

Teilprojekt FZJ-IEK-6

„GRUNDLEGENDE UNTERSUCHUNGEN ZUR IMMOBILISIERUNG LANGLEBIGER SPALTPRODUKTE DURCH DIE WECHSELWIRKUNGEN MIT ENDLAGERRELEVANTEN SEKUNDÄRPHASEN“

Akronym: **ImmoRad**

Vorhabens-Nr.: **02NUK019C**



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Teil I

Kurzbericht

Teil II

Eingehende Darstellung

Autoren: Prof. Dr. D. Bosbach
Dr. H. Curtius , Dr. K. Rozov, Dr. S. Labs, Dr. F. Brandt, Dr. M. Klinkenberg,
Dr. V. Vinograd, Prof. Dr. E. Alekseev

Zuwendungsempfänger:

Forschungszentrum Jülich (FZJ)

Institut für Energie- und Klimaforschung, Nukleare Entsorgung , IEK-6

Wilhem-Johnen-Strasse

52428 Jülich

INHALTSVERZEICHNIS

1	KURZBERICHT.....	9
1.1	AUFGABENSTELLUNG.....	9
1.2	VORAUSSETZUNGEN, UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHGEFÜHRT WURDE	16
1.3	PLANUNG UND ABLAUF	16
1.4	WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHER STAND, AN DEM ANGEKNÜPFT WURDE	17
1.4.1	System U/Th Phosphate	17
1.4.2	System U(IV)/Th(IV) Silikate	18
1.4.3	System Zr(IV) haltige LDH-Verbindungen	19
1.4.4	System Ba/Sr/Ra-Sulfat	21
1.5	ZUSAMMENARBEIT	22
2.	EINGEHENDE DARSTELLUNG	23
2.1	VERWENDUNG DER ZUWENDUNG, ERZIELTE ERGEBNISSE, GEGENÜBERSTELLUNG MIT VORGEGEBENEN ZIELEN	23
2.1.1	Verwendung der Zuwendung	23
2.1.1.1	Personalmittel	23
2.1.1.2	Reisemittel.....	23
2.1.1.3	Sachmittel.....	24
2.1.2	Erzielte Ergebnisse	25
2.1.2.1	U(IV)/Th(IV) phosphates.....	25
2.1.2.2	U(IV)/Th(IV) silicates.....	28
2.1.2.3	Zr(IV) layered double hydroxides(LDHs)	31
2.1.2.4	Ba/Sr/Ra sulfates	37
2.2	ZAHLENMÄßIGER NACHWEIS.....	45
2.3	NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEIT	45
2.4	VERWERTBARKEIT DER ERGEBNISSE (VGL. VERWERTUNGSPLAN)	45
2.5	FORTSCHRITT BEI ANDEREN STELLEN	46
2.6	ERFOLGTE ODER GEPLANTE VERÖFFENTLICHUNGEN	47

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

FIGURE 1	THE POLYHEDRAL REPRESENTATION OF (A) $\text{RbU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (1) AND $\text{CsU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (2), (B) $\text{SrU}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ (3), AND (C) $\text{Cs}_4\text{Th}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ (4). THE LOCAL COORDINATION ENVIRONMENT OF ACTINIDES (U/Th) IN STRUCTURE 1 AND 2 (D), STRUCTURE 3 (E), AND STRUCTURE 4 (F, G). THE U/Th POLYHEDRA AND ATOMS ARE SHOWN IN YELLOW, THE P POLYHEDRA AND ATOMS ARE IN GREEN AND BLUE, THE COUNTER CATIONS ARE IN MAGENTA. THE O ATOMS ARE OMITTED FOR CLARITY ON A-C AND SHOWN IN RED ON D-G.	27
FIGURE 2	LATTICE PARAMETERS, UNIT CELL VOLUME AND C/A-RATIO OF THE $\text{U}_x\text{Th}_{(1-x)}\text{SiO}_4$ URANOTHORITE SOLID SOLUTIONS AS DERIVED FROM LE BAIL FIT OF THE POWDER DIFFRACTION DATA.	28
FIGURE 3	ACTINIDE – ACTINIDE DISTANCES RETRIEVED FROM UL_3 - (RED) AND ThL_3 -EDGE (BLUE) WITH GAUSSIAN FITS, WEIGHED AVERAGES AND LINEAR FIT (PURPLE). THE DASHED LINE REFERS TO THE VIRTUAL CRYSTAL APPROXIMATION (VCA), THE DOTTED LINE REPRESENTS THE AVERAGE DISTANCE OF THE END MEMBERS.	30
FIGURE 4	SEM IMAGES OF THE URANOTHORITE SOLID SOLUTIONS, $\text{U}_x\text{Th}_{(1-x)}\text{SiO}_4$; SCALE BAR 1 μm	30
FIGURE 5	UNIT-CELL DISTANCES $A_o = B_o$ AS A FUNCTION OF $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Al})$ THE ZIRCONIUM MOLE FRACTION (A) AND AS A FUNCTION OF $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Al})$ CATIONIC RATIO (B) IN SYNTHESIZED SOLIDS. SOLID CURVES REPRESENT THEORETICAL ESTIMATES BASED ON THE REGULAR OCTAHEDRAL BRUCITE-LIKE LAYERS WITH $[\text{Mg}_{3-2x}\text{Al}_{1-x}\text{Zr}_x]$ -STOICHIOMETRIES.	34
FIGURE 6	UNIT-CELL DISTANCES C_o AS A FUNCTION OF $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Al})$ THE ZIRCONIUM MOLE FRACTION (A) AND AS A FUNCTION OF $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Al})$ CATIONIC RATIO (B) IN SYNTHESIZED SOLIDS.	34
FIGURE 7	STANDARD GIBBS FREE ENERGIES OF “WATER-FREE” Zr-CONTAINING LDHS AS A FUNCTION OF THE MOLE FRACTION OF ZIRCONIUM.	36
FIGURE 8	LEFT: THE EXCESS ENERGIES OF $2\times 2\times 4$ SUPERCELLS OF BaSO_4 AND RaSO_4 WITH DIFFERENT TYPES OF PAIRED DEFECTS. THE DASHED LINES CORRESPOND TO DOUBLED EXCESS ENTHALPIES OF THE SINGLE-DEFECT STRUCTURES. RIGHT: THE PAIRWISE INTERACTIONS COMPUTED FROM THE EXCESS ENERGIES WITH THE DOUBLE DEFECT METHOD.	39
FIGURE 9	THE CONVEX-HULL PROJECTIONS OF THE FREE ENERGY SURFACES OF THE TERNARY SYSTEM ONTO THE COMPOSITION PLANE. THE FREE ENERGY SURFACES WERE OBTAINED FROM MONTE CARLO SIMULATIONS AT DIFFERENT TEMPERATURES VIA THERMODYNAMIC INTEGRATION. THE REGIONS OF COMPLETE MISCIBILITY CAN BE VISUALIZED AS AGGREGATIONS OF SMALL TRIANGLES. THE ELONGATED TRIANGLES OCCUR WITHIN THE MISCIBILITY GAPS. THE ELONGATION OF THESE TRIANGLES IS APPROXIMATELY PARALLEL TO THE TIE-LINES.	40
FIGURE 10	LEFT: THE SCHEME OF PHASE RELATIONS AT 298 K. THE RED LINES ARE THE TIE-LINES WHICH CORRESPOND TO DIFFERENT Ba/Sr RATIOS IN THE SYSTEM. RIGHT: THE COMPOSITION OF THE SOLID PHASE IN EQUILIBRIUM WITH AN AQUEOUS PHASE CONTAINING A SMALL AMOUNT OF RaCl_2 . THE MOLE FRACTIONS OF BaSO_4 , SrSO_4 AND RaSO_4 ARE PLOTTED WITH GREEN, BLUE AND RED, RESPECTIVELY. THE SPLITTING OF THE CURVES AT ABOUT $[\text{Sr}]/[\text{Ba}]=0.18$ REFLECTS ENTERING OF THE SOLID COMPOSITION INTO THE MISCIBILITY GAP.	41
FIGURE 11	TEMPORAL EVOLUTION OF THE Ra (LEFT) AND Ba (RIGHT) CONCENTRATION IN SOLUTION OF 5 g/L EXPERIMENTS AT 90 °C. LINES INDICATE THE PREDICTED CONCENTRATIONS CALCULATED BY GEMS.	42
FIGURE 12	TEMPORAL EVOLUTION OF THE Ra (LEFT) AND Ba (RIGHT) CONCENTRATION IN SOLUTION OF 5 g/L AND 0.5 g/L EXPERIMENTS AT 23 °C. LINES INDICATE THE PREDICTED CONCENTRATIONS CALCULATED BY GEMS.	43
FIGURE 13	SEM/EDX OF CELESTINE WITH TRACES OF Ba AFTER BEING IN CONTACT WITH THE Ra SPIKED SOLUTION FOR 1 DAY AND 226 DAYS.	43

TABELLENVERZEICHNIS

TABELLE 1	ZUSAMMENSTELLUNG DER WICHTIGSTEN WISSENSCHAFTLICHEN EREIGNISSE INNERHALB DER PROJEKTLAUFZEIT.....	22
TABELLE 2	AUFLISTUNG DER DIENSTREISEN.	24
TABELLE 3	. CRYSTALLOGRAPHIC DATA OF $\text{RbU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{CsU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{SRU}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ (3), AND $\text{Cs}_4\text{Th}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ (4)	26
TABELLE 4	UNIT CELL PARAMETERS, CELL VOLUME AND RELIABILITY FACTORS FROM LeBAIL REFINEMENT OF THE $\text{U}_x\text{Th}_{(1-x)}\text{SiO}_4$ URANOTHORITE SOLID SOLUTIONS (DATA OF THE END MEMBERS FROM RIETVELD REFINEMENT).	29
TABELLE 5	STOICHIOMETRIC FORMULAE AND ESTIMATED STANDARD GIBBS FREE ENERGIES (G_f°) OF FORMATION OF Zr-CONTAINING LDHS SYNTHESIZED AT $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ AND $\text{pH} = 10.00 \pm 0.05$	33
TABELLE 6	OVERVIEW OF RA UPTAKE EXPERIMENTS AND REFERENCE EXPERIMENTS WITH SACHTLEBEN BARITE (SL) AND CELESTINE.	38
TABELLE 7	THE BINARY MARGULES PARAMETERS COMPUTED WITH THE SINGLE DEFECT METHOD.	39
TABELLE 8	OVERVIEW OF MARGULES PARAMETERS (KJ/MOL) FITTED TO THE FREE ENERGIES OBTAINED FROM MONTE CARLO SIMULATIONS.....	40

1 Kurzbericht

1.1 Aufgabenstellung

Bei dem beantragten und durchgeführten Projekt mit dem Akronym ImmoRAD handelt es sich um ein Verbundprojekt mit sieben Partnern, namentlich dem Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE), dem Institut für Mineralogie und Geochemie (KIT-IMG), dem Institut für Energie- und Klimaforschung (FZJ-IEK-6), dem Institut für Radiochemie (HZDR-IRC), dem Institut für Geowissenschaften (GU-IFG), dem Nuclear Energy and Safety Research Department, Labor für Endlagersicherheit, Schweiz (PSI-LES) und dem Departamento de Geología, Spanien (UO,DG).

ImmoRad wurde gefördert von dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)

Das Ziel des Vorhabens ist es einen Beitrag zur sicheren Endlagerung hochradioaktiven Abfalls zu leisten. In diesem Kontext wollen wir ein auf atomarer Skala basierendes Prozessverständnis der Wechselwirkung von Actiniden und Spaltprodukten mit endlagerrelevanten Mineralen bzw. Mineraloberflächen erlangen, um so Retentionsmechanismen auf langen Zeitskalen zu verstehen.

Dazu sind die Forschungsaktivitäten der Partner im Rahmen des beantragten Projektes „Grundlegende Untersuchungen zur Immobilisierung langlebiger Spaltprodukte durch die Wechselwirkungen mit endlagerrelevanten Sekundärphasen (Akronym: ImmoRad) gebündelt worden, um den Einfluss Mischkristallbildung in wässriger Umgebung auf die Migration bzw. Rückhaltung von Radionukliden zu untersuchen.

Konkret sollen die strukturellen, physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften von endlagerrelevanten Verbindungen experimentell charakterisiert werden. Diese Arbeiten sind zwingend notwendig, um dann thermodynamische Modellrechnungen durchführen zu können, die wiederum die unverzichtbare Grundlage für eine Vorhersage des Langzeitretentionsverhaltens für Radionuklide bilden.

An drei relevanten Radionuklidgruppen:

1. **Dreiwertige Actinide Pu, Am, Cm (Einbau in und Wechselwirkung mit Phosphaten, Carbonaten, Eisen(hydr)oxiden) gelöste anorganische Spezies**
2. **Vierwertige Actiniden Th, U, Np, Pu (Einbau in und Wechselwirkung mit Silicaten, Sulfaten, Carbonaten, Sulfiden, Eisen(hydr)oxiden, LDH-Phasen, Phosphaten)**
3. **Radium und Spaltprodukte Se(IV), Se(VI), Tc (Einbau in und Wechselwirkung mit Sulfaten, Sulfiden, LDH Phasen, Carbonaten)**

wurden die experimentellen Grundlagen zum Prozessverständnis der Bildung der Mischkristalle erarbeitet.

Die komplementären Expertisen der beteiligten Projektleiter, sowie die notwendige Infrastruktur für Arbeiten mit radioaktiven Materialien am KIT-INE, am HZDR-IRC, am PSI-LES und am FZJ-IEK6 bilden ideale Voraussetzungen, um diese Arbeitsziele zu erreichen. Die Partner, die über keine eigenen Kontrollbereiche verfügen, haben ihre experimentellen Arbeiten auf nicht radioaktive Isotope der Spalt-

produkte konzentriert. Um eine flächendeckende Untersuchung aller Aspekte der drei erwähnten Radionuklidgruppen zu gewährleisten, lassen sich die Verbundpartner mit den mit entsprechenden Zielsetzungen wie folgt darstellen:

- **Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE)**

Beitrag zur Radionuklidgruppe (1)

Cm(III), Am(III) und Eu(III) dotierte Calcite werden synthetisiert und die Besetzung der unterschiedlichen „sites“ wird mit Hilfe der TRLFS quantifiziert. Aus diesen Daten werden Verteilungsgleichgewichte zwischen in die Kristallstruktur des Calcits eingebauten Ionen und sorbierten Spezies errechnet. Die maximale Beladung der Sekundärphase mit Actiniden wird aus diesen Daten extrapoliert werden.

Mit dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden dotierte Calcit Einkristalle werden nach ihrer Synthese an der Beamline in Argonne untersucht. Mit diesen Röntgenreflektometriemessungen wird die Struktur der Oberfläche der Calcitkristalle bestimmt. Darüber hinaus sollte es möglich sein, Strukturinformationen zu den in die ersten Lagen des Kristalls eingebauten Fremdionen zu erhalten.

Die mit Radionukliden dotierten Carbonate werden hinsichtlich der Freisetzung der Fremdionen betrachtet. Dabei wird sowohl der Einfluss von Konkurrenzionen auf das System als auch die Auswirkungen der physiko-chemischen Umgebung (pH Wert, Temperatur) untersucht.

Beitrag zur Radionuklidgruppe (2)

Th(IV) und Np(IV) dotierte Calcite werden im MFR (Mixed Flow Reactor) unter „steady state“ Bedingungen synthetisiert. Einbau sowie Freisetzung der Actiniden wird quantifiziert und modelliert. Der Einfluss von Fremdionen auf die Bildung dieser An(IV):Calcit „solid solutions“ wird mit Hilfe von SEM und AFM untersucht. Durch die Anwendung spektroskopischer Methoden (XAS) werden die Strukturparameter der Einbauspezies bestimmt. Aus den erhaltenen Ergebnissen wird sich ein Prozessverständnis des Einbaus von vierwertigen Actiniden in Sekundärphasen auf molekularer Ebene ableiten lassen.

- **Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mineralogie und Geochemie (KIT-IMG)**

Beitrag zur Radionuklidgruppe (3)

Stabilität von Se-dotierten Fe-Sulfiden: Selen-dotierte Fe-Sulfide (Mackinawit, Pyrit) werden mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren synthetisiert (Batch, Durchflussreaktor, Dampftransport). Die Konzentration und Speziation von Se in den Fe-Sulfiden wird mit Synchrotronmethoden untersucht. In einer elektrochemischen Zelle werden die Se-dotierten Fe-Sulfide variablen Eh/pH-Bedingungen ausgesetzt, die ein realistisches Szenario bei der Migration aus anoxischen Porenwässern des Opalinustons in oxische Grundwässer widerspiegeln. Die Bestimmung der Selen-Speziationen und deren Konzentration im Mineral geben Aufschlüsse über die Stabilität von Se in Fe-Sulfiden unter schwankenden hydrochemischen Verhältnissen.

- **Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung, (FZJ-IEK6)**

Beitrag zur Radionuklidgruppe (1)

Die Möglichkeit, dass sowohl in Carbonat- als auch in Phosphatverbindungen zwei Ca^{2+} -Ionen durch Na^{+} und Eu^{3+} substituiert werden, soll mit Hilfe von quantenmechanischen Berechnungen abgeschätzt werden. Die Berechnungen basieren auf Bestimmungen der Überschussenergien von Superzellen der Typen Calcite/Aragonite und Apatit, in denen Paardeфекte durch NaEu vorliegen. Aus den Überschussenergien der Defektstrukturen sollen thermodynamischen Parametern zur Vorhersage der Eu-III-Löslichkeit in Carbonaten und Phosphaten abgeleitet werden. Die durch Berechnung vorhergesagten Werte sollen durch spektroskopische Ergebnisse am KIT-INE verifiziert werden. Die quantenmechanischen Berechnungen werden am JuRoPa im FZJ in Kooperation mit dem UF-IFG durchgeführt.

Beitrag zur Radionuklidgruppe (2)

Mischkristallsysteme der vierwertigen Actiniden Th(IV), U(IV), Np(IV) und Pu(IV) als Phosphate werden mittels der Hydrothermalsynthese in Gegenwart von H_3PO_3 synthetisiert. Neben den Phosphaten sollen für das Actinidenpaar Th(IV) und U(IV) das Mischkristallsystem der Silikate ebenfalls synthetisch abgebildet werden. Das den tetravalenten Actiniden homologe Zr(IV) soll mittels der Methode der Copräzipitation in die LDH Schichtstruktur durch partielle Substitution von Mg(II) und Al(III) eingebracht werden. Zur Charakterisierung der strukturellen Nahordnung und zur Validierung der Valenzen der Actiniden sollten EXAFS/XANES und XPS Messungen durchgeführt werden. Hierzu können die Synchrotron Anlagen in Karlsruhe oder Grenoble genutzt werden. Das in Frankfurt befindliche Calvet-Type Kalorimeter bietet sich für detailliertere thermodynamische Untersuchung der Mischphasen an.

Beitrag zur Radionuklidgruppe (3)

Batchsorptionsversuche werden in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts durchgeführt. Strontium- und Bariumsulfate mit unterschiedlichem Barium/Strontiumverhältnis (Synthese: Universität Oviedo) werden in Kontakt zu einer radiumhaltigen Lösung gebracht. Aufgrund der laut Literatur sehr unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Endglieder [7a] ist auch eine Variation der Temperatur vorgesehen. Aus den Sorptionsdaten werden Verteilungsgleichgewichte für die jeweiligen Versuchsbedingungen ermittelt. Die erzeugten Mischphasen sollen dann in Bezug auf ihre Homogenität und Struktur mikroskopisch und/oder spektroskopisch untersucht werden (z.B. FIB = focused ion beam, REM, EXAFS).

Parallel werden thermodynamische Berechnungen (ab-initio Modellrechnungen zur Wechselwirkung von Barium – Strontium – Radium im Sulfatsystem, ternäre „solid solution“ Berechnungen) genutzt, um die Versuchspunkte für die Experimente zu definieren und die Ergebnisse zu interpretieren. Die thermodynamischen Mischungseffekte im ternären (Ba, Sr, Ra) SO_4 System sollen mit der „Double Defect Method“ untersucht werden. Die quantenmechanischen Berechnungen hierzu werden am Supercomputer JuRoPa im FZJ und an den Su-

percomputern „FUCHS“ und „LOEWE“ der Universität Frankfurt durchgeführt. Das durch Zusammenarbeit mit dem PSI und der Forschungsgruppe UNI-Oviedo abgeleitete thermodynamische Modell soll dann in das geochemische Modell GEMS (PSI) implementiert werden. Die Kombination von theoretischen Berechnungen und experimentellen Ergebnissen soll letztlich ermöglichen, den Einfluss von Barium und Strontiumsulfat auf die Rückhaltung von Radium quantitativ zu beschreiben und, soweit möglich, das System auf einer thermodynamischen Grundlage zu definieren.

- **Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Radiochemie (HZDR-IRC)**

Beitrag zur Radionuklidgruppe (1)

Das IRC wird die mögliche Inkorporation von Pu(III) in Magnetit und ein Fe-Carbonat (Siderit oder Chukanovit) untersuchen, basierend auf der langfristigen Equilibrierung (2 Jahre) von Pu(III) und Pu(V) mit diesen Mineralen, im Vergleich zu frisch gefällten Pu(III)/Fe(II)/Fe(III)/Carbonat Kopräzipitaten. Die Struktur und Oxidationsstufe der mit der Festphase assoziierten Pu-Spezies wird spektroskopisch (XAFS) untersucht, und die Lösungsbedingungen (Eh, pH, gelöste Ionen) werden sorgfältig erfasst, um Stabilitätskonstanten der Pu(III)-Sorptionenkomplexe und Festphasen zu bestimmen. Da zwei entsprechende Proben seit Anfang 2010 equilibriert werden, können innerhalb der Projektdauer auch Zeitskalen jenseits von 2 Jahren untersucht werden.

Beitrag zur Radionuklidgruppe (2)

Das IRC wird die reduktive Reaktion von Np(V) mit Mackinawite (FeS) und Magnetit systematisch untersuchen. Die Reaktionsprodukte werden mit Np(IV)/Fe(II)/S(-II) und Np(IV)/Fe(II)/Fe(III)/O(-II) Kopräzipitaten verglichen. Durch die Reaktion mit Mackinawit kann auch die bisher vorwiegend bei tieferen Redoxstufen beobachtete Sulfidkoordination von Np(IV) verifiziert werden. Außerdem wird das IRC die mögliche Inkorporation von Np(IV) durch die Fe(II)-Carbonate Siderit oder Chukanovit untersuchen, sowohl im Langzeit-Sorptionsexperiment (2 Jahre) als auch an Actinid/Fe(II)/Karbonat Kopräzipitaten. Wie oben werden die Struktur und Oxidationsstufe der mit der Festphase assoziierten Np-Spezies spektroskopisch (XAFS, eventuell auch XPS) untersucht, und die Lösungsbedingungen (Eh, pH, gelöste Ionen) werden sorgfältig erfasst, um Stabilitätskonstanten der Sorptionskomplexe und Festphasen zu bestimmen.

Beitrag zur Radionuklidgruppe (3)

Das IRC wird die von PSI-LEG hergestellten „solid solutions“ zwischen Se(IV/VI) und LDH und Tc(VII) und LDH, sowie die von KIT-IMG hergestellten „solid solutions“ zwischen Se und Eisensulfiden mittels der eigenen XAFS-Beamline ROBL auf Oxidationsstufen und Nahordnung untersuchen.

- **Universität Frankfurt, Institut für Geowissenschaften (UF-IFG)**

Beitrag zur Radionuklidgruppe (1)

Cm-haltige Verbindungen sind in der Vergangenheit von uns mit DFT-Rechnungen untersucht worden. Diese Rechnungen sollen nun auf Verbindungen, die hier relevant sind, ausgedehnt werden. Darauf aufbauend sollen thermodynamisch Modelle erstellt werden.

Beitrag zur Radionuklidgruppe (2)

Vierwertige U-haltige Phasen sollen in Frankfurt kalorimetrisch und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden.

Beitrag zur Radionuklidgruppe (3)

Unsere DFT-basierten Modellrechnungen an Se-haltige Phasen sollen fortgesetzt und ausgedehnt werden. Proben aus anderen Gruppen sollen mit Mikrokalorimetrie und Raman-Spektroskopie charakterisiert werden.

- ***Paul Scherrer Institut, Labor für Endlagersicherheit, Schweiz (PSI-LES)***

Beitrag zur Radionuklidgruppe (3)

Das PSI-LES wird die „screening“ Sorptionsversuche an verschiedenen LDH Phasen durchführen und die relevanten Se(IV) – LDH und Tc(VII) – LDH Mischkristalle herstellen und mittels nasschemischer Methoden, XRD und XAFS Spektroskopie charakterisieren. Zudem wird die thermodynamische Modellierung der oben erwähnten festen Lösungen mittels „forward and inverse modelling“ der experimentellen Daten und unter Verwendung des PSI GEM-Selektor-3 Code durchgeführt. Mittels nasschemischer und spektroskopischer Untersuchungen wird der Einfluss von reduzierenden Bedingungen auf die Stabilität der „solid solutions“ und den Redoxzustand der in den „solid solutions“ eingebauten Anionen bestimmt. Die XAFS Untersuchungen werden in Zusammenarbeit mit HZDR-IRC durchgeführt.

Dr. Curti und Dr. Kulik werden bei der Modellierung der nasschemischen Daten beitragen. Dieses Ziel soll hauptsächlich mit Hilfe des PSI GEM-Selektor-3 Codes erreicht werden.

Übergreifend:

Nasschemische und spektroskopische Daten sollen durch eine konsistente thermodynamische Modellierung zusammengeführt und quantitativ beschrieben werden. Um solche Daten in geochemische Modelle zu implementieren sind spezielle Programme notwendig wie z.B. der am PSI-LES entwickelte GEM-Selektor-3 Code. Es ist vorgesehen, einen „Short Course“ für alle Teilnehmer des Verbundprojekts am PSI (Leitung: Dr. Kulik) zu organisieren mit dem Schwerpunkt auf einer effizienten Verwendung des GEM-Selektor-3 Programms in Hinblick auf die Modellierung projektrelevanter Systeme, insbesondere von „multi-site“ festen Lö-

sungen wie z.B. LDH Phasen. Ein anderer Schwerpunkt werden die Arbeiten zur Bestimmung thermodynamischer Parameter aus atomistischer Simulationen sein (zusammen mit Dr. Vinograd).

- **Universidad de Oviedo, Departamento de Geología, Spanien (UO-DG)**

Beitrag zur Radionuklidgruppe (3)

Diffusion reaction of sulphate ions through a gel column containing an interstitial aqueous solution with a fixed Sr/Ba ratio. Agar-agar or silica hydrogel will be typically used. The Sr/Ba ratio will be previously fitted in order to get crystals of the desired composition. The supersaturation rate in the system will be also fitted in order to minimize the development of concentration boundary layers.

Precipitation-aging experiments in epithermal conditions. While homogeneous phases can be obtained by fast precipitation in ambient conditions, the resulting precipitates are typically formed by flaky crystals with sizes in the micrometric range. To avoid this problem, batch and flow-through reactors at temperatures ranging from 100 to 140°C will be used. The aim is improving both the quality and size of the precipitate individuals and to check the effect of the aging processes in the homogeneity and quality of the obtained crystals.

Incorporation of SeO_4^{2-} substituting for SO_4^{2-} in the structure of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SO}_4$ solid solution crystals. The solubility of the $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SO}_4$ solid solution increases with the Sr content and the master idea is to find the Sr/Ba ratio that maximizes the tendency of selenate to partition into $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{SO}_4,\text{SeO}_4)$. The experimental protocol will combine precipitation experiments to be carried out in a solution calorimeter and crystal growth experiments by counter-diffusion of reactants through a gel column. The precipitation experiments will be devoted to quantify thermodynamic mixing parameters (enthalpy of mixing, excess volume of mixing) to be checked with the data obtained from molecular simulations. The crystal growth experiments will be devoted to verify the effective crystallization behaviour and to obtain millimeter-sized crystals for structural characterization.

Incorporation of Se(VI) into cementitious phases. The mineral ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, is a phase formed during the early hydration of Portland cements. The crystal structure of this mineral accepts different oxyanions, including HAsO_4^{2-} and SeO_4^{2-} . While the SeO_4^{2-} has been demonstrated to substitute for sulphate in the ettringite structure, the extent and thermodynamic properties of the $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SeO}_4,\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ solid solution remain poorly known. In this project the extent of this solid solution will be evaluated by means of crystallization experiments carried out in a nitrogen glove box to minimize the CO_2 contamination. The obtained solids will be characterized for both structure and composition at different stages of the aging process. Particular attention will be paid to the determination of the limits of a possible miscibility gap. From these limits the thermodynamic mixing properties will be evaluated using a sub-regular solid solution model.

Co-crystallization of Se(VI) with CaCO_3 . The co-crystallization of tetrahedral oxyanions with CaCO_3 has been demonstrated to occur via anionic substitution in the crystal structure. The effect has been recently studied for SO_4^{2-} ions. The incorporation of sulphate into the CaCO_3 structure favours the metastable crystallization of vaterite instead of calcite. During the aging process vaterite dissolves and recrystallizes to form calcite, the stable polymorph in ambient conditions. However, at high concentration of sulphate, the sulphate-bearing vaterite crystals become stabilized and do not undergo any secondary transformation. The starting idea of this subproject is that selenate can play a similar role than sulphate during co-crystallization with CaCO_3 . Again, the experimental protocol will combine precipitation experiments and crystal growth experiments by counter-diffusion of reactants through a gel column. The aim is to evaluate the miscibility limits of Se(VI) in calcite and vaterite, and the stability of selenate-bearing vaterite crystals during aging processes.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Projekt hatte eine reguläre Laufzeit von drei Jahren (01.02.2012 – 31.01.2015) und wurde dann kostenneutral verlängert bis zum 30.09.2015. Der Gesamtumfang der beantragten Finanzierung des **(FZJ-IEK-6)** lag bei **243.568,00 Euro**. Davon entfielen

218.568,00€ auf Personalkosten

10.000,00€ auf Materialkosten

15.000,00€ auf Reisemittel

Mit Datum vom 09.12.2011 wurde mittels Zuwendungsbescheid das Institut für **Energie-** und Klimaforschung, IEK6-Nukleare Entsorgung über den Antrag vom 06.12.2011 über die Höhe der Zuwendung aus dem Bundeshaushalt informiert. Die Höhe der Zuwendung lag bei **243.568,00€** und das Förderkennzeichen lautet: 02NUK019C.

Das Projekt konnte unter sehr guten Voraussetzungen gestartet werden und die Ziele des Forschungsvorhabens konnten erreicht werden.

1.3 Planung und Ablauf

Mit Datum vom 09.12.2011 wurde das Institut für Energie- und Klimaforschung, IEK6-Nukleare Entsorgung, über die Zuwendung aus dem Bundeshaushalt informiert. Die Projektlaufzeit (Bewilligungszeitraum) von drei Jahren wurde im Zuwendungsbescheid fixiert: 01.02.2012-31.01.2015. dann erfolgte eine kostenneutrale Verlängerung bis zum 30.09.2015.

Die geplanten Arbeiten konnten termingerecht aufgenommen und die Ziele des Forschungsvorhabens wurden termingerecht beendet.

1.4 wissenschaftlich-technischer Stand, an dem angeknüpft wurde

Hinsichtlich der **Radionuklidgruppe (2)** wurden durch das FZJ-IEK-6 Mischkristallssysteme der vierwertigen Actiniden Th(IV), U(IV), Np(IV) und Pu(IV) als Phosphate und Silikate, und für das homologe Zr(IV) untersucht.

1.4.1 System U/Th Phosphate

Bekanntermaßen sind Uran und Thorium in der Erdkruste angereichert (Rogers et al. 1969). Sie sind aber auch in der Hydrosphäre, der Biosphäre sowie der Atmosphäre anzutreffen (Adams et al 1959). Die Koordinationschemie der Actiniden hat einen Einfluss auf die Bildung von Actinid-haltigen Phasen und damit ebenfalls einen Einfluss auf die Pfade der Verbreitung der Actiniden in der Natur. (Gascoyne et al 1992). Beide oben genannten Elemente, Thorium und Uran, liegen im Primärgestein vierwertig vor, Uran kann aber in höheren Valenzen +5 und +6 oxidiert werden und bildet dann lösliche und hoch mobile Uranyl-Ionen UO_2^{2+} . In der Natur gibt es eine große Anzahl von Thorium- und Uran-haltigen Phosphat- und Arsenat-Mineralen. In diesen ist Thorium in der Oxidationsstufe +4 stabil und bildet unlösliche Th(IV)-Minerale wie beispielsweise Monazit und Thorianit.

In Hinblick auf seine Koordinationschemie zeigt Uran (IV) eine große Ähnlichkeit zu Th (IV). Es ist erwähnenswert, dass U(IV)-haltige Phasen in einem nuklearen Endlager stabil sein können. (Joseph et al 1994). Darüber hinaus sind Uran-haltige Phosphat-Mineralen in der Natur weit verbreitet, unter ihnen gibt es einige sehr bekannte Minerale wie Monazit (Oelkers et al 2008), Autunit (Ewing et al 1992) und Apatit (Ewing et al 2002). Aus diesem Grunde ist es wichtig, die Koordinationschemie von Uran- und Thorium-haltigen Phosphaten, und zwar vom Blickwinkel der Grundlagenforschung sowie der angewandten Forschung aus, zu untersuchen (Yu et al 2015; Burns et al 2004; Bernard et al 1994). Des Weiteren können die leichten Actiniden Thorium(IV) und Uran(IV) als Surrogate zur Untersuchung des Koordinationsverhaltens von Transuran-Elementen, wie Pu^{IV} und Np^{IV} genutzt werden, ohne den Schwierigkeiten im Umgang mit diesen Elementen Beachtung schenken zu müssen. Im Vorfeld wurde gezeigt, dass Th/U/Np/Pu im System $\text{Th}_{4-x}\text{U}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Th}_{4-x}\text{Np}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Th}_{4-x}\text{Pu}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ eine Familie der Mischkristalle bilden (Dacheux et al 1998; Dacheux et al 1998). Für ein besseres Verständnis der Interaktion zwischen vierwertigen Actiniden und Phosphat-Anionen und deren Koordinationschemie, wurde eine systematische Untersuchung der Phasenbildung im $\text{An(IV)} - \text{PO}_4^{3-}$ System unter Anwesenheit von möglichen Gegenreaktionen mit Elementen wie Rb, Cs und Sr, durchgeführt. Als Resultat dieser Arbeit konnten vier neue Th^{IV} - und U^{IV} -Phosphate, im Einzelnen $\text{RbU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (**1**), $\text{CsU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (**2**), $\text{SrU}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ (**3**), and $\text{Cs}_4\text{Th}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ (**4**), erzeugt werden. Diese Materialien wurden strukturell charakterisiert, um ein besseres Verständnis über die Koordinationschemie der Actiniden in diesen Oxo-Phosphatphasen zu erlangen.

Literaturzitate

Rogers et al. 1969: Rogers, J., Adams, J., 1969, *Handbook of geochemistry*. Springer Berlin: KH Wedepohl.
Adams et al 1959: Adams, J. A. S., Osmond, J. K., Rogers, J. J. W., 1959, The geochemistry of thorium and uranium, *Physics and Chemistry of the Earth* 3, 298-348.

- Gascoyne et al 1992: Gascoyne, M., Ivanovich, M., Harmon, R. S., Geochemistry of the actinides and their daughters *Geochemistry of the actinides and their daughters*. Clarendon Press: United Kingdom.
- Joseph et al 1994: Joseph, D., Recent progresses in concretes for nuclear waste and uranium waste containment *Concrete International* 16, 53-58.
- Oelkers et al 2008: Oelkers, E.H., Montel, J.M., Phosphates and nuclear waste storage, *Mineralogical Society of America*, 4, 113-116.
- Ewing et al 1992: Ewing, R. C., *The Long-Term Performance of Nuclear Waste Forms: Natural Materials-Three Case Studies*. MRS Proceedings, 294, 559 doi:10.1557/PROC-294-559.
- Ewing et al 2002: Ewing, R.C.; Wang, L.M., Phosphates as nuclear waste forms, *Mineralogical Society of America*, 48, 673-699.
- Yu et al 2015: Yu, N., Klepov, V. V., Neumeier, S., Depmeier, W., Bosbach, D., Suleimanov, E. V., Alekseev, E. V., Further Insight into Uranium and Thorium Metaphosphate Chemistry and the Effect of Nd³⁺ Incorporation into Uranium(IV) Metaphosphate, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 1562-1568.
- Burns et al 2004: Burns, P. C., Alexopoulos, C. M., Hotchkiss, P. J., Locock, A. J., An Unprecedented Uranyl Phosphate Framework in the Structure of [(UO₂)₃(PO₄)O(OH)(H₂O)₂](H₂O), *Inorganic Chemistry*, 43, 1816-1818.
- Bernard et al 1994: Benard, P., Louer, D., Dacheux, N., Brandel, V., Genet, M., U(UO₂)(PO₄)₂, a New Mixed-Valence Uranium Orthophosphate: Ab Initio Structure Determination from Powder Diffraction Data and Optical and X-ray Photoelectron Spectra, *Chemistry of Materials*, 6, 1049-1058.
- Dacheux et al 1998: Dacheux, N., Thomas, A. C., Brandel, V., Genet, M., Investigation of the system ThO₂–NpO₂–P₂O₅. Solid solutions of thorium–neptunium (IV) phosphate–diphosphate *Journal of Nuclear Materials*, 257, 108-117.
- Dacheux et al 1998: Dacheux, N., Podor, R., Brandel, V., Genet, M., Investigations of systems ThO₂–MO₂–P₂O₅ (M=U, Ce, Zr, Pu). Solid solutions of thorium–uranium (IV) and thorium–plutonium (IV) phosphate–diphosphates, *Journal of Nuclear Materials*, 252, 179-186.
- Topić et al 1969: Topić, M., Prodić, B., Sljukić, M., Sodium dithorium trisphosphate—A new ferroelectric substance, *Czechoslovak Journal of Physics B*, 19, 1295-1300.

1.4.2 System U(IV)/Th(IV) Silikate

Uransilikat (USiO₄), Coffinite, wurde erstmals im Jahre 1954 entdeckt (Stieff et al. 1955). Coffinite ist neben Uranite (UO₂) die zweithäufigste, natürlich vorkommende U(IV) haltige Mineralphase. In Bezug zur Entsorgung bestrahlter Brennelemente in tiefen geologischen Formationen kann aus UO₂ in Kontakt mit silikatreichen Porenwässern Coffinit unter reduzierenden Bedingungen gebildet werden (Langmuir 1978). Da bestrahlter Kernbrennstoff noch aus über 90 % aus UO₂ besteht, ist die Coffinit-Bildung in Langzeitsicherheitsanalysen zu berücksichtigen, d.h. belastbare thermodynamische Daten zu dieser Substanz müssen generiert werden.

In der Natur vorkommende Coffinit-Proben sind zur Erstellung thermodynamischer Daten ungeeignet, da diese Proben eine Metamisierung aufgrund des fortlaufenden alpha-Zerfalls erfahren und zudem Beimengen von Uraninite und Thorite (ThSiO₄) enthalten. Coffinit ist isostrukturell zu Thorit und beide Phasen sind Orthosilikate. Thorite kann sowohl in der Huttonite als auch in der Thorite Modifikation leicht synthetisiert werden, hingegen die Synthesen für Coffinit schwierig sind. Wendet man die hydrothermale Synthese von Hoekstra und Fuchs an (Hoekstra et al. 1956), so ist Coffinit zugänglich aber als Nebenprodukt wird UO₂ in geringen Mengen gebildet. In den letzten Dekaden wurden zahlreiche Syntheserouten für Coffinit ohne Erfolg erarbeitet bis es der Arbeitsgruppe von Pointeau im Jahre 2009 gelang (Pointeau et al. 2009). Erste Mischkristalle des Systems Coffini-

te/Thorite wurden erstmals erfolgreich durch Fuchs synthetisiert (Fuchs 1958). Im Verbundprojekt ImmoRad sollte die Synthese und Charakterisierung einer vollständigen U(IV)/Th(IV) Silikat und im Besonderen eine selektive Syntheseroute für Coffinit erarbeitet werden. Hierdurch können thermodynamische Daten abgeleitet werden, die zur Beschreibung und zum Verhalten der Orthosilikat-Systeme unter endlagerrelevanten Bedingungen beitragen.

Literaturzitate

- Langmuir 1978: Langmuir, D. 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42(6, Part 1):547–569.
- Fuchs 1958: Fuchs, L.H. 1958: Formation and properties of synthetic thorite crystals. *Am. Mineral.*, 43:367–368.
- Hoekstra et al. 1956: Hoekstra, H.R. and L.H. Fuchs, L.H., 1956: Synthesis of Coffinite - USiO_4 . *Science*, 123:105.
- Pointeau et al. 2009: Pointeau, V., Deditius, A.P., Miserque, F., Renock, D., Becker, U., Zhang, J., Clavier, N., Dacheux, N., Poinssot, C., Ewing, R.C. 2009: Synthesis and characterization of coffinite. *J. Nucl. Mater.*, 393(3):449–458
- Stieff et al. 1955: Stieff, L.R., Stern, T.W., Sherwood, A.M., 1955: Preliminary Description of coffinite- a new uranium mineral, *Science*, 121: 608-609.

1.4.3 System Zr(IV) haltige LDH-Verbindungen

Lamellare Doppelhydroxid-Verbindungen (LDHs) zählen zur Familie der anionischen Tonminerale und werden aufgrund ihrer Fähigkeit Anionen über Anionenaustausch zurückzuhalten, in vielfältigen technischen Anwendungen eingesetzt (Cavani et al. 1991). Auch im Bereich der direkten Endlagerung von wärmeentwickelnden, radioaktiven Abfällen zeigen zahlreiche Untersuchungen, dass diese Mineralklasse die Migration von mobilen, anionischen Radionuklidspecies zeitlich verzögert und somit ein Rückhaltepotential besitzen (Curtius et al. 2008, Curtius et al. 2005, Chisem et al. 1994, Chibwe et al. 1989, NAGRA 2002, Brindley et al. 1980). Allerdings liegen bislang nur wenige thermodynamische Daten (Grundlage für den Langzeitsicherheitsnachweis) zu dieser Verbindungsklasse vor (Allada et al. 2005, Rozov et al. 2011, Rozov et al. 2013).

Synthesen die sich mit dem Zr(IV) Einbau beschäftigen, führten zu unterschiedlichen Aussagen (Curtius et al. 2009, Tichit et al. 2002, Velu et al. 1997, Velu et al. 1998). In einigen Arbeiten wird der Einbau von Zr(IV) in die Brucitschicht als erfolgt betrachtet, andere Autoren konnten zeigen, dass der Zr(IV) Einbau nicht erfolgt und mittels Mössbauer-Spektroskopie konnte als eigenständige Phase Zr(IV) oxid nachgewiesen werden (Intissar et al. 2003).

Im Verbundprojekt ImmoRad sollten gezielt Zr(IV)haltige LDH Phasen synthetisiert und thermodynamische Daten generiert werden.

Zr(IV) wurde gewählt: (a) als Analog für vierwertige Actiniden, (b) durch den Zr(IV) Einbau die Anionenaustauschkapazität erhöht wird, (c) den strukturellen Einbau eines vierwertigen Elements in die Brucitschicht zu klären und (d) als Spaltprodukt und als Hüllmaterial ist Zr in nicht geringen Mengen im Endlager vorhanden.

Literaturzitate

- Cavani et al. 1991: Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A. 1991, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11 173-301.
- Curtius et al. 2005: Curtius, H., Katteilparampil, Z., Sorption of iodine on MgAl-layered double hydroxides, *Clay Minerals* 40, 455-461.
- Curtius et al. 2008: Curtius, H., Paparigas, Z., Kaiser, G. 2008, Sorption of selenium on MgAl- and MgAlEU-layered double hydroxides, *Radiochimica Acta*, 96, 651-655.
- NAGRA 2002: NAGRA TECHNICAL REPORT 02-05, 2002: Project Opalinus Clay. Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis), NAGRA: Wettingen.
- Brindley et al. 1980: Brindley, G.W., Kikkawa, S. 1980: Thermal-Behavior of Hydrotalcite and of Anion-Exchanged Forms of Hydrotalcite. *Clays and Clay Minerals* 28, 87-91.
- Chisem et al. 1994: Chisem, I.C., Jones, W. 1994: Ion-Exchange Properties of Lithium Aluminum Layered Double Hydroxides. *Journal of Materials Chemistry* 4, 1737-1744.
- Chibwe et al. 1989: Chibwe, K., Jones, W. 1989: Intercalation of Organic and Inorganic Anions into Layered Double Hydroxides, *Journal of Chemical Society*, 926-927.
- Allada et al. 2005: Allada, R.K., Navrotsky, A., Boerio-Goates, J. 2005: Thermochemistry of hydrotalcite-like phases in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: a determination of enthalpy, entropy and free energy. *American Mineralogist* 90, 329-335.
- Rozov et al. 2013: Rozov, K., Curtius, H., Neumann, A., Bosbach, D. 2013: Synthesis, characterization and stability properties of Cl-bearing hydrotalcite-pyroaurite solids. *Radiochimica Acta* 101, 101-109.
- Rozov et al. 2011: Rozov, K.B., Berner, U., Kulik, D.A., Diamond, L.W. 2011: Solubility and thermodynamic properties of carbonate-bearing hydrotalcite-pyroaurite solid solutions with a 3:1 Mg/(Al+Fe) mole ratio. *Clays and Clay Minerals* 59, 215-232.
- Curtius et al. 2009: Curtius, H., Ufer, K., Dardenne, K. 2009: Preparation and characterization of Zr-IV-containing Mg-Al-Cl layered double hydroxide. *Radiochimica Acta* 97, 423-428.
- Tichit et al. 2002: Tichit, D., Das, N., Coq, B., Durand, R. 2002: Preparation of Zr-containing layered double hydroxides and characterization of the acido-basic properties of their mixed oxides. *Chemistry of Materials* 14, 1530-1538.
- Velu et al. 1997: Velu, S., Ramaswamy, V., Ramani, A., Chanda, B.M., Sivasanker, S. 1997: New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in the layers. *Chemical Communications*, 2107-2108.
- Velu et al. 1998: Velu, S., Sabde, D.P., Shah, N., Sivasanker, S. 1998: New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in the layers: Synthesis and physicochemical properties. *Chemistry of Materials* 10, 3451-3458.
- Intissar et al. 2003: Intissar, M., Jumas, J.C., Besse, J.P., Leroux, F. 2003: Reinvestigation of the layered double hydroxide containing tetravalent cations: Unambiguous response provided by XAS and Mossbauer spectroscopies. *Chemistry of Materials* 15, 4625-4632.

1.4.4 System Ba/Sr/Ra-Sulfat

Das Element ^{226}Ra wurde in einigen Szenarien für die direkte Endlagerung von abgebrannten nuklearen Brennelementen als Dosis-dominierend nach mehr als 100.000 Jahren angesehen (Grandia et al., 2008). Da man davon ausgeht, dass ^{226}Ra nur schwach sorbiert, wird das Migrationsverhalten von Löslichkeitsgleichgewichten dominiert. Daher wird in aktuellen Langzeitsicherheitsbetrachtungen für nukleare Endlager Ra-Sulfat als löslichkeitsbestimmende Phase für Radium angenommen.

RaSO_4 ist isostrukturell mit BaSO_4 und SrSO_4 , so dass eine Mischkristallbildung in diesem ternären System grundsätzlich möglich erscheint. Diese Mischkristallbildung kann erhebliche Konsequenzen für die Löslichkeit von Ra haben, wie bereits im binären System $(\text{Ba,Ra})\text{SO}_4$ gezeigt werden konnte (Vinograd et al. 2013, Klinkenberg et al. 2014, Brandt et al. 2015).

Strontium kommt als Spurenelement in bekannten Endlagerformationen vor, z.B. Opalinuston (Pearson, 1999). Die binären Mischkristallphasen von Strontium und Bariumsulfat sind bereits bekannt (Prieto et al. 2000). Zur Sorption von Radium in Strontiumsulfat und zum ternären System Radium – Barium – Strontiumsulfat ist dagegen wenig bekannt, und die Aussagen zum Effekt von Strontium sind widersprüchlich (Langmuir & Riese 1985, Ceccarello et al. 2004, Jucker & Treadwell 1954). Jucker & Treadwell (1954) beobachteten einen Einbau von Ra in SrSO_4 während Ceccarello et al. 2004 eine inhibierende Wirkung von Sr in Lösung auf den Einbau von Ra in Baryt beobachteten. Zusätzlich waren in der verfügbaren Literatur keine thermodynamischen Parameter enthalten, die das ternäre System $(\text{Ba,Sr,Ra})\text{SO}_4$ vollständig beschreiben. Zum Beispiel fehlten Wechselwirkungsparameter für die Mischkristallreihe $(\text{Ra,Sr})\text{SO}_4$.

Diese Wissenslücken wurden sowohl mit einem experimentellen als auch mit einem theoretischen Ansatz bearbeitet.

Literaturzitate

- Brandt F., Curti E., Klinkenberg M., Rozov K. and Bosbach D. (2015) Replacement of barite by a $(\text{Ba,Ra})\text{SO}_4$ solid solution at close-to-equilibrium conditions: A combined experimental and theoretical study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 155, 1–15
- Ceccarello, S.; Black, S.; Read, D. & Hodson, M. E. (2004): Industrial radioactive barite scale: suppression of radium uptake by introduction of competing ions; *Minerals Engineering*, 17, 323-330
- Grandia F., Merino J. and Bruno J. (2008) Assessment of the radium-barium co-precipitation and its potential influence on the solubility of Ra in the near-field, SKB Technical Report TR-08-07., Stockholm, Sweden.
- Jucker, H. & Treadwell, W. (1954): Über die Mitfällung von Radium mit Bariumsulfat, *Helvetica Chimica Acta*, XXXVII, 2002-2010
- Klinkenberg, M., Brandt F., Breuer U. and Bosbach D. (2014): Uptake of Ra during the Recrystallization of Barite: A Microscopic and Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry Study. *Environ. Sci. Technol.* 48, 6620-6627
- Langmuir, D. & Riese, A. (1985): The thermodynamic properties of radium, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1593-1601
- Pearson, F.J. (1999): Mont Terri Project, Technical Note 99-31, January 1999, WS-A experiment: artificial waters for use in laboratory and field experiments with Opalinus clay. Status June 1998, Report.
- Prieto, M.; Fernandez-Gonzalez, A.; Becker, U. & Putnis, A. (2000): Computing Lippmann diagrams from direct calculation of mixing properties of solid solutions: Application to the barite-celestite system; *Aquatic Geochemistry*, 6, 133-146
- Vinograd V. L., Brandt F., Rozov K., Klinkenberg M., Refson K., Winkler B. and Bosbach D. (2013) Solid–aqueous equilibrium in the BaSO_4 – RaSO_4 – H_2O system: first-principles calculations and a thermodynamic assessment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 122, 398–417

1.5 Zusammenarbeit

FZJ-IEK6 hat im Verbundprojekt „Immobilisierung langlebiger Spaltprodukte durch die Wechselwirkungen mit endlagerrelevanten Sekundärphasen (Akronym: ImmoRad) hat mit keinem Partnern zusammengearbeitet.

Die wissenschaftlichen Ergebnisse wurden auf Statusseminaren/Workshops diskutiert (Tabelle 1).

Tabelle 1 Zusammenstellung der wichtigsten wissenschaftlichen Ereignisse innerhalb der Projektlaufzeit.

Datum	Ort	Anlass	Teilnehmer
02.04.12-03.04.12	Bad Herrenalb	Kick-off Meeting	F. Brandt, K. Rozov
18.02.13-19.02.13	Frankfurt	1. Statusseminar	H. Curtius, K. Rozov, J. Weber
13.05.14-16.05.14	Oviedo	2. Statusseminar	F. Brandt, M. Klinkenberg J. Weber
23.04.15-24.04.15	Villingen	Abschluss-Seminar	F. Brandt, Na Yu

2. Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung, erzielte Ergebnisse, Gegenüberstellung mit vorgegebenen Zielen

2.1.1 Verwendung der Zuwendung

Unter der Projektleitung von Herrn Professor Dr. D. Bosbach, Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung, IEK6 (Akronym: FZJ-IEK.6) wurden die Arbeiten für das Verbundprojekt ImmoRad durchgeführt. Hier standen Personal-, Reise- und Sachmittel zur Verfügung die wie folgt verwendet wurden.

2.1.1.1 Personalmittel

Die Personalmittel wurden zu ca. 90 % für Doktoranden und zu ca. 10 % für „Senior-Wissenschaftler“ eingesetzt.

2.1.1.2 Reisemittel

Reisemittel wurden dazu verwendet, um zu den regelmäßig stattfindenden Arbeitstreffen des Verbundprojektes zu gelangen.

Außerdem wurden Reisen auf internationale und nationale Konferenzen unternommen, um die Ergebnisse einem breiteren Publikum vorzustellen. Eine exakte Auflistung der Dienstreisen befindet sich Tabelle 2.

Tabelle 2 Auflistung der Dienstreisen.

Reiseziel	Zeitraum	Reisende(r)
Treffen: ImmoRad-Verbundprojekt		
Kick-off Meeting, Bad Herrenalb	02.04.12-03.04.12	F. Brandt K.Rozov
1. Statusseminar, Frankfurt	18.02.13-19.02.13	H. Curtius K.Rozov J. Weber
2. Statusseminar, Oviedo	13.05.14-16.05.14	F. Brandt M. Klinkenberg J. Weber
Abschluss- Seminar, Villingen	23.04.15-24.04.15	F. Brandt Na Yu
Konferenzen		
Goldschmidt Conference, Montreal	24.06.12-01.07.12	K. Rozov
Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement, Montpellier,	22.10.12-25.10.12	K. Rozov
Goldschmidt Conference, Florence	27.08.13-30.08.13	M. Klinkenberg
Migration Conference, Brighton	08.09.13-13.09.13	M. Klinkenberg F. Brandt
Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement, Brüssel	22.03.15-25.03.15	K. Rozov
Migration Conference, Santa Fe	12.09.15-23.09.15	M. Klinkenberg
Goldschmidt Conference, Prag	16.08.15-22.08.15	F. Brandt
GDCh Tagung, Dresden	30.08.15-02.09.15	M. Klinkenberg

2.1.1.3 Sachmittel

Die zur Verfügung stehenden Sachmittel wurden für den Kauf von Verbrauchsmaterialien und Chemikalien verwandt.

2.1.2 Erzielte Ergebnisse

Die Aufgaben des FZJ-IEK6 innerhalb des Projekts ImmoRAD fokussierten speziell auf die Beiträge zur Radionuklidgruppe (2) (Mischkristallsysteme mit vierwertigen Actiniden und mit dem vierwertigen Zirkon) und zur Radionuklidgruppe (3) (ternäres Mischkristallsystem Ba-Ra-Sr-Sulfat)

Am FZJ-IEK-6 wurden Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung (ein D-8- sowie ein D-4 Spektrometer, ausgestattet mit verschiedenen Liniendetektoren, Klimakammer sowie Cu- und Mo-Röhren), Infrarot- sowie Raman-Spektroskopie, sowie Elektronen-Mikroskopie und thermodynamische Berechnungen durchgeführt.

2.1.2.1 U(IV)/Th(IV) phosphates

RbU^{IV}₂(PO₄)₃ (1) and **CsU^{IV}₂(PO₄)₃ (2)** were obtained under high temperature (900 °C) and high pressure (3 GPa) conditions. These two are isostructural and built upon a complex 3D framework composed of UO₉ and PO₄ polyhedra with the centrosymmetric monoclinic space group *C2/c*. The structure of compound **1** and **2** contains only one symmetrically independent C₁ site for U position, which is nine coordinated by O atoms. (Figure 1 (d)) The U–O bond distances fall in the range of 2.318(8)–2.612(8) and 2.316(8)–2.613(8) Å for structure **1** and **2**, respectively. There are two P sites and each is coordinated by four O atoms in a tetrahedral geometry. P1 (light blue on Figure 1 (a)) adopted the site symmetry C₂, and the site symmetry for P2 (green on Figure 1 (a)) is C₁. The P–O bond distances range from 1.502(8) to 1.564(8) and 1.510(8) to 1.569(8) Å for structure **1** and **2**, respectively. In those two structures, the UO₉ and P1O₄ polyhedra are the building blocks of a layer (marked with blue background in Figure 1 (a)) and the bridging P₂O₄ tetrahedra connect the layers into 3D framework. The cations of the alkalis (Rb and Cs) are encapsulated into the cages following the z axis. It is very important to mention that these structures are very similar with the known KTh₂(PO₄)₃ structure type (Topić et al 1969).

SrU^{IV}(PO₄)₂ (3) was synthesized by a high temperature (1200 °C) solid state reaction and crystallizes in a novel three-dimensional structure type with the orthorhombic space group *Aba2*, contains one independent U position with the C₁ site symmetry and three crystallographic independent site for P atoms which is C₁ for P1 atom and C₂ for P2 and P3 atom. The U atom is coordinated by eight O atoms with the bond length ranging from 2.237(7) to 2.545(14) Å. (Figure 1 (e)). The P atom is coordinated by four O atoms to form PO₄ group. The P–O bond distances are in the ranges 1.498(7)–1.563(14) Å. In the structure of compound **3**, the UO₈ polyhedra connect each other by the P1O₄ tetrahedron (green) to form the layer (marked with blue background in Figure 1(b)). Then this layer was connected to each other by the bridging group P₂O₄ and P₃O₄ tetrahedra (light blue). There is only one C₁ symmetry site for Sr atom. The cation was encapsulated in the channel parallel to the y-axis shown in the Figure 1 (b), with bond length ranging from 2.600(14) to 2.804(17) Å. The struc-

ture type of $\text{SrU}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ is unique but has certain level of similarities to discussed above $\text{RbU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (**1**) and $\text{CsU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$. That means that 1+ and 2+ cations can be encapsulated into similar oxo-phosphate actinide materials.

Tabelle 3. Crystallographic data of $\text{RbU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (**1**), $\text{CsU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (**2**), $\text{SrU}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ (**3**), and $\text{Cs}_4\text{Th}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ (**4**)

Compound	$\text{RbU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{CsU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{SrU}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Cs}_4\text{Th}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$
space group	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>Aba2</i>	<i>P2₁/c</i>
a /Å	17.5977(5)	17.5946(6)	13.3217(5)	12.5369(19)
b /Å	6.80599(18)	6.8052(3)	8.9753(4)	20.0776(4)
c /Å	8.0517(2)	8.0558(3)	10.5419(4)	15.587(2)
α /°	90.00	90.00	90.00	90.00
β /°	102.567(3)	102.517(4)	90.00	153.89(5)
γ /°	90.00	90.00	90.00	90.00
V /Å ³	941.25(5)	941.64(6)	1260.45(8)	1726.5(4)
ρ_{calc} /g·cm ⁻³	5.973	6.196	5.434	4.481
Z	4	4	8	2
λ /Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
F(000)	1448	1490	1792	2020
$R(F)$ for $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)^a$	0.0453	0.0359	0.0294	0.0317
$wR_2(F_0^2)^b$	0.1262	0.1129	0.0953	0.0617

^a $R(F) = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$. ^b $R(F_0^2) = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}$

Cs₄Th₄(P₂O₇) (4) was synthesized by a high temperature (1000°C) solid state reaction, crystallizes in a monoclinic space group *P2₁/c* and is also based upon the 3D framework. (Figure 1 (c)) The structure of compound **4** contains two symmetrically independent thorium sites C₁, which form the ThO₇ and ThO₈ polyhedra. (Figure 1 (f) and Figure 1 (g)). The Th–O bond distances fall in the range of 2.327(5)–2.579(6) Å. Five crystallographic P sites, with site-symmetry C₁, formed P₂O₇ dimer. The P–O bond distances range from 1.497 (6) to 1.630(5) Å. In the structure of compound **4**, the thorium oxygen polyhedra connect each other by the P₂O₇ dimer to form the 3D framework (Figure 1 (c)). There are two C₁ symmetry site for Cs atom. The Cs atom was encapsulated in the channel parallel to the x axis, with bond length ranging from 3.071(7) to 3.583(7) Å.

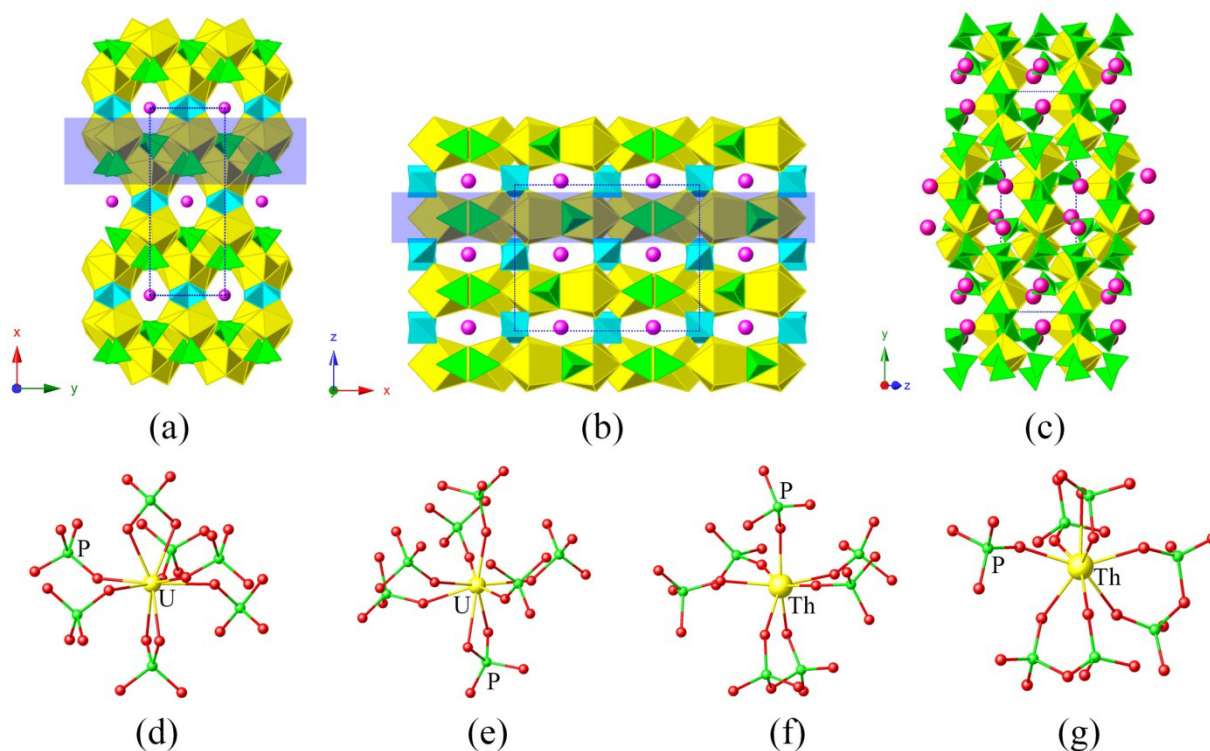


Figure 1 The polyhedral representation of **(a)** $\text{RbU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (**1**) and $\text{CsU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (**2**), **(b)** $\text{SrU}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2$ (**3**), and **(c)** $\text{Cs}_4\text{Th}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ (**4**). The local coordination environment of actinides (U/Th) in structure 1 and 2 **(d)**, structure 3 **(e)**, and structure 4 **(f, g)**. The U/Th polyhedra and atoms are shown in yellow, the P polyhedra and atoms are in green and blue, the counter cations are in magenta. The O atoms are omitted for clarity on a-c and showed in red on d-g.

Conclusions

Four actinide ($\text{U}^{\text{IV}}/\text{Th}^{\text{IV}}$) phosphates were synthesized and structurally characterized. All the obtained structures are based upon the 3D framework. The structural study of title compounds reveals that space group symmetry is related to the local environment of the actinide ($\text{U}^{\text{IV}}/\text{Th}^{\text{IV}}$) center as well as the site symmetry of phosphate groups. The structure type of $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$ can be kept stable even under the extreme high pressure (3 GPa) condition in uranium based phases what was shown on an example of the formation of $\text{RbU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (**1**) and $\text{CsU}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ (**2**). It is necessary to mentioned, that behavior of Th and U^{IV} is very similar in oxo-phosphate systems what we showed on an example of formation of **1** and **2**. Surprisingly, the Sr based U^{IV} phosphate is structurally quite similar to Rb and Cs based phases. It might be an evidence of potential hosting of both Cs and Sr within similar uranium/thorium oxo-phosphate phases. So, for retention of Cs and Sr besides the U(IV)phosphates, the oxo-phosphates can structural incorporate as well.

The results of this work clearly demonstrated that U(IV) phosphates and Th(IV)oxo-phosphates can structurally incorporate Cs, Rb and Sr. In safety analysis, especially Cs is of high concern as it contrib-

utes to the instant release fraction. The possible structural incorporation of Cs in U(IV) phosphates and Th(IV) oxo-phosphates could reduce the release rates of Cs.

References

Topić et al 1969: Topić, M., Prodić, B., Sljukić, M., Sodium dithorium trisphosphate—A new ferroelectric substance, Czechoslovak Journal of Physics B, 19, 1295-1300.

2.1.2.2 U(IV)/(Th(IV) silicates

One main aspect of the ImmoRad BMBF project was the synthesis and characterization of coffinite, thorite and of the solid solution system $\text{ThSiO}_4 - \text{USiO}_4$.

Synthesis

Samples of $\text{U}_x\text{Th}_{(1-x)}\text{SiO}_4$, $x = 0 - 1$, solid solutions were prepared via a hydrothermal route and thoroughly investigated. All details are given in (Labs et al. 2014).

Structural investigation

All synthesized products exhibit the typical pattern for spacegroup $I 4_1/amd$. While most samples have glassy silica visible in the XRD pattern around $21^\circ 2\theta$, only those below $x = 0.4$ show a really strong reflection which can be attributed to $\alpha\text{-SiO}_2$. No other uranium containing phases could be found as by products. With decreasing x the reflections shift to higher 2θ and show evidence for broadening, caused by internal stress or strain on the structure. Lattice parameters and unit cell volume derived from Le Bail fit of the x-ray data are in considerably good accordance to Vegard's Law (Figure 2).

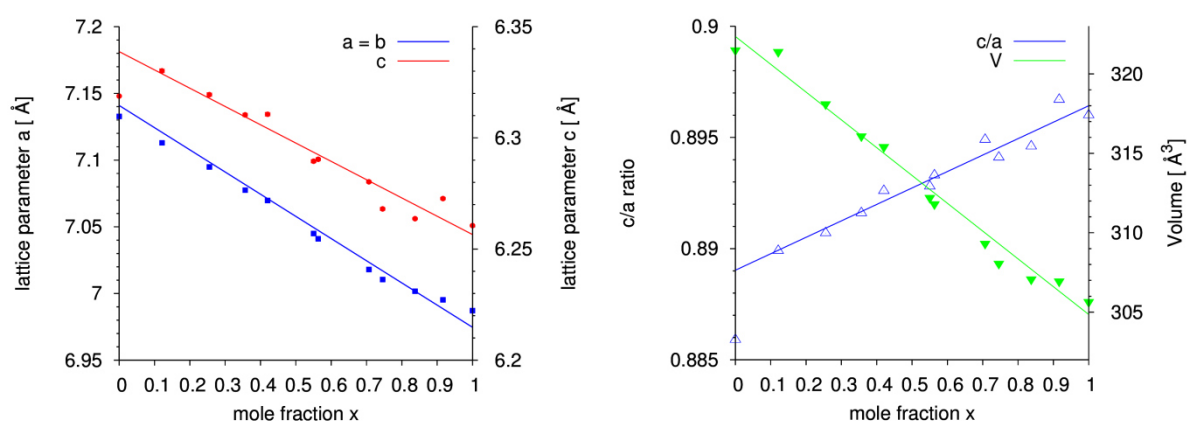


Figure 2 Lattice parameters, unit cell volume and c/a -ratio of the $\text{U}_x\text{Th}_{(1-x)}\text{SiO}_4$ uranothorite solid solutions as derived from Le Bail fit of the powder diffraction data.

It appears that complete miscibility can be achieved between thorite ThSiO_4 , and coffinite, USiO_4 . An overview of the obtained compositions and lattice parameters can be found (Tabelle 4).

Exchanging Th(IV) for U(IV) is possible in the zircon-type structure and does not destroy the long range order. The short range order of the uranothorite samples was investigated using EXAFS. A discussion of the results is not as straight forward since the miscibility behaviour of solid solutions has mainly been under investigation for the binary systems. Obtained data did not show strong discontinuities that could indicate a miscibility gap or segregation process (Figure 3). Weighted average distances obtained from both edges are close to the Vegard line. The findings on the short range order therefore correspond to those already supposed by the investigation of the long range order. It appears, that U(IV) and Th(IV) are because of their similarities nearly ideally exchangeable.

Tabelle 4 Unit cell parameters, cell volume and reliability factors from LeBail refinement of the $U_xTh_{(1-x)}SiO_4$ uranothorite solid solutions (data of the end members from Rietveld refinement).

$x(U)_{XAS}$	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	R_{wp} [%]	R_p [%]
0	7.1816(1)	6.2946(1)	324.66(1)	8.74	6.73
0.12(1)	7.1129(8)	6.3301(8)	321.39(5)	8.09	5.67
0.26(1)	7.0949(8)	6.3194(8)	318.10(5)	8.10	5.82
0.36(1)	7.0775(6)	6.3103(7)	316.09(3)	8.34	6.05
0.42(1)	7.0697(7)	6.3106(7)	315.41(5)	7.74	5.67
0.55(1)	7.0450(4)	6.2904(6)	312.20(4)	10.42	7.81
0.56(1)	7.0410(5)	6.2844(6)	311.81(4)	9.70	7.33
0.71(1)	7.0180(3)	6.2802(4)	309.32(2)	5.73	4.50
0.75(1)	7.0105(4)	6.2680(6)	308.06(2)	10.49	8.12
0.84(1)	7.0017(2)	6.2636(3)	307.07(1)	10.74	8.42
0.92(1)	6.9952(4)	6.2727(5)	306.94(3)	12.28	8.38
1	6.9842(2)	6.2606(2)	305.38(3)	8.28	7.89

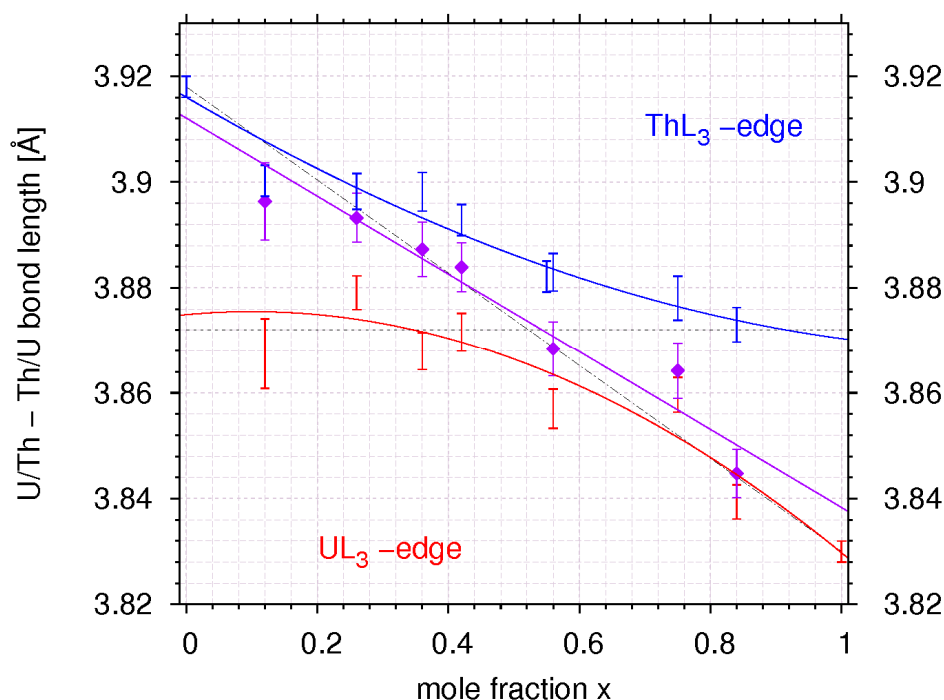


Figure 3 Actinide – actinide distances retrieved from UL₃- (red) and ThL₃-edge (blue) with gaussian fits, weighed averages and linear fit (purple). The dashed line refers to the virtual crystal approximation (VCA), the dotted line represents the average distance of the end members.

SEM results

All synthesized samples show small lentil shaped particles in the SEM imaging (Figure 4). The composition was confirmed through EDS measurements employing the ThL and UL edges. While it appears that the longest axis shortens with increasing uranium mole fraction, the particles establish a considerably symmetric shape in those samples close to equimolar Th/U - ratios. It is notable that the change in the particles' habitus correlates with the change in the c/a -ratio; as x decreases, the c/a -ratio also decreases. Yet, the particle morphology and particle size should not be mixed up with the crystallite size and changes of the unit cell as observed from x-ray data.

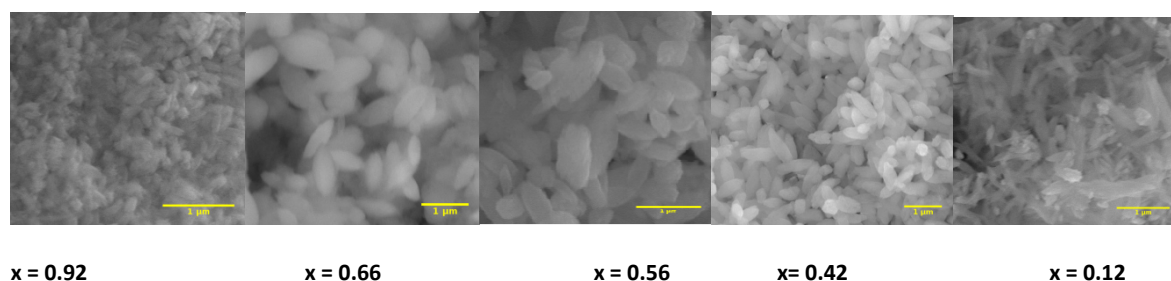


Figure 4 SEM images of the uranothorite solid solutions, $U_xTh_{(1-x)}SiO_4$; scale bar 1 μm .

IR and Raman studies

Subsequent IR spectrometry on the uranothorite samples reveals that all samples show characteristic SiO_4^{4-} tetrahedron bending- and stretching - modes in the range of $400 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ as well as signals for water in the spectra. Neither spectrum establishes a band $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$, specific for UO_2 , nor at $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ characteristic for UO_2^{2+} . It can therefore be concluded that the prepared samples do not contain any other uranium oxides of type MO_2 ($M = \text{U}, \text{Th}$) or that significant oxidation of $\text{U(IV)} \rightarrow \text{U(VI)}$ has taken place. While all other bands remain constant within the experimental resolution throughout the whole composition of the solid solution, the B_{1g} - mode at 459 cm^{-1} decreases with increasing uranium content down to 444 cm^{-1} .

Similar observations have been made for the $\text{ThSiO}_4 - \text{ZrSiO}_4$ and $\text{ThSiO}_4 - \text{HfSiO}_4$ systems in our group, yet there the energy of the B_{1g} - mode increases with decreasing thorium content. All other modes however shift to lower wavenumbers.

Conclusion

Within the investigations performed in the joint project ImmoRad the synthesis of pure coffinite and of the solid solution system $\text{USiO}_4\text{-ThSiO}_4$ was achieved by optimizing synthetic parameters. Further on structural data covering both, the long-range order and the short range order were successfully determined. As a result from these structural investigations it can be stated that a complete miscibility can be achieved between thorite, ThSiO_4 , and coffinite, USiO_4 .

In cooperation with the the working group of Prof. Alexandra Navrotsky (UCDAVIS, USA) the enthalpie of formation of coffinite was determined for the first time and can be used in long-term safety analysis. Further in cooperation with the working group of Prof. Winkler the behaviour of coffinite under high pressure (35 GPa) was investigated and the phase transformation described.

References

Labs et al. 2014: Labs, S., Weiss, S., Hennig, C., Curtius, H., Zänker, H., Bosbach, D. 2014, Synthesis of coffinite, USiO_4 , and structural investigations of the UxTh(1-x)SiO_4 solid solutions , *Envir. Sci. Tech.* 48 (1) 854-860.

2.1.2.3 Zr(IV) layered double hydroxides(LDHs)

In the present study the combination of various experimental techniques (co-precipitation synthesis of LDHs, powder X-ray diffraction, Raman spectroscopy, electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy) and thermodynamic calculations has been used in order to proof the presence of Zr-containing LDH solid solutions and to quantify their thermodynamic properties (standard Gibbs free energies) with providing the scheme of isostructural incorporation of Zr(IV).

Synthesis

The important aspect of the present project was the successful preparation and careful characterization of layered double hydroxides with various Zr mole fractions ($0 \leq x_{\text{Zr}_{\text{solid}}} \leq 1$, where $x_{\text{Zr}_{\text{solid}}} = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Al})$) in order to proof the possibility of isostructural incorporation of tetravalent cations into the hydrotalcite-like solids. Zr-containing LDH samples have been produced at ambient conditions ($T = 23 \pm 2$ °C, $P = 1$ bar). Synthesis procedure was based on co-precipitation method when degassed Mg-Al-Zr-Cl-containing solution with fixed $\text{Mg}/(\text{Al}+\text{Zr}) = 3.0 \pm 0.1$ and desired $0 \leq \text{Zr}/(\text{Al}+\text{Zr}) \leq 1$ mole fractions was added into the reactor vessel containing boiled MilliQ water. Constant $\text{pH} = 10.00 \pm 0.05$ has been maintained by the simultaneous adding NaOH liquid. After the addition step the precipitate has been aged for approximately 24 h in the reactor and then separated from supernatant liquid by filtering. The formed solid product was washed by boiled degassed MilliQ water and finally dried in a desiccator for 72 h. It is important to mention that all preparation steps have been performed under argon flow in order to avoid the contamination of CO_2 by samples. ICP-OES technique has been used in order to analyze the contents of Mg, Al and Zr in the solids and corresponding aqueous solutions after syntheses. Chloride anions in solid products and liquid phases were analyzed photometrically. The low-pressure scanning electron microscopy (SEM) combined with EDX spectroscopy was performed in order to investigate the morphology of synthesized crystallites and to analyze the compositions of solids (Mg, Al, Zr, O, Cl, C, O).

Characterization

Compositions of synthesized solids

Chemical compositions of synthesized solid products are provided in Tabelle 5 and demonstrating that the increase of zirconium mole fraction in solids is accompanied with significant reducing of Mg/(Al+Zr) ratio.

Tabelle 5 Stoichiometric formulae and estimated standard Gibbs free energies (G_f°) of formation of Zr-containing LDHs synthesized at $T = 25 \pm 2$ °C and $pH = 10.00 \pm 0.05$

Chemical compositions of "water-free" solids	Mole fraction of zirconium in solid phase (xZr_{solid})	Mg/(Al+Zr) in solid phase	G_f° [kJ/mol]
$Mg_{2.768}Al_{0.914}Zr_{0.086}Cl_{0.577}(OH)_{8.045}$	0.086	2.768	-3459.41
$Mg_{2.681}Al_{0.862}Zr_{0.138}Cl_{0.638}(OH)_{7.862}$	0.138	2.681	-3387.37
$Mg_{2.662}Al_{0.814}Zr_{0.186}Cl_{1.026}(OH)_{7.484}$	0.186	2.662	-3384.78
$Mg_{2.410}Al_{0.733}Zr_{0.267}Cl_{0.575}(OH)_{7.512}$	0.267	2.410	-3222.86
$Mg_{2.527}Al_{0.709}Zr_{0.291}Cl_{0.751}(OH)_{7.594}$	0.291	2.527	-3320.76
$Mg_{2.326}Al_{0.635}Zr_{0.365}Cl_{0.381}(OH)_{7.636}$	0.365	2.326	-3193.11
$Mg_{2.005}Al_{0.512}Zr_{0.488}Cl_{0.346}(OH)_{7.152}$	0.488	2.005	-2971.14

This observation takes a place in spite of that in all co-precipitation experiments Mg/(Al+Zr) in initial metal-containing solutions was fixed constant (*approx.*, 3:1). Moreover, the stoichiometric compositions of cationic part of synthesized solids can be well described by using $[Mg_{3-2x}Al_{1-x}Zr_x]$ formulation, where x – is the mole fraction (xZr_{solid}) of zirconium. Considering $x = 0$ and $x = 1$ it is obviously to suppose that the addition of 1 Zr-containing specie into the pure Mg-Al-LDH is resulting in the removal of 2 Mg- and 1 Al-containing species.

Structural investigation

Powder X-ray diffraction technique has been used in order to proof that produced solids are indeed pure Zr-containing LDHs and, thereby, to check that Zr is structurally incorporated in the LDHs. Additionally, this method has been used in order to estimate unit-cell parameters of produced solids and to verify the hypothesis that the incorporation of 1 Zr-containing specie into the pure Mg-Al-LDH is resulting in the removal of 2 Mg- and 1 Al-containing species. Firstly, we observed that hydrotalcite-like solids with variable Zr-content ($0 < xZr_{solid} \leq 0.5$) have been successfully synthesized. Nevertheless, in precipitates with $xZr_{solid} > 0.5$ the additional X-ray reflexes (attributed to brucite $Mg(OH)_2$) have been observed. Unit-cell distances ($a_o = b_o, c_o$) of pure Zr-contained LDHs have been estimated by applying Bragg-type equation and relationship between indexed d_{hkl} distances and lattice unit-cell parameters (Rozov K et al. 2010). Results of these estimations are demonstrating that intermetallic distances (*i.e.*,

$a_o = b_o$ parameters) in Zr-LDH structure are related with compositional variations (xZr_{solid} and $Mg/(Al+Zr)$ ratio). Moreover, estimated $a_o = b_o$ distances are in general coincidence with those theoretical values obtained from $[Mg_{3-2x}Al_{1-x}Zr_x]$ -stoichiometry which corresponds to regular octahedral layers (Figure 1) (where $r_{Mg^{2+}} = 0.720 \text{ \AA}$, $r_{Al^{3+}} = 0.535 \text{ \AA}$, $r_{Zr^{4+}} = 0.720 \text{ \AA}$ are ionic radii of cations in octahedral coordination (Shannon, R. 1976).

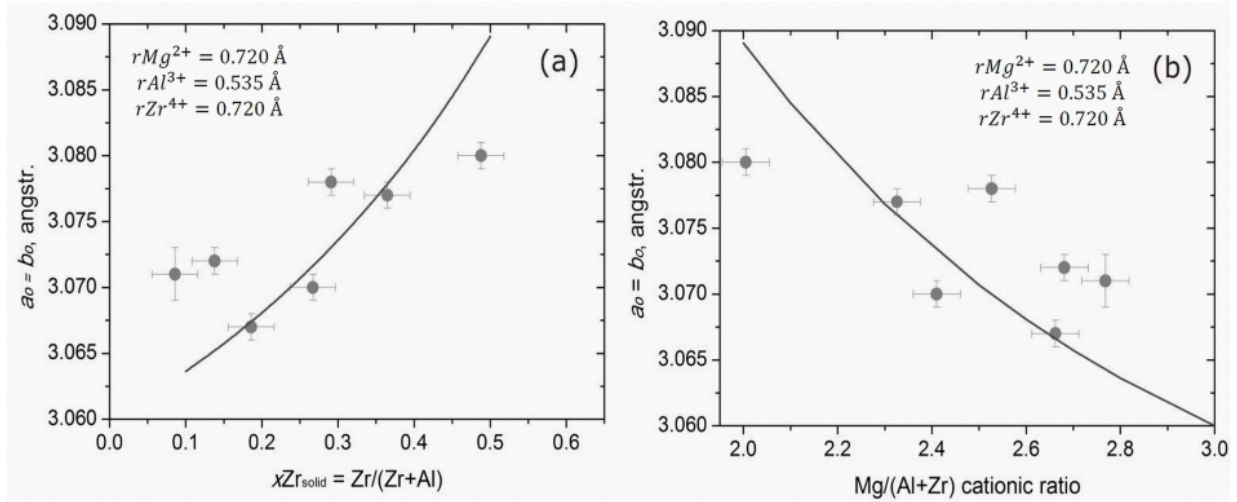


Figure 5 Unit-cell distances $a_o = b_o$ as a function of $Zr/(Zr+Al)$ the zirconium mole fraction (a) and as a function of $Mg/(Mg+Al)$ cationic ratio (b) in synthesized solids. Solid curves represent theoretical estimates based on the regular octahedral brucite-like layers with $[Mg_{3-2x}Al_{1-x}Zr_x]$ -stoichiometries.

On the other hand, unit-cell parameter c_o represents the interlayer distance between brucite-like layers is also correlating with Zr content in LDHs (Figure 2). Therefore, it is possible to conclude that some part of Zr in Zr-LDH solids can be substituted in the interlayer space.

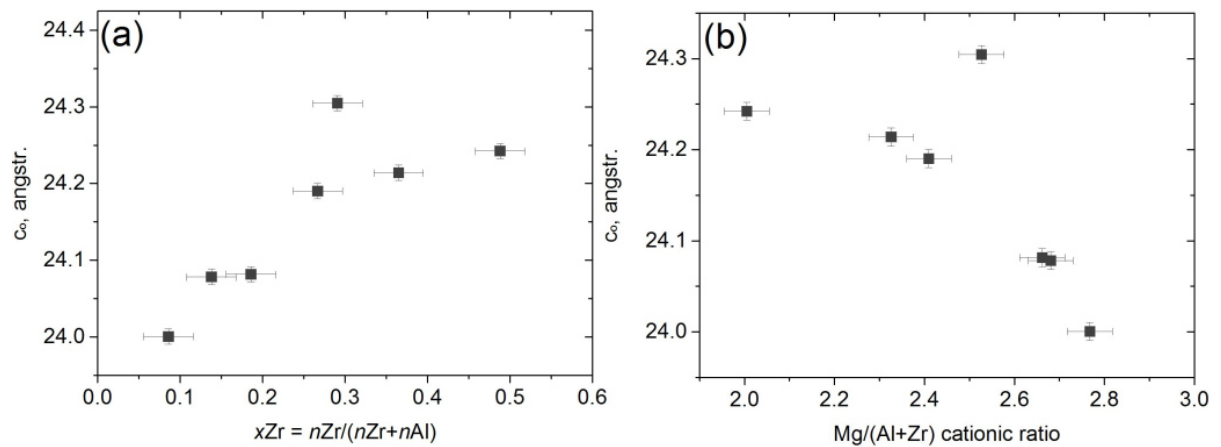


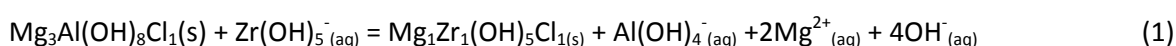
Figure 6 Unit-cell distances c_o as a function of $Zr/(Zr+Al)$ the zirconium mole fraction (a) and as a function of $Mg/(Mg+Al)$ cationic ratio (b) in synthesized solids.

Raman spectroscopy

During Raman spectroscopic measurements following characteristic bands have been observed at approximately: 467, 546, 1060, 3450 and 3700 cm^{-1} . Typical bands for hydrotalcite-like solids are at 467 cm^{-1} (assigned to Me-O-Me linkage bonding) and at 3450 and 3700 cm^{-1} (OH-stretching vibrations from Me-OH groups and stretching vibrations of interlayer water molecules). A very strong affinity of synthesized LDHs to carbonate-anions is confirmed by a presence of peaks at 546 (interaction of carbonate anion and water molecules in the interlayer) and at 1060 cm^{-1} (interaction of carbonate with octahedral Me(OH)₆ group). It is important that the dependence of positions of all Raman bands on Zr-content was not observed indicating implicitly that Zr can occupy simultaneously structural positions in brucite-like layers as well as in the interlayer space (*i.e.*, playing a role of anionic component).

Thermodynamic calculations

In order to corroborate the hypothesis that Zr occupies structural positions in the brucite-like layers as well as in the interlayer the thermodynamic approach with GEMS-Selektor code v.3. (Kulik et al. 2013, Wagner et al. 2012) with built-in NAGRA-PSI database (Hummel, W. 2002) has been applied. Assuming the thermodynamic equilibrium between synthesized solids and supernatant liquids after syntheses the aqueous speciation of Mg, Al and Zr in these solutions has been calculated. Moreover, from estimated chemical potentials of relevant components the standard molar Gibbs free energies of synthesized Zr-contained LDHs have been evaluated. As a result we determined that at conditions of synthesis experiments ($\text{pH} = 10.00 \pm 0.05$, $T = 25^\circ\text{C}$) the predominant aqueous species of dissolved Mg, Al and Zr are Mg^{2+} , Al(OH)_4^- and Zr(OH)_5^- , respectively. Therefore, it is logically to suppose that Zr could play a role of “anionic” Zr(OH)_5^- constituent and can be incorporated (at least partly) into the interlayer space of LDH structure. The possible reaction of such incorporation into the pure Mg-Al-LDH will be written as:



where $\text{Mg}_1\text{Zr}_1(\text{OH})_5\text{Cl}_1(\text{s})$ is corresponding to the “hypothetical” Mg-Zr-LDH end-member according to $x\text{Zr}_{\text{solid}} = 1$ and $[\text{Mg}_{3-2x}\text{Al}_{1-x}\text{Zr}_x]$ -stoichiometry. The correctness of such mechanism of Zr incorporation is confirmed by the dependence of the molar Gibbs free energies of LDHs on the Zr content (Figure 3).

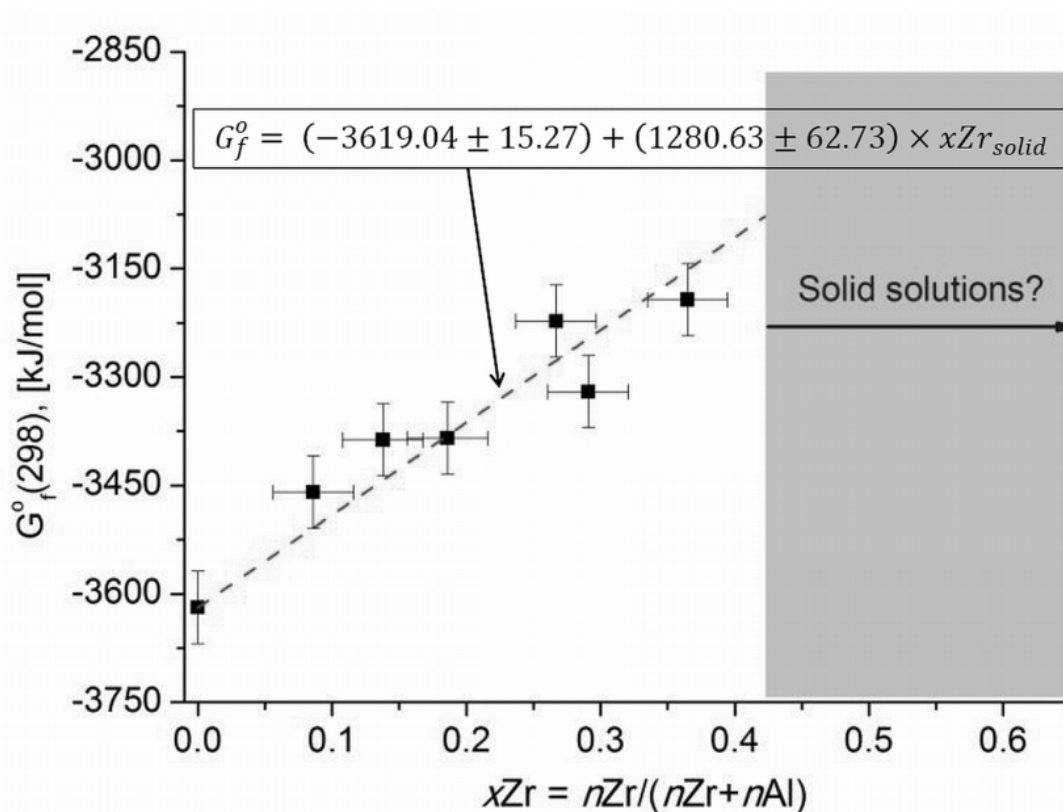


Figure 7 Standard Gibbs free energies of “water-free” Zr-containing LDHs as a function of the mole fraction of zirconium.

This dependence is clearly showing that the stability of LDHs is significantly depends on the Zr-content. The substitution of only 0.1 units of zirconium into the hydrotalcite-like solid increases the value of G_f^0 approximately by 100 kJ/mol. The obvious explanation of such big increase is that Zr is localized (at least, partly) in the interlayer space as $Zr(OH)_5^-$ ligand and, therefore, significantly disturbing the structural stability of LDHs. The correctness of reaction 1 is confirmed by the fact that the standard Gibbs free energy of formation of $Mg_1Zr_1(OH)_5Cl_1$ -composition obtained from this reaction 1 (-2432.33 ± 15.27 kJ/mol) is in excellent agreement with the value (-2338.41 ± 64.56 kJ/mol) estimated from linear approximation shown on Figure 3.

Conclusion

Zirconium can be structurally incorporated into the LDH when the Zr mole fractions do not exceed 0.5. At that, zirconium can occupy two structural sites in hydrotalcite-like solids: in octahedral brucite-like layers and in in the interlayer space as $Zr(OH)_5^-$ ligands. Such type of the isostructural incorporation leads to very significant decrease (~ 100 kJ/mol) of LDH stability even if very small amounts of Zr (0.1 stoichiometric units) are included. The adding of higher amounts of Zr (more than 0.5 stoichiometric units) is preventing the formation of sequences of brucite-like layers and, therefore, the fine-crystalline brucite is detected as secondary phase in precipitates with $x_{Zr} > 0.5$. Further syntheses of Zr-containing LDHs and calorimetric measurements are planned to provide more information about the stability properties of these substances at elevated temperatures.

References

- Shannon, R. 1976: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32, 751-767..
- Rozov K et al. 2010: Rozov, K., Berner U., Taviot-Gueho C., Leroux F., Renaudin G., Kulik D., Diamond L.W. 2010: Synthesis and chracterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid solution series. *Cement and Concrete Research* 40, 1248-1254.
- Hummel, W. 2002: Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Universal-Publishers.
- Kulik et al. 2013: Kulik, D.A, Wagner, T., Dmytrieva, S.V., Kosakowski, G., Hingerl, F.F., Chudnenko, K.V., Berner, U.R. 2013: GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Computational Geosciences* 17, 1-24.
- Wagner et al. 2012: Wagner,, T., Kulik, D.A., Hingerl, F.F., Dmytrievava, S.V. 2012: GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models. *Canadian Mineralogist* 50, 1173-1195.

2.2.2.4 Ba/Sr/Ra sulfates

The system (Ba,Sr,Ra)SO₄ – H₂O was studied by applying long-term batch-experiments of up to 850 days, microscopic investigations, atomistic simulations and thermodynamic calculations. The results are summarized below.

Experiments

The effect of Sr on the Ra retention was investigated experimentally at 23 °C and 90 °C in batch experiments of two different types: 1) the re-crystallization of pure barite in the presence of a trace amount of Ra and of an elevated concentration of Sr in the aqueous solution and 2) the re-crystallization of pure SrSO₄ in the presence of a trace amount of Ra. Parallel Ra free reference experiments were performed in order to compare the evolution of Ba and Sr in solution with time and the evolution of the solid. An overview of all experiments is given in [Tabelle 6](#).

(1) A high purity barite from Sachtleben (SL) was put into contact with an aqueous solution with the initial concentration of 5.0×10^{-6} mol/L of RaBr₂ and 0.1 mol/L of NaCl. The solid/liquid ratios were 5 g/L or 0.5 g/L. The concentration of Sr was either 0.05 or 0.005 mol/L. These concentrations were chosen such that the activity product $\{Sr^{2+}\}\{SO_4^{2-}\}$, as calculated with the GEM-Selector code (Kulik et al. 2013), was either above or below the solubility product of SrSO₄.

(2) A high purity celestine (99.99+ %), as purchased from Chempur, was put in contact with an aqueous solution containing 5.0×10^{-6} mol/L of RaBr₂ and 0.1 mol/L of NaCl. The solid/liquid ratios were 5 g/L or 0.5 g/L.

For the determination of the Ra concentration in solution gamma-spectrometry was used. Ba and Sr concentrations were measured by ICP-MS. Small samples of the solid were taken at defined times in parallel to the liquid samples. These solids were characterized by SEM and EDX. Details about the sampling procedure are given in Klinkenberg et al. 2014.

Tabelle 6 Overview of Ra uptake experiments and Reference experiments with Sachtleben barite (SL) and celestine.

Name	Solid	Solid/Liquid ratio (g/L)	Initial Ra concentration (10^{-6} mol/L)	Temperature (°C)	Sr concentration in solution (mol/L)
Blank Ra I	-	0	5	90	0
Blank Ra II	-	0	5	23	0
Reference SL 5 g/L 90 Sr 0	SL barite	5	0	90	0
Reference SL 5 g/L 90 Sr 0.05	SL barite	5	0	90	0.05
Reference SL 5 g/L 90 Sr 0.005	SL barite	5	0	90	0.005
Reference SL 0.5 g/L 90 Sr 0	SL barite	0.5	0	90	0
Reference SL 0.5 g/L 90 Sr 0.05	SL barite	0.5	0	90	0.05
Reference SL 0.5 g/L 90 Sr 0.005	SL barite	0.5	0	90	0.005
Reference SL 5 g/L RT Sr 0.05	SL barite	5	0	23	0.05
Reference SL 5 g/L RT Sr 0.005	SL barite	5	0	23	0.005
Reference 0.5 g/L SrSO ₄ _RT	Celestine	0.5	0	23	-
Reference 5 g/L SrSO ₄ _RT	Celestine	5	0	23	-
Reference 0.5 g/L SrSO ₄ _90	Celestine	0.5	0	90	-
SL 5 g/L 90 Sr 0	SL barite	5	5	90	0
SL 5 g/L 90 Sr 0.05	SL barite	5	5	90	0.05
SL 5 g/L 90 Sr 0.005	SL barite	5	5	90	0.005
SL 0.5 g/L 90 Sr 0	SL barite	0.5	5	90	0
SL 0.5 g/L 90 Sr 0.05	SL barite	0.5	5	90	0.05
SL 0.5 g/L 90 Sr 0.005	SL barite	0.5	5	90	0.005
SL 5 g/L RT Sr 0.05_1	SL barite	5	5	23	0.05
SL 5 g/L 90 Sr 0.005_1	SL barite	5	5	23	0.005
SL 5 g/L 90 Sr 0.05_2	SL barite	5	5	23	0.05
SL 5 g/L 90 Sr 0.005_2	SL barite	5	5	23	0.005
0.5 g/L SrSO ₄ _RT	Celestine	0.5	5	23	-
5 g/L SrSO ₄ _RT	Celestine	5	5	23	-
0.5 g/L SrSO ₄ _RT90	Celestine	0.5	5	90	-

Atomistic simulations and thermodynamic calculations

Atomistic simulations of the mixing properties in the ternary solid solution were performed. The W parameters were computed with the single defect method of Sluiter and Kawzoe (2002) with a better precision relative to our previous study (Vinograd et al. 2013). In the present study we have exclusively used a $2 \times 2 \times 4$ supercell of barite with 32 cations. The excess enthalpies were computed with the DFT-based package CASTEP (Clark, S. J. et al. 2005) using ultrasoft potentials and the Wu-Cohen density functional (Wu & Cohen, 2006). The kinetic energy cutoff was set at 1100 eV. The calculations of W_{AB} values were performed in A- and B-rich limits using the supercells with B-type defect in A host and with A-type defect in B host, respectively. Thus, two parameters $W_{AB/A}$ and $W_{AB/B}$ were computed for each interaction. The new set of parameters is given in Tabelle 7.

Tabelle 7

The binary Margules parameters computed with the single defect method.

$W_{\text{BaRa/Ra}}$	$W_{\text{BaSr/Ba}}$	$W_{\text{SrRa/Ra}}$	$W_{\text{BaRa/Ba}}$	$W_{\text{BaSr/Sr}}$	$W_{\text{SrRa/Sr}}$
2.31	8.92	19.31	2.63	7.75	20.31

The effects of ordering and mixing in the ternary were further investigated with the double defect method (Vinograd et al. 2009). Figure 8(left) shows the excess enthalpies of supercells with RaRa and SrSr defects in barite, and with SrSr defects in RaSO_4 . The pairwise interactions i.e. the energies of the exchange reactions $AA + BB = 2AB$, where $A/B = \{\text{Ba}, \text{Ra}, \text{Sr}\}$, derived from these excess enthalpies, are plotted in Figure 8 (right).

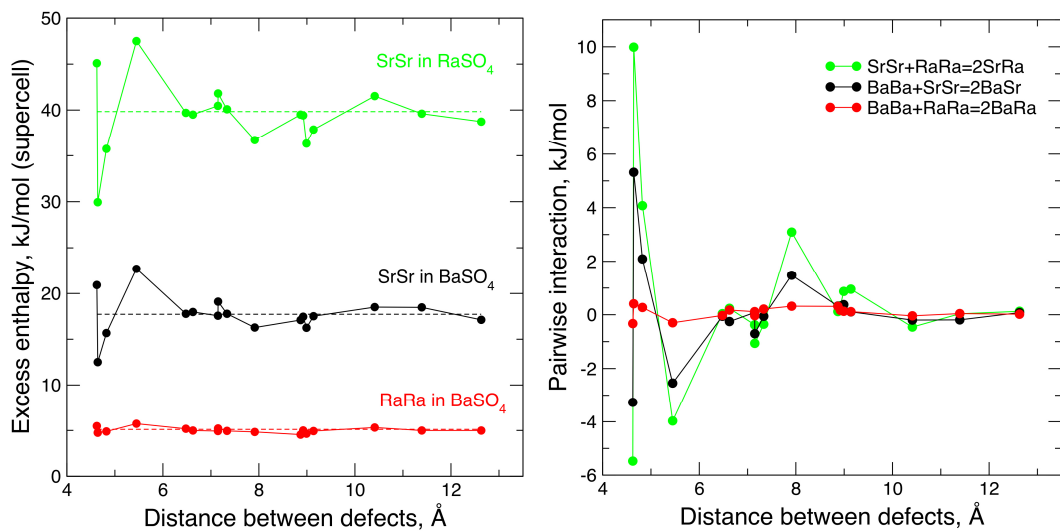


Figure 8 Left: The excess energies of $2 \times 2 \times 4$ supercells of BaSO_4 and RaSO_4 with different types of paired defects. The dashed lines correspond to doubled excess enthalpies of the single-defect structures. Right: The pairwise interactions computed from the excess energies with the double defect method.

The derived pairwise interactions (the J s) were used to define a generalized Ising model with the barite lattice geometry. The enthalpy of the ternary structure with a given cation distribution was computed as

$$\Delta H_{\text{mix}} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{I \neq J} Z_n p_{IJ(n)} J_{(IJ)n}, \quad (1)$$

where $p_{IJ}(n)$ is the normalized frequency of a pair IJ at the n -th distance, Z_n and J_n are the coordination number and the pairwise interaction energy, respectively, at the same distance. The pairwise frequencies at a given T were simulated with a Metropolis Monte Carlo algorithm. The Monte Carlo simulations in the binaries were performed over a grid of mole fractions with a step of 0.03125 and with a step of 50 K in the temperature in the range of 598 - 48 K. Deviations of the Monte Carlo model from the regular mixing model are especially important in the $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$ system. In the $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$ system the pairwise interactions are of intermediate strength, therefore, the phase separation occurs within the relevant range of the temperatures. In the regular model the solvus closes at

about 500 K, while in the Monte Carlo simulations, which include effects of SRO, the gap shifts to ~300 K. In the ternary system at low temperatures the BaSr and SrRa binary gaps join together. At 198 K the phase relations are determined by the equilibrium between the Ba/Ra-phase, in which a complete mixing occurs, and an almost pure celestine phase (Figure 9). Above 300 K the phase relations are dominated by the ternary miscibility gap, which extends from the SrRa binary towards the barite. The phase relations were visualized with the aid of the convex-hull construction over the free energy surface and via its projection onto the ternary composition plane (Figure 9)

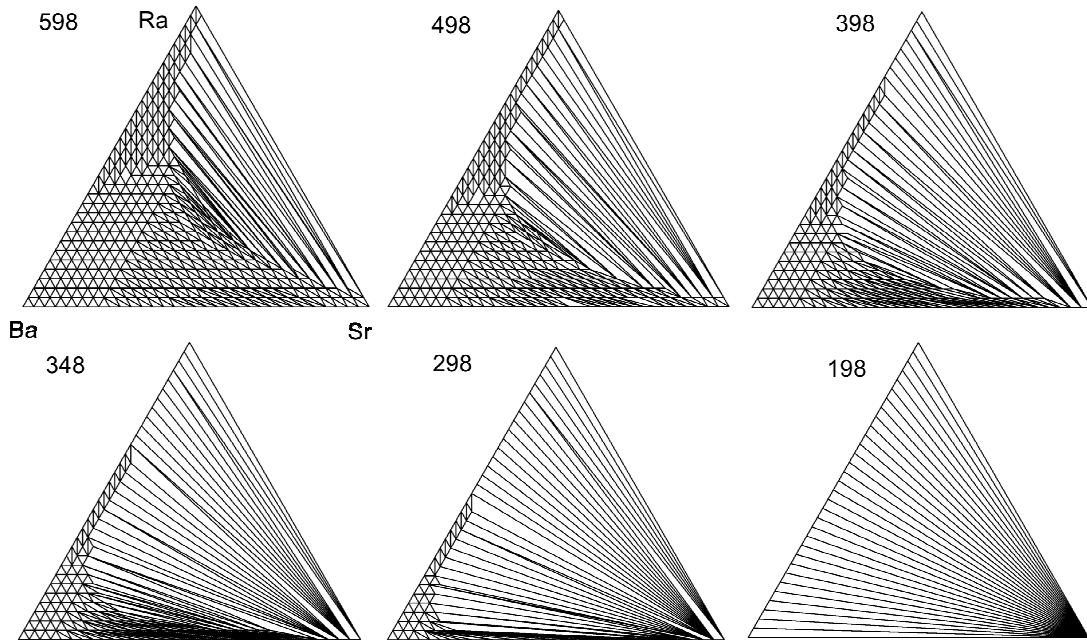


Figure 9 The convex-hull projections of the free energy surfaces of the ternary system onto the composition plane. The free energy surfaces were obtained from Monte Carlo simulations at different temperatures via thermodynamic integration. The regions of complete miscibility can be visualized as aggregations of small triangles. The elongated triangles occur within the miscibility gaps. The elongation of these triangles is approximately parallel to the tie-lines.

The free energy values produced by Monte Carlo simulations were fitted to the symmetric ternary regular model

$$\Delta H_{\text{mix}} = x_{\text{Ba}} x_{\text{Ra}} W_{\text{BaRa}} + x_{\text{Ba}} x_{\text{Sr}} W_{\text{BaSr}} + x_{\text{Sr}} x_{\text{Ra}} W_{\text{SrRa}} \quad (2)$$

using the Margules terms as the adjustable parameters.

Tabelle 8 Overview of Margules parameters (kJ/mol) fitted to the free energies obtained from Monte Carlo simulations.

W_{BaRa}	W_{BaSr}	W_{SrRa}
2.44	4.96	17.50

The fitted Margules parameters (Tabelle 8) were used to simulate phase relation in the system (Ba,Sr,Ra)SO₄+H₂O with the GEM-Selector code (Kulik et al. 2013).

Figure 10 shows the evolution of the composition of the barite-type solid solution equilibrated with an aqueous solution containing Ra as a function of the Sr/Ba ratio in the system. As the composition of the solid enters the miscibility gap, a minor Ba- and Ra-rich phase nucleates from the Ba- and Sr-rich phase. The mole fraction of RaSO_4 in the minor phase increases dramatically at high Sr/Ba ratios, even when the total amount of Ra in the system is small. This prediction is entirely consistent with our experimental data on re-crystallization of celestine (see below) and with the predicted change in the slope of the tie lines within the ternary gap (Figure 10, left). It is important to note that the possible presence of the minor Ra-rich phase changes the assumed mechanism of Ra-immobilization. The dilution effect, which is responsible for the effectiveness of Ra-immobilization in Sr-free system, does not hold in the presence of a phase that is rich in RaSO_4 . As the activity of Ra^{2+} in the aqueous phase is linked to the large mole fraction of RaSO_4 in the solid, it remains relatively high in a Sr-rich system. Consequently, the presence of celestine in a nuclear waste repository system may be viewed as a negative factor. However, the negative effect is compensated, by a much higher activity of the SO_4^{2-} ion caused by a larger mole fraction of celestine in the solid solution.

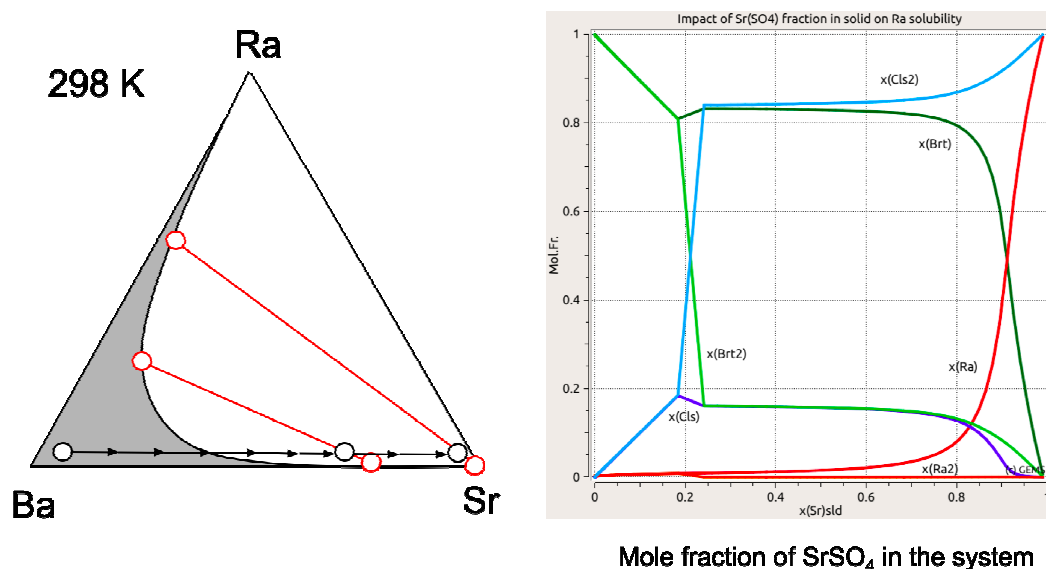


Figure 10 Left: The scheme of phase relations at 298 K. The red lines are the tie-lines which correspond to different Ba/Sr ratios in the system. Right: The composition of the solid phase in equilibrium with an aqueous phase containing a small amount of RaCl_2 . The mole fractions of BaSO_4 , SrSO_4 and RaSO_4 are plotted with green, blue and red, respectively. The splitting of the curves at about $[\text{Sr}]/[\text{Ba}]=0.18$ reflects entering of the solid composition into the miscibility gap.

Experimental results compared to thermodynamic calculations

1. Re-crystallization of pure barite in the presence of a trace amount of Ra and of an elevated concentration of Sr in the aqueous solution

The evolution of the Ra and Ba concentrations in solution with time for 5 g/L experiments are shown in Figure 11. The Ra concentration determined within the experiments with a Sr concentration of 0.005 mol/L reached a plateau, indicating an approach to the thermodynamic equilibrium with a

ternary (Ba,Sr,Ra)SO₄ solid solution. When the Sr concentration was higher than the SrSO₄ solubility product, the uptake of Ra was significantly slower and a steady state was not reached after more than 850 days (blue squares in Figure 11). With increasing Sr-concentration in solution, the Ba concentration in solution also increased Figure 11 (right). The experimental results are qualitatively in good agreement with the thermodynamic predictions calculated by GEMS. These experiments have shown that the uptake of Ra by the Ba-rich and Sr-poor ternary phase is almost as effective as in the case of a binary (Ba,Ra)SO₄ solution. In the case of S/L = 0.5 g/L no significant uptake of Ra was observed.

The experiments can also be used for the interpretation of the results presented in Ceccarello et al. (2004) indicating that at very high Sr-concentrations, the Ra uptake into barite is suppressed. However, rather than a competition of Sr and Ra, the formation of SrSO₄ on barite which is incompatible with Ra may inhibit further Ra uptake (0.5 g/L experiments).

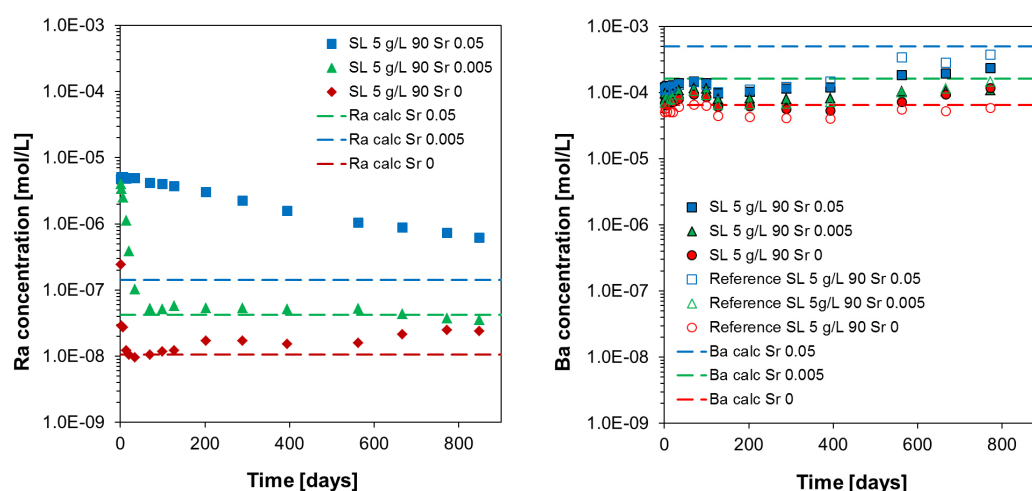


Figure 11 Temporal evolution of the Ra (left) and Ba (right) concentration in solution of 5 g/L experiments at 90 °C. Lines indicate the predicted concentrations calculated by GEMS.

2. Re-crystallization of pure SrSO₄ in the presence of a trace amount of Ra

In experiments with pure celestine, a significant Ra uptake was not expected, because the formation of a solid solution between celestine and Ra-barite should be disfavoured by the large difference in the radii of Sr²⁺ and Ra²⁺ ions. Contrary to these expectations, in experiments with 0.5 and 5 g/L, an uptake of 92 % and 80 %, respectively, of the initial Ra concentration was observed (Figure 12, left). This can be explained by the release of trace amounts of Ba from Celestine. Due to the combination of high amounts of sulfate and the release of Ba, precipitates of BaSO₄ were observed (Figure 12, right). The concentration of Ba in the aqueous phase was thus controlled by the presence or absence of the Ra-rich phase. However, only in the presence of Ra enough Barium was released from the Celestine to precipitate a new phase.

The SEM/EDX investigation showed the formation of a very small number of idiomorphic Ba- and Ra-rich crystals (Figure 13) on the surface of the celestine after one day. These crystals remained stable for more than 400 days. The formation of the Ba- and Ra-rich crystals was coincident with a significant increase in Ba(aq).

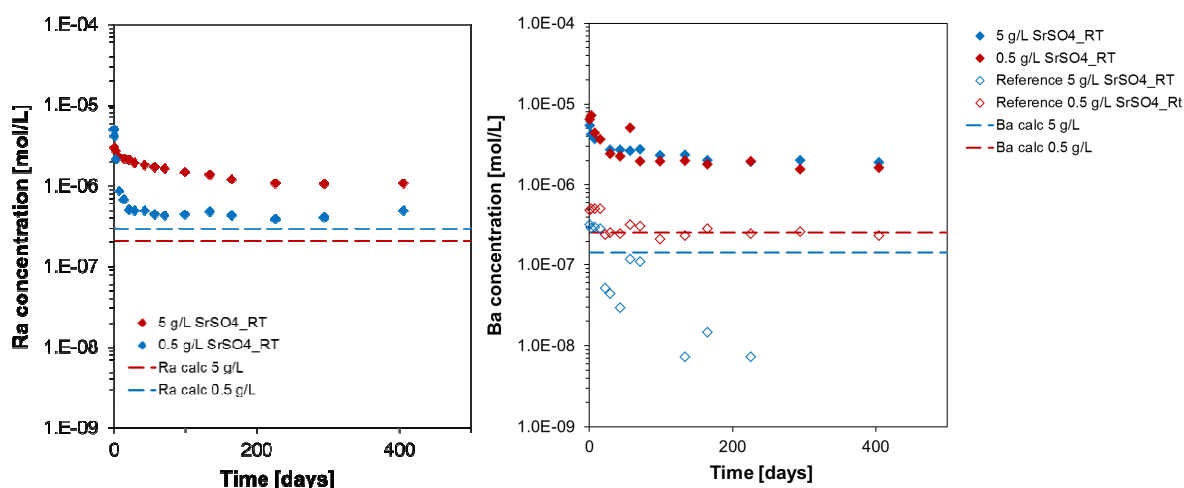


Figure 12 Temporal evolution of the Ra (left) and Ba (right) concentration in solution of 5 g/L and 0.5 g/L experiments at 23 °C. Lines indicate the predicted concentrations calculated by GEMS.

These results indicate that Ra plays an active role in retrieving even very small amounts of Ba impurities from Celestine which are then able to form highly enriched (Ra,Ba)SO₄ solid solutions. This may explain the Ra-uptake in celestine as observed by Jucker and Treadwell (1954).

Due to the only partially achieved equilibrium and the very limited degree of miscibility of Ra and Sr, a prediction and thermodynamic description of the experiments performed with Celestine and Ra is more challenging than the case of Sr and Ra in contact with pure barite.

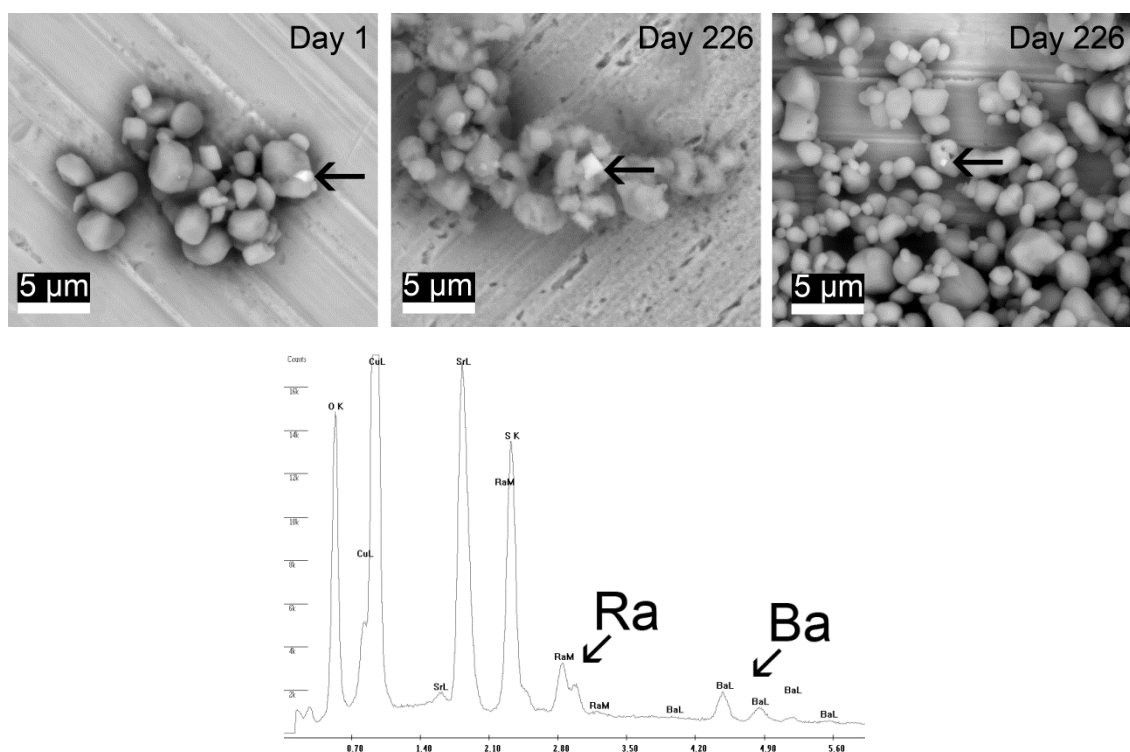


Figure 13 SEM/EDX of celestine with traces of Ba after being in contact with the Ra spiked solution for 1 day and 226 days.

Conclusion

DFT calculations prove to be a powerful tool for predicting the properties of ternary (Ba,Ra,Sr)SO₄ solid solutions. The ternary phase relations could be emulated with a regular solution model. The predicted ternary miscibility gap is consistent with the experimental results. Barite-rich solid solutions with a small mole fraction of celestine are slightly less effective for Ra-uptake than pure barite. The Ra precipitates as a diluted barite-rich solid solution. “Pure” celestine shows a moderate uptake of Ra. The Ra precipitates as a (Ra,Ba)-rich phase.

References

- Ceccarello S., Black S., Read D. and Hodson M. E. (2004) Industrial radioactive barite scale: suppression of radium uptake by introduction of competing ions. *Miner. Eng.* 17, 323–330.
- Clark S. J., Segall M. D., Pickard C. J., Hasnip P. J., Probert M. J., Refson K. and Payne M. C. (2005) First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr.* 220, 567–570
- Jucker H. and Treadwell W. D. (1954) Jucker 1954 Einbau von Radium in Baryt.pdf. *Helv. Chim. Acta* XXXVII, 2002–2010.
- Klinkenberg, M., Brandt F., Breuer U. and Bosbach D. (2014) Uptake of Ra during the Recrystallization of Barite: A Microscopic and Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry Study. *Environ. Sci. Technol.* 48, 6620-6627.
- Kulik D. A., Wagner T., Dmytrieva S. V., Kosakowski G., Hingerl F. F., Chudnenko K. V. and Berner U. R. (2013) GEMSelektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Comput. Geosci.* 17, 1–24.
- Sluiter M. H. F. and Kawazoe Y. (2002) Prediction of the mixing enthalpy of alloys. *Europhys. Lett.* 57, 526–532.
- Vinograd V. L., Brandt F., Rozov K., Klinkenberg M., Refson K., Winkler B. and Bosbach D. (2013) Solid–aqueous equilibrium in the BaSO₄–RaSO₄–H₂O system: first-principles calculations and a thermodynamic assessment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 122, 398–417.
- Vinograd V. L., Sluiter M. H. F. and Winkler B. (2009) Subsolidus phase relations in the CaCO₃–MgCO₃ system predicted from the excess enthalpies of supercell structures with single and double defects. *Phys. Rev. B* 79, 104201-(1-9).
- Wu Z. G. and Cohen R. E. (2006) More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B* 73, 235116-(1-6).

2.2 Zahlenmäßiger Nachweis

Die wichtigsten Punkte des zahlenmäßigen Nachweises über die Verwendung der Zuwendungen am FZJ-IEK-6 sind:

- 6993,70 € Materialkosten (Durchflußreaktoren, pH Meter, AFM Cantilever, Chemikalien)
- 219.338,14 € Personalkosten
- 18.058,36 € Reisekosten (siehe Tabelle 2)

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Ohne die hier beantragten Mittel hätte das geplante Vorhaben nicht durchgeführt werden können, da es keine alternativen Fördermöglichkeiten für dieses Verbundvorhaben auf lokaler, regionaler, nationaler oder europäischer Ebene gegeben hat. Die in Rechnung gestellten Verbrauchsmaterialien und Chemikalien wurden für die Durchführung der experimentellen Arbeiten benötigt.

Die Personalkosten wurden für die Durchführung der experimentellen, analytischen Arbeiten, Auswertung der Messungen, für Modellierungsarbeiten und für die Zusammenfassung in Form von Publikationen und Berichten verwendet.

Die Reisekosten wurden ausschließlich für die Teilnahme an den jährlichen Statusseminaren und der Teilnahme an nationalen/internationalen Fachtagungen verwendet.

2.4 Verwertbarkeit der Ergebnisse (vgl. Verwertungsplan)

Der Verwertungsplan sieht die Publikation der wissenschaftlichen Ergebnisse vor.

Für die in Abschnitt 2.1.2 dargestellten Ergebnisse ist dies bereits in einem internationalen Fachjournal mit „peer review“ erfolgt:

1. S. Labs, S. Weiss, C. Hennig, H. Curtius, H. Zänker, D. Bosbach; Synthesis of coffinite, USiO_4 , and structural investigations of the $\text{U}_x\text{Th}_{(1-x)}\text{SiO}_4$ solid solutions, *Envir. Sci. Tech.* **2014** 48 (1) 854-860.
2. J.D. Bauer, S. Labs, S. Weiss, L. Bayarjargal, W. Morgenroth, V. Milman, A. Perlov, H. Curtius, D. Bosbach, H. Zänker, and B. Winkler. High-pressure phase transition of coffinite, USiO_4 . *J. Phys. Chem. C* **2014**.
3. K.Rozov, H.Curtius, D.Bosbach. Preparation, characterization and thermodynamic properties of Zr-containing Cl-bearing layered double hydroxides (LDHs). *Radiochim. Acta* 2015; 103(5), pp.369-378

Außerdem wurden die Ergebnisse auf nationalen und internationalen Konferenzen vorgestellt:

- 1 *Preparation and estimation of thermodynamic properties of Fe(II)-, Co(II)-, Ni(II)- and Zr(IV)-containing layered double hydroxides (LDHs)*. K. Rozov, H. Curtius, D. Bosbach. 6th international conference. Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement. Brussels. March 23-26., 2015.
- 2 *Structural investigation of solid Solutions in the System $USiO_4 - ThSiO$* (Poster), S. Labs, S. Weiss, C. Hennig, H. Curtius, D. Bosbach; 4, Migration Conference 2013, 08. – 13.09.2013, Brighton, UK.
- 3 *Synthesis and structure investigation of $USiO_4$ – comparison between local structure and bulk* (Poster), S. Labs, S. Weiss, C. Hennig, R. Hübner, H. Curtius, D. Bosbach, EMRS spring meeting, 27. – 31.05.2013, Strasbourg, France.
- 4 *Phase equilibrium in the ternary $(Ba,Sr,Ra)SO_4$ solid solution - aqueous solution system* (Poster), Klinkenberg, M., Brandt, F., Vinograd, V., Weber, J., Rozov, K., Kulik, D., Winkler, B., Bosbach, D., GDCh Wissenschaftsforum 2015, 30.08. – 02.09.2015, Dresden, Germany.
- 5 *Experimental and simulation study of phase equilibrium in the system $(Ba,Sr,Ra)SO_4 + H_2O$* . (Poster), Klinkenberg, M., Brandt, F., Weber, J., Vinograd, V., Rozov, K., Kulik, D., Winkler, B. and Bosbach, D., Migration Conference 2015, 13.09. - 18.09.2015, Santa Fe, NM, USA.
- 6 *Phase Equilibria in the System $(Ba, Sr, Ra)SO_4 + H_2O$* , Vinograd, V., Brandt, F., Klinkenberg, M., Weber, J., Rozov, K., Kulik, D., Winkler, B., Bosbach, D., 2015., Goldschmidt Conference 2015, 16. -21.08.2015, Prague, Czech Republic.

2.5 Fortschritt bei anderen Stellen

Im Zeitraum des Projektes erschienen keine veröffentlichten Arbeiten zum Einbau von Zr(IV) in LDHs seitens anderer Arbeitsgruppen.

Unabhängig vom FZJ-IEK-6 befasst sich Marcoule ebenfalls mit der Synthese und thermodynamischer Charakterisierung von Coffinit. Soweit bekannt finden in Marcoule Lösungsversuche statt um Löslichkeitskonstanten zu ermitteln. In der Projektzeit wurde in Zusammenarbeit (FZJ-EK-6 und University of California, Uni Davis, Prof. Navrotsky) erstmals die Bildungsenthalpie von Coffinit via Hochtemperaturkalorimetrie bestimmt.

Die Arbeiten zum strukturellen Einbau von Cs, Rb und Sr in U(IV)/Th(IV) Phosphaten bzw. Oxo-Phosphaten wurden im Zeitraum des Projektes nur durch das FZJ-IEK-6 untersucht.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Wie bereits in Abschnitt 2.4 erwähnt wurden über die Ergebnisse Publikation mit „peer review“ geschrieben.

ANNEX I: kurz gefasster Erfolgskontrollbericht

1) Beitrag des Ergebnisses zu förderpolitischen Zielen

Das vorliegende Forschungsvorhaben bearbeitet im interdisziplinären Verbund in experimenteller Weise und mit Hilfe molekularer/thermodynamischer Modellrechnungen hoch aktuelle Fragestellungen hinsichtlich der Rückhaltebarrieren im Nah- und Fernfeld eines Endlagers für wärmeentwickelnde, radioaktive Abfälle. Die Konzepte der sicheren Endlagerung von radioaktiven Abfällen bauen überwiegend auf die retardierende Wechselwirkung dieser radioaktiven Schadstoffe mit Mineraloberflächen auf. Im Nahfeldbereich werden Mineraloberflächen aus Korrosions- und Alterungsprozessen der technischen geotechnischen Barrieren gebildet. Im Fernfeld tritt das Wirtsgestein in den Focus.

Insbesondere die Radionuklidrückhaltung durch Mineralisierungsprozesse, d.h. der Bildung von thermodynamisch stabilen Sekundärphasen, festen Lösungen (sogenannte solid solutions) eröffnet enorme Retardierungsmöglichkeiten und liefert daher zu den förderpolitischen Zielen der sicheren Endlagerung von radioaktiven Abfällen, einen erheblichen Beitrag.

2) Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

- a. Erfolgreich konnten Cs, Rb und Sr strukturell in U(IV)/Th(IV)-Phosphaten bzw. Oxophosphaten eingebaut werden. Durch den Einbau können die Freisetzungsraten der Elemente Sr, Rb und Cs im Nahfeldbereich eines Endlagers verringert werden. Insbesondere für Cs, welches als sehr mobiles Element Bestandteil der sogenannten „Instant Release Fraction“ stellen Immobilisierungsprozesse für den Langzeitsicherheitsnachweis einen wichtigen Beitrag dar.
- b. Coffinite (USiO_4) konnte synthetisch in reiner Form gewonnen werden. Dadurch konnten erstmals thermodynamische Daten generiert werden, die Eingang in den Langzeitsicherheitsnachweis finden. Desweiteren konnte eine vollständigen Mischkristallreihe der U/Th Silikate synthetisiert und strukturell beschrieben werden. Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass Th(IV) durch Mischkristallbildung in jeglichem Verhältnis in Coffinit eingebaut und somit retardiert werden kann.
- c. LDHs sind als endlagerrelevante Phasen im Nahfeldbereich eines Endlagers vorhanden. Es konnte gezeigt werden, dass der Einbau von Zr(IV) in die brucit-ähnliche Schicht, d.h. die Bildung eines Mischkristalls, möglich ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass LDHs auch für tetravalente Radionuklidspecies eine retardierende Wirkung ausüben.

- d. Für das ternäre Mischkristallsystem $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ra})\text{SO}_4$ konnte gezeigt werden, dass es durch ein reguläres Mischkristallmodell beschrieben werden kann. Durch DFT und thermodynamische Berechnungen lassen sich Vorhersagen über die Radiumrückhaltung im Endlager durch Rekristallisation von vorhandenem Baryt/Celestin im Equilibrium mit der Lösung machen. Geringe Mengen Celestin im System setzen die Ra-Aufnahme durch Baryt kaum herab. Es sind nur geringen Mengen Baryt nötig, um in einem Sr-reichen System eine (Ra,Ba)-reiche Phase zu bilden.

Für Details der Unterpunkte ist an dieser Stelle auf das Kapitel 2.1 verwiesen.

3) Fortschreibung des Verwertungsplans

- a. *Erfindungen/Schutzrechtanmeldungen und erteilte Schutzrechte*
Erfindungen/Schutzrechte sind nicht angemeldet und/oder Schutzrechte wurden nicht erteilt.
- b. *Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)*
Innerhalb der Projektlaufzeit konnte an grundlegendes Verständnis für die Immobilisierung von tetravalenten Actiniden, sowie von ein- und zweiwertigen Alkali-Erdalkalie-Elementen durch strukturellen Einbau in endlagerrelevanten Sekundärphasen entwickelt werden. Zur Abschätzung von wirtschaftlichen Erfolgsaussichten müssen die im Labor ermittelten Daten unter Bedingungen realistischer Endlagerentwicklungen verifiziert werden, welches in einem Zeithorizont von 3-5 Jahren liegen würde.
- c. *Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)*
Auf molekularer Ebene konnte die Immobilisierungen innerhalb der Projektphase beschreiben werden. Zudem konnten erste thermodynamische Daten entsprechender Verbindungen ermittelt werden, die für den Langzeitsicherheitsnachweis zu verwenden sind. Eine Erweiterung dieser thermodynamischen Daten unter Parametern, die die langfristige Entwicklung eines Endlagers einschließen, sind in einer weiteren Projektphase angedacht.
- d. *Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase*
Keine Angaben.

4) Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Hier sind keine Arbeiten zu nennen.

5) Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Hier sind im Rahmen des Vorhabens keine Angaben möglich.

6) Die Einhaltung des Kosten- und Zeitplanung

Für die Informationen zur Einhaltung zur Kosten- und Zeitplanung ist auf das Kapitel 2.1 verwiesen.