

## **Sorption av långlivade radionuklider i lera och berg Del 2**

**Bert Allard  
Heino Kipatsi  
Börje Torstenfelt**

**Chalmers Tekniska Högskola 1978-04-20**

SORPTION AV LÅNGLIVADE RADIONUKLIDER I  
LERA OCH BERG DEL 2

Bert Allard  
Heino Kipatsi  
Börje Torstenfelt  
Chalmers Tekniska Högskola 1978-04-20

KBS Teknisk rapport nr 55 utgör del 1

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.

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

SORPTION AV LÅNGLIVADE RADIONUKLIDER  
I LERA OCH BERG

Del II

Fördelningskoefficienter i reducerande miljö  
och efter lång kontakttid  
samt jämvikter i grundvattensystemet

B Allard, H Kipatsi, B Torstenfelt

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

1978-04-20

## INNEHÅLLSFÖRTECKNING

SAMMANFATTNING	III
SUMMARY	IV
1. INLEDNING	1
2. RADIONUKLIDERS KEMISKA FORM I MARKEN	1
2.1. Grundvattensammansättning	1
2.2. Teoretisk jämviktsanalys	1
2.2.1. Anjoner	4
2.2.2. Alkalimetaller	4
2.2.3. Alkaliska jordartsmetaller	4
2.2.4. Trevärda lantanider och aktinider	5
2.2.5. Fyrvärda aktinider	5
2.2.6. Fem- och sexvärda aktinider	6
2.2.7. Sammanfattning	6
2.3. Komplexbildning med fosfat	8
2.4. Förekomst av organiska ämnen i grundvattnet	9
3. SORPTION UNDER REDUCERANDE BETINGELSER	11
3.1. Redoxbetingelser i djupgrundvatten	11
3.2. Sorption av uran	12
3.2.1. Aktinidernas hydrolys och redoxkemi i vatten	12
3.2.2. Mätningar av fördelningskoefficienter i reducerande miljö	14
3.3. Sorption av teknetium	15
3.3.1. Teknetiums hydrolys och redoxkemi i vatten	15
3.3.2. Mätningar av fördelningskoefficienter i reducerande miljö	16
4. KOMPLETTERANDE SORPTIONSMÄTNINGAR	18
4.1. Fördelningskoefficienter för ren bentonit	18
4.2. Fördelningskoefficienter efter lång kontakttid	18
4.3. Aktiverat kapslingsmaterial	19
4.4. Bildning av kolloidala specier	20
4.5. Sorption på bergytor	20
4.5.1. Mätning på bergytor	20
4.5.2. Sorptionsmekanismer	21

4.6.	Förväntad fördröjning i marken	24
5.	UPPLÖSNING AV URANOXIDMATRISEN I VATTEN	25
5.1.	Oxidativ nedbrytning av $UO_2$ -gittret	25
5.2.	Reaktioner med kapslingsmaterialet	28
6.	SLUTSATSER	30
6.1.	Tillgängliga mätresultat	30
6.2.	Behov av kompletterande mätningar	30
7.	REFERENSER	31
APPENDIX		
A1.	JÄMVIKTSSAMMANSÄTTNINGEN I VATTEN	33
A1.1.	Komplexbildningskonstanter	33
A1.2.	Fasta komplex och specier i lösning	39
A2.	POTENTIAL-pH-DIAGRAM	48
A3.	HYDROLYS OCH REDUKTION AV TEKNETIUM	50

## SAMMANFATTNING

Kemiska jämvikter i grundvattnet av betydelse för sorptionen av radionuklider i markmaterial har diskuterats översiktligt och kända jämviktsdata sammanställts.

Sorptionen av de tidigare studerade 14 grundämnena<sup>1</sup> Sr, Zr, Tc, I, Cs, Ce, Nd, Eu, Ra, Th, U, Np, Pu och Am har studerats vid lång kontakttid med granit och bentonit.

Speciellt har sorptionen av Cs, Sr, Am och Ag studerats i ren bentonit samt av Cs, Sr och Am på färska brottytor och gamla sprickytor i granitiskt berg. Dessutom har även sorptionen av aktiveringsmaterialet Ni studerats i granit.

Tänkbara sorptionsmekanismer har kortfattat kommenterats.

Inverkan av grundvattnets redoxpotential på speciesammansättning och sorption har diskuterats och demonstrerats för U och Tc.

Grundvattnets innehåll av organiska komplexbildare och deras roll i migrationsförloppet har kommenterats.

Tänkbara mekanismer för upplösning av  $UO_2$ -oxidmatrisen i utbränt kärnbränsle har diskuterats.

Utgående från de utförda kompletterande mätningarna av fördelningskoefficienter för krossat berg och bergytter efter lång kontakttid och i reducerande miljö har fördröjningen i marken diskuterats.

## SUMMARY

Chemical equilibria of importance for the retention of radionuclides in the ground have been discussed and equilibrium constants have been collected for reactions in the subsoil water.

The sorption of the 14 elements previously investigated <sup>1</sup>Sr, Zr, Tc, I, Cs, Ce, Nd, Eu, Ra, Th, U, Np, Pu and Am has been studied at long contact times with granite and bentonite/quartz mixture.

The sorption of Cs, Sr, Am and Ag has been studied in pure bentonite as well as the sorption of Cs, Sr and Am on fresh and old rock surfaces (granite). Moreover, the sorption of Ni which is formed as an activation product has been studied on granite.

Possible sorption mechanisms have been suggested.

The influence of the redox potential of the water on the formation of different species and changes in sorption due to changes in valence states have been discussed and demonstrated for U and Tc.

The contents of organic complexing agents in subsoil water and their role in the nuclide migration have been discussed.

Aspects have been given on the mechanisms of dissolution of  $UO_2$  in burnt-out nuclear fuel.

Using measured and calculated distribution coefficients for powdered rock and rock surfaces after long contact time and assuming reducing conditions the retention in the ground is discussed.

## 1. INLEDNING

Inom ramen för objekt 19:01, "Jonbytesreaktioner m.m. för långlivade radioaktiva ämnen i lera och bergsprickor" har tidigare framtagna fördelningskoefficienter<sup>1</sup> kompletterats. Projektet avser att så långt möjligt definiera realistiska kemiska betingelser av betydelse i ett bergförvar och att kvantitativt uppskatta speciesammansättning och halter i grundvattnet liksom fördelningskoefficienter under representativa betingelser.

## 2. RADIONUKLIDERS KEMISKA FORM I MARKEN

### 2.1. Grundvattensammansättning

Tillgängliga analysdata för grundvatten från stort djup<sup>2</sup> (Storjuktan, Stripa, Kråkemåla, Finnsjön, Forsmark etc.) har sammanställts i tabell 1. Max.- och minvärden anges liksom ett troligt haltintervall. Som jämförelse ges även motsvarande data från ref. 3 samt sammansättningen av 5 olika syntetiska grundvatten som använts inom olika KBS-projekt (totalt har minst 8 olika vattensammansättningar föreslagits och använts!)

Vid den teoretiska analysen av speciesammansättningar i vattnet har extremvärdena i det "troliga intervallet", tabell 1, använts.

### 2.2. Teoretisk jämviktsanalys

Utgående från publicerade jämviktsdata<sup>4</sup> för de komplexbildningsförlopp etc. som kan förväntas i grundvatten innehållande joner enligt tabell 1 har halter av olika specietyper beräknats under följande förutsättningar:

- I litteraturens tillgängliga löslighets- och komplexbildningsdata har sammanställts för anjonsystemen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  och  $\text{Cl}^-$  samt deras komplex med alkalimetaller, alkaliska jordartsmetaller, lantanider, aktinider, Zr och Tc.



2. Värden mätta vid eller extrapolerade till jonstyrkan 0 och 25<sup>o</sup>C har använts.
3. I första hand har värden som accepterats som tillförlitliga använts; i ett fåtal fall har även till synes rimliga data från relativt moderna undersökningar medtagits.
4. För det stora antal reaktioner där uppmätta konstanter saknas har värden ansatts utgående från kända data för kemiskt närbesläktade ämnen (t.ex. för Ra från konstanter för Sr och Ba, etc.). Dessa ansatser har använts för beräkning av rimliga haltgränser och för uppskattning av vilken specietyper som dominerar etc. Givetvis kan dessa ansatser och därur beräknade halter endast bedömas som riktvärden för en rimlig systembeskrivning.
5. För vissa system är flera anjonjämvikter kopplade till varandra, framför allt OH<sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. För dessa system saknas som regel tillförlitliga mätdata. Bästa tillgänglig data eller någon rimlig ansats har använts för att inte möjligheten till komplexbildning etc. i det aktuella systemet skall förbises enbart beroende på dålig tillgång på mätdata.
6. För vissa system kan mycket starka komplex och mycket svårlösliga komplex bildas parallellt (t.ex. för H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-systemet). Som regel har rimliga konstanter ansatts av samma skäl som ovan (under 5).
7. Förekomsten av tidigare ej kvantitativt beskrivna starka komplex eller mycket svårlösliga komplex är ej trolig men kan givetvis ej helt uteslutas.
8. Bildning av organiska komplex eller kolloidala specier har ej beräknats (jfr 2.4 och 4.4).

Sammanfattningsvis måste alltså betonas, att en teoretisk jämviktsanalys av den aktuella typen måste tolkas med viss reservation och att informationen i många fall närmast måste betraktas som kvalitativ och ej kvantitativ.

Anjonhalter har beräknats och därur maximala metallhalter med hänsyn

till bildning av svårlösliga produkter med anjonerna. Fördelningen mellan olika specier i lösning har uppskattats.

Tabell 1. Data för naturvatten sammanställda från tillgängliga analyser av djupgrundvatten.<sup>2</sup> (Inom parentes anges motsvarande halter enligt

	Naturvatten			Syntetiska vatten				
	Max.värde	Min.värde	Troligt intervall	CTH <sub>1105</sub>	CTH <sub>293</sub>	Lund	Studsvik	Orrje
pH	8,65 (9,0)	7,10 (6,5)	7,2-8,5 (7,2-8,5)					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,3 (5)	0	0,05-0,3 (0,1-0,4)	0	0	0,1	0	0,2
Na <sup>+</sup> 1)	190 (200)	8	15-150 (20-40)	288	42	306	121	100
K <sup>+</sup>	14	0,2	0,5-5	10	5	14	1	5
Mg <sup>2+</sup>	19 (150)	0,5	2-6 (15-30)	15	7,5	30	3	10
Ca <sup>2+</sup>	82 (100)	5	20-45 (20-60)	75	37,5	66,9	6	40
Mn <sup>2+</sup>	1,1 (3)	<0,02	0,05-0,5 (0,1-0,5)	0	0	1,0	0	0,5
Fe	19 (30)	<0,02	0,1-20 (0,5-20)	0	0	4,0	0	13
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	390 (500)	32	90-350 (150-400)	200	100	120	300	300
SiO <sub>2</sub>	26 (60)	3	15-25 (15-40)	0	0	30	10	20
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,1 (0,5)	0	0-0,1 (0,01-0,1)	0	0	0,2	0	0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11 (10)	0,08	0,1-1,0 (0,1-2)	0	0	0,3	0	1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,11 (1)	<0,01	0,01-0,1 (0,1-0,6)	0	0	0	0	0
HS <sup>-</sup>	5 (10)	0	0-0,5 (0,2-5)	0	0	0	0	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	43 (100)	<1	3-30 (20-40)	15	7,5	100	11,8	16,6
F <sup>-</sup>	7,5 (8)	1,0	1-4 (0,5-3)	1,5	0,75	1,5	1,5	1
Cl <sup>-</sup> 1)	280 (400)	2	5-100 (20-100)	500	93	600	12,3	40

1) Vid saltvattenintrusion kan högre värden erhållas

### 2.2.1. Anjoner

I pH intervallet 7-9 erhålles anjonhalter enligt tabell 2 (motsvarande högsta och lägsta totalhalt i troliga haltintervallet, tabell 1). (Se även Appendix).

Tabell 2. Haltintervall för anjoner i grundvattnet (pH 7-9; mol/l)

$H_2O$	$-\log [OH^-]$	14,0-pH
	$-\log [CO_3^{2-}]$	6,2-3,5
$H_2CO_3$	$-\log [HCO_3^-]$	2,9-2,2
	$-\log [H_2CO_3]$	<u>5,5-2,9</u>
		$\Sigma$ 2,8-2,2
	$-\log [H_2SiO_4^{2-}]$	12,6-8,2
$H_4SiO_4$	$-\log [H_3SiO_4^-]$	6,5-4,1
	$-\log [H_4SiO_4]$	3,7-3,2
	$-\log [H_2(H_2SiO_4)_2^{2-}]$	<u>12,5-7,8</u>
		$\Sigma$ 3,6-3,2
$NO_3^-$	$-\log [NO_3^-]$	5,8-4,5
	$-\log [PO_4^{3-}]$	12,7-8,6
$H_3PO_4$	$-\log [HPO_4^{2-}]$	7,4-5,2
	$-\log [H_2PO_4^-]$	8,8-5,4
	$-\log [H_3PO_4]$	<u>15,6-10,2</u>
		$\Sigma$ 7,0-5,2
$SO_4^{2-}$	$-\log [SO_4^{2-}]$	4,5-3,4
	$-\log [HSO_4^-]$	<u>11,5-8,4</u>
		$\Sigma$ 4,5-3,4
$F^-$	$-\log [F^-]$	4,6-3,7
	$-\log [HF]$	<u>9,9-7,7</u>
		$\Sigma$ 4,6-3,7
$Cl^-$	$-\log [Cl^-]$	3,9-2,4

### 2.2.2. Alkalimetaller

Inga svårslösliga komplex bildas.

Enbart  $M^+$ -specier föreligger.

### 2.2.3. Alkaliska jordartsmetaller

Halten löslig Sr begränsas av lösligheten för  $SrCO_3(s)$  utom vid låga pH och låga  $HCO_3^-$ -halter, då bildningen av  $SrSO_4(s)$  är begränsande

(jfr. fig. A2). Maximala totalhalten lösliga specier ges av  $-\log c = 2,7-4,8$  (för pH 7-9). Närmare 90 % utgörs av  $\text{Sr}^{2+}$  och resten av neutrala komplex, främst  $\text{SrSO}_4$  och något  $\text{SrCO}_3$  vid höga pH.

För Ra begränsas halten lösliga specier av utfällningen av  $\text{RaSO}_4(\text{s})$  även vid låga  $\text{SO}_4$ -halter i vattnet (jfr. fig. A3). Maximala totalhalten lösliga specier ges av  $-\log c = 5,7$ . Mer än 95 % är  $\text{Ra}^{2+}$  och resten huvudsakligen  $\text{RaHCO}_3^+$  och  $\text{RaSO}_4$ . Vid höga pH (>8,5) ökar dock andelen  $\text{RaCO}_3$  till maximalt ca 25 % (pH 9) av totalhalten. Varken för Sr eller Ra bildas anjoniska lösliga komplex.

#### 2.2.4. Trevärda lantanider och aktinider

Halten av löslig Ln(III) (data för Eu) begränsas av utfällningar av  $\text{Ln}(\text{OH})_3(\text{s})$  och i någon mån av  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  (vid höga pH; jfr. figur A5) i frånvaro av  $\text{PO}_4$  i vattnet. Även vid mycket låga  $\text{PO}_4$ -halter i vattnet är dock bildningen av  $\text{LnPO}_4(\text{s})$  helt begränsande. Maximala totalhalten lösliga specier ges av  $-\log c = 9,3-11,1$  (pH 7-9), men stiger till  $-\log c = 5,7-8,5$  i  $\text{PO}_4$ -fritt vatten. Ca 90 % av den lösliga fraktionen utgörs av katjoniska komplex, främst  $\text{LnF}^{2+}$ ,  $\text{LnSO}_4^+$ ,  $\text{LnF}_2^+$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  samt vid högre pH  $\text{LnOH}^{2+}$  och  $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ . Neutrala komplex, främst  $\text{LnF}_3$  och  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  utgör 5-10 % av halten medan halten anjoniska specier, främst  $\text{LnF}_4^-$  och  $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$  utgör maximalt 2 %.

För An(III) (data för Am) begränsas lösligheten av bildningen av  $\text{An}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$  utom för låga pH, då  $\text{An}(\text{OH})_3(\text{s})$  dominerar. Maximala halter är  $-\log c = 8,7-6,9$  (jfr. figur A6) men ökar till  $-\log c = 5,6-6,9$  i helt  $\text{PO}_4$ -fritt vatten. Vid låga pH utgörs ca 95 % av katjoniska specier, främst  $\text{AnOH}^{2+}$ ,  $\text{An}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{AnF}^{2+}$ ,  $\text{AnSO}_4^+$  och  $\text{An}^{3+}$ . Vid höjning av pH bildas starka hydroxidkomplex av typen  $\text{An}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ . Redan vid pH 8 dominerar det neutrala  $\text{An}(\text{OH})_3$  och utgör mera än 80 % av den lösliga fraktionen vid pH 9. Andelen anjoniska specier är närmare 10 % vid pH 9, främst bestämda av  $\text{An}(\text{OH})_4^-$ .

#### 2.2.5. Fyrvärda aktinider

För An(IV) (data för U) begränsas lösligheten av utfällning av

$\text{An}(\text{OH})_4(\text{s})$ , vilken så småningom kan dehydratiseras till  $\text{AnO}_2(\text{s})$  (jfr figur A7). Maximala totalhalten lösliga specier är  $-\log c = 9,2 - 7,2$  (pH 7 - 9). Mer än 90 % av den lösliga fraktionen utgörs av det anjoniska komplexet  $\text{An}(\text{OH})_5^-$  redan vid pH 7 och andelen är nästan 100 % vid pH 9. Återstoden är neutrala komplex, främst  $\text{An}(\text{OH})_4$ . Totala andelen katjoniska komplex, huvudsakligen hydroxider, är mindre än 1 %.

För Th, som har betydligt större jonradie än övriga fyrvärda aktinider, är hydroxidkomplexen svagare. Maximala totalhalten löslig specie är  $-\log c = 12,0 - 10,7$ . Liksom för U(IV) dominerar anjoniska komplex vid höga pH. Andelen katjoniska komplex i form av hydroxider är dock genomgående högre och utgör c:a 30 % vid pH 7. Inslaget av neutrala och anjoniska fluoridkomplex ( $\text{ThF}_4$ ,  $\text{ThF}_5^-$ ,  $\text{ThF}_6^{2-}$ ) är påtagligt vid låga pH.

#### 2.2.6. Fem- och sexvärda aktinider

För  $\text{An}(\text{VI})\text{O}_2^{2+}$  (data för U) begränsas lösligheten av bildningen av  $\text{AnO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$  utom i vatten med hög  $\text{PO}_4$ -halt, då bildningen av  $(\text{AnO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$  är begränsande (jfr figur A8). Totala halten lösliga specier är mycket hög,  $-\log c = 2,3 - 2,6$  (pH 7 - 9). Inom hela pH-intervallet domineras den lösliga fraktionen av karbonatkomplex av varierande sammansättning, t.ex.  $\text{AnO}_2\text{CO}_3\text{OH}^-$ ,  $\text{AnO}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  samt  $\text{AnO}_2(\text{OH})_2$ . Vid pH 7 föreligger c:a 10 % som katjoniska hydroxidkomplex medan de anjoniska komplexen helt dominerar vid högre pH (90 % vid pH 8, 98 % vid pH 9).

Speciellt för  $\text{CO}_3$ -systemet är tillgängliga litteraturdata för jämviktskonstanter osäkra. Konservativt bör ansättas att maximal löslighet motsvaras av maximala  $\text{CO}_3$ -halten i vattnet.

Generellt erhålles något svagare komplex för  $\text{An}(\text{V})\text{O}_2^+$  än för motsvarande  $\text{An}(\text{VI})\text{O}_2^{2+}$ -komplex.<sup>5</sup> Dock kan även här bildningen av karbonatkomplex antas dominera i det aktuella pH-intervallet.

#### 2.2.7. Sammanfattning

I tabell 3 ges maximala totalhalter av lösliga specier för Sr, Ra, Ln(III), An(III), An(IV) och An(VI).

För både Sr och Ra dominerar katjoniska specier i lösning, främst  $M^{2+}$ -joner. Eftersom Ra-halten är lägre än Sr-halten (till följd av den låga lösligheten för  $RaSO_4$ ) bör en lägre fördelningskoefficient förväntas för Ra än för Sr om inte en renodlad jonbytesjämvikt antas. Detta bör ej vara fallet i granit.

Maximala halterna är lägre för både Ln(III) och An(III) än för Sr-Ra. En betydande del av den lösliga fraktionen föreligger i katjonisk form (vid låga pH). Höga och jämförbara fördelningskoefficienter bör kunna förväntas för både Ln(III) och An(III) om en sorptionsreaktion betingad av laddningsväxelvekan antas.

Tabell 3. Maximala totalhalten löslig specie med hänsyn till utfällning och komplexbildning med anjoner i grundvattnet.

M	pH	Totalhalt log $c_{tot}$		Laddningsfördelning, %		
				katjoniska	neutrala	anjoniska
Sr(II)	7	-2,7		87	13	0
	8	-3,8		87	13	0
	9	-4,8		33	17	0
Ra(II)	7	-5,8		97	3	0
	8	-5,8		95	5	0
	9	-5,7		77	23	0
Ln(III) <sup>2)</sup>	7	-9,3	-5,7 <sup>1)</sup>	88	10	2
	8	-10,6	-7,3 <sup>1)</sup>	89	9	2
	9	-11,1	-8,5 <sup>1)</sup>	94	5	1
An(III) <sup>3)</sup>	7	-8,7	-5,6 <sup>1)</sup>	95	4	1
	8	-8,3	-6,7 <sup>1)</sup>	56	44	0
	9	-6,9	-6,9 <sup>1)</sup>	9	83	8
An(IV) <sup>4)</sup>	7	-9,2		0	9	91
	8	-8,2		0	1	99
	9	-7,2		0	0	100
An(IV) <sup>5)</sup>	7	-12,0		32	25	43
	8	-11,6		5	10	85
	9	-10,7		1	1	98
AnO <sub>2</sub> (VI) <sup>4)</sup>	7	-2,3		12	49	43
	8	-2,6		0	10	90
	9	-2,6		0	2	98

1) För vatten utan  $PO_4$

2) Data för Eu

3) Data för Am

4) Data för U

5) Data för Th

(Genomgående anges log c med två siffrors noggrannhet. Med tanke på att beräkningarna delvis har baserats på extrapolerade komplexbildningskonstanter är en avrundning till en siffra motiverad).

För An(IV) erhålles också låga maximala halter i vattenlösning, speciellt för Th. Det dominerande inslaget av anjoniska specier vid höga pH borde dock ge en försämrad sorption, t.ex. i jämförelse med An(III) och Ln(III). Mest svårslöslig specie är  $\text{AnO}_2(\text{s})$ . Rimligen bör omvandlingen  $\text{An}(\text{OH})_4(\text{s}) \xrightarrow{-\text{aq}} \text{AnO}_2(\text{s})$  vara en långsam reaktion vilket bör medföra lång tid innan jämvikt uppnås vid laboratoriemässiga sorptionsmätningar utgående från An(IV) i lösning.

För An(VI) är halten lösliga specier hög. Dessutom dominerar de anjoniska komplexen i hela det aktuella pH-området, vilket bör medföra en dålig sorption.

Uppenbarligen påverkas retentionen i marken på ett avgörande sätt av grundvattnets sammansättning. Störst betydelse har pH, totalhalten  $\text{CO}_3$  och  $\text{PO}_4$  samt även F (för Ln(III) och An(III) vid låga pH) och  $\text{SO}_4$  (för Ra). Avgörande betydelse har också vattnets redoxpotential, t.ex. för An(VI)/An(IV)-systemen (jfr avsnitt 3).

### 2.3. Komplexbildning med fosfat

Vanligen är lantanidernas och aktinidernas fosfatkomplex mycket svårslösliga. Komplexbildningskonstanter är som regel ej kända. För  $\text{Ce}^{3+}$  anges dock i litteraturen<sup>4</sup> den extremt höga komplexbildningskonstanten  $\log K = 18,52$  för jämvikten  $\text{Ce}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CePO}_4$ . Data för motsvarande reaktion har ej påträffats för något annat Ln(III) eller An(III)-system. Om den angivna konstanten är riktig skulle förutsättningarna för bildning av lösliga Ln(III)- och An(III)-komplex ändras och en därmed sammanhängande försämrad sorption kunna förväntas i grundvatten innehållande  $\text{PO}_4$ .

En direkt mätning av komplexbildningskonstanten för  $\text{PO}_4$ -systemet är svår att genomföra och tolka. I stället har fördelningskoefficienter uppmätts för Eu mellan granit och grundvatten, dels utan  $\text{PO}_4$  och dels med  $\text{PO}_4$  till en satsad totalhalt av 1 ppm, vilket är högre än som kan förväntas i något naturligt grundvatten. Resultatet ges i tabell 4.

Tabell 4. Uppmätta fördelningskoefficienter för europium med och utan fosfat i vattnet (25°C, Aq<sub>1105</sub>; granit; 8 tim. kontaktid) ( $K_D = [m^3/kg]$ )

System	$\log K_D + 3$
utan $PO_4^{3-}$	3,9-4,0
med $PO_4^{3-}$ , 1 ppm	3,9

Någon signifikant skillnad mellan de båda vattnen föreligger ej. Den angivna konstanten för  $Ce^{3+}$  förefaller alltså felaktig. Dock är troligen  $PO_4$ -komplexet förhållandevis starkt eftersom annars en ökad sorption till följd av utfällning av svårlösligt  $PO_4$ -komplex hade förväntats.

#### 2.4. Förekomst av organiska ämnen i grundvattnet

Djupgrundvatten kan förväntas innehålla organiska syror som skulle kunna fungera som potentiella komplexbildare och bilda lättlösliga snabbt migrerande specier med radionuklider från avfallsförvaret. I ett av provvattnen har sålunda en halt av fulvosyror motsvarande maximalt  $5 \cdot 10^{-4}$  ekv/l uppmätts.<sup>6</sup>

Av speciellt intresse är förutsättningarna för bildande av lättlösliga aktinidkomplex. Komplexbildningen mellan aktinider och fulvosyror har inte systematiskt studerats och komplexbildningskonstanter är ej kända. Som regel är komplex mellan enkla icke-kelatbildande karboxylsyror och aktinider relativt svaga ( $\log K_1 = 2-3$ ). Det finns ingen anledning att förvänta extremt starka komplex med naturliga karboxylsyror, om inte dessa även har andra potentiellt aktiva grupper t.ex. karbonylsyren som skulle kunna medverka vid en komplexbildning med metallkatjoner. Snarare är det sannolikare att grenade eller långkedjiga naturliga karboxylsyror bildar svagare komplex än de enkla kortkedjiga av steriska skäl. Att naturliga karboxylsyror i djupgrundvatten ( $\log c_H < -3,3$ ,  $\log K_1 < 3$ ?) skulle dominera komplexbildningen med aktiniderna över t.ex. hydrolysreaktioner ( $-\log c_{OH} = 5-7$ ,



$\log K_1 \geq 8$ ) och i närvaro av andra katjoner (t.ex. Fe(II)) förefaller alltså osannolikt.

Vissa typer av fulvosyror innehåller karbonylgrupper av  $\beta$ -diketontyp. För fulvosyror med dessa grupper har relativt starka blandkomplex med metallkatjoner påvisats, t.ex. för Cu.<sup>7</sup> En bildning av starka komplex med aktinidjoner kan ej uteslutas.

På platser där utsläpp av Pu har skett i marken har retentionen i humusrik jord studerats. Från dessa undersökningar kan en del kvalitativa slutsatser dras rörande betydelsen av naturliga organiska beståndsdelar i markmaterialet.<sup>8</sup>

1. Närvaron av fulvosyror m.m. i grundvattnet verkar reducerande. Sålunda kan Fe(III) reduceras till Fe(II) och därmed även Pu(VI) till Pu(IV) eller Pu(III), Np(V) till Np(IV) och möjligen U(VI) till U(IV).
2. En betydande del (10-20 %) av sorberat Pu är på något sätt adsorberat på organiska produkter i jorden. Denna Pu-fraktion är ej vattenlöslig men kan bringas i lösning eller avlägsnas genom tillsats av en medelstark kelatbildande komplexbildare.
3. Tillsats av en stark komplexbildare t.ex. EDTA, DTPA, HTTA avlägsnar upp till 30 % av sorberat Pu, vilket kan motsvara maximal Pu-halt associerad med organiskt material.
4. Utlakning med vatten av Pu bundet i organiska fasta produkter i jorden är betydelselös jämfört med den rent fysikaliska partikeltransporten via vattnet.
5. Th, som enbart är fyrvärd, visar mycket liten tendens att migrera i jordmaterial med organisk ursprung.

Några direkta slutsatser rörande eventuell komplexbildning med vattenlösliga organiska komponenter i grundvattnet kan dock ej dras.

Det är ej sannolikt att närvaron av hydrofila organiska syror selektivt skulle gynna utlösningen av U eller Pu eller påskynda utlösningförloppet, om detta antas ske via en övergång från (U, Pu)(IV) till

- 
- 1) EDTA = etylendiamintetraättiksyra  
 DTPA = dietyltriainpentaättiksyra  
 HTTA = thenoyltrifluoroaceton

(U,Pu)(VI) (jfr. avsnitt 5). Komplex med An(VI) kan förväntas vara svagare än motsvarande komplex med An(IV). Eftersom det dock finns fulvosyror med potentiellt komplexbildande ketogrudder kan ett bidrag till den lösliga fraktionen från organiska syror ej generellt uteslutas.

### 3. SORPTION UNDER REDUCERANDE BETINGELSER

#### 3.1. Redoxbetingelser i djupgrundvatten

Redoxpotentialen i grundvatten är framför allt beroende av

- syrehalten
- närvaro av redoxpar, främst Fe(III)/Fe(II), i form av lösta species i vattnet eller mineral
- närvaro av organiska ämnen (jfr. 2.4 ovan)

I oxiderande luftmättat vatten kan redoxpotentialen uppgå till maximalt ca 0,65-0,55 V vid pH 7-9 (jfr. figur 1). I starkt reducerande syrefritt vatten kan potentialer nedåt (-0,35) - (-0,45) V erhållas i samma pH-intervall.

Djupgrundvatten från granitisk berggrund är i det närmaste syrefritt och kan innehålla upp till 10-tals ppm Fe,<sup>2</sup> vilket indikerar valens-tillståndet II hos järnet eftersom Fe(III) ej kan föreligga i löslig form i ppm-halter vid pH >7 (jfr. Appendix). Just Fe(III)/Fe(II)-systemet, som visas i figur 1, bör kunna vara en god indikator på redoxpotentialen i vattnet. Om Fe finns i påtagliga halter (=Fe(II)) bör en redoxpotential av högst 0,05-(-0,15) V förväntas för pH 7-9. För jämvikten magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/hematit(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) erhålles ännu lägre potentialer.<sup>9</sup> Utgående från jämvikter mellan järnmineral har en redoxpotential definierad av

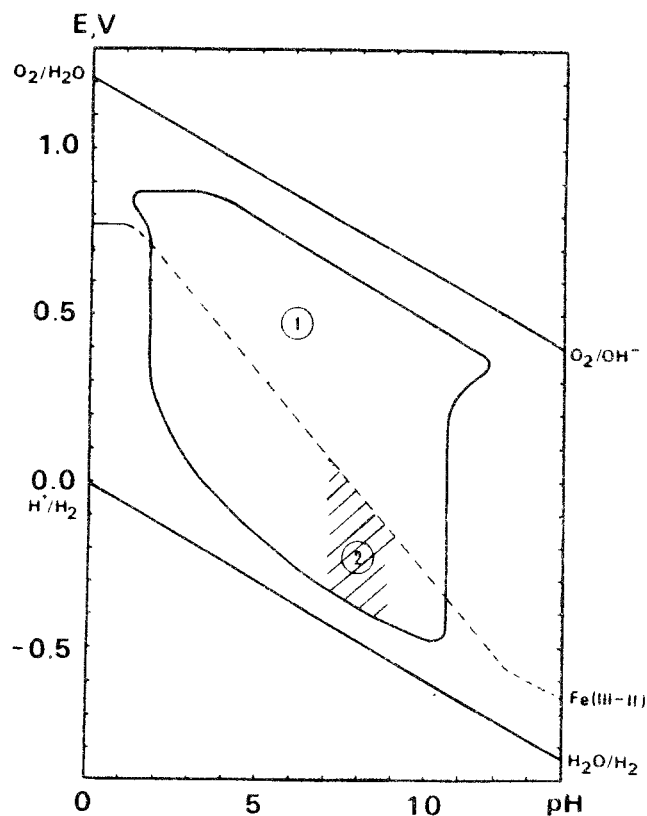
$$Eh = 0,26 \pm 0,1 - 0,059 \text{ pH} \quad (1)$$

föreslagits,<sup>9</sup> vilket ger (-0,15)-(-0,27) V i pH-intervallet 7-9.

<sup>10</sup>  
Direkta mätningar av redoxpotentialer i grundvatten från olika lokaler

studerade i samband med KBS-projektet gav redoxpotentialer (-0,15)-(-0,21) V (4 prov) samt -0,03 V (1 prov), vilket ger god överensstämmelse med ansatsen (1) ovan.

Figur 1. Potential-pH-diagram för vatten samt Fe(III)/Fe(II)-jämviktskurvan.



1. Naturligt vattens existensområde
2. Grundvatten innehållande  $Fe^{2+}$  (representativt för svenskt djupgrundvatten).

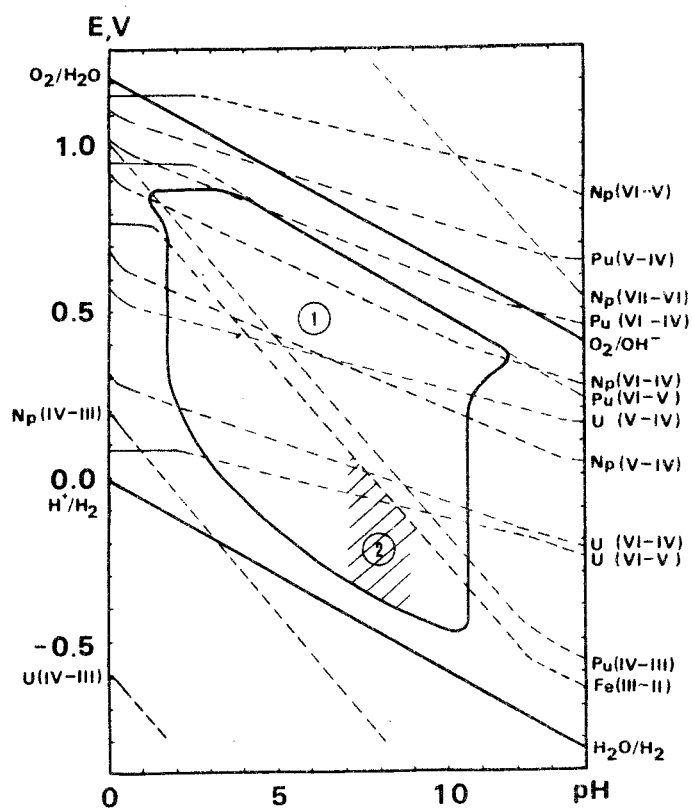
Markerat område i figur 1 förefaller alltså väl representera aktuella djupgrundvatten.

### 3.2. Sorption av uran

#### 3.2.1. Aktinidernas hydrolys och redoxkemi i vatten

Tidigare har aktinidernas hydrolys och redoxkemi i vatten teoretiskt utretts.<sup>1</sup> I figur 2 ges ett potential-pH-diagram för vatten med jämviktskurvor för U, Np, Pu och Fe inlagda. Liknande diagram avseende jämvikter med fasta faser (från ref.11) ges i Appendix, figur A9.

Figur 2. Potential-pH-diagram för aktinider i vatten.



1. Naturligt vattens existensområde
2. Grundvatten innehållande  $\text{Fe}^{2+}$  (representativt för svenskt djupgrundvatten).

Från figur 2 framgår att U, Np och Pu bör föreligga som U(IV), Np(IV) respektive Pu(IV) eller Pu(III) i djupgrundvatten med de Eh-värden som har uppmätts eller kan ansättas från figur 1.

Övergången från oxiderande miljö, där U föreligger som lösligt U(VI) till reducerande miljö, där U föreligger som U(IV) speglas väl av tillgängliga analysdata för uranhalten som funktion av Eh, tabell 5.<sup>9</sup>

Gränsen mellan oxiderande och reducerande miljö m.a.p. U(VI)/U(IV) tycks ligga kring  $\text{Eh} = 0$  i det aktuella pH-intervallet, vilket väl överensstämmer med jämviktskurvan i figur 2.

Tabell 5. Uranhalter i grundvatten<sup>9</sup>

Eh mV	pH	U-halt <sup>1)</sup> µg/l	Antal prov
450-250	7.0-7.4	5-300	6
300-216	7.1-7.7	21-150	12
250-147	6.7-7.7	40-720	23
220-57	6.7-7.5	125-5000	9
-72--195	7.2-7.7	3100-34	8
-165--212	7.5-7.8	32-3	12
-7--186	7.6-8.0	3.0-1.6	12
-5	6.55	470	1
57	7.15	9000	1
-89	7.80	76	1
-62	6.75	17	1

1) För de 4 sista proven är HCO<sub>3</sub>-halten 143, 183, 368 respektive 442 ng/l

### 3.2.2. Mätningar av fördelningskoefficienter i reducerande miljö

Tidigare utförda fördelningsmätningar<sup>1</sup> med U har gjorts i luftade system där U föreligger som U(VI). Eftersom en reduktion till U(IV) kan förväntas under representativa naturliga betingelser har nya mätningar gjorts för granit i luftfritt vatten med tillsats av Fe(II) samt för mineral innehållande Fe(II), tabell 6. En kraftigt förhöjd sorption på granit erhålles redan efter några dagars kontakttid i Fe(II)-haltigt vatten vilket indikerar en reduktion till U(IV). För klorit och magnetit erhålles även något förhöjda fördelningsfaktorer efter 14 dagars kontakttid utan annan tillsats av reducerande medel. Den förmodade reduktionen U(VI)→U(IV) kan alltså anses bekräftad. Möjligen kan även mineralsystemen (klorit, magnetit etc.) ge en reduktion efter längre kontakttid.

Eftersom Np(VI)/Np(IV)-jämvikten ligger vid ett högre Eh-värde bör även Np föreligga som Np(IV) i naturligt grundvatten. För Pu är valenstillståndet IV det stabilaste även i luftade system.

Tabell 6. Uppmätta fördelningskoefficienter för uran i olika material<sup>12</sup>  
(25°C, Aq<sub>1105</sub>; luftfria system) ( $K_d = [m^3/kg]$ )

System	Kontakttid d	log $K_d + 3$
Granit <sup>1)</sup>	1	0,6-0,8
Granit + 10 ppm Fe(II)	1	1,0
Granit + 20 ppm Fe(II)	1	1,1
Granit + 20 ppm Fe(II)	4-5	2,7-3,3
Biotit	14	0,8
Hornblände	14	0,8
Pyrit	14	0,7
Klorit	14	1,2-1,5
Magnetit	14	0,7-1,0

<sup>1)</sup>Luftat system

### 3.3. Sorption av teknetium

#### 3.3.1. Teknetiums hydrolys och redoxkemi i vatten

För Tc(IV) finns endast ett fåtal komplexbildningskonstanter bestämda, bl.a. hydrolyskonstanter.<sup>4</sup> Hydrolyskonstanternas storlek gör det troligt att hydroxiden  $TcO(OH)_2$  bör vara mycket svårlöslig ( $-\log K_s = 25 - 35$ ) och möjligen kan en bildning av hydratiserad oxid enligt

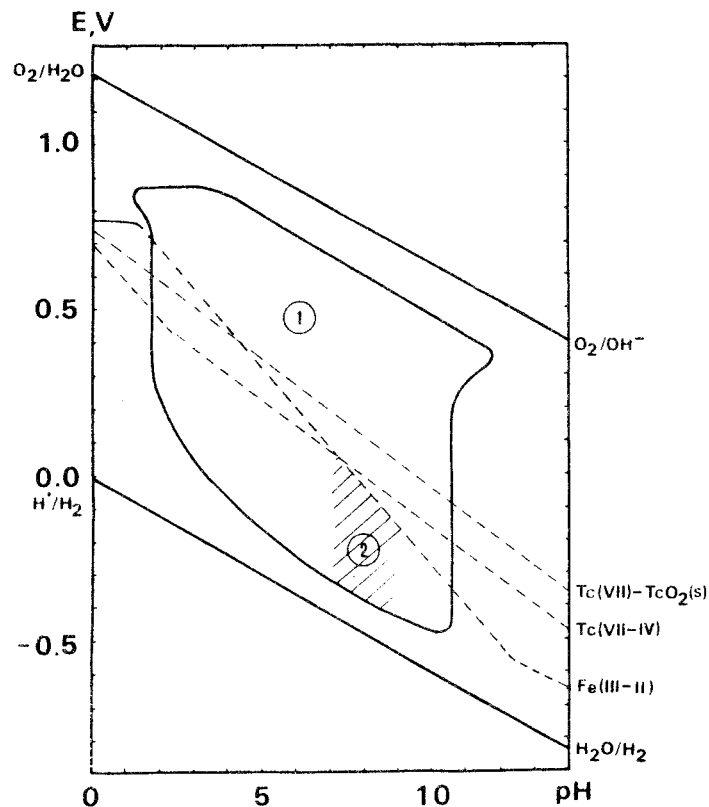


vara tänkbar. För reduktionen från Tc(VII) till Tc(IV) finns potentialer bestämda under antagandet att  $TcO_2(s)$  bildas (både i sur och alkalisk lösning.<sup>13</sup> (jfr. Appendix).

I figur 3 ges redoxpotentialen som funktion av pH för systemet Fe(III)/Fe(II) (jfr. ref. 1 ) samt för Tc(VII)/Tc(IV), dels

under antagandet att  $\text{TcO}_2(\text{s})$  är dominerande Tc(IV) produkt inom hela pH-intervallet samt dels att vid högre pH-värden hydrolysisprodukten  $\text{TcO}(\text{OH})_2$  är dominerande löslig specie. (I senare fallet har en jämviktskurva svarande mot löslighetsprodukten  $[\text{TcO}^{2+}] \cdot [\text{OH}]^2 = 10^{-30}$  ansatts). Från figur 3 framgår att en reduktion från Tc(VII) till Tc(IV) förefaller fullt möjlig i vatten vid pH 7-8 i syrefri miljö och vid närvaro av Fe(II), d.v.s. de betingelser som kan förväntas i svenskt grundvatten under de aktuella betingelserna.

Figur 3. Potential-pH-diagram för Tc i vatten



1. Naturligt vattens existensområde
2. Grundvatten innehållande  $\text{Fe}^{2+}$  (representativt för svenskt djupgrundvatten).

### 3.3.2. Mätningar av fördelningskoefficienter i reducerande miljö

Tidigare sorptionsförsök med teknetium<sup>1</sup> har givit mycket låga fördelningskoefficienter för både granit och bentonit/kvarts ( $k_d$  [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] < 1). Teknetium föreligger i luftade vattenlös-

ningar som anjoniskt  $\text{TcO}_4^-$ , som inte tycks adsorberas på bergmaterial och ej heller bildar komplex med några andra av de joner som föreligger i vattnet.<sup>13</sup> Teknetium har därigenom tidigare betraktats som helt vattentroget och skulle därmed vara den snabbast migrerande radionukliden (jämfte I) från ett avfallsförvar och alltså svara för den initiala dosbelastningen i omgivningen. Om en reduktion från  $\text{Tc(VII)O}_4^-$  till  $\text{Tc(IV)O}^{2+}$  kunde åstadkommas skulle förutsättningarna för sorption av teknetium drastiskt ändras.

Mätningar av fördelningskoefficienter för granit (kornstorlek 0,063-0,105 mm) har gjorts enligt tabell 7.

En mycket påtaglig sorption erhålles vid närvaro av Fe(II). För övriga undersökta Fe(II)-haltiga mineral är sorptionen obetydlig utom möjligen för magnetit. Den långsamma kinetiken betingas troligen av konfigurationsändringar vid reduktionsförloppet. Långtidsförsök har ej kunnat genomföras då den kortlivade  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (halveringstid 6,0 tim) användes vid försöken.

Tabell 7. Uppmätta fördelningskoefficienter för teknetium<sup>12</sup>  
(25°C,  $Aq_{1105}$ ) ( $K_d = [m^3/kg]$ )

Material	System	Kontakttid tim	$\log K_d + 3$
Granit	Luftat	24	$\leq 0$
"	Luftfritt, utan Fe(II)	24	$\leq 0$
"	Luftfritt, med Fe(II); 20 ppm	5	$\leq 0,2$
"	"	24	1,7
Hornblände	Luftfritt, utan Fe(II)	24	$\leq 0$
Biotit	"	24	$\leq 0$
Klorit	"	24	$\leq 0$
Pyrit	"	24	$\leq 0$
Magnetit	"	24	$\leq 0,4$



#### 4. KOMPLETTERANDE SORPTIONSMÄTNINGAR

##### 4.1. Fördelningskoefficienter för ren bentonit

Vid direktförvaring av utbränt kärnbränsle diskuteras användning av kompakterad bentonit som buffertmaterial. Fördelningskoefficienter har uppmätts för några nuklider i ren bentonit och jämförs med motsvarande värden för bentonit/kvarts (10:90) i tabell 8.

Tabell 8. Uppmätta fördelningskoefficienter i bentonit samt bentonit/kvarts (10:90) för Cs, Sr, Ag och Am ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $Aq_{1105}$ ; kontakt-tid 24 tim) ( $K_d = [m^3/kg]$ )

Grundännen	$\log K_d + 3$	
	A	B
Cs	1,6 (1,3-1,4)	1,7
Sr	2,1 (1,5)	2,1
Ag	2,8 (1,8)	3,4
Am	2,5 (3,6)	3,2

A = Enbart centrifugerade prov ( $\leq 7000$  varv/min; 1 tim). Värden för bentonit/kvarts inom parentes.

B = Centrifugerade prov + filtrering (porstorlek 0,2  $\mu\text{m}$ )

Som tidigare observerats<sup>1</sup> bildas en möjligen kolloidal lerfraktion som ej kan frånskiljas genom centrifugering. Öväntat hög sorption konstaterades för Ag. För Sr och Cs erhöles högre sorption i ren bentonit (en faktor 2-4) medan Am visade en lägre men fortfarande hög sorption.

##### 4.2. Fördelningsmätningar efter lång kontakttid

Tidigare använda system<sup>1</sup> har mätts efter lång kontakttid (6-8 månader,  $25^{\circ}\text{C}$ ). I tabell 9 ges uppmätta fördelningskoefficienter efter lång tid samt för jämförelse värden för kort kontakttid (1 vecka)

Av speciellt intresse är retentionen i granit.

För prover med låg nuklidhalt i jämvikt med låghaltsvattnet har

fördelningskoefficienterna ökat med en faktor 2-4 utom för U och Np samt för Ra och Th. För U, som föreligger som U(VI) erhålles ingen ändring medan ökningen för Np (som Np(V)) är obetydlig.

För Ra och Th ökar fördelningskoefficienten med en faktor 5.

För Th kan detta möjligen spegla den långsamma bildningen av  $\text{ThO}_2(s)$  ur  $\text{Th(OH)}_4(s)$  (jfr. 2.2.5.).

Tabell 9. Uppmätta fördelningskoefficienter i bentonit/kvarts och i granit ( $25^\circ\text{C}$  kontakttid  $\geq 6$  mån; inom parentes ges värden för kontakttid  $\leq 7$  dygn) ( $K_d = [\text{m}^3/\text{kg}]$ )

Grundämne	Halt <sup>1)</sup>	$\log K_d + 3$			
		Lera/aq <sub>1105</sub> <sup>2)</sup>	Lera/aq <sub>293</sub>	Berg/aq <sub>1105</sub>	Berg/aq <sub>293</sub>
Sr	I	1,5 (1,5)	1,5 (1,5)	1,0 (0,8)	1,2 (0,9)
	II	(1,5)	1,3 (1,7)	1,0 (0,8)	1,2 (1,0)
Zr	I	3,2 (2,8)	(1,9)	3,0 (3,1)	3,5 (3,1)
	II	3,2 (2,8)	(1,7)	3,5 (3,5)	3,4 (3,3)
Cs	I	1,5 (1,4)	1,6 (1,5)	2,4 (1,8)	2,5 (2,1)
	II	1,4 (1,3)	1,5 (1,4)	1,6 (1,3)	1,8 (1,5)
Ce	I	3,8 (3,2)	2,3 (2,3)	4,4 (3,8)	4,4 (4,1)
	II	3,6 (3,1)	2,7 (2,4)	4,3 (3,7)	4,1 (3,8)
Nd	I	3,0 (2,9)	1,9 (1,9)	3,9 (3,3)	4,1 (3,6)
	II	2,8 (3,0)	2,0 (2,0)	3,7 (3,2)	4,3 (3,5)
Eu	I	3,4 (3,1)	(2,3)	>4,5 (4,0)	4,2 (3,9)
	II	3,3 (3,3)	(2,4)	4,0 (4,1)	4,3 (4,0)
Ra	I	2,4 (1,6)	2,2 (1,7)	2,4 (2,0)	2,7 (2,0)
	II				
Th	I	3,8 (2,4)	2,5 (1,9)	>4,0 (2,9)	3,6 (2,9)
	II	2,8 (2,5)	2,1 (1,6)	3,3 (2,9)	3,7 (3,1)
U	I	0,6 (0,5)	1,2 (1,0)	0,8 (0,8)	0,8 (0,8)
	II	0,5 (0,4)	1,3 (0,9)	0,7 (0,6)	0,7 (0,7)
Np	I	1,3 (1,0)	1,1 (1,0)	1,9 (1,4)	1,8 (1,6)
	II				
Pu	I	2,2 (1,8)	(1,9)	>2,5 (1,8)	>2,5 (2,2)
	II				
Am	I	3,9 (3,6)	2,7 (2,3)	4,2 (3,7)	4,5 (4,1)
	II				

1) I:  $\leq 10^{-5}$  mM  
II:  $10^{-2}$  mM

2) Med lera avses här bentonit/kvarts (10:90)

#### 4.3. Aktiverat kapslingsmaterial

I kapslingsmaterialet kan förekomma  $^{59}\text{Ni}$  ( $t_{1/2} = 7,5 \cdot 10^4$  år) vars långa halveringstid motiverar en fördelningsmätning.

För granit, Aq 1105, 25°C och 24 tim kontakttid uppmättes  $\log K_d = -0,5$  (m<sup>3</sup>/kg). Retentionen är alltså jämförbar med t.ex. Cs eller Ra.

#### 4.4. Bildning av kolloidala specier

Tidigare har observerats,<sup>1</sup> att oväntat låga fördelningskoefficienter erhöles för kombinationen lera/låghaltsvatten (tabell 9) liksom även för ren bentonit (tabell 8). I det senare fallet erhöles högre värden efter filtrering av mätproverna. Dessa resultat indikerar att en påtaglig andel av leran tycks föreligga i kolloidal form vid låg salthalt i vattnet, medan en utsaltning tycks ske vid den högre salthalten, och därmed en reducering av den kolloidala fraktionen, vilket är helt rimligt.<sup>14</sup>

I naturligt grundvatten föreligger troligen en del av järnet i kolloidal form (< 1 ppm ?) samt dessutom Al-Si-kolloider (~ 0.01 ppm ?).<sup>6</sup> Dessa kolloider skulle kunna fungera som bärare av radionuklider och därmed förbättra migrationsmöjligheterna. En filtrering och därmed kvarhållning av kolloidala partiklar är möjligen troligare eftersom sprickorna i berget knappast torde vara öppna kanaler. Möjligheten till radionuklidtransport via naturliga kolloider eller i form av radiokolloider (t.ex. oladdade oxidspecier) har ej vidare studerats.

#### 4.5. Sorption på bergytor

##### 4.5.1. Mätning på bergytor

Tidigare utförda sorptionsmätningar för Sr, Cs och Am på färska bergytor och gamla sprickytor i granit<sup>1</sup> har kompletteras enligt tabell 10.

Ur uppmätta  $K_a$ -värden har alltså bestämts omräkningsfaktorer (mot-svarande specifika ytan  $a_m$ ) för omformning av  $K_d$ -värden för krossat material till  $K_a$ -värden representativa för en naturlig sprickyta. Som väntat är tiden till jämvikt lång. Omräkningsfaktorerna baserade på  $K_a$ -värden efter 1 veckas kontakttid är följaktligen lägre än tidigare rapporterade värden<sup>1</sup> baserade på 1-dygnsmätningar (högre

$K_a$ -värden, d.v.s. ökad sorption, efter lång kontakttid). Dock har jämvikt ej uppnåtts efter 1 vecka för Am och troligen ej heller för Cs, vilket medför att motsvarande  $a_m$ -värden troligen bör vara ännu lägre.

Tabell 10 Uppmätta fördelningskoefficienter för Cs, Sr och Am på bergytor ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Ag}_{1105}$ )

Element	Material	Yta <sup>1)</sup>	$\log k_d + 3$ <sup>2)</sup>	$\log K_a$ <sup>3)</sup>	$a_m$ <sup>4)</sup>
Sr	Krossat berg		0,8-1,0		
	Färsk bergyta			(-2,3) <sup>5)</sup>	
	Gammal sprickyta	38,3		-2,00	
Cs	Krossat berg		2,1-2,4		
	Färsk bergyta	27,5		-1,60 <sup>6)</sup>	5-10
	Gammal sprickyta	24,9		-0,96 <sup>6)</sup>	1-2
Am	Krossat berg		3,6-4,1		
	Färsk bergyta	24,6		0,40 <sup>6)</sup>	2-5
	Gammal sprickyta	29,3		0,15 <sup>6)</sup>	3-9

1) Geometrisk yta utan hänsyn till skrovlighet,  $[\text{m}^2] \cdot 10^4$

2) Uppmätt värde för krossat material, 0,063-0,105 mm,  $[\text{m}^3/\text{kg}]$

3) Uppmätt värde efter 7 dygn,  $[\text{m}^3/\text{m}^2]$

4)  $a_m = k_d/k_a$

5) Tidigare mätning, kontakttid 1 dygn

6) Ej jämvikt

#### 4.5.2. Sorptionsmekanismer

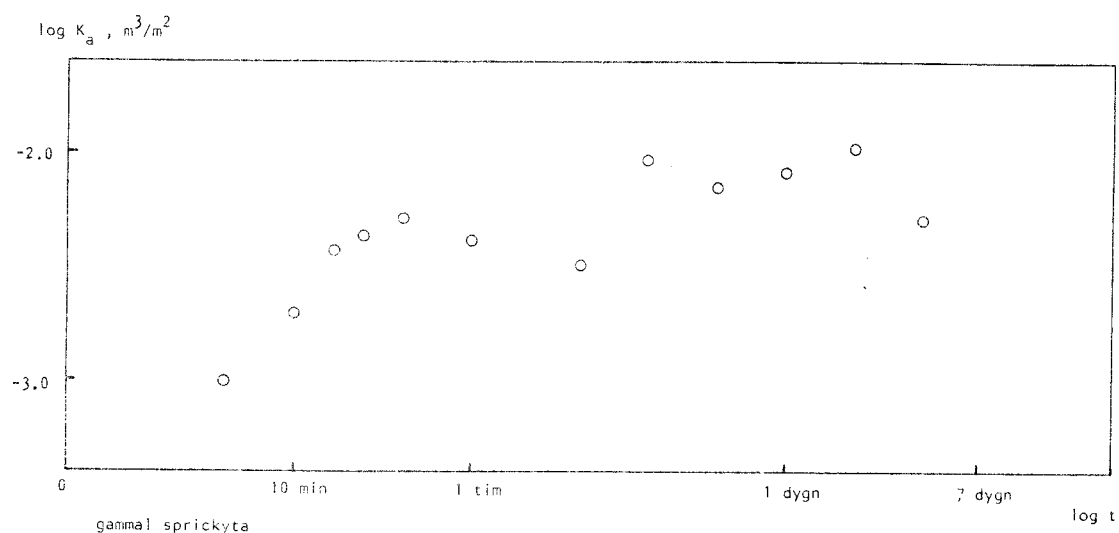
En analys av sorptionsmekanismer är ej möjlig enbart på basis av hittills utförda fördelningsstudier. Dock kan vissa kvantitativa slutsatser dras (jfr. figur 4).

En renodlad jonbytesjämvikt kan ej förväntas vid sorption på granit. Snarare förefaller adsorption betingad av laddningsskillnader mera rimlig. Företrädesvis bör katjoniska specier adsorberas på granit-mineralens i huvudsak negativt laddade silikatgrupper.

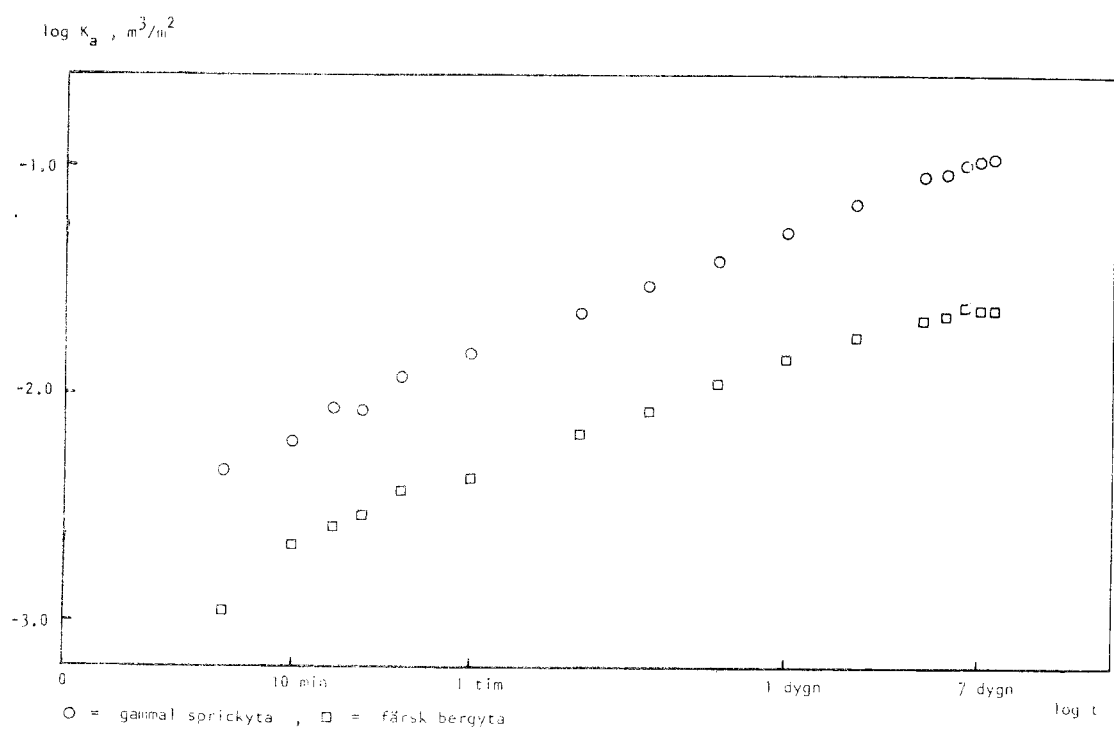
I figur 5 visas fördelningskoefficienten som funktion av maximala halten neutrala och anjoniska specier i lösning, vilket visar en påtaglig tendens till ökat  $k_d$ -värde med minskad totalhalt neutrala och anjoniska grupper.

Figur 4. Uppmätta ytfördelningskoefficienter som funktion av kontakttider för Sr, Cs och Am i kontakt med färska bergytor och gamla sprickytor i granit.

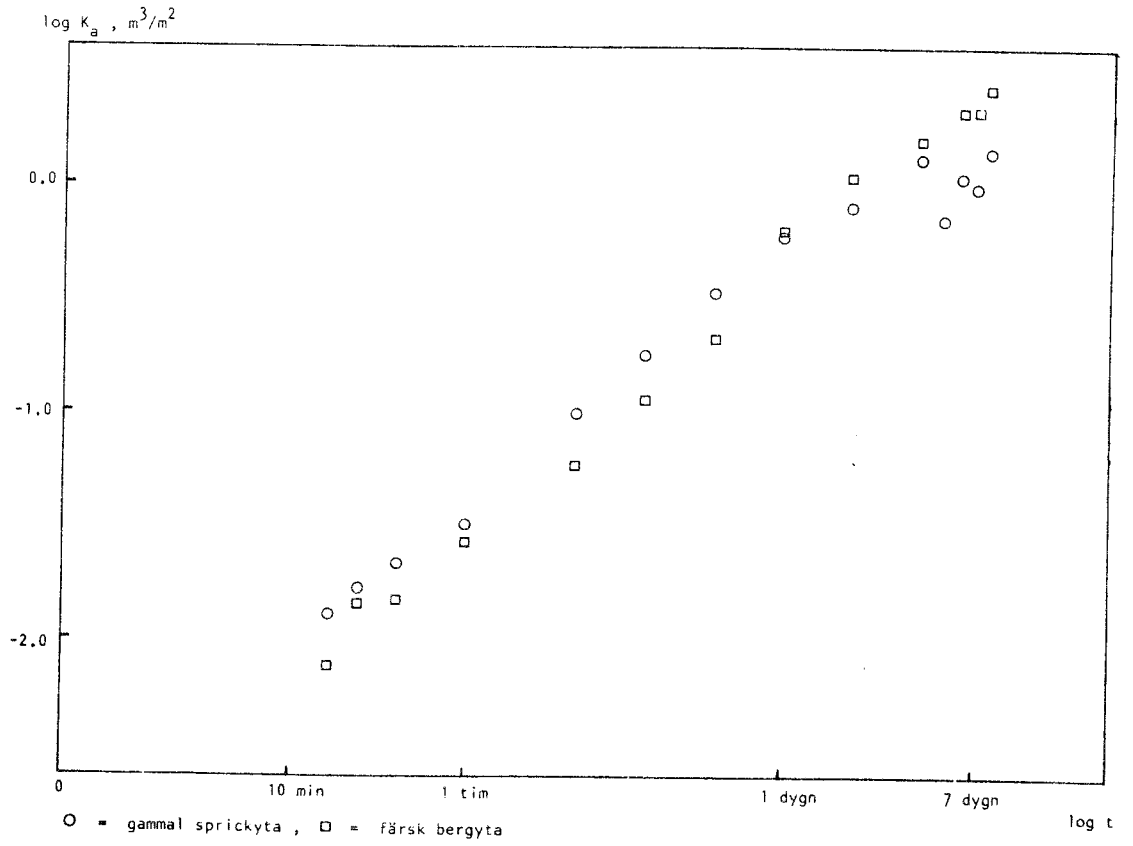
### Strontium



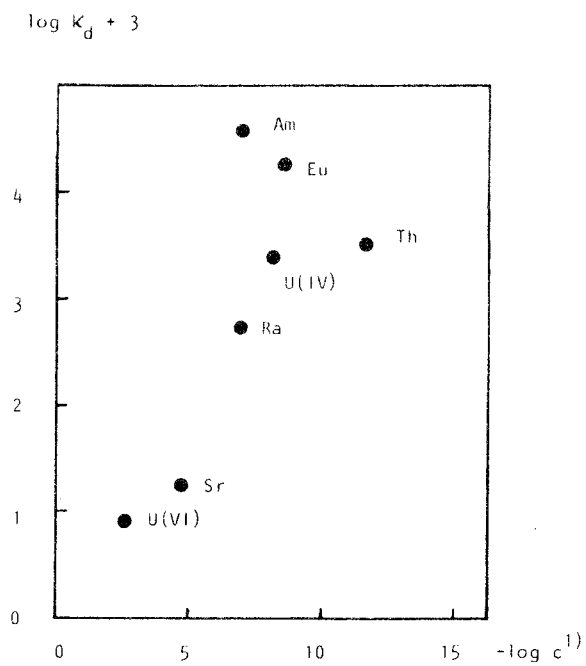
### Cesium



Figur 4. (forts.) Americium



Figur 5. Fördelningskoefficienten som funktion av totala halten neutrala och anjoniska specier.



1) Totala koncentrationen av neutrala specier och anjoner.

För Sr är jämvikten förhållandevis snabb och dessutom reversibel. Skillnaden mellan gamla sprickytor och färska brottytor är obetydlig. Kornstorleken spelar en betydande roll. Detta tyder på en ytabsorption av katjoner på mineralkornen som möjlig mekanism.

För Cs är jämvikten långsam. Gamla sprickytor visar signifikant större sorption än nya brottytor. Desorptionsförloppet är långsammare än sorptionsförloppet, speciellt för gamla sprickytor. Kornstorleken spelar obetydlig roll. Detta kan tolkas så att sorptionsförloppet delvis har jonbyteskaraktär. En invandring av Cs kan ske in i gittren vilket medger en partiell mineralisering och fixering. Speciellt i gamla brottytor som under lång tid utsatts för förbiströmande vatten kan gittervakanser svarande mot potentiella Cs-positioner finnas tillgängliga.

För Am är jämvikten långsam och har en påtaglig grad av irreversibilitet. Skillnaden mellan gamla och nya brottytor är obetydlig. En viss inverkan av kornstorleken kan observeras. En sorptionsreaktion motsvarande utfällning och adsorption av hydroxidkomplex, delvis inne i gittret med mineralisering som följd, kan förklara de gjorda observationerna.

#### 4.6. Förväntad fördröjning i marken

Praktiskt bör en formell omräkning av  $K_d$ -värden till  $K_a$ -värden, representerande planparallella sprickytor, kunna göras enligt

$$K_a = K_d/k \quad (3)$$

Tabell 11. Omräkningsfaktorer för beräkning av  $K_a$  för naturlig spricka ur  $K_d$ -värden (granit)

Element	k ( $m^2/kg$ )
M(I): Cs	~3
M(II): Sr, Ra	~2
M(III): Ce, Nd, Eu, Am	~10
M(IV): Tc, Zr, Th, U, Np, Pu	~10

I tabell 12 ges  $K_d$ -värden och motsvarande  $K_a$ -värden för sorption vid 25°C i granit, reducerande miljö, lång kontakttid och normal grundvattensammansättning (Aq<sub>293</sub>).

Tabell 12. Förväntade fördelningskoefficienter i granit (25°C, lång kontakttid, Aq<sub>293</sub>) ( $K_d = [m^3/kg]$ ,  $K_a = [m^3/m^2]$ )

Element	log $K_d+3$	log $K_a$
Sr	1,3	-2,0
Zr	3,5	-0,5
Tc	>1,7	>(-2,3)
I	-	-
Cs	2,5	-1,0
Ce	4,4	>0
Nd	4,1	>0
Eu	4,2	>0
Ra	2,7	-0,60
Th	3,6	-0,40
U(IV)	3,3	-0,70
(U(VI))	0,8	-3,2
Np(IV)	3,3 <sup>1)</sup>	-0,70 <sup>1)</sup>
(Np(V))	1,8	-2,2
Pu	>2,5	>(-1,5)
Am	4,5	>0

<sup>1)</sup> Samma värden som för U(IV) ansätts

## 5. UPPLÖSNING AV URANOXIDMATRISEN I VATTEN

### 5.1. Oxidativ nedbrytning av UO<sub>2</sub>-gittret

Uran-syresystemet är ett av de mest komplexa oxidsystemen som är kända.<sup>15</sup> Totalt har ett 25-tal olika binära oxider beskrivits, vars existensområden definieras av syre-urankvoten och temperaturen. Oxiden UO<sub>2</sub> uppvisar fluoritstruktur i kristallint tillstånd. Oxidens stökiometriska sammansättning, definierad av x i UO<sub>2 ± x</sub>, kan variera utan att fluoridgittret nedbryts. Vid hög temperatur och reducerande betingelser bildas substökiometriska oxider (UO<sub>1,994</sub> vid 1200°C, UO<sub>1,7</sub> vid 2300°C etc.) som sönderdelas till U + UO<sub>2</sub> vid nedkyllning, vilket bör motsvara betingelserna i utbränt kärnbränsle. I kontakt med syre kan superstökiometriska oxider bildas redan vid rumstemperatur. Överskottssyret fördelas slumpvis på tillgängliga positioner i fluoritgittret, t.ex. i centrum, vilket medför en viss förskjutning av övriga



närliggande syreatomer. Syretrycket vid jämvikt är följaktligen många tiopotenser högre för  $UO_{2+x}$  med syre i interstitialpositioner än för  $UO_{2-x}$  med syrevakanser i anjonpositioner. Intermediära metastabila oxider med sammansättningen  $U_4O_9 (=UO_{2,25})$  och  $U_3O_7 (=UO_{2,33})$  har identifierats, i vilka det ursprungliga  $UO_2$ -fluoritgittret är intakt. En stabil slutprodukt är vid måttligt syretryck och låga temperaturer ( $<300^\circ C$ ) oxiden  $U_3O_8 (=UO_{2,67})$  vilken valensmässigt formellt kan beskrivas som  $U(V)_2U(VI)O_8$  och kan sägas vara relaterad till oxiden  $UO_3$  snarare än  $UO_2$ .

För övrigt existerar även fluoritfaser  $(U, M(III))O_{2\pm x}$  inom ett stort U:M(III)-intervall, där M(III) är en lantanid. En blandoxid av denna typ har större benägenhet än  $UO_{2-x}$  för upptag av syre, vilket bör vara fallet för utbränt kärnbränsle.

Plutonium bildar, liksom uran, icke-stökiometriska oxider, dock ej superstökiometriska av typen  $PuO_{2+x}$  ens vid höga syretryck. Dock kan  $PuO_2$  absorbera syre i ett ytskikt vilket ger en O:Pu-kvot som är större än 2. I likhet med motsvarande uranoxid har  $PuO_2$  fluoritstruktur. Stabila substökiometriska oxider av typen  $Pu_2O_3 (=PuO_{1,51}, PuO_{1,62}, PuO_{1,95}$  etc.) har identifierats.

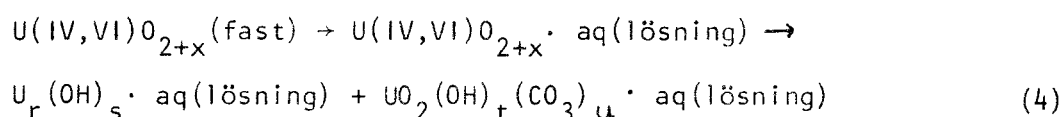
Oxider av typen  $UO_2$ - $PuO_2$  bildar fasta lösningar,  $(U,Pu)O_2$ , med bibehållen fluoritstruktur. För utbränt kärnbränsle kan alltså sammansättningen formellt anges inom gränserna  $UO_2 - UO_{2,67}$  och  $PuO_2 - PuO_{1,5}$ .

Segregation av U-Pu i blandoxiden sker endast vid hög temperaturgradient ( $>800^\circ/cm; \geq 2300^\circ C$ ). Ett syreupptag kan alltså ske i uranoxiden, som formellt leder till en ökning av oxidations-talet, men ej i ren plutoniumoxid. I utbränt bränsle, där uranoxidgittret kraftigt deformerats genom bestrålning och inväxt av klyvningsprodukter och transuraner till närmare 5 % bör fortfarande ett påtagligt syreupptag kunna ske.

Ren  $UO_{2+x}$  är löslig i flera koncentrerade syror medan  $PuO_{2-x}$  som regel är mera svårlöslig. Till följd av bestrålning och gitternedbryt-

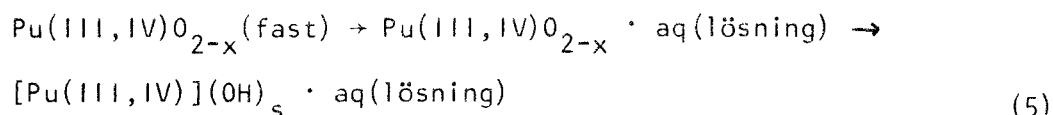
ning ökar lösligheten hos bestrålat  $(U,Pu)O_2$ . Lösligheten i vatten torde dock vara ytterligt låg, även för den formellt oxiderade  $UO_{2,67}$ . Någon mekanism som selektivt skulle lösa ut uran eller plutonium ur den fasta oxidmatrisen i utbränt kärnbränsle förefaller ej trolig.

För uran bör upplösningsförloppet i karbonathaltigt vatten kunna beskrivas av



En bildning av ett lättlösligt 6-värdt karbonatkomplex bör primärt kunna ske och 4-värda specier i lösning kan oxideras till 6-värdt tillstånd av närvarande radiolyssyre. Transporthastigheten för uran begränsas av diffusionshastigheten för uranylkarbonatkomplexen. Utanför radiolyszonen sker sannolikt en gradvis reduktion från 6-värdt till 4-värdt tillstånd med utfällning och ökad sorption som följd.

För plutonium bör upplösningsförloppet i vatten ske enligt



Hydroxidspecier med låg löslighet bildas primärt men kan oxideras av radiolytiskt bildat syre till  $Pu(VI)$ , vilket medger en bildning av lättlösliga hydroxid-karbonatkomplex analogt med uran. Dock bör i första hand närvarande uran oxideras i stället för plutonium. Plutonium i högre valenstillstånd reduceras snabbt till 4- eller möjligen 3-värdt tillstånd när radiolyszonen lämnats, till följd av de reducerande betingelserna i grundvattnet, med hydroxidutfällning och sorption som följd.

Genom hydratisering kan 6-värda hydrat av typen  $UO_3 \cdot xH_2O (=UO_2(\text{OH})_2 \cdot \text{aq})$  bildas under kraftigt oxiderande betingelser genom direkt hydratisering av fast  $UO_3$ . Icke-isostrukturella plutoniumoxider av typen  $PuO_3 \cdot xH_2O$  är även kända.

Med väteperoxid som troligen kan frigöras vid radiolysen kan peroxider av typen  $UO_4 \cdot \text{aq}$  eller  $PuO_4 \cdot \text{aq}$  bildas utgående från väteperoxid och

aktinyljoner i lösning. En löslig specie av typen  $U_2O_5(O_2)_2H^-$  kan även bildas vid pH 8, vilken dock troligen saknar betydelse i jämförelse med de dominerande lösliga karbonatkomplexen i det aktuella pH-området.

Mekanismen och tidsförloppet för upplösning och nedbrytning av blandoxiden  $(U,Pu)O_2$  i naturligt vatten är dåligt experimentellt studerade. I Okloreaktorns vattenmiljö skedde ingen påtaglig utvandring av vare sig uran eller plutonium. Någon omfattande oxidation av uranet till följd av radiolys tycks ej ha skett och ej heller någon selektiv utlakning av uran eller plutonium till följd av någon annan mekanism.

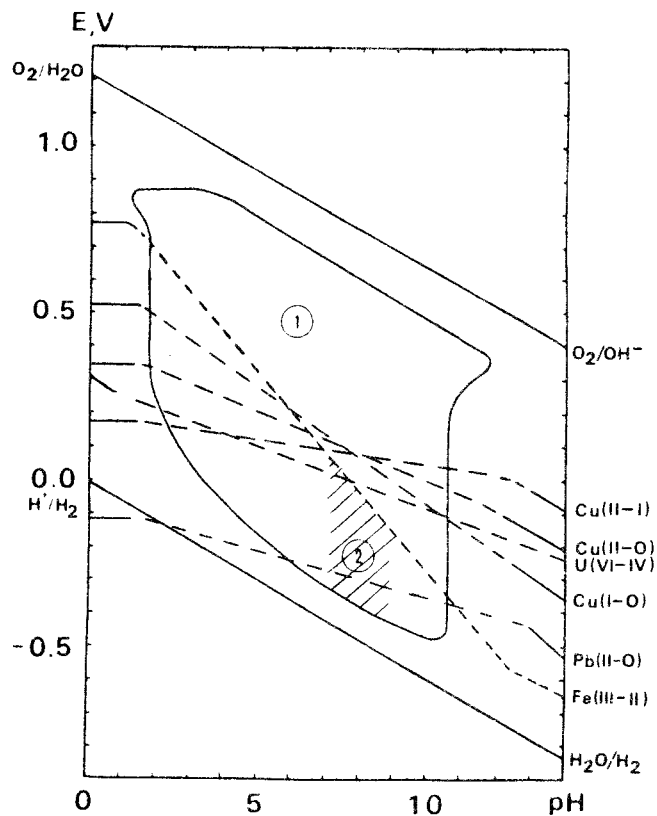
Sammanfattningsvis kan konstateras att trots att formell oxidation kan ske av uranet redan i det fasta gittret bibehålls troligen gitterstrukturen. Oavsett den ökade lösligheten hos uran i karbonathaltigt vatten vid övergång från 4-värt till 6-värt tillstånd är troligen kinetiken för nedbrytningen av fluoritgittret helt avgörande för upplösningen av den fasta blandoxiden. En upplösningshastighet för uran och plutonium proportionell med halten i oxidmatrisen förefaller rimlig, om gitternedbrytningen antas hastighetsbestämmande. Borttransporten från bränslets omedelbara närhet bör dock kunna ske snabbare för uran än plutonium till följd av en eventuell oxidation och karbonatkomplexbildning.

## 5.2. Reaktioner med kapslingsmaterialet

Inom KBS-projektet har olika kapslingsalternativ diskuterats. Metaller som är aktuella som kapslingsmaterial är Cu, Pb och Zr. I figur 6 visas redoxjämviktskurvor för systemen Cu(II-0), Pb(II-0) och U(VI-IV) i vatten.

Som framgår av figur 6 är det termodynamiskt ej möjligt att oxidera Cu med U(VI). Däremot kan Pb teoretiskt mycket väl oxideras av U(VI) och en blyinkapsling kan därför möjligen fungera som en redoxbuffert för uransystemet vilket försvårar en oxidation av U(IV) till U(VI).

Figur 6. Potential-pH-diagram för Cu(II-0), Cu(I-0), Pb(II-0) samt U(VI-IV)



1. Naturligt vattens existensområde
2. Grundvatten innehållande  $Fe^{2+}$  (representativt för svenskt djupgrundvatten).

Oxidation av Zr(0) till Zr(IV) sker redan vid mycket låga potentialer. Ett passiverande oxidskikt utbildas som försvårar vidare oxidation.

Tidigare har påvisats att jod ej sorberas i nämnvärd grad av granit. Jod föreligger som  $I^-$  under de aktuella betingelserna och kan ej oxideras i naturlig vattenmiljö. Ej heller finns ämnen i naturligt vatten som kan ge svårlösliga  $I^-$ -föreningar.

Det är intressant att konstatera, att en av ett fåtal svårlösliga  $I^-$ -föreningar är  $CuI(s)$  ( $\log K_s = -12$ ). Vid oxidationen av en Cu-kapsel vid de redoxpotentialer som är aktuella bör primärt Cu(I) bildas, vilket alltså potentiellt kan medverka till att ge en viss retention av utläckande  $I^-$ . Aktuella halter och effekter på I-migrationshastigheten etc. har ej vidare analyserats.

## 6. SLUTSATSER

### 6.1. Tillgängliga mätresultat

Kemiska jämvikter i marken har diskuterats utgående från kända eller uppskattade komplexbildningskonstanter och löslighetsdata för specier som potentiellt kan bildas vid radionuklidutläckning i grundvattenmiljö. Speciellt beaktas utfällning av svårlösliga föreningar och sammansättningen hos den lösliga fraktionen av intressanta radionuklider .

I djupgrundvatten är miljön reducerande, varför sorptionsmätningar har gjorts i reducerande vatten för U och Tc. Som väntat erhöles god retention i jämförelse med retentionen i oxiderande miljö, då andra specier dominerar i vattnet.

Kompletterande fördelningsmätningar har gjorts på krossad granit efter lång kontakttid (>6 månader), vilket gav en större sorption än efter kort kontakttid (<1 vecka), samt på bergytter. Mätningar har även utförts för ren bentonit.

Upplösningen i vattenmiljö av  $UO_2$ -matrisen i det utbrända bränslet diskuteras.

De nya fördelningskoefficienter som framräknats för lång kontakttid och speciellt i reducerande miljö har avsevärt förändrat riskbedömningar och säkerhetsanalyser. Speciellt påverkas sorptionen av U, Np och Tc av vattnets redoxpotential.

Migrationen i marken förefaller vara betydligt långsammare än som tidigare ansatts.

### 6.2. 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. Studium av mekanismen för sorptionen.

En systematisk undersökning med avsikt att klargöra sorptionsmekanismer bör göras med variation av parametrar relaterade till både fasta fasen och vattenfasen.

2. Analys av kemiska jämvikter i grundvattnet.

Kemiska tillståndet hos radionuklider i grundvattnet, vilket är betingat av vattnets saltinnehåll, är av avgörande betydelse för sorptionsförloppet. Speciellt bör hydrolysreaktionerna och redoxförhållanden analyseras.

3. Studium av upplösning av uranoxid i vatten.

Utlakningsmekanismen för U och Pu ur utbränt kärnbränsle är dåligt känd. Direkta mätningar i reducerande vattenmiljö under inverkan av alfastrålning vore önskvärda.

4. Studium av organiska komplexbildare i grundvatten.

Kartläggning av potentiella naturliga komplexbildare, t.ex. fulvosyror, borde göras och motsvarande komplexstyrkor uppskattas, främst för komplex med aktinider.

5. Undersökning av kolloiders roll i migrationsförloppet.

Betydelsen av naturliga kolloider eller eventuellt bildade radio-kolloider för retentionen i marken är dåligt känd.

6. Modellformulering och in situ-mätningar.

En modell som bättre beskriver migrationsförloppet borde framtas och testas i kombination med laboratoriemätta data och in-situ-mätningar.

7. REFERENSER

1. B. Allard, H. Kipatsi, J. Rydberg, "Sorption av långlivade radionuklider i lera och berg. Del 1", KBS Teknisk Rapport 55, 1977.
2. Analysdata utsända från KBS under 1977 (AB Hydroconsult, Orrje, m.fl.)

3. J. Rennerfelt, "Sammansättningen av grundvatten på större djup i granitisk berggrund", KBS Teknisk Rapport 36, 1977.
4. L.G. Sillén, A.E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Publ. No. 17 och No. 25, The Chemical Society, London 1964 och 1971  
R.M. Smith, A.E. Martell, "Critical Stability Constants. Vol. 4: Inorganic Complexes", Plenum Press, New York 1976.
5. S. Ahrland, J.O. Liljenzin, J. Rydberg, "Actinide Solution Chemistry", i Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford & New York 1973.
6. G. Jacks, "Grundvattenkemi på större djup i urberget", Inst. f. Kulturteknik, Tekniska Högskolan, 1977.
7. M. Schnitzer, H. Kodama, "Reactions between fulvic acid and  $\text{Cu}^{2+}$ -montmorillonite", Clays and Clay Minerals 20 (1972) 359.
8. E.A. Bondietti, S.A. Reynolds, M.H. Shanks, "Interactions of Plutonium with Complexing Substances in Soils and Natural Waters", i Transuranium Elements in the Environment, IAEA SM-199/51, 1976, s.27
9. O. Brotzen, "Geologi" (prel. manuskript), 1978.
10. I. Grenthe, "Bestämning av redoxpotentialer i grundvatten från olika lokaler", rapport KBS 1978-03-13.
11. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Bruxelles 1966.
12. Mineralproven (magnetit, pyrit, hornblende, biotit och klorit) har ställts till förfogande av SGU (A.M. Bruswitz, A. Sjödin, O. Brotzen) och är hämtade från Naturhistoriska museets mineralogiska avdelning.
13. R.D. Peacock, "Technetium", i Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford & New York 1973.
14. J.C. LeBell, "Colloid Chemical Aspects of the Confined Bentonite Concept", YtKemiska Institutet, Stockholm, 1978-07-07.
15. C. Keller, "The Actinides. Compounds", i Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Oxford & New York 1973

## A1. JÄMVIKTSSAMMANSÄTTNINGEN I VATTEN

A1.1. Komplexbildningskonstanter

I tabell A1 - A5 ges jämviktskonstanter<sup>4</sup> för komplex med  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ . Extrapolerade eller osäkra värden inom parentes; ansatta icke-uppmätta värden med *spärrad* stil.

Tabell A1. Jämviktskonstanter (log k) för  $\text{H}^+$  och alkalimetallerna

L	Reaktion	M				
		H	Na	K	Rb	Cs
$\text{OH}^-$	ML/M·L	14,00	-0,2	-0,5		
$\text{CO}_3^{2-}$	HL/H·L	10,33				
	$\text{H}_2\text{L}/\text{H}\cdot\text{HL}$	6,35				
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	HL/H·L	13,1				
	$\text{H}_2\text{L}/\text{H}\cdot\text{HL}$	9,86				
	$\text{H}_2\text{L}_2/\text{H}^2\cdot\text{L}^2$	(26,6)				
	$\text{H}_4\text{L}_4/\text{H}^4\cdot\text{L}^4$	55,9				
	$\text{H}_6\text{L}_6/\text{H}^6\cdot\text{L}^6$	78,2				
	$\text{H}_2\text{L}/\text{SiO}_2(\text{s})$	-2,74				
$\text{NO}_3^-$	ML/M·L		(-0,6)	(-0,15)		(0,01)
$\text{PO}_4^{3-}$	ML/M·L	12,35				
	MHL/M·HL	7,20	(0,8)	(0,7)		
	$\text{MH}_2\text{L}/\text{M}\cdot\text{H}_2\text{L}$	2,15				
$\text{SO}_4^{2-}$	ML/M·L	1,99	0,70	0,85		
$\text{F}^-$	HL/H·L	3,17				
	$\text{HL}_2/\text{HL}\cdot\text{L}$	0,5				
$\text{Cl}^-$	ML/M·L			(-0,7)	(-0,55)	(-0,39)

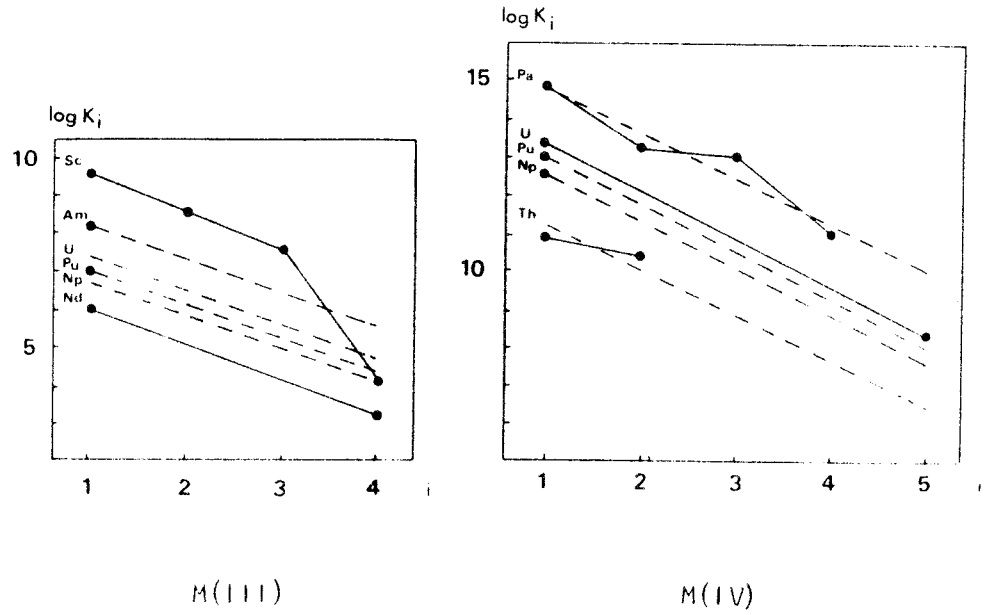


Tabell A2. Jämviktskonstanter (log K) för alkaliska jordartsmetaller

L	Reaktion	M				
		Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
OH <sup>-</sup>	ML/M·L	2,58	1,3	0,8	0,6	0,6
	$M_4L_{1/4}/M^4 \cdot L^4$	16,3				
	$M \cdot L^2/ML_2aq(s)$				-3,6	
	$M \cdot L^2/ML_2(s)$	-11,15	-5,19	-8		-8
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ML/M·L	2,88	3,15	8	2,78	8
	MHL/M·HL	0,95	1,0	1		1
	M·L/MLaq(s)	-4,67				
	M·L/ML(s)	-7,46	-8,35	-9,03	-8,30	-8
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ML/M·L	(4,6)	(3,5)	8		8
	MHL/M·HL	(1,0)	(0,8)	1		1
	$M(HL)_2/M \cdot (HL)^2$	(4,2)	(3,3)	8		8
	M·L/ML(s)	-8	-7,2	-7	(-4,9)	-8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ML/M·L	0,8	0,7	0,8	0,9	1
	$ML_2/M \cdot L^2$	0,8	0,6	0,8	1,0	1
PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	ML/M·L	(4,4)	6,46	(5,5)		8
	MHL/M·HL	2,91	2,74	(2,5)		2
	MH <sub>2</sub> L/M·H <sub>2</sub> L	(1,7)	1,4	(1,6)		2
	M·HL/MHLaq(s)	-5,82	-6,58			
	M·HL/MHL(s)		(-6,66)	-6,92	-7,40	-8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$M^3L^2/M_3L_2aq(s)$	-25,20	(-28,7)	(-27,8)	(-22,5)	-10
	ML/M·L	2,23	2,31	2,55	2,7	8
F <sup>-</sup>	M·L/ML(s)	-8	-4,62	-6,50	-9,96	-10,37
	ML/M·L	1,8	1,1	(0,6)	(0,2)	0
Cl <sup>-</sup>	$M \cdot L^2/ML_2(s)$	-8,18	-10,41	-8,54	-5,76	-8
	ML/M·L	(0,91)	0	0	(-0,13)	0

För lantanider och aktinider har icke-kända konstanter uppskattats från antagandet att stegvisa konstanten  $\log K_i$  är proportionell mot antalet ligander, figur A 1, där  $K_i = [M(OH)_i^{Z=i}] / [M(OH)_{i-1}^{Z=i+1}] [OH^-]$ .

Figur A1. Stegvisa hydrolyskonstanten som funktion av antalet ligander för tre- och fyrvärda lantanider och aktinider.



Tabell A3. Jämviktskonstanter (log K) för trevärda lantanider och aktinider.

L	Reaktion	M																					
		Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	L	Ac	Pu	Am	Cm	
OH <sup>-</sup>	ML/M·L	9,7	6,3	5,5		(5,9)	6,0		(6,1)	(6,1)	(6,1)	(6,3)	(6,3)	(6,4)	(6,4)	(6,5)	(6,5)	(6,5)			(7,2)	(8,2)	(8,4)
	ML <sub>2</sub> /M·L <sup>2</sup>	18,3								11													
	ML <sub>3</sub> /M·L <sup>3</sup>	25,9								11												16	
	ML <sub>4</sub> /M·L <sup>4</sup>	30					18,6			11												21	
	M <sub>2</sub> L <sub>2</sub> /M <sup>2</sup> ·L <sup>2</sup>	22,0	13,8				14,1			11	(15)											25	
	M <sub>3</sub> L <sub>5</sub> /M <sup>3</sup> ·L <sup>5</sup>	53,8	38,4		36,5					11												11	
	M <sub>5</sub> L <sub>9</sub> /M <sup>5</sup> ·L <sup>9</sup>			54,8																		46	
	M·L <sup>3</sup> /ML <sub>3</sub> (s)	-29,7	-23,2	-20,7	-21,2	-21,5	-23,1		-25,4	-25,6	-25,7	-25,5	-25,6	-25,9	-24,9		-25,0	-26,1		(-20,9)		-28	
	M·L <sup>3</sup> /MOL(s)	-32,7																					
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ML <sub>4</sub> /M·L <sup>4</sup>					(11,2)	(11,2)			11												11	
	M <sup>2</sup> ·ML <sup>3</sup> /M <sub>2</sub> L <sub>3</sub> (s)		-30,6	-33,4			-33,0		-32,5	-32	-32,2		-31,5				-31,1					-31	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ML/M·L	(1,2)		(1,0)	(1,1)	(1,1)	(1,2)	(1,3)	(1,2)	1,23	(0,9)	0,88	(0,7)	(0,7)	(0,6)	(0,6)	(0,6)	(0,6)				-1	
	ML <sub>2</sub> /M·L <sup>2</sup>	(0,7)								(0,4)												0,5	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	MH <sub>2</sub> L/M·H <sub>2</sub> L		2,56	(2,5)	2,33			2,51		2,5												(2,5)	
	M·L/ML(s)			(-23)	(-23)					-21	(-23)											-23	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ML/M·L	4,20	3,47	3,64	3,59	3,62	3,64	(3,7)	3,67	3,67	3,66	3,64	3,62	3,59	3,59	3,59	3,58	3,52		(3,6)	(3,7)	(3,6)	(3,6)
	ML <sub>2</sub> /M·L <sup>2</sup>	5,7	5,3	5,29	5,2	4,92	5,1	(5,2)	5,2	5,41	5,21	5,15	4,8	4,9	5,1	5,14	5,2	5,3		(5,5)		(5,6)	(5,6)
F <sup>-</sup>	ML/M·L	7,1	4,8	3,6	4,0	(4,1)	(4,2)	(4,2)	(4,2)	(4,3)	4,3	(4,4)	(4,4)	(4,5)	(4,5)	(4,6)	(4,7)	(4,7)		(3,6)		(4,3)	(4,3)
	ML <sub>2</sub> /M·L <sup>2</sup>	12,9	8,5							(7,4)	(7,6)									(6,6)		(7,5)	(7,6)
	ML <sub>3</sub> /M·L <sup>3</sup>	17,4	12,1							11										(9,8)		(10,8)	(10,9)
	ML <sub>4</sub> /M·L <sup>4</sup>	20,3								11												11	
	M·L <sup>3</sup> /ML <sub>3</sub> (s)			(-15)						-11												-11	
Cl <sup>-</sup>	ML/M·L			(1,0)						(1,0)													
	ML <sub>2</sub> /M·L <sup>2</sup>			(0,6)						(0,5)								(0,8)		(1,1)	(1,1)	(1,0)	
																		(0,6)		(0,2)		(0,5)	

Tabell A4. Jämviktskonstanter (log K) för fyrvärda aktinider och liknande element.

L	Reaktion	M							
		Zr	Hf	Ce	Th	Pa	U	Np	Pu
OH <sup>-</sup>	ML/M·L	14,3	13,7	(14,3)	10,8	14,8	13,3	12,5	(13,2)
	ML <sub>2</sub> /M·L <sup>2</sup>				21,1	28,0	26	27	28
	ML <sub>3</sub> /M·L <sup>3</sup>				27	(41)	28	24	27
	ML <sub>4</sub> /M·L <sup>4</sup>				27	(51)	28	28	28
	ML <sub>5</sub> /M·L <sup>5</sup>	54,0	52,8		28	28	54,0	28	28
	M <sub>2</sub> L <sub>2</sub> /M <sup>2</sup> ·L <sup>2</sup>				(23)	28	27	27	27
	M <sub>2</sub> L <sub>3</sub> /M <sup>2</sup> ·L <sup>3</sup>			(41)					
	M <sub>2</sub> L <sub>4</sub> /M <sup>2</sup> ·L <sup>4</sup>			(55)					
	M <sub>2</sub> L <sub>5</sub> /M <sup>2</sup> ·L <sup>5</sup>				(54)				
	M <sub>3</sub> L/M <sup>3</sup> ·L				(14)				
	M <sub>3</sub> L <sub>3</sub> /M <sup>3</sup> ·L <sup>3</sup>				(36)				
	M <sub>3</sub> L <sub>4</sub> /M <sup>3</sup> ·L <sup>4</sup>	55,4							
	M <sub>4</sub> L <sub>8</sub> /M <sup>4</sup> ·L <sup>8</sup>	106,0			(91)				
	M <sub>6</sub> L <sub>12</sub> /M <sup>6</sup> ·L <sup>12</sup>			(166)					
	M <sub>6</sub> L <sub>14</sub> /M <sup>6</sup> ·L <sup>14</sup>				(160)				
	M <sub>6</sub> L <sub>15</sub> /M <sup>6</sup> ·L <sup>15</sup>				173,2		192,8		
	M·L/ML <sub>4</sub> (s)				-44,7	-70	-28	-70	-70,7
	M·L <sup>4</sup> /MO <sub>2</sub> (s)		-54,1	-54,8		-49,7		-60,1	-71
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ML/M·L	(1,4)	(1,5)	(1,4)	(1,8)	1	1,6	1,7
ML <sub>2</sub> /M·L <sup>2</sup>		(1,2)	(1,2)		(1,5)	1	(1,6)	(1,6)	(2,4)
ML <sub>3</sub> /M·L <sup>3</sup>		(0,8)	(0,6)		1	1	(1,5)	(1,0)	(2,3)
ML <sub>4</sub> /M·L <sup>4</sup>		(0,3)			1	1	(1,1)	1	1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	MH <sub>2</sub> L/M·H <sub>2</sub> L				(4,7)	2	2	2	2
	M <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> /M <sup>3</sup> ·(H <sub>2</sub> L) <sup>2</sup>				(8,2)	1	2	5	1
	M <sub>3</sub> ·L <sup>4</sup> /M <sub>3</sub> L <sub>4</sub> (s)			(-90)			-20		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ML/M·L	(6,1)	(5,5)		(5,5)	1	(5,6)	(5,7)	(5,8)
	ML <sub>2</sub> /M·L <sup>2</sup>	(10)	(9)		(9)	1	(9)	(9)	1
	ML <sub>3</sub> /M·L <sup>3</sup>	(11)			11	1	11		
F <sup>-</sup>	ML/M·L	9,8	(9,4)		8,44	(8,6)	(9,2)	(8,5)	(8)
	ML <sub>2</sub> /M·L <sup>2</sup>	(17,6)	(16,9)		15,08	(16,2)	(16,0)	(14,8)	16
	ML <sub>3</sub> /M·L <sup>3</sup>	(24)	(23)		19,8	11	(21)	(20)	20
	ML <sub>4</sub> /M·L <sup>4</sup>	(30)	(29)		23,2	11	20	(25)	20
	ML <sub>5</sub> /M·L <sup>5</sup>	(24)	(34)				21		
	ML <sub>6</sub> /M·L <sup>6</sup>	(29)	(38)				26		
	M·L/ML <sub>4</sub> (s)				(-27)	-21	-24	-21	-20
Cl <sup>-</sup>	ML/M·L	(1,1)	(1,2)		(1,38)	1	(1,5)	(1,2)	(1,3)
	ML <sub>2</sub> /M·L <sup>2</sup>		(0,9)		(0,4)	(0,5)	1	(0,9)	(1,0)
	ML <sub>3</sub> /M·L <sup>3</sup>		(0,2)				0,4	(0,6)	(0,3)

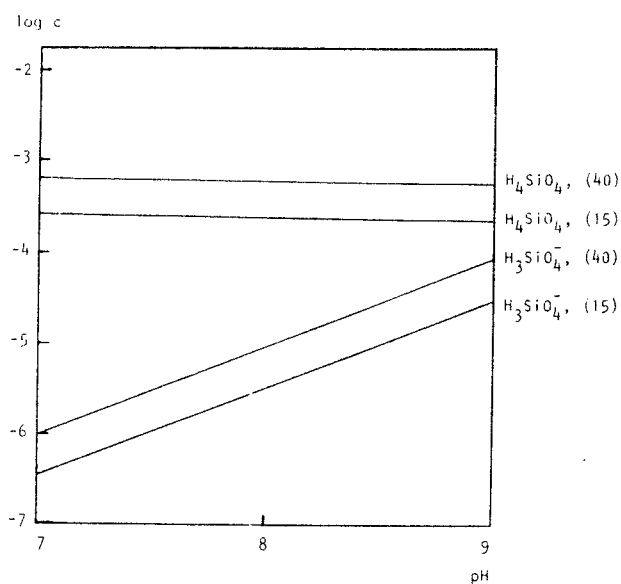
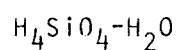
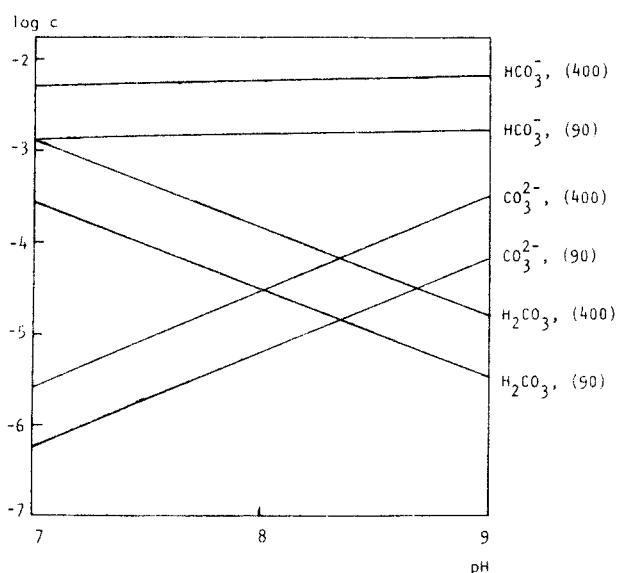
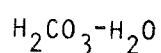
Tabell A5. Jämviktskonstanter (log K) för fem- och sexvärda aktinider och liknande element.

L	Reaktion	M						
		$VO_2^{2+}$	$UO_2^+$	Pa(V)	$UO_2^{2+}$	$NpO_2^+$	$NpO_2^{2+}$	$PuO_2^{2+}$
$OH^-$	ML/M·L	8,3			8,2		8,9	8,4
	$ML_2/M·L^2$	(18,7)			18		18	(16)
	$ML_3/M·L^3$				(22)			
	$ML_4/M·L_3·L$			14,5				
	$ML_5/M·L_4·L$			9,5				
	$M_2L/M^2·L$				(9,9)		10	
	$M_2L_2/M^2·L^2$	21,3			22,4		21,6	19,6
	$M_3L_4/M^3·L^4$				(43)		43	
	$M_3L_5/M^3·L^5$				54,4		52,5	48,4
	$M·L^2/ML^2(s)$	-23,5			-22,4		-22	
	$CO_3^{2-}$	ML/M·L				(12)		
$ML_2/M·L^2$					(14,7)			
$ML_3/M·L^3$					(18,9)			
$MLOH/M·L·OH$					(19)			
$ML(OH)_2/M·L·(OH)^2$					(18)			
$H_2SiO_4^{2-}$	MHL/M·H·L				(7,6)		8	
$NO_3^-$	ML/M·L		(0,1)		(0,8)	(1,1)	(1,0)	
$PO_4^{3-}$	M·HL/MHL(s)				(-13)		-13	
	$M^3·L^2/M_3L_2(s)$	-25,1			(-51)		-50	
$SO_4^{2-}$	ML/M·L	2,44	(2,0)		2,95		3,27	
	$ML_2/M·L^2$				4,0		(4,1)	
	$ML_3/M·L^3$				(5,2)		5	
	$MOOHL/MOOH·L$			(4,2)				
$F^-$	ML/M·L		(3,7)		(4,8)		4,6	
	$ML_2/M·L^2$		(6,3)		(8,3)		(7,5)	
	$ML_3/M·L^3$		(7,6)		(10,9)		10	
	$ML_4/M·L^4$		(7,7)		(12,3)		11	
	$MOL/M(OH)_3·HL$			(4,6)				
	$MOL_2/MOL·L$			(8,4)				
	$MOL_3/MO_2·L$			(7,6)				
$Cl^-$	ML/M·L				0,21		0,2	(0,4)
	$ML_2/M·L^2$				0		0	(0,0)

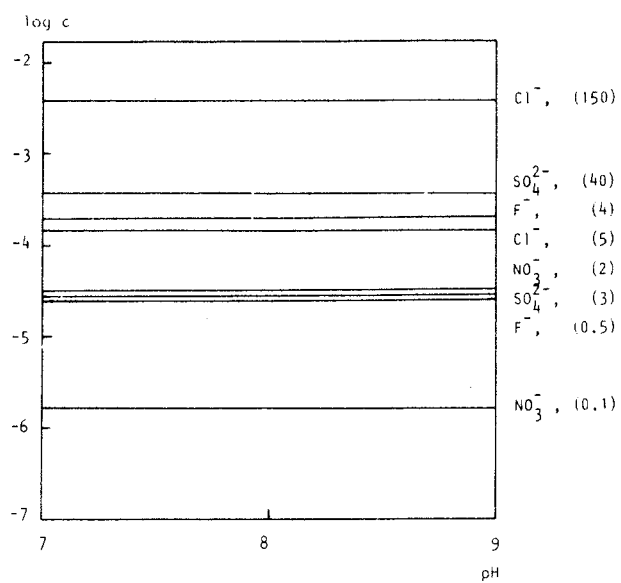
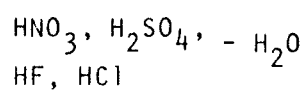
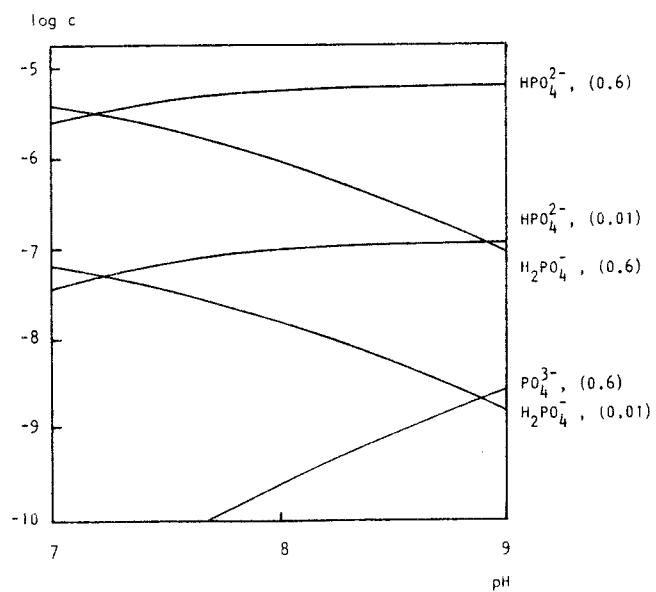
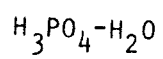
### A1.2. Fasta komplex och specier i lösning

I figur A 1- A 8 ges halter av anjoner och metalljoner samt relativa halter av olika lösliga metallspecier i grundvatten för Sr, Ra, Ln(III) An(III), An(IV) och An(VI).

Figur A2. Anjonhalter i grundvattnet vid pH 7-9 (mol/l)  
(Mot kurvorna svarande totalhalter, ppm, inom parentes)



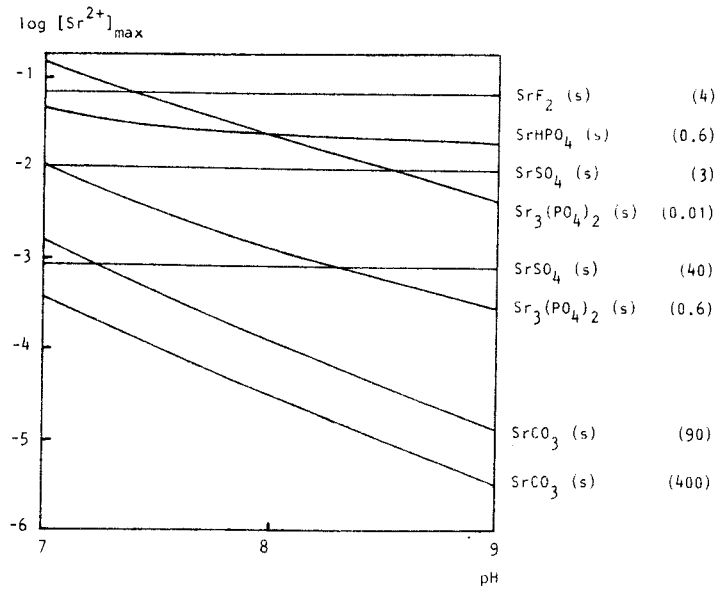
Figur A2. (forts.)



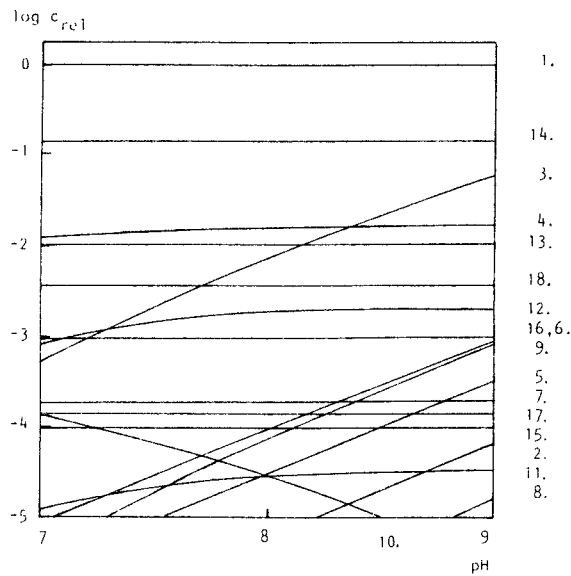
Figur A3.

Sr-systemet

Maximal  $\text{Sr}^{2+}$ -halt vid utfällning av svårlösliga komplex  
(inom parentes ges motsvarande totala anjonhalten, ppm)



Relativa halter av lösliga Sr-specier



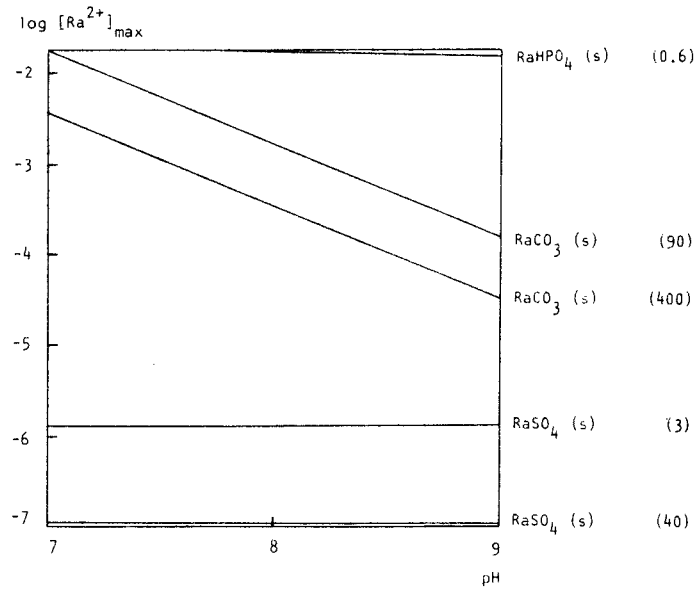
1. $\text{Sr}^{2+}$	10. $\text{SrH}_2\text{PO}_4^+$	(0,6)
2. $\text{SrOH}^+$	11. $\text{SrHPO}_4$	(0,01)
3. $\text{SrCO}_3$	12. $\text{SrHPO}_4$	(0,6)
4. $\text{SrHCO}_3^+$	13. $\text{SrSO}_4$	(3)
5. $\text{SrH}_3\text{SiO}_4^+$	14. $\text{SrSO}_4$	(40)
6. $\text{SrH}_2\text{SiO}_4^+$	15. $\text{SrF}^+$	(0,5)
7. $\text{SrNO}_3^+$	16. $\text{SrF}^+$	(4)
8. $\text{SrPO}_4^-$	17. $\text{SrCl}^+$	(5)
9. $\text{SrPO}_4^-$	18. $\text{SrCl}^+$	(150)



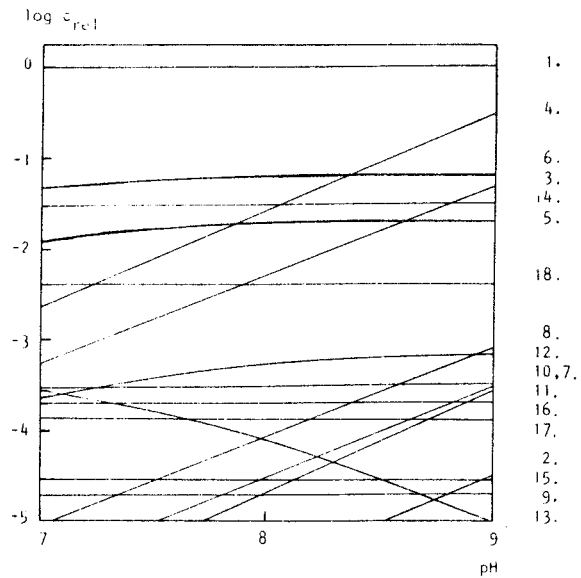
Figur A4.

Ra-systemet

Maximal  $Ra^{2+}$ -halt vid utfällning av svårlösliga komplex  
(inom parentes ges motsvarande totala anjonhalten, ppm)

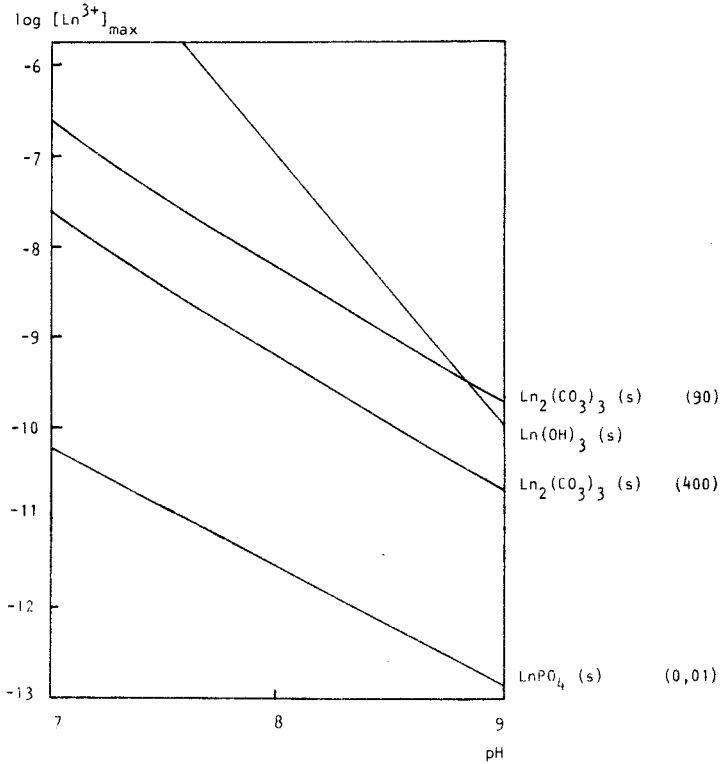


Relativa halter av lösliga Ra-specier

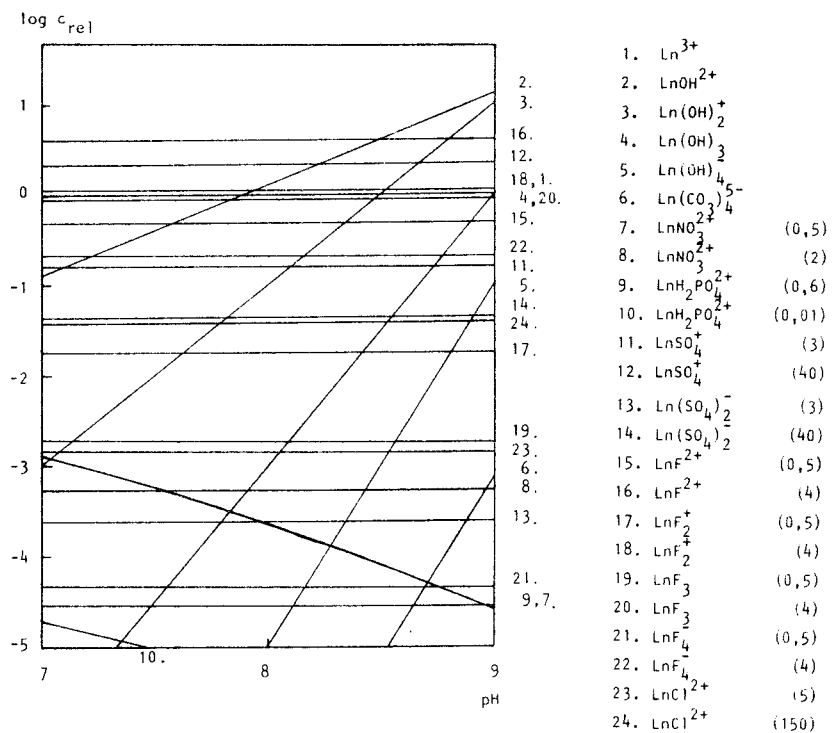


- |                   |                   |       |
|-------------------|-------------------|-------|
| 1. $Ra^{2+}$      | 10. $RaNO_3^+$    | (2)   |
| 2. $RaOH^+$       | 11. $RaPO_4$      | (0,6) |
| 3. $RaCO_3$       | 12. $RaHPO_4$     | (0,6) |
| 4. $RaCO_3$       | 13. $RaH_2PO_4^+$ | (0,6) |
| 5. $RaHCO_3^+$    | 14. $RaSO_4$      |       |
| 6. $RaHCO_3^+$    | 15. $RaF^+$       | (0,5) |
| 7. $RaH_3SiO_4^+$ | 16. $RaF^+$       | (4)   |
| 8. $RaH_3SiO_4^+$ | 17. $RaCl^+$      | (5)   |
| 9. $RaNO_3^+$     | 18. $RaCl^+$      | (150) |

Figur A5. Ln(III)-systemet (Data för Eu)  
 Maximal Ln<sup>3+</sup>-halt vid utfällning av svårlösliga komplex  
 (inom parentes ges motsvarande totala anjonhalter, ppm)

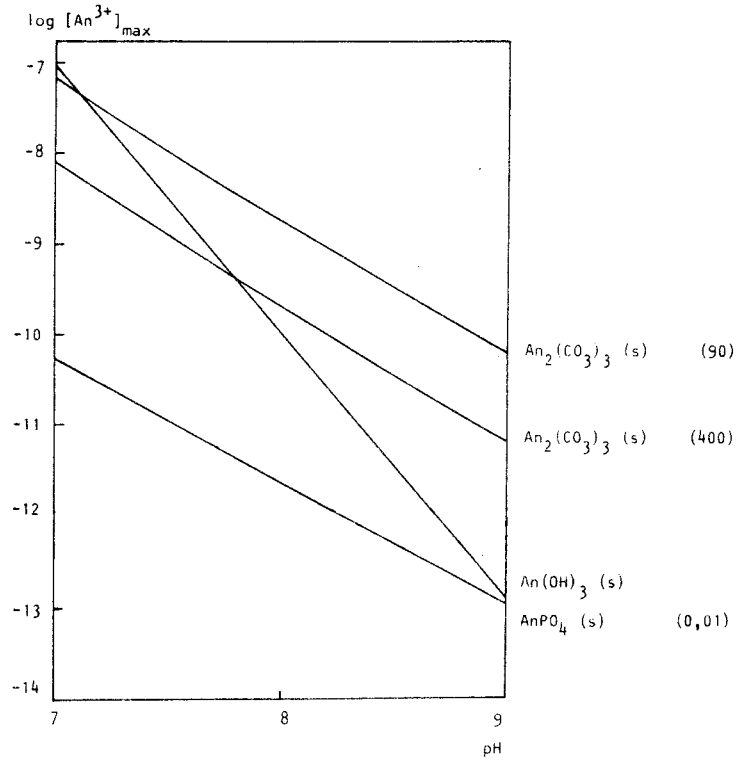


Relativa halter av lösliga Ln(III)-specier

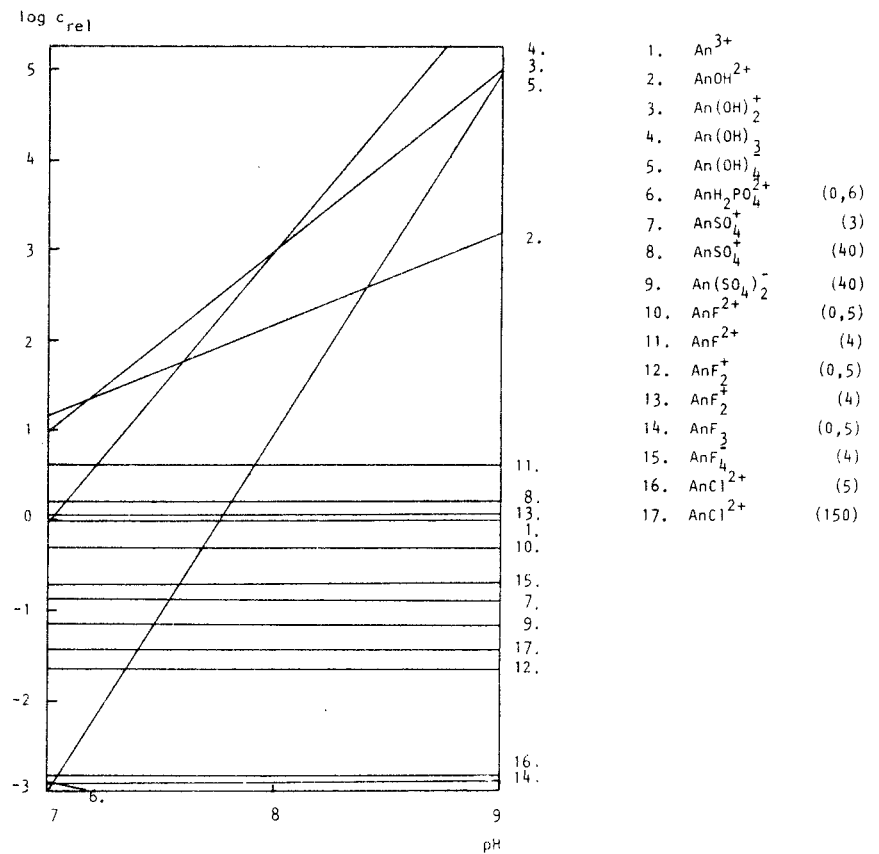


Figur A6. An(III)-systemet (Data för Am)

Maximal An<sup>3+</sup>-halt vid utfällning av svårslösliga komplex  
(inom parentes ges motsvarande totala anjonhalter, ppm)

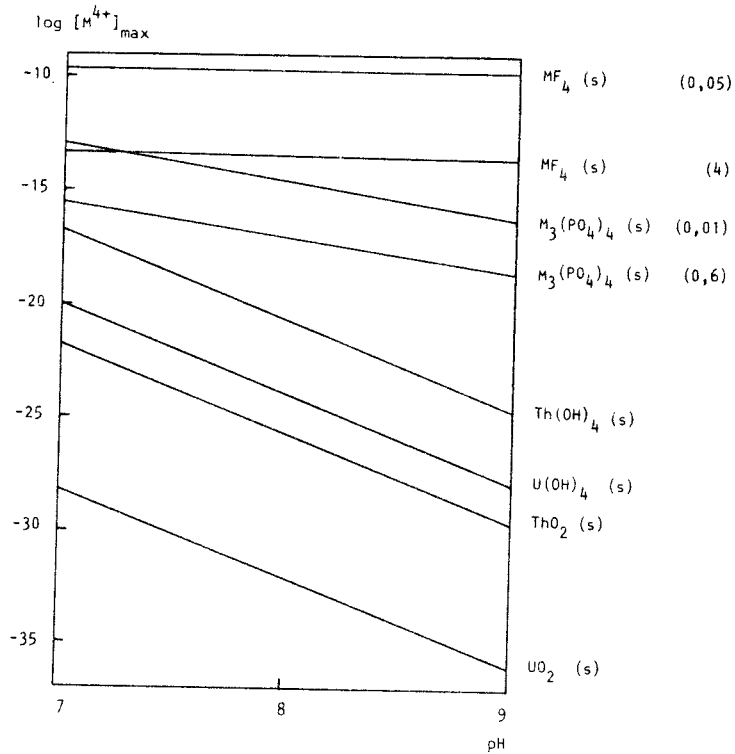


Relativa halter av lättlösliga An(III)-specier.

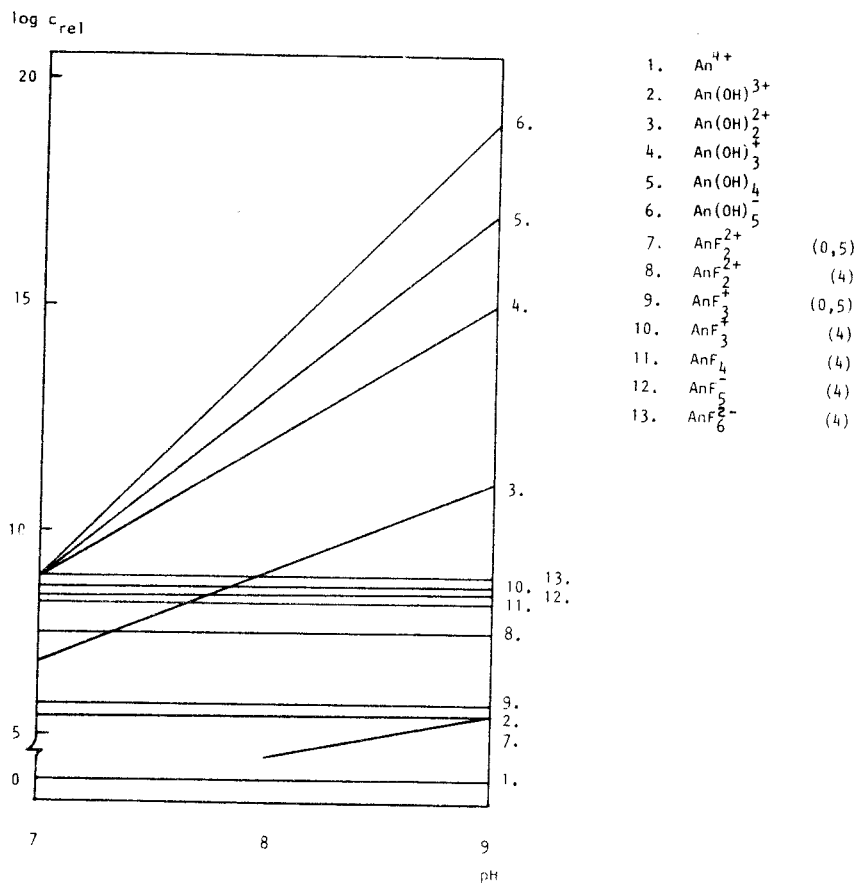


Figur A7. An(IV)-systemet

Maximal An<sup>4+</sup>-halt vid utfällning av svårlösliga komplex  
(inom parentes ges motsvarande totala anjonhalter, ppm)

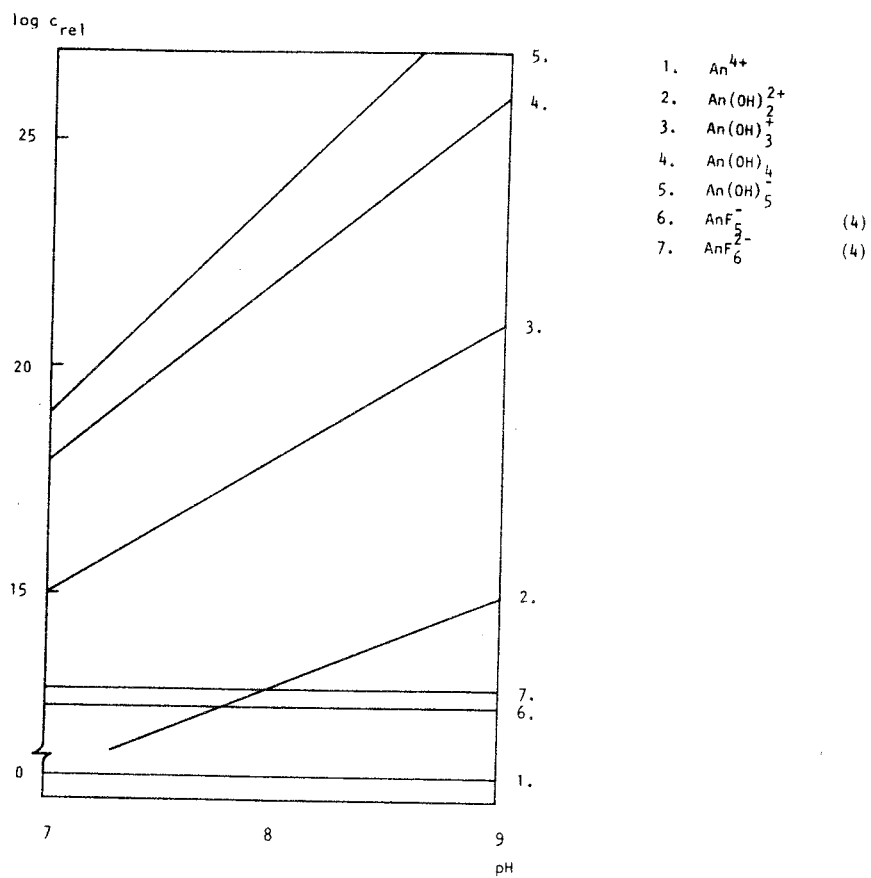


Relativa halter av lösliga An(IV)-specier (Data för Th)

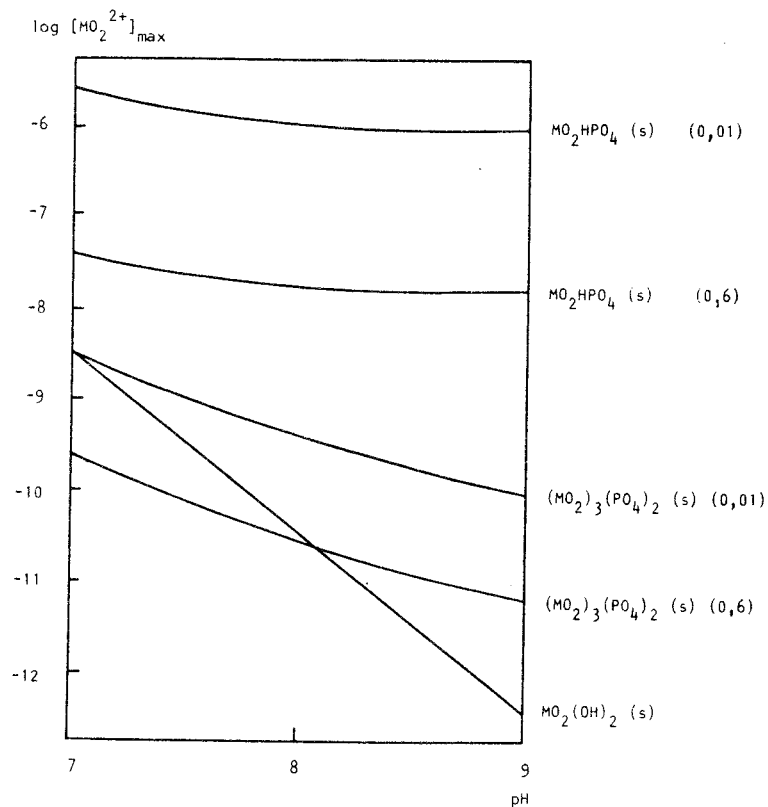


Figur A7. (fortsättning)

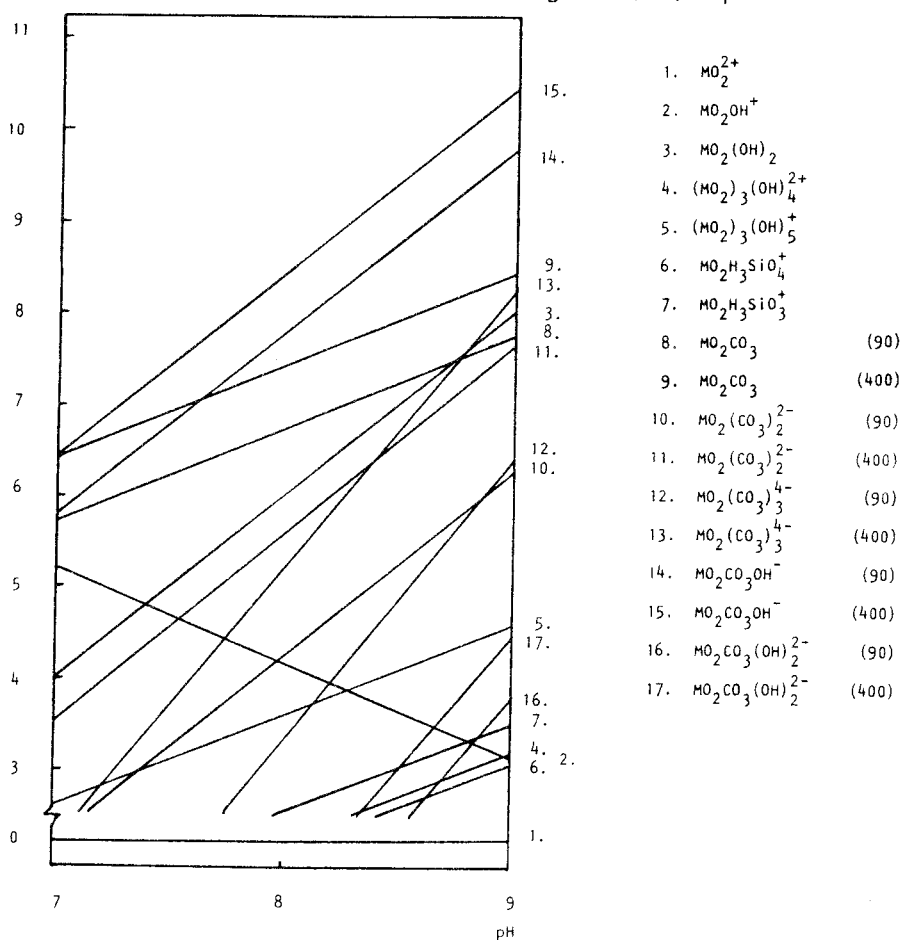
Relativa halter av lösliga An(IV)specier (Data för U)



Figur A8. An(VI)-systemet (Data för U)  
Maximal  $\text{MO}_2^{2+}$ -halt vid utfällning av svårlösliga komplex  
(inom parentes ges motsvarande totala anjonhalter, ppm)



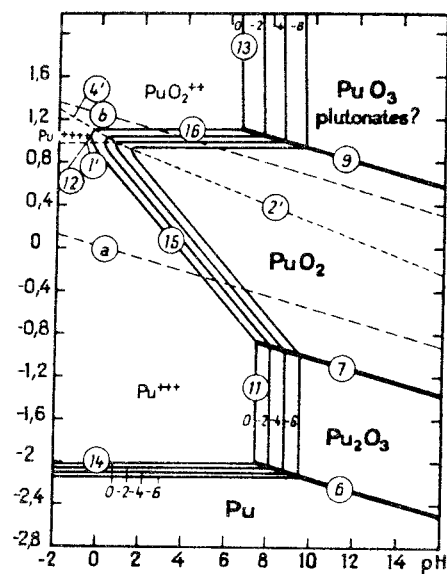
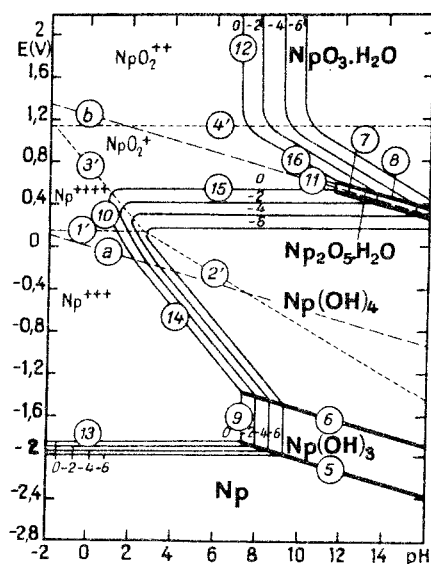
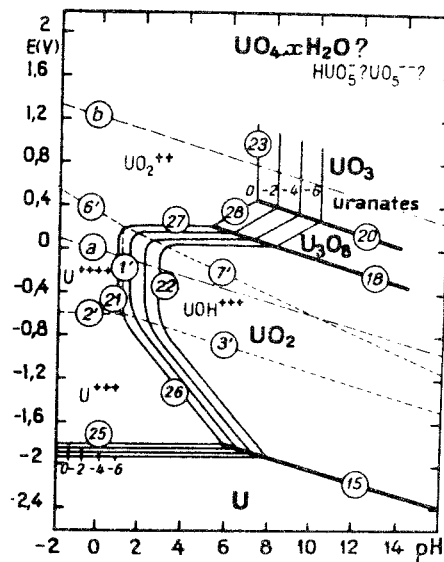
$\log c_{\text{rel}}$  Relativa halter av lösliga An(VI)-specier



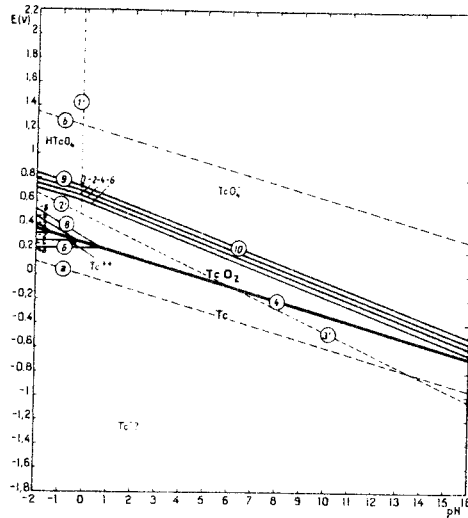
## A 2. POTENTIAL-pH-DIAGRAM

Nedan ges potential-pH-diagram från ref. 11 avseende jämvikter mellan fria katjoner och fasta specier.

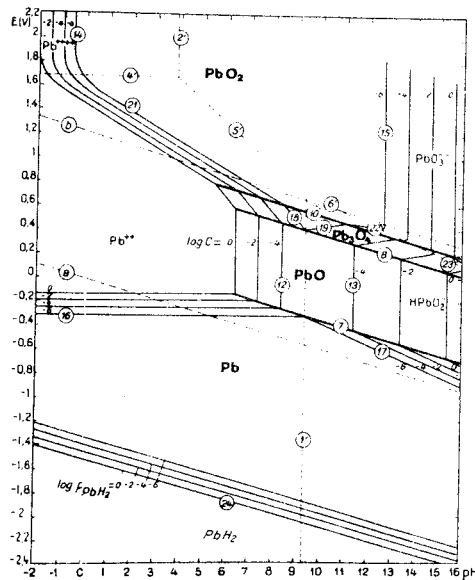
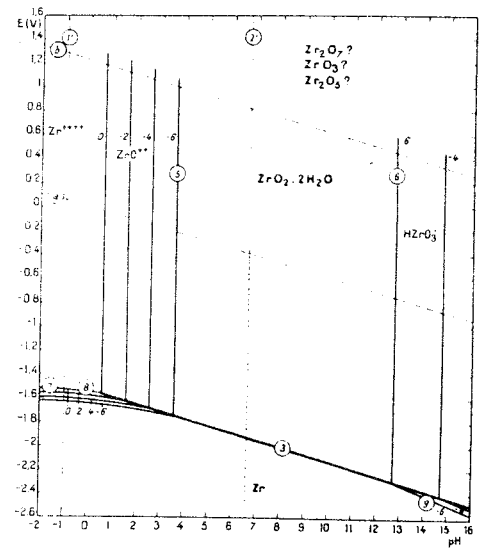
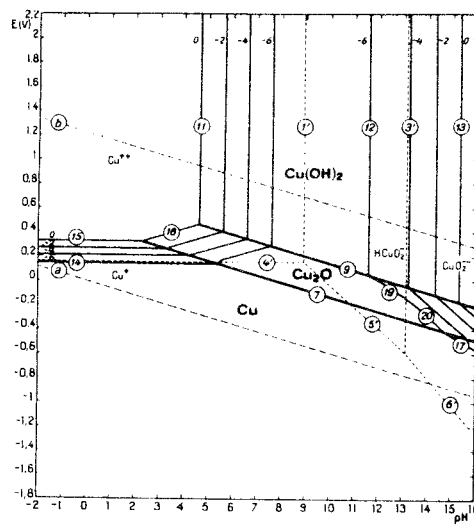
Figur A9 Potential-pH-diagram för U, Np och Pu



Figur A10. Potential-pH-diagram för Tc



Figur A11. Potential-pH-diagram för Cu, Zr och Pb

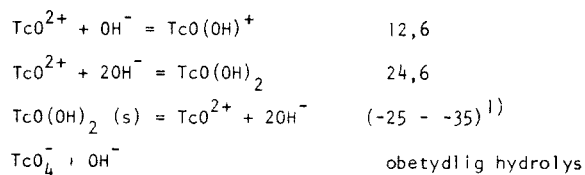




## A3 . HYDROLYS OCH REDUKTION AV TEKNETIUM

I tabell A6 ges teknetiums hydrolysreaktioner med motsvarande jämviktskonstanter.<sup>4</sup>

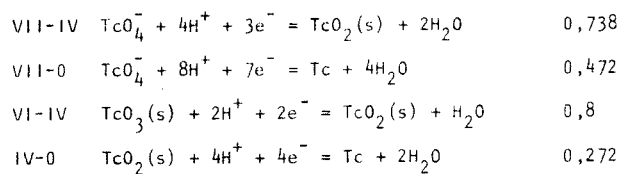
Tabell A6. Hydrolys av teknetium (jonstyrkan 0,1) (log K anges)



1) Antaget intervall

I tabell A7 ges standardpotentialer för teknetium.<sup>13</sup>

Tabell A7. Standardpotentialer för teknetium (volt)



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 Häggblom  
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 Bjerhanmar  
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 constituents 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 aktinider 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  
Arne Finné, KBS  
Alf Engelbrektson, VBB  
Stockholm december 1977
- 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 Blomqvist  
AB Atomenergi 1977-10-19
- 46 Temperaturberäkningar för använt bränsle  
Taivo Tarandi  
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 the rocks in Stripa, Kråkemåla, Finnsjön and Blekinge  
Graham Swan  
Högskolan i Luleå 1977-09-14
- 49 Bergspänningsmätningar i Stripa gruva  
Hans Carlsson  
Högskolan i Luleå 1977-08-29
- 50 Läkningförsök 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 Gjøystdal  
E S Hysebye  
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 1978-01-09
- 58 Strålrisker och högsta tillåtliga stråldoser för människan  
Gunnar Walinder  
FOA 4 november 1977
- 59 Tectonic lineaments in the Baltic from Gävle to Simrishamn  
Tom Flodén  
Stockholms Universitet 1977-12-15
- 60 Förarbeten för platsval, berggrundsundersökningar  
Sören Scherman
- Berggrundvattenförhållande i Finnsjöområdet nordöstra del  
Carl-Erik Klockars  
Ove Persson  
Sveriges Geologiska Undersökning januari 1978
- 61 Permeabilitetsbestämningar  
Anders Hult  
Gunnar Gidlund  
Ulf Thoregren
- Geofysisk borrhålsmätning  
Kurt-Åke Magnusson  
Oscar Duran  
Sveriges Geologiska Undersökning januari 1978
- 62 Analyser och åldersbestämningar av grundvatten på stora djup  
Gunnar Gidlund  
Sveriges Geologiska Undersökning 1978-02-14
- 63 Geologisk och hydrogeologisk grunddokumentation av  
Stripa försöksstation  
Andrei Olkiewicz  
Kenth Hansson  
Karl-Erik Almén  
Gunnar Gidlund  
Sveriges Geologiska Undersökning februari 1978
- 64 Spänningsmätningar i Skandinavisk berggrund - förutsättningar,  
resultat och tolkning  
Sten G A Bergman  
Stockholm november 1977
- 65 Säkerhetsanalys av inkapslingsprocesser  
Göran Carleson  
AB Atomenergi 1978-01-27
- 66 Några synpunkter på mekanisk säkerhet hos kapsel för  
kärnbränsleavfall  
Fred Nilsson  
Kunlgl Tekniska Högskolan Stockholm februari 1978



- 67 Mätning av galvanisk korrosion mellan titan och bly samt mätning av titans korrosionspotential under  $\gamma$ -bestrålning.  
3 st tekniska PM.  
Sture Henrikson  
Stefan Poturaj  
Maths Åsberg  
Derek Lewis  
AB Atomenergi januari-februari 1978
- 68 Degraderingsmekanismer vid bassänglagring och hantering av utbränt kraftreaktorbränsle  
Gunnar Vesterlund  
Torsten Olsson  
ASEA-ATOM 1978-01-18
- 69 A three-dimensional method for calculating the hydraulic gradient in porous and cracked media  
Hans Häggblom  
AB Atomenergi 1978-01-26
- 70 Lakning av bestrålat  $UO_2$ -bränsle  
Ulla-Britt Eklund  
Ronald Forsyth  
AB Atomenergi 1978-02-24
- 71 Bergspricktätning med bentonit  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1977-11-16
- 72 Värmeledningsförsök på buffertsubstans av kompakterad bentonit  
Sven Knutsson  
Högskolan i Luleå 1977-11-18
- 73 Self-injection of highly compacted bentonite into rock joints  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-02-25
- 74 Highly compacted Na bentonite as buffer substance  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-02-25
- 75 Small-scale bentonite injection test on rock  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-03-02
- 76 Experimental determination of the stress/strain situation in a sheared tunnel model with canister  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-03-02
- 77 Nuklidvandring från ett bergförvar för utbränt bränsle  
Bertil Grundfelt  
Kemakta konsult AB, Stockholm
- 78 Bedömning av radiolys i grundvatten  
Hilbert Christenssen  
AB Atomenergi 1978-02-17

- 79 Transport of oxidants and radionuclides through a clay barrier  
Ivars Neretnieks  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-02-20
- 80 Utdiffusion av svårlösliga nuklider ur kapsel efter kapselgenombrott  
Karin Andersson  
Ivars Neretnieks  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-03-07
- 81 Tillverkning av kopparkapsel  
Kåre Hannerz  
Stefan Sehlstedt  
Bengt Lönnerberg  
Liberth Karlson  
Gunnar Nilsson  
ASEA, ASEA-ATOM
- 82 Hantering och slutförvaring av aktiva metalldelar  
Bengt Lönnerberg  
Alf Engelbrektsson  
Ivars Neretnieks  
ASEA-ATOM, VBB, KTH
- 83 Hantering av kapslar med använt bränsle i slutförvaret  
Alf Engelbrektsson  
VBB Stockholm april 1978
- 84 Tillverkning och hantering av bentonitblock  
Alf Engelbrektsson  
Ulf Odebo  
ASEA, VBB
- 85 Beräkning av kryphastigheten hos ett blyhölje innehållande en glaskropp under inverkan av tyngdkraften  
Anders Samuelsson
- Förändring av krypegenskaperna hos ett blyhölje som följt av en mekanisk skada  
Göran Eklund  
Institutet för Metallforskning september 1977 - april 1978
- 86 Diffusivitetmätningar av metan och väte i våt lera  
Ivars Neretnieks  
Christina Skagius  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-01-09
- 87 Diffusivitetmätningar i våt lera Na-lignosulfonat,  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^{+}$   
Ivars Neretnieks  
Christina Skagius  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-03-16
- 88 Ground water chemistry at depth in granites and gneisses  
Gunnar Jacks  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm april 1978

- 89 Inverkan av glaciation på en deponeringsanläggning belägen i urberg 500 m under markytan  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-03-16
- 90 Koppar som kapslingsmaterial för icke upparbetat kärnbränsleavfall - bedömning ur korrosionssynpunkt  
Lägesrapport 1978-03-31  
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp
- 91 Korttidsvariationer i grundvattnets trycknivå  
Lars Y Nilsson  
Kungliga Tekniska Högskolan Stockholm september 1977
- 92 Termisk utvidgning hos granitoida bergarter  
Ove Stephansson  
Högskolan i Luleå april 1978
- 93 Preliminary corrosion studies of glass ceramic code 9617 and a sealing frit for nuclear waste canisters  
I D Sundquist  
Corning Glass Works 78-03-14
- 94 Avfallsströmmar i upparbetningsprocessen  
Birgitta Andersson  
Ann-Margret Ericsson  
Kemakta mars 1978
- 95 Separering av C-14 vid upparbetningsprocessen  
Sven Brandberg  
Ann-Margret Ericsson  
Kemakta mars 1978
- 96 Korrosionsprovning av olegerat titan i simulerade deponeringsmiljöer för upparbetat kärnbränsleavfall  
Sture Henrikson  
Marian de Pourbaix  
AB Atomenergi 1978-04-24
- 97 Colloid chemical aspects of the "confined bentonite concept"  
Jean C Le Bell  
Ytkemiska Institutet 1978-05-07
- 98 Sorption av långlivade radionuklider i lera och berg Del 2  
Bert Allard  
Heino Kipatsi  
Börje Torstenfelt  
Chalmers Tekniska Högskola 1978-04-20
- 99 Inverkan av berggrörelse och andra yttre belastningar på kopparkapslarnas integritet  
Alf Engelbrektson  
VBB