Pu(IV) mit anschließender Ausfällung als PuO_2 ab. Diese vorläufige Beobachtung sollte innerhalb von KRIMI systematisch untersucht werden, ebenso wie ein eventueller Einbau ins Magnetitgitter entsprechend zu Tc (Dumas et al., 2019). Dazu wurden 6 Magnetitproben mit Pu(III) und weitere 9 Magnetitproben mit Pu(V) reagiert, jeweils bei 2 Pu-Beladungen (790 und 1370 ppm) und drei pH-Werten (5, 7 und 10). Die Reaktionszeit betrug 6 Wochen. Zusätzlich wurde eine Pu(V)-Messserie mit der höheren Pu-Beladung nach nur 3 Tagen untersucht (Abb. 8). Die XANES-Spektren (Abb. 7 links) aller 15 Proben zeigen vorwiegend (>95%) Pu(IV) und Pu(III), d.h. dass Pu(V) unter allen pH-Bedingungen und Beladungen vollständig reduziert wurde – und dies offensichtlich bereits innerhalb von 3 Tagen. Die 15 EXAFS-Spektren wurden mittels ITFA analysiert. Zwei Komponenten waren

ausreichend, um die experimentellen Spektren vollständig zu rekonstruieren (Abb. 7 rechts). Im Vergleich mit Referenzspektren konnten die zwei Komponenten als der bereits bekannte Pu(III)-Sorptionskomplex und PuO₂ identifiziert werden. Abb. 8 zeigt die mittels ITFA gefundene Verteilung dieser beiden Spezies für alle 15 Proben. Die Probenserie zeigt eindeutig, dass der Pu(III)-Sorptionskomplex bei Zugabe von Pu(III), niedrigerer Beladung und niedrigem pH bevorzugt wird, die PuO₂-Ausfällung dagegen bei Pu(V)-Zugabe und pH 10, während Pu-Beladung und Dauer der Reaktion eine relativ unwesentliche Rolle spielen (Abb. 8).

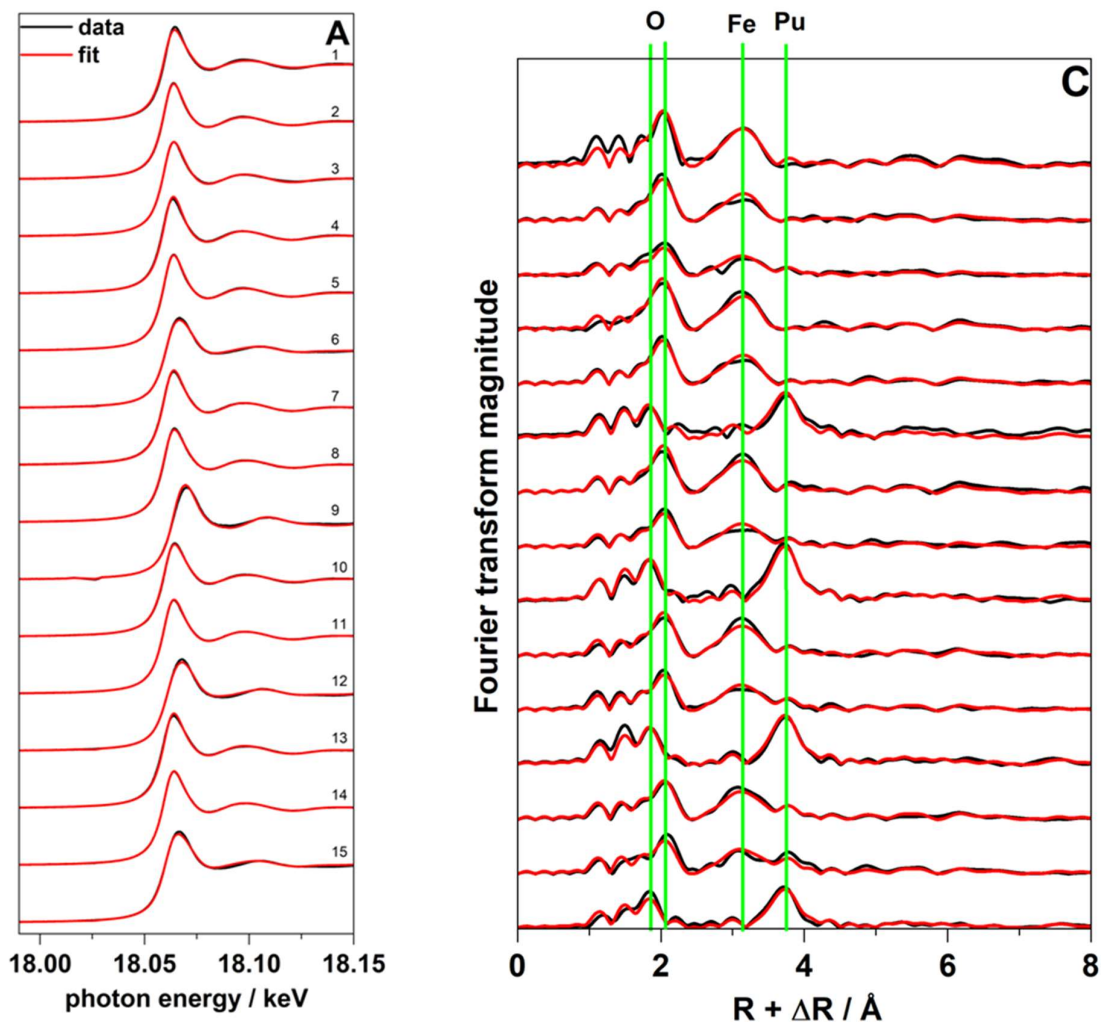


Abb. 7. Pu-L_{III} XANES (links) und EXAFS Spektren (rechts, gezeigt nur die Fourier Transform Magnitude) von Pu(V) oder Pu(III)-sorbierten Magnetit-Proben. Die Spektren 1 bis 15 entsprechen den Proben in Abb. 8 von links nach rechts. Schwarze Linien repräsentierten die Messdaten, rote Linien deren Rekonstruktion mit 2 Komponenten (Zimmermann, unveröffentlicht).

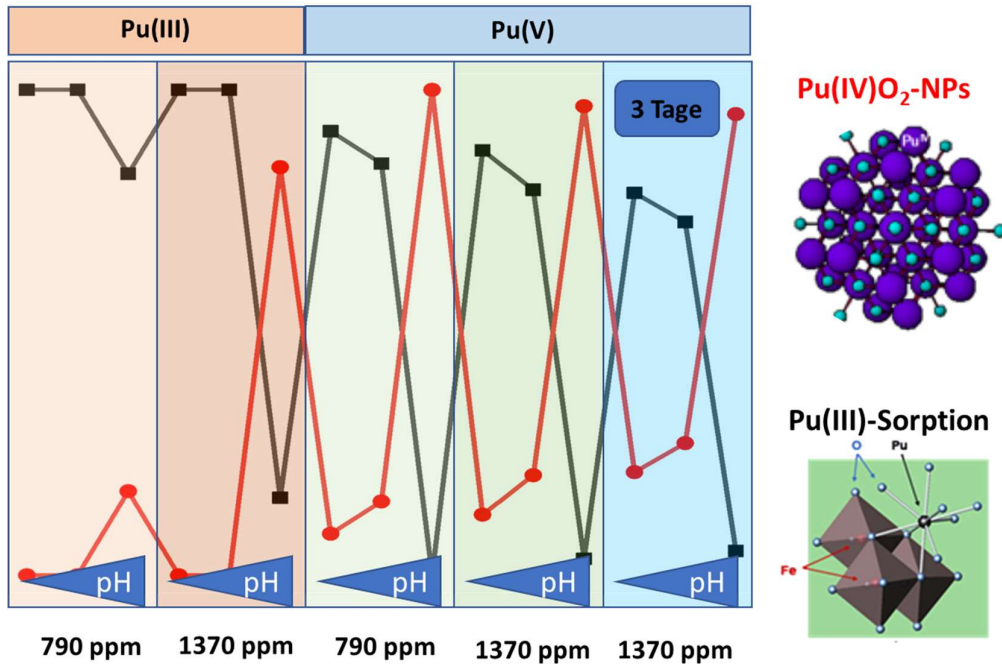


Abb. 8. Aus den EXAFS Daten mittels ITFA berechnete Pu-Speziesverteilung an Pu(V) oder Pu(III)-sorbierendem Magnetit, in Abhängigkeit von pH und Pu-Beladung. Reaktionszeit, wenn nicht anders angegeben, 6 Wochen (Zimmermann, unveröffentlicht).

II.4.4 DFT-Analyse von Magnetitoberflächen und -nanopartikeln

Wie in II.3 beschrieben, war eine Entwicklung und Überprüfung des Modellierungssystems als Grundlage für alle DFT-Simulationen notwendig. Dazu wurde zunächst Magnetit als idealisierte Kristallstruktur im CP2K-Computercode simuliert. Die verwendete DFT-Methode wurde dabei durch die Berücksichtigung des Hubbard-U-Parameters bezüglich der 3d-Elektronen der Eisenionen in Magnetit angepasst. Dazu wurde der gleiche Wert des effektiven U Parameters von 1.9 eV wie in ähnlichen Studien zu Wüstit und Hämatit verwendet (Keri et al., 2017), sowohl für tetraedrische als auch oktaedrische Fe-Atome. Gegenüber der Standard-DFT-Methode konnte so eine sehr hohe Übereinstimmung mit Literaturdaten erreicht werden, sowohl in Bezug auf strukturelle wie elektronische Eigenschaften als Kriterien der Modellgüte.

Basierend auf dem validierten System wurde die häufig beobachtete Magnetit-(111)-Oberfläche untersucht. Im Vergleich zu vorherigen Studien wurde sich auf umwelt- und endlagerrelevante Umgebungsbedingungen fokussiert. Dies beinhaltet eine angenäherte vollständige Koordination der Eisenatome mit Sauerstoff sowie eine partielle Sättigung der sauerstoff-terminierten Oberfläche mit Wasserstoff. Auf diese Weise konnten unterschiedliche Protonierungszustände simuliert und miteinander verglichen werden. Aus dem Vergleich der spezifischen Oberflächenenergien unter Berücksichtigung der Oberflächen-Wasser-Interaktion wurde die stabilste Oberflächenterminierung als Terminierung mit vollständig koordinierten oktaedrischen Eisenatomen bestimmt (Abb. 9).

Auf dieser Basis wurden oktaedrische Magnetitnanokristalle simuliert und ähnlichen Betrachtungen unterzogen. Sowohl für die Magnetitoberfläche als auch die Nanopartikel wurde festgestellt, dass eine Präferenz für einen erhöhten Oxidationszustand der Fe-Atome an der Oberfläche unter erwarteten Endlagerbedingungen besteht. Des Weiteren zeigen Magnetitnanopartikel eine stärkere Interaktion mit dem Lösungsmittel Wasser als die idealisierte Oberfläche, was auf die veränderte räumliche Geometrie zurückzuführen ist. Die Ergebnisse sind publiziert (Katheras et al., 2024a, b)

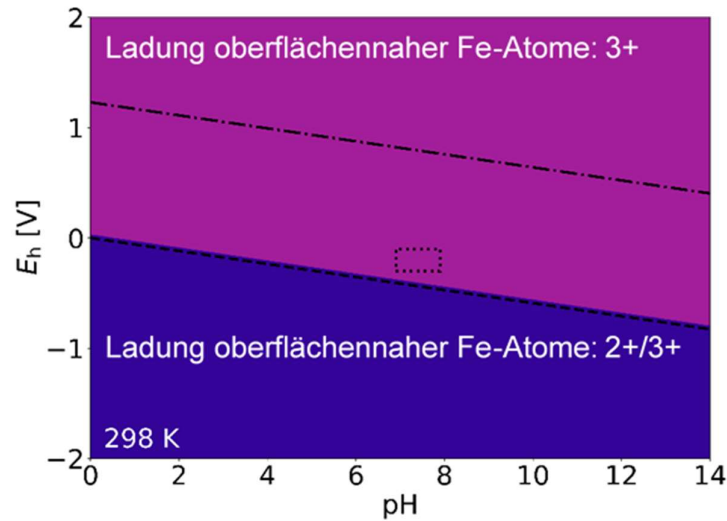


Abb. 9: Oberflächenstabilitätsdiagramm der untersuchten Magnetit-(111)-Oberfläche in Abhängigkeit von Protonen- und Redoxpotential. Das durch Punkte angedeutete Rechteck stellt die erwarteten Langzeitgegebenheiten in einem geologischen Tiefenlager in Nähe der Stahlkanister dar. Das Diagramm zeigt die stabilsten oktaedrischen Terminierungen mit dominanter gemischter Ladung (2+/3+) oder in vollständig oxidierten Form (3+) der Fe-Atome an der Oberfläche. Adaptiert aus (Katheras et al., 2024a).

II.4.5 DFT-Analyse des Tc-Einbaus in Magnetit

Für die Untersuchung des Tc-Einbaus in die Magnetitkristallstruktur war zunächst die Validierung des Modellsystems für oktaedrisches Tc(IV) notwendig ähnlich wie bei Fe(II,III) in Magnetit. Eine mögliche Optimierung struktureller und elektronischer Eigenschaften wurde dabei analog unter Verwendung der Hubbard-U-Methode betrachtet und dafür Tc(IV)-Oxide mit oktaedrischer Koordination simuliert. Schließlich wurde die Anwendung eines U-Parameters für die Tc-4d-Elektronen jedoch verworfen, da keine signifikante Verbesserung erzielt wurde, im Gegenteil, insbesondere die elektronischen Eigenschaften würden sich drastisch ändern.

Im Rahmen des Projektes wurde dann der Tc-Einbau in die Magnetitkristallstruktur an Stelle eines oktaedrisch koordinierten Fe-Atoms untersucht. Dieser geht jedoch mit einem Ladungsungleichgewicht einher, wenn ein zwei- oder dreifach geladenes Fe-Atom durch Tc(IV) ersetzt wird. Für die Simulationen wurden deshalb zwei in der Literatur vorgeschlagene Einbaustrukturen (Smith et al., 2016) berücksichtigt: Einmal eine isostrukturelle Substitution („Iso“), bei der ein oktaedrisch koordiniertes Fe-Atom durch ein Tc(IV) ausgetauscht wird; dabei bleibt die eigentliche Magnetitkristallstruktur erhalten. Zum anderen wurde der Einbau unter Bildung einer strukturellen Vakanz in einer kantenverknüpften Position untersucht („Vac“). Der Einbau wurde dabei sowohl in die ideale Magnetitkristallstruktur sowie in die Magnetit-(111)-Oberfläche untersucht, um eine mögliche Prävalenz des einen oder anderen Mechanismus festzustellen.

Ein Fokuspunkt des Vergleichs der beiden Gruppen der Einbaumechanismen stellte dabei der Vergleich mit EXAFS-Daten dar. Obwohl zu publizierten Ergebnissen (Yalçintaş et al., 2016) in Hinblick auf Atomabstand und Koordinationsnummer kaum ein Unterschied zwischen den Mechanismen festgestellt werden konnte, trug die Analyse der EXAFS-Spektren entscheidend zum Verständnis bei. Dazu wurden theoretische EXAFS-Spektren anhand der bestehenden simulierten Kristallstrukturen unter Nutzung der FEFF-Software berechnet und mit experimentellen Ergebnissen von AP1 verglichen (Abb. 10). Das experimentelle Spektrum kann dabei im Falle des Einbaus in die unendliche Magnetitkristallstruktur durch eine Kombination beider Spektren von Iso und Vac mit guter Übereinstimmung erzeugt werden. Dabei bestätigte sich eine Prävalenz der Einbaustruktur mit Vakanz (ca. 70 %) gegenüber der isostrukturellen Substitution (ca. 30 %). Darüber hinaus löste eine Analyse der Elektronenverteilung das Rätsel des Ladungsausgleichs, bei dem die oktaedrisch koordinierten Eisenatome als Mischung aus Fe(II,III) die geänderten Ladungszustände ausgleichen. Im Falle der Substitution mit Tc(IV) verschiebt sich das Mischungsverhältnis in Richtung Fe(II), bei gleichzeitiger Bildung einer Vakanz in Richtung Fe(III). Ein Manuskript zu diesen Ergebnissen ist in Review (Katheras et al., 2025).

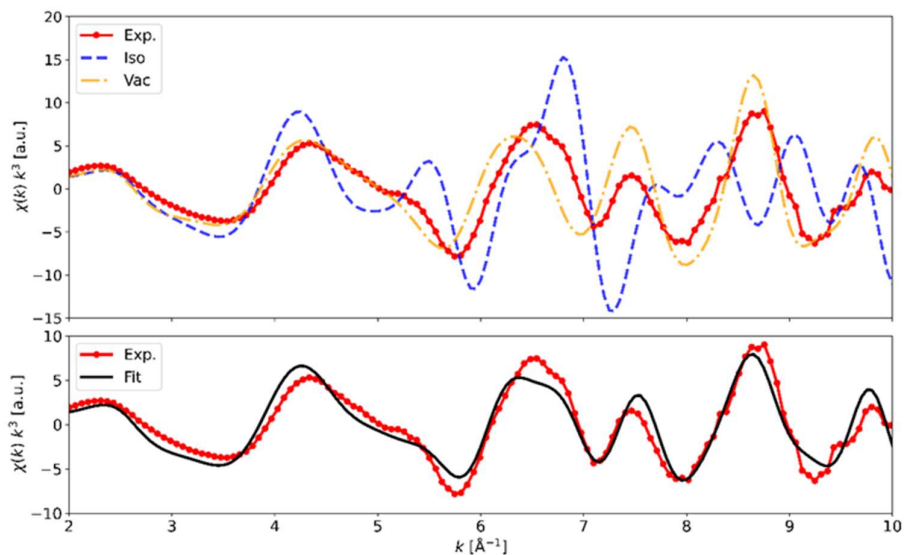


Abb. 10. Vergleich der EXAFS-Spektren des Tc-Einbaus in Magnetit. Rot: experimentell gemessenes Spektrum, blau: simuliertes Spektrum der isostrukturellen Substitution, orange: simuliertes Spektrum des Tc-Einbaus mit Bildung einer Vakanz, schwarz: Fit der simulierten Spektren (kleinste Fehlerquadrate) zum experimentellen Spektrum. Aus (Katheras et al., 2025).

II.4.6 DFT-Analyse des Pu(III)-Magnetit-Sorptionskomplexes

Analog zu Fe 3d- und möglicherweise Tc 4d-Elektronen, können DFT-Simulationen für Pu 5f-Elektronen durch die Verwendung eines Hubbard-U-Parameters unterstützt und verbessert werden. Zur Validierung wurde dabei α -Pu₂O₃ simuliert und ein optimaler U-Parameter von 3.5 eV bestimmt. Dieser wurde in Simulationen von Pu(III) als Sorptionskomplex auf der Magnetitoberfläche sowie als Pu(III)-Aquo komplex angewendet.

In vorherigen experimentellen EXAFS-Studien (Dumas et al., 2019; Kirsch et al., 2011) war in Interaktion von Pu mit Magnetit ein Pu(III)-Sorptionskomplex auf der Magnetit-(111)-Oberfläche vorgeschlagen worden. Es wurde angenommen, dass sich dieser in der Nähe dreier Fe-Oktaeder auf der idealen – wie zuvor als stabil festgestellten – Oberfläche befindet (Abb. 11). Eine solche Kristallstruktur wurde simuliert unter Berücksichtigung der verfügbaren Ressourcen. Dabei fand die Methode von AIMD Verwendung, die eine Berücksichtigung der kurzzeitigen Entwicklung der Struktur erlaubt. Die bisherige Analyse der Ergebnisse zeigt dabei, dass eine gute Übereinstimmung mit der experimentell vorgeschlagenen Kristallstruktur besteht, d.h. diese stabil sein kann. Das geht aus dem Vergleich der EXAFS-Daten und aus den Simulationen gemittelten Atomabständen und Koordinationszahlen hervor. Ein Vergleich der Spektren analog zum Tc-Einbau wird das Bild vervollständigen.

Darüber hinaus erlauben die Simulationen ein detailliertes Bild auf die Koordination, die Pu(III) in Wasser erfährt und wie diese sich in Gegenwart der Magnetitoberfläche verändert. Für den Pu(III)-Aquo komplex wurde z.B. eine Koordination durch acht Wassermoleküle in der ersten Koordinationsschale festgestellt. Für den Oberflächenkomplex wurde eine Koordination in der ersten Koordinationsschale von insgesamt drei Sauerstoffatomen auf der Magnetitoberfläche und vier weiteren aus dem Lösungsmittel ermittelt. Dabei änderte sich die Protonierung, sodass auf Seiten des Lösungsmittels zwei Wassermoleküle und 2 OH-Gruppen Pu(III) koordinieren. Die verbleibenden zwei Wasserstoffatome lagern sich dabei an die Oberfläche an (orange Bindungen in Abb. 11) und ändern so den Protonierungsgrad der Oberfläche.

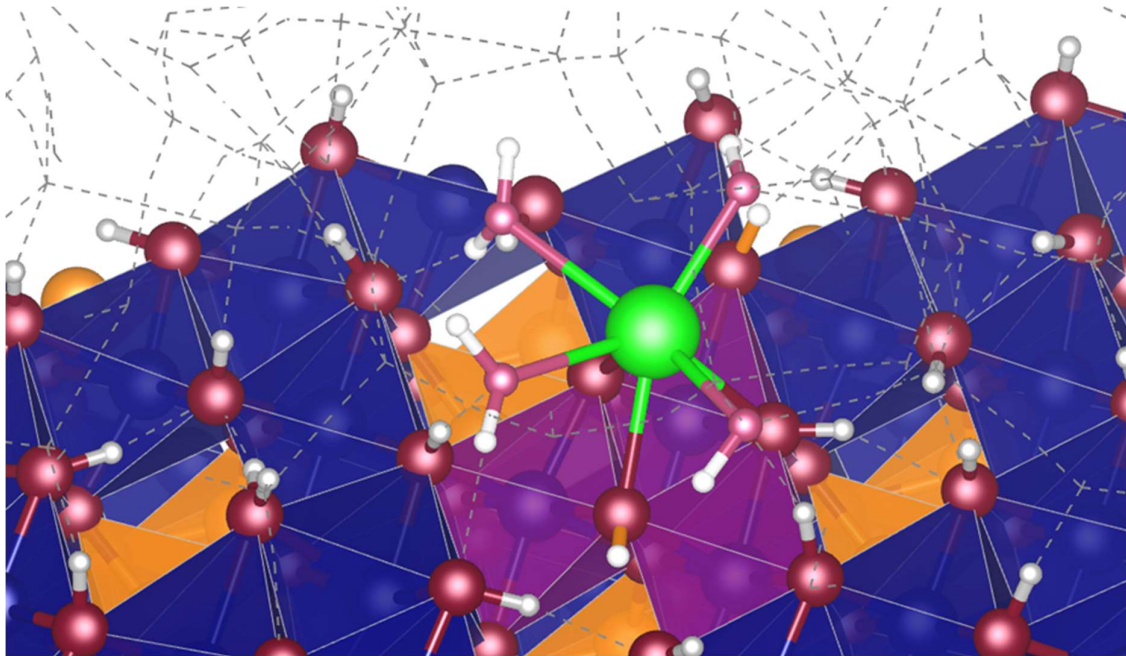


Abb. 11. Perspektivische Darstellung des Pu(III)-Sorptionskomplexes auf der Magnetit-(111)-Oberfläche. Oktaedrisch koordinierte Fe in blau, tetraedrische Fe in orange, Magnetitsauerstoff in rot, -wasserstoff in grau, Pu in grün, erste Wasserkoordinationsschale in rosa (O) und weiß (H). Die drei Fe-Oktaeder, an denen Pu lokalisiert ist, sind in lila hervorgehoben. Gestrichelte Linien symbolisieren Wasserstoffbrücken, auch im umgebenden Lösungsmittel (Wasser). Aus Katheras et al., unveröffentlicht.

II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

keine bekannt

II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse

Der wissenschaftliche Erfolg des Vorhabens zeigt sich zum einen darin, dass mit der Einbindung der Universitäten die Actiniden- und Radiochemie in die Lehre eingegangen sind und so dem wissenschaftlich/technischen Nachwuchs nahegebracht und vermittelt wurden. Zum anderen zeigt er sich in dem internationalen Interesse an den erzielten Forschungsergebnissen. Diese wurden auf einer Vielzahl von nationalen und internationalen Konferenzen auch in eingeladenen Vorträgen dem Fachgremium vorgestellt. Vor allem spiegelt sich der Erfolg aber in den Veröffentlichungen in anerkannten Fachzeitschriften wider. Bisher wurden 5 Fachartikel mit Beteiligung von Nachwuchswissenschaftlern vom HZDR veröffentlicht und ~ 4 weitere Artikel befinden sich bereits in der Revisionsphase bzw. werden in Kürze eingereicht.

II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes

Ein Teil der atomistischen Simulationen zur Struktur von $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Sekundärphasen und deren Bildung an Magnetitoberflächen wurden in Kollaboration mit dem Institut für Theoretische Chemie der TU Dresden und dem Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano in Italien durchgeführt und waren Teil einer halb HZDR- und halb EURAD-finanzierten Postdoc-Arbeit von Augusto Oliveira (Bianchetti et al., 2023; Oliveira et al., 2022).

II.8 Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.

Veröffentlichungen mit Peer-review

- Bianchetti, E., Oliveira, A.F., Scheinost, A.C., Valentin, C.D. and Seifert, G. (2023) Chemistry of the interaction and retention of Tc^{VII} and Tc^{IV} species at the $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ surface. Journal of Physical Chemistry C 127, 7674–7682. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00688>

- Katheras, A.S., Karalis, K., Krack, M., Scheinost, A.C. and Churakov, S.V. (2024) Computational Study on the Octahedral Surfaces of Magnetite Nanoparticles and Their Solvent Interaction. Environ. Sci. Technol. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c06531>
- Katheras, A.S., Karalis, K., Krack, M., Scheinost, A.C. and Churakov, S.V. (2024) Stability and speciation of hydrated magnetite {111}surfaces from ab initio simulations with relevance for geochemical redox processes. Environ. Sci. Technol. 58, 935–946. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c07202>
- Oliveira, A.F., Kuc, A., Heine, T., Abram, U. and Scheinost, A.C. (2022) Shedding light on the enigmatic $TcO_2 \cdot xH_2O$ structure with density functional theory and EXAFS spectroscopy. Chemistry - A European Journal 28, e202202235. <https://doi.org/10.1002/chem.202202235>
- Scheinost, A.C. and Singh, B. (2023) Metal Oxides, in: Goss, M., Oliver, M. (Eds.), Encyclopedia of Soils in the Environment, 2nd Edition. Elsevier, New York, pp. 135-148. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00069-0>
- Katheras, A.S., Krack, M., Zimmermann, T., Scheinost, A.C. and Churakov, S.V. (2025) Incorporation mechanism of Tc(IV) in magnetite revealed by EXAFS measurements and ab initio simulations. J. Phys. Chem. C, submitted.
- Zimmermann, T., Oliveira, A.F., Mayordomo, N., Stumpf, T. and Scheinost, A.C. (2025) Kinetics and mechanisms of technetium reduction by nanoparticulate magnetite. Environmental Science & Technology, submitted.

Abschlussarbeiten

- Bachelorarbeiten: keine
- Masterarbeiten: keine
- Doktorarbeiten:
 - Anita Sonja Katheras „Atomistic modeling of Pu and Tc uptake by magnetite“, Universität Bern → noch nicht abgeschlossen, Verteidigung am 27.02.2025
 - Thomas Zimmermann „Immobilization of technetium and plutonium by magnetite nanoparticles“, Technische Universität Dresden → noch nicht abgeschlossen

Tagungsbeiträge

- **Mündliche Beiträge:**
 - Katheras, A. S.; Zimmermann, T.; Karalis, K.; Krack, M.; Scheinost, A.; Churakov, S. V. Tc and Pu retention by magnetite – Combining experimental and theoretical techniques
 - EMC2, 18.-23.08.2024, Dublin, Ireland
 - Scheinost, A. X-ray absorption spectroscopy to identify radionuclide sequestration processes at solid-water interfaces: Sorption complexes, clusters and solid-solutions under reducing conditions
 - KRIMI Winter School, 09.-13.10.2023, Berlin, Germany
 - Zimmermann, T.; Faria Oliveira, A.; Mayordomo, N.; Scheinost, A. Reduction of pertechnetate by magnetite - influence of pH and time
 - Migration Conference, 24.-29.09.2023, Nantes, France
 - Charlet, L.; Guida, C.; Poulain, A.; Ding, R.; Ramothe, V.; Maria Papaslioti, E.; Kirsch, R.; Fernandez-Martinez, A.; Scheinost, A.; Marc Greneche, J.; Menguy, N.; Rosso, K. M. Nanoscale mineral/contaminant redox reaction processes: impact on oxyanion contaminant fate in oscillating anoxic environments
 - Goldschmidt Conference 2023, 09.-14.07.2023, Lyon, France
 - Katheras, A. S.; Karalis, K.; Krack, M.; Scheinost, A.; Churakov, S. V. Ab initio modelling of magnetite surfaces for plutonium retention
 - BMBF AcE Methods, 20.-22.03.2023, Dresden, Germany
 - Faria Oliveira, A.; Kuc, A. B.; Heine, T.; Abram, U.; Scheinost, A. Shedding light on the enigmatic $TcO_2 \cdot xH_2O$ structure with density functional theory and EXAFS spectroscopy
 - ATAS-AnXAS 2022, 17.-21.10.2022, Grenoble, France
 - Faria Oliveira, A.; Kuc, A. B.; Heine, T.; Scheinost, A. Insights into the Enigmatic $TcO_2 \cdot xH_2O$ Structure via Atomistic Simulations
 - Goldschmidt2022, 10.-15.07.2022, Honolulu, Hawaii, USA

- Katheras, A.; Karalis, K.; Bucher, A.; Krack, M.; Scheinost, A.; Churakov, S. V. Ab initio modelling of magnetite surfaces for radionuclide retention
 - EGU General Assembly 2024, 14.-19.04.2024, Wien, Austria
 - Goldschmidt Conference 2023, 09.-14.07.2023, Lyon, France
 - ATAS-AnXAS 2022, 17.-21.10.2022, Grenoble, France
 - Actinides revisited 2022, 21.-23.09.2022, Dresden, Germany
 - Goldschmidt 2022, 08.-15.07.2022, Honolulu, USA
- Poster Beiträge:
 - Zimmermann, T.; Mayordomo, N.; Stumpf, T.; Scheinost, A. Investigating the complex interaction of Technetium with magnetite nanoparticles
 - ATAS-AnXAS 2022, 17.-21.10.2022, Grenoble, France
 - Goldschmidt 2022, 10.-15.07.2022, Honolulu, USA
 - Katheras, A.; Karalis, K.; Bucher, A.; Krack, M.; Scheinost, A.; Churakov, S. V. Ab initio modelling of magnetite surfaces for radionuclide retention
 - PACS Conference 2023, 26.-28.06.2023, Davos, Switzerland
 - Katheras, A.; Karalis, K.; Krack, M.; Scheinost, A.; Churakov, S. V. Magnetite surfaces for radionuclide retention using DFT+U
 - CECAM workshop on "Multi-approach modeling of alloy nanoparticles: from non-equilibrium synthesis to structural and functional properties", 07.-09.07.2021, Lausanne, Switzerland

II.9 Literaturverzeichnis

Beridze, G., Birnie, A., Koniski, S., Ji, Y. and Kowalski, P.M. (2016) DFT plus U as a reliable method for efficient ab initio calculations of nuclear materials. *Progress in Nuclear Energy* 92, 142-146. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2016.07.012>

Bianchetti, E., Oliveira, A.F., Scheinost, A.C., Valentin, C.D. and Seifert, G. (2023) Chemistry of the interaction and retention of Tc^{VII} and Tc^{IV} species at the Fe₃O₄(001) surface. *Journal of Physical Chemistry C* 127, 7674–7682. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00688>

Börsig, N., Scheinost, A.C., Shaw, S., Schild, D. and Neumann, T. (2018) Retention and multiphase transformation of selenium oxyanions during the formation of magnetite via iron(II) hydroxide and green rust. *Dalton Transactions* 47, 11002-11015. <https://doi.org/10.1039/C8DT01799A>

Brandt, F., Curti, E., Klinkenberg, M., Rozov, K. and Bosbach, D. (2015) Replacement of barite by a (Ba,Ra)SO₄ solid solution at close-to-equilibrium conditions: A combined experimental and theoretical study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 155, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.016>

Dumas, T., Fellhauer, D., Schild, D., Gaona, X., Altmaier, M. and Scheinost, A.C. (2019) Plutonium retention mechanisms by magnetite under anoxic conditions: Entrapment versus sorption. *ACS Earth and Space Chemistry* 3, 2197-2206. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00147>

Grenthe, I., Gaona, X., Rao, L., Plyasunov, A., Runde, W., Grambow, B., Konings, R., Smith, A., Moore, E., Ragoussi, M.-E., Martinez, J.S., Costa, D., Felmy, A. and Spahiu, K. (2021) Second Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA).

Grillo, M.E., Finnis, M.W. and Ranke, W. (2008) Surface structure and water adsorption on Fe₃O₄(111): Spin-density functional theory and on-site Coulomb interactions. *Physical Review B* 77. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.075407>

Handler, R.M., Beard, B.L., Johnson, C.M. and Scherer, M.M. (2009) Atom Exchange between Aqueous Fe(II) and Goethite: An Fe Isotope Tracer Study. *Environmental Science & Technology* 43, 1102-1107. <https://doi.org/10.1021/es802402m>

Heberling, F., Denecke, M.A. and Bosbach, D. (2008) Neptunium(V) coprecipitation with calcite. *Environmental Science & Technology* 42, 471-476. <https://doi.org/10.1021/es071790g>

Heberling, F., Metz, V., Boettle, M., Curti, E. and Geckeis, H. (2018) Barite recrystallization in the presence of ²²⁶Ra and ¹³³Ba. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 232, 124-139. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.04.007>

Heberling, F., Vinograd, V.L., Polly, R., Gale, J.D., Heck, S., Rothe, J., Bosbach, D., Geckeis, H. and Winkler, B. (2014) A thermodynamic adsorption/entrapment model for selenium(IV) coprecipitation with calcite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 134, 16-38. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.02.044>

- Jordan, N., Ritter, A., Foerstendorf, H., Scheinost, A.C., Weiss, S., Heim, K., Grenzer, J., Mucklich, A. and Reuther, H. (2013) Adsorption mechanism of selenium(VI) onto maghemite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 103, 63-75. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.048>
- Jordan, N., Ritter, A., Scheinost, A.C., Weiss, S., Schild, D. and Huebner, R. (2014) Selenium(IV) uptake by maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). *Environ. Sci. Technol.* 48, 1665-1674. <https://doi.org/10.1021/es4045852>
- Katheras, A.S., Karalis, K., Krack, M., Scheinost, A.C. and Churakov, S.V. (2024a) Computational Study on the Octahedral Surfaces of Magnetite Nanoparticles and Their Solvent Interaction. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c06531>
- Katheras, A.S., Karalis, K., Krack, M., Scheinost, A.C. and Churakov, S.V. (2024b) Stability and speciation of hydrated magnetite {111} surfaces from ab initio simulations with relevance for geochemical redox processes. *Environ. Sci. Technol.* 58, 935-946. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c07202>
- Katheras, A.S., Krack, M., Zimmermann, T., Scheinost, A.C. and Churakov, S.V. (2025) Incorporation Mechanism of Tc(IV) in Magnetite Revealed by EXAFS Measurements and Ab Initio Simulations. *Journal of Physical Chemistry C*, in review.
- Keri, A., Dahn, R., Krack, M. and Churakov, S.V. (2017) Combined XAFS Spectroscopy and Ab Initio Study on the Characterization of Iron Incorporation by Montmorillonite. *Environmental Science & Technology* 51, 10585-10594. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01670>
- Kirsch, R., Fellhauer, D., Altmaier, M., Neck, V., Rossberg, A., Fanghänel, T., Charlet, L. and Scheinost, A.C. (2011) Oxidation state and local structure of plutonium reacted with magnetite, mackinawite and chukanovite. *Environ. Sci. Technol.* 45, 7267-7274.
- Kirsch, R., Scheinost, A.C., Rossberg, A., Banerjee, D. and Charlet, L. (2008) Reduction of antimony by nano-particulate magnetite and mackinawite. *Mineralogical Magazine* 72, 185-189. <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.1.185>
- Klinkenberg, M., Brandt, F., Breuer, U. and Bosbach, D. (2014) Uptake of Ra during the Recrystallization of Barite: A Microscopic and Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry Study. *Environmental Science & Technology* 48, 6620-6627. <https://doi.org/10.1021/es405502e>
- Kobayashi, T., Scheinost, A.C., Fellhauer, D., Gaona, X. and Altmaier, M. (2013) Redox behavior of Tc(VII)/Tc(IV) under various reducing conditions in 0.1 M NaCl solutions. *Radiochimica Acta* 101, 323-332. <https://doi.org/10.1524/ract.2013.2040>
- Konuk, M., Sellschopp, K., Vonbun-Feldbauer, G.B. and Meissner, R.H. (2021) Modeling Charge Redistribution at Magnetite Interfaces in Empirical Force Fields. *Journal of Physical Chemistry C* 125, 4794-4805. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10338>
- Kowalski, P.M., Beridze, G., Li, Y., Ji, Y., Friedrich, C., Sasioglu, E. and Bluegel, S. (2015) FEASIBLE AND RELIABLE AB INITIO APPROACH TO COMPUTATION OF MATERIALS RELEVANT FOR NUCLEAR WASTE MANAGEMENT, 11th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE), Vancouver, CANADA, pp. 207-217.
- Lukens, W.W., Bucher, J.J., Edelstein, N.M. and Shuh, D.K. (2002) Products of pertechnetate radiolysis in highly alkaline solution: Structure of TcO₂ center dot xH(2)O. *Environmental Science & Technology* 36, 1124-1129. <https://doi.org/10.1021/es015653+>
- Oliveira, A.F., Kuc, A., Heine, T., Abram, U. and Scheinost, A.C. (2022) Shedding light on the enigmatic TcO₂·xH₂O structure with density functional theory and EXAFS spectroscopy. *Chemistry - A European Journal* 28, e202202235. <https://doi.org/10.1002/chem.202202235>
- Polly, R., Heberling, F., Schirmelpfennig, B. and Geckeis, H. (2017) Quantum Chemical Investigation of the Selenite Incorporation into the Calcite (1014) Surface. *Journal of Physical Chemistry C* 121, 20217-20228. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03499>
- Rojo, H., Scheinost, A.C., Lothenbach, B., Laube, A., Wieland, E. and Tits, J. (2018) Retention of selenium by calcium aluminate hydrate (AFm) phases under strongly reducing radioactive waste repository conditions. *Dalton Transactions* 47, 4209-4218. <https://doi.org/10.1039/C7DT04824F>
- Scheinost, A.C. and Charlet, L. (2008) Selenite reduction by mackinawite, magnetite and siderite: XAS characterization of nanosized redox products. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1984-1989. [https://doi.org/DOI: 10.1021/es071573f](https://doi.org/DOI:10.1021/es071573f)

- Scheinost, A.C., Claussner, J., Exner, J., Feig, M., Findeisen, S., Hennig, C., Kvashnina, K.O., Naudet, D., Prieur, D., Rossberg, A., Schmidt, M., Qiu, C., Colomp, P., Cohen, C., Dettona, E., Dyadkin, V. and Stumpf, T. (2021) ROBL-II at ESRF: A synchrotron toolbox for actinide research. *J Synchrotron Radiat* 28, 333-349. <https://doi.org/10.1107/S1600577520014265>
- Scheinost, A.C., Kirsch, R., Banerjee, D., Fernandez-Martinez, A., Zaenker, H., Funke, H. and Charlet, L. (2008) X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of selenite reduction by Fe-bearing minerals. *J. Contam. Hydrol.* 102, 228-245. <https://doi.org/DOI: 10.1016/j.jconhyd.2008.09.018>
- Schmeide, K., Rossberg, A., Bok, F., Azzam, S.S.A., Weiss, S. and Scheinost, A.C. (2021) Technetium immobilization by chukanovite and its oxidative transformation products: Neural network analysis of EXAFS spectra. *Science of the Total Environment* 770, 145334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145334>
- Shimizu, T.K., Jung, J., Kato, H.S., Kim, Y. and Kawai, M. (2010) Termination and Verwey transition of the (111) surface of magnetite studied by scanning tunneling microscopy and first-principles calculations. *Physical Review B* 81. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.235429>
- Smith, F.N., Um, W., Taylor, C.D., Kim, D.-S., Schweiger, M.J. and Kruger, A.A. (2016) Computational Investigation of Technetium(IV) Incorporation into Inverse Spinels: Magnetite (Fe₃O₄) and Trevorite (NiFe₂O₄). *Environmental Science & Technology* 50, 5216-5224. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00200>
- Weber, J., Barthel, J., Brandt, F., Klinkenberg, M., Breuer, U., Kruth, M. and Bosbach, D. (2016) Nanostructural features of barite crystals observed by electron microscopy and atom probe tomography. *Chemical Geology* 424, 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.018>
- Weber, J., Barthel, J., Klinkenberg, M., Bosbach, D., Kruth, M. and Brandt, F. (2017) Retention of ²²⁶Ra by barite: The role of internal porosity. *Chemical Geology* 466, 722-732. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.021>
- Yalçintaş, E., Scheinost, A.C., Gaona, X. and Altmaier, M. (2016) Systematic XAS study on the reduction and uptake of Tc by magnetite and mackinawite. *Dalton Transactions* 45, 17874-17885. <https://doi.org/10.1039/c6dt02872a>

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Verbundprojekt: Kinetik der Radionuklidimmobilisierung durch endlagerrelevante Mischkristalle, KRIMI, Teilprojekt C	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Scheinost, Andreas C. Zimmermann, Thomas Katheras, Anita	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.04.2024
	6. Veröffentlichungsdatum Februar 2025
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Helmholtz-Zentrum Dresden – Rossendorf e. V. Institut für Ressourcenökologie Bautzner Landstr. 400 01328 Dresden	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 02NUK056C
	11. Seitenzahl 22
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF Kapelle-Ufer 1 D-10117 Berlin	13. Literaturangaben 36
	14. Tabellen 1
	15. Abbildungen 11
16. DOI (Digital Object Identifier)	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projekträger Karlsruhe, Bereich Wassertechnologie und Entsorgung (PTKA - WTE)	
18. Kurzfassung Die Forschungsthematik des KRIMI Projektes widmete sich Fragen, die sich aus standortunabhängigen Szenarien für Sicherheitsanalysen für tiefegeologische Endlagersysteme ergeben, die für die Endlagerung hochradioaktive Abfälle erstellt werden müssen. Insbesondere die Szenarien, in denen die eingelagerten Abfallbehälter in Kontakt mit Grundwasser kommen, die nachfolgende Korrosion sowie möglicherweise das Versagen der Endlagerbehälter und die Freisetzung von Radionukliden werden in solchen Szenarien betrachtet, weil derartige Entwicklungen eines Endlagersystems nach heutigem Kenntnisstand selbst bei konsequenter Umsetzung des Sicherheitskonzeptes nicht auszuschließen sind. Im Rahmen des Teilprojekts C, das am HZDR und an der Universität Bern durchgeführt wurde, stand dabei die Aufnahme von Tc und Pu durch Magnetit, einem Eisenoxidmineral mit großer Relevanz. Thematischer Schwerpunkt war die Untersuchung der Redoxprozesse und die daraus resultierende Bildung fester Mischphasen im System Tc-Pu-Magnetit. Methodischer Schwerpunkt war der Einsatz, und wo möglich auch die Kopplung, von Röntgen-spektroskopischen Methoden (XANES, EXAFS) mit atomistischen Simulationen (Molecular Dynamics, DFT, AIMD). Pertechnetat wird von Magnetit vollständig zu Tc(IV) reduziert. Die Reduktion findet unmittelbar an der Magnetitoberfläche statt. Der bereits früher gefundene, relativ schnelle Einbau ins Kristallgitter als Folge einer Sorptionsreaktion wurde bestätigt. Neben dem Einbau wurden jedoch auch kurze, an die Magnetitoberflächen sorbierte, TcO ₂ xH ₂ O-Ketten (Dimere) bestätigt, die jedoch thermodynamisch weniger stabil zu sein scheinen. Der Reduktions- und Einbauprozess wird durch die Maghemitisierung der Magnetitoberfläche bei niedrigem pH verlangsamt. Der für den Tc ^{IV} -Einbau ins Magnetitgitter notwendige Ladungsausgleich erfolgt über Fehlstellenbildung. Pu(V) wird von Magnetit unter Sauerstoff-freien Bedingungen zwischen pH 5 und 10 vollständig reduziert. Die Bildung eines tridentaten Pu(III)-Sorptionskomplexes an den Magnetit-{111} Oberflächen wurde spektroskopisch und mit DFT-Simulationen bestätigt. Während dieser Sorptionskomplex bei Zugabe von Pu(III), niedrigerer Beladung und niedrigem pH bevorzugt wird, wird eine PuO ₂ -Ausfällung bei Pu(V)-Zugabe und bei pH 10 bevorzugt, während Pu-Beladung und Dauer der Reaktion eine unwesentliche Rolle spielen. DFT-Simulationen zu {111} als der vorherrschenden Magnetitoberfläche im wässrigem Medium, der Einbau von Tc(IV) in die Kristallstruktur von Magnetit, und schließlich die Sorption von Pu(III) als tridentater Sorptionskomplex an der Oberfläche von Magnetit zeigen eine perfekte Übereinstimmung mit der experimentellen EXAFS-Spektroskopie. Weitere Ergebnisse wie z.B. die Struktur von Magnetit-Nanopartikeln (NPs), die Sorption und Reduktion von Pertechnetat an der Magnetitoberflächen, die nur mit DFT-Simulationen belegt sind, sollten daher ähnlich zuverlässig sein. DFT hat sich daher als voll ausgereifte Methode erwiesen, die zuverlässige Vorhersagen für Endlager-relevante Szenarien machen kann.	
19. Schlagwörter ⁹⁹ Tc, Pu, Magnetit, Redox, Kinetik, Mischkristalle, XAFS, DFT	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report	
3. title Verbundprojekt: Kinetik der Radionuklidimmobilisierung durch endlagerrelevante Mischkristalle, KRIMI, Teilprojekt C		
4. author(s) (family name, first name(s)) Scheinost, Andreas C. Zimmermann, Thomas Katheras, Anita	5. end of project 30.04.2024	
	6. publication date February 2025	
	7. form of publication Final report	
8. performing organization(s) (name, address): Helmholtz-Zentrum Dresden – Rossendorf e. V. Institute of Resource Ecology Bautzner Landstr. 400 01328 Dresden	16. DOI (Digital Object Identifier)	
	16. DOI (Digital Object Identifier) 02NUK056C	
	16. DOI (Digital Object Identifier) 22	
16. DOI (Digital Object Identifier) Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF Kapelle-Ufer 1 D-10117 Berlin	13. no. of references 36	
	14. no. of tables 1	
	15. no. of figures 11	
16. DOI (Digital Object Identifier)		
17. presented at (title, place, date) Projekträger Karlsruhe, Bereich Wassertechnologie und Entsorgung (PTKA - WTE)		
18. abstract <p>The research topic of the KRIMI project was dedicated to questions arising from site-independent scenarios for safety analyses for deep geological repository systems that have to be created for the final disposal of highly radioactive waste. In particular, the scenarios in which the waste containers come into contact with groundwater, the subsequent corrosion of the repository containers and the release of radionuclides are considered in such scenarios, which cannot be ruled out according to current knowledge, even when safety concepts are rigorously implemented. Sub-project C, which was carried out at the HZDR and the University of Bern, focused on the uptake of Tc and Pu by magnetite, a highly relevant iron oxide mineral. The thematic focus was the investigation of redox processes and the resulting formation of solid mixed phases in the Tc-Pu-magnetite system. The methodological focus was on the use, and where possible the coupling, of X-ray spectroscopic methods (XANES, EXAFS) with atomistic simulations (Molecular Dynamics, DFT, AIMD).</p> <p>Pertechnetate is completely reduced by magnetite to Tc(IV). The reduction takes place directly at the magnetite surface. The previously found, relatively rapid incorporation into the crystal lattice as a result of a sorption reaction was confirmed. In addition to the incorporation, however, formation of short TcO₂ xH₂O chains (dimers) sorbed to the magnetite surfaces was also confirmed, although these appear to be thermodynamically less stable. The reduction and incorporation process is slowed down by the maghemitization of the magnetite surface at low pH. The charge equalization necessary for Tc^{IV} incorporation into the magnetite lattice takes place via vacancy formation. Pu(V) is completely reduced by magnetite under oxygen-free conditions between pH 5 and 10. The formation of a tridentate Pu(III) sorption complex on the magnetite {111} surfaces was confirmed spectroscopically and with DFT simulations. While this sorption complex is favoured upon addition of Pu(III), lower Pu loading and low pH, PuO₂ precipitation is favoured upon Pu(V) addition and at pH 10; Pu loading and duration of the reaction play an insignificant role. DFT simulations of {111} as the predominant magnetite surface in the aqueous medium, the incorporation of Tc(IV) into the crystal structure of magnetite, and finally the sorption of Pu(III) as a tridentate sorption complex on the surface of magnetite show perfect agreement with experimental EXAFS spectroscopy. Further results such as the structure of magnetite nanoparticles (NPs), the sorption and reduction of pertechnetate at the magnetite surface, which are only supported by DFT simulations, should therefore be similarly reliable. DFT has therefore proven to be a fully mature method that can make reliable predictions for repository-relevant scenarios.</p>		
19. keywords ⁹⁹ Tc, Pu, magnetite, redox, kinetics, solid solutions, XAFS, DFT		
20. publisher	21. price	