
KBS TEKNISK RAPPORT

55

Sorption av långlivade radionuklider i lera och berg

**Del 1 Bestämning av fördelnings-
koefficienter**

Del 2 Litteraturgenomgång

**Bert Allard
Heino Kipatsi
Jan Rydberg**

Chalmers tekniska högskola 1977-10-10

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA



CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
GÖTEBORG
SWEDEN

GÖTEBORGS UNIVERSITET



UNIVERSITY OF GOTHENBURG

INSTITUTIONEN FÖR KÄRNKEMI
DEPARTMENT OF NUCLEAR CHEMISTRY

SORPTION AV LÅNGLIVADE RADIONUKLIDER I
LERA OCH BERG
DEL 1 BESTÄMNING AV FÖRDELNINGSKOEFFICIENTER
DEL 2 LITTERATURGENOMGÅNG

Bert Allard
Heino Kipatsi
Jan Rydberg
Chalmers Tekniska Högskola 1977-10-10

Denna rapport utgör redovisning av ett arbete som utförts på uppdrag av KBS. Slutsatser och värderingar i rapporten är författarens och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med uppdragsgivarens.

I slutet av rapporten har bifogats en förteckning över av KBS hittills publicerade tekniska rapporter i denna serie.

SORPTION AV LÅNGLIVADE RADIONUKLIDER
I LERA OCH BERG

Del I

B Allard, H Kipatsi, J Rydberg

JONBYTESREAKTIONER MM FÖR LÅNGLIVADE RADIOAKTIVA ÄMNEN
I LEROR OCH BERGSPRICKOR
(Objekt 19:01, KBS)

SORPTION AV LÅNGLIVADE RADIONUKLIDER
I LERA OCH BERG

Del I

Bestämning av fördelningskoefficienter

B Allard, H Kipatsi, J Rydberg

Institutionen för kärnkemi
Chalmers tekniska högskola
Fack, 402 20 Göteborg 5

1977-10-10

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING	IV
SUMMERY	VI
1. INLEDNING	1
2. MIGRATION I MARKMATERIAL	1
2.1. Sorptionsmekanismer	1
2.2. Beräkningsmodell och definitioner	2
2.3. Fysikalisk-kemiska parametrar	4
3. SAMMANSÄTTNINGEN AV UTBRÄNT KÄRNBRÄNSLE	5
3.1. Långlivade nuklider	5
3.2. Biologisk farlighet hos högaktivt avfall	6
3.3. Val av grundämnen för sorptionsstudier	7
4. DEPONERINGSPLATSEN	8
4.1. Berggrund och sprickmaterial	8
4.2. Utfyllnadsmaterial	9
5. FÖRBEREDANDE FÖRSÖK	10
5.1. Migrationsmodell	10
5.2. Systemet berg-lera-vatten	11
5.2.1. Lerans jonbyteskapacitet	11
5.2.2. Vattensammansättningen vid jämvikt med lera och berg	11
5.3. Val av standardvatten	13
5.3.1. Tillgängliga analysdata	13
5.3.2. Val av vattensammansättning	14
5.3.3. Teoretisk analys av vattensammansättningen	15
5.4. Lerans innehåll av organiska produkter	16
5.4.1. Lakförsök med lera	16
5.4.2. Komplexbildning med organiska komponenter i lera	17
5.5. Bestrålningförsök	18
6. FÖRDELNINGSMÄTNINGAR	18
6.1. Försöksbetingelser	18
6.1.1. Mät nuklider	18

6.1.2.	Vattensammansättning	19
6.1.3.	Temperatur	20
6.1.4.	Fasta material	20
6.2.	Experimentell teknik	21
7.	UPPMÄTTA FÖRDELNINGSKOEFFICIENTER	23
7.1.	Granit (0,063-0,105 mm) och lera	23
7.2.	Inverkan av kornstorleken	24
7.3.	Övriga material	24
7.4.	Mätningar på stenyta	25
8.	INVERKAN AV FYSIKALISK-KEMISKA PARAMETRAR	26
8.1.	Olika grundämnen	26
8.2.	Olika sorbenter	26
8.3.	Vattensammansättning	27
8.4.	Temperatur	28
8.5.	Nuklidhalt	28
8.6.	Kornstorlek	29
8.7.	Mätning på bergytor	30
9.	FÖRVÄNTAD SORPTION IN SITU	31
9.1.	Redoxbetingelser i naturliga vatten	31
9.1.1.	Redoxpotentialer	31
9.1.2.	Naturliga redoxsystem	32
9.2.	Aktinidernas hydrolys och redoxkemi i vatten	33
9.2.1.	Redoxbetingelser i utbränt kärnbränsle och glasat avfall	34
9.2.2.	Specier i naturliga vatten	34
9.2.3.	Speciella problem förknippade med aktinidernas vattenkemi	36
9.3.	Förväntad fördröjning i naturen	37
9.4.	Bildning av kolloida specier	39
10.	SLUTSATSER	39
10.1.	Tillgängliga mätresultat	39
10.2.	Behov av kompletterande mätningar	40
11.	REFERENSER	42

APPENDIX

A1	HYDROLYS AV AKTINIDER	42
A2	AKTINIDERNAS REDOXPOTENTIALER	46
A3	REDOXPOTENTIALER I Fe(II)/Fe(III)-SYSTEMET	49
	A3.1. Järnets hydrolys	49
	A3.2. Järnets standardpotentialer	49
A4	TEORETISK ANALYS AV VATTENSAMMANSÄTTNINGEN	49

SAMMANFATTNING

En översikt av mekanismer för sorption av vattenlösliga specier i markmaterial har givits och relevanta fysikalisk-kemiska parametrars inverkan på sorptionen har diskuterats.

Av de grundämnen som föreligger i utbränt kärnbränsle har 14 st bedömts vara av speciellt intresse, av radiokemiska eller radiobiologiska skäl, för studium av sorptionsegenskaper i olika markmaterial. Dessa 14 grundämnen är Sr, Zr, Tc, I, Cs, Ce, Nd, Eu, Ra, Th, U, Np, Pu och Am.

Tillgängliga analysdata för grundvattensammansättningen i granitisk berggrund har granskats och två standardvatten med hög respektive låg salthalt har komponerats för de praktiska mätningarna. Hänsyn har då också tagits till jämvikten mellan vatten, berg och lera.

En arbetsteknik har utvecklats för batchvis mätning av fördelningskoefficienten mellan pulveriserade fasta material och vatten.

För samtliga 14 element har mätningar gjorts med granit och bentonit (10 vikts-% bentonit, 90 vikts-% kvarts) med variation av vattensammansättning, temperatur och nuklidhalt. Inverkan av kornstorleken hos granit har studerats för Sr, Cs och Am liksom även sorptionen på granodiorit, klorit och slam, samt sorption på färska brottytor respektive gamla sprickytor i granit. Inverkan av de olika parametrarna har diskuterats kvalitativt och kvantitativt.

Förekomsten av organiska komponenter i lera har påvisats och ett enkelt komplexbildningsförsök har gjorts.

Genom direktmätningarna på brott- och sprickytor har en omräkning från massrelaterade fördelningskoefficienter för krossat berg till ytrelaterade fördelningskoefficienter för sprickytor möjliggjorts.

Förväntad stökiometrisk sammansättning hos specier i vatten under de aktuella betingelserna har diskuterats. Framför allt har redox-

betingelserna i naturliga vatten angivits utgående från förekomsten av Fe(III)/Fe(II). En uppskattning av redoxförhållandena för aktiniderna U, Np och Pu har möjliggjorts. Dessa kan teoretiskt föreligga i olika oxidationstillstånd med kraftigt varierande sorption som följd.

Utgående från mätta eller beräknade fördelningskoefficienter och med beaktande av radionuklidernas kemi under de aktuella betingelserna har fördröjningen i mark diskuterats.

SUMMARY

The mechanism of sorption of water soluble species in the natural environment has been discussed.

The radiochemical and radiobiological properties of the elements in spent nuclear fuel have been briefly discussed, and 14 of the radioactive products have been selected for studies of the sorption behaviour in contact with natural rock and clay minerals. These 14 elements are Sr, Zr, Tc, I, Cs, Ce, Nd, Eu, Ra, Th, U, Np, Pu and Am.

From data available concerning composition and equilibria in natural subsoil waters two standard water compositions have been suggested for the laboratory measurements.

Suitable concentrations of the radionuclides and experimental temperatures have been proposed.

A batch technique has been used for determination of distribution coefficients for powdered solid materials.

Measurements have been performed for all of the 14 elements with granite and bentonite/quartz mixture (10:90) with variation of water composition, nuclide concentration and temperature. Moreover, the effect of variation of the particle size has been studied for granite with Sr, Cs and Am, as well as the sorption in powdered granodiorite, chlorite and silt and on fresh and old rock surfaces (granite).

The presence of organic components in bentonite has been confirmed and a preliminary complex formation study with these organics has been performed.

Using the data from the measurements on rock surfaces a recalculation of measured mass dependent to surface dependent distribution coefficients has been accomplished.

The stoichiometric composition of the water system has been theoretically analysed especially concerning the redox properties of the

water. An estimation of the valence state of the actinides U, Np and Pu has been suggested using reasonable assumptions regarding the hydrolysis of the actinides and the presence of Fe(III)/Fe(II) in natural waters.

Using measured or calculated distribution coefficients and considering the chemical properties of the natural water system, relevant retention factors of the radionuclides have been proposed.

1. INLEDNING

För att den biologiska effekten av en utläckning av långlivade radionuklider vid bergdeponering av högaktivt avfall eller utbränt kärnbränsle skall kunna uppskattas måste rimliga vandringshastigheter i marken för de olika nukliderna kunna ansättas. Dessa vandringshastigheter är beroende av fysikaliska parametrar såsom vattenströmningshastigheter och strömningsprofiler, bergets porositet och sprickighet, temperaturen, etc. men även av retentionen i markmaterialet genom kemiska sorptionseffekter.

Objekt 19:01 har avsett att kartlägga de kemiska och fysikaliska parametrar som har betydelse för spridningen av långlivade radionuklider i leror och berg genom kvantitativa studier av sorptions- och jonbytes- och andra kemiska reaktioner mellan de aktiva nukliderna och de fasta materialen i marken och med hänsyn taget till de kemiska betingelser som råder i bergförvaret. Framtagna kemiska sorptionsparametrar skall ligga till grund för en analys av vandringshastigheten i bergs- och injekteringsmaterial. Projektet har ej avsett studier av mekanismen och tidsförloppet för utlakningen av de aktiva nukliderna från förvaringsanordningen och ej heller den fortsatta analysen och bestämningen av förväntade vandringshastigheter.

2. MIGRATION I MARKMATERIAL

2.1. Sorptionsmekanismer

Den kemiska interaktionen mellan utläckande radionuklider och omgivande markmaterial orsakas av flera olika mekanismer, såsom

- jonbyte
- adsorption av joner eller komplex
- reversibel bildning av svårlösliga komplex
- irreversibel bildning av svårlösliga komplex; mineralisering
- filtreringseffekter av kolloider eller andra rörliga partiklar som fungerar som nuklidbärare.

Retention genom jonbyte, adsorption och bildning av svårlösliga komplex kan betraktas som jämviktsförlopp som i princip kan beskrivas med konventionella jämviktskonstanter. Jonbyteseffekter kan framför

allt förväntas mellan en- och tvåvärda metaller och de flesta lerminerall, zeoliter, m.fl.

Laddningsfördelningen i silikatmineral medger generellt en adsorption av positivt laddade specier, t.ex. metallkationer.

Bildningen av irreversibla svårlösliga komplex betingas givetvis av nuklidens kemiska egenskaper liksom vattensammansättning, temperatur, etc.

En särskiljning av de olika mekanismerna kan som regel ej göras. Mätta sorptionsparametrar representerar vanligen ett totalförlopp med varierande bidrag från ett flertal olika mekanismer, vilka dessutom icke sällan kan variera med tiden beroende på långsam kinetik, t.ex. för irreversibel utfällning och mineralisering.

2.2. Beräkningsmodell och definitioner

Nuklidens A:s vandringshastighet kan definieras enligt ¹

$$v_A = v_{aq} \cdot \frac{1}{1 + K_d \cdot \frac{\rho}{\epsilon}} \quad (1)$$

där v_A = nuklidens vandringshastighet [m/s]

v_{aq} = vattnets strömningshastighet [m/s]

K_d = massfördelningskoefficienten $\frac{[\text{mol/kg}]}{[\text{mol/m}^3]}$

ρ = fasta mediets bulkdensitet [kg/m³]

ϵ = fasta mediets porositet.

Vattenhastigheten kan uppskattas ur

$$v_{aq} = \frac{k \cdot i}{\epsilon} \quad (2)$$

där k = permeabiliteten [m/s]

i = hydrauliska gradienten

Fördelningskoefficienten K_d definieras av

$$K_d = \frac{q_A}{c_A} \quad (3)$$

där q_A = sorberad mängd på fasta fasen vid jämvikt [mol/kg]

c_A = halt i lösningen vid jämvikt [mol/m³]

Vid jämvikt mellan fast fas och lösning kan följande massbalans uppställas för ämnet A:

$$m \cdot q_A + V_{aq} \cdot c_A = V_{aq} \cdot c_{A,o} \quad (4)$$

där m = massan för den fasta fasen [kg]

V_{aq} = lösningsvolymen [m³]

$c_{A,o}$ = ursprunglig halt i lösningen [mol/kg]

Härur erhålles

$$K_d = \frac{V_{aq}}{m} \cdot \left(\frac{c_{A,o}}{c_A} - 1 \right) \quad (5)$$

Ur enkla batch-försök med kända initial- och jämviktshalter samt fasmängder kan alltså K_d beräknas. En alternativ beräkning kan göras utgående från bestämningar av genombrottskurvor i kolonnförsök, vilka även ger information om processens kinetik.

En omräkning till en ytbaserad fördelningskoefficient är ibland motiverad, enligt²

$$K_a = K_d \cdot \frac{\rho}{\epsilon \cdot a_f} \quad (6)$$

$$a_f = \frac{a_V}{\epsilon} \quad (7)$$

där K_a = ytfördelningskoefficienten $\frac{[\text{mol}/\text{m}^2]}{[\text{mol}/\text{m}^3]}$

a_f = yt/volymkvoten [m²/m³ porvolym]

a_V = specifika ytan [m²/m³ fast material]

Genom att införa

$$a_m = \frac{a_V}{\rho} \quad (8)$$

erhålles

$$K_a = \frac{K_d}{a_m} \quad (9)$$

där a_m = specifika ytan [m^2/kg fast material]

Både K_d och K_a är beroende av fysikaliska och kemiska parametrar i systemet och är alltså ej materialkonstanter. Vid angivande av K_d - eller K_a -värden måste alltså ovillkorligen relevanta systembetingelser definieras.

2.3. Fysikalisk-kemiska parametrar

Den sorption, definierad av fördelningskoefficienten, som kan mätas för en viss nuklid påverkas av faktorer såsom

- berg- och injekteringsmaterialets sammansättning och kemiska egenskaper
- vattensammansättningen, speciellt närvaron av komplexbildare och redoxbuffertar
- nuklidkoncentrationen
- temperaturen
- vattnets strömningshastighet; uppehållstiden vid avfallskapslarna
- radiolytiska förändringar i systemet till följd av mottagen stråldos; kemiska förändringar etc.

Markmaterialets sammansättning och kemi har självklart stor betydelse för storleken av fördelningskoefficienten och sorptionsmekanismen. Inverkan av låga halter av organiska ämnen i materialet, t.ex. humussyror, måste beaktas eftersom dessa ämnen eller deras nedbrytningsprodukter kan vara potentiella komplexbildare.

Eftersom de flesta naturliga material har dåliga anjonbytande egenskaper kan obetydlig sorption och därmed hög vandringshastighet förväntas för de flesta anjoniska komplexen, t.ex. med hydroxid-, karbonat-, sulfat- eller halogenidjoner. Likartat är förhållandet för o-laddade komplex med oorganiska ligander eller med hydrofila organiska ligander.

För framför allt aktiniderna (uran, neptunium och plutonium) samt någ-

ra av klyvningsprodukterna (teknium och jod) påverkas komplexbildning och sorption helt avgörande av nuklidens oxidationstillstånd.³ Fördelningskoefficientens storlek kan alltså till stor del bestämmas av närvaron av syre i vattnet (oxiderande), närvaron av redoxpar (t.ex. Fe(II)/Fe(III)), närvaron av organiska produkter (vanligen reducerande) etc. Vanligen är sorptionen högre för aktiniderna i de lägre oxidationstillstånden än vid de högre (utom vid höga halter av vissa komplexbildare, t.ex. fluoridjoner). Som regel är grundvattnet syrefritt och något reducerande vid stora djup (100-tals meter).⁴

Halten av radionukliden i vattnet och framför allt halten av övriga salter påverkar sorptionsförloppet. Höga halter av i övrigt inerta salter medför som regel att aktiva ytor eller positioner på den fasta fasen blockeras, vilket medför minskad retention av den radioaktiva nukliden, som förekommer i spårhalter.

De flesta kemiska jämvikter är temperaturberoende. Vissa reaktioner, t.ex. irreversibel utfällning eller mineralisering, kan avsevärt underlättas och påskyndas vid förhöjd temperatur.

En förutsättning för att tolkning av sorptionsdata och inverkan av olika parametrar skall vara möjlig är att jämvikt hinner inställa sig i systemet. Vattenströmningshastigheten måste vara tillräckligt låg. En förutsägning av retentionen i ett faktiskt bergförvar är annars omöjlig, utgående från statistiskt mätta laboratedata.

Möjligheten att markmaterialets och vattnets egenskaper drastiskt ändras till följd av mottagen stråldos eller under inflytande av högt tryck och förhöjd temperatur under lång tid måste beaktas.

3. SAMMANSÄTTNINGEN AV UTBRÄNT KÄRNBRÄNSLE

3.1. Långlivade nuklider

Totalt förekommer c:a 15 olika grundämnen i utbränt kärnbränsle i halter mer än 10^{-3} g/ton efter 100 års avklingning, tabell 1.⁵ Dessutom sker en inväxning av dotterprodukterna radium och torium vid aktinidernas sönderfall.

Tabell 1. Halten av långlivade nuklider i utbränt kärnbränsle vid olika avklingningstider (g/ton U; $>10^{-3}$ g)

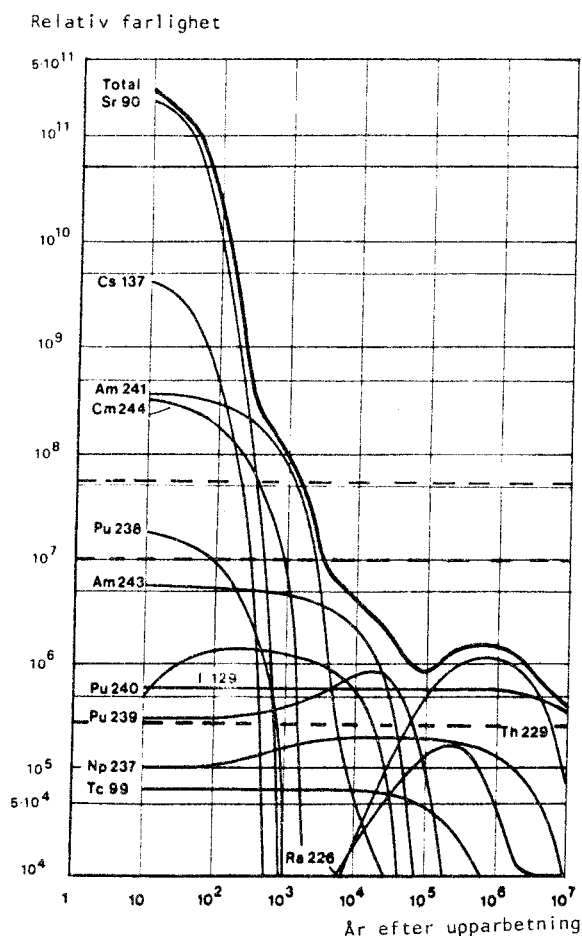
Nuklid	Halv.tid, år	Avklingningstid, år			
		10^2	10^3	10^4	10^5
^{87}Rb	$5,7 \cdot 10^{10}$	209,4	209,4	209,4	209,4
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	29	39,95	-	-	-
^{93}Zr	95000	619,9	619,6	617,0	591,9
^{99}Tc	213000	711,7	709,6	689,0	513,4
^{129}I	$15,9 \cdot 10^6$	155,6	155,6	155,6	155,0
^{135}Cs	$2,3 \cdot 10^6$	277,2	277,1	276,6	270,9
$^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$	30,1	107,3	-	-	-
^{142}Ce	$5 \cdot 10^{15}$	997,9	997,9	997,9	997,9
^{144}Nd	$2,4 \cdot 10^{15}$	1145	1145	1145	1145
^{151}Sm	93	3,31	-	-	-
^{154}Eu	16	0,56	-	-	-
^{235}U	$7,13 \cdot 10^8$	6936	6936	6936	6935
^{236}U	$2,4 \cdot 10^7$	3355	3355	3355	3346
^{238}U	$4,51 \cdot 10^9$	952500	952500	952500	952500
^{237}Np	$2,20 \cdot 10^6$	465,4	465,3	463,9	450,6
^{238}Pu	87,8	70,73	0,06	-	-
^{239}Pu	24400	4824	4703	3642	2825
^{240}Pu	6540	2200	2001	775,3	0,06
^{241}Pu	15	6,40	-	-	-
^{242}Pu	387000	420,6	420,0	413,3	351,7
^{241}Am	458	1108	263,7	-	-
$^{242\text{m}}\text{Am}$	150	0,46	0,01	-	-
^{243}Am	$8,0 \cdot 10^3$	70,70	64,96	27,86	0,01
^{243}Cm	32	0,04	-	-	-
^{244}Cm	18	0,44	-	-	-

3.2. Biologisk farlighet hos högaktivt avfall

Den biologiska farligheten domineras på kort sikt av ^{90}Sr och ^{137}Cs och på lång sikt (efter c:a 1000 år) av aktiniderna + dotterprodukter, figur 1. Kvarvarande fissionsprodukter av betydelse efter 1000-tals år är, förutom lantaniderna, ^{93}Zr , ^{99}Tc och ^{129}I .

Samtliga aktinider (utom ^{238}U), de flesta lantaniderna samt ^{90}Sr och ^{226}Ra hör till kategorin bensökare, vilket medför höga MPB-värden för dessa nuklider.

Figur 1. Biologiska farligheten hos högaktivt avfall som funktion av lagringstiden



3.3. Val av grundämnen för sorptionsstudier

Samtliga av aktiniderna Th, U, Np, Pu och Am är av primärt intresse vid studium av det utbrända kärnbränslets egenskaper. I luftade system har Am, Th, Np och U oxidationstalen III, IV, V respektive VI. Övriga högre aktinider t.ex. Cm har oxidationstalet III, och bör direkt kunna jämföras med Am. Genom jämförelse mellan data för de ovan nämnda aktiniderna kan möjligen slutsatser dras rörande oxidationstalet för Pu, vilket som regel är IV. (Aktinidernas kemiska egenskaper etc. behandlas utförligare i avsnitt 9)

Lantaniderna Ce, Nd, Sm och Eu har alla oxidationstalet III i vattenlösning analogt med Am och Cm. För Ce, Nd, Am och Cm kan 9-koordinerade specier förväntas i vattenlösning, medan möjligen Eu och Sm föredrar ett lägre koordinationsstal, vilket skulle kunna medföra något ändrade sorptionsegenskaper.

Bland de tvåvärda jonerna kan möjligen Sr ersätta Ca i ett jonbyttande fast gitter, medan Ra är för stor och alltså visar ett annat sorptionsbeteende (jfr tabell 2).

Bland de envärda jonerna kan K utbytas mot Rb i en jonbytesjämvikt, medan Cs är avsevärt större. I en jonbyttande matris med interstiellt sittande katjoner (Na, K, Ca, etc.) kan dock ingen av Sr, Ra, Cs eller Rb generellt uteslutas i en utbytesjämvikt.

Tabell 2. Jonradier för nuklider i det högaktiva avfallet och joner i injekteringsmaterialet ⁷

Atomslag	Jonradie, Å ¹⁾	Atomslag	Jonradie, Å ¹⁾
Na(I)	1,32	Ce(III)	1,14
K(I)	1,55	Nd(III)	1,12
Rb(I)	1,63	Sm(III)	1,09
Cs(I)	1,78	Eu(III)	1,07
Mg(II)	0,66	Am(III)	1,13
Ca(II)	0,99	Cm(III)	1,11
Sr(II)	1,12	Th(IV)	1,06
Ra(II)	1,43	U(IV)	1,00
		Pu(IV)	0,96
Fe(III)	0,55	U(VI)	0,83
Al(III)	0,53	Pu(VI)	0,81

1) Jonradierna beräknade för följande koordinationsstal:
M(I)-9, M(II), Fe(III), Al(III) och M(VI) - 6, M(III), M(IV) - 8

Av övriga grundämnen kan Zr ej direkt jämföras med vare sig aktiniderna eller lantaniderna. Både Tc och I existerar troligen som anjoniska specier.

Varierande oxidationstal betingade av systemets redoxegenskaper kan teoretiskt erhållas för Tc, I, U, Np och Pu.

Av grundämnena i tabell 1 är således de flesta av intresse, och mätningar har utförts för samtliga utom Rb, Sm och Cm.

4. DEPONERINGSPLATSEN

4.1. Berggrund och sprickmaterial

En deponeringsplats med i huvudsak granitiskt urberg skall väljas. Från provborrningar etc. har följande provsubstanser erhållits för sorptionsstudier.

- a. granit (från provborrning, okänd plats; varierande kornstorlek)
- b. granodiorit (bh 1, Finnsjön; 0,063 - 0,105 mm)
- c. klorit (bh 2, 160 m, Finnsjön; 0,063 - 0,105 mm)
- d. slam (bh 2, 688,4 m, Finnsjön)

Samtliga dessa representerar material som har påträffats i de aktuella deponeringsområdena. Speciellt intressant är slamprovet, vilket representerar fyllnadsmaterial i sprickor.

Förutom prov a-d ovan har mätningar gjorts på

- e. granitblock med färsk brottyta och gamla sprickor
- f. krossad granit enligt e. (0,063-0,105 mm.)

4.2. Utfyllnadsmaterial

Runt kärnbränslekapseln skall ett lämpligt buffertmaterial placeras med god jonbytande förmåga. Efter inventering av lämpliga naturliga jonbytande media, har en blandning av 90 vikts-% kvartskross (0.02-0,06 mm) och 10 vikts-% vol-clay föreslagits.⁸

Vol-clay är en kommersiellt tillgänglig lera av bentonittyp.⁹ Som bentoniter klassificeras leror tillhöriga montmorillonitgruppen med den allmänna sammansättningen $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. Gittret är uppbyggt av tre lager bestående av oktaedriska Al-O-OH-skikt mellan två tetraedriska Si-O-skikt. Genom substitutioner (Al i stället för Si, Fe eller Mg i stället för Al) erhålles en negativ nettoladdning i gittret som kompenseras av svagt bundna katjoner, t.ex. Na, Ca, etc, som sitter mellan närliggande skikt tillsammans med en varierande mängd vatten. En hög jonbyteskapacitet kan alltså förväntas hos leror av denna typ. Skiktavstånden i leran är så stora (10 - 20 Å) att även stora joner (t.ex. Cs) bör kunna delta i jonbytesjämvikten.

Vol-clay av den aktuella kvaliteten är ej fullständigt homogen. Föroreningar kan förekomma, även organiska, vilka eventuellt skulle kunna ge vattenlösliga metallkomplex med joner i vattnet, vilket måste beaktas vid sorptions- och migrationsstudierna.

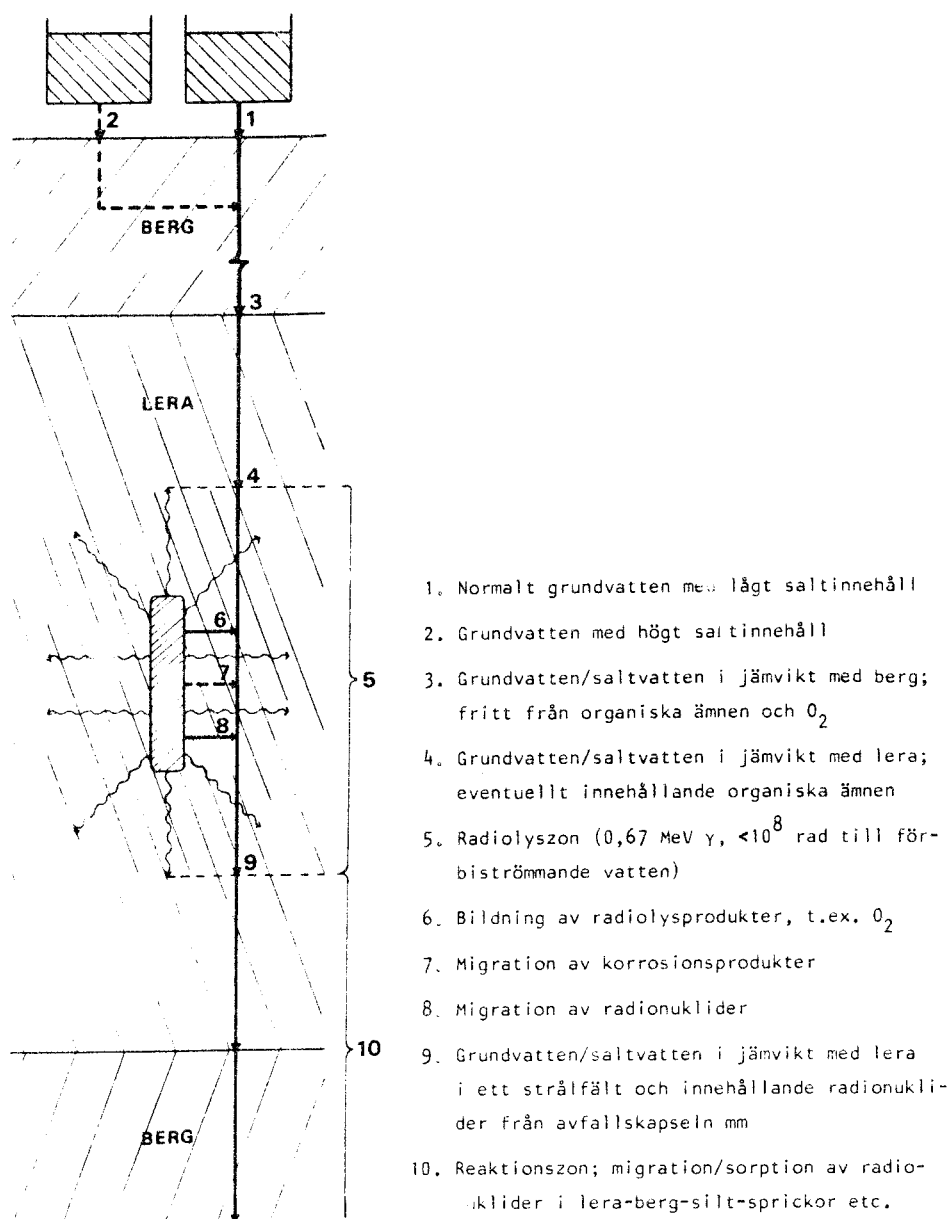
Kvartskrossens uppgift är att förbättra packningsmaterialets mekaniska egenskaper. Någon specifik jonbytande effekt kan ej förväntas.

5. FÖRBEREDANDE FÖRSÖK

5.1. Migrationsmodell

Utläknings- och transportprocessen i berget kan schematiskt framställas som i figur 2.

Figur 2. Schematisk beskrivning av utläkning och transport av radionuklider från ett bergförvar



En definiering krävs alltså av fysikalisk-kemiska parametrar såsom

- grundvattensammansättning (normalt grundvatten i jämvikt med berg)
- saltvatten (intrusion av grundvatten med högt saltinnehåll)
- förekomst av organiska beståndsdelar i lera/vattensystemet
- inverkan av strålning på lera/vattensystemet

5.2. Systemet berg - lera - vatten

5.2.1. Lerans jonbyteskapacitet

Bentonit/kvartsblandning (10:90) mättades med H^+ (HCl), som därefter utbyttes mot Na^+ (NaOH eller NaCl). Titrering på utbytt H^+ gav värden mellan 12 och 15 mekv/100g för blandningen, d.v.s. 120-150 mekv/100g för den rena lera.

5.2.2. Vattensammansättningen vid jämvikt med lera och berg

Jonbytet mellan vatten och lera/berg har studerats genom att vatten med känd sammansättning har bringats till jämvikt med lera eller berg i skakförsök varefter vattnets joninnehåll har bestämts. Försök har gjorts vid 25°C och 70°C. (Med lera avses här blandningen bentonit/kvarts, 10:90). Vid försöken användes ett artificiellt vatten innehållande Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn, Al, Cl, F, SO_4 , NO_3 , PO_4 , SiO_4 , och HCO_3 enligt tabell 3.

Efter 7 dygns kontakttid och ett fasförhållande fast fas:vatten = 1:10 separerades fast och flytande fas genom centrifugering följt av filtrering (membranfiltrering; porstorlek 0,05 μm). Vattensammansättningen efter jämvikt ges i tabell 3.

Ändringen av jonhalterna i vattnet medger en kvalitativ tolkning av de fasta materialens jonbytesegenskaper.

Na Halten ändras ej vid kontakten med berg. Lera tycks ($r_g=1,32$)¹⁾ framför allt innehålla Na som lättrörlig katjon; Na lämnar jonbytaren trots en relativt hög halt i vattnet. Temperaturen har obetydlig inverkan.

K En utlakning av K tycks ske i bergsmaterialet, framför ($r_g=1,55$) allt vid den högre temperaturen (nedbrytning av K-sili-

1) Jonradien normaliserad till i index angivet koordinationsstal

- kater vid högt pH?) Halten är konstant vid kontakten med lera.
- Mg, Ca Halten ändras ej vid kontakt med berg. En utvandring av ($r_6=0,66$ Mg från leran sker, speciellt vid hög temperatur. En upp- resp. 0,99) tagning av Ca i leran sker med obetydlig temperaturinverkan.
- Fe, Mn Fe tas upp av både berg och lera eller faller ut som hydroxid (troligast). Mn tas upp av leran och delvis av berget.
- Al Någon Al kan ej påvisas.
- Cl, F Halterna är konstanta vid kontakt med berg och lera.
- NO₃ En påtaglig ökning av halten sker vid kontakt med leran.
- PO₄ Halterna är genomgående låga.
- SiO₂ En utlakning av silikat sker i leran, speciellt vid den högre temperaturen. Någon motsvarande höjning av katjonhalten kan ej observeras med undantag för Na-halten, vilken dock är temperaturoberoende.
- HCO₃ En ökning av halten sker vid kontakt med leran.
- Anmärkningsvärt är, att K ej tas upp av leran, liksom att Ca har större tendens att tas upp än Mg.

Tabell 3. Vattensammansättning efter jämvikt med lera och berg.

Jon	Halt, prov nr				
	1 1)	2	3	4	5
Na	184	189	193	330	320
K	12	35	62	12	13
Mg	3,4	3,4	3,4	4,6	12
Ca	35	32	37	18	18
Fe 2)	3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Mn	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Al	0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cl	398	391	398	402	391
F	3,2	3,4	3,5	3,5	3,2
SO ₄					
NO ₃ 3)	2,1	2,2	1,9	4,5	4,3
PO ₄	0,01	0,01	0,02	0,01	0,04
SiO ₂	28	12	28	56	113
HCO ₃	136	143			161
pH	8,24	8,26	7,55	8,17	8,21

Prov nr

- 1 Standardvatten
- 2 Standardvatten
i jvt med berg, 25°C
- 3 Standardvatten
i jvt med berg, 70°C
- 4 Standardvatten
i jvt med lera, 25°C
- 5 Standardvatten
i jvt med lera, 70°C

- 1) Invägd mängd Mg, Ca och HCO₃ motsvarade 20, 75 resp. 200 mg/l
- 2) Luftat system; en oxidation till Fe(III) och utfällning som hydroxid sker
- 3) Inklusiv nitrit: 1 - 2 % i prov 4 o. 5

5.3. Val av standardvatten

5.3.1. Tillgängliga analysdata

Informationen om vattensammansättningen på stora djup (>100 m) är tämligen begränsad. Vid projektets start var analysdata tillgängliga endast för ett fåtal platser.

a. Grundvatten från Mälaronrådet ¹⁰

Grundvattnets kemiska sammansättning i olika geologiska miljöer har studerats inom ett 800 km² stort område norr om Mälaren, tabell 4.

Tabell 4. Grundvattensammansättningen, norr Mälaren (mg/l) på 42 m djup

Jon	Halt
Na	23
K	4
Mg	12
Ca	41
Cl	17
SO ₄	20
HCO ₃	230

b. Grundvatten från Studsvik ¹¹

Vattenprover har tagits på 50-60 m djup (6 prover). Ett standardvatten har föreslagits, tabell 5.

Tabell 5. Grundvattensammansättningen, standardvatten Studsvik (mg/l)

Jon	Halt
Na	17
K	5
Mg	11,6
Ca	72
Fe	0,1
Cl	28
SO ₄	70
HCO ₃	175

c. Grundvatten från Storjuktan ¹²

Totalt 37 prover från 100-260 m djup finns tillgängliga från Storjuktan. Stora haltvariationer föreligger mellan de 37 proven, tabell 6.

Tabell 6. Grundvattensammansättningen, Storjuktan (mg/l)

Jon	Halt 1)	Halt 2)
Na	95	18
K	3,8	0,5
Mg	15	1
Ca	82	5
Fe	2,5	0,98
Mn	0,27	0,02
Cl	280	14
SO ₄	13,8	6,0
HCO ₃	64	32
NO ₃	0,30	0,09
PO ₄	0,02	0
F	1,3	2,1
SiO ₂	25	4,0

1) Vattnet med högsta saltinnehållet, pH 7,55

2) Vattnet med lägsta saltinnehållet, pH 10,4

5.3.2. Val av vattensammansättning

En penetration av saltvatten i urberget kan ej uteslutas och måste alltså beaktas vid valet av standardvatten. I ett saltvatten kan halten lösta salter förväntas överstiga 1000 mg/l.

Två standardvatten måste alltså framtas, ett grundvatten med lågt representativt saltinnehåll och ett saltvatten. Utgående från tillgängliga vattenanalysdata (se ovan) och resultat från jämviktsmätningarna i systemet lera-berg-vatten har standardvatten innehållande Na, K, Mg, Ca, Cl, F, SO₄ och HCO₃ framställts. Risken för bildning och utfällning av svårlösliga specier har beaktats vid valet av lämpliga halter. En från de flesta naturliga vatten avvikande för hög halt av HCO₃ har föredragits för att en eventuell bildning av lättlösliga CO₃-komplex ej skall förbises. Jonstyrkan har höjts till en total salthalt av 1105 mg/l med NaCl. Ett pH av c:a 8 kan förväntas i vattnet (framför allt bestämt av halten HCO₃).

Genom en reduktion av halten NaCl med en faktor 5-6 och övriga halter med en faktor 2 har ett representativt vatten med låg salthalt, 293 mg/l, erhållits.

De två standardvattnen innehåller ej Fe, Mn, NO₃, PO₄ eller SiO₂, vilka fanns i vattnet använt för jonbytesförsöken med lera/berg och vilka ibland kan påträffas i naturliga vatten. I ett luftat system

kommer Fe snabbt att falla ut som $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Både Mn och Fe i lösning kan förväntas tas upp av t.ex. leror, men eftersom halterna i naturliga vatten är så låga påverkas troligen ej övriga jämvikter signifikant. Halterna av NO_3 och PO_4 är låga i naturliga vatten och påverkar troligen ej upptaget av katjoner i leran och ej heller bildningen av lättlösliga specier. Dessutom kan PO_4 ge svårlösliga utfällningar med Ca, Mg m.fl. redan vid tillverkningen av vattnet. Genom närvaron av kvarts och silikatmineral i leran och berget kommer en utlakning av silikat under sorptionsmätningarna att ske tämligen snabbt vid det aktuella pH-området. En tillsats av silikat i vattnet från början kan medföra en bildning av icke-önskvärda svårlösliga silikater i stället för att ge en önskad halt av upplöst silikat.

5.3.3. Teoretisk analys av vattensammansättningen

Sammansättningen hos de två standardvattnen har teoretiskt analyserats utgående från kända komplexbildningsdata. Vid pH 8 sker en begynnande utfällning av CaCO_3 i båda standardvattnen. (Uppmätta pH-värden är 8,0 - 8,2). Vid pH 9 faller även MgCO_3 ut ur höghaltsvattnet. Varje signifikant tillsats av Fe till lösningen leder till en närmast kvantitativ utfällning av $\text{Fe}(\text{OH})_3$, om inte oxidationen från Fe(II) till Fe(III) effektivt kan förhindras. Några övriga svårlösliga produkter bildas ej. Dominerande specier i lösning ges i tabell 7.

Tabell 7. Halter av olika specier i standardvattnen

Specie	Satsad halt, mM ¹⁾		Halt vid jvt, mM	
	Aq ₁₁₀₅	Aq ₂₉₃	Aq ₁₁₀₅	Aq ₂₉₃
Na^+	12,53 (288)	1,83 (42)	12,53	1,83
K^+	0,26 (10)	0,13 (5)	0,26	0,13
Mg^{2+}	0,62 (15)	0,31 (7.5)	0,62	0,31
MgSO_4			0,01	<0,01
MgCO_3			<0,01	<0,01
MgOH^+			<0,01	<0,01
Ca^{2+}	1,87 (75)	0,94 (37.5)	0,63	0,83
CaSO_4			0,02	0,01
CaHCO_3^+			0,01	0,01
$\text{CaCO}_3(\text{s})$			1,22	0,09
F^-	0,08 (1,5)	0,04 (0,75)	0,08	0,04
Cl^-	14,10 (500)	2,62 (93)	14,10	2,62
SO_4^{2-}	0,16 (15)	0,08 (7.5)	0,13	0,07
HCO_3^-	3,28 (200)	1,64 (100)	2,04	1,54

1) Halt i mg/l inom parentes

5.4. Lerans innehåll av organiska produkter

5.4.1. Lakförsök med lera

Organiska ämnen i injekteringsmaterialet såsom humussyror, etc. är potentiella komplexbildare, som kan leda till uppkomsten av snabbt migrerande vattenlösliga komplex. En serie lakningar och IR-spektrometriska mätningar har gjorts för att undersöka om humusämnen finns närvarande i lera.

Laklösningar har indunstats, och IR-spektra upptagits på den fasta återstoden (KBr-teknik).

Tabell 8. Lakförsök med lera

Nr	Laklösning	Utlöst produkt
1	n-hexan	Fetter, vax, harts, etc.
2	0,03 M NaOH	Vattenlösliga huminämnen
3	95% etylalkohol	Vattenlösliga huminämnen, tanniner, alkaloider, proteiner, pektiner, etc.
a	0,1 M HCl	Metallsalter, etc.
4 b	95% etylalkohol	(Se ovan)
c	0,25 M NaOH	(Se ovan)

Ingen komponent löslig i n-hexan påträffades (försök 1)

Lakning med NaOH (försök 2) gav efter indunstning en produkt innehållande Na_2CO_3 samt troligen Na-silikater. Inga komponenter med säkert organiskt ursprung påträffades. (CH_3 saknades i IR-spektrum etc.)

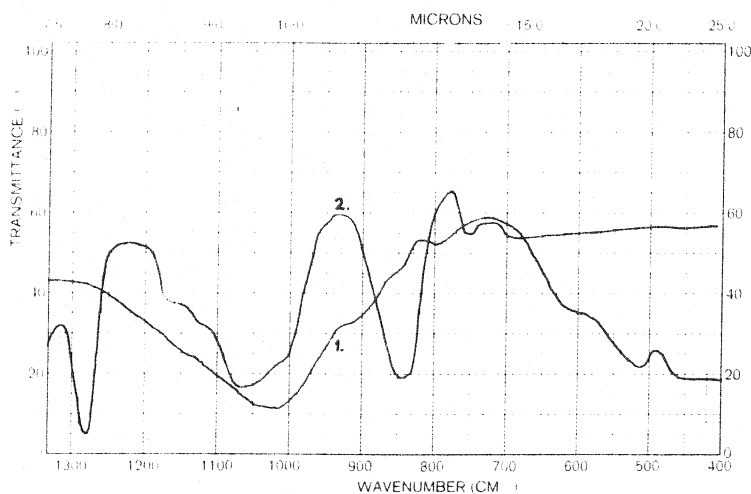
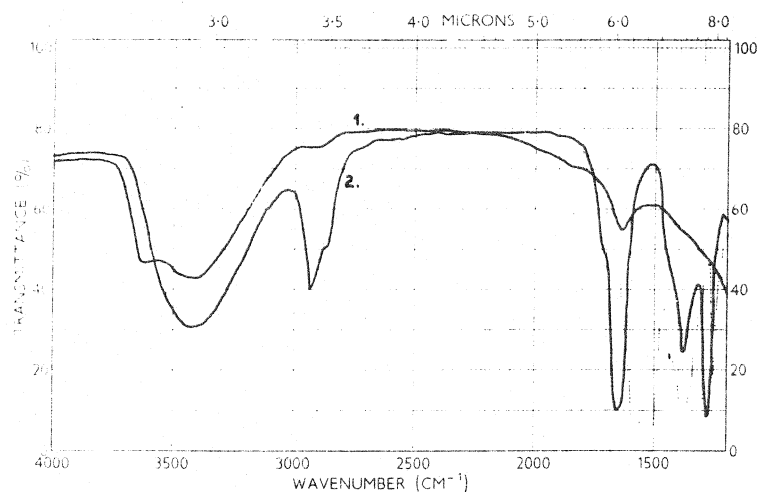
Vid lakning med etylalkohol erhöles en ljusgul flockig indunstningsåterstod av organisk karaktär med komplex sammansättning (försök 3).

Efter en förtvättning med HCl (försök 4a) följd av lakning med etylalkohol återfanns samma produkt i alkoholfraktionen. Halten organisk substans uppskattades preliminärt till 700 (+50 %) mg/kg. Anmärkningsvärt är, att produkten ej var löslig i NaOH, vilket tyder på att ämnet ej är ett huminämne, vare sig vattenlösligt (fulvosyra) eller vattenolösligt (huminsyra).¹³

En surgöring av NaOH-fraktionerna i försök 1 och 4c gav ingen utfäll-

ning, vilket hade kunnat förväntas om fraktionerna innehöll någon humussyra.

Figur 3. IR-spektrum för indunstningsrest från lera lakad med etylalkohol



1. Obehandlad lera
2. Indunstad etylalkoholfraktion

Några ytterligare försök att mera exakt bestämma lerans innehåll av organiska komponenter gjordes ej, vare sig kvalitativt eller kvantitativt. Ej heller kontrollerades om det lakade provet var representativt för övriga leran.

5.4.2. Komplexbildning med organiska komponenter i lera

Eftersom de uppmätta fördelningskoefficienterna i berg och lera var oväntat låga för Th och Pu (se nedan) och detta skulle kunna förkla-

ras genom uppkomsten av organiska Th- och Pu-komplex gjordes fördelningsmätningar i ett tvåfas vätskesystem. Lera lakades med etylalkohol. Till alkoholfraktionen sattes benzen, och blandningen tvättades upprepade gånger med vatten. Kvarvarande benzenfraktion var klart gul. I ett tvåfas system bestående av benzenfraktionen och 1 M NaClO_4 -lösning (lika volymer) och med ^{230}Th tillsatt bestämdes fördelningsfaktorn som funktion av pH för $0.6 < \text{pH} < 7.2$. Ingen signifikant aktivitet kunde påvisas i organfasen, d.v.s. extraherbara komplex bildades ej. Den organiska komponenten stannade dock hela tiden kvar i orgfasen, vilket indikerades av den klargula färgen. Tendensen till bildning av neutrala komplex med den organiska komponenten förefaller alltså vara försumbar. Eventuellt bildade komplex kan givetvis vara laddade eller hydrofila, men rimligen borde då även komplexbildaren visa likartade egenskaper, vilket ej var fallet.

5.5. Bestrålningsförsök

Bestrålningsförsök har gjorts för att bestämma

- ändrade jonbytesegenskaper till följd av bestrålning
- eventuell nedbrytning av lera vid bestrålning
- gasproduktionen vid bestrålning av lera/vatten
- strukturförändringar i bestrålad lera
- korrosion av titan i strålfält

Dessa försök redovisas i separat rapport.

6. FÖRDELNINGSMÄTNINGAR

6.1 Försöksbetingelser

6.1.1. Mät nuklider

Vid en utlakning av 100 mg/år och en vattengenomströmning av 10 l/år kan halter mellan 10^{-2} och 10^{-5} mg/l erhållas av de långlivade nukliderna i det utbrända bränslet, om utlakningshastigheten är proportionell mot halten av respektive nuklid. Inverkan av vattnets jonstyrka är försumbar. För vissa ämnen (t.ex. Tc, I, Rb, Cs) kan

en snabbare utlösning förväntas. Några produkter föreligger sannolikt som vattenlösliga specier (t.ex. Tc, I), medan de flesta kommer att ingå i utbytesreaktioner med omgivande material och alltså ej existera som fria rörliga joner i vattnet.

Troligen är utlakningshastigheten mindre än ansatta 100 mg/år och den förbiströmmade vattenvolymen större än 10 l/år, vilket skulle ge lägre halter.

Fördelningsmätningarna har utförts vid två olika halter, nämligen $<10^{-5}$ mM och 10^{-2} mM (hög halt, möjligen svarande mot ett snabbt förlopp, t.ex. vid ett kapselbrott etc.). Vid den högre halten tillsettes bärare, vanligen som klorid.

Tidigare har angivits långlivade nuklider i det högaktiva avfallet. Nuklider använda för fördelningsstudierna anges i tabell 9.

Tabell 9. Mät nuklider

Nuklid	Halv.tid
^{89}Sr	51 d
^{95}Zr	65 d
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6,0 t 1)
^{132}I	2,29 t 2)
^{134}Cs	2,1 år
^{144}Ce	284 d
^{147}Nd	11,1 d
^{152}Eu	12,5 år
^{226}Ra	1622 år
^{230}Th	$7,5 \cdot 10^4$ år
^{233}U	$1,6 \cdot 10^5$ år
^{237}Np	$2,2 \cdot 10^6$ år
^{239}Pu	$2,4 \cdot 10^4$ år
^{241}Am	458 år

1) Dotterprodukt till ^{99}Mo ; $t_{1/2} = 67$ t

2) Dotterprodukt till ^{132}Te ; $t_{1/2} = 77$ t

6.1.2. Vattensammansättning

Försök har gjorts med Aq_{1105} och Aq_{293} enligt tabell 7.

6.1.3. Temperatur

I ostört berg kan temperaturen på 100 m djup uppskattas till $10-11^{\circ}\text{C}$ i syd- och mellansverige.¹⁴ Temperaturstegringar på $10-50^{\circ}/\text{km}$ har uppmätts och vanligen ansätts $30^{\circ}/\text{km}$.¹⁵ På 500-600 m djup erhålles alltså $20-30^{\circ}\text{C}$. Temperaturändringen vid långtidsdeponering av utbränt kärnbränsle ges i tabell 10.

Tabell 10. Maximala temperaturändringar i berg vid långtidsförvaring av utbränt kärnbränsle efter 10 års avsvälningstid före deponeringen.¹⁶

Temperaturen på ytan av kapslarna, $^{\circ}\text{C}$	Vid nedläggningen	< 150
	Efter 50 år	< 110
	Efter 100 år	< 70
Temperaturstörningar i urberget, $^{\circ}\text{C}$	Max. (efter 30-60 år)	< 60
	Efter 100 år	< 50
	Efter 1000 år	< 10
	På 100 m avstånd (max)	< 40
	På 200 m avstånd (max)	< 10

Temperaturen på kapslarnas yta och därmed maximala temperaturen i radiolyszonen är alltså $< 70^{\circ}\text{C}$ under de första 100 åren. Temperaturökningen i omgivande berg överstiger ej 60° och går ned till $< 10^{\circ}$ efter 200 m (eller 1000 år).

Som försökstemperaturer valdes 25°C och 65°C .

6.1.4. Fasta material

Följande media har studerats. (jfr 4.1)

a. Granit

0,063-0,105 mm
14 nuklider (tabell 9)
 Aq_{1105} och Aq_{293}
 25°C och 65°C

b. bentonit (10 vikts-%) / kvarts (90 vikts-%; 0,02-0,06 mm)

14 nuklider (tabell 9)
 Aq_{1105} och Aq_{293}
 25°C och 65°C

c. granit enligt a

<0,044 mm, 0,044-0,063 mm, 0,063-0,105 mm och 0,105-0,149mm

Cs, Sr, Am

Aq₁₁₀₅

25°C

d. granodiorit, Finnsjön

0,063-0,105 mm

Cs, Sr, Am

Aq₁₁₀₅

25°C

e. klorit, Finnsjön

0,063-0,105 mm

Cs, Sr, Am

Aq₁₁₀₅

25°C

f. slam, Finnsjön

Cs, Sr, Am

Aq₁₁₀₅

25°C

g. granit, Göteborg

0,063-0,105 mm; färsk brottyta; gammal sprickyta

Cs, Sr, Am

Aq₁₁₀₅

25°C

6.2. Experimentell teknik

Vattenfas och fast fas (fasförhållande vanligen 10:1) skakades vid konstant temperatur under 8-12 tim. Faserna separerades (centrifugering under 50 min; 4000 varv/min) och vattenaktiviteten mättes.

Samma prov skakades vid 65°C och mättes som ovan.

En ny mätprocedur genomfördes efter c:a 1 veckas kontakttid vid 25°C.

Som regel har jämvikt uppnåtts vid första mättillfället (efter 8-12 tim kontakttid). Några prov har filtrerats genom membranfilter (0.2 µm) före mätning. Vid den centrifug hastighet/tid som använts är dock fasset separationen så god att en rutinmässig filtrering av proven ej erfordrades.

Genomgående har mätta fördelningskoefficienter avrundats till två siffrors noggrannhet, vilket bör vara tillräckligt för senare användning vid migrationsberäkningarna. (osäkerheten vid höga K_d -värden är dock sannolikt större än 0,1 log-enheter.)

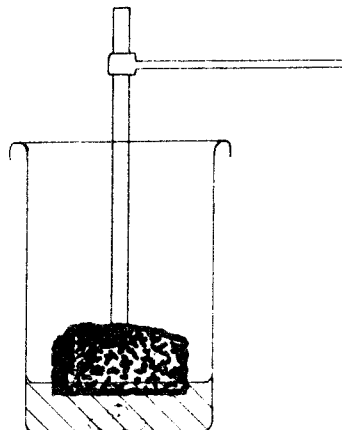
Vid adsorptionsförsöken med olika kornstorleksfraktioner och på bergtyper (se c och g ovan) gjordes flera mätningar vid olika tidpunkter för att ge information om sorptionsprocessens kinetik.

För mätningarna på bergytan utvaldes ett granitblock med en naturlig spricka. Blocket klövs utefter sprickan och delades i mindre bitar.

Några bitar pulveriserades. Härigenom erhöles ur samma block

- färska brottytor
- gamla sprickytor
- pulveriserat berg

Figur 4. Sorptionsmätningar på stenytor



Geometriska ytan på exponerad brottyta respektive sprickyta motsvarade ett plant snitt. Övriga ytor övermålad med blank lackfärg före sorptionsförsöket.

Vid försöken med bergyta gjordes även desorptionsmätningar.

Inga kolonnförsök har genomförts.

7. UPPMÄTTA FÖRDELNINGSKOEFFICIENTER

7.1. Granit (0,063 - 0,105 mm) och lera

I tabell 11 och 12 ges uppmätta fördelningskoefficienter som funktion av temperatur, vattensammansättning och nuklidhalt. Fördelningskoefficienten K_d har beräknats enligt ekvn. (5).

Tabell 11. Uppmätta fördelningskoefficienter för klyvningsprodukter vid olika temperatur, vattensammansättning och nuklidhalt.

Grundämne	Halt 1)	$\log K_d + 3$							
		Lera/aq1 2)		Lera/aq2		Berg/aq1		Berg/aq2	
		25°C	65°C	25°C	65°C	25°C	65°C	25°C	65°C
Sr	I	1,5	1,5	1,5	1,7	0,8	1,0	0,9	1,0
	II	1,5	1,6	1,7	1,8	0,8	1,0	1,0	1,2
Zr	I	2,8	3,0	1,9	2,3	3,1	3,5	3,1	3,8
	II	2,8	3,0	1,7	2,0	3,5	3,8	3,3	3,5
Tc	I	-0,2	3)	-0,5	3)	-0,1	3)	-0,3	3)
	II	-0,6	3)	-0,5	3)	-0,2	3)	-0,1	3)
I	I	-0,4	3)	-0,5	3)	-0,3	3)	-0,2	3)
	II	-0,4	3)	-0,5	3)	-0,3	3)	-0,2	3)
Cs 4)	I	1,4	0,9	1,5	1,2	1,8	1,6	2,1	1,8
	II	1,3	0,8	1,4	1,2	1,3	1,9	1,5	1,5
Ce	I	3,2	3,0	2,3	2,0	3,8	3,7	4,1	4,3
	II	3,1	3,2	2,4	1,9	3,7	4,0	3,8	3,9
Nd	I	2,9	2,9	1,9	2,1	3,3	3,3	3,6	3,6
	II	3,0	2,8	2,0	2,0	3,2	3,0	3,5	3,9
Eu	I	3,1	4,0	2,3	2,6	4,0	4,4	3,9	4,3
	II	3,3	3,9	2,4	2,7	4,1	4,4	4,0	4,2

1) I: 10^{-5} mM; II: 10^{-2} mM

2) aq1: 1105 mg/l; aq2: 293 mg/l

3) K_d nära 0 vid 65°C. Mätisotoperna ^{99m}Tc och ^{132}I genererades från ^{99}Mo respektive ^{132}Te . Då mätningarna vid 65°C genomfördes återfanns i det närmaste all satsad aktivitet i vattenfasen. I något fall uppmättes mer aktivitet i vattenfasen än som hade tillsatts, vilket berodde på att en bråkdel av modernu... den hade medföljt vid den tidigare satsningen vid 25°C och icke helt sönderfallit.

4) Senare mätningar har givit K_d -värden som är c:a 10 gånger större (se tabell 12 och 13)

Tabell 12. Uppmätta fördelningskoefficienter för aktinider vid olika temperatur, vattensammansättning och nuklidhalt.

Grundämne	Halt	$\log K_d + 3$							
		Lera/aq1		Lera/aq2		Berg/aq1		Berg/aq2	
		25°C	65°C	25°C	65°C	25°C	65°C	25°C	65°C
Ra	I	1,6	1,8	1,7	1,9	2,0	1,9	2,0	1,8
Th	I	2,4	2,5	1,7	1,8	2,8	2,9	2,9	3,1
	II	2,5	2,5	1,6	1,8	2,7	2,9	3,1	3,0
U	I	0,5	0,6	1,0	1,3	0,8	0,8	0,8	1,1
	II	0,4	0,4	0,9	1,1	0,6	0,6	0,7	0,8
Np	I	1,0	1,2	1,0	1,2	1,4	1,6	1,6	1,7
Pu	I	1,8	2,2	1,9	2,2	1,8	2,0	2,2	2,0
Am	I	3,6	3,2	2,3	2,4	3,7	3,8	4,1	4,1

7.2. Inverkan av kornstorleken

I tabell 13 ges uppmätta fördelningskoefficienter i granit för olika kornstorleksfraktioner.

Tabell 13. Uppmätta fördelningskoefficienter i granit för Cs, Sr och Am som funktion av kornstorleken (25°C, Aq₁₁₀₅).

Grundämne	Bergfraktion, mm	$\log K_d + 3$ kontaktid		
		3 tim	6 tim	7d
		Sr	<0,044	0,7
0,044-0,063	0,6		0,7	0,7
0,063-0,105	0,4		0,5	0,5
0,105-0,149	0,2		0,4	0,3
Cs	<0,044	2,6	2,6	2,8
	0,044-0,063	2,6	2,6	2,9
	0,063-0,105	2,5	2,6	2,8
	0,105-0,149	2,4	2,5	2,8
Am	<0,044		3,6	4,2
	0,044-0,063		3,5	4,1
	0,063-0,105		3,5	4,2
	0,105-0,149		3,4	4,0

7.3. Övriga material

I tabell 14 ges uppmätta fördelningskoefficienter för övriga studerade pulveriserade material.

Tabell 14. Uppmätta fördelningskoefficienter för Cs, Sr och Am i olika material (25°C, Aq₁₁₀₅)

Grundämne	Fast fas	logK _d +3	
		kontakttid	
		6 tim	7 d
Sr	slam	0,8	1,3
	klorit	0,3	0,5
	granodiorit	0,3	0,5
Cs	slam	2,0	2,3
	klorit	1,2	1,3
	granodiorit	2,2	2,4
Am	slam	3,7	4,2
	klorit	3,1	3,2
	granodiorit	3,0	3,5

7.4. Mätningar på stenytor

I tabell 15 ges uppmätta fördelningskoefficienter K_a för bergytor samt för motsvarande bergkross.

Tabell 15. Uppmätta fördelningskoefficienter för Cs, Sr och Am på bergytor (25°C, Aq₁₁₀₅)

Grundämne	Material	Yta ¹⁾ m ² ·10 ⁴	logK _a ²⁾			logK _d +3 ³⁾ a _m ⁴⁾
			kontakttid			
			12tim	24tim	24tim ⁵⁾	
Sr	Krossat berg					0,8
	Färsk bergyta	24,6	-3,0	-2,6	-2,3	6,3
	Gammal sprickyta	24,8	-2,5	-2,7	-2,7	2,0
Cs	Krossat berg					2,1
	Färsk bergyta	30,0	-2,1	-2,2	-1,5	16
	Gammal bergyta	29,3	-1,2	-1,3	-0,7	2,0
Am	Krossat berg					3,6
	Färsk bergyta	27,5	-0,7	-0,7	0,06	20
	Gammal sprickyta	38,3	-1,1	-1,3	0,03	50

1) Geometrisk yta utan hänsyn till skrovlighet.

$$2) \text{ Uppmätt värde: } K_a = \frac{[Ci/m^2 \text{ berg}]}{[Ci/m^3 \text{ vatten}]}$$

$$3) \text{ Uppmätt värde: } K_d = \frac{[Ci/kg \text{ berg}]}{[Ci/m^3 \text{ vatten}]}$$

$$4) a_m = K_d / K_a \frac{[m^2 \text{ berg}]}{[kg \text{ berg}]}$$

5) Utlakningsförsök av sorberad aktivitet.

8. INVERKAN AV FYSIKALISK-KEMISKA PARAMETRAR

8.1. Olika grundämnen

I tabell 16 sammanfattas mätresultaten för olika grundämnen och fin-korniga material.

Tabell 16. Uppmätta K_d -värden för olika material (25°C , Aq_{1105})

Grundämne	log K_d+3		
	granit, granodiorit	lera, slam	klorit
Sr	0,5-1,2	1,3-1,8	0,5
Zr	3,1-3,8	1,7-3,0	
Te, I	<0	<0	
Cs	1,5-2,9	0,8-1,5	1,3
Ce, Nd, Eu	3,0-4,2	2,0-4,0	
Ra	1,8-2,0	1,6-1,9	
Th	2,7-3,1	1,6-2,5	
U	0,6-1,1	0,4-1,3	
Np	1,4-1,7	1,0-1,2	
Pu	1,8-2,2	1,8-2,2	
Am	3,7-4,2	2,3-4,2	3,2

Tolkning av mätdata ges nedan.

8.2. Olika sorbenter

Krossad granit ger högre sorption per viktsenhet än övriga undersökta material för Zr, Cs, lantaniderna, Ra, Th och Am, medan jämförbar sorption i lera erhålles för övriga aktinider. För Sr erhålles lägre sorption i granit än i lera.

Den höga sorptionen i krossat berg relativt lera är något oväntad. Genom att finkrossat berg använts har tydligen en stor aktiv sorberande yta erhållits. De krossade bergproven representerar färska brottytor, vilka skulle kunna uppvisa andra egenskaper än naturliga bergtytor. Dock erhålles inga dramatiska skillnader mellan bergtytor och spricktytor (se nedan) vilket skulle indikera en påtaglig försämring av bergets sorptionsegenskaper med tiden.

Den låga sorptionen av Sr i berg är svårförklarlig, speciellt som Ra med liknande kemiska egenskaper uppvisat avsevärt högre sorption i berg än Sr men jämförbar sorption i lera.

Bergets oväntat goda jonupptagningsförmåga borde kunna utnyttjas vid slutförvaring av avfall i marken. Vid tunnelsprängning etc. erhålles krossat berg som skulle kunna finkrossas och placeras som en yttre buffert utanför förvaret. Ett skikt av bergkross kan göras tjockt utan att kostnadsaspekten lägger hinder i vägen. En partiell cementering av materialet bör icke i väsentlig grad försämra fördröjnings-effekten.

Lerblandningens låga sorption relativt bergets betingas givetvis av den låga andelen jonbytande material (10%). För att en lerbarriär skall kunna signifikant fördröja radionuklidvandringen krävs uppenbarligen ett tjockt skikt.

Sorptionen i slam (för Sr, Cs, Am) är jämförbar eller bättre än sorptionen i lera, vilket är rimligt med tanke på att naturligt slam till stor del bör bestå av lermineral.

Varken Tc eller I sorberas av berg eller lera.

Klorit ger en sämre sorption än både berg och lera (Sr, Cs, Am).

8.3. Vattensammansättning

För Sr, Cs, Ra, U och Np erhålles genomgående något högre fördelningskoefficienter vid den lägre salthalten (293 mg/l) än vid den högre (1105 mg/l); (en ökning med en faktor <2). En förskjutning av fördelningen mot ökad halt i lösning vid ökad salthalt är helt väntad, då ju ett stort antal joner i systemet konkurrerar om sorptionsutrymmet.

För Zr, Nd, Eu, Th, Pu, och Am, dvs de tre- och fyrvärda jonerna, är tendensen densamma i bergsystemet. Dock sker en påtaglig minskning av fördelningskoefficienterna med minskad salthalt i lersystemen. Minskningen är vanligen en faktor 5-10. De enda joner i lösningen som rimligen kan orsaka dessa skillnader är OH^- , CO_3^{2-} , eller möjligen F^- . (Varken SO_4^{2-} eller Cl^- ger svårlösliga föreningar eller starka komplex med aktinider/lantanider, se nedan). Samtidigt är effekten kopplad till enbart lersystemet. En påtaglig skillnad mellan ler- och

bergsystemen är den avsevärda sänkningen av Ca-halten i vatten vid jämvikt med lera. Skillnaden mellan höghalts- och låghaltsvattnet för lersystemen skulle alltså möjligen kunna kopplas till jämvikter mellan Ca^{2+} , CO_3^{2-} och OH^- . Någon tänkbar förklaring kan dock ej utläsas ur tillgängliga jämviktsdata för tänkbara reaktionsförlopp med dessa joner.

En mera trolig förklaring är att den observerade sänkningen av K_d är kopplad till en fysikalisk förändring av lerans sammansättning vid ökad salthalt. Möjligen erhålles en utsaltnings av kolloidala lerspecier vid den högre salthalten med en förhöjd fördelningskoefficient som följd.

För båda de använda vattnen har pH varit 8-8,5 vilket bibehållits under sorptionsmätningarna (aktiva stamlösningar har pH-justerats) eftersom detta pH-område bedömdes vara representativt för naturliga vattensystem. För specier med komplicerad hydrolys (aktiniderna, se nedan) kan dock måttliga pH-förändringar ge kraftiga förskjutningar i sammansättningen. Någon systematisk studie av surhetsgradens inverkan under i övrigt identiska betingelser har ej gjorts.

8.4. Temperatur

Temperaturens inverkan på fördelningsjämvikten är i allmänhet tämligen obetydlig vid de två valda mättemperaturerna 25°C och 65°C . En viss förskjutning mot en ökad sorption är dock märkbar (ökning av K_d med en faktor <3) vid den högre temperaturen.

Ett signifikant undantag utgör Cs, vars fördelningskoefficient minskar med stigande temperatur för lersystemen (med en faktor <3). Tidigare försök har visat att Na frigörs och Ca upptas vid förhöjd temperatur. Tydligt minskar lerans affinitet även för Cs med stigande temperatur.

8.5. Nuklidhalt

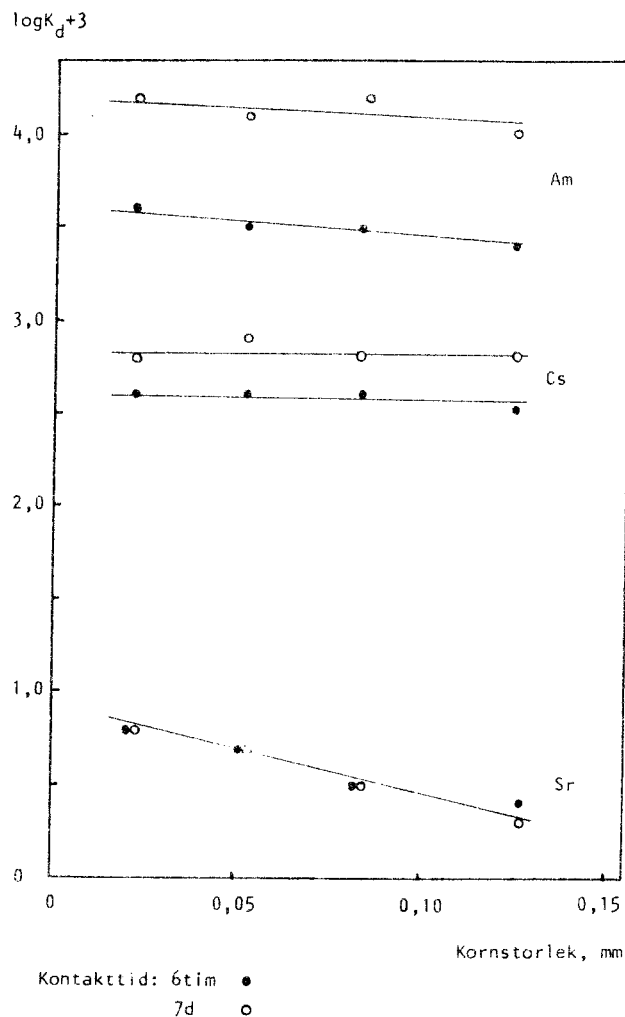
De valda halterna, 10^{-5} mM och 10^{-2} mM, är så låga att vattnets jonstyrka ej påverkas nämnvärt. Skillnaderna mellan uppmätta fördelningskoefficienter vid de båda halterna är små. En viss tendens till något

högre värden vid de lägre halterna kan dock möjligen utläsas, vilket förefaller helt rimligt.

8.6. Kornstorlek

Inverkan av kornstorlek på uppmätta fördelningskoefficienter ges i figur 5.

Figur 5. Fördelningskoefficientens variation med kornstorlek hos krossad granit för Sr, Cs, och Am. (25°C, Aq_{1105}).



Av de undersökta nukliderna visar Sr en signifikant minskad fördelningskoefficient med kornstorleken och samtidigt en snabb kinetik. Detta tyder på att Sr adsorberas till stor del genom en ytreaktion.

För Cs erhålles en inom felgränserna konstant sorption oberoende av

kornstorleken, vilket indikerar en volymsberoende reaktion. En diffusion in i kornen tycks ske i viss utsträckning, vilket även den långsamma kinetiken antyder.

Fördelningskoefficienten för Am visar en obetydlig minskning med kornstorleken. Samtidigt är kinetiken långsam. I motsats till Sr och Cs kan en bildning av hydrolyserade specier förväntas för Am, liksom för de trevärda lantaniderna, vilket ger en komplicerad reaktionsmekanism. Den långsamma kinetiken kan möjligen delvis tillskrivas hydrolysisreaktionerna.

8.7. Mätning på bergytor

Ur uppmätta värden på K_a baserade på den skenbara ytan hos exponerade prov och uppmätta värden på krossat berg (0,063 - 0,105 mm) kan en omräkningsfaktor motsvarande den skenbara specifika ytan a_m beräknas enligt ekvn (9). För en färsk bergyta erhålles likartade värden för specifika ytan vid sorption av Cs och Am (16 resp. 20 m²/kg ; jfr den förväntade geometriska ytan 30 m²/kg för den aktuella kornstorleksfraktionen). För Sr erhålles ett lägre värde (6 m²/kg) som indikerar en annan sorptionsmekanism (jfr försöken med olika kornstorleksfraktioner ovan).

Vid den ur praktisk synvinkel intressantare jämförelsen med gammal sprickyta erhålles lägre värden än för färska brottytor för både Sr och Cs (2 m²/kg) och ett högre värde för Am (50 m²/kg).

De erhållna värdena för Am förefaller vara rimliga om en bildning och utfällning av hydrolysisprodukter antas dominera sorptionsförloppet. Vid efterföljande lakning uppmättes fördelningskoefficienter både i gamla sprickytor och färska brottytor som innebär att ca 50% av sorberad aktivitet fixeras i det fasta materialet, (både sorptionstid och lakningstid var 24 tim.). Skillnaderna i uppmätt geometrisk yta kan spegla olika skrovlighet hos färska och gamla ytor.

För Cs erhålles en irreversibel sorption av <5% för färsk brottyta men ca 15% för gammal sprickyta. Dessa mätresultat liksom den oväntat

lägre specifika ytan antyder helt ändrade kemiska egenskaper hos den gamla sprickytan med förbättrad sorption som följd.

För Sr förefaller jämvikten vara reversibel inom felgränserna. I det närmaste 100% av sorberad aktivitet utlakas igen vilket bekräftar en ytberoende sorptionsmekanism. Skillnaden mellan specifika ytan för gammal sprickyta och färsk brottyta är möjligen tillfällig, men skulle även kunna indikera ändrade kemiska egenskaper hos den gamla sprickytan liksom tycks vara fallet för Cs. (jfr försöken med varierande kornstorlek).

Mekanismen för sorption av Sr, Cs, respektive Am kan givetvis ej detaljbeskrivas på grundval av ett fåtal mätningar. För praktiskt ändamål bör dock mätningar ge underlag för en formell omräkning av uppmätta K_d -värden för granitpulver till representativa K_a -värden för beräkningsmässigt planparallella sprickytor enligt

$$K_a = K_d/k \quad (10)$$

Tabell 17 Konservativa omräkningsfaktorer för beräkning av K_a för en naturlig spricka ur K_d -värden för granit.

Grundämne	Grundämne	k (m^2/kg)
M(I)	: Cs	< 5
M(II)	: Sr, Ra	< 10
M(III)	: Ce, Nd, Eu, Am	< 50
M(IV)	: Zr, Th, U, Np, Pu	< 50
Övriga:	I, Tc, U(VI), Np(V)	10-50 ?

9. FÖRVÄNTAD SORPTION IN SITU

9.1. Redoxbetingelser i naturliga vatten

9.1.1. Redoxpotentialer

Ett reduktions- eller oxidationsförlopp kan allmänt beskrivas genom



$$k = \frac{\{red\}}{\{ox\} \cdot \{e^-\}^n} \quad (12)$$

Standardpotentialen definieras enligt

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{ox}\}}{\{\text{red}\}} \quad (13)$$

där E = redoxpotentialen [V]

E° = standardpotentialen [V]

F = Faradays konstant

n = antal elektroner

R = gaskonstanten

T = absoluta temperaturen

Då mer än ett redoxsystem finns i samma lösning måste respektive systems redoxpotential vara lika.

9.1.2. Naturliga redoxsystem

Den enda information rörande de aktuella grundvattnets redoxegenskaper är att

- vattnet kan anses fritt från syre
- Fe(II) finns närvarande i vattnet

I de fall analysdata finns tillgängliga för totala järnhalten måste dessa avse Fe(II), eftersom Fe(III) omedelbart faller ut vid det aktuella pH-området (c:a 8). Analysdata för halten Fe(III) finns ej.

Antag att

- redoxpotentialen helt bestäms av jämvikten Fe(III)/Fe(II)
- vattnet är fritt från syre
- halten Fe(III) bestäms av lösligheten för tänkbara hydroxidkomplex

För maximala halten järnspecier i lösning gäller vid pH 8:

(jfr appendix)

$$[\text{Fe}^{2+}] \leq 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (14 \text{ mg/l})$$

$$[\text{Fe}^{3+}] \leq 7.2 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

För redoxjämvikten gäller i sur lösning

$$E = E_{\text{Fe}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (14)$$

Genom kombination av jämviktsekvationen för den dominerande hydrolysisreaktionen i basisk lösning för Fe(III) och Fe(II) (bildning av $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ respektive $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$), ekvn (12) och (13) kan E^0 -värden beräknas som funktion av OH^- -halten i basisk lösning. I ett diagram kan E som funktion av pH avsättas för de pH-områden där $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ och $\text{Fe}(\text{OH})_4^-/\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ dominerar, varefter standardpotentialen kan extrapoleras för det mellanliggande ur hydrolyssynvinkel mera komplicerade och svårdefinierade pH-området.¹⁷

För de flesta naturliga djupvatten föreligger ett överskott av Fe(II). Uppmätta järnhalter t.ex. från Storjuktan är alla större än 0,01 mg/l vanligen kring 0,5 mg/l.¹² Troligen är verkliga halterna större (jfr 19 mg/l, pH 7,25, Kråkemåla). Så fort luft kommer in i vattnet t.ex. vid provtagning eller analys sker en oxidation och utfällning av järn som Fe(III)-hydroxid.

En rimlig och konservativ ansats är alltså, att naturliga vattnets redoxpotential bör underskrida potentialen svarande mot Fe(III)/Fe(II)-jämvikten vid det aktuella pH-området.

9.2. Aktinidernas hydrolysis och redoxkemi i vatten

Den obetydliga skillnaden mellan 5f- och 5d-elektronerna bidrar till att ge de lägre aktiniderna olika stabila oxidationstal, tabell 18.³

Tabell 18 Oxidationstillstånd hos aktiniderna i vattenlösning

	Oxidationstal ¹⁾				
	III	IV	V	VI	VII
Ac	+				
Th		+			
Pu		(+)	++		
U	(+)	+	(+)	++	
Np	(+)	+	++	(+)	(+)
Pu	+	++	(+)	+	(+)
Am	+	(+)	(+)	(+)	
Cm	+				

1) Tillstånd som endast existerar vid närvaro av starka komplexbildare eller vid redoxpotentialer som ej kan påträffas i naturliga vatten är inom parentes; stabilaste tillstånd markeras med ++

Aktinidernas kemiska egenskaper betingas av oxidationstillståndet och det är därför angeläget att söka fastställa vilket oxidationstillstånd som kan förväntas dominera i naturliga vatten.

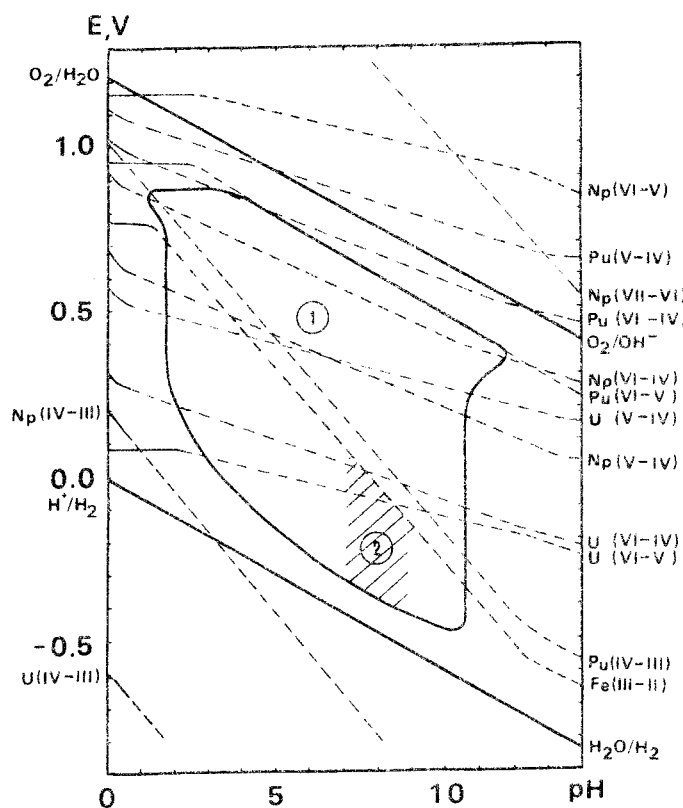
9.2.1. Redoxbetingelser i utbränt bränsle och glasat avfall

- U Oxiden UO_2 är ytterst svårslöslig i vatten även vid stora variationer av pH och i oxiderande miljö, t.ex. i närvaro av luft. I lösning är dock U vanligen sexvärt (se ovan). I utbränt bränsle kvarligger U troligen i form av UO_2 medan i det glasade avfallet U troligen oxiderats till U(VI); möjligen som UO_4^{2-} -specier.
- Np En inväxning av Np som NpO_2 i det befintliga UO_2 -gittret förefaller möjlig i det utbrända bränslet. I luftade lösningar dominerar Np(V)-specier, vilket också kan förväntas i glasat avfall.
- Pu Även Pu bör kunna föreligga som PuO_2 i ett UO_2 -gitter. I luftade lösningar kan jämvikt mellan oxidationstillstånden III-IV-V-VI erhållas, där dock jämvikten Pu(IV)/Pu(VI) dominerar. I glasat avfall är Pu troligen fyrvärt.
- Cm, Am Vid upphettning i närvaro av syre kan oxider av typen M_2O_3 bildas. För Am kan även en oxid motsvarande AmO_2 erhållas vilket skulle kunna medge en inväxning av Am i en UO_2 -matris utan nedbrytning av gittret. I glasat avfall liksom i lösning existerar enbart M(III)-specier.

9.2.2. Specier i naturliga vatten

I figur 6 har avsatts kända standardpotentialer för aktinider vid låga pH, beräknade standardpotentialer för höga pH (jfr diskussionen i 9.1.2. och data i appendix) samt extrapolerade jämviktskurvor i mellanliggande pH-område.¹⁸ Jämvikten Fe(III)/Fe(II) är även inlagd, liksom det område i diagrammet som representerar naturliga vatten innehållande Fe(II) och med $pH = 7-9$.

Figur 6 Redoxpotentialer som funktion av pH för aktiniderna och järn.



1. Naturliga vattens existensområde
2. Grundvatten innehållande Fe^{2+} vid pH = 7-9

Som framgår av figur 6 kan i naturliga $Fe(II)$ -haltiga vatten $Np(IV)$ -specier förväntas medan för plutonium en jämvikt mellan $Pu(III)$ och $Pu(IV)$ är tänkbar och för uran mellan $U(IV)$ och $U(VI)$. Både Np och Pu föreligger alltså i valenstillstånd som erfarenhetsmässigt sorberas mycket starkt. Risken för existens av U som lättlösligt UO_2^{2+} -komplex kan inte uteslutas, medan det vid höga Fe^{2+} -halter torde föreligga som $U(IV)$. En analys av hydrolysdatabaser (jfr appendix) visar att vid pH 8 den lösliga fraktionen domineras av $M(OH)_5^-$ med inslag av $M(OH)_4$ för $M(IV)$; i stort sett likvärdiga halter av $M(OH)^{2+}$, $M(OH)_2^+$ och $M(OH)_3$ för $M(III)$ samt $MO_2(OH)_2$ för $M(VI)$ med inslag av flerkärniga komplex. Dock utfaller svårlöslig hydroxid redan vid betydligt lägre pH speciellt för $M(IV)$, varför andelen av totalmängden $M(IV)$ som kvarstannar i lös form är en bråkdel av ursprungsmängden (beroende av totala M -halten), vilket skulle kunna förklara de mycket höga K_d -värden som erhållits.

9.2.3. Speciella problem förknippade med aktinidernas vattenkemi

Förutsägelser rörande aktinidernas uppträdande i naturligt vatten betingas av den mycket komplicerade hydrolys- och redoxkemin, vilket har belysts ovan. En viss osäkerhet i framförda slutsatser måste förväntas, bl.a. av följande skäl:

1. Hydrolyskonstanter är dåligt kända; avvikelser i uppskattade värden kan uppgå till flera tiopotenser. Direkt beräkning av redoxpotentialer etc. vid ett intermediärt pH är därför omöjlig, då den stökiometriska sammansättningen ej exakt kan förutsägas.
2. Extrapolationen mellan sura området, då en icke-hydrolyserad produkt dominerar, och det basiska området, i vilket någon väldefinierad hydrolysisprodukt förväntas dominera, försvåras, eftersom de högre hydrolyskonstanterna antingen ej är kända eller bestämda med för dålig noggrannhet. I analysen har visats, att $M(III)(OH)_4^-$, $M(IV)(OH)_5^-$, $M(V)O_2OH$ respektive $M(VI)O_2(OH)_2$ dominerar vid höga pH. Existensen av högre hydrolysisprodukter kan dock ej uteslutas, vilket något skulle förändra de beräknade potentialerna i det basiska området.
3. Hänsyn har ej tagits till andra potentiella komplexbildare i vatten, framför allt F^- och CO_3^{2-} . Speciellt CO_3^{2-} kan ge starka komplex av typen $MO_2(CO_3)_3^{4-}$. Karbonatjämvikten är givetvis kopplad till hydrolysjämvikten. Tillförlitliga data för jämvikten saknas. En tänkbar konsekvens av hög karbonathalt skulle dock kunna vara att U(VI) stabiliseras som lättlöslig specie på bekostnad av U(IV). Fördelningen mellan de båda valenstillstånderna kan dock ej kvantitativt förutsägas.
4. Vid låga pH utgöres en påtaglig del av totalhalten av flerkärniga specier, framför allt för M(IV). Hydrolysisreaktionerna tycks ibland vara irreversibla; en mineralisering av t.ex. $MO_2(s)$ kan ibland ske. Dessutom kan polymera metallhydroxider fungera som jonbytare (H^+ byts mot Na^+) vilket ytterligare komplicerar bilden och omöjliggör exakta förutsägelser och tolkningar.
5. Av flera skäl är direkta mätningar för bestämning av bl.a. hydrolyskonstanter svåra eller ibland omöjliga att genomföra

Enda möjligheten att med någon säkerhet fastlägga vad som kan ske i det naturliga vattensystemet är troligen att utföra faktiska mätningar under så representativa betingelser som möjligt, även om teoretiska analyser av tänkbara jämvikter givetvis gör vissa reaktionsförlopp troligare och rimligare än andra alternativa.

9.3. Förväntad fördröjning i marken

Dominerande specier i naturliga vatten för Cs, Sr och Ra är katjonerna Cs^+ , Sr^{2+} och Ra^{2+} (jfr appendix). För Sr och Ra kan någon bråkdel föreligga som sulfatkomplex i lösning.

För I och Tc erhålles under rådande betingelser I^- och TcO_4^- , vilka båda är lösliga och alltså vattentrogna.

Lantaniderna liksom Am föreligger som hydroxidkomplex till stor del. En utfällning av fast hydroxid kan ske före pH 8 (beroende av metallhalten); återstående löslig fraktion föreligger huvudsakligen som katjoniska komplex av typen $\text{M}(\text{OH})_n^{3-n}$, $n \leq 3$. En mindre del av den lösliga fraktionen utgöres av sulfatkomplex av typen MSO_4^{2+} .

För de fyrvärda specierna sker en utfällning av hydroxidkomplex redan vid låga pH. Dominerande lösliga specier är av typen $\text{M}(\text{OH})_n^{4-n}$, $n \leq 4$, dvs oladdade specier (och även anjoniska specier för $n = 5$) kan uppträda för aktiniderna (Th, U, Np, Pu), samt MF_n^{4-n} , $n = 4$ eller 5, för Zr.

Som visats ovan föreligger Np som Np(IV) i naturligt syrefritt vatten. Vid laboriemätningarna av K_d har Np(V) erhållits, varför 20-50 gånger högre värden kan förväntas i ett naturligt system, dvs i nivå med värdena för Th.

Under de aktuella mätbetingelserna har Pu(IV) och eventuellt även Pu(VI) erhållits i lösningen (jfr appendix). På grund av plutoniums komplicerade vattenkemi kan dessutom, som nämnts ovan, små avvikelser från representativa betingelser medföra stora skillnader i sorption. Även Pu borde uppvisa värden i nivå med Th eller möjligen högre, efter-

som en bildning av Pu(III)-specier förefaller möjlig. Erhållna mätvärden är alltså minimivärden och 5 - 10 gånger högre värden (eller mer) skulle kunna förväntas i naturen.

Mätvärdena för uran är representativa för U(VI). Eftersom en bildning av U(IV) ej kan uteslutas bör som alternativ (i reducerande miljö) värden 50 - 100 gånger högre ansättas.

I tabell 19 anges uppskattade K_a -värden för sprickor i granit.

Tabell 19. Fördelningskoefficienter K_a för sprickor i granit

Grundämne	$\log K_d + 3$ m^3/kg	k m^2/kg	$\log K_a$ m^3/m^2
Sr	0,8	10	-3,2
Zr	3,1	50	-1,6
Tc	-	-	-
I	-	-	-
Cs	1,5	5	-2,2
Ce	3,7	50	-1,0
Nd	3,0	50	-1,7
Eu	3,9	50	-0,8
Ra	1,8	10	-2,2
Th	2,7	50	-2,0
U(VI)	0,6	25?	-0,8
U(IV)	(2,7)	50	(-2,0)
Np(V)	1,4	25?	-3,0
Np(IV)	(2,7)	50	(-2,0)
Pu(IV-VI)	1,8	25?	-2,6
Pu(III-IV)	(>2,7)	50	(>-2,0)
Am	3,7	50	-1,0

Dessutom bör beaktas, att sorptionen av lantanider och trevärdade aktinider ej förefaller vara helt reversibel, och att troligen det samma bör gälla för de fyrvärdade aktiniderna.

För att fördröja vandrigen av I och Tc signifikant i ett granitiskt bergförvar krävs uppenbarligen ytterligare en buffertzonen med specifik sorption av dessa ämnen. Det enda material som beskrivits i litteraturen som har god sorberande förmåga för både I och Tc och där ekonomiska faktorer ej förhindrar användningen, är blysvlfid, PbS. Följder-

na av en introduktion av blyulfid i markförvaret har ej studerats och ej heller har fördelningsmätningar gjorts

9.4. Bildning av kolloidala specier

En partiell utlakning av metalloxider eller metallkomplex från det glasade avfallet i form av neutrala eller laddade kolloidala partiklar kan ej uteslutas. Framför allt för plutonium har egendomliga sorptions-egenskaper, t.ex. uppkomsten av snabbt migrerande fraktioner, ibland påvisats utan att nöjaktig förklaring har kunnat ges (dock är plutonium med sina egenartade och delvis dåligt kända vattenkemi troligen ej representativ; ett flertal andra faktorer kan förklara erhållna mätresultat). Ett studium av uppkomsten av kolloider i laboratoriemiljö kan troligen endast utföras genom lakförsök, antingen från en glasmatris eller från ett likartat amorft ämne med högre löslighet. Eventuell bildning av och egenskaper hos en kolloid fraktion kan alltså för närvarande ej förutsägas.

10. SLUTSATSER

10.1. Tillgängliga mätresultat

Fördelningskoefficienter har mätts för 14 olika grundämnen under betingelser som bedömts vara representativa för ett svenskt bergförvar för högaktivt avfall. I första hand har då mätningar gjorts för aktuellt berggrundsmaterial och för det tilltänkta buffertmaterialet, d.v.s.

- granit
- bentonit/kvarts

Dessutom har mätningar gjorts på några övriga material som erhållits vid provborrningar och som alltså kan vara representativa för de aktuella förvaringsplatserna, nämligen

- granodiorit
- klorit
- slam

För att möjliggöra omräkning till ytbaserade fördelningsdata användbara för beräkning av fördröjningen vid vandring i en spricka, har mätningar gjorts på

- färsk brottyta, granit
- gammal sprickyta, granit
- olika kornstorleksfraktioner, granit

Relevanta fysikalisk-kemiska parametrar har ansatts och varierats, nämligen

- vattensammansättning
- nuklidhalt
- temperatur

En diskussion har gjorts av hydrolys- och redoxbetingelserna i naturvatten, speciellt för aktiniderna.

Generellt stämmer uppmätta värden väl med utländska undersökningar i de fall då likartade system har studerats. Anledning finns dock att ansätta högre värden för Pu och Np och möjligen även U än uppmätta data till följd av skilda redoxbetingelser i naturliga vatten och laborievatten.

Efterhand som undersökningen fortskridit har nya data blivit tillgängliga rörande naturliga vattens sammansättning, temperatur etc., men dessa bör ej signifikant förändra de nu erhållna resultaten.

Den generellt goda sorptionen i krossat berg är anmärkningsvärd och bör tillvaratas genom att en buffertzona av bergkross placeras i förvaret t.ex. i tunnlar och borrhål etc. Vidare bör beaktas, att naturliga sprickor, vilka i och för sig uppvisar oväntat hög sorption, även bör innehålla finkornigt material såsom lera eller vittrat berg, vilka också visats ha hög sorptionskapacitet.

Som väntat erhöles ingen signifikant retention av I och Tc.

10.2. Behov av kompletterande mätningar

Projektet har genomförts under stor tidspress och många undersökningar

har ej kunnat genomföras i önskad omfattning av tidsskäl. Följande kompletterande studier förefaller vara av intresse:

1. Studier av sorptionen vid lång kontakttid.

Vid de tre- och fyrvärda elementens sorption påvisades en långsam kinetik, möjligen betingad av långsamma hydrolysreaktioner. En mätning av ett europiumprov efter c:a 5 månaders kontakttid visade sålunda att praktiskt taget all aktivitet försvunnit ur vattenfasen och troligen utfallit som hydroxid. Teoretiska analyser och praktiska mätningar av långtidseffekter bör genomföras.

2. Irreversibel sorption.

För t.ex. Am förefaller sorptionsförloppet ej vara helt reversibelt. Möjligheter till irreversibel fixering eller utfällning av de aktuella grundämnena bör studeras bl.a. genom lakförsök av material med befintlig sorberad aktivitet.

3. Mekanismen och kinetiken för sorptionen.

Kinetiska studier i form av kolonnförsök är troligen en nödvändighet för att full förståelse för sorptionsmekanismerna skall kunna erhållas.

4. Simulering av naturvattens redoxegenskaper.

Mätningar bör genomföras för de redoxkänsliga systemen (U, Np, Pu) under de reducerande betingelser som förväntas föreligga i naturen, d.v.s. absolut fritt från luft och i närvaro av Fe(II).

5. Bildning av kolloidala specier.

Förutsättningarna för bildning av kolloidala specier bör utredas och praktiska lakningsprov med något glasliknande material genomföras. Här bör även möjligheter till transport via naturliga lerkolloider undersökas.

6. Variation av kemiska betingelserna.

Den enda kemiska parameter som på ett avgörande sätt kan förändra sorptionsegenskaperna i naturvattnet torde vara surhetsgraden. En systematisk studie av surhetsgradens inverkan, även utanför det

förväntade naturliga pH-intervallet, bör genomföras, speciellt för de hydrolyserbara aktiniderna.

7. Teoretisk jämviktsanalys.

En fullständig sammanställning och bedömning av tillgängliga jämviktskonstanter för tänkbara vattenreaktioner bör göras. Uppkomst och halter av tänkbara specier kan då beräknas som funktion av metallhalt (betingas av utlakningshastigheten), pH och komplexbildarhalt (beroende av vattensammansättningen) etc. Speciellt för aktinider och lantanider saknas dock många väsentliga jämviktskonstanter.

8. Retention av I och Tc.

Möjligheter att fördröja I och Tc med en artificiell barriär och konsekvensen av att införa ytterligare buffertmaterial i förvaret bör utredas.

9. Inverkan av korrosionsprodukter.

Eventuella effekter av höga halter korrosionsprodukter i vattnet (t.ex. bly) på sorptionen av radionukliderna bör undersökas.

Under projektets gång har dokumentation rörande fördelningsmätningar och vandring i mark etc. insamlats i form av artiklar mm, och totalt finns flera hundra särtryck tillgängliga med någon anknytning till den aktuella problemställningen. En sammanställning och jämförelse av detta litteraturmaterial kommer att redovisas separat i en kommande rapport.

11. REFERENSER

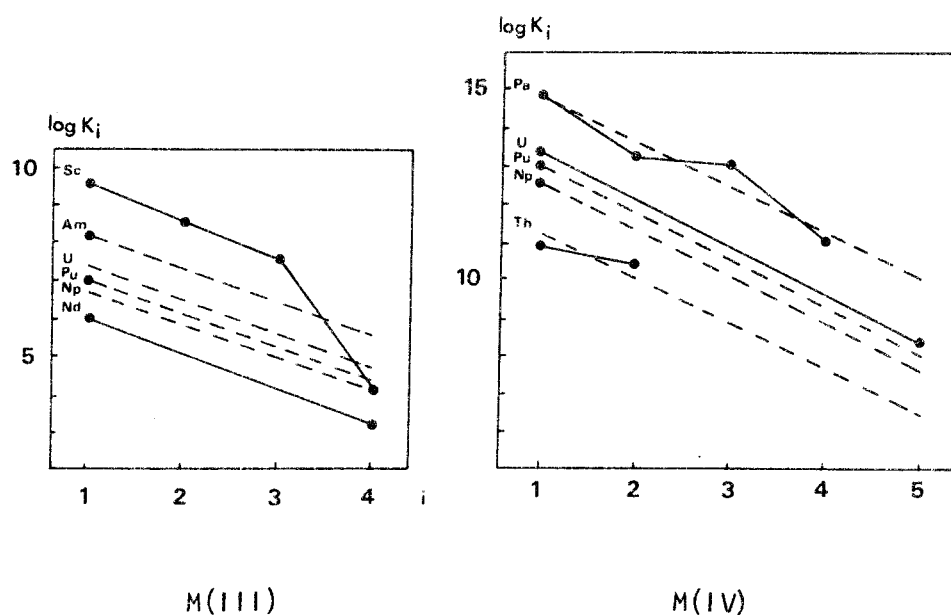
1. H.C. Burkholder, M.O. Cloninger, D.A. Baker, G. Jansen, "Incentives for Partitioning High-level Waste", BNWL-1927, 1975
2. B. Grundfelt, "Translation and Development of the BNWL-Geosphere Model", KBS Teknisk Rapport 10, 1977
3. S. Ahrland, J.O. Liljenzin, J. Rydberg, "Actinide Solution Chemistry" i Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol 5, Pergamon Press, Oxford & New York 1973

4. J. Rennerfelt, "Sammansättning av grundvatten på större djup i granitisk berggrund", Orrje & Co AB rapport, 52.2684-01, 1977-10-03
5. G. Olsson, "Innehåll av klyvningsprodukter vid en utbränning av 28500 MWd/ton HM i Aka-härdarna U, 04C, 05D, och 05E", Använt kärnbränsle och radioaktivt avfall. Bilaga. SOU 1976:41, Stockholm 1976
6. J. Rydberg, G. Choppin, "Nuclear Chemistry in Theory and Practice North-Holland, 1978
7. J.P. Jesson, E.L. Muetterties, "Basic Chemical and Physical Data", Marcel Dekker, New York 1969
8. A. Jacobsson, R. Pusch, "Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans", KBS Teknisk Rapport 3, 1977
9. K.C. Jackson, "Textbook of Lithology", Mc Graw-Hill, New York 1970
10. R. Engwall, "Grundvattenkemi i ett område i Västmanland", Lic.avh., Geologiska inst., Uppsala 1968
11. Uppgift från A. Jacobsson, Geoteknik, Luleå
12. U. Kjellberg, Uppdrag B 1201, AB Hydroconsult-Kemibyran, Stockholm 1976
13. S.A. Waksman, "Humus", Balliere, Tindall & Co, London 1936
14. T. Agerstrand, "Praktisk hydrogeologi", i P. Brink (red.), Praktisk miljökunskap. Vattenmiljön, Natur och Kultur, Stockholm 1973
15. B. Mason, "Principles of Geochemistry", John Wiley & Sons Tokyo 1958
16. Använt kärnbränsle och radioaktivt avfall. Del II, SOU 1976:3, Stockholm 1976
17. W.M. Latimer, J.H. Hildebrand, "Reference Book of Inorganic Chemistry", The Macmillan Company, New York 1964
18. B. Allard, H. Kipatsi, opublicerade arbeten
19. R.M. Smith, A.E. Martell, "Critical Stability Constants. Vol 4. Inorganic complexes", Plenum Press, New York and London 1976

A1. HYDROLYS AV AKTINIDER

Nedan ges hydrolyskonstanter för aktiniderna Th, U, Np, Pu och Am.¹⁹ Icke-kända konstanter (inom parentes) har uppskattats från antagandet att stegvisa konstanten $\log K_i$ är proportionell mot antalet ligander, figur A1, där $K_i = [M(OH)_i^{z-i}]/[M(OH)_{i-1}^{z-i+1}][OH^-]$, eller uppskattats från data för analoga lantanider.¹⁸

Figur A1. Stegvisa hydrolyskonstanten som funktion av antalet ligander.



För varje reaktion ges logaritmen för jämviktskonstanten vid jonstyrkan 0 och 25°C.

Tabell A1. Hydrolys av M(III)

	U	Np	Pu	Am
$M^{3+} + OH^- = M(OH)^{2+}$	(7)	(7)	7,0	8,2
$M^{3+} + 2OH^- = M(OH)_2^+$	(14)	(13)	(13)	(15)
$M^{3+} + 3OH^- = M(OH)_3$	(19)	(17)	(18)	(21)
$M^{3+} + 4OH^- = M(OH)_4$	(23)	(21)	(23)	(25)
$M(OH)_3(s) = M^{3+} + 3OH^-$	(-26)	(-26)	(-26)	(-26)
$2M^{3+} + 2OH^- = M_2(OH)_2^{4+}$	(14)	(14)	(14)	(14)
$3M^{3+} + 5OH^- = M_3(OH)_5^{4+}$	(38)	(38)	(38)	(38)

Tabell A2. Hydrolysis av $M(IV)$

	Th	Pu	U	Np	Pu
$M^{4+} + OH^- = M(OH)^{3+}$	10,8	14,8	13,3	12,5	12,9
$M^{4+} + 2OH^- = M(OH)_2^{2+}$	21,1	28,0	(25)	(24)	(25)
$M^{4+} + 3OH^- = M(OH)_3^+$	(31)	41,0	(36)	(34)	(35)
$M^{4+} + 4OH^- = M(OH)_4$	(38)	52,0	(45)	(43)	(44)
$M^{4+} + 5OH^- = M(OH)_5^-$	(44)	(62)	54,0	(50)	(52)
$M(OH)_4(s) = M^{4+} + 4OH^-$	-44,7	(-48)	(-47)	(-47)	-47,3
$2M^{4+} + 2OH^- = M_2(OH)_2^{6+}$	21,9		(26)	1)	1)
$2M^{4+} + 3OH^- = M_2(OH)_3^{5+}$	32,1		(38)		
$2M^{4+} + 5OH^- = M_2(OH)_5^{3+}$	52,0		(62)		
$3M^{4+} + OH^- = M_3(OH)^{11+}$	11,1		(13)		
$3M^{4+} + 3OH^- = M_3(OH)_3^{9+}$	34,0		(37)		
$4M^{4+} + 8OH^- = M_4(OH)_8^{8+}$	90,9		(100)		
$6M^{4+} + 15OH^- = M_6(OH)_{15}^{9+}$	173,2		192,8		

1) För flerkärniga komplex med Np och Pu bör värden nära överensstämmande med data för U kunna ansättas.

Tabell A3. Hydrolysis av MO_2^+

	U	Np	Pu
$MO_2^+ + OH^- = MO_2(OH)^+$	(5)	5	4
$MO_2(OH)(s) = MO_2^+ + OH^-$	1)	1)	1)

1) Troligen ≥ -20

Tabell A4. Hydrolysis av MO_2^{2+}

	U	Np	Pu
$MO_2^{2+} + OH^- = MO_2(OH)^+$	8,2	8,9	8,4
$MO_2^{2+} + 2OH^- = MO_2(OH)_2$	(16)	(16)	(16)
$MO_2(OH)_2(s) = MO_2^{2+} + 2OH^-$	-22,4	(-22)	(-22)
$2MO_2^{2+} + OH^- = (MO_2)_2(OH)^{3+}$	10	(10)	(10)
$2MO_2^{2+} + 2OH^- = (MO_2)_2(OH)_2^{2+}$	22,4	21,6	19,6
$3MO_2^{2+} + 4OH^- = (MO_2)_3(OH)_4^{2+}$	43,6	(40)	(36)
$3MO_2^{2+} + 5OH^- = (MO_2)_3(OH)_5^+$	54,4	52,5	48,4

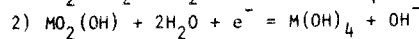
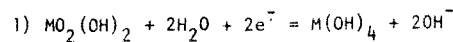
A2. AKTINIDERNAS REDOXPOTENTIALER

Nedan ges uppmätta redoxpotentialer för U, Np, Pu och Am för 1 M HClO_4 (pH = 0) korrigerade till jonstyrkan 0^3 samt beräknade redoxpotentialer (inom parentes) motsvarande dominerande specier i alkalisk lösning (pH = 14).¹⁸

För varje reaktion ger standardpotentialen E° (volt).

Tabell A5. Standardpotentialer för aktinider

	U	Np	Pu	Am
VII-VI $\text{MO}_2^{3+} + e^- = \text{MO}_2^{2+}$		>2,1		
VII-VI $\text{MO}_5^{3+} + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{MO}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$		0,538	0,857	
VI-V $\text{MO}_2^{4+} + e^- = \text{MO}_2^{3+}$	0,080	1,153	0,933	1,62
VI-V $\text{MO}_2(\text{OH})_2 + e^- = \text{MO}_2^{3+} + \text{OH}^-$	(-0,24)	(0,83)	(0,22)	(1,1)
VI-IV $\text{MO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{M}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,319	0,918	1,024	1,36
VI-IV $\text{MO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{M}^{4+} + 2\text{OH}^-$	(-0,21)	(0,27)	(0,43)	(0,9) ¹⁾
V-IV $\text{MO}_2^{+} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{M}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,558	0,684	1,115	1,10
V-IV $\text{MO}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} + e^- = \text{M}^{4+} + \text{OH}^-$	(0,14)	(0,03)	(0,64)	(0,7) ²⁾
IV-III $\text{M}^{4+} + e^- = \text{M}^{3+}$	-0,596	0,190	1,017	2,38
IV-III $\text{M}(\text{OH})_5^- + e^- = \text{M}(\text{OH})_4 + \text{OH}^-$	(-2,43)	(-1,53)	(-0,58)	



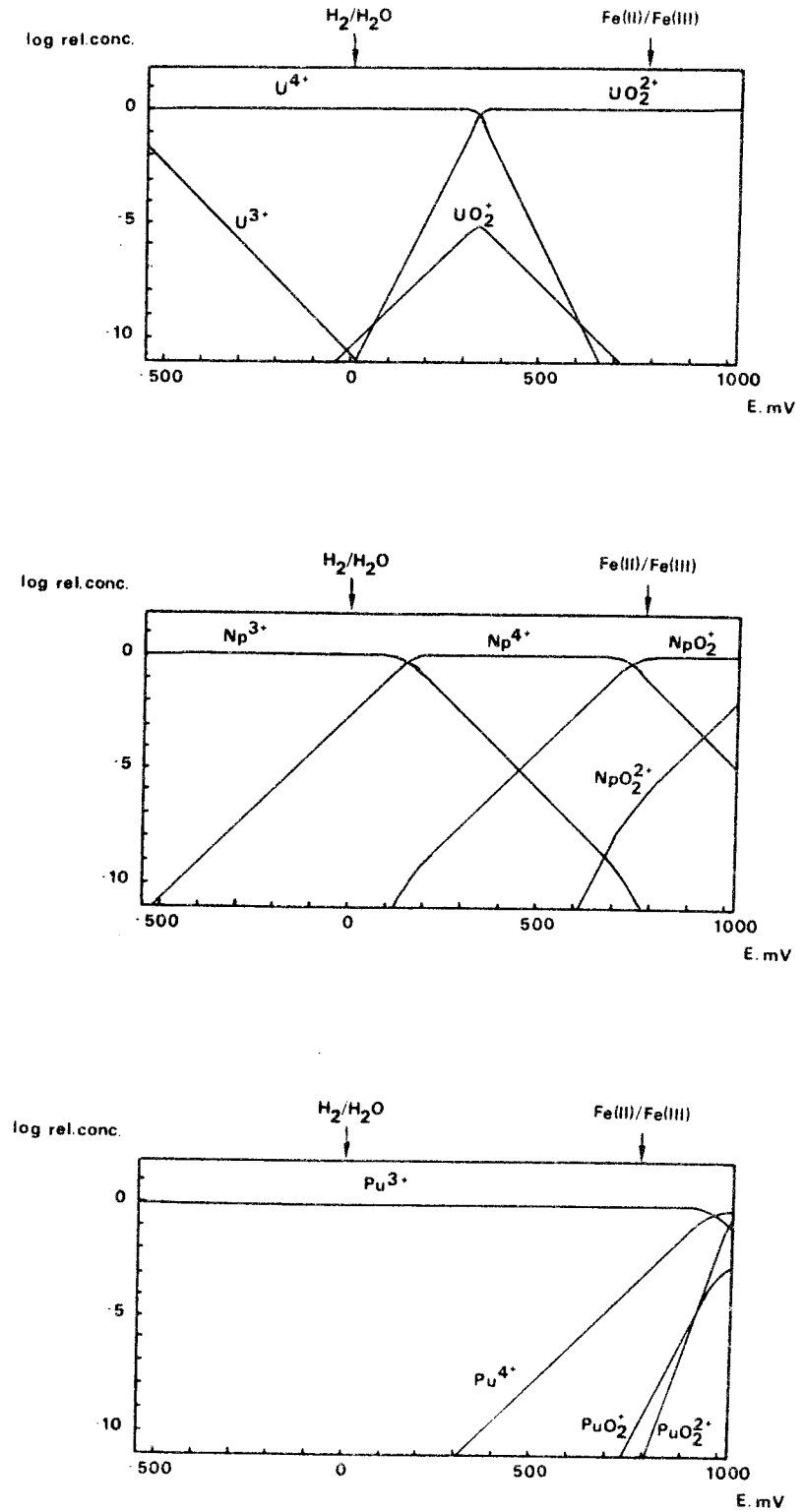
Övriga potentialer kan beräknas enligt

$$E_{\text{VI-III}}^{\circ} = (2 + E_{\text{VI-IV}}^{\circ} + E_{\text{IV-III}}^{\circ})/3 \quad (\text{A1})$$

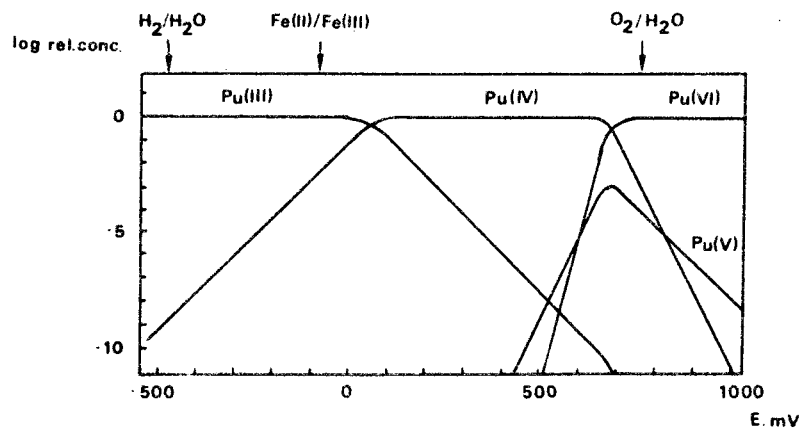
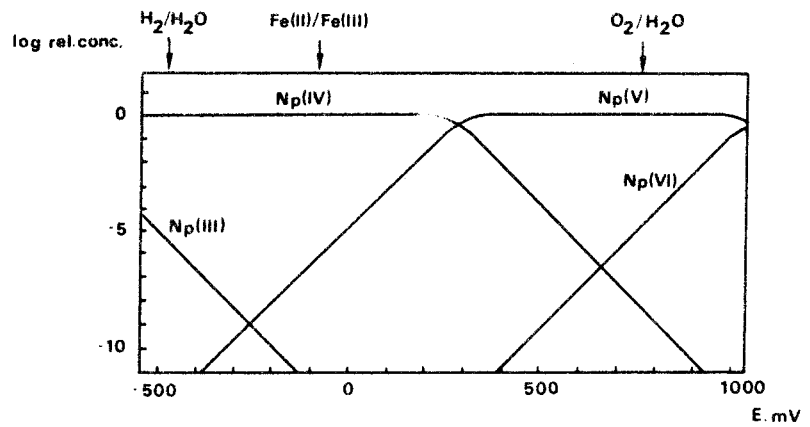
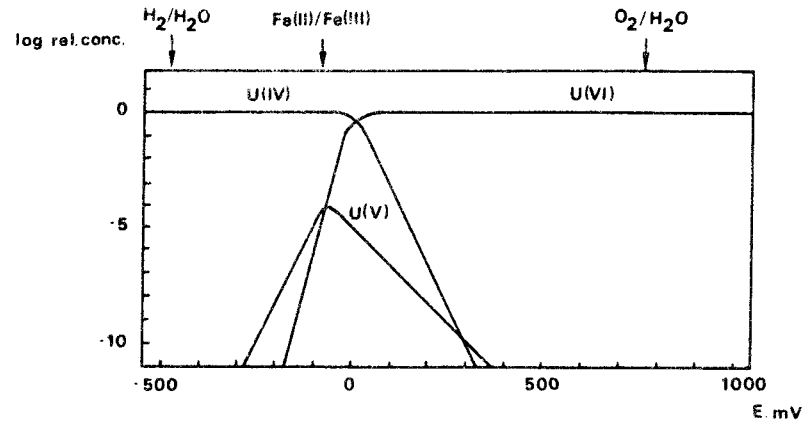
$$E_{\text{V-III}}^{\circ} = (E_{\text{III-III}}^{\circ} + E_{\text{V-IV}}^{\circ})/2 \quad (\text{A2})$$

I figur A2 och A3 ges relativa halten av olika valenstillstånd som funktion av E.

Figur A2. Redoxdiagram för U, Np och Pu i 1 M HClO₄, 25°C (mätdata)³



Figur A3. Redoxdiagram för U, Np och Pu vid pH 8, 25°C. (beräknade data för jonstyrkan 0)¹⁸



A3. REDOXPOTENTIALEN I Fe(II)/Fe(III)-SYSTEMET

A3.1. Järnets hydrolysis

I tabell A6 ges järnets hydrolysisreaktioner med logaritmen för jämviktskonstanten.¹⁹

Tabell A6. Hydrolysis av järn.

$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})^+$	4,5
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$	7,4
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$	10,0
$\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	9,6
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-15,6
$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	11,8
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	22,3
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_4^-$	74,4
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-38,8
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}$	25,1
$3\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$	49,7

A3.2. Järnets standardpotentialer

I tabell A7 ges järnets standardpotentialer (i volt)¹⁷

Tabell A7. Standardpotentialer för järn

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^-$	(-0,67)

A4. TEORETISK ANALYS AV VATTENSAMMANSÄTTNINGEN

Nedan ges tänkbara vattenreaktioner (exklusive hydrolysis av aktinider, lantanider och järn; lantaniderna bör kunna jämföras med de trevärda aktiniderna samt logaritmen för motsvarande jämviktskonstanter.¹⁹

Tabell A8. Tänkbara jämvikter i standardvatten.

	$H^+ + OH^- = H_2O$	14,00
	$Mg^{2+} + OH^- = MgOH^+$	2,58
	$4Mg^{2+} + 4OH^- = Mg_4(OH)_4^{4+}$	16,3
	$Mg(OH)_2(s) = Mg^{2+} + 2OH^-$	-11,5
	$Ca^{2+} + OH^- = CaOH^+$	1,3
	$Ca(OH)_2(s) = Ca^{2+} + 2OH^-$	-5,19
	$Sr^{2+} + OH^- = Sr(OH)^+$	0,8
OH ⁻	$Zr^{4+} + OH^- = ZrOH^{3+}$	14,3
	$Zr^{4+} + 5OH^- = Zr(OH)_5^{--}$	54,0
	$3Zr^{4+} + 4OH^- = Zr_3(OH)_4^{8+}$	55,4
	$4Zr^{4+} + 8OH^- = Zr_4(OH)_8^{8+}$	106,0
	$TcO^{2+} + OH^- = TcO(OH)^+$	12,6
	$TcO^{2+} + 2OH^- = TcO(OH)_2$	24,2
	$H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^-$	10,33
	$H^+ + HCO_3^- = H_2CO_3$	6,35
	$H_2O + CO_2(g) = H_2CO_3$	-1,46
	$Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3$	2,88
	$Mg^{2+} + HCO_3^- = MgHCO_3^+$	0,95
	$MgCO_3(s) = Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	-7,46
CO ₃ ²⁻	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$	3,15
	$Ca^{2+} + HCO_3^- = CaHCO_3^+$	1,0
	$CaCO_3(s) = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8,22
	$SrCO_3(s) = Sr^{2+} + CO_3^{2-}$	-9,03
	$Nd_2(CO_3)_3(s) = 2Nd^{3+} + 3CO_3^{2-}$	-33,0
	$FeCO_3(s) = Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	-10,68
	$H^+ + H_2SiO_4^{2-} = H_3SiO_4^-$	13,1
	$H^+ + HSiO_4^- = H_4SiO_4$	9,86
SiO ₄ ⁴⁻	$SiO_2(s) + 2H_2O = H_4SiO_4$	-2,74
	$CaH_2SiO_4(s) = Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-}$	-7,2
	$H^+ + PO_4^{3-} = HPO_4^{2-}$	-12,35
	$H^+ + HPO_4^{2-} = H_2PO_4^-$	7,20
	$H^+ + H_2PO_4^- = H_3PO_4$	2,15
	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} = MgHPO_4$	2,91
	$MgHPO_4(H_2O)_3(s) = Mg^{2+} + HPO_4^{2-}$	-5,82
	$Mg_2(PO_4)_2(H_2O)_8(s) = 3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-}$	-25,20
	$Ca^{2+} + PO_4^{3-} = CaPO_4^-$	6,46
	$CaHPO_4(H_2O)_2(s) = Ca^{2+} + HPO_4^{3-}$	-6,58
	$SrHPO_4(s) = Sr^{2+} + HPO_4^{2-}$	-6,92
PO ₄ ³⁻	$Ce^{3+} + PO_4^{3-} = CePO_4$	18,52
	$Ce^{3+} + H_2PO_4^- = CeH_2PO_4^{2+}$	2,33
	$Am^{3+} + H_2PO_4^- = AmH_2PO_4^{2+}$	2,51
	$(UO_2)_3(PO_4)_2(s) = 3UO_2^{2+} + 2PO_4^{3-}$	-49,7
	$UO_2(HPO_4)(s) = UO_2^{2+} + HPO_4^{2-}$	-12,17
	$Fe^{2+} + HPO_4^{2-} = FeHPO_4$	3,6
	$Fe^{2+} + H_2PO_4^- = FeH_2PO_4^+$	2,7
	$Fe_3(PO_4)_2(H_2O)_8 = 3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-}$	-36,0
	$FePO_4(H_2O)_2(s) = Fe^{3+} + PO_4^{3-}$	-26,4

Tabell A8. (Fortsättning)

	$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{MgSO}_4$	2,23
	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4$	2,31
	$\text{CaSO}_4(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-4,62
	$\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{SrSO}_4$	2,55
	$\text{SrSO}_4(\text{s}) = \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-6,50
	$\text{RaSO}_4(\text{s}) = \text{Ra}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-10,37
	$\text{Ce}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CeSO}_4$	3,59
SO_4^{2-}	$\text{Ce}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	5,2
	$\text{Nd}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{NdSO}_4$	3,64
	$\text{Nd}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Nd}(\text{SO}_4)_2$	5,1
	$\text{Eu}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{EuSO}_4$	3,67
	$\text{Eu}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Eu}(\text{SO}_4)_2$	5,41
	$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{UO}_2\text{SO}_4$	2,95
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$	4,0
	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4$	2,2
	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4$	4,04
	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	5,38
	$\text{Mg}^{2+} + \text{F}^- = \text{MgF}^+$	1,8
	$\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- = \text{CaF}^+$	1,1
	$\text{CaF}_2(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	-10,41
	$\text{SrF}_2(\text{s}) = \text{Sr}^{2+} + 2\text{F}^-$	-8,54
F^-	$\text{Se}^{3+} + \text{F}^- = \text{SeF}^{2+}$	7,1
	$\text{Se}^{3+} + 2\text{F}^- = \text{SeF}_2^+$	12,9
	$\text{Se}^{3+} + 3\text{F}^- = \text{SeF}_3^-$	17,4
	$\text{Se}^{3+} + 4\text{F}^- = \text{SeF}_4^{2-}$	20,3
	$\text{Th}^{4+} + \text{F}^- = \text{ThF}^{3+}$	8,44
	$\text{Th}^{4+} + 2\text{F}^- = \text{ThF}_2^{2+}$	15,08
	$\text{Th}^{4+} + 3\text{F}^- = \text{ThF}_3^+$	19,8
	$\text{Th}^{4+} + 4\text{F}^- = \text{ThF}_4$	23,2
	$\text{ThF}_4(\text{s}) = \text{Th}^{4+} + 4\text{F}^-$	-28

FÖRTECKNING ÖVER KBS TEKNISKA RAPPORTER

- 01 Källstyrkor i utbränt bränsle och högaktivt avfall från en PWR beräknade med ORIGEN
Nils Kjellbert
AB Atomenergi 77-04-05
- 02 PM angående värmeledningstal hos jordmaterial
Sven Knutsson
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-04-15
- 03 Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans
Arvid Jacobsson
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-05-27
- 04 Deponering av högaktivt avfall i tunnlar med buffertsubstans
Arvid Jacobsson
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-06-01
- 05 Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall, Rapport 1
Roland Blomqvist
AB Atomenergi 77-03-17
- 06 Groundwater movements around a repository, Phase 1, State of the art and detailed study plan
Ulf Lindblom
Hagconsult AB 77-02-28
- 07 Resteffekt studier för KBS
Del 1 Litteraturgenomgång
Del 2 Beräkningar
Kim Ekberg
Nils Kjellbert
Göran Olsson
AB Atomenergi 77-04-19
- 08 Utlakning av franskt, engelskt och kanadensiskt glas med högaktivt avfall
Göran Blomqvist
AB Atomenergi 77-05-20

- 09 Diffusion of soluble materials in a fluid filling a porous medium
Hans Högblom
AB Atomenergi 77-03-24
- 10 Translation and development of the BNWL-Geosphere Model
Bertil Grundfelt
Kemakta Konsult AB 77-02-05
- 11 Utredning rörande titans lämplighet som korrosionshärdig kapsling för kärnbränsleavfall
Sture Henriksson
AB Atomenergi 77-04-18
- 12 Bedömning av egenskaper och funktion hos betong i samband med slutlig förvaring av kärnbränsleavfall i berg
Sven G Bergström
Göran Fagerlund
Lars Rombén
Cement- och Betonginstitutet 77-06-22
- 13 Urlakning av använt kärnbränsle (bestrålad uranoxid) vid direktdeponering
Ragnar Gelin
AB Atomenergi 77-06-08
- 14 Influence of cementation on the deformation properties of bentonite/quartz buffer substance
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-06-20
- 15 Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall
Rapport 2
Roland Blomquist
AB Atomenergi 77-05-17
- 16 Översikt av utländska riskanalyser samt planer och projekt rörande slutförvaring
Åke Hultgren
AB Atomenergi augusti 1977
- 17 The gravity field in Fennoscandia and postglacial crustal movements
Arne Bjerhammar
Stockholm augusti 1977
- 18 Rörelser och instabilitet i den svenska berggrunden
Nils-Axel Mörner
Stockholms Universitet augusti 1977
- 19 Studier av neotektonisk aktivitet i mellersta och norra Sverige, flygbildsgenomgång och geofysisk tolkning av recenta förkastningar
Robert Lagerbäck
Herbert Henkel
Sveriges Geologiska Undersökning september 1977

- 20 Tektonisk analys av södra Sverige, Vättern - Norra Skåne
Kennert Röshoff
Erik Lagerlund
Lunds Universitet och Högskolan Luleå september 1977
- 21 Earthquakes of Sweden 1891 - 1957, 1963 - 1972
Ota Kulhánek
Rutger Wahlström
Uppsala Universitet september 1977
- 22 The influence of rock movement on the stress/strain
situation in tunnels or bore holes with radioactive con-
sistors embedded in a bentonite/quartz buffer mass
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1977-08-22
- 23 Water uptake in a bentonite buffer mass
A model study
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1977-08-22
- 24 Beräkning av utlakning av vissa fissionsprodukter och akti-
nider från en cylinder av franskt glas
Göran Blomqvist
AB Atomenergi 1977-07-27
- 25 Blekinge kustgnejs, Geologi och hydrogeologi
Ingemar Larsson KTH
Tom Lundgren SGI
Ulf Wiklander SGU
Stockholm, augusti 1977
- 26 Bedömning av risken för fördröjt brott i titan
Kjell Pettersson
AB Atomenergi 1977-08-25
- 27 A short review of the formation, stability and cementing
properties of natural zeolites
Arvid Jacobsson
Högskolan i Luleå 1977-10-03
- 28 Värmeledningsförsök på buffertsubstans av bentonit/pitesilt
Sven Knutsson
Högskolan i Luleå 1977-09-20
- 29 Deformationer i sprickigt berg
Ove Stephansson
Högskolan i Luleå 1977-09-28
- 30 Retardation of escaping nuclides from a final depository
Ivars Neretnieks
Kungliga Tekniska Högskolan Stockholm 1977-09-14
- 31 Bedömning av korrosionsbeständigheten hos material avsedda
för kapsling av kärnbränsleavfall. Lägesrapport 1977-09-27
samt kompletterande yttranden.
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp

- 32 Long term mineralogical properties of bentonite/quartz
buffer substance
Preliminär rapport november 1977
Slutrapport februari 1978
Roland Pusch
Arvid Jacobsson
Högskolan i Luleå
- 33 Required physical and mechanical properties of buffer masses
Roland Pusch
Högskolan Luleå 1977-10-19
- 34 Tillverkning av bly-titan kapsel
Folke Sandelin AB
VBB
ASEA-Kabel
Institutet för metallforskning
Stockholm november 1977
- 35 Project for the handling and storage of vitrified high-level
waste
Saint Gobain Techniques Nouvelles October, 1977
- 36 Sammansättning av grundvatten på större djup i granitisk
berggrund
Jan Rennerfelt
Orrje & Co, Stockholm 1977-11-07
- 37 Hantering av buffertmaterial av bentonit och kvarts
Hans Fagerström, VBB
Björn Lundahl, Stabilator
Stockholm oktober 1977
- 38 Utformning av bergrumsanläggningar
Vattenfall
VBB
GAK
Stockholm
- 39 Konstruktionsstudier, direktdeponering
ASEA-ATOM
VBB
Västerås
- 40 Ekologisk transport och stråldoser från grundvattenburna
radioaktiva ämnen
Ronny Bergman
Ulla Bergström
Sverker Evans
AB Atomenergi
- 41 Säkerhet och strålskydd inom kärnkraftområdet.
Lagar, normer och bedömningsgrunder
Christina Gyllander
Siegfried F Johnson
Stig Rolandson
AB Atomenergi och ASEA-ATOM

- 42 Säkerhet vid hantering, lagring och transport av använt kärnbränsle och förglasat högaktivt avfall
Ann Margret Ericsson
Kemakta november 1977
- 43 Transport av radioaktiva ämnen med grundvatten från ett bergförvar
Bertil Grundfelt
Kemakta november 1977
- 44 Beständighet hos borsilikatglas
Tibor Lakatos
Glasteknisk Utveckling AB
- 45 Beräkning av temperaturer i ett envånings slutförvar i berg för förglasat radioaktivt avfall Rapport 3
Roland Blomquist
AB Atomenergi 1977-10-19
- 46 Temperaturberäkningar för använt bränsle
Taivo Tahrandi
VBB
- 47 Teoretiska studier av grundvattenrörelser
Preliminär rapport oktober 1977
Slutrapport februari 1978
Lars Y Nilsson
John Stokes
Roger Thunvik
Inst för kulturteknik KTH
- 48 The mechanical properties of Stripa granite
Graham Swan
Högskolan i Luleå 1977-09-14
- 49 Bergspänningsmätningar i Stripa gruva
Hans Carlsson
Högskolan i Luleå 1977-08-29
- 50 Läckningsförsök med högaktivt franskt glas i Studsvik
Göran Blomqvist
AB Atomenergi november 1977
- 51 Seismotectonic risk modelling for nuclear waste disposal in the Swedish bedrock
F Ringdal
H Gjöystdal
E S Husebye
Royal Norwegian Council for scientific and industrial research
- 52 Calculations of nuclide migration in rock and porous media, penetrated by water
H Häggblom
AB Atomenergi 1977-09-14

- 53 Mätning av diffusionshastighet för silver i lera-sand-blandning
Bert Allard
Heino Kipatsi
Chalmers tekniska högskola 1977-10-15
- 54 Groundwater movements around a repository
- 54:01 Geological and geotechnical conditions
Håkan Stille
Anthony Burgess
Ulf E Lindblom
Hagconsult AB september 1977
- 54:02 Thermal analyses
Part 1 Conduction heat transfer
Part 2 Advective heat transfer
Joe L Ratigan
Hagconsult AB september 1977
- 54:03 Regional groundwater flow analyses
Part 1 Initial conditions
Part 2 Long term residual conditions
Anthony Burgess
Hagconsult AB oktober 1977
- 54:04 Rock mechanics analyses
Joe L Ratigan
Hagconsult AB september 1977
- 54:05 Repository domain groundwater flow analyses
Part 1 Permeability perturbations
Part 2 Inflow to repository
Part 3 Thermally induced flow
Joe L Ratigan
Anthony S Burgess
Edward L Skiba
Robin Charlwood
- 54:06 Final report
Ulf Lindblom et al
Hagconsult AB oktober 1977
- 55 Sorption av långlivade radionuklider i lera och berg
Del 1 Bestämning av fördelningskoefficienter
Del 2 Litteraturgenomgång
Bert Allard
Heino Kipatsi
Jan Rydberg
Chalmers tekniska högskola 1977-10-10
- 56 Radiolys av utfyllnadsmaterial
Bert Allard
Heino Kipatsi
Jan Rydberg
Chalmers tekniska högskola 1977-10-15

- 57 Stråldoser vid haveri under sjötransport av kärnbränsle
Anders Appelgren
Ulla Bergström
Lennart Devell
AB Atomenergi
- 58 Strålrisker och högsta tillåtliga stråldoser för människan
Gunnar Walinder
AB Atomenergi

Ytterligare ett antal rapporter är under bearbetning.