

Determination of key master variables and radionuclide behavior in the Swedish Final Repository environment

Doctoranda: Maria Rosa González-Siso

Co-directors: Jordi Bruno i Xavier Gaona

Tutor: Francisco Javier Giménez

Programa de doctorat: Enginyeria Ambiental

Setembre 2018

AMPHOS²¹



Al meu pare

Acknowledgments

Aquesta tesi doctoral s'ha portat a terme gracies al suport de Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (SKB) (Suècia), d'Amphos 21, Institute for Waste Disposal (INE) (Alemanya) i el Centre Tecnològic de Manresa (CTM).

Agrair especialment als meus co-directors al Jordi Bruno i el Xavier Gaona, per la seva paciència, la ensenyança rebuda, les discussions i consells científics, i sobretot, per poder confiar amb ells en tot moment en un camp tant complicat com emocionant que és la recerca. Vull donar les gràcies també al Javier Giménez, per sempre estar disposat a rebre'm i constestar els meus dubtes.

I would like to thank Klass Källstrom, Lara Duro, Marcus Altmaier, Thomas Rabung and Mireia Grivé for their stimulating scientific discussions.

A number of people have contributed in several aspects of this work, particularly at KIT-INE. These are: Thomas Rabung for sorption studies, David Fellhauer and Ezgi Yalcintas for studies on radionuclides, Tonya Vitova and Ivan Pidchenko for XAFS measurements and data evaluation, Dieter Schild for SEM-EDS and XPS measurements and data evaluation, Gopala Darbha for AFM measurements and data evaluation, Nicolas Finck for XRD suport and evaluation and Melanie Böttle, Frank Geyer, Markus Lagos and Cornelia Walschburger Bjorn Beele and Christian Adam for analytical support. I am deeply grateful for their valuable contribution to this work.

I would like to thank all my colleagues and friends in INE, in special to Sebastian, Ezgi, Neçe, Carmen, Vanessa and Elke.

També voldria agrair al CTM tot els seu suport, al Miquel Rovira, al Joan de Pablo i la Neus Bahi. Als companys i companyes de laboratori i despatx: Albert, Laia, Cristina, Laura, Montse, Jose, David, Isabel, Xevi, Sandra.... a tots moltes gràcies perquè mai vaig tenir un NO per resposta.

I sobretot agrair a la gran família d' Amphos21, que em varen acollir des del primer dia amb els braços oberts. Amb els que hem construït tot un camí durant aquesta tesi. Especialment a la Lara Duro, que va començar siguent una de les meves co-directores, sempre present i participant en tot moment, durant tots aquests anys. També a tots els companys i companyes, però molt especialment al David, la Eli, la Alba i al Fidel; que sempre m'han donat un suport incondicional.

Als amics de tota la vida, que sempre estan darrera, moltes gràcies: Gemma, Rafa, Irene, Javi, Jordi, Txell, Aina, Laura (primi) i Sara. Agrair a dues “chicas favoritas” que sempre tenen una abraçada preparada, tack så mycket Lotta och Lina! També a les nenes d'EGB, als Catànies i molta gent que sempre esteu (perdoneu si em deixo algú).

Per acabar m'agradaria agrair a la meva família tot el recolzament que m'han donat sempre, a les nebotetes: Laura i Judit.... i en especial, al meu pare, una persona extraordinària que sempre està al meu costat.

Abstract

This PhD thesis investigates the key processes controlling the mobility of some of the redox sensitive radionuclides present in the waste (U, Pu and Tc) and Ni as a critical radionuclide, in the Swedish Final Repository (SFR) used for the disposal of low- and intermediate level radioactive waste (L/ILW) in Sweden.

According to previous modeling work performed by Amphos 21 (Duro et al, 2014), the presence of cement and cementitious materials (used for the construction and for the waste stabilization) will impose highly alkaline and strongly reducing conditions in the vicinity of the repository due to the ingress of groundwater in the SFR repository. These extreme conditions will have an impact on the chemical behavior of the redox sensitive radionuclides present in the waste, as well as in the presence of the organic ligands contained in the wastes in SFR repository, like Isosaccharinic Acid (ISA), which could affect the mobility of radionuclides.

In order to have an exhaustive study, this thesis presents an experimental determination and thermodynamic modelling of the key processes in SFR repository evolution of the Fe(II)/Fe₃O₄(s) redox system and the solubility equilibria of Fe₃O₄(s) under high pH and strongly reducing conditions. Moreover, a study of the effect of these redox conditions on the redox state and mobility of key redox sensitive radionuclides: Pu, U and Tc is presented. And finally, a determination of the solubility of Ni(II) under alkaline and the reducing conditions imposed by the magnetite/Fe(II), including the effect of isosaccharinic acid (ISA) as the main degradation product of the cellulose under alkaline and reducing conditions.

This experimental and modelling work presented in this thesis has confirmed the predicted redox evolution of the near field of the repository due to the anaerobic corrosion of the steel components as has been presented in Duro et al. (2014). Moreover, a new value of the solubility constant of magnetite is obtained in this thesis from solubility experiments at T = 22 °C, $\log^* K_{s,0}^{\circ}\{\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})\} = (12.9 \pm 0.4)$. This value is considered more representative of the conditions expected in SFR than previous solubility constants available in the literature, the latter being determined from thermochemical studies with highly crystalline solid phases. The solubility study provided also direct access to the determination of the hydrolysis constants of Fe(II). Specially for the anionic hydrolysis species forming in hyperalkaline pH conditions, Fe(OH)₃⁻, the stability constant determined in this PhD work clearly overcomes all previously available data.

The study of the effect of the anaerobic corrosion of iron in the presence of cement in SFR repository, on the redox state and mobility of redox sensitive radionuclides as Pu, U and Tc shows that the extent of the electron-transfer reactions and the resulting radionuclide solubility depends on the alkalinity of the system. Pu(VI) and Tc(VII) are reduced in the presence of magnetite, Sn(II) and Fe(0), although the reduction kinetics of Tc(VII) to Tc(IV) in the only presence of magnetite is significantly slow. In hyperalkaline pH conditions, magnetite did not reduce U(VI) to U(IV) in the timeframe investigated in this study ($t \leq 275$ days). In these conditions, the concentration of uranium in the aqueous phase remains $\approx 10^{-5}$ M, in good agreement with a solubility control by $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. The results confirm that kinetics of these redox reactions with structural rearrangement would be relatively slow at higher pH values with characteristic reaction times similar to the residence time of water in SFR, as Bruno (1997) indicated.

An accurate study of the mobility and speciation of Ni(II) under alkaline to hyperalkaline and reducing conditions has been done in this thesis. The solubility constant have been determined for $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ as $\log K_{s,0}^\circ = (12.10 \pm 0.11)$; and there is no evidence of the formation of anionic hydroxo species up to $\text{pH}_m = 13$. ISA promotes a clear increase in the solubility of Ni(II), as a result of the formation of three complexes with the following equilibrium constants: $\text{Ni}(\text{OH})\text{ISA}(\text{aq})$ with $\log {}^*\beta_{111}^\circ = -(6.5 \pm 0.3)$, $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{ISA}^-$ with $\log {}^*\beta_{121}^\circ = -(17.6 \pm 0.5)$, and $\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}$ with $\log {}^*\beta_{131}^\circ = -(31.0 \pm 0.7)$. These data can be implemented in thermodynamic databases and accordingly used in geochemical calculations of relevance in the context of nuclear waste disposal.

Resum

Aquesta tesi doctoral investiga els processos clau que controlen la mobilitat d'alguns dels radionúclids sensibles al redox presents en els residus (U, Pu i Tc) i Ni com a radionúclid crític, en el repositori "Swedish Final Repository" (SFR) utilitzat per a dipositar els residus radioactius de nivell baix i intermedi a Suècia.

Segons el treball de modelització realitzat anteriorment per Amphos 21 (Duro et al., 2014), la presència de ciment i materials cimentosos (utilitzats per a la construcció i per a l'estabilització dels residus) imposarà condicions altament alcalines i fortament reductores a les proximitats del dipòsit, degut a l'ingrés d'aigües subterrànies al dipòsit SFR. Aquestes condicions extremes tindran un impacte en el comportament químic dels radionúclids sensibles al redox i presents en els residus, així com en la presència dels lligands orgànics també presents en els residus del dipòsit SFR, com l'àcid isosacàric (ISA), el qual podria afectar la mobilitat de radionúclids.

Per tenir un estudi exhaustiu, aquesta tesi presenta unes mesures experimentals i modelització termodinàmica dels processos clau en l'evolució del repositori SFR del sistema redox Fe(II)/Fe₃O₄(s) i de l'equilibri de solubilitat de Fe₃O₄(s) sota unes condicions fortament reductores i amb un pH elevat. A més, es presenta un estudi sobre l'efecte d'aquestes condicions redox sobre l'estat redox i la mobilitat de radionúclids clau sensibles al redox: Pu, U i Tc. I, finalment, un estudi de la solubilitat de Ni(II) sota unes condicions alcalines i reductores imposades per la magnetita/Fe(II), incloent l'efecte de l'àcid isosacàric (ISA) com a principal producte de degradació de la cel·lulosa sota condicions alcalines i reductores.

Aquest treball experimental i de modelització presentat en aquesta tesi, ha confirmat l'evolució redox predita per a les proximitats del repositori a causa de la corrosió anaeròbia dels components d'acer, tal com s'havia presentat a Duro et al. (2014). A més, en aquesta tesi s'obté un nou valor de la constant de solubilitat de la magnetita a partir de experiments de solubilitat a T = 22 ° C, $\log *K_{s,0}^{\circ}\{\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})\} = (12.9 \pm 0.4)$. Aquest valor es considera més representatiu de les condicions esperades en SFR que les constants de solubilitat disponibles a la bibliografia, i aquesta última es determina a partir d'estudis termoquímics amb fases sòlides altament cristal·lines. L'estudi de solubilitat també proporcionava accés directe a la determinació de les constants d'hidròlisi de Fe(II). Especialment per a les espècies d'hidròlisi aniònica que es formen en condicions de pH hiperalcalines, Fe(OH)₃⁻, la constant d'estabilitat determinada en aquest treball de doctorat supera clarament totes les dades prèviament disponibles.

L'estudi de l'efecte de la corrosió anaeròbica del ferro en presència de ciment en el dipòsit SFR, en l'estat redox i la mobilitat de radionúclids sensibles al redox com Pu, U i Tc mostra que l'extensió de les reaccions de transferència d'electrons i la resultant solubilitat dels radionúclids depèn de l'alcalinitat del sistema. Pu(VI) i Tc(VII) es redueixen en presència de magnetita, Sn(II) i Fe(0), encara que la cinètica de reducció de Tc(VII) a Tc(IV) en presència només de magnetita, és significativament lenta. En les condicions de pH hiperalcalines, la magnetita no va reduir U(VI) a U(IV) en el període de temps investigat en aquest estudi ($t \leq 275$ dies). En aquestes condicions, la concentració d'urani en la fase aquosa roman $\approx 10^{-5}M$, i està d'acord amb un control de solubilitat per $Na_2U_2O_7 \cdot H_2O(cr)$. Els resultats confirmen que les cinètiques d'aquestes reaccions redox multielèctroniques i amb reorganització estructural serien relativament lentes a valors més alts de pH amb temps característics de reacció similars als del temps de residència de l'aigua a SFR, com va indicar Bruno (1997).

S'ha realitzat un estudi precís de la mobilitat i l'especiació de Ni(II) sota condicions reductores i alcalines fins a hiperalcalines, en aquesta tesi. La constant de solubilitat s'ha determinat per β -Ni(OH)₂(s) com a $\log K_{s,0}^{\circ} = (12.10 \pm 0.11)$; i no hi ha cap evidència de la formació d'espècies hidroxò-aniòniques fins a $pH_m = 13$. L'ISA promou un clar augment de la solubilitat de Ni(II), com a conseqüència de la formació de tres complexos amb les següents constants d'equilibri: Ni(OH)ISA(aq) amb $\log * \beta_{111}^{\circ} = -(6.5 \pm 0.3)$, Ni(OH)₂ISA⁻ amb $\log * \beta_{121}^{\circ} = -(17.6 \pm 0.5)$, i Ni(OH)₃ISA²⁻ amb $\log * \beta_{131}^{\circ} = -(31.0 \pm 0.7)$. Aquestes dades es poden implementar en bases de dades termodinàmiques i, per tant, poden ser utilitzades en càlculs geoquímics de rellevància en el context d'eliminació de residus nuclears.

Resumen

Esta tesis doctoral investiga los procesos clave que controlan la movilidad de algunos de los radionúclidos susceptibles de variar su estado de oxidación presentes en los residuos (U, Pu y Tc) y Ni como radionúclido crítico, en el repositorio "Swedish Final Repository" (SFR) utilizado para depositar los residuos radiactivos de nivel bajo e intermedio en Suecia.

Según el trabajo de modelización realizado anteriormente por Amphos 21 (Duro et al., 2014), la presencia de cemento y materiales cementosos (utilizados para la construcción y para la estabilización de los residuos) impondrá condiciones altamente alcalinas y fuertemente reductoras a las proximidades del depósito, debido al ingreso de aguas subterráneas en el depósito SFR. Estas condiciones extremas tendrán un impacto en el comportamiento químico de los radionúclidos sensibles al redox y presentes en los residuos, así como en la presencia de los ligandos orgánicos también presentes en los residuos del depósito SFR, como el ácido isosacarínico (ISA), el cual podría afectar la movilidad de radionúclidos.

Para tener un estudio exhaustivo, esta tesis presenta unas medidas experimentales y modelización termodinámica de los procesos clave en la evolución del repositorio SFR del sistema redox Fe(II)/Fe₃O₄(s) y del equilibrio de solubilidad de Fe₃O₄(s) bajo unas condiciones fuertemente reductoras y con un pH elevado. Además, se presenta un estudio sobre el efecto de estas condiciones redox sobre el estado redox y la movilidad de radionúclidos clave sensibles al redox: Pu, U y Tc. Y, finalmente, un estudio de la solubilidad de Ni(II) bajo unas condiciones alcalinas y reductoras impuestas por la magnetita/Fe(II), incluyendo el efecto del ácido isosacarínico (ISA) como principal producto de degradación de la celulosa bajo condiciones alcalinas y reductoras.

Este trabajo experimental y de modelización presentado en esta tesis, se ha confirmado la evolución redox predicha para las proximidades del repositorio debido a la corrosión anaerobia de los componentes de acero, tal como se había presentado a Duro et al. (2014). Además, en esta tesis se obtiene un nuevo valor de la constante de solubilidad de la magnetita a partir de experimentos de solubilidad a T = 22 ° C, $\log *K^{\circ}_{s,0}\{\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})\} = (12.9 \pm 0.4)$. Este valor se considera más representativo de las condiciones esperadas en SFR que las constantes de solubilidad disponibles en la bibliografía, y esta última se determina a partir de estudios termoquímicos con fases sólidas altamente cristalinas. El estudio de solubilidad también proporcionaba acceso directo a la determinación de las constantes de hidrólisis de Fe(II). Especialmente para las especies de hidrólisis aniónica que se forman en condiciones de pH

hiperalcalines, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, la constante de estabilidad determinada en este trabajo de doctorado supera claramente todos los datos previamente disponibles.

El estudio del efecto de la corrosión anaeróbica del hierro en presencia de cemento en el depósito SFR, en el estado redox y la movilidad de radionúclidos sensibles al redox como Pu, U y Tc muestra que la extensión de las reacciones de transferencia de electrones y la resultante solubilidad de los radionúclidos depende de la alcalinidad del sistema. Pu(VI) y Tc(VII) se reducen en presencia de magnetita, Sn(II) y Fe(0), aunque la cinética de reducción de Tc(VII) a Tc(IV) en presencia sólo de magnetita, es significativamente lenta. En las condiciones de pH hiperalcalinas, la magnetita no redujo U(VI) a U(IV) en el periodo de tiempo investigado en este estudio ($t \leq 275$ días). En estas condiciones, la concentración de uranio en la fase acuosa permanece $\approx 10^{-5}$ M, y está de acuerdo con un control de solubilidad por $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Los resultados confirman que las cinéticas de estas reacciones redox multielectrónicas serían relativamente lentas a valores más altos de pH con tiempos característicos de reacción similares al tiempo de residencia del agua en SFR, como indicó Bruno (1997).

Se ha realizado un estudio preciso de la movilidad y la especiación de Ni(II) bajo condiciones reductoras y alcalinas hasta hiperalcalinas, en esta tesis. La constante de solubilidad se ha determinado por $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ como $\log K_{s,0}^\circ = (12.10 \pm 12.11)$; y no hay ninguna evidencia de la formación de especies hidroxó-aniónicas hasta $\text{pH}_m = 13$. El ISA promueve un claro aumento de la solubilidad de Ni(II), como consecuencia de la formación de tres complejos con las siguientes constantes de equilibrio: $\text{Ni}(\text{OH})\text{ISA}(\text{aq})$ con $\log {}^*\beta_{111}^\circ = -(6.5 \pm 0.3)$, $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{ISA}^-$ con $\log {}^*\beta_{121}^\circ = -(17.6 \pm 0.5)$, y $\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}$ con $\log {}^*\beta_{131}^\circ = -(31.0 \pm 0.7)$. Estos datos se pueden implementar en bases de datos termodinámicos y, por tanto, pueden ser utilizadas en cálculos geoquímicos de relevancia en el contexto de eliminación de residuos nucleares.

Content/Índex

Acknowledgments.....	5
Abstract.....	7
Resum.....	9
Resumen.....	11
Content/Índex.....	13
1. Introduction.....	17
1.1. Background of the work.....	17
1.2. System definition.....	19
1.2.1. Swedish Final Repository (SFR).....	19
1.3. Waste packages.....	20
1.3.1. The Silo.....	21
1.3.2. The rock vault for intermediate level waste (BMA).....	23
1.3.3. The rock vault for concrete tanks (BTF).....	24
1.3.4. The rock vault for low level waste (BLA).....	25
1.4. Redox Processes in SFR.....	27
1.4.1. Corrosion in cementitious environments.....	28
1.4.2. Metal corrosion.....	30
1.5. Relevant radionuclides in SFR: fission and activation products; actinides.....	32
1.6. The Impact/influene of redox reactions on the mobility of radionuclides.....	34
1.7. Organics in SFR.....	38
1.7.1. Cellulose.....	39
2. Objectives.....	43
3. Part experimental.....	45
3.1. Productes químics i reactius.....	45
3.1.1. Productes químics i reactius.....	45
3.1.2. α -Fe ₃ O ₄ (cr).....	46
3.1.3. Radionúclids: ²⁴² Pu, ²³⁸ U, ⁹⁹ Tc i ⁶³ Ni.....	48
3.1.4. ISA/NaISA(s).....	49
3.2. Tècniques analítiques.....	50
3.2.1. Mesures de pH.....	50
3.2.2. Mesures d'Eh.....	51

3.2.3.	XPS.....	51
3.2.4.	DRX.....	52
3.2.5.	SEM-EDS	53
3.2.6.	Microscòpia de força atòmica (AFM).....	53
3.2.7.	Espectròmetre de Masses per Plasma d'Acoblament Inductiu (IPC-MS)	54
3.2.8.	Comptador de centelleig líquid (LSC).....	54
3.2.9.	XANES/EXAFS.....	55
3.3.	Preparació de les mostres	55
3.3.1.	Preparació de mostres pels experiments de solubilitat amb magnetita	55
3.3.2.	Preparació de mostres pels experiments de solubilitat amb magnetita i radionúclids (Tc, U i Pu).....	56
3.3.3.	Preparació de mostres pels experiments de solubilitat del Ni(II), hidròlisi i formació de complexos amb ISA.....	58
4.	Estudi de la química redox i la solubilitat del Fe en condicions reductores alcalines fins a hiperalcalines: sistema Fe(0)-Fe ₃ O ₄ -Fe(II)aq	61
4.1.	Part experimental.....	61
4.1.1.	Experiments de solubilitat del Fe en condicions reductores alcalines fins a hiperalcalines: sistema Fe(0)-Fe ₃ O ₄ -Fe(II) aq	61
4.2.	Resultats i discussió.....	62
4.2.1.	Mesures de pH _m i Eh.....	62
4.2.2.	Solubilitat de la α-Fe ₃ O ₄ (cr) en diferents sistemes reductors.....	63
4.2.3.	Caracterització de les fases sòlides	65
4.2.4.	Interpretació termodinàmica de la solubilitat de la α-Fe ₃ O ₄ (cr).....	69
4.2.5.	Dades termodinàmiques obtingudes en aquest treball.....	70
4.2.6.	Comparació de les dades termodinàmiques obtingudes en aquest treball amb dades de la literatura	77
5.	Estudi del estat redox del Tc, U i del Pu sota condicions altament alcalines en presència de ferro i dels seus productes de corrosió anaeròbica	85
5.1.	Resultats experimentals i discussió pel sistema Tc(IV)/Tc(VII)	85
5.1.1.	Mesures de pH _m , Eh i solubilitat del sistema Tc(IV)/Tc(VII)	85
5.1.2.	Caracterització de les fases sòlides del sistema Tc(IV)/Tc(VII).....	88
5.2.	Resultats experimentals i discussió pel sistema U(IV)/U(VI).....	90
5.2.1.	Mesures de pH _m , Eh i solubilitat del sistema U(IV)/U(VI)	90
5.2.2.	Caracterització de les fases sòlides del sistema U(IV)/U(VI)	93
5.3.	Resultats experimentals i discussió pel sistema Pu(III)/Pu(IV).....	95

5.3.1.	Mesures de pH_m , Eh i solubilitat del sistema Pu(III)/Pu(IV).....	95
5.3.2.	Caracterització de les fases sòlides del sistema Pu(III)/Pu(IV)	99
6.	Model termodinàmic de la solubilitat del Ni(II), hidròlisis i formació de complexos amb ISA.	103
6.1.	Resultats experimentals i discussió per a la solubilitat del Ni(II)	103
6.1.1.	Resultats experimentals en absència de ISA: Solubilitat del Ni(II) en sistemes de NaCl i NaNO ₃	103
6.1.1.1.	Caracterització de la fase sòlida	106
6.1.1.2.	Interpretació termodinàmica de la solubilitat del Ni(II) en absència d'ISA	107
6.1.2.	Solubilitat del Ni(II) en presència de ISA	111
6.1.1.3.	Caracterització de la fase sòlida	113
6.1.1.4.	Interpretació termodinàmica de la solubilitat del Ni(II) en presència d'ISA	114
6.1.1.5.	Models químics, termodinàmics i d'activitat per al sistema Ni ²⁺ -Na ⁺ -H ⁺ -Cl ⁻ -OH ⁻ -ISA ⁻ -H ₂ O(l)	118
7.	Conclusions	121
	References.....	127
	Appendix	133
1.	Publication.....	133
	Appendix	161
2.	Summarised amounts of different radionuclides in SILO at the time of closure for the three scenarios (Almkvist and Gordon 2007).....	161

1. Introduction

1.1. Background of the work

The Swedish Final Repository for short-lived radioactive waste (SFR) is located in Forsmark, close to the nuclear plant, under the Baltic Sea. The SFR has been in operation since 1988 and it is managed by SKB (Svensk Kärnbränslehantering AB). The SFR repository is used for the final disposal of low- and intermediate-level radioactive waste (L/ILW) produced by the Swedish nuclear power program, industry, medical care as well as radioactive waste from research programs. Among the different type of wastes disposed in SFR, there are a number of components which will potentially influence on the mobility of radionuclides from the repository to the biosphere.

The SFR repository is from the material point of view an enormous amount of cement surrounding a large volume of steel and organic materials where a very limited amount of radionuclides are being disposed (SKB, 2014). The large amount of cement imposes from the chemical point of view a large alkalinity in the system, while the steel gives a large reducing capacity. Among the organic materials bitumen, ion-exchangers and cellulose are the main contributors. This thesis particularly focuses in cellulose because its degradation produces organic complexing agents that could mobilise the radionuclides.

According to Duro et al., 2012, in the report of “Assessment of the evolution of the redox conditions in SFR1”, the ingress of the groundwater in SFR repository after the closure will impose highly alkaline pH and strongly reducing conditions (metallic corrosion and organic matter degradation will provide the capacity to buffer the system). These are the principal consequences of the dissolution of cement with the initial aerobic corrosion of the iron/steel content in the SFR repository and its anoxic corrosion when oxidants have been depleted. Note that magnetite (Fe_3O_4) has been previously identified as one of the main products resulting from the anoxic corrosion of metallic iron and steel (Smart et al., 2001; Bildstein et al., 2006; Duro et al 2014). Despite the large reducing capacity of the system, the kinetics of the electron-transfer processes must be considered to evaluate the redox evolution of the SFR repository with time.

These specific conditions, highly alkaline and strongly reducing will affect the behavior and the speciation of the redox sensitive radionuclides (U, Np, Pu, Tc and Se, among others). Furthermore, the degradation of organic matter present in the wastes in SFR repository may

produce complexing agents such as ISA, the main degradation product of cellulose under alkaline conditions (Duro et al., 2012). The effect of ISA on the radionuclides mobility must be accordingly studied.

A comprehensive study of the evolution of the chemical conditions in this system is essential in order to establish reliable models on the migration of radionuclides (see Figure 1.1). Nowadays, there is a significant lack of data on the thermodynamics studies of the system of iron and on the speciation of the radionuclides under reducing conditions and high alkaline pH due to the difficulties associated with maintaining highly reducing conditions under alkaline conditions and moreover. This is for instance reflected in the Fe book of the the NEA-TDB (the Thermochemical Database Project of the Nuclear Energy Agency), which does not select any thermodynamic data for neutral or anionic species of Fe(II) and Fe(III) (Lemire et al 2013). Such species are expected to dominate the aqueous chemistry of iron under reducing conditions and hyperalkaline pH.

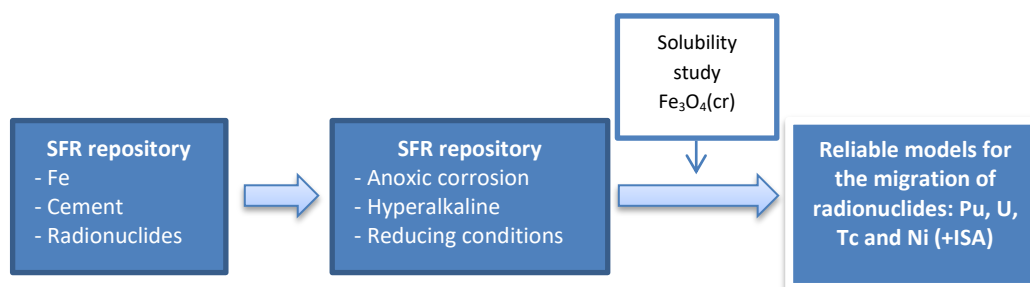


Figure 1.1. Scheme of the system conditions and processes in this PhD study.

Additionally, it is important for this electron transfer processes the study of the kinetics and redox equilibrium under conditions relevant in the SFR repository. Such kinetics can importantly affect the behavior of redox-sensitive actinides and fissions products present in SFR. In this context, this work has considered the redox couples Pu(III)/Pu(IV), U(IV)/U(VI) and Tc(IV)/Tc(VII) as relevant within the boundary conditions defined at SFR.

⁵⁹Ni and ⁶³Ni are activation products disposed of in SFR, which are important contributors to the radioactivity of the SFR (SKB, 2015). Although Ni is expectedly only found as Ni(II) in the reducing conditions foreseen in SFR, relevant uncertainties affect to its solubility, hydrolysis and sorption behavior under alkaline, cementitious systems. Moreover, considering ISA as one of the main representatives organic product expected in cementitious environments; it is

essential to obtain accurate information of its complexation behavior under alkaline to hyperalkaline pH conditions.

1.2. System definition

1.2.1. Swedish Final Repository (SFR)

This final SFR repository is used for the disposal of low-and intermediate-level radioactive waste (L/ILW) from the Swedish nuclear power plants and the Central Interim Storage for Spent Nuclear Fuel (Clab). Moreover, additional residues from research, hospitals and medicine are also disposed of in SFR. According to International Atomic Energy Agency (IAEA), for L/ILW waste, the limitation of long lived α activity of an average of 400 Bq/g up to 4000 Bq/g maximum per waste package (Duro et al., 2012). The initial repository SFR was planned for 90.000m³ of L/ILW waste, and also for an assumed total radioactivity of 10¹⁶ Bq from this L/ILW waste (Almkvist and Gordon, 2007). The storage vaults of SFR are placed in caverns and in one silo located around 60-100 m depth in the bedrock at 1 km off the coast (Figure 1.2). Moreover, SKB plans to extend SFR to host waste from the decommissioning of the nuclear power plants and other nuclear facilities (SKB, 2014).



Figure 1.2. Left: The geographic location of the repository SFR in Sweden. Right: Overview of the surface part of the facility of the repository SFR at the harbor in Forsmark (SKB, 2008b).

1.3. Waste packages

The vaults in the SFR repository (SILO, BMA, 1BTF, 2BTF and BLA) have different and specific designs to accommodate all the different types of waste. Some of these low and intermediate level radioactive wastes in the repository are conditioned in cement, others in bitumen and there are some of them that are not conditioned at all (Duro et al. 2014).

One common characteristic of the SILO, BMA and BFT vaults is that they have large amounts of concrete material, large amount of organic materials and considerable amount of metals, specially iron. This is true not only in the SFR, but also in the most of the low and intermediate level waste repositories in the world.

This cement material is used as immobilization matrix for the waste, as backfill and as the material of the construction as well. The exception is the BLA vault, the waste storage in this vault are not conditioned in cement (Fanger et al. 2001).

There are six types of containers with different materials in SFR repositories (Almkvist and Gordon, 2007; SKB, 2008b):

- steel drums (cement-stabilized ash drums)
- concrete molds (solidified cement with ion exchange resins, filter aids , evaporator concentrate and concrete-stabilized waste)
- steel molds (cement or bitumen-solidified ion exchange resins or also with concrete-stabilized trash and scrap metal)
- concrete tanks (dewatered ion exchange resins)
- standard containers (mostly trash and further scrap metal)
- steel boxes

According to the literature from SKB (Almkvist and Gordon, 2007; SKB, 2008b), the different treatment methods are: cement solidification, cement stabilization, bitumen stabilization and de-watering of waste.

The repository SFR has four types of vaults (see Figure 1.3.):

- For intermediate level waste, solidified waste: **SILO**
- Vault for intermediate level waste, principally solidified waste: **BMA**
- Vaults for concrete tanks for dewatered and relativity low level ion exchange resins: **BTF (1BTF and 2 BTF)**

- Vault for low level waste as trash and crap: **BLA**

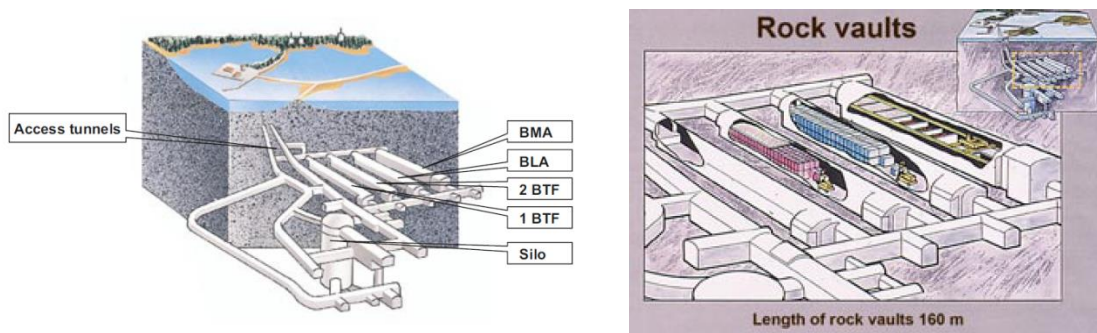


Figure 1.3. Left: General distribution of SFR Right: SFR, the rock vaults. Shown from left to right are the chambers for 1BTF, 2BTF, BLA and BMA. (SKB, 2008b)

1.3.1. The Silo

The Silo is designed as a concrete cylinder (see Figure 1.4) with 30m of diameter and 50m of height approximately. The waste packages are placed in the different vertical cement walled shafts in levels with molds or drums. Between the surrounding rock and the Silo walls, a backfill of bentonite is placed, around 1.2m thick. The external walls are made of reinforced concrete 0.8m thick. The bottom of the Silo is also made of 1 m thick of concrete (placed in a layer of a mixture of 90% of sand and 10% of bentonite). Also, 1m thickness of concrete is used for the lid, but the top of lid is covered with a 1.5m thick layer of sand and a mixture of sand and bentonite (SKB, 2008b and Duro et al. 2014).

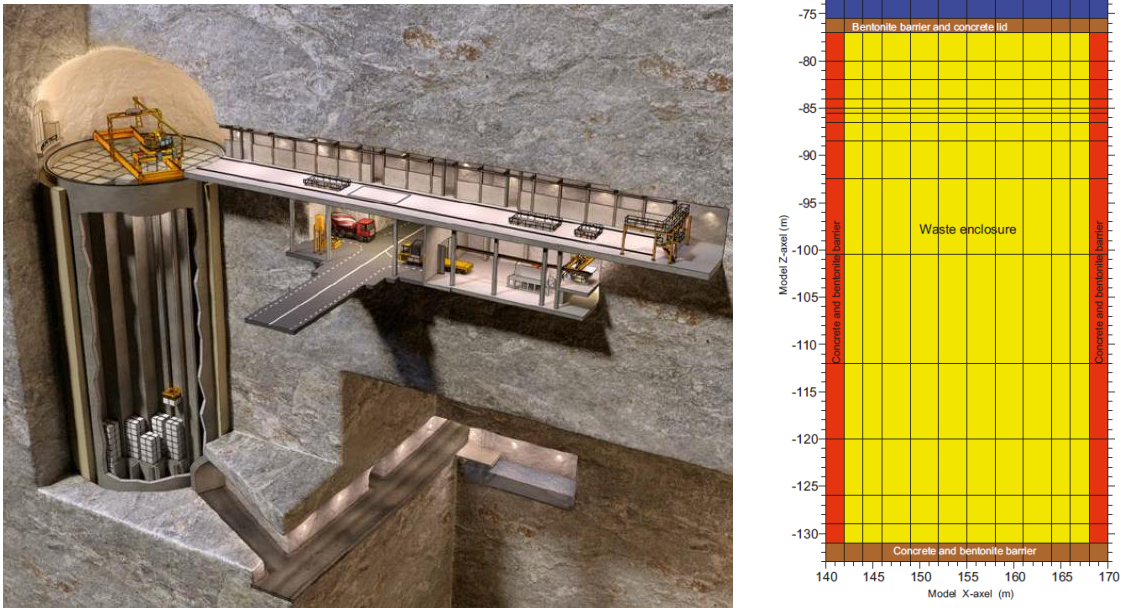


Figure 1.4. Left: The Silo and some adjacent tunnels. (Duro et al. 2014) Right: vertical cross section on how the Silo is represented in the detailed hydrogeological model. Figure from SKB, 2008a.

The Silo contains the main part of radioactive waste deposited and consequently it is the vault with the most effective barriers. The main wastes in the Silo are: ion exchange resins, scrap metals, filter aids and some sludge. Note that the Silo vault has the minimum quantity of organic material. All of these wastes are conditioned with concrete, but some bituminized waste is present at the innermost part in the Silo.

The type and the amount of radionuclides contained in the Silo at the time of closure of the SFR repository, for three different scenarios (year 2040, year 2050 and full inventory) are shown in appendix 2.

A summary of the types of wastes, types of engineering barriers and most abundant materials present in the SILO is shown in Table 1.1.

1.3.2. The rock vault for intermediate level waste (BMA)

The BMA vault is 160m long and 19.5m wide and has a concrete structure with 15 compartments with concrete walls (see Figure 1.5). The floor and the walls at the bottom of the BMA vault are made of cast reinforced concrete and these latter two are lined with shotcrete. Furthermore, there is a 2m wide space that will be filled with sand between the rock wall and the concrete structure of the vault (SKB, 2008b and Duro et al. 2014).

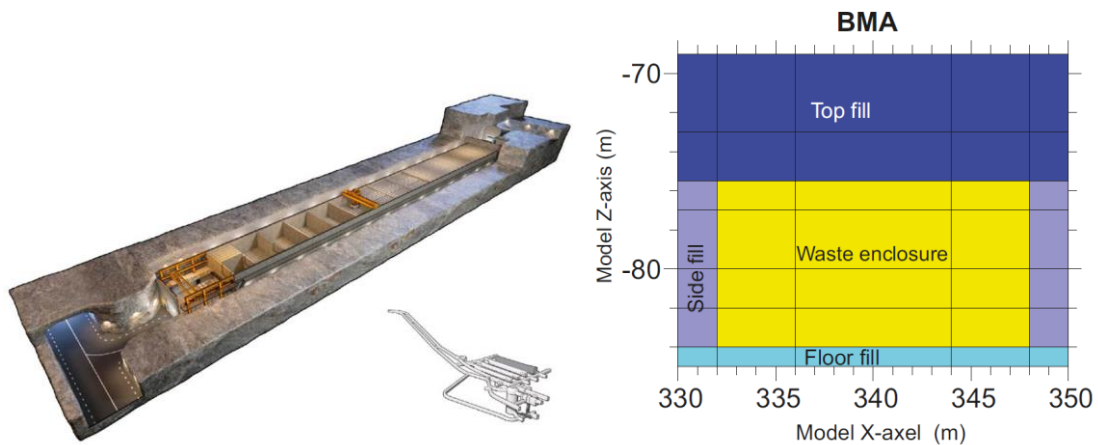


Figure 1.5. Left: The BMA vaults (Duro et al. 2014). Right: vertical cross section on how the BMA vault is represented in the detailed hydrogeological model, SKB (2008a)

The waste in BMA vaults has a lower radioactivity than in the waste in the Silo. The types of wastes in the BMA are: ion exchange resins trash and scrap metal in a concrete or bitumen matrix. Moreover, the BMA vaults contain some waste packages with evaporate concentrates, slurries and sludge from oxidation tests.

The type and the amount of radionuclides contained in the BMA at the time of closure of the SFR repository, for three different scenarios (year 2040, year 2050 and full inventory) are shown in appendix 2.

A summary of the types of wastes, types of engineering barriers and most abundant materials present in the BMA vaults is shown in Table 1.1.

1.3.3. The rock vault for concrete tanks (BTF)

There are two rock vaults concrete tanks in the SFR repository (1BTF and 2BTF). The difference of these vaults in relation of the others in SFR is that the activity of the material is very low.

These rock vaults are 160m long per 15m wide (see Figure 1.6) and the volume of the concrete tanks is 10m³. The rock vault BTF have the containers piled in two levels with four containers per row and between the tanks there is a space backfilled with concrete (SKB, 2008b and Duro et al. 2014).

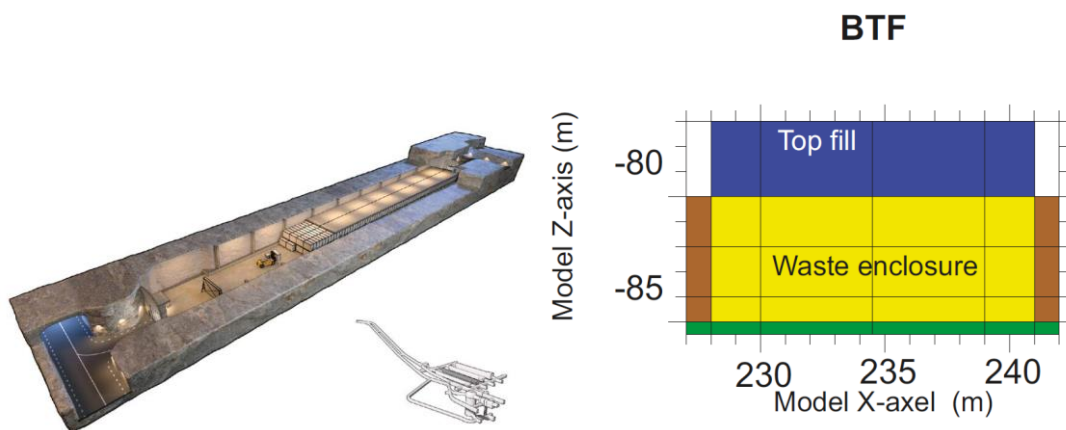


Figure 1.6. Left: The BTF vaults (Duro et al. 2014). Right: vertical cross section on how the BTF vault is represented in the detailed hydrogeological model, SKB (2008a)

The wastes placed in BTF in the concrete tanks are de-watered low level ion exchange resin and there are some drums with ashes from the residue left after incineration of materials like: textiles, plastics or wood and so on, basically a low-level waste.

The type and the amount of radionuclides contained in the BTF at the time of closure of the SFR repository, for three different scenarios (year 2040, year 2050 and full inventory) are shown in appendix 2.

A summary of the types of wastes, types of engineering barriers and most abundant materials present in the BTF vaults is shown in Table 1.1.

1.3.4. The rock vault for low level waste (BLA)

BLA is the rock vault for low level waste and it has principally scrap metal and trash. All the wastes in the rock vault BLA are placed in bales or in steel drums and the ionic exchange resins are stabilized with bitumen concrete (SKB, 2008b and Duro et al. 2014).

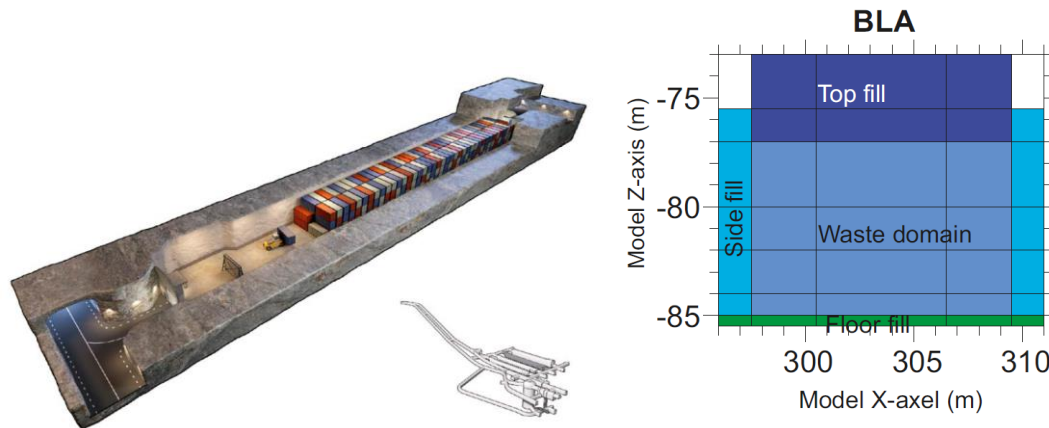


Figure 1.7. Left: The BLA vault (Duro et al. 2014). Right: vertical cross section on how the BLA vault is represented in the detailed hydrogeological model, from SKB (2008a)

In the SFR repository, the BLA is a rock vault 160m long per 15m of wide (see Figure 1.7). The roof and walls are lined with shotcrete and in this case, the concrete is only present in the floor.

The type and the amount of radionuclides contained in the BLA at the time of closure of the SFR repository, for three different scenarios (year 2040, year 2050 and full inventory) are shown in appendix 2.

A summary of the types of wastes, types of engineering barriers and most abundant materials present in the BLA vaults is shown in Table 1.1.

Table 1.1. Summary of the characteristics of the rock vaults and Silo in SFR. Materials in bold are redox sensitive. (Adapted from Duro et al., 2012)

Vault	Activity	Type of waste	Barriers	Most abundant materials
SILO	slightly below 80% of total in SFR	Intermediate-level, solidified	<ol style="list-style-type: none"> 1. Waste matrix/containers 2. Concrete, compartment walls and silo walls 3. Bentonite 4. Surrounding rock 	<ul style="list-style-type: none"> • Cement/concrete • Iron/steel • Ion exchange resins • Bitumen • Organics not cellulosic (plastics, rubber, cable) • Sludge • Non-metallic inorganic • Cellulosic materials (wood, paper, cloth) • Aluminium/Zinc
BMA	below 20% of total in SFR	intermediate-level, mostly solidified	<ol style="list-style-type: none"> 1. Waste package 2. Compartments in BMA 3. Surrounding rock 	<ul style="list-style-type: none"> • Cement and concrete • Iron/steel • Bitumen • Ion exchange resins • Evaporator concentrate • Organics not cellulosic (plastics, rubber, cable) • Cellulosic • Sludge • Other inorganic • Al/Zn
1BTF 2BTF		Dewatered IE resins	<ol style="list-style-type: none"> 1. Concrete walls 2. Surrounding rock 	<ul style="list-style-type: none"> • Cement and concrete • Iron/steel • Ion exchange resins • Ashes • Organics not cellulosic (plastics, rubber, cable) • Sludge • Al/Zn • Other inorganic • Cellulosic
BLA		Low Level solid waste (trash and scrap)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Surrounding rock 	<ul style="list-style-type: none"> • Iron/steel • Organics not cellulosic (plastics, rubber, cable) • Cellulosic • Bitumen • Other inorganic • Ion exchange resins • Al/Zn

1.4. Redox Processes in SFR

The SFR repository presents a high capacity to buffer an oxidant intrusion due to the quantity of materials disposed which are prone to be oxidised in the waste packages. This constitutes a large reducing capacity within the repository system. The most relevant characteristics of the repository from the point of view of redox processes are: the steel packages, the cement, the bitumen matrix, and the wastes (metals, organic materials, so on). The alkalinity of the entire SFR system is buffered by the large amount of cement present in the repository and in the cement packages as a conditioned waste.

The most relevant redox processes in the SFR repository are: metal corrosion (including iron), degradation of organic matter, sulphate reduction, gases generation and fermentation (Safety Analyses Report (SAR-08) SKB, 2008a; Duro et al., 2014). Because of the large amounts of materials such as metals (iron) and organic matter, it is unlikely that redox sensitive radionuclides would drive the redox evolution of the system.

The study of Moreno et al. (2001) showed that the influence of the radiolysis in the oxidant balance for all the SFR repository parts is negligible; the authors estimated that the amount level of radiation that may cause generation of oxidants in the SFR repository is very low.

According to Duro et al. (2014) in the assessment of the evolution of the redox conditions in SFR, the processes that can have a larger influence in the SFR as a redox system in the short and long-term are:

- Metal corrosion
- Organic matter degradation (as bitumen, cellulose and other organic matter)
- Microbial activity

After the closure of the SFR repository, the initial oxygen present in the system will be consumed rather fast due to biotic-mediated degradation of organic matter and metal corrosion. Moreover, the reducing capacity of the system will be provided by the redox-active materials, organic matter and metals in the SFR repository. The main process expected to contribute more to the reducing conditions of the SFR repository is the metal corrosion.

Figure 1.8 shows a sketch of the redox processes active in the short and long term in the SFR repository (Duro et al., 2012).

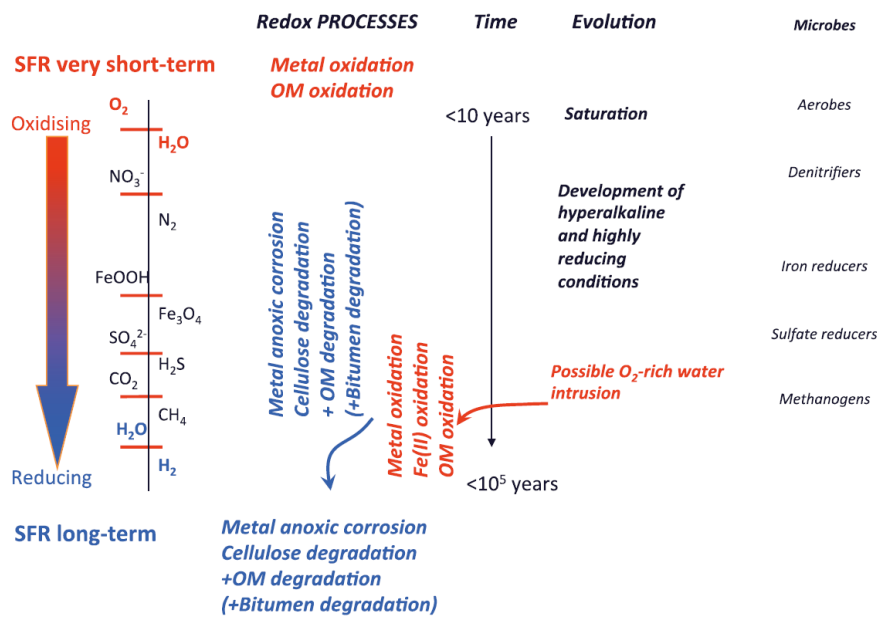


Figure 1.8. Sketch of the expected redox evolution at SFR repository. (Duro et al, 2012)

1.4.1. Corrosion in cementitious environments

There are a number of different studies about concrete degradation and its effect on the chemical evolution in the SFR repository (Höglund, 2001 and Cronstand, 2007).

One of the functions of the cement in the repository is to act as physical and chemical barrier limiting the contact between the surrounding groundwater and the waste components. The mineralogy and density properties of the cement increase the protection against the metal corrosion (Montemor, 2003 and Soylev and François, 2003). On the other hand, the porosity, permeability properties of the cement, pore water composition and cement ratio establish the capacity of the passive layer on the steel surface. These properties are heavily affected as cement degrades with time.

Concrete degradation models are mostly built from cement leaching experiments, where different quantity of cement are contacted with aqueous solutions of varying composition and the evolution of the system is followed as a function of mineral phases formed and dissolved as degradation proceeds. As a general definition of the stages of the degradation of the cement are defined as the following Figure 1.9:

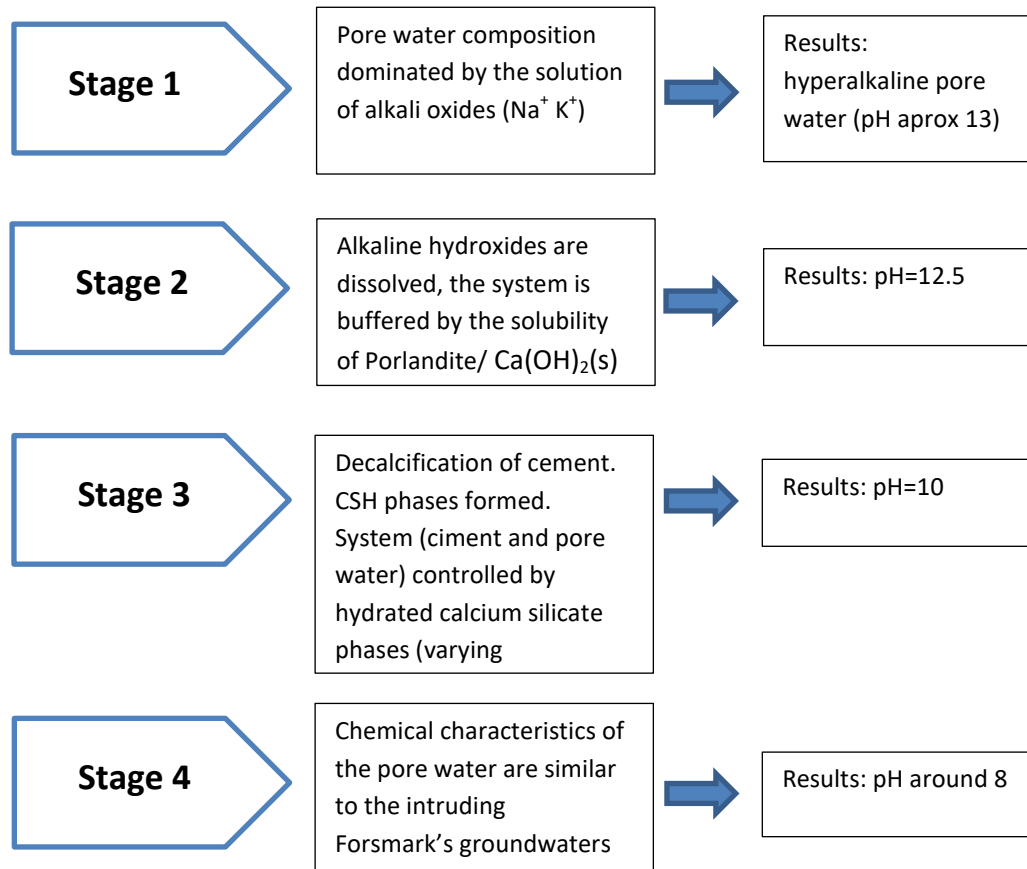


Figure 1.9. Stages of the degradation of the cement and pore water (Bruno et al., 2018)

During the first stage, at pH approximately 13, the dissolution of the alkali hydroxides is somewhat retarded by the interaction of the hydroxides with either the CSH (calcium silicate hydrates) phases and/or the ballast (Lagerblad and Trägårdh, 1994). This results on a gradual decrease of pH rather than a abrupt, stepwise transition as previously suggested (Atkins and Glasser, 1992 and Atkins et al., 1992). The cement system is buffered by Ca(OH)_2 solution (Portlandite solubility) during the second degradation stage of cement and the pH is 12.5. Therefore, this stable stage has been considered in this PhD thesis as one of the main conditions of this master variable. In stage 3, the dissolution of these CSH phases is not congruent and depending on the chemical environment a number of secondary phases can grow resulting in passivation (due to carbonation and subsequent calcite formation) but also in the deterioration of the mechanical properties of cement (i.e. as a result of ettringite formation in the presence sulphate). In the last stage, the chemical characteristics of pore water are similar to the intruding Forsmark's groundwaters, the pH is around 8.

1.4.2. Metal corrosion

The redox processes in the SFR repository are closely related to the very large amount of metallic material (from waste packaging, concrete constructions and structures), which result in one of the main redox processes in the SFR being metal corrosion (Duro et al., 2014).

After the closure of the repository, this metal corrosion process will initially cause of the depletion of the remaining oxygen and may buffer the intrusion of potential oxidants (like water). This process has effects on the mobility of the redox sensitive radionuclides such as Se, Tc, Pu and Np (Duro et al., 2012).

Taking into consideration that one of the components in the repository with the largest quantity is steel; accordingly, the metallic iron is the principal responsible of the reducing capacity of this system.

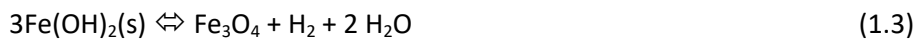
The oxic corrosion of iron occurs during the initial stage after the closure, following the reaction (SKB 2008a, Duro et al., 2012):



Once all the initial oxygen is depleted, water will be the main oxidant in the system and iron corrosion will occur following the reaction:



The metastable $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ evolves towards the formation of a spinel-like structure oxide, as magnetite, following the Schikorr reaction:



The composition of the Fe_3O_4 formed on the surface of iron is not exactly known. Stumm and Morgan (1996) proposed that it consists of an oxide $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ with a spinel-like structure changing in composition from magnetite, without oxygen solutions, to $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ with the oxygen.

The global redox reaction where the iron becomes magnetite, under anoxic conditions, is:



Duro et al., 2014 published a previous work on the evolution of SFR system. Their results indicated that in the long term and under anoxic conditions, the anaerobic corrosion of the iron components will set the redox potential to largely reducing conditions as shown in Figure 1.10. In this figure, the square (the bracketed field) include the pH imposed by the initial and the final stages of concrete degradation and the Eh is bracketed between the reduction of water and the formation of amorphous Fe(III) hydroxide solid phases as products of magnetite oxidation. The details of the values of each pH and Eh are shown in the Table 1.2. However, important uncertainties remain affecting the redox boundary conditions imposed by Fe systems, as we will discuss later in the Thesis.

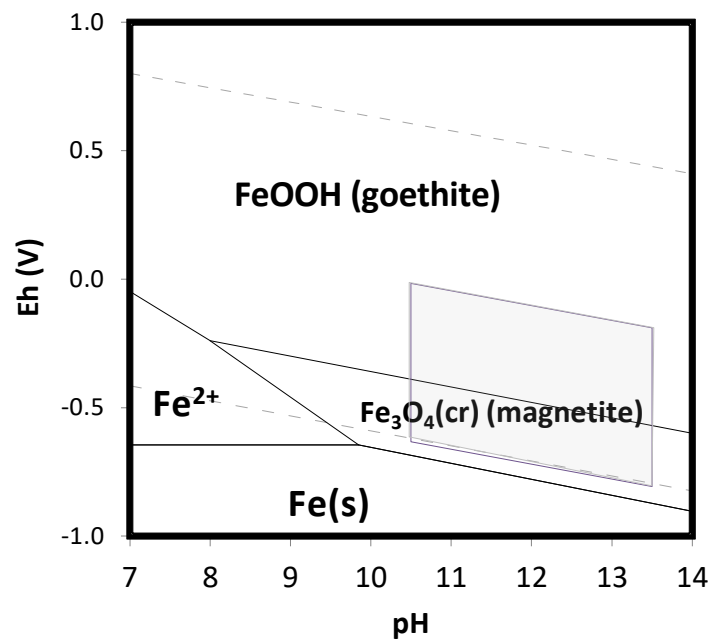


Figure 1.10. Predominance Eh/pH diagram of Fe-O System (Duro et al., 2014).

Table 1.2. Eh/pH data of Fe-O System (Duro et al., 2014)

pH	H ₂ O/H ₂	Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄ /FeOOH	Fe ₃ O ₄ /HFO
13.5	-0.807	-0.721	-0.700	-0.190
12.5	-0.749	-0.663	-0.642	-0.132
10.5	-0.633	-0.547	-0.526	-0.016

The Eh, pH space in Figure 1.10 is the one imposed by the master variables evolution in the SFR repository and constitute the frame for our studies of the mobility of the redox sensitive elements: U, Np, Pu and Tc.

It is clear that the cement has the control of the alkalinity pH of the system in the vicinity of SFR repository. Moreover, the redox conditions in the repository will be the interaction of the steel and the groundwater, so it will be a corrosion of steel will be under anoxic conditions in the SFR repository. As indicated above, degradation stage 2 of cement is one of the main focus of this PhD thesis. The Figure 1.11 shows the redox evolution of SFR repository at pH=12.5 in equilibrium with portlandite.

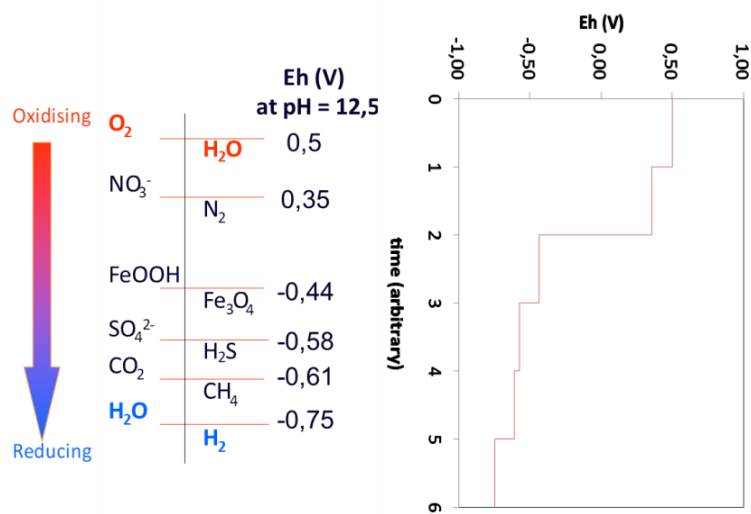


Figure 1.11. Sketch of the evolutions of the redox potential in SFR at pH=12.5 (equilibrium with portlandite) (Duro et al., 2012).

1.5. Relevant radionuclides in SFR: fission and activation products; actinides

As already mentioned in previous sections, the principal redox sensitive radionuclides present in the SFR repository are: U, Se, Tc, Np and Pu (Duro et al., 2012).

The amounts in the different vaults of the repository (SILO, BMA, 1BTF, 2BTF and BLA) of the main redox sensitive radionuclides and others radionuclides with the greatest contribution to the total activity are shown in Table 1.3, at the time of closure and considering a scenario with full inventory at SFR. The table shows that the activity of nickel is the largest in all the vaults

reaching the order of 10^{15} Bq, whereas technetium is also present in high activities in all the vaults.

Table 1.3. Summarised amounts of different radionuclides in SILO-BMA-1BTF-2BTF-BMA at the time of closure in the full inventory scenario (regarding activity)(Almkvist and Gordon 2007).

Nuclide	SILO Activity (Bq)	BMA Activity (Bq)	1BTF Activity (Bq)	2BTF Activity (Bq)	BLA Activity (Bq)
U-232	4.0E+06	1.0E+06	6.7E+04	7.4E+04	4.1E+03
U-234	1.8E+08	5.3E+07	3.5E+06	3.7E+06	2.1E+05
U-235	9.8E+07	2.0E+07	1.3E+08	5.2E+06	3.0E+09
U-236	7.2E+07	2.1E+07	1.3E+06	2.6E+06	6.2E+04
U-238	1.9E+08	4.3E+07	2.3E+06	6.1E+06	9.9E+09
Se-79	7.1E+09	1.5E+09	4.1E+07	1.6E+08	3.4E+06
Tc-99	2.5E+12	2.6E+11	4.8E+10	5.3E+10	3.5E+09
Np-237	9.0E+08	1.7E+08	2.8E+06	1.3E+07	1.9E+05
Pu-238	2.6E+11	6.7E+10	2.4E+09	4.2E+09	3.3E+08
Pu-239	6.2E+10	1.4E+10	1.0E+09	1.4E+09	9.1E+07
Pu-240	1.2E+11	2.7E+10	2.1E+09	2.8E+09	1.8E+08
Pu-241	4.6E+12	9.7E+11	5.2E+10	6.0E+10	3.4E+09
Pu-242	5.5E+08	1.6E+08	1.0E+07	1.1E+07	6.2E+05
Ni-59	5.1E+13	1.4E+13	1.4E+11	2.9E+11	3.7E+10
Ni-63	6.2E+15	1.8E+15	1.6E+13	1.9E+13	4.6E+12

All these radionuclides are coming from raw waste as ion-exchange resin, sludge, scrap metals and ashes mainly from the cleaning and others uses (SKB 2008b).

The radiotoxicity of different nuclides is dependent on the energy and type of the radiation that these nuclides emit and for example, after 1000 years Pu-239 and Ni-59 contribute the most to radiotoxicity. After the closure of the repository, radionuclide as Ni-63 dominates from the start, but after 1000 years the activity is mainly Ni-59. It is also assumed that the chain decay of U-238 is important, because the relative radiotoxicity of this U-238 and the daughter nuclide increases with time in BLA vault (SKB 2008b).

For SFR repository, in long-term safety, is the mobility of these radionuclides which affect the transport of the nuclides from the repository to the biosphere and this mobility can be increased by the complexing agents (as ISA) (SKB 2008b).

1.6. The Impact/influene of redox reactions on the mobility of radionuclides

Redox couples U(VI)/U(IV), Pu(IV)/Pu(III) and Tc(VII)/Tc(IV) are relevant in the redox boundary conditions expected in SFR repository. A very different aqueous chemistry is expected for these redox states, especially representing *key differences for solubility and sorption*.

Plutonium

In alkaline and reducing conditions presents in SFR repository, plutonium is present as Pu(IV) and Pu(III) species dominating the speciation in this system, see Figure 1.12. The precipitation of $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ is expected under the reducing and alkaline- hyperalkaline conditions as a solid phase.

In contrast to most cases of redox sensitive actinides where reduced oxidation states are characterizaed by lower solubility and stronger sorption, plutonium represents an exception because the reduced oxidation state (+III) is significantly more soluble than Pu(IV) under weakly alkaline conditions. For this reason, it is specially important to properly characterize the redox borderlines between Pu(III) and Pu(IV), especially in the alkaline reducing conditions expected at SFR, where so far only ill-defined borders can be set.

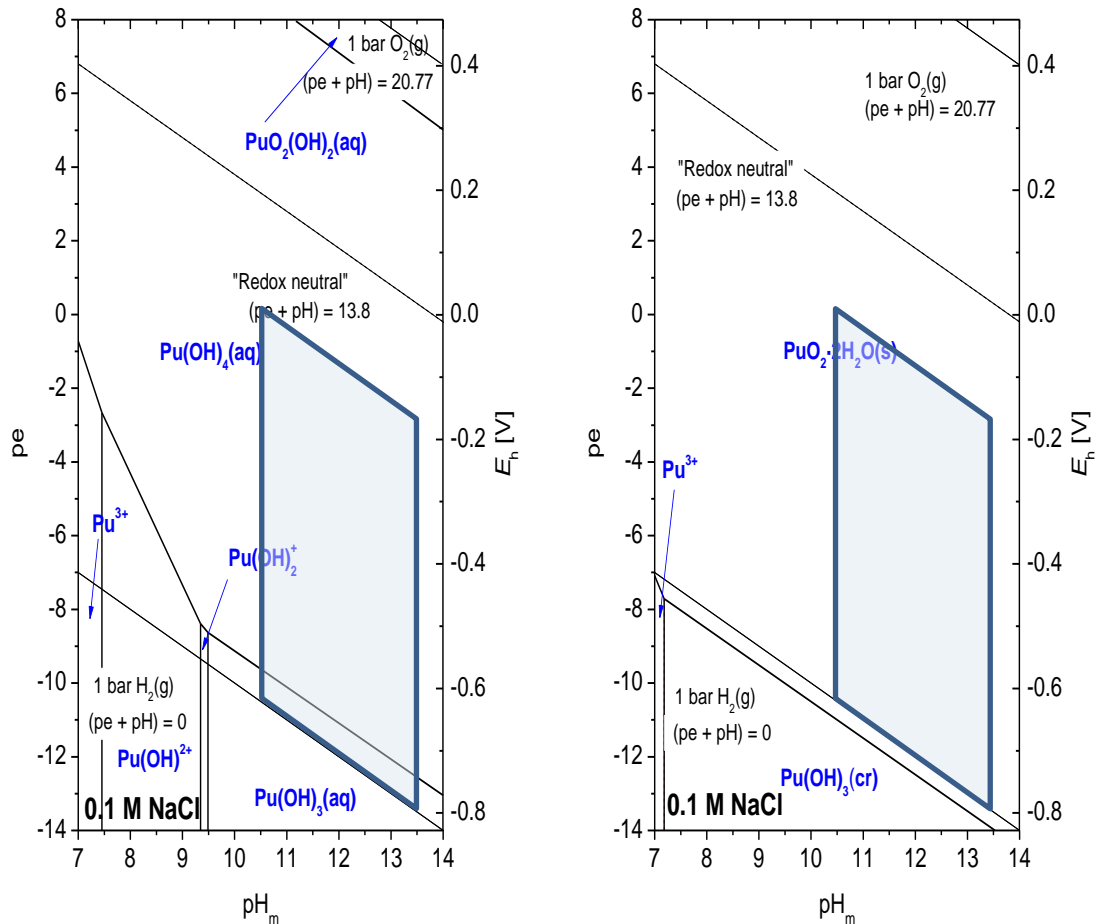


Figure 1.12. Predominance diagrams for Pu. Calculate for 0.1M NaCl-NaOH and $[Pu]=3 \cdot 10^{-5}M$, with data selected in ThermoChimie data base (right aqueous species, left solid phases). Shaded square indicates the area of Eh and pH shown in Table 1.2.

Technetium

In SFR repository system dominated by reducing and alkaline conditions, Tc is mostly expected as an sparingly soluble Tc(IV) hydrous oxide, $TcO \cdot 1.63H_2O(s)$. In the aqueous phase, the speciation of Tc(IV) is dominated by the neutral and anionic hydrolysis species, i.e. $TcO(OH)_2(aq)$ and $TcO(OH)_3^-$ (Guillaumont et al., 2003). However, in the less reducing boundary conditions (see shadowed square in Figure 1.13), an oxidative dissolution involving the formation of the highly mobile TcO_4^- may take place. An appropriate understanding of the redox behavior of Tc in the specific conditions of SFR, this is reducing, dominated by Fe and the corresponding corrosion products (mostly magnetite, Fe_3O_4) becomes very relevant to evaluate and predict the source term for this radionuclide.

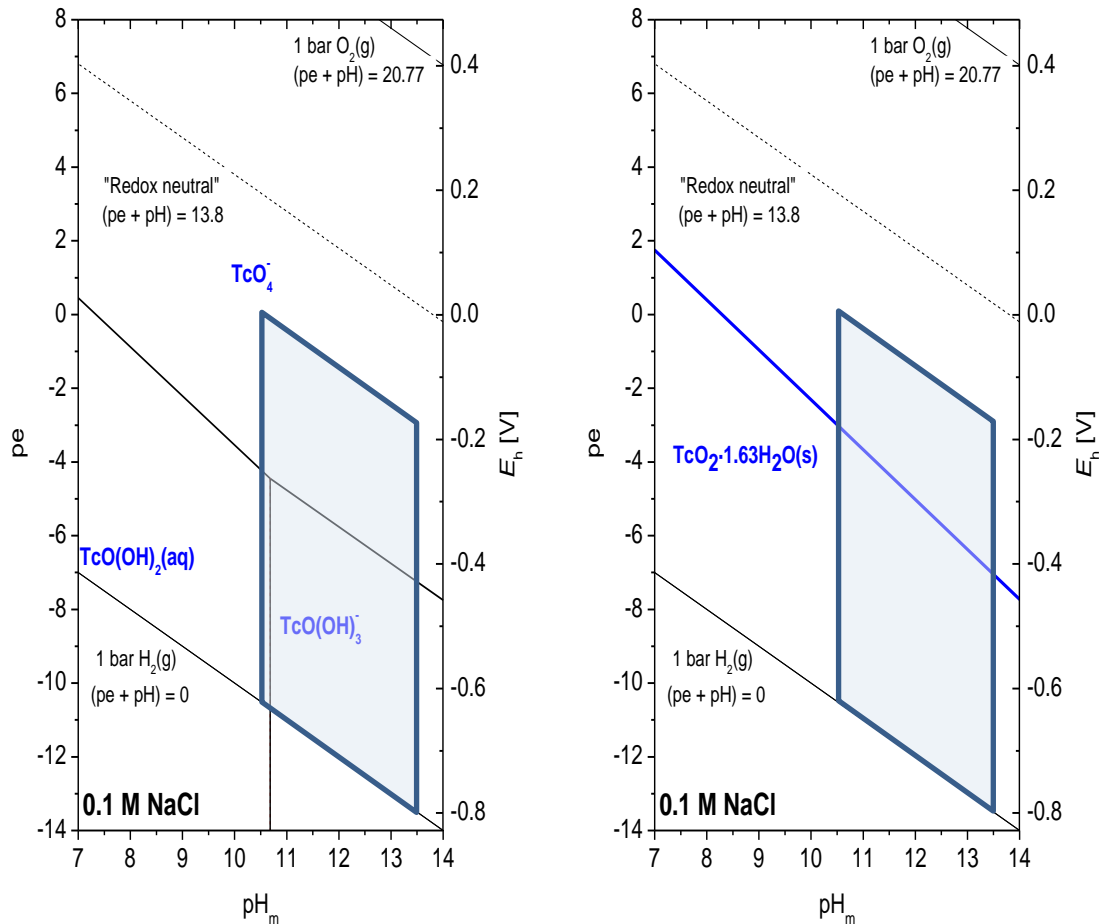


Figure 1.13. Predominance diagrams for Tc. Calculate for 0.1M NaCl-NaOH and $[Tc]=3 \cdot 10^{-5}M$, with data selected in ThermoChimie data base (right aqueous species, left solid phases). Shaded square indicates the area of Eh and pH shown in Table 1.2.

Uranium

The expected behavior of the redox sensitive U in the SFR system conditions, alkaline-hyperalkaline and reducing conditions, is dominated by U(IV) and U(VI) species. The most stable solid phases under the SFR conditions are $UO_2 \cdot 2H_2O(am)$ and $Na_2U_2O_7 \cdot H_2O(s)$, as shown in the predominance diagrams in Figure 1.14.

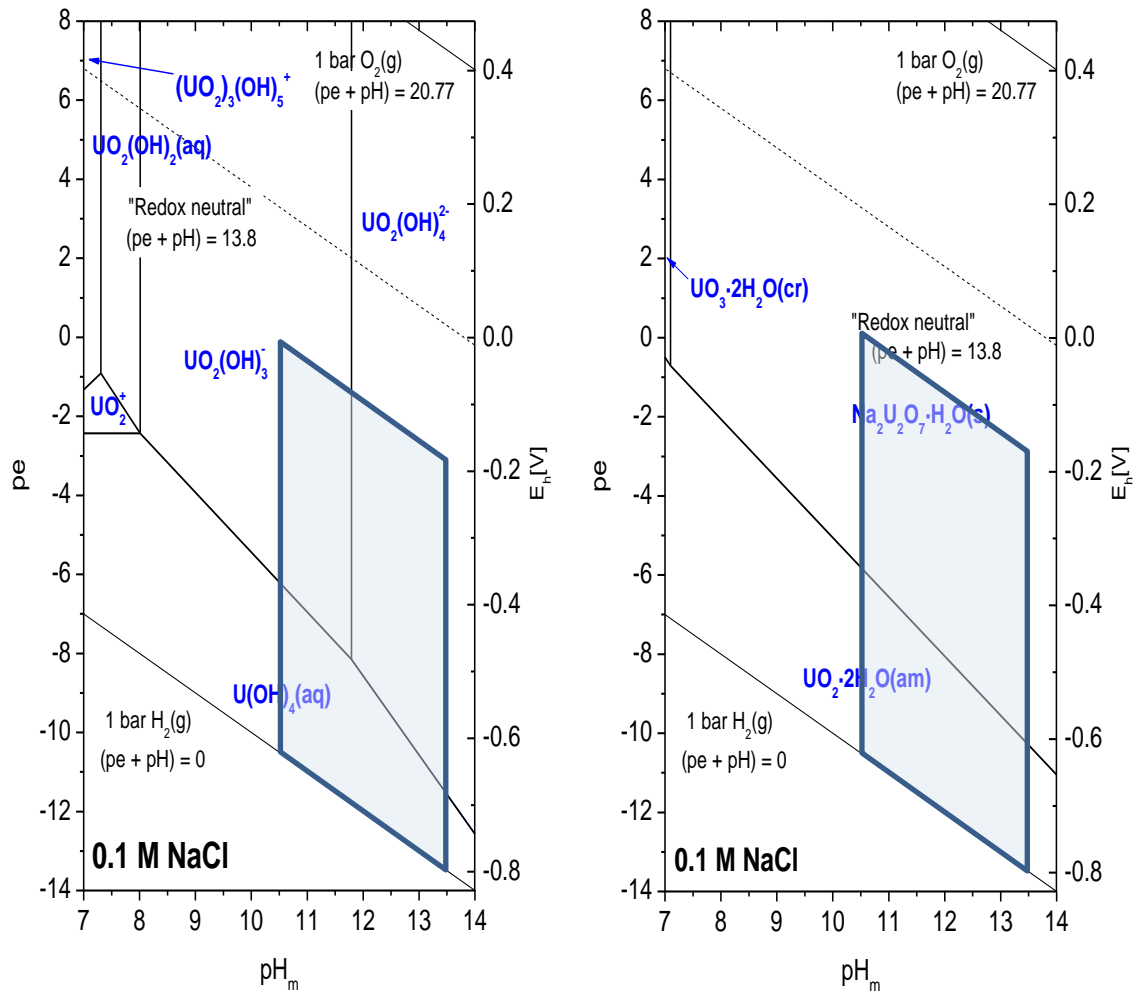


Figure 1.14. Predominance diagrams for U. Calculate for 0.1M NaCl-NaOH and $[U]=3 \cdot 10^{-5}M$, with data selected in ThermoChimie data base (right aqueous species, left solid phases). Shaded square indicates the area of Eh and pH shown in Table 1.2.

As in the case of Tc, the oxidized uranium +VI is more soluble and thus mobile than the corresponding reduced form, U(IV). Furthermore, in the case of uranium, the role of U(V) is rather unknown, and eventually may become relevant in the presence of Fe-phases.

Especially for the case of U and Tc, involving a multi-electron reduction step and strong reorganization of the coordination sphere, kinetics might be expected to play a relevant role. A properly understanding of the behaviour of such redox-sensitive radionuclides (actinides, fission products) from a thermodynamic but also from a kinetic perspective under conditions relevant for SFR repository is one of the main motivations of this PhD thesis.

1.7. Organics in SFR

Several types of organic materials are disposed of in the different vaults of the SFR repository. These materials can be classified in four main groups, namely bitumen, cellulosic, ion exchange resins and other organics non-cellulosic (plastics, rubber, cable, etc). These organic materials can undergo degradation by the combination of physical, chemical and microbial processes (Duro et al., 2012).

The amounts of different materials to be disposed at SFR is given in Table 1.4 (SKB, 2014).

Table 1.4. Quantity of the different materials in the different waste packages in SFR (waste+matrix+packaging) at closure with the corrosion surface areas and void from SKB inventory (SKB, 2015 inventory).

Material	Weight [Kg]								
	Silo	BRT	1BMA	2BMA	1BTF	2BTF	1BLA	2-5BLA	Total
Aluminium/ zinc*	$8.26 \cdot 10^3$	0	$7.13 \cdot 10^3$	$2.06 \cdot 10^4$	$5.28 \cdot 10^4$	0	$6.30 \cdot 10^4$	$6.98 \cdot 10^4$	$2.21 \cdot 10^5$
Asphalt, gravel, soil	0	0	0	0	0	0	0	$3.60 \cdot 10^6$	$3.60 \cdot 10^6$
Ashes	0	0	0	$1.53 \cdot 10^5$	$5.19 \cdot 10^5$	0	0	0	$6.72 \cdot 10^5$
Concrete	$1.17 \cdot 10^7$	0	$8.52 \cdot 10^6$	$1.73 \cdot 10^7$	$6.52 \cdot 10^5$	$7.89 \cdot 10^6$	$2.43 \cdot 10^5$	$1.79 \cdot 10^7$	$7.00 \cdot 10^7$
Bitumen	$1.06 \cdot 10^6$	0	$1.93 \cdot 10^6$	0	0	0	$1.18 \cdot 10^5$	0	$3.10 \cdot 10^6$
Cellulose*	$1.80 \cdot 10^4$	0	$7.95 \cdot 10^4$	$7.06 \cdot 10^4$	$1.07 \cdot 10^3$	0	$3.05 \cdot 10^5$	$3.61 \cdot 10^5$	$8.35 \cdot 10^5$
Cement	$1.22 \cdot 10^4$	0	$4.39 \cdot 10^6$	$4.50 \cdot 10^5$	$2.37 \cdot 10^5$	0	$7.50 \cdot 10^4$	0	$1.73 \cdot 10^7$
Filter aids	$1.01 \cdot 10^4$	0	$8.34 \cdot 10^4$	$1.63 \cdot 10^2$	$7.23 \cdot 10^4$	$1.32 \cdot 10^5$	0	0	$2.98 \cdot 10^5$
Evaporator concentrates	0	0	$2.99 \cdot 10^5$	$1.34 \cdot 10^5$	0	0	$2.70 \cdot 10^2$	0	$4.34 \cdot 10^5$
Ion- exchanges resins	$3.31 \cdot 10^6$	0	$2.08 \cdot 10^6$	$4.76 \cdot 10^4$	$4.39 \cdot 10^5$	$8.12 \cdot 10^5$	$9.74 \cdot 10^4$	0	$6.78 \cdot 10^6$
Iron/steel	$2.21 \cdot 10^5$	$5.55 \cdot 10^6$	$2.65 \cdot 10^6$	$9.48 \cdot 10^6$	$1.32 \cdot 10^6$	$1.79 \cdot 10^6$	$3.77 \cdot 10^6$	$3.52 \cdot 10^7$	$6.47 \cdot 10^7$
Sand	0	0	0	$1.06 \cdot 10^5$	0	0	0	$5.26 \cdot 10^6$	$5.37 \cdot 10^6$
Sludge	$3.53 \cdot 10^4$	0	$8.61 \cdot 10^4$	$1.73 \cdot 10^4$	$2.53 \cdot 10^4$	$4.37 \cdot 10^4$	$7.25 \cdot 10^2$	0	$2.08 \cdot 10^5$
Other inorganic	$1.07 \cdot 10^6$	0	$2.88 \cdot 10^4$	$8.77 \cdot 10^4$	0	0	$1.84 \cdot 10^5$	$2.51 \cdot 10^5$	$1.62 \cdot 10^6$
Other organic	$5.31 \cdot 10^4$		$2.06 \cdot 10^5$	$1.49 \cdot 10^5$	$4.77 \cdot 10^4$	$8.46 \cdot 10^4$	$1.47 \cdot 10^6$	$2.03 \cdot 10^6$	$4.04 \cdot 10^5$
Aluminium/ zinc [m ²]*	$1.24 \cdot 10^3$	0	$1.01 \cdot 10^3$	$3.15 \cdot 10^3$	$7.79 \cdot 10^3$	0	$9.33 \cdot 10^3$	$1.04 \cdot 10^4$	$3.29 \cdot 10^4$
Iron/steel [m ²]	$2.21 \cdot 10^5$	$7.24 \cdot 10^3$	$1.15 \cdot 10^5$	$4.38 \cdot 10^5$	$7.74 \cdot 10^4$	$3.94 \cdot 10^4$	$2.29 \cdot 10^5$	$1.84 \cdot 10^6$	$2.96 \cdot 10^6$
Void [m ³]	$2.14 \cdot 10^3$	$4.67 \cdot 10^3$	$1.83 \cdot 10^3$	$2.51 \cdot 10^3$	$5.23 \cdot 10^2$	$6.31 \cdot 10^2$	$4.50 \cdot 10^3$	$3.47 \cdot 10^4$	$5.15 \cdot 10^4$

*initial estimate from the prognosis in the Inventory report (SKB 2013b). The safety analysis shows the necessity to limit the amounts of cellulose and aluminium/zinc in some waste vaults. These limits have been implemented in the preliminary waste acceptance criteria for future operational and decommissioning waste (SKBdoc 1368638).

As one can see, the total amount of organics to be disposed at SFR are around 14 million kg. The main contributors are Ion-exchange resins and bitumen. In both cases special care is taken to minimize their contact with water and microbes by concrete packaging.

In any case, at the SFR repository, the degradation of organic materials will produce H_2 and CO_2 or CO_3^{2-} in high pH conditions.

The energy sources and the electron donors for microbial processes are the organic carbon in anaerobic corrosion and methane from geological sources or microbial, in SFR repository (Duro et al., 2012). In this conditions, see Figure 1.11 *section 1.4.2*, O_2 , NO_3^- , Fe, SO_4^{2-} , CO_2 , so on, are reduced by the microorganism.

There is one particular contributor to the organic inventory at SFR which is the main object of our studies, this is cellulose.

1.7.1. Cellulose

Cellulosic materials are generally expected in repositories for ILW and LLW, and it is present in all the vaults in SFR repository. As in the case of SFR, cellulosic materials such as wood, cotton cloth, paper, tissues or card board are disposed of in the United Kingdom Nirex Limited repository (Askarieh et al. 2000). These materials are the substrate for microbial growth, and accordingly the degradation can involve both biotically-mediated and chemical paths (Askarieh et al. 2000, Duro et al., 2012).

As we can see in Table 1.4 (SKB 2015 inventory) some 85 thousand kg of cellulose are expected to be disposed at SFR.

In the alkaline conditions of SFR, the main degradation paths of cellulose are expected to be chemical (Duro et al., 2012). The alkaline degradation of cellulose in the presence of ISA results in α -isosaccharinic acid (ISA) as main degradation product (see Figure 1.15) (Bradbury and Van Loon, 1997; Van Loon and Glaus, 1997; Van Loon and Glaus, 1998; Glaus and Van Loon, 2008 and Glaus et al., 2008).

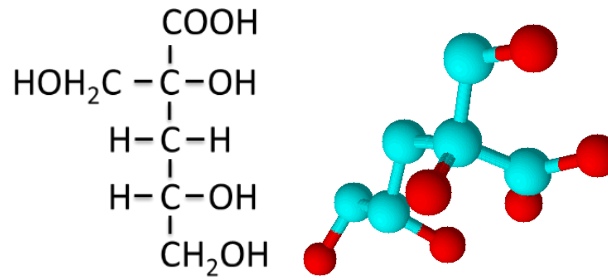


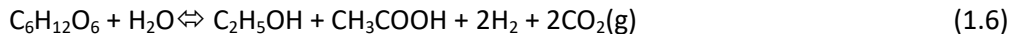
Figure 1.15. Two representations of the α -isosaccharinic acid (α -ISA) chemical structure (González-Siso et al., 2018).

Glaus and Van Loon (2008) predicted that approximately 1000-5000 years are required to complete the degradation of cellulose in a repository with cementitious conditions although the initial degradation reaction of cellulose is fast, but the kinetics decrease with time.

The aerobic hydrolysis of cellulose reaction (Duro et al. 2012) is:



Under anaerobic conditions (Glaus et al., 1999) cellulose reactions are:



The degradation products such as ISA deserve specific attention because of the potential impact of the complexation on radionuclide, and consequently on solubility and sorption. A key aspect of ISA is the possibility of deprotonating (a limited number of its) alcohol groups in the hyperalkaline pH conditions defined by cementitious systems (Bradbury and Van Loon, 1997; Van Loon and Glaus, 1997; Van Loon and Glaus, 1998; Glaus and Van Loon, 2008 and Glaus et al., 2008), which raises the possibility of acting as a chelating agent in the presence of strong Lewis acids. A limited number of experimental studies (solubility, sorption) dealing with the complexation of ISA with actinides and other metal cations have confirmed the strong complexation of this ligand under alkaline to hyperalkaline conditions (Plyasunova et al., 1998; Felipe-Sotelo et al., 2016; Warwick et al., 2003; Almond et al., 2016 and Motellier et al., 1998).

A relevant aspect when evaluating the impact of ISA on the mobility of a given radionuclide relates with the availability of the ligand for complexation. Besides the possibility of further degradation paths, the two main phenomena controlling the free concentration of ligand in

solution refer to solubility (e.g. precipitation of $\text{CaISA}_2(\text{s})$) or sorption phenomena (e.g. on the surface of cement). Fanger and co-workers calculated the quantity of organic ligands present in the waste packages in SFR repository (Fanger et al., 2001). The maximum concentrations of ISA expected in the different vaults of SFR are summarized in Table 1.5. These values were refined afterward by Källström and co-workers (Keith-Roach et al., 2014), who proposed upper concentration limits (10^{-2}) considering and disregarding sorption phenomena.

Table 1.5. Concentrations of ISA expected in SFR vaults. (Fanger et al., 2001).

Vault	Concentration (M)
SILO	$5.5 \cdot 10^{-2}$
BTF	$1.0 \cdot 10^{-6}$
BMA	$5.4 \cdot 10^{-2}$

In the model developed by Duro et al 2014, the production of ISA from the cellulose degradation resulted in the increase of the solubility of Pu and Np up to 2 logarithmic units in the conditions of relevance for SFR.

In spite of its relevance in the context of nuclear waste disposal (especially for L/ILW), the interaction of nickel with ISA under hyperalkaline conditions has been sparsely investigated in the literature. The limited number of studies available have mostly focused on sorption, often with nickel concentrations well above the solubility limits. Such data gap is tackled in this PhD thesis and is discussed in Chapter 6.

2. Objectives

The main goal of this PhD is to present the key experimental and modeling findings of the data based on a complete study of the redox chemistry and solubility of Fe in reducing alkaline to hyperalkaline conditions. This provides the basis to define the study of the redox state of Pu, U and Tc under highly alkaline conditions and in the presence of iron and its anaerobic corrosion products. Furthermore, the study of thermodynamic model of Ni(II) solubility, hydrolysis and complex formation with ISA; all of these studies in order to obtain some basic data and more importantly, to extract the main implications for the performance assessment of the SFR repository.

The currently literature shows a general lack of data on the speciation of radionuclides and thus on its effects on the sorption behavior of radionuclides in these specific environments. Therefore, there is an essential to determine the pH/Eh space resulting from the anaerobic corrosion of iron under cementitious conditions, the behavior of selected redox sensitive radionuclides under these conditions, the stability of key complexing ligands and the surface complexation processes in this pH/Eh space.

The objective of this PhD thesis has been the experimental determination as well as the thermodynamic modeling of these key master variables and radionuclide behaviour under conditions representative of the near-field of the SFR. The three main objectives are summarized in the following:

- a) To investigate the thermodynamics of the Fe(II)/Fe₃O₄(s) redox system and to determine the solubility equilibria of Fe₃O₄(s) under high pH and strongly reducing conditions.
- b) To study the effect of these redox conditions on the redox state and mobility of key redox sensitive radionuclides such as Pu, U and Tc.
- c) To determine the solubility of Ni(II) under the alkaline/reducing conditions imposed by the magnetite/Fe(II), including the effect of isosaccharinic acid (ISA) as the main degradation product of the cellulose under alkaline/reducing conditions.

3. Part experimental

3.1. Productes químics i reactius

3.1.1. Productes químics i reactius

Els experiments es van dur a terme als laboratoris (area de control (per experiments amb radionúclids) i laboratoris inactius) del KIT-INE. Tots els experiments s'han realitzat a $T = (22 \pm 2)$ °C amb una atmosfera de gas inert (Ar) (amb $O_2 < 5$ ppm) i dins de la caixa de guants. Les dissolucions emprades varen ser preparades amb aigua purificada (Millipore Milli-Q Advantage A10 amb Millipore Millipak®) que, abans de ser utilitzada per a realitzar els diferents experiments, va estar purgant-se durant 1 hora amb Ar per minimitzar el contingut de O_2 i CO_2 .

Es varen utilitzar solucions tampó estàndards de pH 7, 8, 9, 10, 11, 12 i 13 (Merck) per tal de calibrar l'elèctrode de pH; com a mínim s'utilitzaven 5 tampons de 5 pH diferents, depenen del rang de pH de les solucions a mesurar.

El reactiu Perkin Elmer Ultima Gold™ XR va ser utilitzat com a còctel per a les mesures amb el comptador de centelleig, mitjançant el qual es mesuren les concentracions de Tc i Pu d'aquest treball (veure capítol 5).

Per poder convertir la $Ca(ISA)_2(s)$ en NaISA, es va utilitzar la resina d'intercanvi iònic Chelex® 100 en forma Na-form de grau analític (Sigma-Aldrich) (veure apartat 3.1.4.).

La Taula 3.1 inclou el llistat de la resta de productes químics i reactius utilitzats durant aquesta tesi:

Taula 3.1. Productes químics i reactius utilitzats en aquesta tesi.

Nom	Formula química	Pes molar (g.mol ⁻¹)	Marca
Àcid clorhídric	HCl		Merck Titrisol ©
Àcid nítric (65%)	HNO ₃	63,01	Merck (suprapure)
Chelex (resina d'intercanvi iònic)	forma sòdica		Sigma-Aldrich
Clorur d'estany (II)	SnCl ₂	189,60	Sigma-Aldrich (98%)
Clorur de sodi	NaCl	58,44	Merck (p.a.)
Dietil èter	C ₄ H ₁₀ O	74,12	ACS reagent grade, VWR BDH Prolabo®
Ditionit de sodi	Na ₂ S ₂ O ₄	174,11	Merck (>87%)
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH		VWR Chemicals (99,9%)
Ferro en pols	Fe	55,85	Merck (p.a.)
Hidròxid d'amoni	NH ₄ OH	35,05	Sigma-Aldrich (30%)
Hidròxid de calci	Ca(OH) ₂	74,10	Merck (p.a.)
Hidròxid de níquel (II)	Ni(OH) ₂	92,71	Acros Organics
Hidròxid de potassi	KOH	56,11	Sigma-Aldrich
Hidròxid de Sodi	NaOH		Merck Titrisol ©
Nitrat de potassi	KNO ₃	101,10	Sigma-Aldrich
Nitrat de sodi	NaNO ₃	84,99	Sigma-Aldrich (≥99%)
Sulfat de ferro (II) heptahidratat	FeSO ₄ ·7H ₂ O	190,104	Sigma-Aldrich
α-lactosa hidratada	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ·H ₂ O	360,31	Sigma-Aldrich (≥99%)

3.1.2. α-Fe₃O₄(cr)

La magnetita α-Fe₃O₄(cr) utilitzada durant els experiments realitzats en aquest treball va ser sintetitzada hidrotermalment seguint el procediment descrit pel Schwertmann i Cornell (2000). La síntesi es va realitzar mitjançant la oxidació d'una solució de Fe(II) dins la cambra de guants amb atmosfera de gas inert (Ar). El procés va començar dissolent la sal FeSO₄·7H₂O en aigua MilliQ. Aquesta solució es va col·locar en un bany d'aigua a 90°C. A aquesta temperatura es va anar afegint, gota a gota, una solució de KNO₃ amb KOH sobre la solució anterior durant 5

minuts aproximadament. La solució final es va escalfar durant gairebé 60 minuts i després es va deixar refredar durant tota una nit. Finalment, el precipitat de color negre obtingut, es rentà amb aigua destil·lada.

El sòlid resultant d'aquesta síntesi va ser utilitzat en tots els experiments de solubilitat amb i sense radionúclids. La magnetita obtinguda va ser caracteritzada per difracció de raigs X (DRX, D8 ADVANCE, Bruker) abans de la realització dels experiments de solubilitat. A la Figura 3.1 es mostren els patrons de DRX per la magnetita, juntament amb les posicions i les intensitats relatives reportades amb el material de referència corresponent (PDF 85-1436). Per tal de quantificar el Fe(II) present en $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ resultant, també es varen realitzar mesures d'espectroscòpia de fotoelectrons de raigs X (XPS), on es va observar que contenia $29 \pm 3 \%$ de Fe(II) (veure apartat 2.1.9). D'altre banda, a través de la espectroscòpia de dispersió d'energia per microscòpia electrònica d'escombrat (SEM-EDS), es va mesurar la mida de partícula de la magnetita, arribant a la conclusió que estaven en el rang 60-120nm; aquesta dada va ser verificada pel mètode de Rietveld utilitzant les dades obtingudes anteriorment per DRX i per les mesures de microscòpia de força atòmica (AFM) (veure apartat 2.1.9 i 2.1.10).

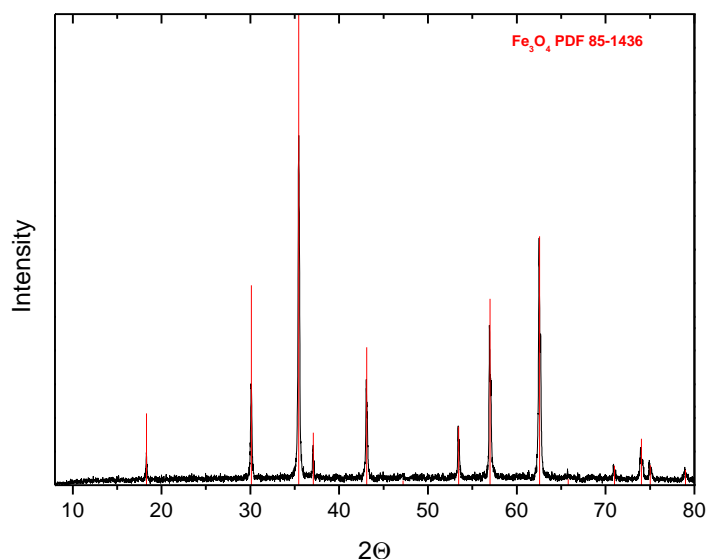


Figura 3.1 Espectre de DRX de la magnetita $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ (material inicial) utilitzada en el treball present. Ref: PDF 85-1436.

Les dades obtingudes amb XPS per la magnetita utilitzada en aquest estudi mostren un $29 \pm 3 \%$ de Fe(II) (veure la Taula 3.2). Aquest valor s'aproxima al teòric 33.3% de Fe(II) present en la magnetita pura, això ens indica que les sòlid utilitzat en els experiments contenen una ràtio molt propera a la esperada de $\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{tot}}$.

Taula 3.2. Percentatges de Fe(II) (respecte a Fe total) quantificats amb XPS a la magnetita α - $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ (material inicial) utilitzada en aquest estudi.

Fe(II)/Fe _{tot}	
Fe_3O_4	
Material inicial	29±3%
pH=9	28±3%
pH= 12.5	28±3%

3.1.3. Radionúclids: ^{242}Pu , ^{238}U , ^{99}Tc i ^{63}Ni

3.1.3.1. $^{242}\text{Plutoni}$

El ^{242}Pu utilitzat en aquesta tesi va ser facilitat pel KIT-INE. Aquest isòtop de plutoni va ser triat pel seu llarg període de semidesintegració de $t_{1/2}=375000$ anys, que evita una contribució significant de la radiòlisis durant els experiments. La composició isotòpica del plutoni utilitzat és 99.4% ^{242}Pu , 0.58% ^{239}Pu , 0.005% ^{238}Pu i 0.005% ^{241}Pu . En tots els experiments de solubilitat realitzats amb la magnetita i amb el ^{242}Pu , s'ha utilitzat una mateixa quantitat inicial de $[\text{Pu}(\text{V})]_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ M. Aquest estat d'oxidació es va triar per evitar la sobresaturació inicial respecte a la fase sòlida $\text{PuO}_2(\text{s})$, i es va preparar electroquímicament en condicions àcides. El comptador de centelleig líquid (LSC) va ser utilitzat per la quantificació de del concentració de Pu. La composició isotòpica de la dissolució en estoc de Pu i les fases sòlides utilitzades en aquest estudi inclouen emissors α -(^{242}Pu , ^{239}Pu , ^{238}Pu) i β -(^{241}Pu) així com traces d'emissor α -(^{241}Am) com a resultat de la desintegració del ^{241}Pu ($t_{1/2}=14.35$ anys). Degut a l'energia molt propera dels pics α de ^{242}Pu , ^{239}Pu , ^{238}Pu and ^{241}Am i de la incertesa associada a la contribució del ^{241}Am als comptatge total, la concentració de Pu en solució va ser quantificada utilitzant una senyal de baixa energia d'emissió β -(^{241}Pu).

3.1.3.2. $^{238}\text{Urani}$

Tots els experiments amb urani realitzats en aquesta tesi es van dur a terme amb l'isòtop 238, que és l'isòtop més abundant d'urani a la natura (99.3%), amb emissions α i un període de semidesintegració de $t_{1/2}= 4.468 \cdot 10^9$ anys. En tots els experiments de solubilitat realitzats amb

la magnetita i amb ^{238}U , s'ha utilitzat una quantitat inicial de $[\text{U(VI)}]_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ M. L'U(VI) es va triar com a estat d'oxidació més soluble d'urani. Les mostres eren analitzades mitjançant l'ICP-MS (veure apartat 2.1.13).

3.1.3.3. ^{99}Tc Tecneci

El ^{99}Tc és un producte de fissió amb emissions β amb un període de semidesintegració de $t_{1/2} = 2.13 \cdot 10^5$ anys. Una solució estoc de Tc(VII) 1.3 M disponible al KIT-INE va ser utilitzada en aquests experiments. En tots els experiments de solubilitat amb la magnetita i amb el ^{99}Tc , s'ha utilitzat una quantitat inicial de $[\text{Tc(VII)}]_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ M. El Tc(VIII) es va triar com a estat d'oxidació més soluble del tecneci. Les mostres eren analitzades mitjançant el LSC (veure apartat 2.1.14).

3.1.4. ISA/NaISA(s)

La sal de calci de l'àcid isosacàric va ser sintetitzada seguint el procediment reportat per Whistler i BeMiller (1961) amb algunes modificacions de Vercammen et al. (2000) i Evans et al. (2003).

Per a realitzar la síntesi, es posa en contacte α -lactosa hidratada amb una solució aquosa saturada de $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$. Aquesta barreja es va deixar agitant durant 3 dies a temperatura ambient dins la caixa de guants amb atmosfera de gas inert (Ar). La suspensió resultant va ser escalfada durant 10h i es va filtrar en calent. Es va realitzar una reducció final del volum obtingut en aquesta filtració, mitjançant un evaporador rotatiu. La mescla resultant es va deixar durant la nit al voltant de $T = 9^\circ\text{C}$. Finalment, els cristalls blancs obtinguts $\text{Ca(ISA)}_2(\text{s})$ van ser separats per filtració i rentats amb aigua freda, etanol i acetona.

La sal Ca(ISA)_2 va ser transformada en NaISA(s) utilitzant una resina d'intercanvi catiònic (forma sòdica). Una descripció detallada d'aquest mètode va ser reportada per autors com Greenfield, Glaus, Pointeau i Colàs entre altres (Greenfield et al., 1993, Pointeau et al., 2006, Glaus et al., 2008, Colàs, 2013). Seguint aquest mètode, es varen suspendre 2g de $\text{Ca(ISA)}_2(\text{s})$ en 500ml d'aigua Milli-Q en presència de 25g de resina d'intercanvi catiònic en Na-form. Aquesta barreja es va agitar amb un agitador magnètic durant 1hora aproximadament; tot seguit es va filtrar amb paper de filtre (Whatman blue ribbon, $< 2 \mu\text{m}$). El filtrat obtingut es va evaporar sobre una placa calefactora a $T = 60^\circ\text{C}$ fins a obtenir un líquid marró i viscos. El contingut d'aigua restant es va eliminar utilitzant dietilèter lliure d'aigua. Realitzant varies

vegades l'addició i la evaporació de dietilèter amb un pas de refredament a $T=9^{\circ}\text{C}$ dins de la nevera del laboratori, va donar lloc a una fase sòlida de $\text{NaISA}(s)$ d'un groc molt pàl·lid.

Tant el $\text{Ca}(\text{ISA})_2(s)$ com el $\text{NaISA}(s)$ es van caracteritzar utilitzant DRX, ^1H i ^{13}C RMN (Ressonància Magnètica Nuclear), anàlisi química quantitativa i TOC (Contingut orgànic total). Els difractograms de DRX resultants varen ser comparats amb les dades reportades a la literatura per $\text{Ca}(\text{ISA})_2(cr)$ i aquestes varen confirmar la presència de la sal de Ca de l'ISA (Rai et al., 1998). Quantitats apropiades de $\text{Ca}(\text{ISA})_2(s)$ i $\text{NaISA}(s)$ varen ser dissoltes en solucions moderadament alcalines ($\text{pH}\approx 9$) i les solucions resultants es varen caracteritzar amb ^1H i ^{13}C RMN. Els espectres obtinguts amb el RMN van ser registrats a $T=300\text{K}$ en un espectròmetre Bruker Avance III 400. Tots els resultats obtinguts confirmen que ISA és el principal component orgànic tant en $\text{Ca}(\text{ISA})_2(s)$ com $\text{NaISA}(s)$ (>95%).

Les proporcions de Ca:ISA i Na:ISA en $\text{Ca}(\text{ISA})_2(s)$ i $\text{NaISA}(s)$ sintetitzades durant aquest treball van ser quantificades mitjançant una combinació d'anàlisi química quantitativa i mesures de TOC. Quantitats adequades de les dues fases sòlides varen ser dissoltes en aigua, i les concentracions de Na i Ca varen ser quantificades per l'espectròmetre d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament (ICP-OES) (Optima 8300 DV, Perkin Elmer) i l'espectròmetre de masses per plasma acoblat inductivament (ICP-MS)(X-Series II, Thermo Scientific). Alíquotes de les mateixes mostres varen ser analitzades amb el TOC (Shimadzu TOC5000). La combinació de les dades obtingudes per Ca:ISA i Na:ISA de 1:2 i 1:1, respectivament, va confirmar que els productes obtinguts durant la síntesi eren els compostos $\text{Ca}(\text{ISA})_2(s)$ i $\text{NaISA}(s)$.

3.2. Tècniques analítiques

3.2.1. Mesures de pH

Les mesures de pH realitzades durant aquest estudi, varen ser preses dins la caixa de guants amb atmosfera de gas inert (Ar) ($\text{O}_2 < 5 \text{ ppm}$) i $T= 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Es va utilitzar un elèctrode pH de vidre combinat (tipus ROSS, Orion), calibrat amb solucions tampó estàndards de pH 7, 8, 9, 10, 11, 12 i 13 (Merck); com a mínim s'utilitzaven 5 tampons de 5 pH diferents, depenen del rang de pH de les solucions a mesurar. Quan va ser necessari, les diferents solucions varen ser ajustades utilitzant HCl-NaCl-NaOH amb la força iònica apropiada.

Per tal de determinar la concentració de H^+ molal [H^+] (amb $\text{pH}_m = -\log_{10} [\text{H}^+]$), els valors de pH mesurats experimentalment (pH_{exp}) van ser corregits segons:

$$pH_m = pH_{exp} + A_m \quad (3.1)$$

on,

A_m es dona com a funció de concentració d'electròlit de fons. Els factors correctors A_m inclouen el coeficient d'activitat del protó i el potencial d'unió líquida. Els factors A_m utilitzat en aquest treball per NaCl i NaNO₃ van reportats prèviament a Altmaier et al. (2003) i Herm et al. (2015), respectivament. En solucions NaCl-NaOH amb [OH⁻] > 0,03 M, la concentració H⁺ es va calcular a partir de [OH⁻] donada i el producte iònic condicional de l'aigua.

3.2.2. Mesures d'Eh

Els potencials redox de les diferents mostres d'aquest treball, varen ser preses dins la caixa de guants amb atmosfera de gas inert (Ar) (O₂ < 5 ppm) i T= 22 ± 2 °C. Aquestes mesures varen ser preses amb un elèctrode combinat de Pt amb referència de Ag/AgCl (Metrohm). Els valors obtinguts es varen convertir a Eh, mitjançant la correcció de potencial de l'elèctrode de referència Ag/AgCl amb l'elèctrode d'hidrogen estàndard (SHE) (+207 mV per a una solució interna 3.0 M KCl).

Les mesures de Eh varen ser preses sota l'agitació continua del recipient de la mostra. Les lectures d'Eh estables es varen obtenir passats 15-30 minuts en la majoria de les mostres.

3.2.3. XPS

L'espectroscòpia de fotoelectrons de raigs X (XPS) es un mètode sensible a l'estat d'oxidació dels elements que componen la superfície efectiva de la mostra analitzada. En aquest estudi, XPS es va utilitzar per determinar l'estat redox del Fe, Tc, U i Pu a la superfície de la magnetita. Les mostres analitzades per XPS varen ser preparades dins la caixa de guants amb atmosfera de gas inert (Ar) (O₂ < 5 ppm) i T= 22 ± 2 °C. Després d'haver centrifugat les mostres, el sobrenedant es separava de la fase sòlida i es deixava assecar a temperatura ambient, és pressionada sobre un paper d'indi i muntada sobre un suport especial per mostres. La transferència de les mostres preparades sota l'atmosfera d'Ar a l'espectròmetre XPS es va aconseguir mitjançant un recipient de transferència al buit tancat amb un segellat amb junta tòrica (model PHI model 04-110).

Les mesures de XPS és varen realitzar a temperatura ambient i es van dur a terme utilitzant un equip Physical Electronics Inc. (PHI) model 5600ci, equipat amb una font de raigs X d'ànode

dual estàndard, Mg Ka (1253.6 eV) i Al Ka (1486.6 eV), i amb una font de Al monocroma de Ka, funciona a 100 W de potència d'origen.

L'espectròmetre té un analitzador de condensadors hemisfèrics i un detector format per una placa de micro canal amb 16 ànodes. Les línies elementals de metalls Mg Ka: Cu 2p_{3/2} a 932.62 eV, Ag 3d_{5/2} a 368.22 eV i Au 4f_{7/2} a 83.95 eV, amb energies d'enllaç ben establertes, es van utilitzar per calibrar l'escala d'energia de l'espectròmetre (Seah et al., 1998). La desviació estàndard de les energies d'enllaç es troba dins de ± 0.1 eV per a conductors i dins de ± 0.2 eV per a mostres no conductores.

Els espectres van ser recol·lectats amb l'excitació monocromàtica de raigs X Al Ka en un angle d'enlairament de 65° (angle entre superfície de mostra i analitzador). Durant l'anàlisi, la pressió de l'interior de l'espectròmetre era d'aproximadament 10⁻⁷ Pa. La composició elemental superficial va ser analitzada mitjançant espectres registrats des d'una àrea d'anàlisi d'uns 0,8 mm de diàmetre amb una energia de pas de 187.85 eV en l'analitzador-condensador-hemisfèric. Els espectres d'escaneig utilitzats per obtenir informació de l'estat químic de Fe, per exemple, es van registrar a l'energia del pas d'11,75 eV. Els estats d'oxidació es van identificar mitjançant la comparació de les energies d'enllaç de les línies elementals amb resultats previs trobats a la literatura.

3.2.4. DRX

La difracció de raigs X s'ha dut a terme mitjançant un difractòmetre D8 Advance (Bruker AXS) equipat amb un tub de radiació Cu amb un detector Sol-X.

Les mostres es preparaven agafant una petita quantitat (1-2mg) de la fase sòlida després d'haver-les rentat entre 3-4 vegades amb aigua deionitzada (Milli-Q de Millipore) (2 ml) per treure la solució amb la que es troba originalment. Això es porta a terme en una atmosfera inert (Ar) dins la caixa de guants. Després de l'últim pas d'aquesta neteja, el sòlid es va re-suspendre en aproximadament 20 µL d'aigua Milli-Q i es transfereix a un suport per mostres de monocristall de silici (Dome, Bruker), la mostra s'asseca a la caixa de guants sota un ambient d'Ar durant uns minuts abans de tancar el contenidor de mostres. Finalment, es transfereix el contenidor de mostres fora de la caixa de guants i es porta a l'equip de DRX per a la seva mesura. Les dades DRX es van recollir a $8^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, amb una mida de pas de 0,04° i 6s d'acumulació per etapa.

Alíquotes de les diferents fases sòlides dels experiments seleccionats de solubilitat varen ser caracteritzats pel DRX, seguint els mateixos passos i després d'aconseguir condicions d'equilibri. Els difractogrames recopilats amb el DRX es varen comparar amb els del material original, amb l'objectiu d'avaluar la possible alteració de la fase sòlida en el transcurs del experiments de solubilitat.

3.2.5. SEM-EDS

La espectroscòpia de dispersió d'energia per microscòpia electrònica d'escombrat es va utilitzar per tal de determinar la morfologia, la cristal·linitat i per adquirir informació sobre la composició química de la fase sòlida dels materials i compostos utilitzats durant aquest estudi.

Les mostres per analitzar eren preparades al mateix moment i de la mateixa manera que les mostres per a l'DRX (veure apartat anterior 2.1.1.11); una part del sòlid rentat i assecat passava a un porta mostres diferent que anava al SEM. Per analitzar les mostres d'aquest treball, el SEM utilitzat va ser FEI Quanta 650 FEG equipat amb una unitat de EDS Noran.

3.2.6. Microscòpia de força atòmica (AFM)

La microscòpia de força atòmica (AFM) és un dels mètodes utilitzats en aquest estudi per conèixer el tamany de partícula de la magnetita utilitzada (veure Figura 3.2). Per aquestes mesures es va fer servir l'aparell Bruker Dimension 3100, equipat amb un controlador nanoscopi IV. Les mostres varen ser preparades al mateix moment i de la mateixa manera que les mostres per a l'DRX (veure apartat 2.1.1.11).

Caldria afegir que la mida de partícula de la magnetita obtinguda per l'AFM, va ser verificada mitjançant l'anàlisi amb el SEM-EDS (vegeu apartat 2.1.11.) i pel mètode Rietveld a través dels resultats obtinguts amb l'DRX (Young, 1993; Difracc Plus user Manual, 2003). Finalment, la mida de partícula obtinguda per la magnetita està en el rang 60-120nm, sense que apareguessin canvis significatius allarg de tot l'estudi.

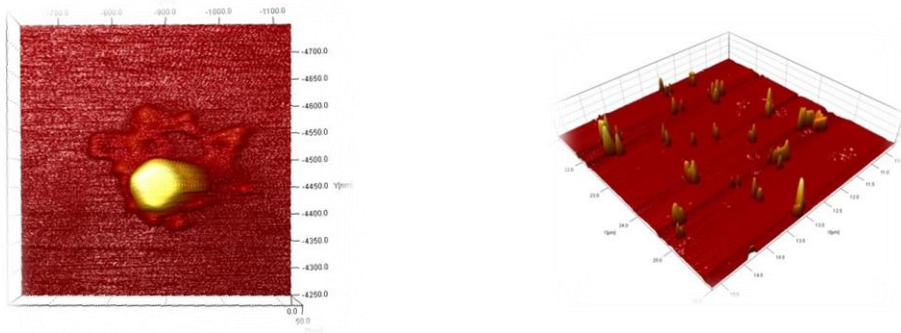


Figura 3.2 Imatges preses amb l'AFM de la fase sòlida dels experiments de solubilitat de magnetita a 0.1 M NaCl-NaOH i pH 12.5.

3.2.7. Espectròmetre de Masses per Plasma d'Acoblament Inductiu (IPC-MS)

Les concentracions de [Fe], [Ni] (inactiu) i [U] dels experiments realitzats varen ser mesurades després de ser ultrafiltrades amb filtres de 10kD. Aquestes mostres eren dissoltes en una solució de HNO₃ al 2-3% i es varen mesurar mitjançant un Espectròmetre de Masses per Plasma d'Acoblament Inductiu (IPC-MS) (Sector Field ICP–MS Thermo X-Serie II) a mitja i alta resolució.

3.2.8. Comptador de centelleig líquid (LSC)

El comptador de centelleig líquid (LSC) LKB Wallac 1220 Quantulus, va ser emprat durant el present treball per tal de quantificar les concentracions totals dels diferents radionúclids (⁹⁹Tc, ²⁴²Pu i ⁶³Ni) en les respectives fases aquoses. El principi del recompte de centelleigs líquids es basa en la conversió de radiacions, emesa pel radionúclid, en fotons.

Per preparar la mostra, es varen prendre aproximadament uns 300-500 µL de la solució sobrenedant després d'haver centrifugat la mostra 10 min per separar els col·loids o alguna petita partícula que pogués quedar en suspensió en filtres de 10kD (≈2-3 nm, Nanosep® and Mikrosep® tubs de centrifuga Pall Life Sciences). Entre 10 µL - 400 del filtrat µL (depenen de l'activitat de la mostra) es van acidificar amb 1 M HCl (fins a 1 ml) i 600-800 µl de la solució barrejada amb 10 ml de còctel LSC (Ultima Gold™ XR, Perkin-Elmer) en un recipient tancat (PP, 20 mL, Analitzador Zinsser) i es mesura durant 30 minuts cadascun.

3.2.9. XANES/EXAFS

Les tècniques de XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) i EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) varen proporcionar la informació sobre l'especiació redox de Pu en contacte $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, així com una sèrie de paràmetres estructurals (nombres de coordinació i distàncies atòmiques). Les mesures EXAFS / XANES es van realitzar a les instal·lacions del sincrotró del KIT (accelerador KARA, INE-beamline for Actinide Research, Karlsruhe, Alemanya). I es varen realitzar les mesures i la interpretació de dades obtingudes amb la cooperació dels científics a càrrec del sincrotró.

Després d'assolir condicions d'equilibri, les mostres varen ser preparades per a les mesures al sincrotró. Aproximadament, uns 300 μl de la solució sobrenedant de cada mostra es va transferir directament al vial de polietilè de 400 μl sota atmosfera d'Ar. Posteriorment, els vials es varen posar a l'interior d'una cel·la apta pel transport, dins de la caixa de guants amb Ar i transportada a sincrotró ANKA. Les mostres es van mesurar sota un flux continu d'Ar.

3.3. Preparació de les mostres

3.3.1. Preparació de mostres pels experiments de solubilitat amb magnetita

Tots els experiments estan realitzats a $T = (22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ amb una atmosfera de gas inert (Ar) (amb $\text{O}_2 < 5\text{ppm}$) dins de la caixa de guants. Els experiments de solubilitat, es van realitzar a partir de condicions subsaturades amb $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ preparades hidrotermalment seguint el procediment descrit per Schwertmann i Cornell (2000) (veure apartat 2.1.2).

Es van preparar 32 mostres independents. Cada una de les mostres de 20 mL, contenia 30 mg $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ en solucions 0.1M NaCl-NaOH dins de l'interval de pH: $8 \leq \text{pH}_m \leq 13$ (on $\text{pH}_m = -\log [\text{H}^+]$). Aquesta magnetita, que va ser prèviament caracteritzada, es posava en contacte amb les diferents solucions que formen part dels quatre sistemes redox que s'estudien en aquesta tesi (veure Taula 3.3).

Taula 3.3. Composició de les mostres pels quatre sistemes estudiats de la magnetita.

S1	S2	S3	S4
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})+\text{Fe}(0)$	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})+\text{SnCl}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})+\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
30 mg $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	30 mg $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	30 mg $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	30 mg $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$
+	+	+	+
0,1M NaCl-NaOH	0,1M NaCl-NaOH (pH)	0,1M NaCl-NaOH (pH)	0,1M NaCl-NaOH (pH)
	+	+	+
	15mg Fe pols	0.01M SnCl_2	0.01M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Els quatre sistemes redox que s'estudien són:

- S1. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$
- S2. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + 15 \text{ mg Fe}(0)$ que comprèn (pe + pH_m) des de -1 a +3
- S3. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + 0.01 \text{ M Sn(II)}$ que comprèn (pe + pH_m) des de -1 a +1
- S4. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + 0.01 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ que comprèn (pe + pH_m) des de -1 a 0

Es va realitzar un seguiment, en intervals regulars, de la concentració de Fe, el pH_m i l'Eh (veure capítol 4), durant més de 480 dies.

El camp d'estabilitat de l'aigua varia monotònicament amb (pe + pH) d'acord amb les corresponents reaccions d'oxidació i reducció:



Les constants d'equilibri $\log K^\circ (1) = \frac{1}{4} \log P (\text{O}_2 (\text{g})) - \text{pH} - \text{pe} - \frac{1}{2} \log a_w = -20.77$ i $\log K^\circ (2) = \frac{1}{2} \log P (\text{H}_2 (\text{g})) + \text{pH} + \text{pe} = 0$. En conseqüència, s'afavoreix el terme (pe + pH) (o millor dit (pe + pH_m), utilitzant concentració H^+ en lloc d'activitat) per dissenyar les condicions redox d'un determinat sistema.

3.3.2. Preparació de mostres pels experiments de solubilitat amb magnetita i radionúclids (Tc, U i Pu)

Tots els experiments estan realitzats a $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$ amb una atmosfera de gas inert (Ar) (amb $\text{O}_2 < 5\text{ppm}$) dins de la caixa de guants. Els experiments es van realitzar a partir de condicions

subsaturades del radionúclid corresponent (Tc, U, Pu) amb $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ preparada hidrotermalment seguint el procediment descrit per Schwertmann i Cornell (2000) (veure apartat 2.1.2).

Es varen preparar experiments independents a $\text{pH}_m \approx 9$ i $\text{pH}_m = 12.8$ en solucions 0.1 M NaCl-NaOH. La relació sòlid-líquid va ser $S / L = 2 \text{ g} / \text{L}$. Els quatre sistemes redox que s'estudien en aquesta part experimental amb radionúclids (RN) són:

- S1. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{RN}$
- S2. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0) + \text{RN}$
- S3. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + 0.01 \text{ M Sn(II)} + \text{RN}$
- S4. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + 0.01 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{RN}$

A la Taula 3.4 es proporcionen alguns detalls experimentals addicionals:

Taula 3.4. Resum de les condicions experimentals dels experiments redox amb Tc, U i Pu en presència de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn(II)}$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Radionúclid (RN)	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{SnCl}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Tc(VII) [$3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$]	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=20mL)	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=20mL)	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=20mL)	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=20mL)
U(VI) [$3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$]	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=20mL)	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=20mL)	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=20mL)	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=20mL)
Pu(V) [$3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$]	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=10mL)	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=10mL)	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=10mL)	$\text{pH}_m \sim 9$ and $\text{pH}_m = 12.8$ (V=10mL)

Es varen preparar un total de 24 mostres en les corresponents solucions d'electròlit de fons, ja sigui en 0.1 M NaCl ($\text{pH}_m \sim 9$) o 0.1 M NaOH ($\text{pH}_m = 12.8$). En tots els casos la concentració de radionúclids era de $[\text{RN}]_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Es varen triar els estats redox més solubles d'aquests radionúclids per a la preparació de les mostres de: Tc(VII), U(VI) i Pu(V). En aquest últim cas, la solució mare corresponent, es va preparar electroquímicament per reducció d'una solució de Pu(VI) en condicions àcides. La predominança de l'estat redox Pu(V) va ser confirmada per UV-vis/NIR.

La quantificació de la concentració total de radionúclids després de la ultrafiltració amb 10 kD es va fer mitjançant un comptador de centelleigs líquid (LSC) pel Tc-99 i el Pu-242 i amb un espectròmetre de masses de plasma acoblat inductivament (ICP-MS) per l'U-238. El comportament redox d'aquests radionúclids en la seva fase aquosa i en la superfície de la magnetita, va ser controlada a través del pH i l'Eh recopilats per a tots els sistemes. L'especiació redox, en la fase aquosa, es va investigar mitjançant tècniques d'extracció amb dissolvents en el cas del Pu.

3.3.3. Preparació de mostres pels experiments de solubilitat del Ni(II), hidròlisis i formació de complexos amb ISA

Tots els experiments estan realitzats a $T = (22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ amb una atmosfera de gas inert (Ar) (amb $\text{O}_2 < 5\text{ppm}$) dins de la caixa de guants. Els experiments de solubilitat, es van realitzar a partir de condicions subsaturades amb $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ comercial. Es van preparar 32 mostres independents; cada mostra amb aproximadament 20 mg de $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ en un volum de 20 mL de solució per experiment. Aquestes solucions es van preparar amb una força iònica constant de 0.5 i 0,3 M NaCl-NaOH per l'interval de pH: $7.5 \leq \text{pH}_m \leq 13$ (on $\text{pH}_m = -\log [\text{H}^+]$). Es va preparar una mostra addicional en NaNO_3 0.5M amb un $\text{pH}_m \approx 9.3$ per avaluar el possible paper dels complexos aquosos de Ni(II)-Cl en sistemes de NaCl 0.5 M. La concentració de [Ni] i el pH_m es van controlar a intervals de temps regulars fins a 310 dies. La $[\text{Ni}]_{\text{tot}}$ dissolt es va mesurar després de la ultrafiltració en filtres de 10 kD, per ICP-MS (Thermo X-Serie II). El límit de detecció de ICP-MS per Ni en solucions NaCl-NaOH de 0.5 i 3.0 M es va determinar com $\log_{10} [\text{Ni}] \approx -7.9$ i -7.0 , respectivament (les senyals de les mostres envers les dels blancs eren superiors a 3 desviacions estàndard). Les concentracions experimentals de Ni ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) determinades per ICP-MS es van transformar en unitats molals (m , $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$) utilitzant els factors de conversió reportats a Guillaumont et al., 2003.

Els experiments de solubilitat de Ni(II) en presència de NaISA es van realitzar utilitzant la mateixa fase sòlida de $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ i el NaISA va ser sintetitzat per aquest estudi de la degradació alcalina de la α -lactosa hidratada (Sigma Aldrich) (veure apartat 1.2.4); i amb un mateix enfocament experimental que en els experiments realitzats en absència de NaISA. Es varen preparar 28 mostres independents de 0.5 M NaCl-NaOH-NaISA amb $0.01\text{M} \leq [\text{ISA}] \leq 0.2\text{M}$ i

$9 \leq \text{pH}_m \leq 13$. La concentració de [Ni] i el pH_m es varen controlar a intervals de temps regulars, fins a 290 dies.

Els detalls experimentals per la solubilitat amb hidròlisi del Ni(II) amb absència de NaISA són els següents:

- Experiments de solubilitat sotasaturació amb $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$
 - ca. 20 mg sòlid per mostra
 - 0.5/3.0 M NaCl–NaOH i 0.5 M NaNO_3 ; $7.5 \leq \text{pH}_m \leq 13$

Els detalls experimentals per la solubilitat amb hidròlisi del Ni(II) amb presència de NaISA són els següents:

- Experiments de solubilitat sotasaturació amb $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$
 - ca. 20 mg sòlid per experiment
 - $[\text{ISA}] = 0.01, 0.1$ i 0.2M
 - 0.5 M NaCl–NaOH; $9 \leq \text{pH}_m \leq 13$

4. Estudi de la química redox i la solubilitat del Fe en condicions reductores alcalines fins a hiperalcalines: sistema Fe(0)-Fe₃O₄-Fe(II)aq

4.1. Part experimental

4.1.1. Experiments de solubilitat del Fe en condicions reductores alcalines fins a hiperalcalines: sistema Fe(0)-Fe₃O₄-Fe(II) aq

Tots els experiments estan realitzats a $T = (22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ amb una atmosfera de gas inert (Ar) (amb $\text{O}_2 < 5\text{ppm}$) dins de la caixa de guants. Els experiments de solubilitat, es van realitzar a partir de condicions subsaturades amb $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ preparades hidrotermalment seguint el procediment descrit per Schwertmann i Cornell (2000) (veure apartat 2.1.2).

Es van elaborar 32 mostres independents. Cada una de les mostres de 20 mL, contenia 30 mg $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ en solucions 0.1M NaCl-NaOH dins de l'interval de pH: $8 \leq \text{pH}_m \leq 13$ (on $\text{pH}_m = -\log[\text{H}^+]$). Aquesta magnetita, que va ser prèviament caracteritzada, es posava en contacte amb les diferents solucions que formen part dels quatre sistemes redox que s'estudien en aquesta tesi (veure Taula 4.1).

Taula 4.1. Composició de les mostres pels quatre sistemes estudiats de la magnetita.

Sistema 1 (S1)	Sistema 2 (S2)	Sistema 3 (S3)	Sistema 4 (S4)
Fe₃O₄(cr)	Fe₃O₄(cr)+Fe(0)	Fe₃O₄(cr)+SnCl₂	Fe₃O₄(cr)+Na₂S₂O₄
30 mg $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	30 mg $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	30 mg $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$	30 mg $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$
+	+	+	+
0,1M NaCl-NaOH	0,1M NaCl-NaOH (pH)	0,1M NaCl-NaOH (pH)	0,1M NaCl-NaOH (pH)
	+	+	+
	15mg Fe pols	0.01M SnCl ₂	0.01M Na ₂ S ₂ O ₄

Els quatre sistemes redox que s'estudien són:

- S1. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$
- S2. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + 15\text{ mg Fe}(0)$ que comprèn (pe + pH_m) des de -1 a +3
- S3. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + 0.01\text{ M Sn(II)}$ que comprèn (pe + pH_m) des de -1 a +1
- S4. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + 0.01\text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ que comprèn (pe + pH_m) des de -1 a 0

Es va realitzar un seguiment, en intervals regulars, de la concentració de Fe, el pH_m i l'Eh (veure apartat 4.2.2.), durant més de 480 dies.

4.2. Resultats i discussió

4.2.1. Mesures de pH_m i Eh

Les mesures de pH_m i l'Eh (convertit a valors de pe) per totes les mostres dels quatre sistemes redox avaluats : S1. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$; S2. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$; S3. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{SnCl}_2$ i S4. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ es mostren superposades en els següents diagrames de predominança del Fe per les espècies aquoses i pels seus compostos sòlids a la Figura 4.1. Els diagrames de predominança inclouen els càlculs termodinàmics realitzats amb les dades seleccionades per ThermoChimie TDB (Giffaut et al., 2014; Grivé et al., 2015) per una concentració de $[\text{Fe}]_{\text{tot}} = 0.001\text{M}$ i una força iònica $I = 0.1\text{ M NaCl}$.

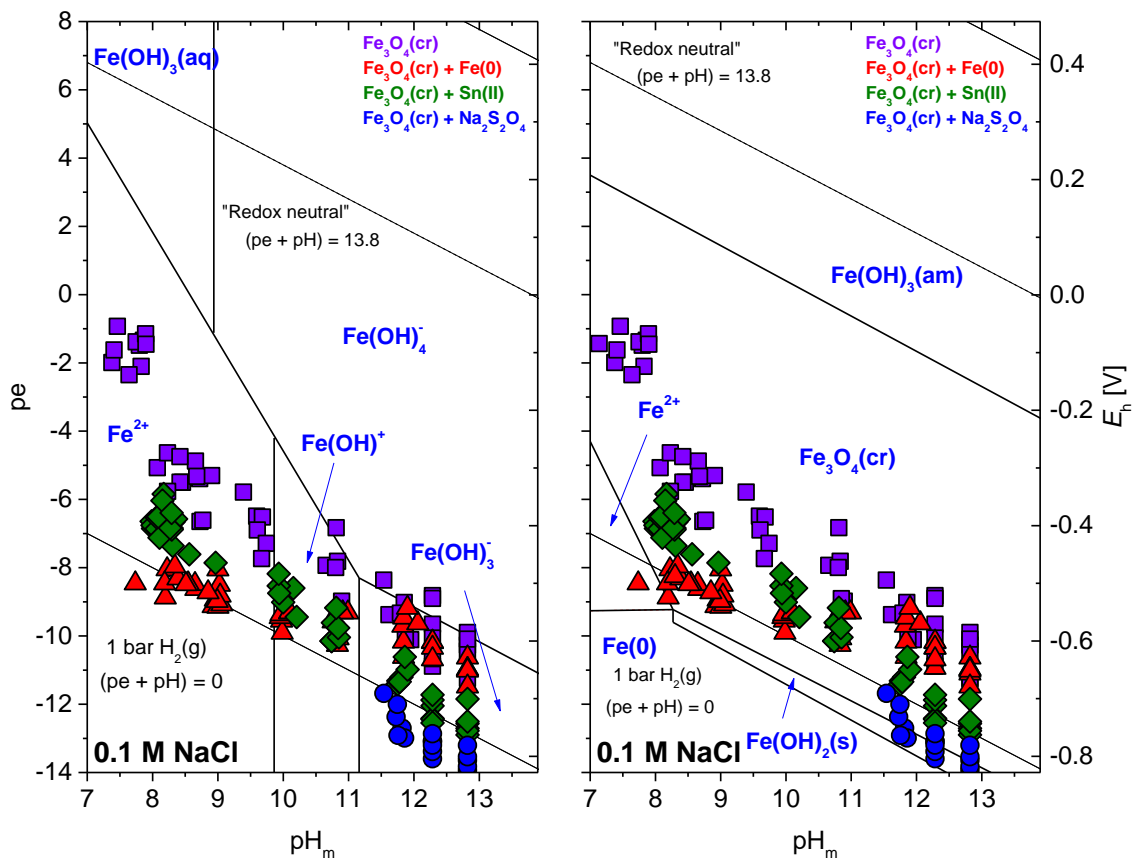


Figura 4.1. Diagrames de Pourbaix del Fe per les espècies aquoses (esquerra) i incloent compostos sòlids (dreta), calculats per $[\text{Fe}]_{\text{tot}} = 0.001\text{ M}$ $I = 0.1\text{ M NaCl}$ amb les dades termodinàmiques seleccionades per ThermoChimie TDB (Giffaut et al., 2014; Grivé et al., 2015). Els quadrats liles mostren les dades pel sistema S1: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$; els triangles vermells pel sistema S2: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$; els rombes verds pel sistema S3: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{SnCl}_2$ i cercles blaus pel sistema S4: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Les mesures experimentals presentades a la Figura 4.1 mostren que el sistema S1 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ dona clarament els valors més elevats de pe d'entre els quatre sistemes, amb un interval $+3 \leq (pe + pH_m) \leq +5$. Per altra banda, les condicions redox del sistema S2 evolucionen des de $(pe + pH_m) \approx -1$ (at $8 \leq pH_m \leq 9$) fins a $(pe + pH_m) \approx +3$ (a $12 \leq pH_m \leq 13$). Per tant, la presència de $\text{Fe}(0)$ afavoreix condicions molt reductores $pH_m \approx 9$ (prop / al límit de reducció d'aigua), però imposa només valors moderadament reductors d'Eh a $pH_m = 12.8$. Aquests resultats són coherents amb els resultats publicats anteriorment per Yalcintas (2015).

L'increment de $(pe + pH_m)$ que es produeixen en els sistemes d'hiperalcalins es deu, probablement, a la passivació de la superfície de $\text{Fe}(0)$ i la corresponent formació de productes de corrosió. De fet, els valors d'Eh mesurats per $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ en absència de $\text{Fe}(0)$ a $pH_m=12,8$ coincideixen amb els valors obtinguts en presència de $\text{Fe}(0)$. La possible passivació de la superfície de $\text{Fe}(0)$ és corroborada amb les dades obtingudes amb el SEM-EDS i amb l'XPS (veure secció 4.3.2.).

Uns valors baixos i reproduïbles d'Eh amb $0 \leq (pe + pH_m) \leq +2$ es varen mesurar per al sistema S3 de magnetita en presència de $\text{Sn}(\text{II})$. Aquests valors coincideixen amb dades reportades en investigacions anteriors utilitzant $\text{Sn}(\text{II})$ (en absència de magnetita) (Yalcintas et al., 2016; Tasi et al., 2018). També s'obtenen valors encara més baixos ($pe + pH_m \leq 0$) per a les mostres en presència de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (S4, punts de color blau a la Figura 4.1). S'ha de remarcar que es varen observar bombolles de gas en algunes de les mostres d'aquest sistema, indicant així la formació d' $\text{H}_2(\text{g})$.

4.2.2. Solubilitat de la $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ en diferents sistemes reductors

La solubilitat de la $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ mesurada pels quatre sistemes reductors S1. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$; S2. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$; S3. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{SnCl}_2$ i S4. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, es mostra a la Figura 4.2. Per tal de poder entendre millor les dades, s'han inclòs als gràfics càlculs termodinàmics per a la solubilitat de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ a $(pe + pH) = 4$ (línia vermella, amb menor solubilitat) i $(pe + pH) = 0$ (línia negra, amb major solubilitat). Els càlculs termodinàmics es van realitzar mitjançant la selecció de dades termodinàmiques pel Fe de la base de dades ThermoChimie TDB (Giffaut et al., 2014; Grivé et al., 2015).

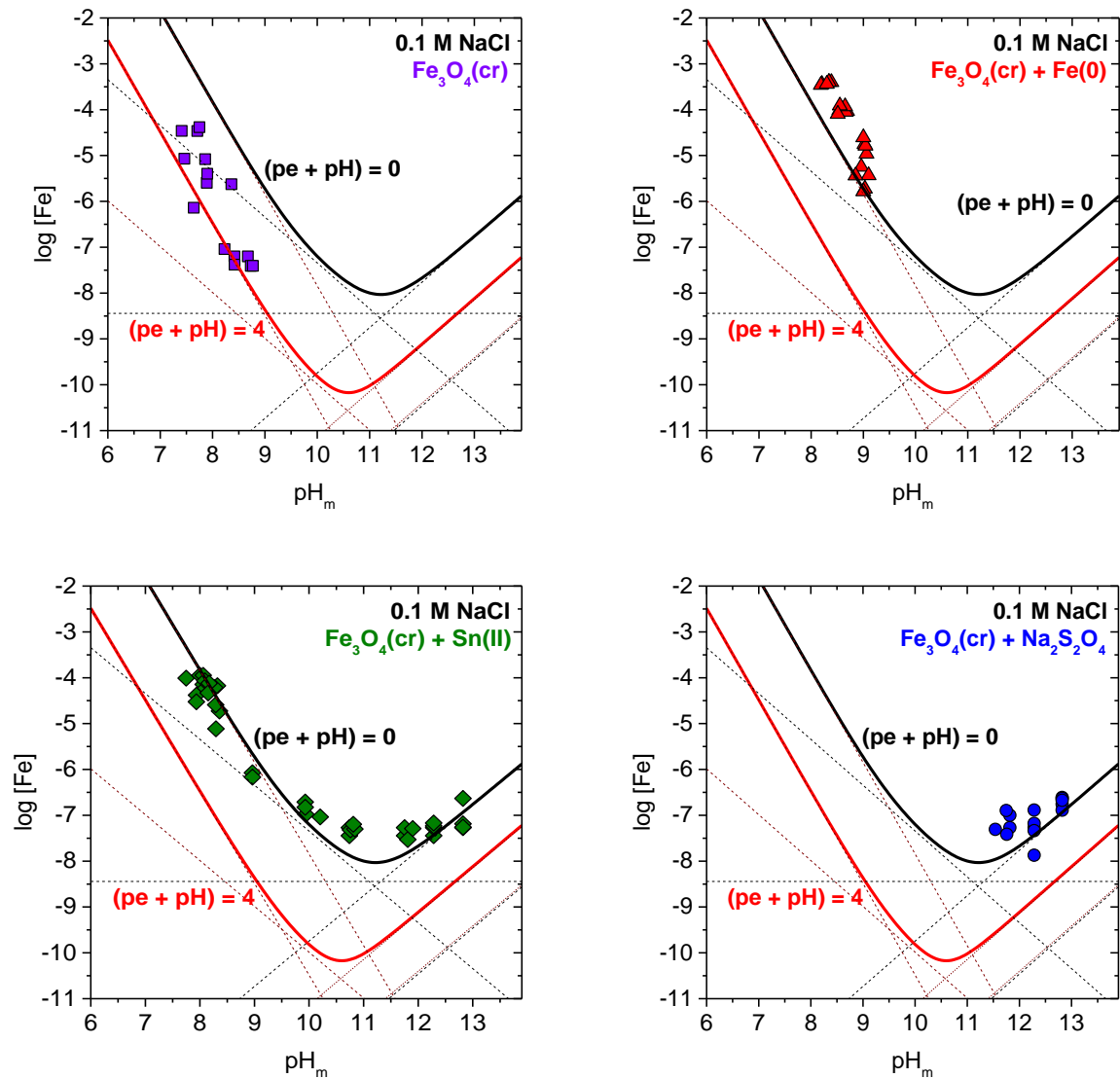
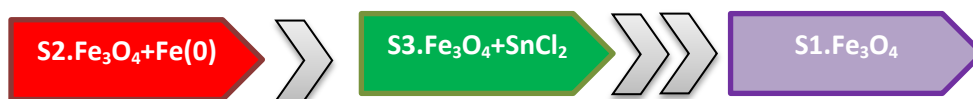


Figura 4.2. Dades de solubilitat de la $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ obtingudes en aquest treball amb solucions 0.1M NaCl-NaOH pels quatre sistemes estudiats: els quadrats liles corresponen al sistema S1: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$; els triangles vermells corresponen al sistema S2: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$; els rombcs verds corresponen al sistema S3. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{SnCl}_2$ i finalment, els cercles blaus corresponen al sistema S4: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Les línies contínues corresponen a la solubilitat de la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ calculada amb ThermoChimie TDB (Giffaut et al., 2014) per $(pe + pH) = 0$ (línia negra) i per $(pe + pH) = +4$ (línia vermella). Els càlculs estan realitzats a força iònica $I = 0$.

A les dades experimentals presentades en la Figura 4.2, es pot observar que pels sistemes S1, S2 i S3 hi ha una disminució significativa de la solubilitat amb el pH_m amb un pendent de $-2 / -3$ (segons $\log [\text{Fe}]_{\text{aq}}$ vs. pH_m) dins de l'interval $8 \leq \text{pH}_m \leq 9.5$. A més a més, en aquesta

mateixa regió de pH i per aquests tres sistemes redox, la solubilitat augmenta significativament amb la disminució del Eh seguint la seqüència:



El sistema amb magnetita pura proporciona valors elevats de Eh per tot el rang de pH que s'ha avaluat, ($p_e + \text{pH}$) $\sim +4$ (veure Figura 4.1), mentre que resulta en els valors de solubilitat més baixos. Aquest resultat és esperable, ja que uns valors de Eh més elevats indueixen una fracció més gran de Fe(III), que mostra una solubilitat més baixa que el Fe(II). En ambdós sèries de mesures, les de pH-Eh i les de solubilitat, realitzades per aquest sistema S1 s'observa una dispersió significativa de les dades. Aquesta dispersió és atribuïda a les condicions redox menys tamponades d'aquest sistema (on no hi trobem alguns agents fortament reductors, com per exemple: Fe(0), Sn(II) o Na₂S₂O₄). Per tot això, les dades experimentals recollides per a la magnetita pura del sistema S1 no s'han considerat per extreure dades termodinàmiques, sinó que només s'han utilitzat per validar el model termodinàmic derivat dels altres sistemes amb menys dispersió de dades.

La Figura 4.2 ens mostra que la concentració de ferro aquós per sobre d'un $\text{pH}_m \sim 10$ es manté per sota de 10^{-7}M , però amb una dispersió relativament gran. Tot i això, l'augment sistemàtic de la solubilitat per sobre de $\text{pH}_m \sim 11.5$ dona suport a la formació d'espècies d'hidròlisi de Fe(II) carregades negativament.

4.2.3. Caracterització de les fases sòlides

La caracterització de la fase sòlida de les mostres de solubilitat a $\text{pH}_m = 9$ i 12.5 de tots els sistemes reductors investigats es va dur a terme amb DRX, XPS i SEM-EDS. Els resultats obtinguts després d'assolir condicions d'equilibri es comparen amb les dades de caracterització obtingudes per al material inicial.

La presència de magnetita en les mostres dels 4 sistemes estudiats: S1. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, S2. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, S3. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{SnCl}_2$ i S4. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, és confirmada per l'DRX i tal i com es pot observar a la Figura 4.3. Cal esmentar que les reflexions addicionals observades per al sistema S3. $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{SnCl}_2$ a $\text{pH}_m = 9$ corresponen a òxid de Sn(II). La presència d'aquesta fase sòlida en aquestes condicions és esperable considerant la concentració inicial de SnCl₂ i la baixa solubilitat del SnO(s) en condicions lleugerament alcalines. Cal destacar però que, a causa de la major solubilitat d'aquesta fase en condicions hiperalcalines com a resultat de la

formació de espècies de hidròlisis carregades negativament, aquestes reflexions no s'observen per a la mostra a $\text{pH}_m = 12.5$.

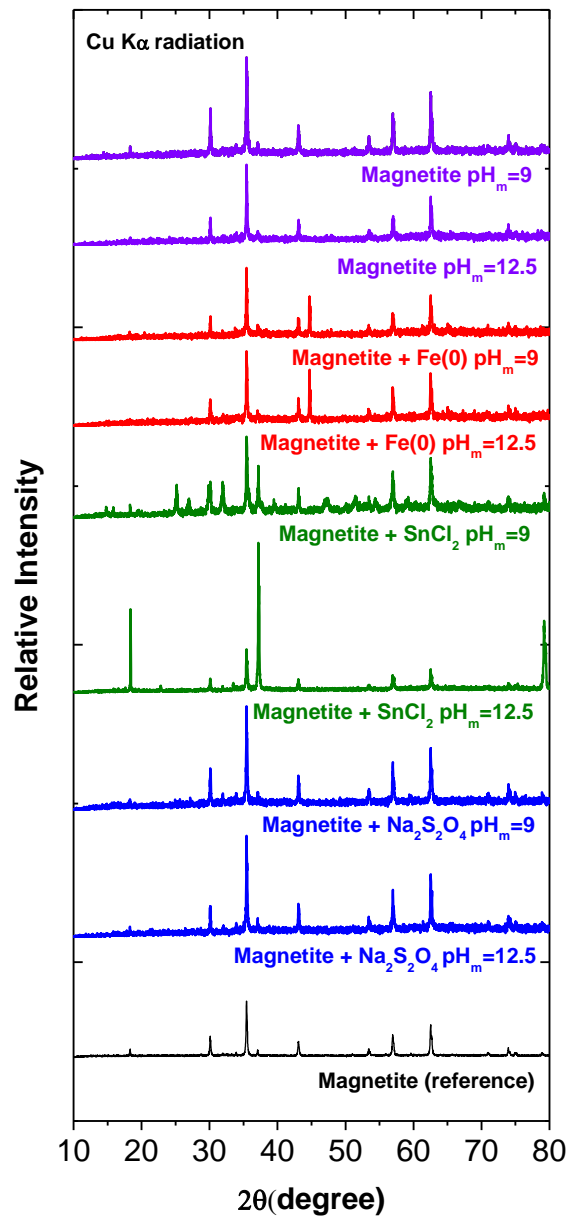


Figura 4.3. Espectres obtinguts amb l'DRX de les diferents fases sòlides dels diferents sistemes de la magnetita estudiats amb 0.1 M NaCl-NaOH d'electròlit de fons a $\text{pH}_m = 9$ i 12.5. El color lila correspon al sistema S1: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$; el color vermell correspon al sistema S2: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$; el color verd correspon al sistema S3: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{SnCl}_2$ i finalment, el color blau correspon al sistema S4: $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. El color negre correspon a l'espectre de referència de la magnetita (PDF 85-1436).

La relació Fe(II):Fe(III) en la magnetita quantificada per l'XPS (veure Taula 4.2 i Figura 4.4) després de dur a terme els experiments de solubilitat ha sigut lleugerament alterada en els

sistemes més reductors: el contingut (29 ± 5)% Fe (II) en el material original de magnetita es va veure incrementat a $\text{pH}_m = 12.8$ a (34 ± 5)% i (32 ± 5)% en presència de Sn(II) i de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, respectivament. El possible impacte d'aquesta relació Fe(II):Fe(III) en les propietats termodinàmiques de la magnetita en condicions reductores, es discuteix a la següent secció.

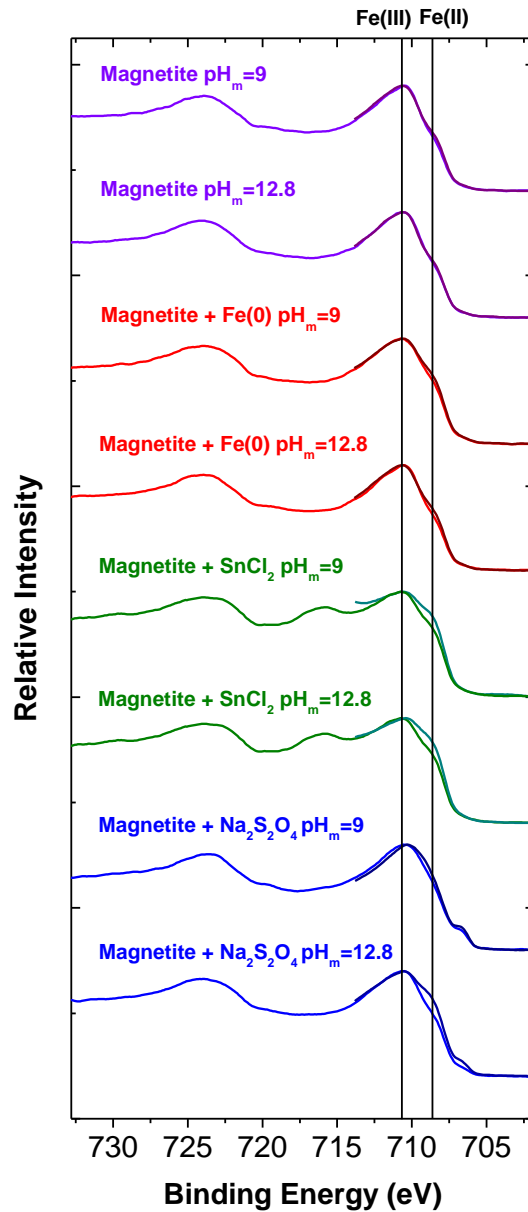


Figura 4.4. Espectres de l'XPS pels diferents sistemes de la magnetita estudiats: $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, a diferents valors de pH_m .

Taula 4.2. Fracció de Fe(II) en la magnetita determinat per l'XPS en els diferents sistemes de la magnetita estudiats: $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, a diferents valors de pH.

	Fe(II)/Fe _{tot}			
	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}(0)$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SnCl}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Material inicial	29±3%	29±3%	29±3%	29±3%
pH=9	28±3%	32±3%	35±3%	35±3%
		<i>Traces Fe(0)</i>		
pH= 12.5	28±3%	28±3%	34±3%	36±3%
			<i>Traces Fe(0)</i>	<i>Traces Fe(0)</i>

La Figura 4.5 mostra les imatges SEM per a tots els sistemes reductors a $\text{pH}_m = 12.5$. En totes elles les partícules de magnetita tenen un paper predominant, tot i que les imatges SEM mostren també grans partícules de $\text{Fe}(0)$ o $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (o SnO).

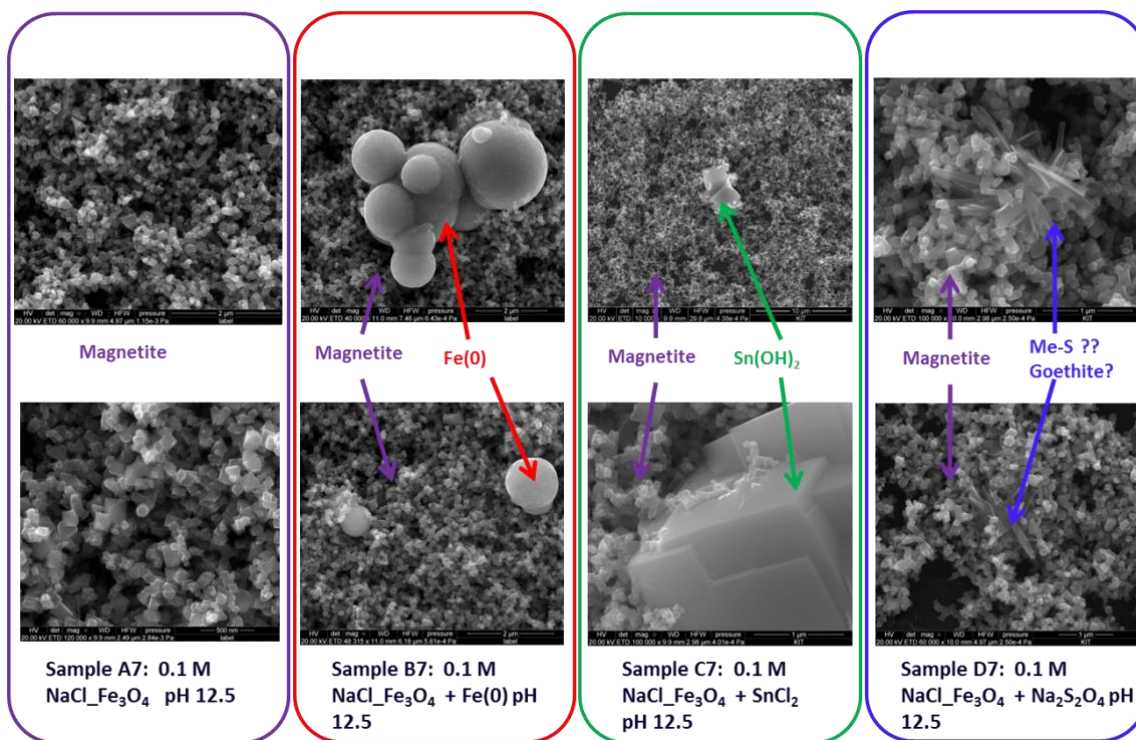


Figura 4.5. Imatges del SEM de fases sòlides seleccionades dels experiments de solubilitat en 0.1 M NaCl-NaOH de electròlit de fons a pH_m 12.5. El color lila indica el sistema de magnetita pura, el color vermell indica el sistema de magnetita + Fe(0), el color verd és pel sistema de magnetita + Sn(II) i finalment el color blau ens indica el sistema magnetita + Na₂S₂O₄.

Les dades obtingudes experimentalment per als quatre sistemes redox de magnetita són clau per a la comprensió del comportament redox, la solubilitat i la termodinàmica de les fases Fe en condicions reductores i alcalines.

4.2.4. Interpretació termodinàmica de la solubilitat de la α-Fe₃O₄(cr)

Les dades de solubilitat de la magnetita obtingudes en els diferents sistemes reductors presentats fins ara i en combinació amb els valors experimentals obtinguts de pH_m i Eh, seran emprats per a obtenir el producte de solubilitat de la Fe₃O₄(cr), així com les constants d'hidròlisi del Fe. Degut a la complexitat imposada per la possible coexistència d'espècies de Fe(II) i Fe(III) en la fase aquosa, només s'ha considerat en la interpretació termodinàmica que es presenta, aquells sistemes amb les condicions més reductores, on podem assumir amb seguretat (segons les dades termodinàmiques disponibles actualment) el predomini de les espècies aquoses de Fe(II) (veure Figura 4.1):

- S2. $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(\text{O})$ a $\text{pH}_m < 11$
- S3. $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ a $8 \leq \text{pH}_m \leq 13$ (tot el rang de pH_m investigat en aquest treball)
- S4. $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ a $\text{pH}_m \geq 11.5$

Les dades termodinàmiques obtingudes en aquest treball han sigut comparades amb la següent literatura i bases de dades termodinàmiques següents:

Taula 4.3. Literatura i bases de dades termodinàmiques disponibles actualment en relació a la solubilitat de la $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ i hidròlisi de $\text{Fe}(\text{II})$.

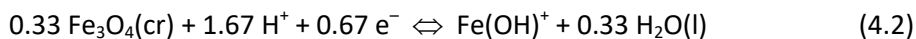
Estudis /Base de dades	Referència
Estudis de solubilitat de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ sota condicions reductores a elevades temperatures ($T \geq 50^\circ\text{C}$)	<ul style="list-style-type: none"> • Sweeton & Baes, 1970 • Kanert et al., 1976 • Tremaine & LeBlanc, 1980 • Ziemniak et al., 1995 • Palmer et al., 1997
Estudi de solubilitat amb $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ a $T=25^\circ\text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> • Gayer & Woontner, 1956
Base de dades Termodinàmiques i altres compilacions	<ul style="list-style-type: none"> • Baes & Mesmer (1976) • Chivot (2004) • PSI-NAGRA TDB (Hummel et al., 2002; Thoenen et al., 2014) • NEA TDB (Lemire et al., 2013) • Thermochimie TDB (Giffaut et al., 2014; Grivé et al., 2015)

4.2.5. Dades termodinàmiques obtingudes en aquest treball

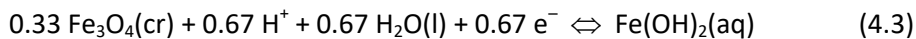
Les dades de solubilitat determinades en els sistemes descrits anteriorment s'han interpretat d'acord amb els equilibris de solubilitat (4.1) a (4.4):



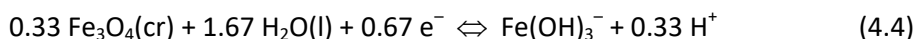
amb $\log *K_{s,0}^\circ = \log [\text{Fe}^{2+}] + 2.67 \text{pH}_m + 0.67 \text{pe} + 1.33 \log a_w + \log \gamma_{\text{Fe}^{2+}} - 2.67 \log \gamma_{\text{H}^+}$



$$\text{amb } \log *K_{s,1}^\circ = \log [\text{Fe}(\text{OH})^+] + 1.67 \text{pH}_m + 0.67 \text{pe} + 0.33 \log a_w + \log \gamma_{\text{Fe}(\text{OH})^+} - 1.67 \log \gamma_{\text{H}^+}$$



$$\text{amb } \log *K_{s,2}^\circ = \log [\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})] + 0.67 \text{pH}_m + 0.67 \text{pe} - 0.67 \log a_w - 0.67 \log \gamma_{\text{H}^+}$$



$$\text{amb } \log *K_{s,3}^\circ = \log [\text{Fe}(\text{OH})_3^-] - 0.33 \text{pH}_m + 0.67 \text{pe} - 1.67 \log a_w + \log \gamma_{\text{Fe}(\text{OH})_3^-} + 0.33 \log \gamma_{\text{H}^+}$$

En un primer exercici, es va intentar un ajust simultani dels tres conjunts de dades descrites anteriorment, considerant les reaccions d'equilibri (4.1) a (4.4). Degut a l'excessiva quantitat de paràmetres ($\log *K_{s,0}^\circ$, $\log *K_{s,1}^\circ$, $\log *K_{s,2}^\circ$ i $\log *K_{s,3}^\circ$) i de variables ($\log [\text{Fe}]_{\text{tot}}$, pH_m i pe), aquest primer ajust no va convergir. Per aquest motiu, les següents condicions de partida es van utilitzar per l'ajust de les dades experimentals de solubilitat:

- El conjunt de dades de solubilitat obtingudes experimentalment pels sistemes S2 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$ i S3 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ amb un $\text{pH}_m \leq 9$ segueixen un pendent de ≈ -2 . L'anàlisi dels pendents en els diagrames de $\log [M]$ vs. pH_m on M és un metall sensible al redox no depèn només del pH_m sinó també del pe . Considerant que la relació $\text{pe} = A + B \text{pH}_m$ té un pendent $B \approx -1$ pels dos sistemes S2 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$ i S3 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ en la regió de pH_m investigada, un pendent de -2 correspon a la reacció d'equilibri de entre $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ i Fe^{2+} . El predomini de Fe^{2+} en aquestes condicions de ($\text{pe} + \text{pH}_m$) es pot predir d'acord amb les dades termodinàmiques prèvies. Els dos conjunts de dades s'han ajustat d'acord amb la reacció (4.1) i el corresponent $\log *K_{s,0}^\circ$.
- La solubilitat de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ per sobre de $\text{pH}_m \approx 11$ mostra un augment sistemàtic en els sistemes amb $\text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Aquest increment només es pot explicar per mitjà de la formació d'espècies anióniques de la hidròlisi del Fe ($\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_3^-$ o $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_4^-$). Com s'ha indicat anteriorment, la hipòtesi de treball és que les espècies aquoses de $\text{Fe}(\text{II})$ predominen en les condicions molt reductores que s'han investigat en aquest treball, i per tant, aquest conjunt de dades ha sigut ajustat seguint la reacció (4.4) (predominància de la espècie $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_3^-$ en solució) amb un $\log *K_{s,3}^\circ$. S'ha observat que

el predomini de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_3^-$ en lloc de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_4^-$ en condicions molt reductores del nostre estudi estan també d'acord amb les dades termodinàmiques actualment disponibles.

- S'han ajustat les dades de solubilitat del sistema S3 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ amb un interval de $10 \leq \text{pH}_m \leq 11$ per a la reacció (4.2) amb $\log *K_{s,1}^\circ$. El pendent en aquesta regió de pH_m és proper a ≈ -1 . Aquest pendent és consistent amb el predomini de FeOH^+ en la fase aquosa, com també ho suggereix les dades termodinàmiques actualment disponibles. Per aquesta regió de pH_m , s'ha considerat també la contribució de la espècie Fe^{2+} per l'ajust de les dades experimentals, d'acord amb el $\log *K_{s,0}^\circ$ calculat en aquest estudi.
- El conjunt de dades experimentals de solubilitat obtingudes en els sistemes S3 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i S4 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ amb un rang $11,5 \leq \text{pH}_m \leq 11,9$ han sigut ajustat segons la reacció (4.3) amb $\log *K_{s,2}^\circ$. El predomini de l'espècie neutra $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$ és coherent per la solubilitat en una solubilitat amb pH_m -independent observat en aquesta regió de pH_m pel sistema $\{\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})\}$.

L'ajust del conjunt de dades de solubilitat indicat anteriorment, ha donat lloc a les constants següents :

Taula 4.4. Constants $\log *K_{s,x}^\circ$ obtingudes en aquest treball amb el conjunt de dades de solubilitat obtingudes experimentalment pels sistemes redox estudiats.

$\log *K_{s,x}^\circ$	Constants obtingudes en aquest treball
$\log *K_{s,0}^\circ$	(12.9 ± 0.4)
$\log *K_{s,1}^\circ$	(4.1 ± 0.3)
$\log *K_{s,2}^\circ$	$-(7.5 \pm 0.6)$
$\log *K_{s,3}^\circ$	$-(19.9 \pm 0.3)$

Els coeficients d'activitat necessaris per a la determinació del $\log *K_{s,x}^\circ$ en les equacions (4.1) – (4.4) han sigut calculats utilitzant el mètode SIT (Ciavatta, 1980). Els coeficients d'interacció SIT per a les espècies de $\text{Fe}(\text{II})$ han sigut extrets de Lemire et al. (2013) o han estat estimats mitjançant el mètode d'estimacions descrit per Hummel (2009), que es basa en l'analogia de càrregues:

Taula 4.5. Coeficients d'interacció SIT utilitzats en aquest treball per a la determinació del $\log *K_{s,x}^{\circ}$.

Coeficients d'interacció	Valor	Referencia
$\varepsilon(\text{Fe}^{2+}, \text{Cl}^-)$	$(0.17 \pm 0.01) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Lemire et al., 2013
$\varepsilon(\text{FeOH}^+, \text{Cl}^-)$	$(0.05 \pm 0.10) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Estimat d'acord amb Hummel, 2009
$\varepsilon(\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq}), \text{Na}^+/\text{Cl}^-)$	$0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Per definició de SIT
$\varepsilon(\text{Fe}(\text{OH})_3^-, \text{Na}^+)$	$-(0.05 \pm 0.10) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Estimat d'acord amb Hummel, 2009

S'ha de tenir en compte en aquest estudi, que s'està sota una força iònica relativament baixa, la major part de la correcció de força iònica ve donada pel coeficient Debye-Hückle, i que l'impacte dels coeficients d'interacció estimats és força limitat.

La Figura 4.6 mostra una comparativa del valors experimentats de solubilitat obtinguts pels sistemes S2 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, S3 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i S4 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ amb el model determinat amb els càlculs descrits anteriorment. Aquests gràfics de solubilitat només representen dues dimensions ($\log [\text{Fe}]_{\text{tot}}$ vs. pH_m), mentre que la solubilitat també depèn de la p_e , i, per tant, només s'ha de considerar com una visió qualitativa de l'acord entre el model i les dades experimentals. El valor de $(p_e + \text{pH}_m)$ en el sistema S3 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$, varia al llarg de la sèrie de pH_m , i així que s'han realitzat càlculs termodinàmics utilitzant valors p_e calculats amb l'expressió $p_e = 3.8 - 1.3 \text{ pH}_m$. Aquesta expressió ha sigut obtinguda per l'ajust lineal de p_e vs. pH_m a la Figura 4.1.

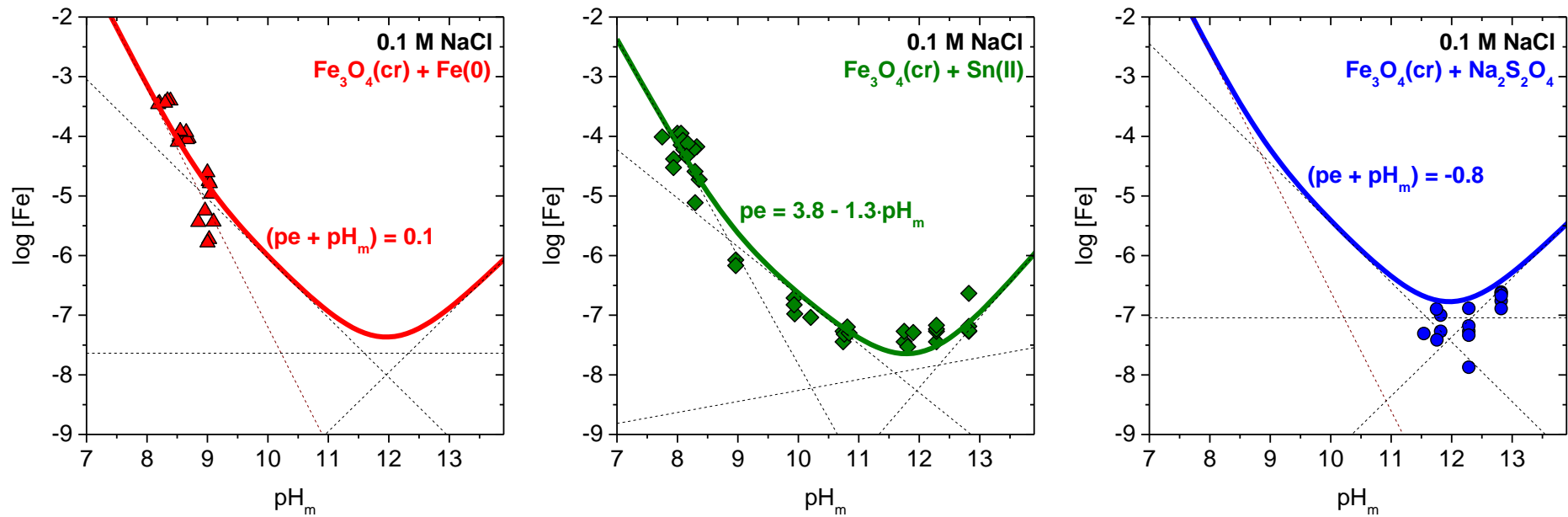


Figura 4.6. Dades experimentals de solubilitat de la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ obtingudes en aquest treball per a diferents sistemes reductors: a. $\text{Fe}(0)$; b. $\text{Sn}(\text{II})$; c. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Les Línies sòlides corresponent a la solubilitat de la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ calculada amb les dades termodinàmiques derivades d'aquest treball i seguint els valors de $(\text{pe} + \text{pH}_m)$: a. 0.1; b. $\text{pe} = 3.8 - \text{pH}_m$ (veure el text); c. -0.8.

Una comparació més precisa de dades experimentals (com $\log [\text{Fe}]_{\text{exp}}$, eix de les x) vs. els càlculs del model (com $\log [\text{Fe}]_{\text{calc}}$, eix de les y) es dona a la Figura 4.7, on s'han considerat valors experimentals de pH_m i pe amb combinació amb $\log *K_{s,x}$ (amb $x = 0 - 3$) determinat en el present treball per al càlcul de $[\text{Fe}]_{\text{calc}}$ d'acord amb l'equació (7). Com s'ha comentat anteriorment, les condicions molt reductores imposades per $\text{Fe}(0)$, Sn(II) i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ permeten descartar la formació (en proporcions significatives) d'espècies aquoses de Fe(III) , que, per tant, s'ometen en l'equació (7).

$$[\text{Fe}]_{\text{tot}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] + [\text{Fe(OH)}_2(\text{aq})] + [\text{Fe(OH)}_3^-] \quad (7)$$

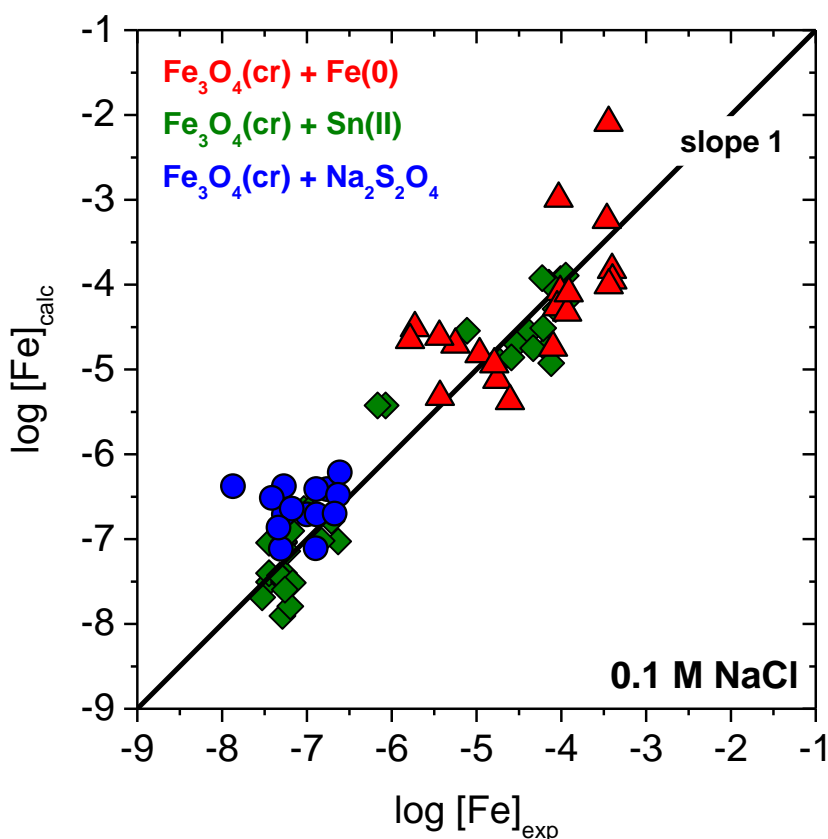


Figura 4.7. Comparació de les concentracions de Fe mesurades experimentalment (eix de les x) i les calculades (eix de les y) per a la solubilitat de la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ en presència dels diferents sistemes reductors ($\text{Fe}(0)$, Sn(II) and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Les solubilitats han sigut calculades utilitzant el model termodinàmic derivat en aquest treball i les dades experimentals de pH_m i pe .

La Figura 4.6 i la Figura 4.7 mostren que els càlculs de solubilitat utilitzant les dades termodinàmiques obtingudes en aquest estudi a partir d'experiments de solubilitat amb la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ expliquen satisfactòriament les observacions experimentals assolides en presència dels tres diferents sistemes reductors: $\text{Fe}(0)$, Sn(II) i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. La bona concordança amb les dades experimentals obtingudes pels diferents sistemes reductors dona un suport addicional en les dades termodinàmiques obtingudes en aquest estudi de solubilitat.

Segons descrit a l'apartat 4.3.3., la fracció de Fe(II) al material original de magnetita ($29 \pm 3\%$) va augmentar lleugerament en els sistemes més reductors investigats en aquest estudi: $32 \pm 3\%$ en Fe(0) (a $pH_m = 9$), $32 \pm 3\%$ en $Na_2S_2O_4$ (a $pH_m = 12,8$) i $34 \pm 3\%$ en Sn(II) (a $pH_m = 12,8$). Cal recordar que la fracció ideal de Fe(II) en magnetita és del 33,3%. En conseqüència, les nostres observacions experimentals reflecteixen la reducció de Fe(III) en la superfície original (oxidada) a una fracció de Fe(II) molt propera al valor estequiomètric per $Fe_3O_4(cr)$ (33,3%). Pel sistema S2 $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$ a $pH_m = 12,8$, la relació Fe(II):Fe(III) és $28 \pm 3\%$, aquesta va ser quantificada per l'XPS. Tal com s'ha comentat anteriorment, Fe(0) no proporciona condicions fortament reductores en el sistema hipercalí, probablement com a conseqüència de la passivació de la seva superfície. A causa de les condicions sensiblement menys reductores que es donen en aquest sistema i la presència esperada de les espècies de hidròlisi de Fe(III), les dades de solubilitat determinades en el sistema S2 $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$ per sobre de $pH_m \approx 10$, no es van considerar en la interpretació termodinàmica descrita anteriorment.

La Figura 4.8 mostra una comparació de dades experimentals de solubilitat determinades per la $Fe_3O_4(cr)$ en absència d'altres sistemes reductors i la solubilitat calculada mitjançant el model termodinàmic derivat en el treball actual. Degut a la gran variació dels valors ($p_e + pH_m$) en aquest sistema (veure Figura 4.1), s'han realitzat aquests càlculs per un límit superior i inferior de ($p_e + pH_m$), de +2 i +6. Com es mostra en la figura, tots els valors de solubilitat es comprenen dins d'aquest interval ($p_e + pH_m$). Aquest exercici qualitatiu proporciona més confiança en les dades termodinàmiques derivades del treball actual.

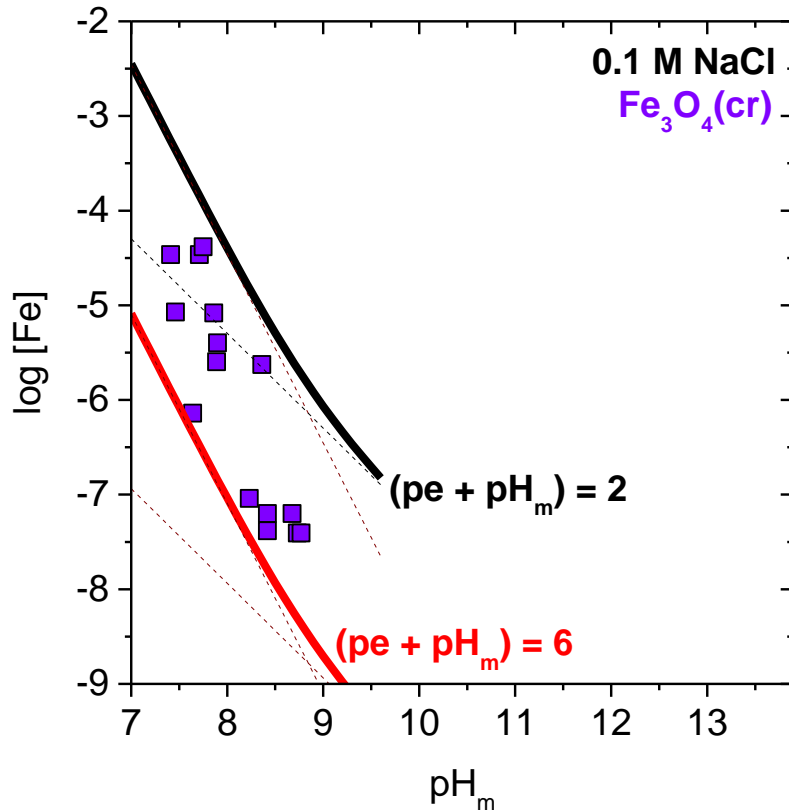


Figura 4.8. Dades experimentals de solubilitat per a la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ obtingudes per aquest estudi en absència de cap sistema reductor. Les línies contínues corresponen a la solubilitat de la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ calculada amb les dades termodinàmiques obtingudes en aquest estudi i $(pe + \text{pH}_m) = 2$ (línia vermella) i $(pe + \text{pH}_m) = 6$ (línia negra).

4.2.6. Comparació de les dades termodinàmiques obtingudes en aquest treball amb dades de la literatura

La Taula 4.6 resumeix les constants d'equilibri determinades en el treball actual per a la solubilitat de la magnetita i de la hidròlisi de $\text{Fe}(\text{II})$, juntament amb les dades termodinàmiques seleccionades per a les mateixes reaccions en les compilacions i bases de dades termodinàmiques més rellevants de Fe (Baes i Mesmer (1976), Chivot (2004), PSI-Nagra TDB, NEA-TDB i Thermochimie TDB). Aquesta comparació s'utilitzarà més endavant, per a una discussió a fons de $\log {}^*K_{s,0}^{\circ}\{\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})\}$ i les constants d'hydròlisi de $\text{Fe}(\text{II})$.

Taula 4.6. Constants d'equilibri determinades en aquest estudi per a la solubilitat de la magnetita i la hidròlisi de Fe(II), i la comparació amb dades termodinàmiques seleccionades Baes i Mesmer (1976), Chivot (2004), PSI-Nagra TDB, NEA-TDB i Thermochimie TDB.

Reacció	log *K°	Referencia
$0.33 \text{ Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + 2.67 \text{ H}^+ + 0.67 \text{ e}^- \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 1.33 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$	(12.9 ± 0.4)	Aquest treball
	12.05	Chivot (2004)
	12.02	PSI-Nagra TDB
	12.12	NEA-TDB
	12.15	Thermochimie TDB
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-(8.8 ± 0.5)	Aquest treball
	-(9.5 ± 0.1)	Baes & Mesmer (1976)
	-9.5	Chivot (2004)
	-9.5	PSI-Nagra TDB
	-(9.1 ± 0.4)	NEA-TDB
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{ H}^+$	-(20.4 ± 0.7)	Aquest treball
	-(20.6 ± 1.0)	Baes & Mesmer (1976)
	-20.6	Chivot
	-20.6	Thermochimie TDB
	-9.5	Thermochimie TDB
$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3 \text{ H}^+$	-(32.8 ± 0.5)	Aquest treball
	-(31 ± 1.5)	Baes & Mesmer (1976)
	-31.9	Chivot
	-31.9	Thermochimie TDB

Discussió del $\log *K_{s,0}^{\circ}\{\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})\}$

La primera reacció d'equilibri a la Taula 4.8 mostra que la constant de l'equilibri determinada en aquest estudi per a la dissolució reductora de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ és significativament més alta (gairebé un ordre de magnitud) que les constants corresponents calculades mitjançant dades termodinàmiques seleccionades en Chivot (2004), PSI-Nagra TDB, NEA-TDB i Thermochimie TDB. Cal destacar que les dades termodinàmiques seleccionades per la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ en totes aquestes bases de dades es basen en estudis termoquímics amb fases sòlides cristal·lines sintetitzades a temperatures molt elevades.

En aquests estudis termoquímics es comú observar que (proporcionant dades d'entalpia i entropia) donen com a resultat valors més negatius de $\Delta_r G_m^{\circ}$ (i, per tant, constants de solubilitat més petites, $\log *K_{s,0}^{\circ}$) que els experiments de solubilitat realitzats en sistemes aquosos a temperatura ambient. Tot i no utilitzar aquestes dades en la selecció termodinàmica final, la NEA-TDB (Lemire et al., 2013) va revisar críticament les dades de solubilitat existents per la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, i va avaluar les constants de solubilitat que es poden derivar d'aquests experiments. Els estudis existents (acceptats per els revisors de la NEA, Sweeton & Baes, 1970; Tremaine & LeBlanc, 1980) es varen realitzar a $T \geq 50^{\circ}\text{C}$, i es varen utilitzar diferents aproximacions per tal d'extrapolar aquestes dades en l'estat de referència, és a dir, $T = 25^{\circ}\text{C}$. La Figura 4.9 mostra els valors de $\log *K_{s,0}^{\circ}$ determinats en aquest treball a $T = 22^{\circ}\text{C}$,

reportats en els treballs de Sweeton & Baes (1970) (per $50 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 300$) i en Tremaine & LeBlanc (1980) (per $100 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 300$), juntament amb els models calculats utilitzant les quatre aproximacions diferents discutides a la NEA-TDB.

La Taula 4.7. Valors de $\log *K_{s,0}^{\circ}$ determinats en aquest treball a $T = 22^{\circ}\text{C}$ i extrapolats a la NEA-TDB, basat en dades de solubilitat que s'inclouen en Sweeton & Baes (1970) i en Tremaine & LeBlanc (1980) amb un rang de temperatures de $50 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 300$. resumeix els valors de $\log *K_{s,0}^{\circ}$ extrapolats per la NEA-TDB a $T = 25^{\circ}\text{C}$ i reportats en aquest treball a $T = 22^{\circ}\text{C}$. Per poder comparar, la Figura 4.9 inclou també els valors de $\log *K_{s,0}^{\circ}$ calculats en aquest estudi utilitzant $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ seleccionat en la NEA-TDB provinent dels estudis termoquímics.

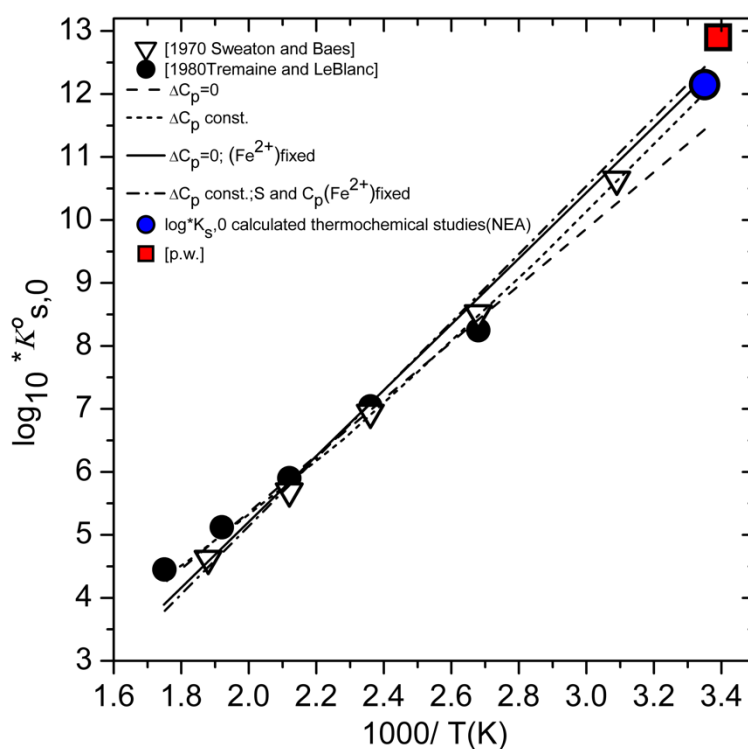


Figura 4.9. Constants d'equilibri determinades en aquest estudi ($T = 22^{\circ}\text{C}$), reportades per Sweeton & Baes (1970) ($50 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 300$) i per Tremaine & LeBlanc (1980) ($100 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 300$) per la reacció de solubilitat $0.33 \text{ Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + 2.67 \text{ H}^+ + 0.67 \text{ e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 1.33 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$. Les línies discontinues presenten la dependència amb la temperatura del $\log *K_{s,0}^{\circ}$ calculat utilitzant els 4 models diferents esbossats en la NEA-TDB (Lemire et al., 2013). El símbol vermell correspon al valor de $\log *K_{s,0}^{\circ}$ calculat internament utilitzant $\Delta_f G_m^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ seleccionat en la NEA-TDB provinent d'estudis termoquímics.

Taula 4.7. Valors de $\log^* K_{s,0}^\circ$ determinats en aquest treball a $T = 22^\circ\text{C}$ i extrapolats a la NEA–TDB, basat en dades de solubilitat que s'inclouen en Sweeton & Baes (1970) i en Tremaine & LeBlanc (1980) amb un rang de temperatures de $50 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 300$.

Referencia	$\log^* K_{s,0}^\circ$	Rang de temperatures de les dades experimentals[$^\circ\text{C}$]	Comentaris
Aquest treball	(12.9 \pm 0.4)	22	
NEA–TDB (Lemire et al., 2013)	Fit 1: 12	50–300	Fit 1: $\Delta C_p = 0$
	Fit 2: 11.5		Fit 2: ΔC_p const.
	Fit 3: 12.3		Fit 3: $\Delta C_p = 0$; $S(\text{Fe}^{2+})$ fix
	Fit 4: 12.5		Fit 4: ΔC_p const.; S i $C_p(\text{Fe}^{2+})$ fix
NEA–TDB (Lemire et al., 2013)	12.12		Càlcul intern des de $\Delta_f G_m^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ seleccionat d'estudis termoquímics

Encara que no s'inclou a la taula de valors seleccionats, els revisor de la NEA recomanen l'ús del model 4 (Fit 4, resultant en $\log^* K_{s,0}^\circ = 12.5$) en la seva discussió. Aquest valor es troba entre $\log^* K_{s,0}^\circ$ derivat en aquest treball a $T = 22^\circ\text{C}$ i la constant de solubilitat calculada internament a partir de $\Delta_f G_m^\circ$ seleccionat d'estudis termoquímics.

Cal destacar que les diferències experimentals entre els diferents estudis disponibles a la literatura poden contribuir a explicar les diferències observades entre el $\log^* K_{s,0}^\circ$ determinat en aquest treball a $T = 22^\circ\text{C}$ i els valors de $\log^* K_{s,0}^\circ$ extrapolats a $T = 25^\circ\text{C}$ a partir dels estudis de solubilitat realitzats a $50 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 300$. La Taula 4.8 resumeix algunes característiques clau del disseny experimental considerades en aquest treball, en Sweeton i Baes (1970) i en Tremaine i LeBlanc (1980):

Taula 4.8. Característiques principals dels experiments de solubilitat amb $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ realitzats en el treball actual, en el de Sweeton & Baes (1970) i en el de Tremaine & LeBlanc (1980).

Referència	Síntesi de la Fe_3O_4	Mètode experimental	Temps de contacte	Sistema reductor
Aquest treball	a T = 80°C	Experiments individuals ≈ 10 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$	480 dies ^a	Fe(0), Sn(II) i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Sweeton & Baes (1970)	a T = 500°C	Experiments de columna de 45 – 66 g $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$	4 – 20 minuts ^b	$\text{H}_2(\text{g})$
Tremaine & LeBlanc (1980)	a T = 1300 K	Experiments de columna de ≈85 g $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$	c	$\text{H}_2(\text{g})$

a. Equilibri termodinàmic assumit després de mesures repetides amb constant [Fe], pH_m i E_h ; b. els autors van suposar equilibri termodinàmic després d'observar que les variacions en la velocitat de flux (i per tant en el temps de contacte) no afecten [Fe] en la sortida de la columna. C. El temps de contacte no es reporta, però les dades de flux similars com les de Sweeton i Baes (1970) van ser utilitzats per aquests autors.

La síntesi de la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ a baixa temperatura utilitzada en els experiments d'aquest estudi, s'espera que produeixi un material significativament menys cristal·lí (és a dir, amb menor tamany de partícula) que amb els mètodes d'alta temperatura utilitzats a Sweeton & Baes (1970) i a Tremaine & LeBlanc (1980). Se sap que la grandària de les partícules afecta al producte de solubilitat d'una fase sòlida donada, tal com va ser descrit a finals de la dècada dels 60 per Schindler (Schindler, 1967). Aquest efecte podria contribuir a les diferències en les solubilitats observades en ambdós grups d'estudis experimentals.

Els autors Sweeton, Baes, Tremaine i LeBlanc van suggerir que no es podrien obtenir condicions d'equilibri, pels experiments de solubilitat realitzats amb $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ a baixes temperatures (per exemple, 25°C). Aquesta argumentació també es veu reflectida en el llibre NEA-TDB dedicat al Fe. En base a les observacions obtingudes en aquest estudi, es pot concloure que aquesta afirmació probablement aplica als experiments en columna que impliquen temps de contacte molt curts, tal com les utilitzen aquests autors, però no disseny experimental utilitzat en aquest treball.

Els resultats obtinguts en aquesta tesi demostren que temps de contacte molt llargs, com en aquest estudi (480 dies) garanteixen un equilibri termodinàmic apropiat, a més a més han sigut recolzades per les mesures constants [Fe], pH_m i E_h després d'un temps determinat en els nostres experiments.

En la Figura 4.10 es mostren les dades cinètiques que recolzen la dependència temporal de [Fe] per diversos pH_m i en els tres sistemes reductors avaluats ($\text{Fe}(0)$, Sn(II) i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

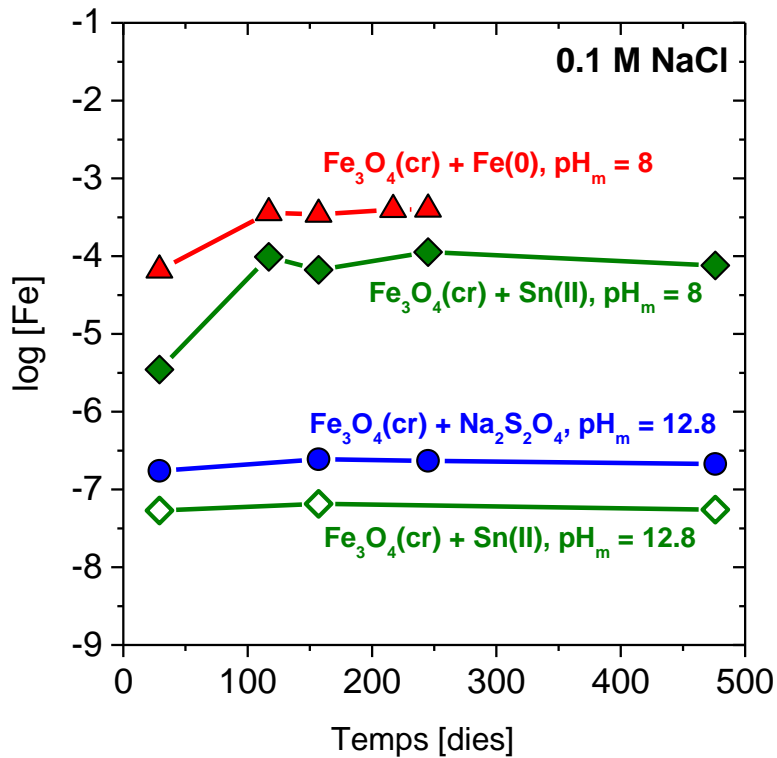


Figura 4.10. Evolució temporal (dies) de la concentració total de ferro en experiments de solubilitat de magnetita en els sistemes seleccionats: $\text{Fe}(0)$, Sn(II) i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

La experiència prèvia d'experiments de solubilitat amb metalls de transició (per exemple, Ni(II)), veure el capítol 6 d'aquesta tesi) o de fases sòlides que impliquen estats d'oxidació mixtes (per exemple, Pu(IV)+Pu(V) , Neck et al., 2007) donen suport a que 480 dies són suficients per aconseguir l'equilibri termodinàmic. En la secció següent es proporcionen noves discussions sobre les condicions d'equilibri en els nostres estudis de solubilitat, en el context de la hidròlisi de Fe(II) .

La discussió sobre la solubilitat de la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ és de gran rellevància en el context del SFR. En les condicions del repositori, s'espera que la magnetita es formi com a fase secundària per la corrosió anòxica de Fe . Les dades termodinàmiques seleccionades en la majoria de les bases de dades per la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, corresponen a fases sòlides molt cristal·lines sintetitzades a temperatures molt elevades i han estat investigades en estudis termoquímics i d'estat sòlid. Aquestes fases sòlides i condicions no són representatives de la magnetita que s'espera en el SFR. Fases menys cristal·lines, com la investigada en aquest treball, seran les responsables de controlar la solubilitat del Fe en el sistema.

Una magnetita menys cristal·lina amb major producte de solubilitat tindrà el següent impacte en els corresponents càlculs termodinàmics:

- El límit redox definit per les fases de magnetita i de Fe(III) es mourà cap a condicions més reduïdes (aproximadament 1 unitat de pe, en comparació amb els càlculs utilitzant les dades termodinàmiques actuals).
- La concentració de Fe(II) en solució augmentarà al voltant d'1 unitat logarítmica, en comparació amb els càlculs utilitzant dades termodinàmiques actuals.

La Taula 4.6. Constants d'equilibri determinades en aquest estudi per a la solubilitat de la magnetita i la hidròlisi de Fe(II), i la comparació amb dades termodinàmiques seleccionades Baes i Mesmer (1976), Chivot (2004), PSI-Nagra TDB, NEA-TDB i Thermochimie TDB. Taula 4.6 ens mostra que hi ha un bon acord entre la primera i la segona constant d'hydròlisi del Fe(II) determinada en aquest treball amb les dades termodinàmiques seleccionades per a aquestes espècies en les principals compilacions i bases de dades termodinàmiques.

Cal remarcar, que les dades termodinàmiques seleccionades per aquestes espècies es basen en una combinació de solubilitat i dades potenciomètriques en el cas de FeOH^+ [Hedström, 1953; Gayer & Woontner, 1956; Takashi & Posey, 1967; Ehrenfreund & Leibenguth, 1970; Sweeton & Baes, 1970; Mesmer, 1971; Johnson & Bauman, 1978 i Tremaine & LeBlanc, 1980] i només es basa en estudis de solubilitat en el cas de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$ [Sweeton & Baes, 1970, Tremaine & LeBlanc, 1980 i Ziemniak et al., 1995].

La bona concordança obtinguda per a aquestes constants d'hydròlisi indica que, tot i que en el nostre estudi tracta d'una magnetita significativament menys cristal·lina, aquesta fase sòlida ens proporciona una base suficientment precisa per caracteritzar correctament aquestes reaccions d'equilibri a $T = 22^\circ\text{C}$; s'ha de tenir en compte que la menor cristal·linitat que mostra la magnetita de l'estudi present, ens facilita la cinètica de dissolució.

El cas del $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ requereix una discussió més profunda, amb una anàlisi detallada de les dades experimentals originals utilitzades per obtenir les constants d'equilibri seleccionades en les diferents bases de dades de la discussió. El valor de $\log^* \beta_{(1,3)}^\circ$ determinat en aquest estudi és, amb diferència, el més petit de tots els resumits a la Taula 4.6, però també cal remarcar les discrepàncies rellevants entre la tercera constant d'hydròlisi proposada per Baes & Mesmer (1976), i la seleccionada per Chivot (2004) i posteriorment inclòs en la Thermochimie TDB.

El valor de $\log^* \beta_{(1,3)}^\circ = -(31 \pm 1.5)$ seleccionat per Baes & Mesmer (1976) és la mitjana del $\log^* \beta_{(1,3)}^\circ = -29.4$ que es troba en el treball de Sweeton & Baes (1970) i el valor de $\log^* \beta_{(1,3)}^\circ = -31.9$ inclosa en

un estudi de solubilitat amb $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ (Gayer & Woontner, 1956). Tal i com es va discutir en el treball de Tremaine & LeBlanc (1980) i més tard acceptat pels revisors NEA-TDB, el valor de $\log^* \beta_{(1,3)}^\circ$ reportat per Sweeton & Baes és probable que sigui incorrecte per la presència de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_4^-$. Aquesta espècie aquosa de Fe(III) es forma a temperatures elevades en el rang de pHs hiperalcalins dels seus experiments. La formació d'aquesta espècie de Fe(III) no va ser considerada per aquests autors, la qual cosa va suposar una sobreestimació significativa de la tercera constant d'hidròlisi del Fe(II). La constant de l'equilibri reportada per Sweeton & Baes (1970), per tant, s'hauria d'ometre en la selecció de $\log^* \beta_{(1,3)}^\circ$.

El valor de $\log^* \beta_{(1,3)}^\circ$ dins del treball de Gayer & Woontner (1956) també va ser la base de la constant d'equilibri seleccionada per Chivot (2004) i, per tant, per ThermoChimie. Gayer & Woontner no van caracteritzar la fase sòlida que controlava la solubilitat, sinó que van assumir la presència única de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$. Encara que no es va indicar clarament en la descripció experimental, probablement es van realitzar experiments en atmosfera N_2 , però en absència de cap agent reductor. Les mostres independents es van agitar durant set dies, i després es van permetre assentar durant 3 o 5 dies abans de procedir a la quantificació de la concentració d'urani en solució. En aquestes condicions, cal subratllar que tant l'oxidació com la presència de col·loides no poden ser ignorats. Les deficiències rellevants descrites anteriorment representen una limitació important per considerar aquestes dades per a una selecció termodinàmica ferma.

Tal com discuteixen els revisors de la NEA, l'estudi de solubilitat amb la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ (at $T = 100\text{--}300^\circ\text{C}$) per Tremaine & LeBlanc es pot considerar vàlid també en el rang de pH hiperalcalí. A diferència de Sweeton & Baes (1970), aquests autors van considerar la formació de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_4^-$ en la interpretació de la seva solubilitat en condicions hiperalcalines. El valor de $\log^* K_{s,3}^\circ$ extrapolat per aquests autors a $T = 25^\circ\text{C}$ (-22.4), és un altre vegada significativament inferior al $\log^* K_{s,3}^\circ = -(19.9 \pm 0.4)$ determinat en aquest treball utilitzant un magnetita sintetitzat a $T=80^\circ\text{C}$. No obstant això, quan es combina el $\log^* K_{s,3}^\circ$ del treball de Tremaine & LeBlanc amb $\log^* K_{s,0}^\circ = 11.0$ reportat pels mateixos autors a $T=25^\circ\text{C}$, s'obté un valor per a la tercera constant d'hidròlisi del Fe(II) $\log^* \beta_{(1,3)}^\circ = -33.4$ que està força acord amb la constant obtinguda en aquest treball, $\log^* \beta_{(1,3)}^\circ = -(32.8 \pm 0.4)$. Tenint en compte que el valor proporcionat per Tremaine & LeBlanc s'ha extrapolat dels estudis de solubilitat a $T \geq 100^\circ\text{C}$, considerem que el nostre valor determinat a $T=22^\circ\text{C}$ és una estimació més precisa de la tercera constant d'hidròlisi del Fe(II). Remarcar que el nostre valor és d'un ordre de magnitud més petit que el $\log^* \beta_{(1,3)}^\circ$ seleccionat en algunes compilacions i bases de dades termodinàmiques (Baes & Mesmer, Chivot, ThermoChimie), i per tant que la formació d'espècies aniòniques d'hidròlisi de Fe(II) es desplaçaran (aproximadament 1 unitat de pH) cap a condicions més alcalines ($\text{p}K_3 = 12.2$ tal com es determina en aquest treball).

5. Estudi del estat redox del Tc, U i del Pu sota condicions altament alcalines en presència de ferro i dels seus productes de corrosió anaeròbica.

5.1. Resultats experimentals i discussió pel sistema Tc(IV)/Tc(VII)

5.1.1. Mesures de pH_m , Eh i solubilitat del sistema Tc(IV)/Tc(VII)

La Figura 5.1a mostra els valors de pH_m i de Eh (pe) mesurats pels sistemes: S1: $Fe_3O_4(cr)$, S2: $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$, S3: $Fe_3O_4(cr) + Sn(II)$ i S4: $Fe_3O_4(cr) + Na_2S_2O_4$, tots ells en presència de Tc. Les dades experimentals obtingudes estan representades en un diagrama de Pourbaix de Tc, que ha sigut calculat utilitzant les dades termodinàmiques seleccionades en la base de dades ThermoChimie. La figura inclou també dades experimentals publicades prèviament per Kobayashi et al., (2013) i Yalcintas et al., (2016) per sistemes anàlegs als d'aquest treball, però utilitzant una magnetita més amorfa. A la Figura 5.1b es mostra la concentració de [Tc] mesurada pels sistemes: S1: $Fe_3O_4(cr)$, S2: $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$, S3: $Fe_3O_4(cr) + Sn(II)$ i S4: $Fe_3O_4(cr) + Na_2S_2O_4$ pels dos valors de pH_m que s'han investigat en aquest treball ($pH_m \approx 9$ i $pH_m = 12.8$). La figura inclou la corba de solubilitat del $TcO_2 \cdot 1.63H_2O(am)$ calculada utilitzant les dades seleccionades en la bases de dades de ThermoChimie. Com a la Figura 5.1a, les dades publicades per Kobayashi et al., (2013) i Yalcintas et al., (2016) estan incloses per poder ser comparades amb les dades obtingudes en aquest estudi.

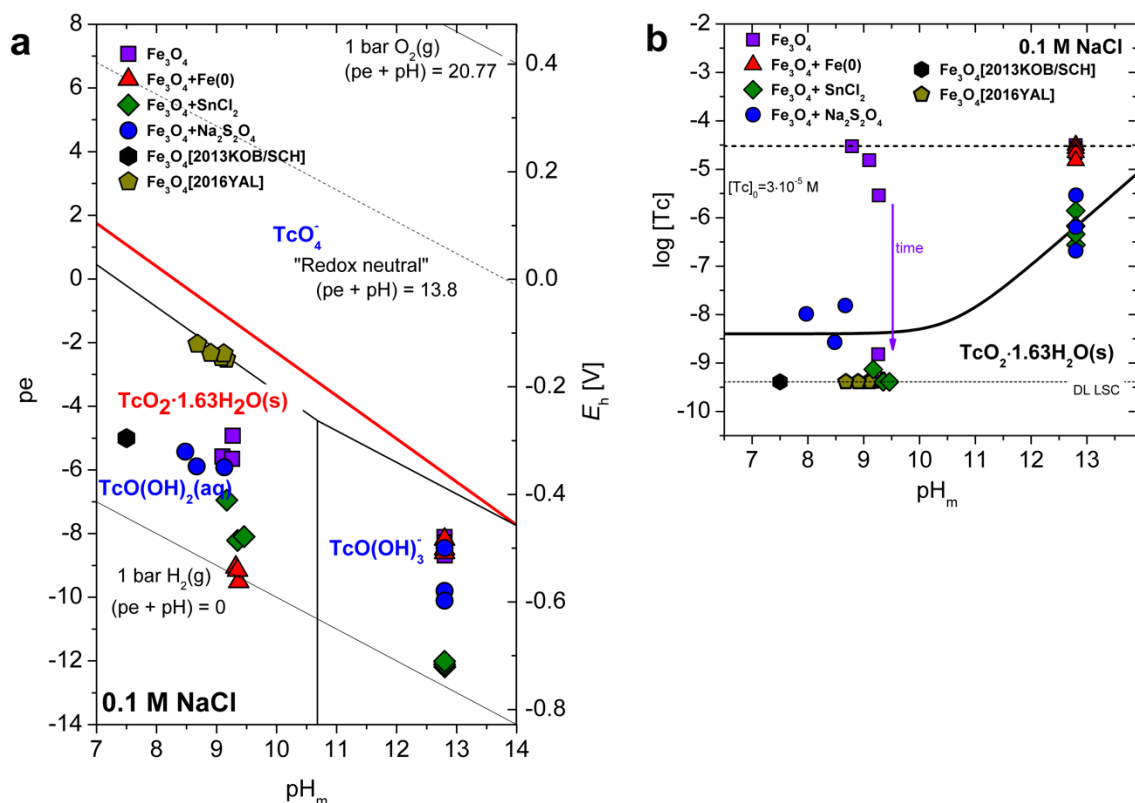


Figura 5.1. Dades experimentals de pH_m , E_h i $[\text{Tc}]$ pel sistema del Tc(IV) / Tc(VII) obtingudes en un temps de contacte de $t \leq 275$ dies. a: el diagrama de predominança ha estat calculat per sistemes a 0.1 M NaCl-NaOH amb una concentració de $[\text{Tc}] = 3 \cdot 10^{-5}$ M i utilitzant dades termodinàmiques de Tc que han estat seleccionades per ThermoChimie. Línies negres corresponen als límits entre les espècies aquoses de Tc; les línies vermelles corresponen als límits incloent la fase sòlida $\text{TcO}_2 \cdot 1.63\text{H}_2\text{O}(\text{am})$. b. Les corbes de solubilitat pel $\text{TcO}_2 \cdot 1.63\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ calculat per a sistemes a NaCl 0.1 M-NaOH utilitzant dades termodinàmiques de Tc que han estat seleccionades per ThermoChimie.

La Figura 5.1 mostra que totes les mostres preparades en presència de Tc es troben en la zona d'estabilitat de Tc(IV), de manera s'espera la reducció de Tc(VIII) a Tc(IV). Entre tots els sistemes reductors avaluats, el que contenia magnetita en absència d'altres agents reductors (Sn(II), Fe(0), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) resulta sempre amb valors d' E_h superiors a aquells sistemes que contenen agents reductors addicionals. La presència de Fe(0) aporta condicions molt reduïdes a $\text{pH}_m \approx 9$ (a prop i/o al límit de la reducció d'aigua), però dona lloc a valors d' E_h moderadament reductors a $\text{pH}_m = 12.8$. Com es va comentar en el capítol anterior, aquest efecte s'explica a causa de la passivació en la superfície de Fe(0).

A causa de la baixa solubilitat de la fase sòlida $\text{TcO}_2 \cdot 1.63\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ i de la forta sorció del Tc(IV) a la magnetita, la reducció de Tc(VII) a Tc(IV) resulta una disminució significativa de la concentració

inicial de Tc ($[Tc(VII)]_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ M). A $pH_m \approx 9$, aquesta disminució s'observa per a tots els sistemes avaluats, encara que $Fe_3O_4(cr)$ en absència d'altres productes químics reductors (representats com a quadrats liles a la Figura 5.1 a i b) arriba al $\log [Tc] \approx -9$ només a $t = 275$ dies. En els sistemes hiperalcalins amb $pH_m = 12.8$, la concentració de Tc en presència de $Fe_3O_4(cr) + Sn(II)$ i $Fe_3O_4(cr) + Na_2S_2O_4$ mostra una disminució ràpida de 1-2 ordres de magnitud. D'altra banda, la concentració inicial de Tc en presència de $Fe_3O_4(cr)$ i $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$ disminueix molt lentament, i només $\approx 30\%$ i $\approx 50\%$, respectivament, del total de Tc es redueix després d'un temps de contacte de 275 dies. Tot i que les cinètiques tenen un paper molt rellevant en la química redox de Tc en presència de fases de Fe (vegeu també la Figura 5.2 a i b, i la discussió posterior), es pot concloure que a tots aquests sistemes on s'ha assolit equilibri termodinàmic, la concentració final de Tc coincideix amb la solubilitat calculada de $TcO_2 \cdot 1.63H_2O(am)$. Aquest resultat suggereix que, en les condicions del nostre estudi, la concentració de Tc en solució no està controlada per fenòmens de sorció (sobre magnetita) sinó per la solubilitat d'aquesta fase sòlida.

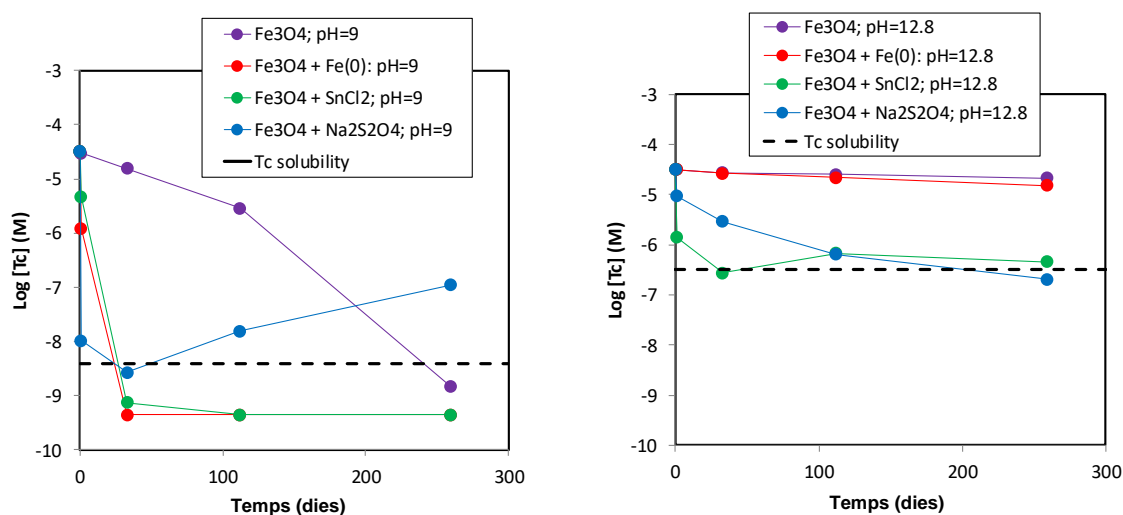


Figura 5.2. [Tc] mesurada experimentalment en funció del temps (dies) pels sistemes S1: $Fe_3O_4(cr)$, S2: $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$, S3: $Fe_3O_4(cr) + Sn(II)$ i S4: $Fe_3O_4(cr) + Na_2S_2O_4$; a. $pH_m \approx 9$; b. $pH_m = 12.8$. Les línies discontinues grises de la figura corresponen a la solubilitat del $TcO_2 \cdot 1.63H_2O(am)$, calculada per al corresponent pH_m utilitzant les dades termodinàmiques de Tc seleccionades a ThermoChimie.

La Figura 5.2 mostra la cinètica de reducció del Tc en presència dels sistemes reductors investigats en aquesta tesi. Per a $pH_m \approx 9$ (Figura 5.2a), es pot observar que la cinètica de reducció és molt ràpida, especialment per als sistemes $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$, $Fe_3O_4(cr) + Sn(II)$ i $Fe_3O_4(cr) + Na_2S_2O_4$ per als quals s'arriba a $\log [Tc] \approx -9$ (corresponent al control de solubilitat per $TcO_2 \cdot 1.63H_2O(am)$) a $t \leq 30$ dies. També s'observa que es requereix un temps de contacte molt més llarg (≈ 275 dies) per aconseguir la reducció completa de Tc(VII) en $Fe_3O_4(cr)$. Aquesta observació es pot racionalitzar amb el fet que el

sistema de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ en absència de $\text{Sn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{0})$ o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ és el menys reductor dels investigats en aquest treball. La força impulsora per a la reducció de $\text{Tc}(\text{VII})$ a $\text{Tc}(\text{IV})$ representada com $\Delta\text{pe} = \text{pe}_{\text{experimental}} - \text{pe}_{\text{Tc}(\text{VII})/\text{Tc}(\text{IV})}$, és la més petita per a aquest sistema. Per altra banda, l'augment de la concentració de Tc observada després de $t \approx 30$ dies per al sistema de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ probablement està relacionat amb la degradació del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ que té lloc en sistemes feblement alcalins, amb el consegüent impacte sobre la química aquosa del Tc com anteriorment van descriure Yalcintas et al., 2016.

La Figura 5.2b (cinètiques de reducció a $\text{pH}_m = 12.8$) mostra una disminució ràpida en la concentració de [Tc] en els sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. En ambdós casos, la concentració de Tc després d'assolir les condicions d'equilibri està en excel·lent acord amb el límit de solubilitat establert per l'equilibri $\text{TcO}_2 \cdot 1.63\text{H}_2\text{O}(\text{am}) + 0.37\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{TcO}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$. També s'observa que la concentració de Tc decreix molt lentament en els sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(\text{0})$. Tot i que s'espera una reducció completa també per a ambdós sistemes, la força impulsora representada per $\Delta\text{pe} = \text{pe}_{\text{experimental}} - \text{pe}_{\text{Tc}(\text{VII})/\text{Tc}(\text{IV})}$ és una altre vegada molt més petita per aquests sistemes ($\Delta\text{pe} \approx 2$) en comparació amb el sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($\Delta\text{pe} \approx 4$) i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ ($\Delta\text{pe} \approx 6$).

5.1.2. Caracterització de les fases sòlides del sistema $\text{Tc}(\text{IV})/\text{Tc}(\text{VII})$

Una mostra representativa de fases sòlides de Fe equilibrades en presència de Tc van ser caracteritzades mitjançant XPS. Aquesta tècnica aporta informació sobre l'estat redox del Tc en la superfície de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$. Els principals resultats es resumeixen a la Figura 5.3 i la Taula 5.3.

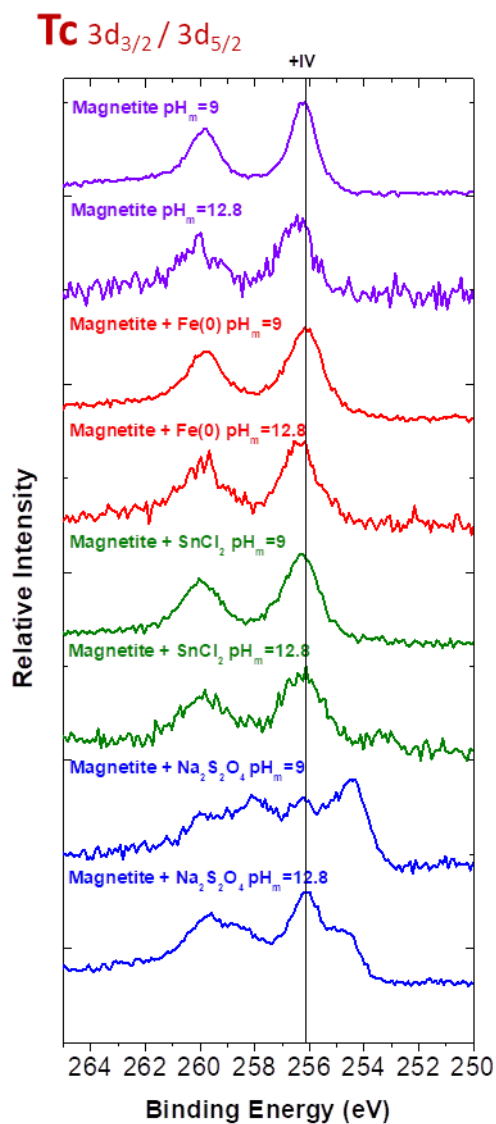


Figura 5.3. Espectres d'XPS per transicions de Tc $3d_{3/2} / 3d_{5/2}$ en els sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ a $\text{pH}_m \approx 9$ i $\text{pH}_m = 12.8$.

Taula 5.1. Estat redox del Tc identificat en els sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ a través de l'XPS.

Magnetita + Tc				
	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}(0)$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SnCl}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
pH=9	Tc(IV)	Tc(IV)	Tc(IV)	Tc(IV)
pH= 12.8	Tc(IV)	Tc(IV)	Tc(IV)	Tc(IV)

Tant a la Figura 5.3 com a la Taula 5.1 podem observar que el Tc(IV) és el predominant per a tots les sistemes avaluat. A més, cal afegir que el segon pic observable a energies d'enllaç més baixes per al sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, està assignat a les interaccions Tc(IV)-S, i és una característica específica dels metalls de transició.

5.2. Resultats experimentals i discussió pel sistema U(IV)/U(VI)

5.2.1. Mesures de pH_m , Eh i solubilitat del sistema U(IV)/U(VI)

La Figura 5.4a mostra els valors de pH_m i de Eh (pe) mesurats pels sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ en presència d'U. Les dades experimentals obtingudes estan representades en el diagrama de Pourbaix d'U calculat utilitzant les dades termodinàmiques seleccionades a la base de dades ThermoChimie. A la Figura 5.4b es mostra la concentració d'[U] mesurada pels sistemes reductors investigats per a $\text{pH}_m \approx 9$ i 12.8. La figura inclou les corbes de solubilitat de $\text{UO}_2(\text{am,hid})$, $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ i $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ calculades utilitzant les dades seleccionades en la bases de dades de ThermoChimie. S'espera que aquestes fases sòlides controlin la solubilitat de l'U(IV) i l'U(VI), respectivament, en solucions sobresaturades d'U.

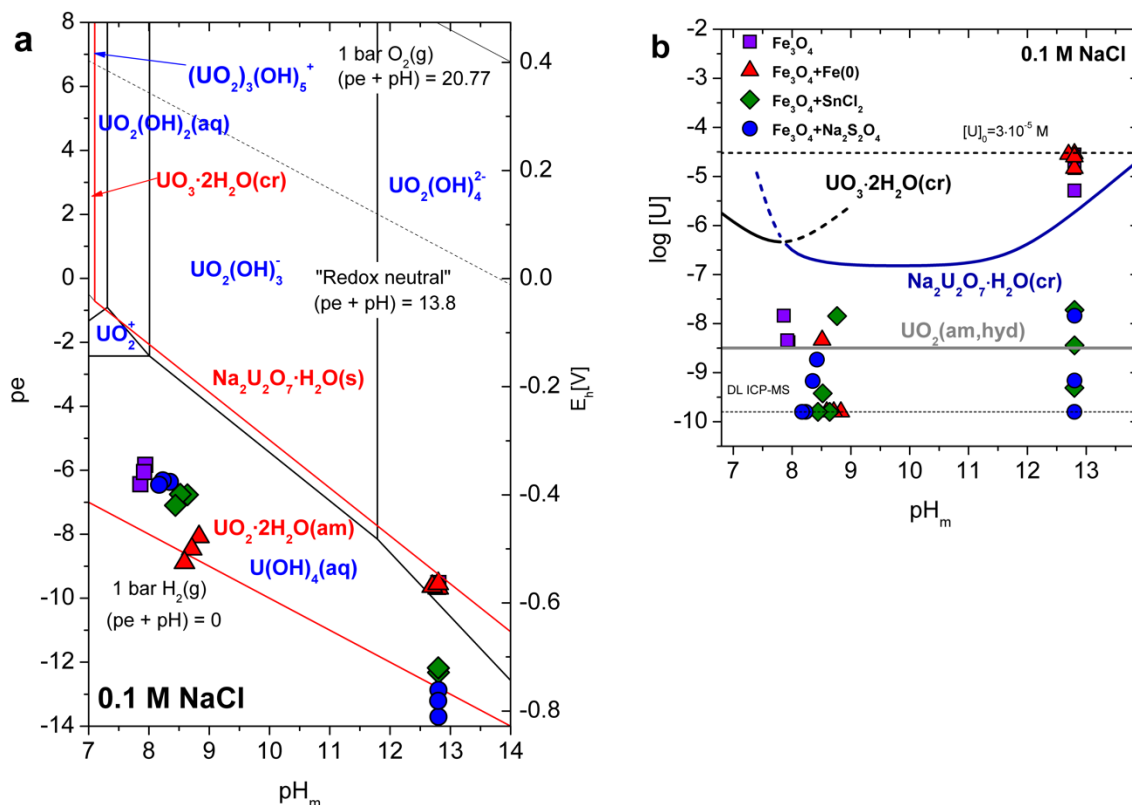


Figura 5.4. Dades experimentals de pH_m , E_h i $[U]$ pel sistema de l'U(VI)/U(IV) obtingudes en un temps de contacte de $t \leq 275$ dies. a: el diagrama de predominança ha estat calculat per sistemes a sistemes a 0.1 M NaCl-NaOH amb una concentració d' $[U] = 3 \cdot 10^{-5}$ M i utilitzant dades termodinàmiques d'U que han estat seleccionades per ThermoChimie. Línies negres corresponen als límits entre les espècies aquoses d'U; les línies vermelles corresponen als límits límits incloent les fases sòlides. b. Les corbes de solubilitat de $\text{UO}_2(\text{am, hid})$, $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ i $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ han estat calculades per a sistemes a NaCl 0.1 M-NaOH utilitzant dades termodinàmiques de U que han estat seleccionades per ThermoChimie.

La Figura 5.4 mostra que tots els experiments duts a terme en presència d'U a $\text{pH}_m \approx 9$ es troben en la zona d'estabilitat de l'U(IV), i que per tant en tots ells s'espera la reducció de l'U(VI) a l'U(IV). No obstant això, a $\text{pH}_m = 12.8$, sorgeixen diferències clares entre els sistemes en presència de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ per una banda, i els sistemes en presència de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$ per una altra. En el primer cas, les mesures de E_h confirmen unes condicions de reducció molt clares situades en la zona d'estabilitat d'U(IV), de manera que s'espera una reducció total de l'U(VI) inicial. Aquesta hipòtesi es veu confirmada a la Figura 5.4b, on s'observa una disminució de la concentració inicial d'urani a $\log [U] \leq -8.5$ (límit de solubilitat de $\text{UO}_2(\text{am, hid})$) per ambdues mostres. Per altra banda, valors d' E_h significativament més alts es varen mesurar en els sistemes de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$. Amb els càlculs termodinàmics mostrats en el diagrama de Pourbaix a la Figura 5.4a, els valors de E_h mesurats per aquests sistemes a $\text{pH}_m = 12.8$ es troben al límit redox

d'U(VI)/U(IV). Tanmateix, cal mencionar que els càlculs de solubilitat que es mostren a la Figura 5.4b tenen incerteses importants a la regió hiperalcalina. Això es degut principalment a les incerteses associades a les dades termodinàmiques disponibles per a les espècies aquoses d'U(IV) i els compostos sòlids que predominen en aquesta regió de pH_m :



$$\log K^\circ = (54.5 \pm 1.0) \text{ [Guillaumont et al., 2003]}$$



$$\log K^\circ = (46.0 \pm 1.4) \text{ [Guillaumont et al., 2003]}$$

Així doncs, els resultats que es mostren a la Figura 5.4b es poden considerar com una comprovació indirecta de les dades termodinàmiques disponibles per a aquest sistema sota condicions de pH hiperalcalines. La Figura 5.4b mostra una concentració molt baixa de [U] ($\leq 10^{-8}$ M) en tots els sistemes avaluats a $pH_m \approx 9$. Concentracions d'urani molt similars van ser mesurades a $pH_m = 12.8$ pels sistemes $Fe_3O_4(cr) + Sn(II)$ i $Fe_3O_4(cr) + Na_2S_2O_4$. Per altre banda, la concentració inicial d'urani no decreix significativament en els sistemes $Fe_3O_4(cr)$ i $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$ a $pH_m = 12.8$. Totes aquestes observacions indiquen que U(VI) es redueix en tots els sistemes investigats excepte $Fe_3O_4(cr)$ i $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$ a $pH_m = 12.8$. Aquests resultats estan en concordança amb les dades experimentals de pH_m i Eh i els càlculs termodinàmics que es mostren en la Figura 5.4a. Aquest acord recolza la actual selecció de dades termodinàmiques que es troben en la NEA-TDB, i permet disminuir la incertesa de les dades termodinàmiques disponibles.

La Figura 5.5a i la Figura 5.5b mostren la dependència temporal de la concentració d'U en els sistemes reductors investigats a $pH_m \approx 9$ i $pH_m = 12.8$, respectivament. Com en el cas del Tc, s'observen cinètiques de reducció lleugerament més ràpides per a sistemes alcalins dèbils (≈ 50 dies) en comparació amb els sistemes hiperalcalins (≈ 100 dies). Això pot estar relacionat amb una força impulsora decreixent en condicions hiperalcalines, representada per un límit inferior $\Delta pe = pe_{\text{experimental}} - pe_{U(VI)/U(IV)}$. Tal com s'ha comentat anteriorment, la Figura 5.5b també ens confirma que no s'observa cap reducció per als sistemes de $Fe_3O_4(cr)$ i $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$ a $pH_m = 12.8$. Cal remarcar que, com a tendència general, els estats d'oxidació més elevats tendeixen a estabilitzar-se en condicions hiperalcalines de pH.

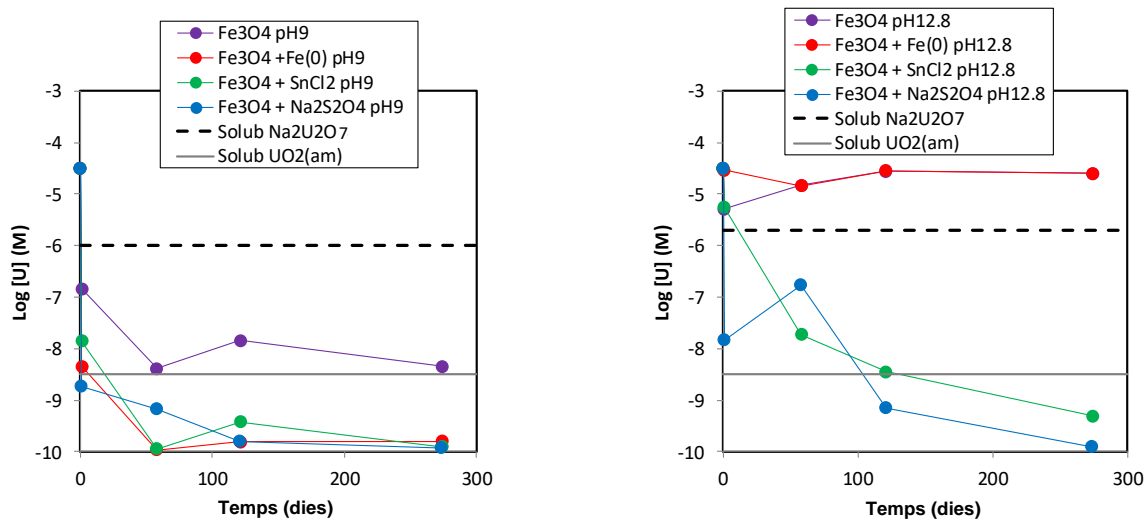


Figura 5.5. Concentració d'U mesurada experimentalment en funció del temps (dies) pels sistemes Fe₃O₄(cr), Fe₃O₄(cr) + Fe(0), Fe₃O₄(cr) + Sn(II) i Fe₃O₄(cr) + Na₂S₂O₄ ; a. pH_m ≈ 9; b. pH_m = 12.8. Les línies horitzontals discontinues i continues de les figures corresponen a la solubilitat del Na₂U₂O₇·H₂O(cr) i de l'UO₂(am, hid) respectivament, calculades per al corresponent pH_m utilitzant les dades termodinàmiques d'U seleccionades a ThermoChimie.

5.2.2. Caracterització de les fases sòlides del sistema U(IV)/U(VI)

Es varen seleccionar algunes fases sòlides de Fe que contenen U per ser caracteritzades utilitzant XPS. Aquest va ser utilitzat per a la caracterització de l'estat redox del U en la superfície de Fe₃O₄(cr). Els resultats d'XPS es mostren a la Figura 5.6 i la Taula 5.2.

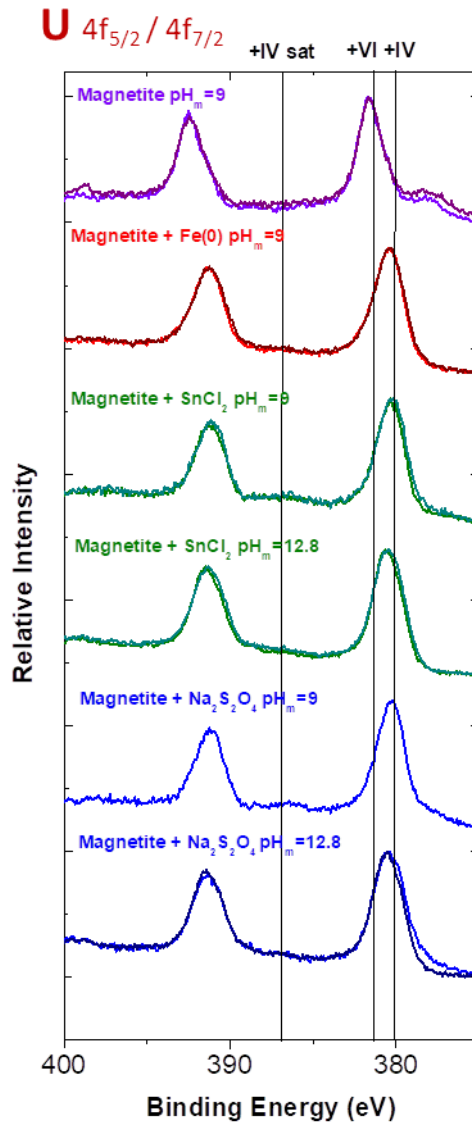


Figura 5.6. Espectres de l'XPS per transicions de U $4f_{5/2} / 4f_{7/2}$ en els sistemes $Fe_3O_4(cr)$, $Fe_3O_4(cr) + Fe(0)$, $Fe_3O_4(cr) + Sn(II)$ i $Fe_3O_4(cr) + Na_2S_2O_4$ a $pH_m \approx 9$ i $pH_m = 12.8$.

Taula 5.2. Estat redox del U identificats en els sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ a través de l'XPS.

Magnetita + U				
	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}(0)$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SnCl}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
pH=9	U(V)/(VI)	U(IV)	U(IV)	U(IV)
pH= 12.8	n.d.	n.d.	U (IV)	U(IV)

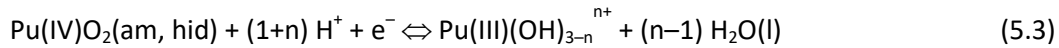
Com suggerien els resultats de pH_m -Eh i solubilitat discutits a l'apartat anterior, els resultats d'XPS confirmen el predomini d'U(IV) a la superfície de la $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$. L'única excepció s'observa a $\text{pH}_m \approx 9$ pel sistema d' $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ en absència de reductors addicionals. En aquest cas, l'XPS suggereix la presència d'U(V) i U(VI). La presència d'U(V) a la superfície de la magnetita s'havia publicat anteriorment a la bibliografia (Ilton et al., 2010 i Huber et al., 2012). En aquest punt, encara no està clar si es tracta d'un efecte real causat per una incorporació energèticament favorable d'U(V) en l'estructura de la magnetita, o més aviat correspon a un artefacte de la tècnica d'XPS. Cal remarcar que les bandes U(VI) i U(IV) d'XPS són molt properes en energia, i que la presència o absència d'U(V) depèn molt de l'ajust utilitzat per avaluar les dades de l'XPS (vegeu la discussió a Huber et al., 2012). Independentment de l'estat redox d'U en la magnetita, les dades químiques esmentades anteriorment confirmen que [U] a $\text{pH}_m \approx 9$ roman molt baixa en tots els sistemes estudiats en aquest treball.

5.3. Resultats experimentals i discussió pel sistema Pu(III)/Pu(IV)

5.3.1. Mesures de pH_m , Eh i solubilitat del sistema Pu(III)/Pu(IV)

La Figura 5.7a mostra els valors mesurats de pH_m i de Eh (pe) pels sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ en presència de Pu. Les dades experimentals obtingudes es mostren en un diagrama de Pourbaix de Pu, que ha sigut calculat utilitzant les dades termodinàmiques seleccionades a la base de dades ThermoChimie. A la Figura 5.7b es mostren les concentracions de [Pu] per als sistemes reductors investigats a $\text{pH}_m \approx 9$ i 12.8. En aquest gràfic també es troben representades les corbes de solubilitat del $\text{PuO}_2(\text{am, hid})$ i del $\text{Pu}(\text{OH})_3(\text{am})$, així com les

corbes de solubilitat que corresponen a la dissolució reductora del $\text{PuO}_2(\text{am, hid})$ a $(\text{pe} + \text{pH}_m) = 2$ (que correspon a la reacció (5.3) i a les equacions químiques (5.4) i (5.5)):



$$\log *K^{\circ}_{\text{IVs/III,(3-n)}} = \log *K^{\text{I}}_{\text{IVs/III,(3-n)}} + \log \gamma_{\text{Pu(III)(OH)}_{3-n}^{n+}} + \text{pe} + (n-1) \log a_w - (1+n) \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (5.4)$$

$$\log *K^{\text{I}}_{\text{IVs/III,(3-n)}} = \log [\text{Pu(III)(OH)}_{3-n}^{n+}] + (1+n) \text{pH}_m \quad (5.5)$$

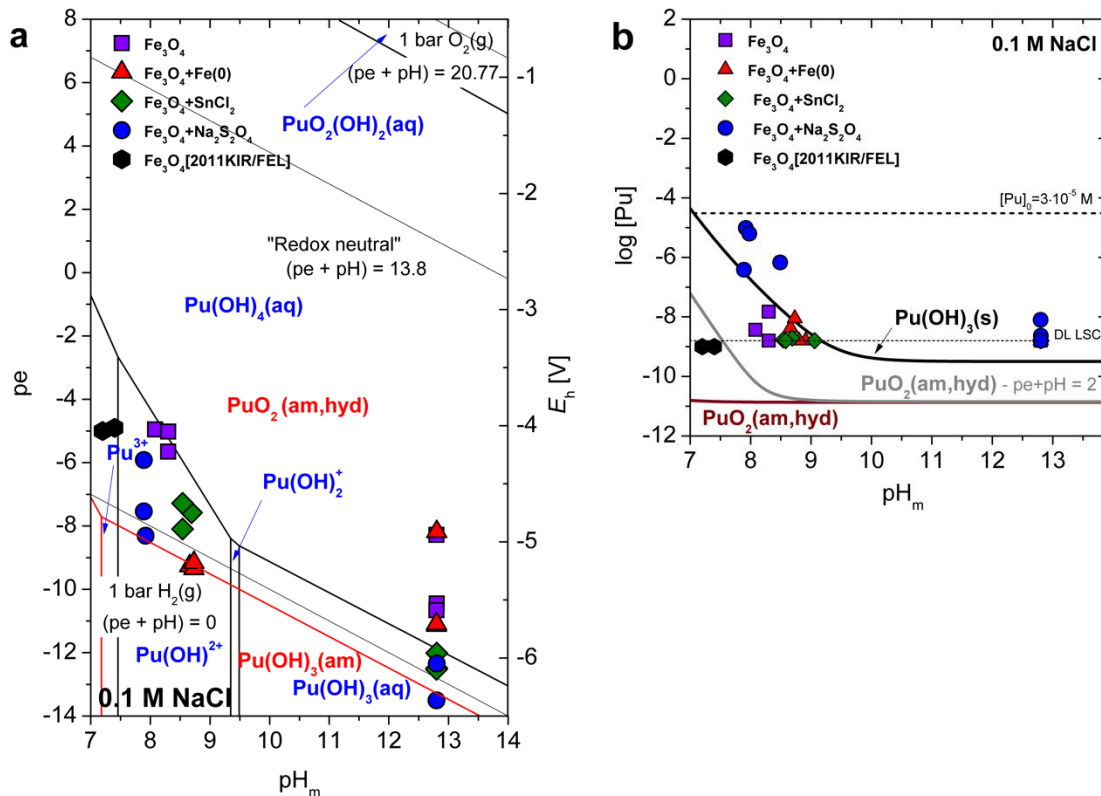
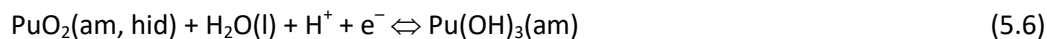


Figura 5.7. Dades experimentals de pH_m , E_h i $[\text{Pu}]$ pel sistema del Pu(IV)/Pu(III) obtingudes en un temps de contacte de $t \leq 275$ dies. a: el diagrama de predominança ha estat calculat per sistemes a 0.1 M NaCl-NaOH amb una concentració de $[\text{Pu}] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ i utilitzant dades termodinàmiques de Pu que han estat seleccionades per ThermoChimie. Línies negres corresponen als límits entre les espècies aquoses de Pu; les línies vermelles corresponen als límits incloent les fases sòlides. b. Les corbes de solubilitat pel $\text{PuO}_2(\text{am, hid})$ i pel $\text{Pu(OH)}_3^{\text{am}}$, així com la corba de solubilitat corresponent a la dissolució reductora de $\text{PuO}_2(\text{am, hid})$ a $(\text{pe} + \text{pH}_m) = 2$ calculat per a sistemes a 0.1 M NaCl-NaOH utilitzant dades termodinàmiques de Pu que han estat seleccionades per ThermoChimie.

Així com en el cas de l'U, hi ha incerteses rellevants que afecten les dades termodinàmiques disponibles per a Pu(III) i Pu(IV) sota condicions alcalines i reductores. Aquestes dades termodinàmiques donen lloc a un límit redox Pu(IV)/Pu(III) molt imprecís en aquestes condicions (veure discussió en Tasi et al., 2018). A la Figura 5.7a es mostra que totes les mesures de Eh en els sistemes de magnetita investigats a $\text{pH}_m \approx 9$ es troben en la zona d'estabilitat de Pu(III)aq i PuO₂(am, hyd) (si aquest es controla mitjançant la solubilitat). A la Figura 5.7b es mostra que Pu(III)aq pot prevaler a $\text{pH}_m = 12.8$ en els sistemes de Fe₃O₄(cr) + Sn(II) i Fe₃O₄(cr) + Na₂S₂O₄, mentre que el Pu(IV)aq es preveu que sigui l'estat redox predominant pels sistemes de Pu en Fe₃O₄(cr) i Fe₃O₄(cr) + Fe(0) a aquest pH_m .

En aquestes condicions hiperalcalines de pH_m , el PuO₂(am, hid) és la fase sòlida de Pu que es preveu que controli la solubilitat de Pu en tots els sistemes reductors investigats. Tanmateix, observem que el límit redox entre PuO₂(am, hyd) i Pu(OH)₃(am) continua estant no gaire ben definida com a conseqüència de les incerteses rellevants que afecten a les dades termodinàmiques disponibles:



$$\log *K_{\text{IVs/III s}}^{\circ} = \text{pH} + \text{pe} - \log a_w = -(0.4 \pm 1.6) \quad (5.7)$$

Investigacions recents amb la solubilitat de Pu sota condicions alcalines i reductores van indicar la possible coexistència de Pu(III) i Pu(IV) en les fases sòlides que controlen la solubilitat de Pu en aquestes condicions (Tasi et al., 2018). Fins al moment, encara no està clar si això implica la coexistència del PuO₂(am, hyd) i del Pu(OH)₃(am), la formació d'una solució sòlida subestequiomètrica en forma de PuO_{2-x}(am, hid), o bé correspon a un estat transitori en el procés cap a una conversió final a PuO₂(am, hid) o Pu(OH)₃(am).

La Figura 5.7b mostra concentracions molt baixes de Pu (a prop o en el límit de detecció del LSC) per tots els sistemes investigats, excepte el Fe₃O₄(cr) + Na₂S₂O₄ a $\text{pH}_m \approx 8$. La última mostra dona un $\log[\text{Pu}] \approx -(5.5 \pm 0.6)$, que indicaria un control de la solubilitat degut a l'equilibri Pu(OH)₃(am) \Leftrightarrow Pu(III)aq. Per aquesta mostra, l'especiació redox de plutoni de Pu en la fase aquosa va ser investigada mitjançant l'extracció en fase orgànica. Aquest mètode va indicar que el 95% del Pu es trobava en forma de Pu(III). Aquest resultat coincideix amb els càlculs termodinàmics mostrats a la Figura 5.7a i b.

No es varen poder obtenir conclusions definitives sobre el procés que controla la concentració de Pu en solució per a la resta de sistemes reductors i pH_m investigats. Les observacions experimentals són coherents amb un control de la solubilitat del $\text{PuO}_2(\text{am, hid}) \rightleftharpoons \text{Pu(IV)}_{\text{aq}}$, però també amb la dissolució reductora $\text{PuO}_2(\text{am, hid}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pu(III)}_{\text{aq}}$ o, en alguns casos, amb l'equilibri $\text{Pu(OH)}_3(\text{am}) \rightleftharpoons \text{Pu(III)}_{\text{aq}}$.

No es possible descartar el paper de la sorció amb les dades disponibles. De fet, els resultats obtinguts en aquest estudi són coherents amb les trobades anteriors per Kirsch et al. (2011), que va explicar que a concentracions molt baixes de $[\text{Pu}]_{\text{aq}}$ i en presència de magnetita a $\text{pH}_m \approx 7$ (vegeu la Figura 5.7 a i b) és forma complex superficial de Pu(III) molt estable sobre la magnetita.

A les Figura 5.8 a i b, es mostra una ràpid disminució de la concentració inicial de Pu per tots els sistemes investigats. Aquest comportament confirma que la reducció del Pu(V) a Pu(IV) o Pu(III) és significativament més ràpida que en el cas del Tc o del U. S'ha de destacar que el Pu(V) és només estable sota condicions moderadament oxidants i a prop del pH_m neutre, i per tant la força impulsora per les seves reduccions és molt més forta que en el cas de l'U(VI) o del Tc(VII).

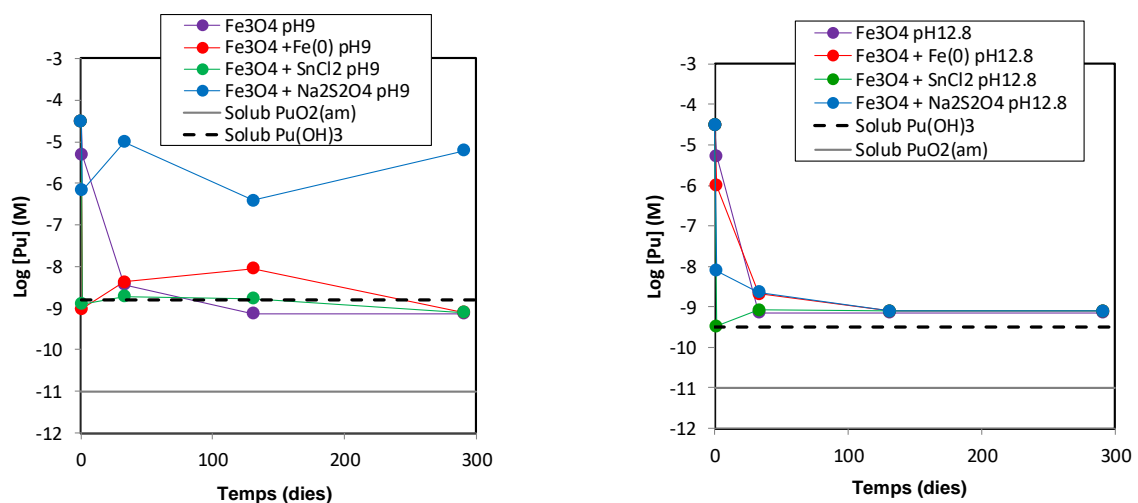


Figura 5.8. Concentracions de Pu mesurades en funció del temps (dies) pels sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe(0)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn(II)}$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; a. $\text{pH}_m \approx 9$; b. $\text{pH}_m = 12.8$. Les línies horitzontals contínues i discontinues de la figura corresponen a la solubilitat del $\text{PuO}_2(\text{am, hid}) \rightleftharpoons \text{Pu(IV)}_{\text{aq}}$ i del $\text{Pu(OH)}_3(\text{am}) \rightleftharpoons \text{Pu(III)}_{\text{aq}}$, respectivament, calculada per al corresponent pH_m utilitzant les dades termodinàmiques de Pu seleccionades a ThermoChimie.

5.3.2. Caracterització de les fases sòlides del sistema Pu(III)/Pu(IV)

Es varen seleccionar algunes fases sòlides de Fe que contenen Pu per ser caracteritzades utilitzant diverses tècniques disponibles al KIT-INE: XPS i EXAFS. L'XPS va ser utilitzat per a la caracterització de l'estat redox del Pu en la superfície de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$. Els resultats es mostren a la Figura 5.9 i la Taula 5.3.

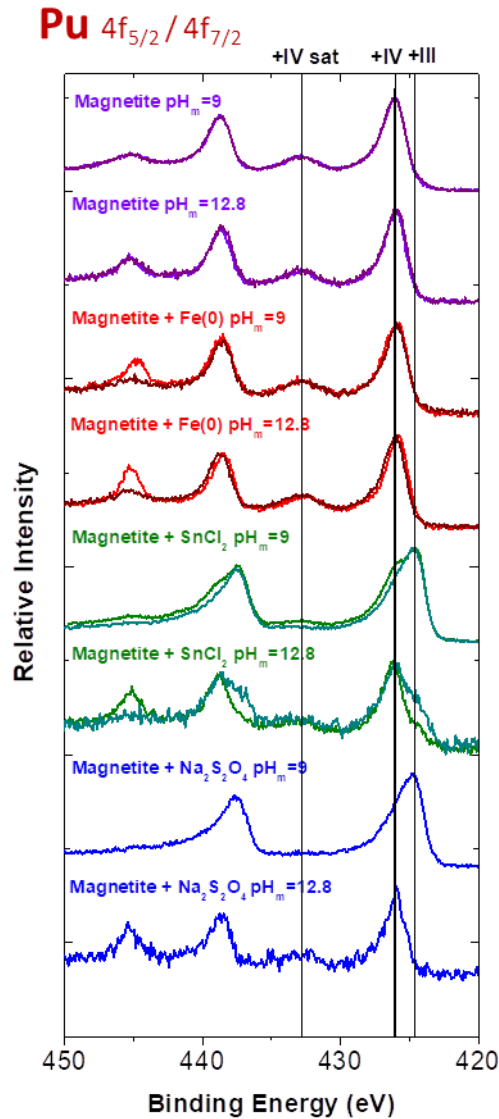


Figura 5.9. Espectres de l'XPS per transicions de Pu 4f_{5/2}/4f_{7/2} en els sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn(II)}$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ a $\text{pH}_m \approx 9$ i $\text{pH}_m = 12.8$.

Taula 5.3. Estat redox del Pu identificats en els sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Fe}(0)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ a través de l'XPS.

Magnetita + Pu				
	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}(0)$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SnCl}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
pH=9	Pu(IV)	Pu(IV)	Pu(IV)/(III)	Pu(IV)/(III)
pH= 12.8	Pu(IV)	Pu(IV)	Pu(IV)/(III)	Pu(IV)

Els resultats XPS de la Taula 5.3 confirmen la presència de Pu(IV) en les fases sòlides de tots els sistemes reductors investigats, tant a $\text{pH}_m = 9$ com a $\text{pH}_m = 12.8$. D'altra banda, els sistemes de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ promouen la reducció parcial del Pu(V) inicial a Pu(III). Aquests resultats son coherents amb les mesures de $\text{pH}_m\text{-Eh}$ que es mostren a la Figura 5.7a, especialment considerant la gran incertesa que afecta a les dades termodinàmiques de Pu per a les espècies aquoses i fases sòlides de Pu(IV) i Pu(III) esperables en aquestes condicions de pH_m .

Per altre banda, les dades EXAFS aporten informació sobre la especiació redox del Pu a les fases sòlides dels sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ a $\text{pH}_m = 12.8$ (Figura 5.10 i Taula 5.4).

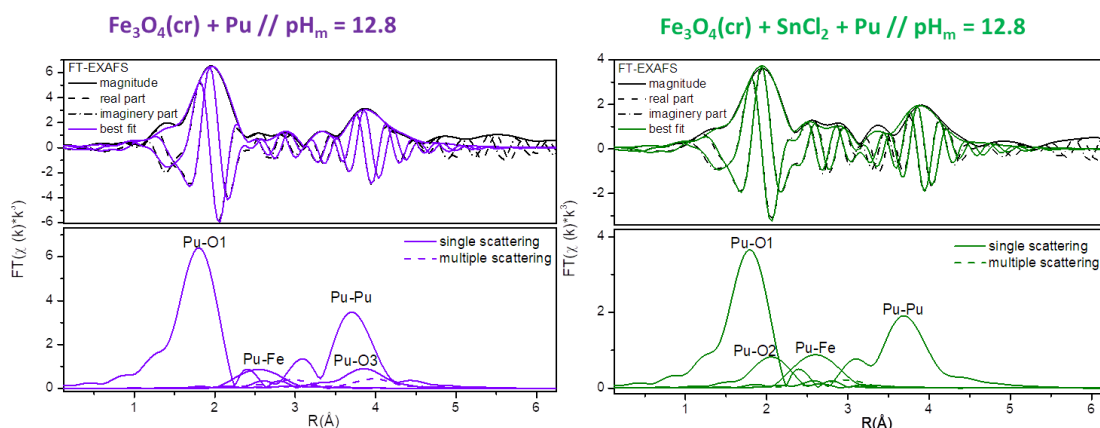


Figura 5.10. EXAFS del Pu L_{III} per a mostres sòlides dels sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn}(\text{II})$ a $\text{pH}_m = 12.8$. La distància curta Pu-O₁ correspon a Pu(IV), i la distància llarga en Pu-O₂ correspon a Pu(III).

Taula 5.4. Dades obtingudes dels millors ajustos dels espectres d'EXAFS per a $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Pu}$ //pH_m=12.8 i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{SnCl}_2 + \text{Pu}$ //pH_m=12.8, de les rutes de dispersió única (Path), numero de coordinació (N), distancia interatòmica (R), Factor de Debye Waller (σ^2) i canvi energètic del potencial de ionització (ΔE_0).

Experiment	Path	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Pu}$ pH_m=12.8	Pu-O1	7.1 ± 0.2	2.30 ± 0.01	0.007 ± 0.0004	5.5 ± 0.2
	Pu-Fe	0.7 ± 0.2	2.93 ± 0.01	0.007 ± 0.0004	5.5 ± 0.2
	Pu-Pu	7.3 ± 0.8	3.81 ± 0.01	0.007 ± 0.0004	5.5 ± 0.2
	Pu-O3	8.6 ± 2.5	4.44 ± 0.01	0.007 ± 0.0004	5.5 ± 0.2
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{SnCl}_2 + \text{Pu}$ pH_m=12.8	Pu-O1	3.9 ± 0.5	2.29 ± 0.01	0.007 ± 0.0006	5.3 ± 0.2
	Pu-O2	1 ± 0.3	2.5 ± 0.02	0.007 ± 0.0006	5.3 ± 0.2
	Pu-Fe	0.7 ± 0.2	2.99 ± 0.02	0.007 ± 0.0006	5.3 ± 0.2
	Pu-Pu	2.1 ± 0.5	3.80 ± 0.01	0.003 ± 0.002	5.3 ± 0.2

Les dades EXAFS mostrades a la Figura 5.10 i Taula 5.4 confirmen la predominança del Pu(IV) a la mostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$ a pH_m = 12.8. Per a la mateixa mostra, la presència de interaccions Pu-Pu confirma la formació de $\text{PuO}_2(\text{am, hid})$. Tanmateix, la possible presència de interaccions Pu-Fe suggereix que una part del Pu en aquest sistema es troba possiblement en forma de complex superficial. En presència de Sn(II), apareix una segona interacció Pu-O₂ a una distància significativament més gran que Pu-O₁. Aquesta observació confirma la presència de (una fracció) de Pu(III) en el sistema investigat. Així mateix, l'increment de la interacció Pu-Fe suggereix que aquest Pu(III) es troba en forma de complex superficial, mentre que molt probablement el Pu(IV) es troba en forma de $\text{PuO}_2(\text{am, hid})$.

Les dades obtingudes per l'XPS i per l'XAFS confirmen la presència del Pu(III) i del Pu(IV) en les fases sòlides dels sistemes $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn(II)}$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ a pH_m ≈ 8 – 9, i del sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr}) + \text{Sn(II)}$ a pH_m = 12.8. Aquests resultats estan en consonància amb l'estudi recent realitzat per Tasi i els seus co-autors (Tasi et al., 2018), els quals parlen de la coexistència del Pu(III) i del Pu(IV) en les fases sòlides controlant la solubilitat del Pu en sistemes sota condicions alcalines i hiperalcalines i en presència de Sn(II) (però en absència de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{cr})$).

Aquests resultats mostren també el comportament diferenciat del Pu, comparat amb els sistemes de Tc i U. Així doncs, l'estat més reduït del Pu (+III) no és el menys soluble (i per tant no és el menys mòbil), a diferència del comportament del Tc(IV) i U(IV). Tot i que l'estat d'oxidació +III existeix també per a Tc i U, aquests son només estables en condicions extremadament reductores i acídiques. Aquest comportament (sumat a la seva abundància al combustible gastat i al temps de vida mitja del

Pu-239) fan del plutoni un element especialment rellevant en el context de la gestió de residus nuclears.

6. Model termodinàmic de la solubilitat del Ni(II), hidròlisis i formació de complexos amb ISA.

6.1. Resultats experimentals i discussió per a la solubilitat del Ni(II)

6.1.1. Resultats experimentals en absència de ISA: Solubilitat del Ni(II) en sistemes de NaCl i NaNO₃

Les dades experimentals obtingudes en aquest treball per a la solubilitat Ni(II) en solucions de NaCl-NaOH i de NaNO₃, en absència d'ISA, es mostren a la Figura 6.1. Només els valors de $\log_{10} [\text{Ni}]$ quantificats per sobre del límit de detecció d'ICP-MS, per a la concentració de la sal donada, es troben representats a la figura. Cal tenir en compte que pels sistemes en solucions 3.0 M NaCl i amb $\text{pH}_m \geq 10.5$, tots els valors de $\log_{10}[\text{Ni}]$ es troben per sota del límit de detecció, i per tant, no s'han inclòs a la figura. Les diferents línies sòlides de la Figura 6.1, corresponen a la solubilitat de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$ calculada utilitzant dades termodinàmiques que han sigut obtingudes durant aquest treball (p.w.), seleccionades a la NEA-TDB (Gamsjäger et al., 2005), ThermoChimie (Giffaut et al., 2014) i també amb dades reportades en la revisió de Brown i Ekberg (2016) per a una fase microcristal·lina.

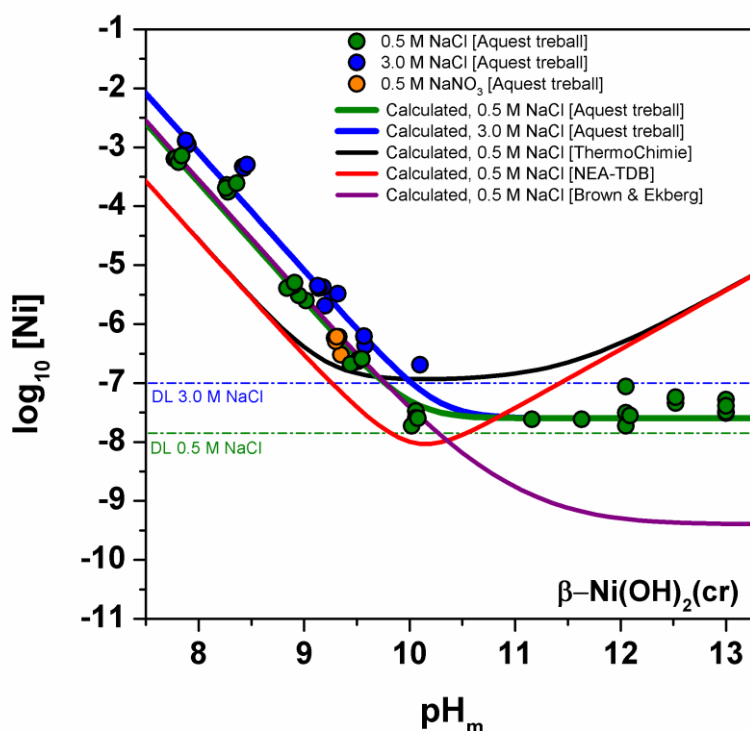


Figura 6.1. Dades experimentals de la solubilitat de Ni(II) determinades en aquest treball en solucions 0.5 M NaCl–NaOH, 0.5M NaNO₃ i 3.0 M NaCl–NaOH. Les línies sòlides corresponen a la solubilitat de $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ calculades seguint: el model termodinàmic obtingut en aquest treball [línia verda: 0.5 M NaCl i línia blava: 3.0 M NaCl]; amb les dades seleccionades per la NEA–TDB (Gamsjäger et al., 2005) [línia vermella]; amb la selecció de dades de ThermoChimie (Giffaut et al., 2014) [línia negra]; i per la selecció de Brown i Ekberg (2016) [línia lila].

Els pH_m i els $\log_{10} [\text{Ni}]$ constants varen confirmar que 310 dies són suficients per tal d'assolir l'equilibri termodinàmic en tots els sistemes amb solucions NaCl–NaOH i NaNO₃ investigats.

Les dades de solubilitat que es mostren a la Figura 6.1 es poden classificar en dues regions principals:

$\text{pH}_m \leq 10$

En aquesta regió de pH_m s'observa una disminució pronunciada de la solubilitat amb un pendent ben definit de -2 ($\log_{10} [\text{Ni}]$ vs. pH_m), tant per a sistemes 0.5 M NaCl com en sistemes 3.0 M NaCl. Aquesta observació implica que dos H^+ participen com a reactius a la reacció d'equilibri que controla la solubilitat de Ni(II) en aquesta franja de pH_m . Les dades de solubilitat obtingudes en solucions de 0.5 M NaNO₃ reproduïxen de manera precisa les dades de solubilitat obtingudes en solucions de 0.5 M NaCl, fet que assenyala que els complexos aquosos Ni(II)–Cl no tenen un paper significatiu per a

aquesta concentració de [Cl⁻]. Els càlculs termodinàmics utilitzant NEA-TDB (Gamsjäger et al., 2005), ThermoChimie (Giffaut et al., 2014) o la selecció de Brown i Ekberg (2016), clarament subestimen la solubilitat experimental determinada en aquest treball, molt probablement a causa de les diferències en la cristal·linitat de la fase sòlida (reflectida també en el tamany de partícula).

pH_m ≥ 10

La solubilitat del Ni(II) en solucions 0.5 M NaCl-NaOH es manté aproximadament contant en la regió de pH_m = 10–13. Aquesta observació confirma que cap H⁺ està implicat en la reacció d'equilibri que controla la solubilitat de Ni(II) en aquest interval de pH_m. Aquests resultats experimentals estan en desacord amb l'augment de la solubilitat calculada per aquesta regió de pH_m utilitzant dades termodinàmiques de NEA-TDB (Gamsjäger et al., 2005) i de ThermoChimie (Giffaut et al., 2014), a causa de la selecció de la espècie d'hidròlisi aniònica Ni(OH)₃⁻ en ambdós bases de dades. Per contra, les nostres observacions experimentals estan d'acord amb les dades, de solubilitat del NiO(cr) i β-Ni(OH)₂(cr), publicades per Palmer i col·laboradors (Palmer et al., 2004, 2010 i 2011) (veure Figura 6.2). A més a més, la solubilitat determinada en aquest treball està d'acord amb les dades publicades recentment sobre la solubilitat de Ni(II) en solucions 0.02 M NaOH (Felipe-Sotelo et al., 2016). Cal remarcar que, tot i que la tendència de les dades obtingudes en aquesta tesi està d'acord amb els càlculs termodinàmics utilitzant la selecció realitzada per Brown i Ekberg (2016), el model proposat per aquests autors prediu una solubilitat molt més baixa en aquesta regió de pH_m que la determinada experimentalment en aquest estudi.

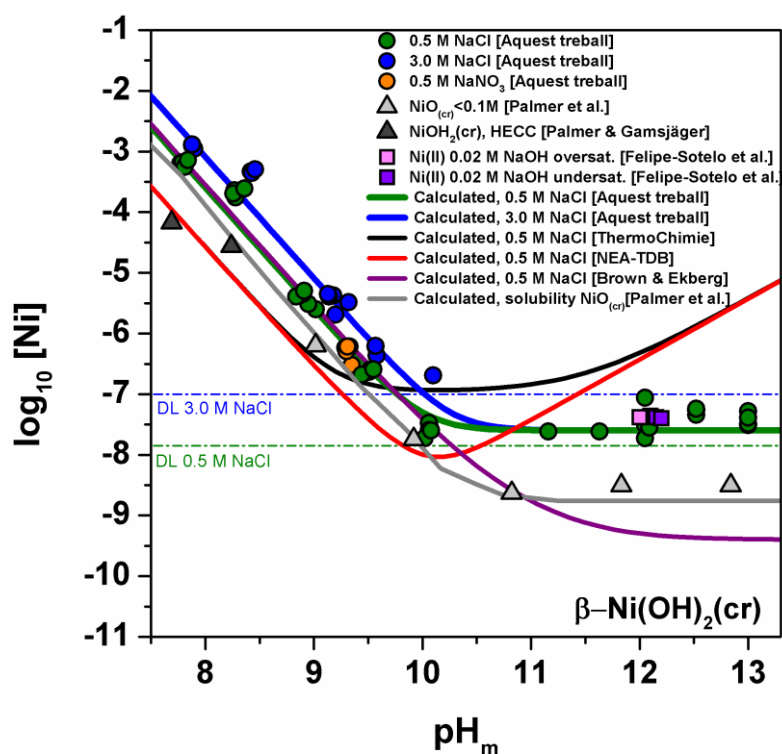


Figura 6.2. Comparació de les dades de solubilitat obtingudes en aquest treball per a for β -Ni(OH)₂(cr) amb les dades de la solubilitat del Ni(II) publicades per Palmer et al., 2004, 2010 i 2011; Palmer i Gamsjäger 2010 i Felipe-Sotelo et al., 2016.

6.1.1.1. Caracterització de la fase sòlida.

L'anàlisi d'DRX de la fase sòlida utilitzada en aquest estudi, confirma la presència única del β -Ni(OH)₂(cr) com la fase sòlida que controla la solubilitat de Ni(II) en les condicions investigades (veure Figura 6.3). Els resultats d'DRX abans i després dels experiments de solubilitat són idèntics i, per tant, mostren una bona concordança amb els espectres de referència de β -Ni(OH)₂(cr) (PDF 73-1520). També es poden observar uns reflexes de NaCl, en les fases sòlides preses dels experiments de solubilitat en 3.0 M NaCl. Això és certament degut a un rentat insuficient amb etanol de la fase sòlida abans de realitzar la caracterització amb DRX. Tot i això, a part dels patrons de NaCl identificats, les dades d'DRX en 3.0 M NaCl confirmen inequívocament la presència de β -Ni(OH)₂(cr) com a única fase sòlida de Ni(II) dissolucions concentrades de NaCl. Cal tenir en compte que els patrons d'DRX determinats en aquest treball són pràcticament els mateixos que els reportats a Palmer i Gamsjäger (2010) per β -Ni(OH)₂(cr), encara que els darrers autors han observat amplituds de pic més estrets.

Aquesta observació indica que el material utilitzat per aquests autors és més cristal·lí que el que s'ha emprat en aquest treball.

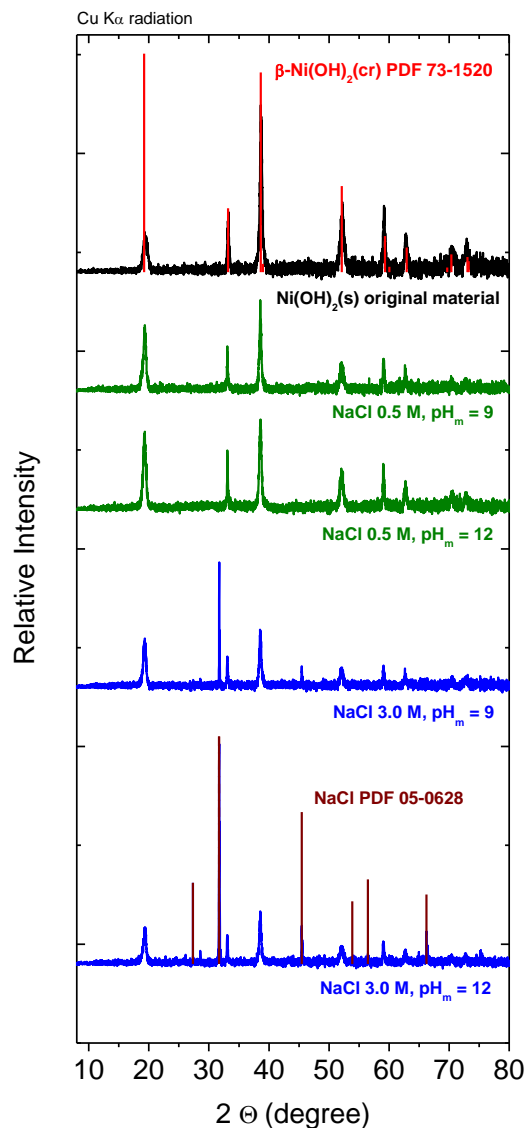


Figura 6.3. Espectres obtinguts amb l'DRX de les diferents fases sòlides dels experiments de solubilitat del Ni(II) amb solucions 0.5 i 3.0 M NaCl. Les marques de color vermell i marró, indiquen les posicions de referència pels espectres que corresponen a β -Ni(OH)₂(cr) i a NaCl (PDF 73-1520 i PDF 05-0628, respectivament).

6.1.1.2. Interpretació termodinàmica de la solubilitat del Ni(II) en absència d'ISA

La caracterització de la fase sòlida per l'DRX combinada amb l'anàlisi de les dades de solubilitat, s'han utilitzat per a definir les reaccions químiques (6.1) i (6.2) com les responsables del control de la

solubilitat de Ni(II) a $8 \leq \text{pH}_m \leq 13$. Un dels temes més crítics tractats per Gamsjäger i co-autors (Gamsjäger et al., 2005) en els experiments de solubilitat del Ni(II), és la possible presència de sals bàsiques que contaminen el $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$. Aquest fet podria produir un impacte advers sobre la precisió de la determinació de les funcions termodinàmiques del $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$. En aquest estudi, es va obtenir una concordança total entre la fase sòlida utilitzada en els experiments de solubilitat i els patrons d'DRX reportats prèviament pel $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$. Aquest fet, sumat a la observació d'una pendent molt ben definida de -2 determinada per les dades de solubilitat dins del rang $8 \leq \text{pH}_m \leq 9.5$, permet descartar la presència de $\text{Na}_x\text{Ni(OH)}_{2+x}(\text{s})$ o $\text{Ni(OH)}_{2-x}\text{Cl}_x(\text{s})$ en els sistemes investigats de solubilitat. Així doncs, el model químic derivat de les dades experimentals d'aquest estudi inclou únicament dues reaccions d'equilibri:



amb

$$\log_{10} {}^*K'_{s,0} = \log_{10} [\text{Ni}^{2+}] - 2 \log_{10} [\text{H}^+] \quad (6.3)$$

$$\log_{10} K'_{s,(1,2)} = \log_{10} [\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})] \quad (6.4)$$

i

$$\log_{10} {}^*K^\circ_{s,0} = \log_{10} {}^*K'_{s,0} + \log_{10} \gamma_{\text{Ni}^{2+}} - 2 \log_{10} \gamma_{\text{H}^+} \quad (6.5)$$

$$\log_{10} K^\circ_{s,(1,2)} = \log_{10} K'_{s,(1,2)} \quad (6.6)$$

Segons aquest model químic proposat, les constants condicionals de solubilitat per a la reacció química (6.1) es va determinar a partir de dades experimentals de solubilitat en 0.5 M NaCl i 3.0 M NaCl amb $8 \leq \text{pH}_m \leq 9.5$ segons les equacions (6.3) i (6.4). S'ha de tenir en compte, però, que en aquesta regió de pH_m i per a solucions de 3.0 M NaCl, també s'espera la formació de la espècie aquosa NiCl^+ . Per tal d'incloure la contribució del NiCl^+ a $[\text{Ni}]_{\text{tot}}$, la constant d'estabilitat seleccionada per a la reacció (6.7) a la NEA-TDB (Gamsjäger et al. 2005), va ser recalculada utilitzant SIT per a $I = 3.0$ M NaCl. La NEA-TDB no va fer cap selecció del coeficient d'interacció $\epsilon(\text{NiCl}^+, \text{Cl}^-)$, i per tant aquest valor va ser estimat en aquest treball a partir de $\epsilon(\text{NiCl}^+, \text{ClO}_4^-)$ i tot considerant la correlació entre els coeficients Cl^- i ClO_4^- descrits en Guillaumont et al., 2003.



$$\log_{10} \beta_{1,1}^{\circ} = (0.08 \pm 0.60) \text{ [Gamsjäger et al., 2005]}$$

amb

$$\varepsilon(\text{Ni}^{2+}, \text{Cl}^-) = (0.17 \pm 0.02) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ [Gamsjäger et al., 2005]}$$

i

$$\varepsilon(\text{NiCl}^+, \text{ClO}_4^-) = (0.47 \pm 0.06) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ [Gamsjäger et al., 2005]}$$

$$\varepsilon(\text{NiCl}^+, \text{Cl}^-) = 0.028 + 0.38 \varepsilon(\text{NiCl}^+, \text{ClO}_4^-) = (0.21 \pm 0.06) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ [calculat en aquest treball]}$$

En la Figura 6.4. es mostra el gràfic SIT que correspon al resultat dels valors de $\log_{10} K'_{s,0}(I = 0.5 \text{ M NaCl})$ i $\log_{10} K'_{s,0}(I = 3.0 \text{ M NaCl})$:

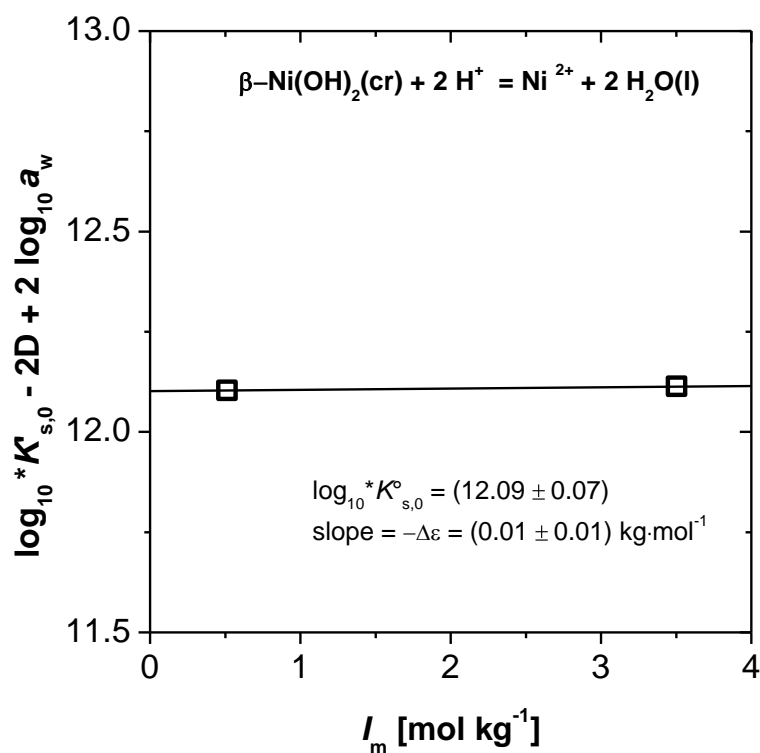


Figura 6.4. Gràfic SIT per la reacció de solubilitat: $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. La mida dels símbols representa la incertesa experimental determinada per $\log_{10} *K'_{s,0}$ (± 0.09 , com 2σ).

El pendent del gràfic SIT (Figura 6.4), correspon a $-\Delta\varepsilon = -(\varepsilon(\text{Ni}^{2+}, \text{Cl}^-) - 2\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)) = (0.01 \pm 0.01) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tenint en compte que $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = (0.12 \pm 0.01) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Gamsjäger et al., 2005), es pot calcular el valor $\varepsilon(\text{Ni}^{2+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.02) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Aquest resultat es troba en relativa concordança amb el valor actual seleccionat en Gamsjäger et al., 2005, que és $(0.17 \pm 0.02) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

El producte de solubilitat determinat en aquest treball per al β -Ni(OH)₂(cr) ($\log_{10} {}^*K_{s,0}^\circ = 12.09 \pm 0.07$) és clarament més gran que el valor seleccionat per la NEA-TDB (2005) que és $\log_{10} {}^*K_{s,0}^\circ = (11.03 \pm 0.28)$. No obstant això, el valor obtingut en aquest treball concorda amb el valor recomanat a Brown i Ekberg (2016) per a una fase microcristal·lina: $\log_{10} {}^*K_{s,0}^\circ\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\} = (11.75 \pm 0.13)$. Les discrepàncies amb el producte de solubilitat determinat per Palmer i Gamsjäger (2010), $\log_{10} {}^*K_{s,0}^\circ = (11.67 \pm 0.20)$, es poden atribuir clarament a les diferències de la mida de partícula / cristal·linitat dels dos sòlids de Ni(II) investigats (veure discussió a l'apartat 6.1.1.1.).

Una constant condicional d'equilibri per a la reacció (2) va ser calculada com la mitjana dels valors de $\log_{10} [\text{Ni}]$ determinats pel rang $10 \leq \text{pH}_m \leq 13$ en 0.5 M NaCl. Considerant que $\epsilon(\text{Ni(OH)}_2(\text{aq}), \text{Na}^+ / \text{Cl}^-) = 0$ (per definició en SIT), es pot trobar que:

$$\log_{10} K'_{s,(1,2)} = \log_{10} K^\circ_{s,(1,2)} = -(7.6 \pm 0.4)$$

On les incerteses estan calculades com a 2σ . Combinant $\log_{10} K^\circ_{s,(1,2)}$ amb $\log_{10} {}^*K_{s,0}^\circ$, mostrat anteriorment, s'obté:



$$\log_{10} K^\circ_{(1,2)} = -(19.7 \pm 0.4)$$

Aquest valor és significativament més gran que el valor recomana per Brown i Ekberg (2016), $\log_{10} K^\circ_{(1,2)} = -(21.15 \pm 0.06)$. Altres autors ha reportat també valors de $\log_{10} K^\circ_{(1,2)}$ determinats a partir d'experiments de solubilitat en el rang de temperatures 25-350°C (Palmer i Gamsjäger (2010), Tremaine i Leblanc, 1980). La combinació d'aquest valors amb $\log_{10} {}^*K_{s,0}^\circ$ seleccionat pels mateixos autors per β -Ni(OH)₂(cr) microcristal·lina dona lloc a $\log_{10} K^\circ_{s,(1,2)} = -(9.40 \pm 0.14)$. La solubilitat calculada a $\text{pH}_m > 10$ obtinguda amb aquestes dades seria gairebé dos ordres de magnitud menor que el $\log_{10}[\text{Ni}]$ obtingut experimentalment per a aquesta regió de pH en aquesta tesi. Cal destacar també que el valor recomanat per Brown i Ekberg (2016) es troba també en desacord amb les dades de solubilitat a T=25°C publicades per Palmer et al., (2010) per a β -Ni(OH)₂(cr). Així doncs, es pot concloure que el valor de $\log_{10} K^\circ_{(1,2)}$ recomanat per Brown i Ekberg (2016) està en gran part subestimat, molt probablement a causa de la limitada informació experimental de la que es disposa a T=25°C i els problemes inherents associats a la investigació de la solubilitat amb una fase metaestable (per exemple, NiO(cr) a T=25°C). Cal tenir en compte que tots els experiments de Tremain i LeBlanc (1980) van ser realitzats a temperatures de 150 i 300 °C. La fase sòlida de NiO(cr) utilitzada per Palmer et al., 2010 en els seus experiments de solubilitat és inestable per sota de T = 77

°C. De fet, els mateixos autors varen reconèixer la possible presència de $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ en la seva mostra a $T=0.3^\circ\text{C}$ basant-se en un petit pic a $2\Theta \approx 19^\circ$. Aquest fet planteja dubtes rellevants sobre les dades termodinàmiques determinades en aquest estudi.

Les dades experimentals mostrades a la Figura 6.1 per a solucions 0.5 M NaCl-NaOH amb un rang de pH_m de 10.0 – 13.0 indiquen un $\log_{10}[\text{Ni}]_{\text{tot}} \approx -7.6$ constant. Les dades de solubilitat obtingudes en solucions 3.0 M NaCl-NaOH per a $10 \leq \text{pH}_m \leq 14$ estan, en tots els casos, per sota del límit de detecció de l'ICP-MS per a aquesta concentració de sal. Aquestes observacions donen suport a les troballes d'en Palmer i coautors, i estan en desacord amb el predomini de la espècie de Ni(OH)_3^- sota condicions de pH hiperalcalines, tal i com la NEA-TDB (2005) va seleccionar-la, en funció d'un únic estudi de solubilitat experimental (Gayer & Garret, 1949).

6.1.2. Solubilitat del Ni(II) en presència de ISA

La solubilitat de Ni(II) en la presència de $[\text{ISA}] = 0.01, 0.1$ i 0.2 M i $I = 0.5$ M NaCl–NaOH–NaISA es mostra a la Figura 6.5. La figura inclou càlculs termodinàmics per a la solubilitat de $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ en la absència i presència d'ISA utilitzant dades termodinàmiques derivades d'aquest treball, així com càlculs termodinàmics en presència d'ISA basats en la selecció de dades termodinàmiques en ThermoChimie (Giffaut et al., 2014). S'ha de tenir en compte que ThermoChimie considera $\log_{10}^* K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\} = (11.03 \pm 0.28)$ tal com es selecciona actualment a la NEA-TDB (Gamsjäger et al., 2005). Aquest valor és clarament inferior al $\log_{10}^* K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\}$ determinat en el present treball, i per tant la solubilitat calculada (en absència d'ISA) és més baixa que la concentració de $[\text{Ni}]$ mesurada experimentalment en el aquest treball.

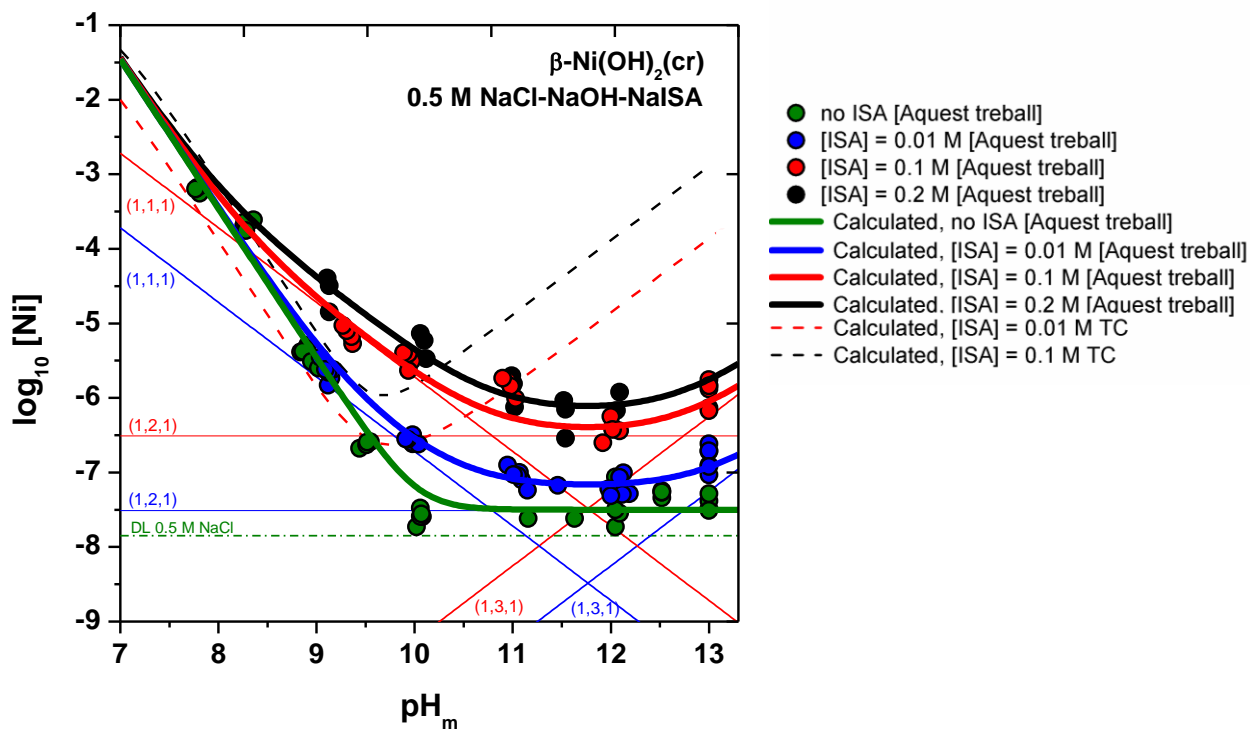


Figura 6.5. Dades experimentals de la solubilitat de Ni(II) determinada en aquest treball a 0.5M NaCl–NaOH, en absència i presència de NaISA (0.01, 0.1 and 0.2 M). Les línies sòlides corresponen a la solubilitat de $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ (línies gruixudes) i l'especiació aquosa subjacent (línies primes) en absència i presència de NaISA calculades amb el model termodinàmic obtingut en aquest treball. Les línies discontinues corresponen a la solubilitat de $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ amb la selecció de dades de ThermoChimie (Giffaut et al., 2014).

Les dades experimentals de la Figura 6.5 mostren un increment clar i constant de la solubilitat de Ni(II) amb l'augment de la concentració de [ISA]. Atès que la fase sòlida del Ni(II) que limita la solubilitat és la mateixa en totes les mostres investigades, això indica clarament una complexació significativa de Ni(II) -ISA. L'augment de la solubilitat és més evident per sobre de $\text{pH}_m \approx 10$, i es converteix en gairebé independent del pH a $\text{pH}_m \geq 11$. Per sota de $\text{pH}_m \approx 10$, l'impacte de la ISA sobre la solubilitat de Ni(II) es menys rellevant. En el cas de [ISA] = 0.01 M, la corba de solubilitat en presència d'ISA coincideix amb la solubilitat de Ni(II) en absència d'ISA a $\text{pH}_m \approx 9$. Aquesta observació reflecteix una dependència del pH diferent per a la solubilitat de Ni(II) en absència i presència d'ISA dins d'aquesta regió de pH, el que implica un nombre diferent d' H^+ en les reaccions químiques que controlen la solubilitat en ambdós sistemes.

L'augment de la solubilitat de Ni(II) amb un pendent de +1 predit per ThermoChimie (Giffaut et al., 2014) en presència d'ISA a $\text{pH}_m \geq 9.5$ (a causa de la formació de $\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}$) no es reproduït per les dades experimentals de solubilitat obtingudes en aquest treball. S'observa però una lleugera dependència del pH en la solubilitat per a valors de pH_m superiors a 12.5, fet que suggereix la formació de l'espècie $\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}$ només en aquestes condicions hiperalcalines.

6.1.1.3. Caracterització de la fase sòlida

La comparació de les dades de l'DRX recollides pels experiments de solubilitat en absència i presència d'ISA mostra patrons totalment coincidents (Figura 6.6). Els espectres recollits per l'DRX coincideixen perfectament amb els de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$ (PDF 73-1520), i per tant aquesta fase sòlida es considera que controla la solubilitat de Ni(II) en la interpretació termodinàmica que es presenta en la següent secció.

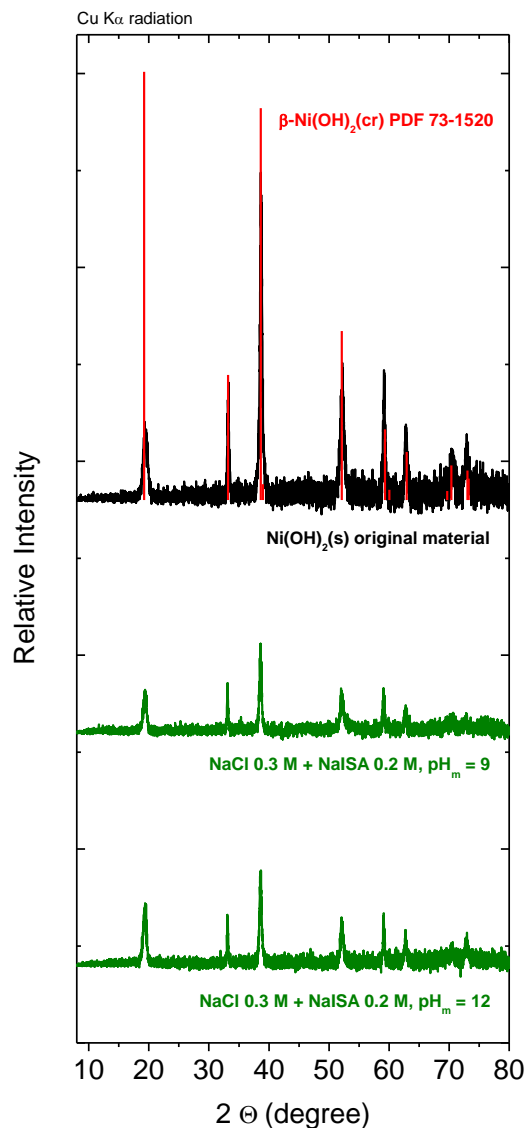
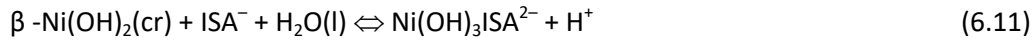
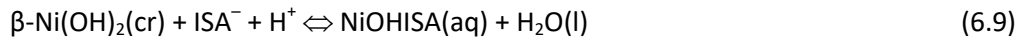


Figura 6.6. Espectres obtinguts amb l'DRX de les diferents fases sòlides dels experiments de solubilitat del Ni(II) en 0.5 M NaCl–NaISA en absència i presència de NaISA (0.2 M). Les marques de color vermell indiquen les posicions de referència per a β -Ni(OH)₂(cr) (PDF 73-1520).

6.1.1.4. Interpretació termodinàmica de la solubilitat del Ni(II) en presència d'ISA

La caracterització de la fase sòlida per l'DRX, en combinació amb l'anàlisi de les dades de solubilitat experimentals, han sigut utilitzades per a definir les reaccions químiques (6.9)- (6.11) com aquelles que controlen la solubilitat de Ni(II) en presència d'ISA.



amb

$$\log_{10} {}^*K'_{s,(1,1,1)} = \log_{10} [\text{NiOHISA}(\text{aq})] - \log_{10} [\text{ISA}^-] - \log_{10} [\text{H}^+]$$

$$\log_{10} {}^*K'_{s,(1,2,1)} = \log_{10} [\text{Ni(OH)}_2\text{ISA}^-] - \log_{10} [\text{ISA}^-]$$

$$\log_{10} {}^*K'_{s,(1,3,1)} = \log_{10} [\text{Ni(OH)}_3\text{ISA}^{2-}] + \log_{10} [\text{H}^+] - \log_{10} [\text{ISA}^-]$$

L'ajust de les dades de solubilitat de Ni(II) en presència de [ISA] = 0.01, 0.1 i 0.2 M, en combinació amb el model químic proposat anteriorment, dóna com a resultat un conjunt de constants condicionals de solubilitat que expliquen satisfactòriament totes les dades experimentals recollides en aquest treball. Les incerteses obtingudes per als valors $\log_{10} {}^*K'_{s,(1,n,1)}$ corresponents han estat calculades com a 2σ .

$$\log_{10} {}^*K'_{s,(1,1,1)}(I = 0.5 \text{ M NaCl}) = (5.3 \pm 0.3)$$

$$\log_{10} {}^*K'_{s,(1,2,1)}(I = 0.5 \text{ M NaCl}) = -(5.5 \pm 0.5)$$

$$\log_{10} {}^*K'_{s,(1,3,1)}(I = 0.5 \text{ M NaCl}) = -(18.3 \pm 0.7)$$

També es van analitzar les dades de solubilitat incloent deliberadament l'espècie NiISA^+ en l'ajust. Aquest ajust no va convergir, ja que la solubilitat Ni(II) dins del rang $8 \leq \text{pH}_m \leq 10$ té una dependència òbviament diferent de pH_m en absència (pendent $\{\log_{10} [\text{Ni}] \text{ vs. } \text{pH}_m\} \approx -2$, predominant el Ni^{2+} en solució) i presència (pendent $\{\log_{10} [\text{Ni}] \text{ vs. } \text{pH}_m\} \approx -1$, predominant el $\text{NiOHISA}(\text{aq})$ en solució) de ISA. Warwick et al. (2003) i Almond et al. (2016) varen proposar $2.1 \leq \log_{10} K' \leq 2.6$ per a la reacció d'equilibri $\text{Ni}^{2+} + \text{ISA}^- \Leftrightarrow \text{NiISA}^+$, basada en mesures polarogràfiques i potenciomètriques a $\text{pH} \approx 7$. Tot i que les nostres dades experimentals no permeten confirmar o descartar la formació de NiISA^+ a $\text{pH} \approx 7$, permeten afirmar amb seguretat que l'impacte d'aquesta espècie en la solubilitat de $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ és més aviat menor i que les constants d'estabilitat publicades per Warwick et al. (2003) i Almond et al. (2016) molt probablement són sobreestimades.

El predomini de l'espècie $\text{NiOHISA}(\text{aq})$ en el rang de pH_m 8-10 proporciona informació indirecta sobre l'estructura de la formació de complexos Ni(II)-ISA. Per al mateix rang de pH, però en absència d'ISA, s'ha demostrat que l'espècie Ni^{2+} predomina en solució. Sembla evident que la complexació de Ni^{2+} amb ISA^- (un donador d'electrons fort) no pot incrementar l'acidesa del catió Ni^{2+} i promoure la seva

hidròlisi, d'altra manera absent (per aquest rang de pH) en solucions sense ISA. En lloc d'això, es pot especular que la complexació de Ni²⁺ amb ISA fa incrementar l'acidesa del grup α-OH del lligand, que es per a aquest sistema en concret es desprotonaria a $-\log_{10}[\text{H}^+] \approx 8$. Així doncs, es pot considerar que el complex que es forma és molt probable NiISA_H(aq). S'ha de tenir en compte que, en absència de qualsevol catió metàl·lic (àcid dur), la deprotonació del grup α-OH d'ISA s'ha estimat per a $-\log_{10}[\text{H}^+] \approx 14$ (Evans, 2003). En absència d'una prova espectroscòpica definitiva per a la hipòtesi proposada, s'ha mantingut la nomenclatura NiOHISA (aq).

Els experiments s'han dut a terme en presència de NaISA a I = 0.5M NaCl-NaOH i, per tant, l'extrapolació a I = 0 s'ha realitzat utilitzant els següents coeficients d'interacció iònica SIT:

$$\varepsilon(\text{NiOHISA}(\text{aq}), \text{Na}^+/\text{Cl}^-) = 0 \text{ [per definició de SIT]}$$

$$\varepsilon(\text{Ni}(\text{OH})_2\text{ISA}^-, \text{Na}^+) = -(0.05 \pm 0.10) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [obtingut per analogia de càrrega] (Hummel, 2009)}$$

$$\varepsilon(\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}, \text{Na}^+) = -(0.10 \pm 0.10) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [obtingut per analogia de càrrega] (Hummel, 2009)}$$

i

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,1,1)}^{\circ} = \log_{10} {}^*K'_{s,(1,1,1)} + \log_{10} \gamma_{\text{NiOHISA}(\text{aq})} + \log_{10} a_w - \log_{10} \gamma_{\text{ISA}^-} - \log_{10} \gamma_{\text{H}^+}$$

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,2,1)}^{\circ} = \log_{10} {}^*K'_{s,(1,2,1)} + \log_{10} \gamma_{\text{Ni}(\text{OH})_2\text{ISA}^-} - \log_{10} \gamma_{\text{ISA}^-}$$

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,3,1)}^{\circ} = \log_{10} {}^*K'_{s,(1,3,1)} + \log_{10} \gamma_{\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}} + \log_{10} \gamma_{\text{H}^+} - \log_{10} \gamma_{\text{ISA}^-} - \log_{10} a_w$$

resultant:

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,1,1)}^{\circ} = (5.6 \pm 0.3)$$

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,2,1)}^{\circ} = -(5.5 \pm 0.5)$$

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,3,1)}^{\circ} = -(18.9 \pm 0.7)$$

La combinació de $\log_{10} {}^*K_{s,(1,n,1)}^{\circ}$ (n=1-3) amb $\log_{10} {}^*K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})\}$ determinada anteriorment, permet calcular les constants de formació per als complexos NiOHISA(aq), Ni(OH)₂ISA⁻ i Ni(OH)₃ISA²⁻ (veure Taula 6.1).

La comparació dels càlculs termodinàmics utilitzant el model derivat en aquest treball amb les dades experimentals recollides, es mostren a la Figura 6.5, en funció del pH_m, i a la Figura 6.7 en funció del log₁₀[ISA]. Ambdues figures mostren un bon acord entre les solubilitats experimentals i calculades

per al Ni(II) per a tots els sistemes investigats, fet que recolza els models químics i termodinàmics derivats en aquest estudi per al sistema de Ni(II) en presència d'ISA.

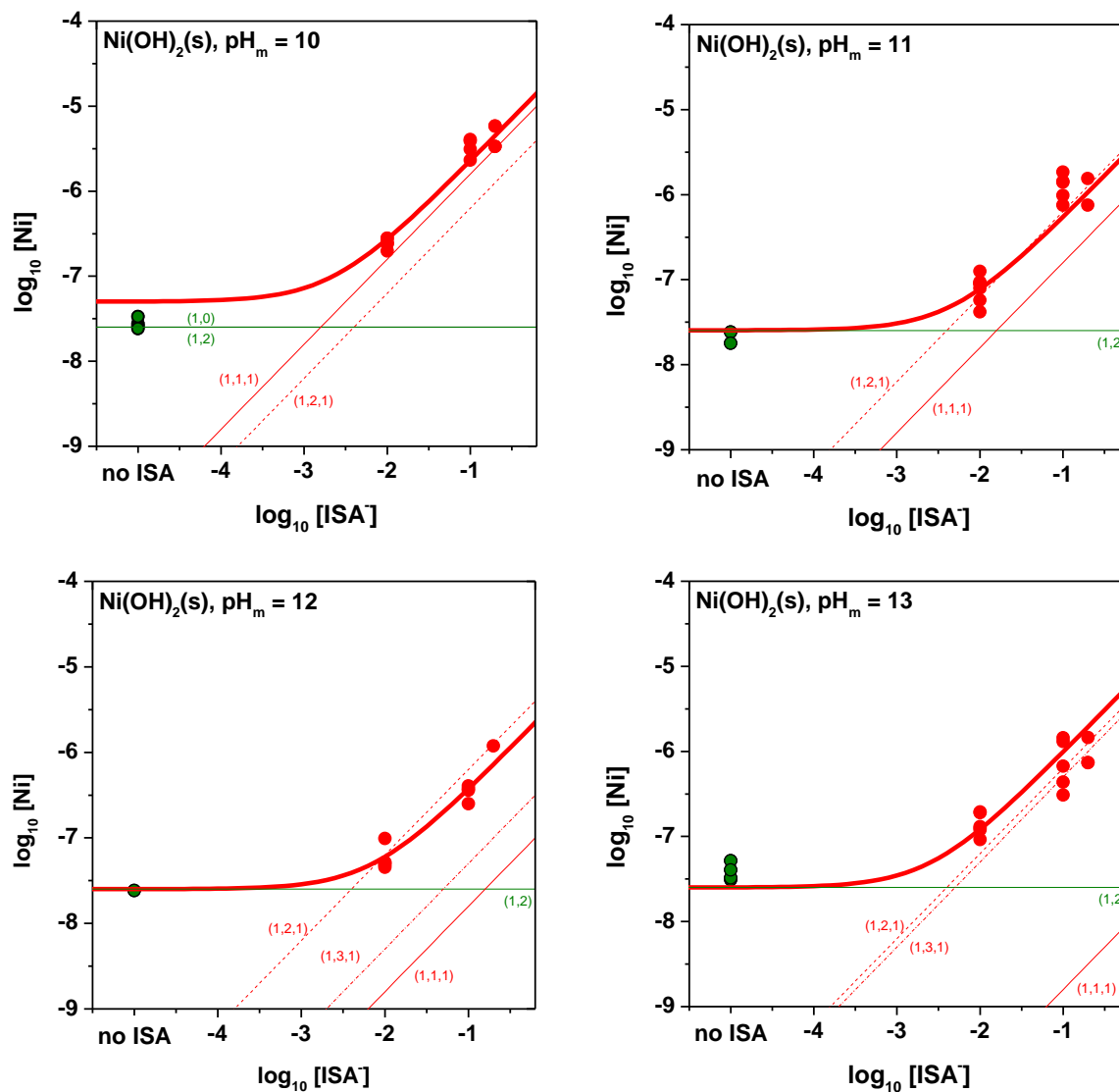


Figura 6.7. Dades experimentals de solubilitat de Ni(II) determinades en aquest treball a 0.5 M NaCl–NaOH amb increment de les concentracions de NaISA (0.01, 0.1 i 0.2 M; símbols en vermell). Les dades de solubilitat determinades per un mateix pH_m en absència de ISA estan incloses (símbols verds) per poder comparar. Les línies solides corresponen a la solubilitat total de $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ calculada amb el model termodinàmic derivat en aquest treball (línies gruixudes) i l'especiació aquosa subjacent (línies primes).

6.1.1.5. Models químics, termodinàmics i d'activitat per al sistema Ni²⁺-Na⁺-H⁺-Cl⁻-OH⁻-ISA⁻-H₂O(l)

La Taula 6.1 resumeix reaccions químiques i dades termodinàmiques determinats en aquest treball o publicats a Gamsjäger et al. (2005) per Ni(II) en absència i presència d'ISA⁻. Aquests models expliquen correctament les dades de solubilitat experimental recollides a $8 \leq \text{pH}_m \leq 13$. La Taula 6.2 proporciona tots els coeficients d'interacció iònica de SIT utilitzats en aquest treball per a les espècies aquoses de Ni(II), tal com es va publicar a Gamsjäger et al. (2005) o s'han estimat en aquest treball.

Taula 6.1. Constants d'estabilitat per la solubilitat, hidròxid i complexos d'ISA de Ni(II) determinades en aquest treball o reportades prèviament a Gamsjäger et al. (2005).

Reaccions	$\log_{10} {}^*K^\circ$	Referències
Solubility	$\log_{10} {}^*K^\circ_{s,0}$	
$\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	(12.09 ± 0.07)	Aquest treball
Hydroxide complexes	$\log_{10} {}^*K^\circ_{(1,n)}$	
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Ni(OH)}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$	$-(19.7 \pm 0.4)$	Aquest treball
Chloride complexes	$\log_{10} K^\circ_{(1,n)}$	
$\text{Ni}^{2+} + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{NiCl}^+$	(0.08 ± 0.60)	Gamsjäger et al. (2005)
ISA complexes	$\log_{10} {}^*K^\circ_{(1,n,1)}$	
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{ISA}^- \Leftrightarrow \text{NiOHISA}(\text{aq}) + \text{H}^+$	$-(6.5 \pm 0.3)$	Aquest treball
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{ISA}^- \Leftrightarrow \text{Ni(OH)}_2\text{ISA}^- + 2 \text{H}^+$	$-(17.6 \pm 0.5)$	Aquest treball
$\text{Ni}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{ISA}^- \Leftrightarrow \text{Ni(OH)}_3\text{ISA}^{2-} + 3 \text{H}^+$	$-(31.0 \pm 0.7)$	Aquest treball

Taula 6.2. Coeficients d'interacció d'ió SIT utilitzats en aquest treball pels hidròxids de Ni(II) i pels complexos d'ISA.

<i>i</i>	<i>j</i>	$\varepsilon(i, j)$	Referències
Ni ²⁺	Cl ⁻	(0.17 ± 0.02)	Gamsjäger et al. (2005)
NiCl ⁺	Cl ⁻	(0.21 ± 0.06)	Estimada per correlació amb $\varepsilon(i, \text{ClO}_4^-)$
Ni(OH) ₂ (aq)	Na ⁺ / Cl ⁻	0	Per definició de SIT
NiOHISA(aq)	Na ⁺ / Cl ⁻	0	Per definició de SIT
Ni(OH) ₂ ISA ⁻	Na ⁺	-(0.05 ± 0.10)	Obtingut per analogia de càrrega (Hummel, 2009)
Ni(OH) ₃ ISA ²⁻	Na ⁺	-(0.10 ± 0.10)	Obtingut per analogia de càrrega (Hummel, 2009)

7. Conclusions

Aquesta tesi doctoral ha investigat la termodinàmica del sistema redox Fe(II)/Fe₃O₄(cr), l'efecte d'aquestes condicions redox sobre l'estat redox i la mobilitat dels radionúclids que son sensitius a les condicions redox: U, Pu i Tc. A més, la solubilitat de Ni(II) sota les condicions alcalines i reductores imposades per la magnetita/Fe(II), tenint també en compte l'efecte de l'ISA, com a producte de degradació de la cel·lulosa en condicions alcalines imposades pel ciment.

S'ha investigat la **solubilitat de la α -Fe₃O₄** en sistemes aquosos de NaCl-NaOH i dins de l'interval $8 \leq \text{pH}_m \leq 13$. Els resultats obtinguts en aquest estudi proporcionen una base sòlida per a la interpretació termodinàmica de la magnetita en sistemes reductors i la corresponent hidròlisi de Fe(II). A més a més, la primera i la segona constants d'hydròlisi de Fe(II) que es determinen en aquest estudi estan d'acord amb els estudis previs de solubilitat i potenciometria. D'altra banda, existeixen diferències rellevants sobre la tercera constant d'hydròlisi de Fe(II) determinada en aquesta tesi, en comparació amb la majoria de investigacions prèvies. Les condicions considerades en aquest estudi son àmpliament més favorables per a la caracterització d'aquesta espècie, degut a la estabilització de la espècie de Fe(III) Fe(OH)₄⁻ en les condicions de temperatura elevada investigades prèviament.

S'ha de tenir en compte que el valor de la constant de **solubilitat de la magnetita** derivada en aquest estudi, a partir de experiments amb solubilitat a T = 22°C, $\log K_{s0} = 12.9 \pm 0.4$ és significativament més gran que els valors actualment disponibles en les bases de dades termodinàmiques (que han estat derivades d'estudis termoquímics d'alta temperatura i que tenen implicacions en la cristal·linitat dels sòlids obtinguts) i per tant, haurien de donar una representació més realista del comportament de la magnetita en condicions SFR.

El conjunt de dades que s'ha presentat en aquest treball proporciona l'estudi termodinàmic més complet dels fins ara disponibles per a la magnetita i Fe(II) en solució i sota condicions (pH, pe, T) rellevants per a repositoris de residus radioactius en general i, en particular, pel SFR. A més a més, les noves dades termodinàmiques obtingudes en aquest treball suggereixen la necessitat de modificar el límit redox definit per la magnetita que esdevé estable en condicions mes reductores i les fases sòlides de Fe(III) i un augment de la concentració de Fe(II) en solució en equilibri amb la magnetita.

També s'ha investigat l'**estat redox de Pu, U i Tc** en solucions aquoses diluïdes de NaCl-NaOH, en condicions altament alcalines i en presència de ferro i els seus productes de corrosió anaeròbica. Els resultats obtinguts han demostrat que el pH i l'Eh imposat per la corrosió anaeròbica del ferro en presència de ciment, controla l'estat redox i la solubilitat dels radionúclids clau com U, Pu i Tc. Els resultats obtinguts mostren també que les reaccions de transferència d'electrons i la solubilitat dels radionúclids resultant, depenen molt de l'alcalinitat del sistema. Cal afegir que en presència de

magnetita i sota condicions lleugerament alcalines (pH al voltant de 8) la major part de les concentracions dels radionúclids són inferiors a 10^{-8} molar, excepte en el cas del Pu. Per aquest radionúclid, la presència de Pu(III) incrementa la concentració fins a 10^{-6} molar. En les condicions alcalines esperades per a un dipòsit de ciment (pH = 12.8), la velocitat del procés de reducció es alenteix, només les concentracions de Pu són inferiors a 10^{-8} molar. El Tc(IV) aquós, encara que aparentment reduït, s'estabilitza a causa de la formació d'espècies d'hidròlisi anióniques de Tc(IV) i les concentracions mesurades es troben en el rang de 10^{-6} molar. L'U(VI) no es redueix degut a la magnetita a pH = 12.8 i les concentracions resultants són un rang molar de 10^{-5} .

Totes aquestes observacions indicarien que la cinètica d'aquestes reaccions redox seria relativament lenta, especialment a valors de pH més elevats. Com ja s'ha indicat al treball de Bruno (1997), els temps de reacció característics d'aquests processos de transferència multielectrònica amb canvis estructurals importants es troben en el rang de 10 a 1000 anys, els quals s'han de comparar amb els temps de residència previstos per les aigües subterrànies al dipòsit SFR que es troba en el rang de milers d'anys.

Referent al sistema Ni(II)/H₂O/ISA s'ha investigat la solubilitat de β -Ni(OH)₂(cr) en **absència d'ISA** per a sistemes aquosos de NaCl-NaOH, en el rang de pH_m: 7.5 to 13 i a T=22 C. Aquest estudi ha demostrat que la solubilitat de Ni(II) està controlada per β -Ni(OH)₂(cr), i pot ser explicat pel predomini de Ni²⁺ i Ni(OH)₂(aq) en la fase aquosa. Les diferències en el valor de $\log_{10} *K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\}$ determinat en aquest treball i les dades disponibles a la bibliografia, cal destacar l'important paper que juga la mida de partícula i la cristal·linitat en els efectes del control de solubilitat que ja van ser racionalitzats per Schindler (196X). L'ús del $\log_{10} *K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\}$ seleccionat actualment a la NEA-TDB (Gamsjäger et al., 2005) per a una fase sòlida molt cristal·lina tendeixen a subestimar la solubilitat de Ni(II) en sistemes naturals i antropogènics. No s'ha trobat al llarg d'aquest treball cap evidència per a la formació de les espècies anióniques Ni(OH)₃⁻ per a pH_m ≤ 13, el que apuntaria a que mesures de solubilitat prèvies van estar afectades per la presència de CO₂ o altres impureses. La solubilitat de β -Ni(OH)₂(cr) roman independent del pH per a una concentració total de níquel per sota de $\approx 10^{-7}$ M dins del rang de pH de 10 a 13.

La **solubilitat de β -Ni(OH)₂(cr)** a $7.5 \leq \text{pH}_m \leq 13$ augmenta fins a 2 ordres de magnitud en **presència d'ISA** en funció de la concentració total d'ISA. Aquests resultats confirmen la capacitat de ISA de superar la hidròlisi fins i tot en condicions de pH fortament alcalines. Les dades de solubilitat obtingudes en aquest treball es poden explicar correctament amb un model químic senzill, incloent el predomini dels complexos NiOHISA(aq), Ni(OH)₂ISA⁻ i Ni(OH)₃ISA²⁻ en la fase aquosa. Aquests

resultats a més a més proporcionen proves indirectes sobre la deprotonació del grup -OH d'ISA a $\text{pH}_m > 8$ induït per la complexació amb Ni(II).

Aquesta tesi doctoral presenta un estudi experimental complet per a la presentació de models químics i termodinàmics per al sistema Ni(II)/ISA/H₂O de solucions diluïdes de NaCl en el rang de pH: 8 fins 13. Els models d'equilibri desenvolupats en aquest treball representen una millora significativa i són altament rellevants per determinar la mobilitat dels radionúclids de Ni en les condicions del repositori SFR.

Conclusions (English version)

In this PhD thesis we have investigated the thermodynamics of the Fe(II)/Fe₃O₄(cr) redox system, the effect of this system on the redox condition and mobility of redox sensitive radionuclides like: U, Pu and Tc. Furthermore, the solubility of Ni(II) under the reducing and alkaline conditions imposed by the magnetite/Fe(II)/cement system has been studied. The effect of ISA, as degradation product of cellulose under cementitious conditions, on the solubility of Ni(II) has also been investigated.

We have investigated **the solubility of α -Fe₃O₄** aqueous Na-Cl-NaOH solutions in the pH_m range 8 to 13. The results from these investigations provide a firm base for the thermodynamic interpretation of the solubility of magnetite under alkaline-reducing conditions. The stability constants for the formation of Fe(OH)⁺ and Fe(OH)₂(aq) are in good agreement with previous solubility and potentiometric determinations. However, there are important differences regarding the stability of the anionic Fe(II) hydrolysis species Fe(OH)₃⁻, compared to the results reported in previous thermodynamic studies. Our experiments have been performed in conditions that minimize the formation of the Fe(III) species Fe(OH)₄⁻, whose stability is enhanced at the elevated temperatures considered in previous studies.

Concerning the value of **logK_{so} of α -Fe₃O₄** obtained from our **solubility** data at T = 22°C, we have obtained 12.9 ±0.4 which is relatively larger than the values previously reported. These data were obtained in high temperature studies which has implications for the cristallinity of the solids obtained. We believe that our low T data is more relevant for the behaviour of magnetite under SFR conditions.

The set of data we have obtained and that is presented in this work constitute the basis for the most comprehensive thermodynamic study of the Fe(II)/Fe₃O₄/H₂O system so far presented under the relevant (pH, pe and T) conditions for radioactive waste management and the SFR repository

conditions in particular. The data obtained would indicate that there is a need to revise the redox stability limit of magnetite which becomes stable under more reducing conditions, as well as an increase of the Fe(II) concentration in solution in equilibrium with magnetite.

We have also investigated the **redox behaviour of U, Pu and Tc** in diluted aqueous NaCl-NaOH solutions, under highly alkaline conditions in the presence of iron and magnetite, as anaerobic corrosion product. The results obtained indicate that the pH and pe (Eh) imposed by the anaerobic corrosion of iron under alkaline conditions control the redox state of key nuclides like U, Pu and Tc. The results obtained would imply that the electron transfer reactions and their subsequent solubility are clearly dependent on the alkalinity of the system. At pH around 8 U and Tc solubilities are in the 10^{-8} molar range, while for Pu the concentration increases to 10^{-6} due to the presence of aqueous Pu(III). At higher pH the electron transfer reaction becomes slower for the reduction of U(VI) and for Tc(IV) anionic hydroxo species are responsible for obtaining solubilities at pH=12.8 that are higher than the ones obtained at pH=8. In the case of Pu the results are the opposite, Pu(III) is stable at pH=8 in the presence of magnetite and Fe(II) and the resulting solubility is in the 10^{-6} molar range, while they drop under 10^{-8} molar at pH=12.8, indicating the predominance of Pu(IV). Our observations would point out that U(VI) is not reduced by magnetite in cementitious conditions for reaction times of years.

All these observations would indicate that the kinetics of these electron transfer reactions becomes slower at higher pH. This is in agreement with the multiple observations presented in Bruno (1997) where characteristic reaction times of 10 to 1000 years are typical of these multielectron transfer reactions with structural rearrangement as the ones in the U(VI)/U(IV) and Tc(VII)/Tc(IV) redox systems, which has to be compared with the average residence times of groundwaters in the SFR repository which are in range of thousands of years

Concerning the Ni(II)/H₂O/ISA system we have investigated the solubility of β -Ni(OH)₂(cr) **in the absence of ISA** and in the pH_m 7.5 to 13 at T=22 C. We have demonstrated the stability of β -Ni(OH)₂(cr) under these conditions and the predominance of the free cation Ni²⁺ and Ni(OH)₂(aq) in aqueous solution. As in the case of magnetite, the solid phase obtained under low temperature conditions is less stable than the one synthesized at higher temperature. This is the result of crystallinity and particle size effects that were already rationalised by Schindler (196X). The datum selected by the NEA-TDB compilation (Gamsjäger et al., 2005), for a highly crystalline β -Ni(OH)₂(cr) clearly underestimates the solubility of Ni(II) at low temperature in natural and anthropogenic systems. We have not found any evidence for the formation of Ni(OH)₃⁻ up to pH=13 which would indicate that previous observations were probably affected by the presence of CO₂ or other

impurities. The measured Ni(II) concentrations in equilibrium with de β -Ni(OH)₂(cr) remain constantly in the 10⁻⁷ molar range between pH_m 10 to 13.

In the **presence of ISA** the **solubility of β -Ni(OH)₂(cr)** at $7.5 \leq \text{pH}_m \leq 13$ increases up to 2 orders of magnitude, depending on the total ISA concentration. This indicates the complexing strength of ISA even at high OH⁻ concentrations, which is able to displace the hydroxo anion to build Ni(II)-ISA complexes. The data obtained in our investigations can be explained by taking into consideration the formation of the following ternary species NiOHISA(aq), Ni(OH)₂ISA⁻ i Ni(OH)₃ISA²⁻ in the aqueous phase. The results obtained would indicate the potential deprotonation of the –OH group of ISA as a result of the complexation of Ni(II).

As a result, this PhD thesis presents a complete study of the Ni(II)/ISA/H₂O system in dilute NaCl aqueous solutions in the range of pH 8 to 13 which constitutes a clear improvement of previous thermodynamic models and are highly relevant to assess the mobility of Ni radionuclides under SFR repository conditions.

References

- Almkvist, L., Gordon, A.;** 2007. Low and intermediate level Reference waste inventory 2007, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Almond, M., Belton, D., Humphreys, P. N., & Laws, A. P.,** 2016. A study of the metal binding capacity of saccharinic acids formed during the alkali catalysed decomposition of cellulosic materials: nickel complexation by glucoisosaccharinic acids and xyloisosaccharinic acids. *Carbohydrate research*, 427, 48-54.
- Altmaier, M., Metz, V., Neck, V., Muller, R., Fanghänel, T.,** 2003. Solid-liquid equilibria of $Mg(OH)_2(cr)$ and $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O(cr)$ in the system Mg-Na-H-OH-O-Cl-H₂O at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 3595-3601.
- Askarieh M M, Chambers A V, Daniel F B D, FitzGerald P L, Holtom G J, Pilkington N J, Rees J H,** 2000. The chemical and microbial degradation of cellulose in the near field of a repository for radioactive wastes. *Waste Management* 20, 93–106.
- Atkins, M., & Glasser, F. P.,** 1992. Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization. *Waste Management*, 12(2-3), 105-131.
- Atkins, M., Glasser, F. P., & Kindness, A.,** 1992. Cement hydrate phase: solubility at 25 C. *Cement and concrete research*, 22(2-3), 241-246.
- Baes, C. F., & Mesmer, R. E.,** 1976. Hydrolysis of cations. Wiley.
- Bildstein, K. L.,** 2006. Migrating raptors of the world: their ecology & conservation. Cornell University Press.
- Bradbury, M. H., Van Loon, L. R.,** 1997. Cementitious Near-field Sorption Data Bases for Performance Assessment of a L/ILW Repository in a Palfris Host Rock, PSI Bericht 98-01, CEM-94: Update I.
- Brown, P. L., Ekberg, C.,** 2016. Hydrolysis of Metal Ions, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany.
- Bruno, J.,** 1997, Trace Element Modelling in Grenthe I, and Puigdomènech I. Modelling in Aquatic Chemistry OCDE-NEA, Paris (France).
- Chivot, J.,** 2004. Thermodynamique des produits de corrosion: Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température. Andra.
- Ciavatta, L.,** 1980. The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria. *Annali Di Chimica*, 70, 551-562.
- Colàs, E.,** 2013. Complexation of Th(IV) and U(VI) by polyhydroxy and polyamino carboxylic acids. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).
- Cronstrand, P.,** 2007. Modelling the long-time stability of the engineered barriers of SFR with respect to climate changes. SKB R-07-51, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

Duro, L., Grivé, M., Domènech, C., Roman-Ross, G., Bruno, J., 2012. Assessment of the evolution of the redox conditions SFR1. Technical report TR-12-12. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

Duro, L., Domènech, C., Grivé, M., Roman-Ross, G., Bruno, J., Källström, K., 2014. Assessment of the evolution of the redox conditions in a low and intermediate level nuclear waste repository (SFR1, Sweden). *Appl. Geochem.*, 49, 192-205.

Ehrenfreund, M., Leibenguth, J. L., 1970. Hydrolysis equilibriums of the ions of Fe(II) studied by ultraviolet and visible spectrophotometry. II. Study in 2M ammonium sulfate or 2M sodium perchlorate, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2498-2505.

Evans, N., 2003. Studies on Metal α -Isosaccharinic Acid Complexes. PhD thesis, Loughborough University.

Fanger, G., Skagius, K., Wiborgh, M., 2001b. Complexing agents in SFR, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

Felipe-Sotelo, M., Hinchliff, J., Field, L. P., Milodowski, A. E., Holt, J. D., Taylor, S. E., Read, D., 2016. The solubility of nickel and its migration through the cementitious backfill of a geological disposal facility for nuclear waste. *J. Hazard Mater.*, 15, 314:211-9.

Gamsjäger, H., Bugajski, J., Gajda, T., Lemire, R. J., Preis, W., 2005. Chemical thermodynamics of Nickel. (OECD, NEA-TDB) Elsevier, Science Publishers B. V., Amsterdam.

Gayer, K. H., & Woontner, L., 1956. The solubility of ferrous hydroxide and ferric hydroxide in acidic and basic media at 25. *The Journal of Physical Chemistry*, 60(11), 1569-1571.

Giffaut, E., Grivé, M., Blanc, Ph., Vieillard, Ph., Colàs, E., Gailhanou, H., Gaboreau, H., Gaboreau, S., Marty, N., Madé, B., Duro, L., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: *ThermoChimie. Appl. Geochem.*, 49, 225-236.

Glaus, M. A., Van Loon, L. R., Achatz, S., Chodura, A., Fischer, K., 1999. Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of acementitious repository for low and intermediate level radioactive waste Part I: Identification of degradation products. *Anal. Chim. Acta*, 398, 111–122.

Glaus, M. A., Van Loon, L. R., Schwyn, B., Vines, S., Williams, S. J., Larsson, P., Puigdomenech, I., 2008. Long-term predictions of the concentration of α -isosaccharinic acid in cement pore water. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1107.

Glaus, M. A., Van Loon, L. R., 2008. Degradation of Cellulose under Alkaline Conditions: New Insights from a 12 Years Degradation Study. *J. Environ. Polym. Degrad.*, 42, 2906-2911.

González-Siso, M.R., Gaona, X., Duro, L., Almaier, M. and Bruno, J., 2018. Thermodynamic model of Ni(II) solubility, hydrolysis and complex formation with ISA. *Radiochimica Acta*, ISSN (Online) 2193-3405, ISSN (Print) 0033-8230.

Greenfield, B. J., Harrison, W. N., Robertson, G. P., Somers, P. J., Spindler, M.W., 1993. Mechanistic Studies of the Alkaline Degradation of Cellulose in Cement, AEA Technology Plc, Harwell, United Kingdom.

Grivé, M., Duro, L., Colàs, E., Giffaut, E., 2015. Thermodynamic data selection applied to radionuclides and chemotoxic elements: An overview of the ThermoChimie-TDB. *Applied Geochemistry*, 55, 85-94.

Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., 2003. Update on the chemical thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc., (OECD, NEA-TDB) Elsevier, Science Publishers B. V., Amsterdam.

Hedström, B. O. A., 1953. Studies on the hydrolysis of metal ions. VI. The hydrolysis of the iron(II) ion, Fe²⁺, *Ark. Kemi*, 5,457-468.

Herm, M., Gaona, X., Rabung, Th., Fellhauer, D., Crepin, C., Dardenne, K., Altmaier, M., Geckeis, H., 2015. Solubility and spectroscopic study of An(III)/Ln(III) in dilute to concentrated Na–Mg–Ca–Cl–NO₃ solutions. *Pure and Applied Chem.*, 87(5), 487–502.

Höglund, L. O., 2001. Project SAFE. Modelling of long-term concrete degradation processes in the Swedish SFR repository (No. SKB-R-01-08). Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

Huber, F., Schild, D., Vitova, T., Rothe, J., Kirsch, R. and Schäfer, T., 2012. U(VI) removal kinetics in presence of synthetic magnetite nanoparticles *Geochimica et Cosmochimica Acta* 96 154-173.

Hummel, W., 2009. Ionic strength corrections and estimation of SIT ion interaction coefficients, Paul Scherrer Institut, PSI report TM-44-09-01.

Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J., & Thoenen, T., 2002. Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01. *Radiochimica Acta*, 90(9-11), 805-813.

Ilton E. S., Boily J.-F. o., Buck E. C., Skomurski F. N., Rosso K. M., Cahill C. L., Bargar J. R. and Felmy A. R., 2010. Influence of dynamical conditions on the reduction of U(VI) at the magnetite solution interface. *Environ. Sci. Technol.* 44, 170–176.

Johnson, G. K., Bauman, J. E., Jr., 1978. Equilibrium constants for the aquated iron(II) cation, *Inorg. Chem.*, 17, 2774-2779.

Kanert, G. A., Gray, G. W., & Baldwin, W. G., 1976. The solubility of magnetite in basic solutions at elevated temperatures (No. AECL-5528). Atomic Energy of Canada Ltd.

Keith-Roach, M., Lindgren, M., & Källström, K., 2014. Assessment of complexing agent concentrations in SFR. SKB R-14-03, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Kirsch, R., Fellhauer, D., Altmaier, M., Neck, V., Rossberg, A., Fanghänel, T., and Scheinost, T., 2011. Oxidation State and Local Structure of Plutonium Reacted with magnetite, mackinawite, and chukanovite. *Environmental science & technology*, 45(17), 7267-7274.

Kobayashi, T., Scheinost, A.C., Fellhauer, D., Gaona, X. and Altmaier, M., 2013. Redox behavior of Tc(VII)/Tc(IV) under various reducing conditions in 0.1M NaCl solutions. *et al. Radiochim. Acta* 101, 323-332.

Lagerblad, B., & Trägårdh, J., 1994. Conceptual Model for Concrete Long Time Degradation in a Deep Nuclear Waste Repository, Swedish Cement and Concrete Research Institute. SKB TR 95-21, Svensk Karnbranslehantering AB.

Lemire, R. J., Berner, U., Musikas, C., Palmer, D. A., Taylor, P., and Tochiyama, O. , 2013. Chemical Thermodynamics of Iron, Part 1. In OECD/Nuclear Energy Agency, Thermodynamic Data Bank(Vol. 13).

Mesmer, R. E., 1971. Hydrolysis of iron(2+) in dilute chloride at 25°, *Inorg. Chem.*, 10, 4, 857-858.

Montemor M F, Simões A M P, Ferreira M G S, 2003. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. *Cement and Concrete Composites* 25, 491–502.

Moreno, L., Skagius, K., Södergren, S., & Wiborgh, M., 2001. Project SAFE. Gas related processes in SFR (No. SKB-R--01-11). Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.

Motellier, S., Richet, C., & Merel, P., 1998. Analysis of cellulose degradation products by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 804(1-2), 363-370.

Neck, V., Altmaier, M., Seibert, A., Yun, J. L., Marquardt, C. M., Fanghänel, Th., 2007. Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of PuO_{2+x}(s, hyd). *Radiochim. Acta*, 95, 193-207.

Palmer, D. A., Bénézeth, P., Xiao, C., Wesolowski, D. J., Anovitz, L. M., 2011. Solubility measurements of crystalline NiO in aqueous solution as a function of temperature and pH. *J. Solution Chem.*, 40, 680–702.

Palmer, D. A., Gamsjäger, H., 2010. Solubility measurements of crystalline β-Ni(OH)₂ in aqueous solution as a function of temperature and pH. *J. Coord. Chem.*, 63 , 2888-2908.

Palmer, D. A., Bénézeth, P., Wesolowski, D. J., 2004. Solubility of Nickel Oxide and Hydroxide in Water. 14th Int. Conf. Prop. Water Steam Kyoto.

Palmer, D. A., Benezeth, P., Wesolowski, D. J., Anovitz, L. M., Machesky, M. L., Hayashi, K. I., & Hyde, K. E., 1997. Solubility of, and hydrogen ion adsorption on, some metal oxides in aqueous solutions to high temperatures (No. CONF-970623--1). Oak Ridge National Lab., TN (United States).

Plyasunova, N. V., Zhang, Y., Mohammed, M., 1998. Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in solutions. IV. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Ni²⁺ at 298.15 K. *Hydrometallurgy*, 48, 43–63.

Pointeau, I., Hainos, D., Coreau, N., Reiller, P., 2006. Effect of organics on selenite uptake by cementitious materials. *Waste Management*, 26, 733–740.

Pointeau, I., Coreau, N. and Reiller, P. 2008. Uptake of anionic radionuclides onto degraded cement pastes and competing effect of organic ligands. *Radiochim. Acta* 96, 367-374.

Rai, D., Rao, L., Moore, A., 1998. The influence of isosaccharinic acid on the solubility of Np(IV) hydroxide. *Radiochim. Acta*, 83, 9–13.

Schindler, P. W., 1967. Heterogeneous Equilibria Involving Oxides, Hydroxides, Carbonates and hydroxide Carbonates. In *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. Adv. Chem. Ser., 67, 196-221.

Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Weinheim; New York: Wiley-VCH. DOI: 10.1002/9783527613229.

SKB 2008a Project SFR 1 SAR-08. Update of priority of FEPs from Project SAFE. SKB report R-08-12, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

SKB, 2008b. Safety analysis SFR 1: Long-term safety. SKB Rapport R-08-130, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

SKB, 2014. Engineered Barrier Process Report for the Safety Assessment SR-PSU. TR-14-04, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

SKB, 2015. Safety analysis for SFR Long-term safety, Main report for the safety assessment SR-PSU, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

SKB, 2015 .Low and intermediate level waste in SFR Reference inventory for waste 2013. Technical report SKB R 15-15. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

Smart, N.R., Blackwood, D.J., Werme, L., 2001. The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters. Technical report SKB TR 01-22, 47 p.

Soylev T A, François R, 2003. Quality of steel–concrete interface and corrosion of reinforcing steel. *Cement and Concrete Research* 33, 1407–1415.

Stumm W, Morgan J J, 1996. *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. New York: Wiley.

Sweeton, F. H., and Baes, C. F., 1970. The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2(4), 479-500.

Takashi, M., Posey, F. A., 1967. Application of the electrochemical pH-stat to the study of the hydrolysis of metal ions, *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 35, (1967), 633-663, in Japanese, see also an extended abstract: *J. Electrochem. Soc. Japan*, 35, (1967), p. 166 (in English).

Tasi, A.G., Gaona, X., Fellhauer, D., Böttle, M., Rothe, J., Dardenne, k., Schild, D., Grivé, M., Colàs, E., Bruno, J., Källström, K., Altmaier, M. and Geckeis, H., 2018. Redox behavior and solubility of plutonium under alkaline, reducing conditions. *RCA*. doi.org/10.1515/ract-2017-2870.

Thoenen, T., Hummel, W., Berner, U., & Curti, E., 2014. The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07.

Tremaine, P. R., & LeBlanc, J. C., 1980. The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of Fe 2+ in water to 300 C. *Journal of solution chemistry*, 9(6), 415-442.

Van Loon, L. R., Glaus, M. A., 1997. Review of the kinetics of alkaline degradation Of cellulose in view of its relevance for safety assessment of radioactive waste repositories. *J. Environ. Polym. Degrad.*, 5, 97-109.

Van Loon, L. R., Glaus, M. A., 1998. Experimental and theoretical studies on alkaline degradation of cellulose and its impact on the sorption of radionuclides, Nagra TR 97-04.

Van Loon, L.R., Glaus, M.A., Stallone, S. and Laube, A. 1997. Sorption of Isosaccharinic Acid, a Cellulose Degradation Product, on cement. *Environmental Science & Technology*, 31(4) 1243-1245.

Vercammen, K., 2000. Complexation of Calcium, Thorium and Europium by alpha-Isosaccharinic Acid under Alkaline Conditions. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich.

Warwick, P., Evans, N., Hall, T., Vines, S., 2003. Complexation of Ni(II) by α -isosaccharinic acid and gluconic acid from pH 7 to pH 13. *Radiochim. Acta*, 91, 233–240.

Whistler, R., BeMiller, J., 1961. *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 2, Reactions of Carbohydrates, Academic Press, New York.

Yalçıntaş, E., Gaona, X., Scheinost, A., Kobayashi, T., Altmaier, M. and Geckeis, H., 2015. Redox chemistry of Tc(VII)/Tc(IV) in dilute to concentrate NaCl and MgCl₂ solutions. *Radiochim. Acta* 2015;103(1):57-72.

Yalçıntaş, E., Gaona, X., Altmaier, M., Dardenne, K., Polly, R. and Geckeis, H., 2016. Thermodynamic description of Tc(IV) solubility and hydrolysis in dilute to concentrated NaCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions. *Dalton Trans.*, 45, 8916-8936.

Ziemniak, S. E., Jones, M. E., & Combs, K. E. S., 1995. Magnetite solubility and phase stability in alkaline media at elevated temperatures. *Journal of solution chemistry*, 24(9), 837-877.

Appendix

1. Publication

Radiochimica Acta, 106, 31–45 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2762>

Thermodynamic model of Ni(II) solubility, hydrolysis and complex formation with ISA

Maria Rosa González-Siso¹, Xavier Gaona^{2,*}, Lara Duro¹, Marcus Altmaier², Jordi Bruno^{1,*}

¹Amphos²¹, Passeig Garcia i Faria, 49-51, 1-1a, 08019 Barcelona, Spain

²Institute for Nuclear Waste Disposal, Karlsruhe Institute of Technology, P.O. Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany

*corresponding authors: xavier.gaona@kit.edu; jordi.bruno@amphos21.com

Abstract

The solubility of β -Ni(OH)₂(cr) was investigated at $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ in the absence and presence of α -isosaccharinic acid (ISA), the main degradation product of cellulose under alkaline pH conditions. Batch solubility experiments were performed from undersaturation conditions under inert gas (Ar) atmosphere.

Solubility experiments in the absence of ISA were conducted in 0.5 and 3.0 M NaCl–NaOH solutions at $7.5 \leq \text{pH}_m \leq 13$ (with $\text{pH}_m = -\log_{10} m_{\text{H}^+}$). XRD analyses of selected solid phases collected after completing the solubility experiments (≈ 300 days) confirmed that β -Ni(OH)₂(cr) remains as solid phase controlling the solubility of Ni(II) in all investigated conditions. Based on the slope analysis ($\log_{10} [\text{Ni}]$ vs. pH_m) of the solubility data and solid phase characterization, the equilibrium reactions $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ and $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr}) \Leftrightarrow \text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$ were identified as controlling the solubility of Ni(II) within the investigated pH region. The conditional equilibrium constants determined from the solubility experiments at different ionic strengths were evaluated with the specific ion interaction theory (SIT). In contrast to the current thermodynamic selection in the NEA–TDB [1], solubility data collected in the present work does not support the formation of the anionic hydrolysis species Ni(OH)₃[−] up to $\text{pH}_m \leq 13.0$.

Solubility experiments in the presence of ISA were conducted in 0.5 M NaCl–NaOH–NaISA solutions with $0.01 \text{ M} \leq [\text{NaISA}] \leq 0.2 \text{ M}$ and $9 \leq \text{pH}_m \leq 13$. XRD analyses confirmed that β -Ni(OH)₂(cr) is also the solid phase controlling the solubility of Ni(II) in the presence of ISA. Solubility data of all investigated systems can be properly explained with chemical and thermodynamic models including the formation of the complexes NiOHISA(aq), Ni(OH)₂ISA[−] and Ni(OH)₃ISA^{2−}.

The reported data confirm the low solubility ($< 10^{-7}$ M) of Ni(II) in hyperalkaline pH conditions representative of cementitious environments ($10 \leq \text{pH} \leq 13$), which increases to up to 10^{-5} M in the presence of 0.2 M NaISA. These results significantly improve source term estimations for Ni(II) in environments relevant for the disposal of low and intermediate level radioactive waste (L/ILW). The chemical and thermodynamic models derived in this work can be implemented in geochemical models/calculations, and provide further confidence in the safety analysis of repositories for the disposal of L/ILW.

Keywords: nickel; solubility; hydrolysis; ISA; thermodynamics; SIT

1. Introduction

The Swedish Final Repository SFR1 at Forsmark started in 1988 to operate the final disposal of low- and intermediate level radioactive waste (L/ILW) in Sweden. Due to the predicted growth of L/ILW as a result of the planned dismantling and reactor licencing activities, SKB is planning the construction of an extension of SFR1 under the name of SFR3 (from here on we will unify them under the name of SFR). In both cases, cementitious materials play an important role, not only as an immobilization matrix for the waste itself but also as backfill and construction material for galleries and storage vaults. These materials will impose highly alkaline pH conditions ($10 \leq \text{pH} \leq 13.3$) on the intruding water over a very long time scale [2]. The resulting alkaline porewaters will have a strong impact on the solubility, hydrolysis and complexation reactions of the radionuclides disposed of in SFR.

^{59}Ni ($t_{1/2} = 7.5 \cdot 10^4$ a) and ^{63}Ni ($t_{1/2} = 96$ a) are activation products of stable isotopes of Ni, Zn and Co disposed of in SFR as a component in the spent ion-exchange resins resulting from the cleaning of the reactor coolant water [3]. According to the long-term safety analysis of SFR, both isotopes are important contributors to the radiotoxicity of the disposed wastes [4]. ^{59}Ni can be found in the austenitic steel in the reactor, as activation product of Ni dissolved in the coolant and in corrosion particles deposited on the core. In the case of ^{63}Ni , sources are austenitic steels in the core. Stainless steel contains around 10% of Ni, increasing further to 50–75% in Inconel. Furthermore, Ni is also found as an impurity in Zircaloy (approx. 40 ppm) and in reactor fuel (approx. 20 ppm) [3]. Using the estimated inventory of radionuclides expected in SFR1 repository and the volumes and amounts of cement in SFR1 [5,6], Grivé et al.[7] concluded that the maximum concentration of Ni active isotopes, ^{59}Ni and ^{63}Ni expected in the different vaults is in the range of $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ to $2.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

Low- and intermediate level radioactive waste contains both organic and inorganic ligands. The main sources of organic ligands present in SFR are decontamination agents at the nuclear power plant (EDTA, DTPA, NTA, among others), degradation products of bitumen, ion exchange resins, cellulose and cement additives. An accurate knowledge of radionuclide interaction with the remaining organic ligands is important because of the potential impact of complexation on radionuclide solubility and sorption. Under highly alkaline cement porewaters, cellulose is slowly degraded to low molecular weight compounds. The final products depend on the porewater composition, although in the presence of Ca^{2+} favours the formation of α -isosaccharinic acid (ISA, see Figure 1) [8-12]. Hence, ISA is considered as one of the main representatives of polyhydroxy carboxylic acids expected in cementitious environments.

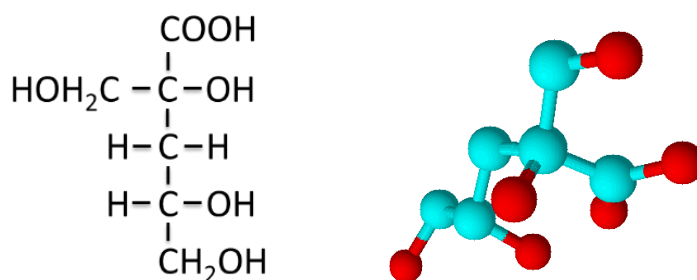


Figure 1: Two representations of the α -isosaccharinic acid (α -ISA) chemical structure.

Within this framework, an accurate knowledge of the solution chemistry of Ni(II) under alkaline to hyperalkaline pH conditions and the impact of ISA on the solubility of Ni(II) in cementitious environments is very relevant to assess the source term (*i.e.* robust upper-limit values of the aqueous Ni(II) concentration in the direct vicinity of the waste packages) of Ni(II) in repositories for the disposal of L/ILW, and thus in the safety assessment of SFR.

2. Discussion of previous experimental studies in the literature

2.1. Solubility and hydrolysis of Ni in the absence of ISA

The solution chemistry of Ni(II) is characterized by a moderate hydrolysis and the formation of the sparingly soluble oxo-hydroxides under alkaline to hyperalkaline pH conditions. Theophrastrite (β -Ni(OH)₂(cr)) is the solid phase controlling the solubility of Ni(II) at $T = 25^\circ\text{C}$, transforming into bunsenite (NiO(cr)) above at $T = 77^\circ\text{C}$ [13]. Several experimental studies have previously investigated the solubility of β -Ni(OH)₂(cr) in aqueous systems. These publications were critically reviewed in the NEA–TDB volume dedicated to Ni [1]. One of the relevant shortcomings identified in many of the reviewed solubility studies was the insufficient knowledge / characterization of the Ni solid phase controlling the solubility, especially in terms of crystallinity (*e.g.* particle size) and presence of impurities (*e.g.* Na⁺, Cl⁻). The effect of particle size on the solubility constant of a solid is a well-known effect which is particularly critical for metal oxides [14–16]. This is also reflected in the large differences of $\log_{10} K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\}$ reported in the literature (see Table 1). Indeed, the recent review by Brown and Ekberg [17] classified the solubility data available for β -Ni(OH)₂(cr) with respect to their crystallinity and proposed $\log_{10} K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\} = (11.75 \pm 0.13)$ for the microcrystalline phase and (10.96 ± 0.20) for the more crystalline one.

Several hydrolysis species of Ni(II) are selected in the NEA–TDB review, namely NiOH⁺, Ni₂OH³⁺, Ni₄(OH)₄⁴⁺ and Ni(OH)₃⁻ (see Table 1). The consideration in the selected chemical model of Ni(OH)₃⁻ as the only species forming under alkaline to hyperalkaline conditions was based on a single solubility study at 25°C [18]. A very large uncertainty was assigned to the selected hydrolysis constant to reflect the outcome of additional experimental data gathered at higher temperatures [19,20]. Solubility data reported in Gayer and Garret [18] was also re-

interpreted within the ThermoChimie project including the predominance under alkaline to hyperalkaline pH conditions of both $\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$ and Ni(OH)_3^- [21]. Conversely, more recent solubility studies with $\text{NiO}(\text{cr})$ and $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ did not observe the formation of Ni(OH)_3^- up to $\text{pH} \approx 13$ [13,22-24]. Instead, these authors proposed the only formation of Ni^{2+} and $\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$ in the aqueous phase. Felipe-Sotelo et al. [25] found also a very low solubility of Ni(II) in 0.02 M NaOH ($\approx 5 \cdot 10^{-8}$ M). This observation is again not consistent with the formation of a very stable Ni(OH)_3^- species. The very discrepant results available in the literature are possibly related with the very strong carbonate complexes formed by Ni(II), which requires that solubility experiments in the alkaline pH range are performed in inert-gas atmosphere under strict exclusion of CO_2 . The uncertainties affecting the thermodynamically calculated solubility and hydrolysis of Ni(II) under alkaline to hyperalkaline conditions represent an important limitation when assessing the chemical behaviour of this radionuclide in cementitious systems, and deserves further experimental studies.

Table 1: Equilibrium constants available in the literature, selected in NEA–TDB [1], ThermoChimie [21] databases and the review by Brown and Ekberg [17] for the solubility and hydrolysis of Ni(II). All data reported at $T = 25^\circ\text{C}$, except otherwise indicated.

Solubility	$\log_{10} {}^*K_{s,0}^\circ$	Reference
$\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	12.20 ^{a,b,c}	Britton [26]
	10.78 ^{b,d}	Gayer and Garrett [18]
	10.80 ^{b,d}	Feitknecht and Hartmann [27]
	10.89 ^{b,d}	Novak-Adamic et al. [28]
	12.1	Poulson and Drever [29]
	(11.9 ± 0.1)	Mattigod et al. [30]
	(10.52 ± 0.59)	Plyasunova et al. [31] - review
	11.81 ^c	Ziemniak and Goyette [22]
	(11.03 ± 0.28)	Gamsjäger et al. [1]- review
	(11.67 ± 0.20) ^c	Palmer and Gamsjäger [13]
	(11.03 ± 0.28)	Giffaut et al. [21]- review
	(10.96 ± 0.20) ^d	Brown and Ekberg [17] – review
	(11.75 ± 0.13) ^c	Brown and Ekberg [17] – review
<hr/>		
Hydroxide complexes	$\log_{10} {}^*K_{(1,n)}^\circ$	
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$	−(9.54 ± 0.14)	Gamsjäger et al. [1] – review
	−(9.54 ± 0.14)	Giffaut et al. [21]– review
	−(9.90 ± 0.03)	Brown and Ekberg [17] – review
$2 \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Ni}_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	−(10.6 ± 1.0) ^e	Gamsjäger et al. [1]– review
$4 \text{Ni}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+} + 4 \text{H}^+$	−(27.52 ± 0.15)	Gamsjäger et al. [1]– review
	−(27.52 ± 0.15)	Giffaut et al. [21] – review
	−(27.9 ± 0.6)	Brown and Ekberg [17] – review
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Ni(OH)}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$	−(18.0 ± 0.3)	Giffaut et al. [21] – review
	−(21.15 ± 0.06)	Brown and Ekberg [17]– review
$\text{Ni}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Ni(OH)}_3^- + 3 \text{H}^+$	−(29.2 ± 1.7)	Gamsjäger et al. [1]– review
	−(29.2 ± 1.7)	Giffaut et al. [21]– review

a. $T = 18^\circ\text{C}$; b. as calculated by Gamsjäger et al. [1]; c. classified as micro-crystalline $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ in Brown and Ekberg [17]; d. classified as crystalline $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ in Brown and Ekberg [17]; e. same stability constants recommended in Giffaut et al. [21] and Brown and Ekberg [17].

2.2. Complexation of Ni(II) with ISA

Only a very limited number of experimental studies are available in the literature dedicated to the complexation of Ni(II) with ISA [25,32–34*]. From these studies, only Warwick et al. [33] and Almond et al. [34] provide thermodynamic data for Ni(II)–ISA aqueous complexes

* All data in the peer-review paper by Warwick et al. [33] were originally reported in the PhD thesis by Evans [35].

* All experiments in Tremain and LeBlanc [19] were performed at 150 and 300°C. Palmer et al. [13] reported that NiO(cr) is not stable below $T = 77^\circ\text{C}$. The same authors claimed that NiO(cr) remains metastable for a certain time at $T < 77^\circ\text{C}$, and thus that their experiments below this temperature with short equilibration times were representative of the equilibrium with NiO(cr). Although only two XRD diffractograms are provided in this publication, the authors acknowledge the possible presence of $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$.

forming under the alkaline to hyperalkaline pH conditions relevant in cementitious systems (see Table 2). Both studies combined analogous experimental techniques (spectrophotometry and potentiometric titrations) and used very high Ni(II) concentrations (up to 0.01 M) for the determination of the stoichiometry of the complexes forming. Note that under hyperalkaline pH conditions, these concentrations of Ni(II) are clearly above the solubility limit of β -Ni(OH)₂(cr) (both crystalline and micro-crystalline phases, see section 2.1). Warwick et al. [33] and Almond et al. [34] conducted additional sorption experiments at lower [Ni(II)] to determine the stability constants of the Ni(II)–ISA complexes according with the stoichiometry derived from spectroscopic / potentiometric measurements. Both Warwick et al. [33] and Almond et al. [34] proposed the formation the aqueous species NiISA⁺ and Ni₂(OH)₄ISA⁻ prevailing at pH \approx 7 and pH \approx 13, respectively. Although insufficiently characterized in the original publications, these studies reported also the formation of the solid Ni₂(OH)₃ISA(s) at 7.2 < pH < 9.6. Felipe-Sotelo et al. [25] investigated the solubility of Ni(II) in the absence and presence of cellulose degradation products (CDP), a complex mixture of polyhydroxycarboxylic compounds. The authors observed a clear increase in the solubility of Ni(II) at pH \approx 12 – 13 in the presence of CDP, although no quantitative interpretation was provided due to the intrinsic chemical complexity of their system.

Table 2: Equilibrium constants available in the literature for the complexation of Ni(II) with ISA. All data reported at T = 25°C, except otherwise indicated.

Equilibrium reaction	pH	log ₁₀ <i>K</i>	Reference
Ni ²⁺ + ISA ⁻ \leftrightarrow NiISA ⁺	6.2	1.99	Motellier and Charles [32]
	7.0	(2.20 ± 0.36) ^a	Warwick et al. [33]
	7.0	(2.58 ± 0.07) ^b	Warwick et al. [33]
	7.0	(2.07 ± 0.13) ^c	Almond et al. [34]
	7.0	(1.94 ± 0.15) ^d	Almond et al. [34]
2Ni ²⁺ + ISA ⁻ + 4OH ⁻ \leftrightarrow Ni ₂ (OH) ₄ ISA ⁻	13.0 ^e	(29.85 ± 0.89)	Warwick et al. [33]
	13.0 ^e	(29.0 ± 0.5) ^c	Almond et al. [34]
	13.0 ^e	(30.6 ± 0.5) ^d	Almond et al. [34]

a. determined by sorption (Schubert method); b. determined by polarography; c. corresponding to the complexation with α -ISA ; d. corresponding to the complexation with β -ISA; e. pH used for the quantification of the stability constants (Schubert method). Other pH values were used for the determination of the stoichiometry of the complexes.

Experimental data reported in Warwick et al. [33] were re-interpreted by Grivé et al. [7]. The latter authors argued that although polynuclear species may explain the data obtained at high [Ni(II)] (in spectrophotometric and potentiometric titrations), the formation of these species is very unlikely at the low [Ni(II)] used in the sorption experiments ($\approx 10^{-9}$ M). Instead, Grivé et al. [7] were able to properly explain sorption data by only defining the monomeric species NiISA⁺ and Ni(OH)₃ISA²⁻. Note however that sorption experiments were only performed at pH = 13, and thus a conclusive experimental evidence of the stoichiometry of the Ni(II)–OH–ISA complex/es prevailing in this pH-region at low [Ni(II)] cannot be attained from these data only. These uncertainties represent a relevant limitation in the assessment of the chemical behaviour of Ni(II) in cementitious systems in the presence of cellulose degradation products.

3. Experimental description

3.1. Chemicals

All solutions were prepared with purified water (Milli-Q academic, Millipore) and purged for two hours with Ar before use to remove traces of O₂ and CO₂. All samples were prepared, stored and handled inside an inert gas (Ar) glovebox (O₂ < 5 ppm) at $T = 22 \pm 2$ °C. A commercial Ni(OH)₂(s) (Acros Organics) was used as solubility-controlling phase in all experiments. NaCl, NaNO₃ and Ca(OH)₂(s) (all of them p.a.) were obtained from Merck. HCl and NaOH Titrisol[®] (Merck) were used to adjust the pH in the sample preparation. Carbonate impurities in 1.0 M NaOH (Titrisol) were quantified as $(3.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ M.

NaISA(s) was synthesized in the present study from the alkaline degradation of α -lactose hydrate (Sigma Aldrich) following the approach summarized in section 3.2. A Chelex ® 100 ion exchange resin (Na-form, analytical grade, Sigma-Aldrich) was used for the conversion of Ca(ISA)₂(s) into NaISA. Diethyl ether (C₄H₁₀O, ACS reagent grade, VWR BDH Prolabo®) was used to remove water from the final product.

3.2. Synthesis and characterization of NaISA(s)

The calcium salt of isosaccharinic acid was synthesized following the procedure reported by Whistler and BeMiller [36] with some modifications from Vercammen et al. [37] and Evans et al. [35]. In a first step, α -lactose hydrate was contacted with an aqueous solution saturated with Ca(OH)₂(s), and the mixture stirred during 3 days at room temperature in an inert gas (Ar) glovebox. The resulting suspension was heated for 10 hours and filtered whilst hot. A final volume reduction was performed in a rotary evaporator, and the mixture was left overnight at $T = 9$ °C. The resulting white crystals (Ca(ISA)₂(s)) were removed by filtration and washed with cold water, ethanol and acetone.

Ca(ISA)₂(s) was converted into NaISA(s) using a cation exchange resin in the Na-form. An accurate description of the method is reported by Greenfield et al. [38], Glaus et al. [39], Pointeau et al. [40], Colàs [41], among others. Briefly, 2 g of Ca(ISA)₂(s) were suspended in 500 mL of Milli-Q water in the presence of 25 g of resin. The mixture was agitated with a magnetic stirrer for approximately 1 hour, and then filtered with filter paper (Whatman blue ribbon, < 2 μ m). The filtrate was evaporated on a heating plate at $T = 60$ °C until a brown viscous liquid was obtained. The remaining water content was removed using water-free diethyl-ether. The combination of repeated addition/evaporation of diethyl ether with a cooling step ($T = 9$ °C, laboratory fridge) resulted in a pale yellow solid phase, NaISA(s).

Both Ca(ISA)₂(s) and NaISA(s) were characterized using XRD (X-ray diffraction), (solution) ¹H and ¹³C NMR (nuclear magnetic resonance), quantitative chemical analysis and TOC (total organic content). XRD measurements were performed using a D8 Advance diffractometer (Bruker AXS) equipped with a Cu radiation tube. The resulting diffractograms were compared with data reported in the literature for Ca(ISA)₂(cr), and confirmed the only presence of the Ca-salt of ISA [42]. Appropriate amounts of Ca(ISA)₂(s) and NaISA(s) were dissolved in weakly alkaline solutions (pH \approx 9) and the resulting solutions characterized using ¹H and ¹³C NMR. NMR spectra of these samples were recorded at $T = 300$ K on a Bruker

Avance III 400 spectrometer. The results confirm that ISA is the main organic component in both $\text{Ca}(\text{ISA})_2(\text{s})$ and $\text{NaISA}(\text{s})$ (> 95%).

Ratios of Ca:ISA and Na:ISA in $\text{Ca}(\text{ISA})_2(\text{s})$ and $\text{NaISA}(\text{s})$ synthesized in the present work were quantified by a combination of quantitative chemical analysis and TOC measurements. Appropriate amounts of both solid phases were dissolved in water, and [Na] and [Ca] were quantified by ICP–OES (Optima 8300 DV, Perkin Elmer) and ICP–MS (X-Series II, Thermo Scientific), respectively. Aliquots of the same samples were also investigated by TOC using a Shimadzu TOC5000 equipment. The combination of these data resulted in Ca:ISA and Na:ISA ratios of 1:2 and 1:1, respectively, confirming the successful synthesis of the targeted $\text{Ca}(\text{ISA})_2(\text{s})$ and $\text{NaISA}(\text{s})$ compounds.

3.3. pH measurements

A combination glass pH electrode (type ROSS, Orion), freshly calibrated against dilute standard pH buffers (pH 7–13, Merck), was used to determine the molal H^+ concentration, $[\text{H}^+]$ (with $\text{pH}_m = -\log_{10} [\text{H}^+]$). The experimentally measured pH values (pH_{exp}) are related to m_{H^+} by $\text{pH}_m = \text{pH}_{\text{exp}} + A_m$, where A_m is given as a function of background electrolyte concentration. A_m -factors used in this work for NaCl and NaNO_3 were taken from Altmaier et al. [43] and Herm et al. [44], respectively. In NaCl–NaOH solutions with $[\text{OH}^-] > 0.03 \text{ M}$, the H^+ concentration was calculated from the given $[\text{OH}^-]$ and the conditional ion product of water.

3.4. Solubility measurements with $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ in the absence and presence of NaISA

Batch solubility experiments in the absence of ISA were performed from undersaturation conditions with a commercially obtained $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$. A total of 32 independent batch samples were prepared using 20 mg of $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ in 20 mL per experiment. Experiments were performed at constant ionic strength in 0.5 and 3.0 M NaCl–NaOH solutions with $7.5 \leq \text{pH}_m \leq 13$. One additional solubility sample was prepared in 0.5 M NaNO_3 with $\text{pH}_m \approx 9.3$ to assess the possible role of Ni(II)–Cl aqueous complexes in 0.5 M NaCl systems. [Ni] and pH_m were monitored at regular time intervals for up to 310 days. Dissolved [Ni] was measured after 10 kD ultrafiltration by ICP–MS (Thermo X-Serie II). The detection limit of ICP–MS for Ni in 0.5 and 3.0 M NaCl–NaOH solutions was determined as $\log_{10} [\text{Ni}] \approx -7.9$ and -7.0 , respectively (signal of the blank + 3 standard deviations). Experimental molar concentrations of Ni (M , $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) determined by ICP–MS were transformed to molal units (m , $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$) using the conversion factors reported in Guillaumont et al. [45].

Ni(II) solubility experiments in the presence of NaISA were conducted using the same solid phase and experimental approach as in the absence of NaISA. A total of 28 independent batch samples were prepared in 0.5 M NaCl–NaOH–NaISA solutions with $0.01 \text{ M} \leq [\text{ISA}^-] \leq 0.2 \text{ M}$ and $9 \leq \text{pH}_m \leq 13$. [Ni] and pH_m were monitored at regular time intervals for up to 290 days.

The original $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ solid phase material was characterized before the start of the solubility experiments by XRD using a Bruker D8 Advance diffractometer (Cu $K\alpha$ radiation) equipped with a Sol-X detector. For this purpose, a small amount (1–2 mg) of the original

solid phase pre-equilibrated in a 0.1 M NaCl solution with $\text{pH}_m \approx 11$ was washed 3 times with ethanol (2 mL) under Ar-atmosphere to remove the matrix solution. After the last cleaning step, the solid was suspended in approximately 20 μL ethanol, transferred to a capped silicon single crystal sample holder (Dome, Bruker), dried in the Ar-box under protective atmosphere for a few minutes before sealing of the sample holder, and transferred outside the glovebox for the collection the XRD diffractogram. XRD data were collected within $8^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, with a step size of 0.04° and 6 s accumulation times per step. Solid phase from selected solubility experiments in the absence and presence of NaISA were characterized after attaining equilibrium conditions (constant $[\text{Ni}]$ and pH_m) following the same approach, and the collected diffractograms were compared with the XRD of the original $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ material with the aim of evaluating the possible alteration of the solid phase in the course of the solubility experiments.

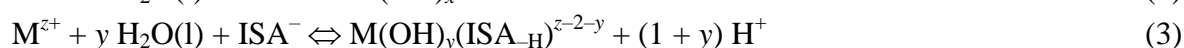
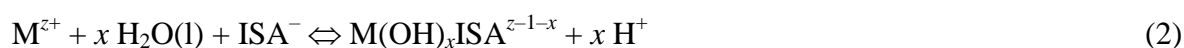
3.5. Development of chemical, thermodynamic and activity models

The development of a correct chemical model (set of equilibrium reactions defining the solution chemistry of a given system) for the behaviour of Ni(II) in alkaline to hyperalkaline pH conditions is based upon solid phase characterization and slope analysis of the solubility curves ($\log_{10} [\text{Ni}]$ vs. $\log_{10} [\text{H}^+]$ and $\log_{10} [\text{Ni}]$ vs. $\log_{10} [\text{ISA}]$), taking also into account previously reported chemical models for Ni(II) both in the absence and presence of ISA. This step sets the basis for the subsequent evaluation of thermodynamic and activity model parameters. The specific ion interaction theory (SIT) has been adopted in the present work to account for ion interaction processes and ionic strength effects [46], in agreement with the approach adopted within the NEA-TDB reviews [1,45]. Within the SIT formalism, activity coefficients γ_j are calculated according with:

$$\log_{10} \gamma_j = -z_j^2 D + \sum_k \varepsilon(j, k, I_m) m_k \quad (1)$$

where D is the Debye-Hückel term, z_j the charge of an ion j , I_m the molal ionic strength, m_k the molality of all ions k present in solution and $\varepsilon(j, k, I_m)$ the specific ion interaction parameter. Experimental solubility data and thermodynamic models derived in the present work in the absence and presence of ISA are systematically compared with thermodynamic calculations using NEA-TDB [1] and ThermoChimie [21] databases, as well as with the recent review by Brown and Ekberg [17]. These are clearly the most comprehensive and up-to-date thermodynamic data selections for the systems investigated in the present work.

One of the main uncertainties still affecting the complexation of (hard) metal cations with ISA (or other polyhydroxycarboxylates in general) is the possible role of the alcohol groups in the chelation of the M^{z+} cation. Consequently, in experimental studies conducted under alkaline to hyperalkaline pH conditions, the release of protons eventually involved in the complexation reaction can be attributed to both hydrolysis of the M^{z+} cation or deprotonation of the α -hydroxyl group of ISA:



where $x = 1 + y$, and $\text{ISA}_{\text{H}}^{2-}$ corresponds to an ISA ligand with deprotonated carboxylic and α -hydroxyl groups. The type of complex forming has no impact on the mass-action law (except for the number of water molecules involved in the reaction), and thus does not affect the accordingly derived equilibrium constant/s for systems at low or intermediate ionic strength where the influence of the water activity is negligible. For the sake of simplicity, the quotation $\text{M}(\text{OH})_x\text{ISA}^{z-1-x}$ has been formally preferred in the present work. This must not be taken as a definitive indication of the type of complex forming. A detailed and conclusive proof-of-concept is thus still missing, but this aspect was not targeted within the work presented in this study.

4. Experimental results in the absence of ISA

4.1. Solubility of Ni(II) in NaCl and NaNO₃ systems

Ni(II) experimental solubility data determined in the present work in NaCl–NaOH and NaNO₃ solutions in the absence of ISA are shown in Figure 2. Only values of $\log_{10} [\text{Ni}]$ quantified above the detection limit of ICP–MS for the given salt concentration are provided in the Figure. Note that in 3.0 M NaCl systems with $\text{pH}_m \geq 10.5$, all values of $\log_{10} [\text{Ni}]$ fell below the calculated detection limit and thus have been omitted. Solid lines in Figure 2 correspond to the solubility of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$ calculated using thermodynamic data derived in the present work (see section 4.3), selected in NEA–TDB [1], ThermoChimie [21] and reported in the review by Brown and Ekberg [17] for a microcrystalline phase.

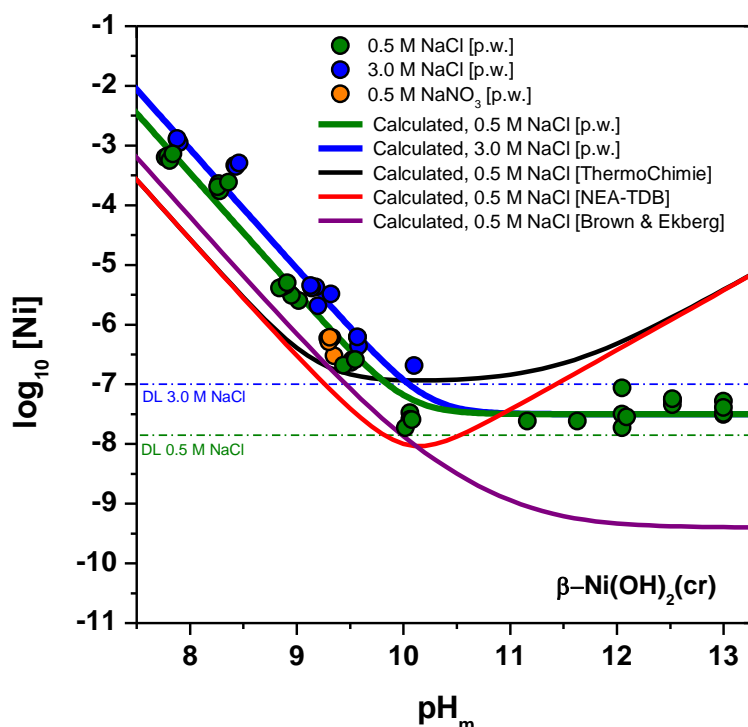


Figure 2: Ni(II) experimental solubility data determined in the present work in 0.5 M NaCl–NaOH, 0.5 M NaNO₃ and 3.0 M NaCl–NaOH. Solid lines corresponding to the solubility of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$ calculated according with the thermodynamic model derived in the present work

(green line: 0.5 M NaCl; blue line: 3.0 M NaCl), selected in NEA–TDB [1] (red line), ThermoChimie [21] (black line) and in Brown and Ekberg [17] (purple line).

Constant pH_m and $\log_{10} [\text{Ni}]$ readings confirm that 310 days is sufficient contact time to attain thermodynamic equilibrium in all the investigated NaCl–NaOH and NaNO₃ systems. Two main regions can be identified in the experimentally determined solubility data:

- **$\text{pH}_m \leq 10$:** A steep decrease of the solubility with a well-defined slope of -2 ($\log_{10} [\text{Ni}]$ vs. pH_m) is observed in this pH-region for both 0.5 M and 3.0 M NaCl systems, indicating that two H^+ are taken up in the equilibrium reaction controlling the solubility of Ni(II). Solubility data in 0.5 M NaNO₃ agree very well with solubility data in 0.5 M NaCl, indicating that Ni(II)–Cl aqueous complexes play no significant role at this $[\text{Cl}^-]$. Thermodynamic calculations using NEA–TDB, ThermoChimie or the selection in Brown and Ekberg [17] clearly underestimate experimental solubility determined in the present work, very likely due to differences in crystallinity (e.g. particle size) of the solid phase (see also discussion in section 4.3).
- **$\text{pH}_m \geq 10$:** Solubility data in 0.5 M NaCl–NaOH show a pH-independent trend up to $\text{pH}_m \approx 13$, thus confirming that no H^+ are involved in the equilibrium reaction controlling the solubility of Ni(II) in this pH-range. These experimental observations are in disagreement with the increase in solubility calculated for this pH-region using thermodynamic data in NEA–TDB [1] and ThermoChimie [21], due to the selection of the anionic hydrolysis species $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ in both databases. On the contrary, our experimental observations are in line with NiO(cr) and $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$ solubility data reported by Palmer and co-workers [13,23,24] (see Section 2.1). A good agreement is also obtained with recent Ni(II) solubility data in 0.02 M NaOH solutions, approached from both under- and oversaturation conditions [25]. Note however that, although the trend in our solubility data is in agreement with thermodynamic calculations using the selection in Brown and Ekberg [17], this model predicts a far too low solubility in this pH_m -region compared to our observations. A detailed discussion on this discrepancy is provided in section 4.3.

4.2. Solid phase characterization

XRD analyses of the solid phase used in the present study confirm the only presence of Ni(OH)₂(s) as a solid phase controlling the solubility of Ni(II) (Figure 3). XRD patterns before and after solubility experiments are identical, and show a good match with the reference spectra of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$ (PDF 73-1520). Reflections of NaCl can be also observed in the solid phases recovered from solubility experiments in 3.0 M NaCl. This results from the insufficient removal of adhering matrix solution in concentrated NaCl solutions. In spite of this, XRD patterns corresponding to $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$ can be unequivocally identified for these systems. Note that XRD patterns collected in the present work are virtually the same as those reported in Palmer and Gamsjäger [13] for $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$, although notably narrower peak widths were observed by the latter authors. This observation indicates a more crystalline material than the one used in the present work.

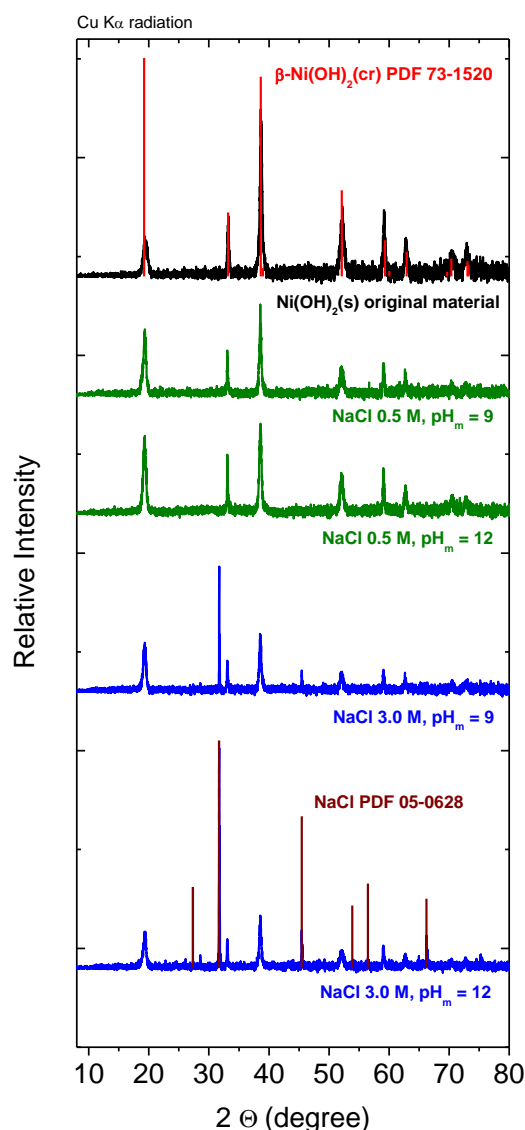
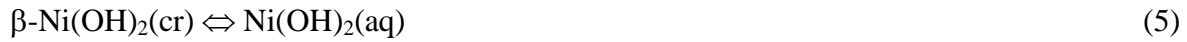


Figure 3: XRD spectra of selected solid phases from Ni(II) solubility experiments in 0.5 and 3.0 M NaCl. Red and brown marks indicate peak positions for β -Ni(OH)₂(cr) and NaCl reference spectra (PDF 73-1520 and PDF 05-0628, respectively).

4.3. Thermodynamic interpretation of Ni(II) solubility in the absence of ISA

Solid phase characterization by XRD in combination with slope analyses of experimental solubility data are used to derive the chemical reactions (4) and (5) as controlling the solubility of Ni(II) at $8 \leq \text{pH}_m \leq 13$. One of the critical issues discussed by Gamsjäger and co-workers [1] on the solubility of Ni(II) is the possible presence of basic salts contaminating β -Ni(OH)₂(cr), and the adverse impact on the determination of accurate thermodynamic functions of the latter solid. The satisfactory match of our solid phase with XRD patterns of β -Ni(OH)₂(cr) and the well-defined slope of -2 determined for the solubility data within $8 \leq \text{pH}_m \leq 9.5$ indicates that it is possible to disregard the presence of $\text{Na}_x\text{Ni}(\text{OH})_{2+x}(\text{s})$ or $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x(\text{s})$ in the investigated solubility systems. The chemical model can be thus explained by using the equilibrium reactions:



with

$$\log_{10} *K'_{s,0} = \log_{10} [\text{Ni}^{2+}] - 2 \log_{10} [\text{H}^+] \quad (6)$$

$$\log_{10} K'_{s,(1,2)} = \log_{10} [\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})] \quad (7)$$

and

$$\log_{10} *K^{\circ}_{s,0} = \log_{10} *K'_{s,0} + \log_{10} \gamma_{\text{Ni}^{2+}} - 2 \log_{10} \gamma_{\text{H}^+} \quad (8)$$

$$\log_{10} K^{\circ}_{s,(1,2)} = \log_{10} K'_{s,(1,2)} \quad (9)$$

Based on the proposed chemical model, conditional solubility constants for the chemical reaction (4) were determined from experimental solubility data in 0.5 M and 3.0 M NaCl with $8 \leq \text{pH}_m \leq 9.5$ according with equations (6) and (7). Note however, that in this pH_m -region the formation of NiCl^+ is also predicted for 3.0 M NaCl solutions. In order to account for the contribution of NiCl^+ to $[\text{Ni}]_{\text{tot}}$, the stability constant reported for reaction (10) in Gamsjäger et al. [1] was recalculated to $I = 3.0$ M NaCl by SIT, and $[\text{NiCl}^+]$ calculated accordingly. No selection of $\alpha(\text{NiCl}^+, \text{Cl}^-)$ was provided by Gamsjäger et al. [1], and thus this interaction coefficient was estimated in the present work from $\alpha(\text{NiCl}^+, \text{ClO}_4^-)$ based on the correlation between Cl^- and ClO_4^- coefficients described in Guillaumont et al. [45].



$$\log_{10} \beta^{\circ}_{1,1} = (0.08 \pm 0.60) \text{ [Gamsjäger et al. [1]]}$$

with

$$\alpha(\text{Ni}^{2+}, \text{Cl}^-) = (0.17 \pm 0.02) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [Gamsjäger et al. [1]]}$$

and

$$\alpha(\text{NiCl}^+, \text{ClO}_4^-) = (0.47 \pm 0.06) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [Gamsjäger et al. [1]]}$$

$$\alpha(\text{NiCl}^+, \text{Cl}^-) = 0.028 + 0.38 \alpha(\text{NiCl}^+, \text{ClO}_4^-) = (0.21 \pm 0.06) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [estimated in p.w.]}$$

The SIT-plot resulting from the values of $\log_{10} K'_{s,0}(I = 0.5 \text{ M NaCl})$ and $\log_{10} K'_{s,0}(I = 3.0 \text{ M NaCl})$ is shown in Figure 4.

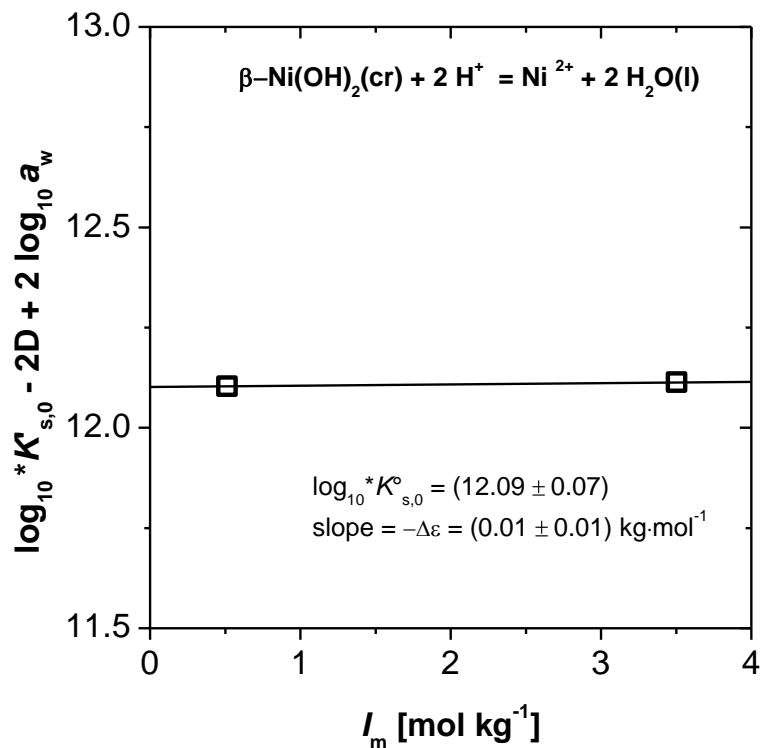


Figure 4: SIT-plot for the solubility reaction $\square\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. The size of the symbols is representative of the uncertainty of the experimentally determined $\log_{10} {}^*K'_{s,0}$ (± 0.09 , as $2\square$).

The slope of the SIT-plot corresponds to $-\Delta\varepsilon = -(\varepsilon(\text{Ni}^{2+}, \text{Cl}^-) - 2\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-)) = (0.01 \pm 0.01) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Considering $\varepsilon(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = (0.12 \pm 0.01) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ as reported in Gamsjäger et al. [1], the value $\varepsilon(\text{Ni}^{2+}, \text{Cl}^-) = (0.25 \pm 0.02) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ can be calculated. This result is in moderate agreement with the value currently selected in Gamsjäger et al. [1] (0.17 ± 0.02).

The solubility product determined in the present work for $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ ($\log_{10} {}^*K'_{s,0} = 12.09 \pm 0.07$) is clearly larger than the value selected in the NEA-TDB [1] ($\log_{10} {}^*K'_{s,0} = (11.03 \pm 0.28)$). However, our value is not very different from the recent recommendation by Brown and Ekberg [17] for the microcrystalline phase ($\log_{10} {}^*K'_{s,0}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\} = (11.75 \pm 0.13)$, see also Table 1). Minor discrepancies arising with the solubility product reported by Palmer and Gamsjäger [13] ($\log_{10} {}^*K'_{s,0} = (11.67 \pm 0.20)$) can be clearly attributed to differences in the crystallinity / particle size of the investigated solids. Hence, the greater crystallinity of the solid phase used in Palmer and Gamsjäger [13] is supported by the narrower peak widths in their XRD diffractograms compared to our study, and is full in line with the expected solid obtained under the hydrothermal conditions used by these authors in the synthesis of $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ (up to 140°C).

A conditional equilibrium constant for reaction (5) was calculated as the average of $\log_{10} [\text{Ni}]$ values determined within $10 \leq \text{pH}_m \leq 13$ in 0.5 M NaCl . Considering $\varepsilon(\text{Ni(OH)}_2(\text{aq}), \text{Na}^+/\text{Cl}^-) = 0$ (by definition in SIT), we find:

$$\log_{10} K_{s,(1,2)}^{\circ} = \log_{10} K_{s,(1,2)}^{\circ} = -(7.6 \pm 0.4)$$

where uncertainty is calculated as 2σ . Combining $\log_{10} K_{s,(1,2)}^{\circ}$ with $\log_{10} {}^*K_{s,0}^{\circ}$ reported above, we obtain:



This value is significantly greater than $\log_{10} K_{(1,2)}^{\circ} = -(21.15 \pm 0.06)$ recommended in Brown and Ekberg [17]. The latter authors derived $\log_{10} K_{(1,2)}^{\circ}$ from solubility experiments with NiO(cr) in the temperature range 25–350 °C [13,19]. The combination of this value with $\log_{10} {}^*K_{s,0}^{\circ}$ selected by the same authors for microcrystalline β -Ni(OH)₂(cr) results in $\log_{10} K_{s,(1,2)}^{\circ} = -(9.40 \pm 0.14)$. The calculated solubility at $\text{pH}_m > 10$ obtained using these data would be almost two orders of magnitude lower than our experimentally measured $\log_{10} [\text{Ni}]$ in this pH-region. The value recommended by Brown and Ekberg [17] is also inconsistent with solubility data at $T = 25^\circ\text{C}$ reported in Palmer et al. [13] for β -Ni(OH)₂(cr). We conclude that the recommended value of $\log_{10} K_{(1,2)}^{\circ}$ in Brown and Ekberg [17] is largely underestimated, very likely due to the limited experimental data available at $T = 25^\circ\text{C}$ and the inherent problems associated with the investigation of the solubility with a metastable phase (*e.g.* NiO(cr) at $T = 25^\circ\text{C}$)*.

Solubility data collected in the present work clearly do not support the formation of the anionic hydrolysis species Ni(OH)₃⁻. Experimental data shown in Figure 2 for 0.5 M NaCl–NaOH solutions with $10.0 \leq \text{pH}_m \leq 13.0$ indicate a constant $\log_{10} [\text{Ni}]_{\text{tot}} \approx -7.6$. The solubility data collected in 3.0 M NaCl–NaOH solutions with $10.0 \leq \text{pH}_m \leq 14.0$ are in all the cases below the detection limit of the technique for this salt concentration. These observations support the findings by Palmer and co-workers, and are in disagreement with the predominance of Ni(OH)₃⁻ species under hyperalkaline pH conditions as selected in the NEA–TDB [1] based on a single experimental solubility study [18].

* All experiments in Tremain and LeBlanc [19] were performed at 150 and 300°C. Palmer et al. [13] reported that NiO(cr) is not stable below $T = 77^\circ\text{C}$. The same authors claimed that NiO(cr) remains metastable for a certain time at $T < 77^\circ\text{C}$, and thus that their experiments below this temperature with short equilibration times were representative of the equilibrium with NiO(cr). Although only two XRD diffractograms are provided in this publication, the authors acknowledge the possible presence of β -Ni(OH)₂(cr) in their sample at $T = 0.3^\circ\text{C}$ based on the small peak at $2\theta \approx 19^\circ$.

5. Experimental results in the presence of ISA

5.1. Solubility of Ni(II) in 0.5 M NaCl–NaOH–NaISA systems

The experimentally measured solubility of Ni(II) in the presence of [ISA] = 0.01, 0.1 and 0.2 M is shown in Figure 5. The figure includes thermodynamic calculations for the solubility of β -Ni(OH)₂(cr) in the absence and presence of ISA using thermodynamic data derived in the present work (details of the model in section 5.3), as well as thermodynamic calculations in the presence of ISA based on the thermodynamic data selection in ThermoChimie [21]. Note that ThermoChimie considers $\log_{10} {}^*K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\} = (11.03 \pm 0.28)$ as currently selected in the NEA–TDB [1]. This value is significantly lower than $\log_{10} {}^*K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\}$ determined in the present work (see section 4.3), and thus the calculated solubility (in the absence of ISA) is lower than [Ni] experimentally measured in the present work.

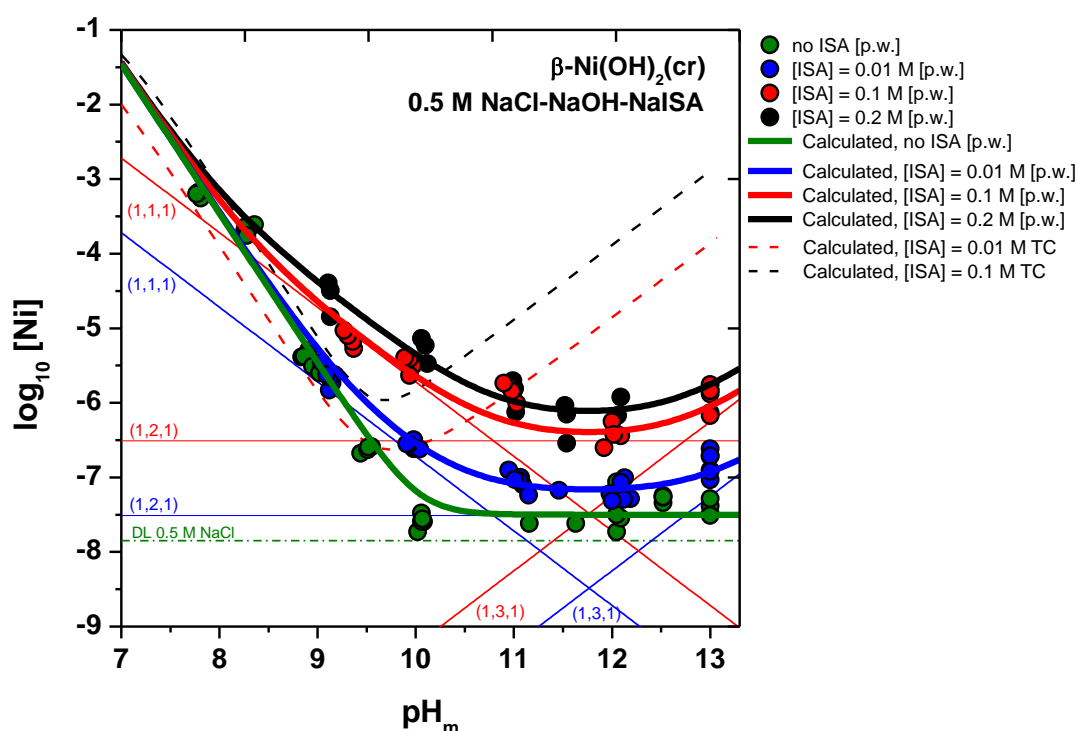


Figure 5: Experimental solubility data of Ni(II) determined in the present work in 0.5 M NaCl–NaOH solutions, in the absence and presence of NaISA (0.01, 0.1 and 0.2 M). Solid lines corresponding to the solubility of β -Ni(OH)₂(cr) (thick lines) and underlying aqueous speciation (thin lines) in the absence and presence of NaISA as calculated with the thermodynamic model derived in the present work. Dashed lines corresponding to the solubility of β -Ni(OH)₂(cr) as calculated with the current thermodynamic selection in ThermoChimie [21].

Experimental data in Figure 5 show a clear and steadily increase of Ni(II) solubility with increasing [ISA]. As the solubility limiting solid Ni(II) phase is the same in all investigated samples, this clearly indicates significant Ni(II)-ISA complexation. The increase in solubility is more evident above $\text{pH}_m \approx 10$, and becomes almost pH-

independent at $\text{pH}_m \geq 11$. Below $\text{pH}_m \approx 10$, the impact of ISA on the solubility of Ni(II) becomes less relevant. In the case of $[\text{ISA}] = 0.01 \text{ M}$, the solubility curve in the presence of ISA eventually merges with the solubility of Ni(II) in the absence of ISA at $\text{pH}_m \approx 9$. This observation reflects a distinct pH-dependency of the solubility of Ni(II) in the absence and presence of ISA within this pH-region, consequently involving a different number of H^+ in the corresponding chemical reactions controlling the solubility in both systems.

The increase in the solubility of Ni(II) with slope of +1 predicted by Thermochimie [21] in the presence of ISA at $\text{pH}_m \geq 9.5$ (due to the formation of $\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}$) is not reproduced by experimental evidences obtained in the present work. A slight pH dependency can be claimed at pH values above 12.5, however, confirmed by the experimental data collected in our work up to $\text{pH}=13$.

5.2. Solid phase characterization

The comparison of the XRD data collected for solubility experiments in the absence and presence of ISA shows that no solid phase alteration took place in the course of the experiments with ISA (

6). The collected XRD patterns perfectly match those of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$ (PDF 73-1520), and thus the latter solid phase is considered to control the solubility of Ni(II) in the thermodynamic interpretation summarized in the following section.

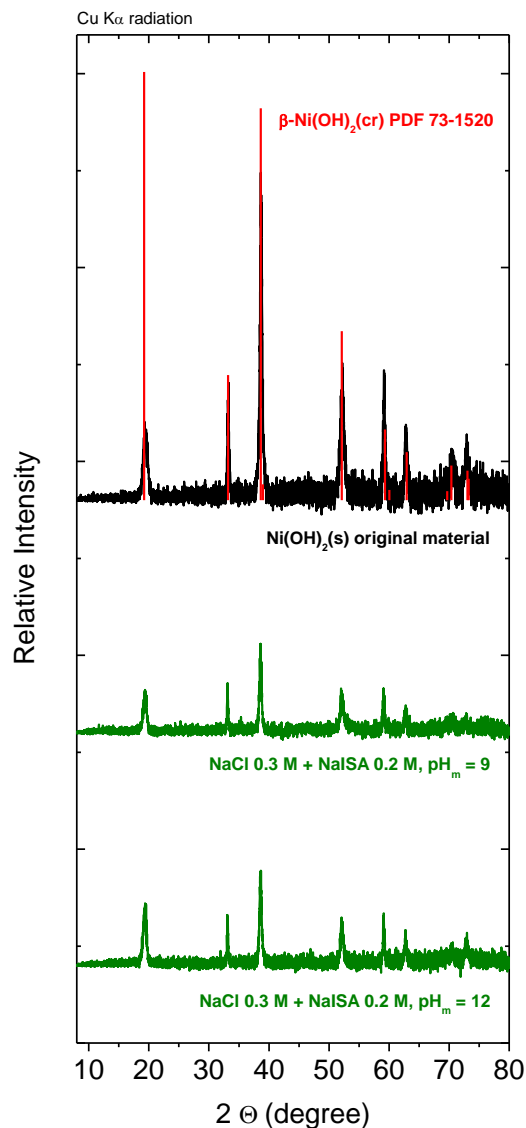
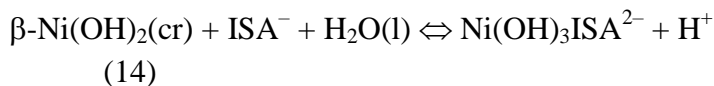
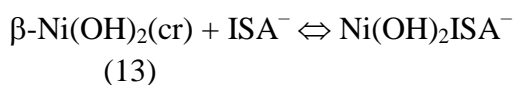
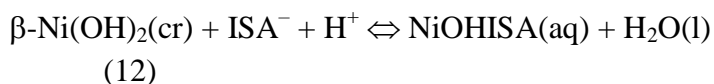


Figure 6: XRD spectra of selected solid phases from Ni(II) solubility experiments in 0.5 M NaCl–NaISA in the absence and presence of NaISA (0.2 M). Red marks indicate peak positions for β -Ni(OH)₂(cr) reference spectrum (PDF 73-1520).

5.3. Thermodynamic interpretation of Ni(II) solubility in the presence of NaISA

On the basis of slope analyses and solid phase characterization, chemical reactions (12) – (14) are proposed to be controlling the solubility of Ni(II) in the presence of ISA.



with

$$\log_{10} *K'_{s,(1,1,1)} = \log_{10} [\text{NiOHISA}(\text{aq})] - \log_{10} [\text{ISA}^-] - \log_{10} [\text{H}^+]$$

$$\log_{10} *K'_{s,(1,2,1)} = \log_{10} [\text{Ni}(\text{OH})_2\text{ISA}^-] - \log_{10} [\text{ISA}^-]$$

$$\log_{10} *K'_{s,(1,3,1)} = \log_{10} [\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}] + \log_{10} [\text{H}^+] - \log_{10} [\text{ISA}^-]$$

The fit of Ni(II) solubility data in the presence of $[\text{ISA}] = 0.01, 0.1$ and 0.2 M, in combination with the chemical model proposed above, results in a consistent set of conditional solubility constants satisfactorily explaining all experimental data collected in this work. Uncertainties reported for the corresponding $\log_{10} *K'_{s,(1,n,1)}$ values are calculated as 2σ .

$$\log_{10} *K'_{s,(1,1,1)}(I = 0.5 \text{ M NaCl}) = (5.3 \pm 0.3)$$

$$\log_{10} *K'_{s,(1,2,1)}(I = 0.5 \text{ M NaCl}) = -(5.5 \pm 0.5)$$

$$\log_{10} *K'_{s,(1,3,1)}(I = 0.5 \text{ M NaCl}) = -(18.3 \pm 0.7)$$

The experimental solubility data were also analysed deliberately including the species NiISA^+ in the fit. This attempt was not converging, because Ni(II) solubility within $8 \leq \text{pH}_m \leq 10$ has an obviously different dependency on pH_m in the absence (slope $\{\log_{10} [\text{Ni}] \text{ vs. } \text{pH}_m\} \approx -2$, predominance of Ni^{2+} in solution) and presence (slope $\{\log_{10} [\text{Ni}] \text{ vs. } \text{pH}_m\} \approx -1$, predominance of $\text{NiOHISA}(\text{aq})$ in solution) of ISA. Warwick et al. [33] and Almond et al. [34] proposed $2.1 \leq \log_{10} K' \leq 2.6$ for the equilibrium reaction $\text{Ni}^{2+} + \text{ISA}^- \Leftrightarrow \text{NiISA}^+$, based on polarographic and potentiometric measurements at $\text{pH} \approx 7$. Although our experimental data do not allow to either confirm or disregard the formation of NiISA^+ at $\text{pH} \approx 7$, we can safely claim that the impact of this species on the solubility of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})$ is rather minor, and that the stability constants reported by Warwick et al. [33] and Almond et al. [34] are probably overestimated.

The predominance of the species $\text{NiOHISA}(\text{aq})$ in the pH-range 8–10 provides indirect information on the structure of the Ni(II)–ISA complex forming. For the same pH-range but in the absence of ISA, the species Ni^{2+} has been shown to prevail in solution. It appears evident that the complexation of Ni^{2+} with ISA^- (thus with a strong electron-donor) cannot enhance the acidity of the Ni^{2+} cation and promote its hydrolysis, otherwise absent (for this pH-range) in ISA-free solutions. Instead, as discussed in section 3.5, the complexation of Ni^{2+} with ISA^- is expected to enhance the acidity of the $\alpha\text{-OH}$ group of the ligand, which is deprotonated above $-\log_{10} [\text{H}^+] \approx 8$: the complex forming is very likely $\text{NiISA}_{\text{-H}}(\text{aq})$. Note that in the absence of any (hard-Lewis) metal cation, the deprotonation of the $\alpha\text{-OH}$ group of ISA has been estimated to take place at $-\log_{10} [\text{H}^+] \approx 14$ [35]. In the absence of a definitive spectroscopic proof for the proposed hypothesis, we have kept the nomenclature $\text{NiOHISA}(\text{aq})$.

Experiments in the presence of NaISA have been conducted at $I = 0.5$ M NaCl–NaOH, and thus the extrapolation to $I = 0$ has been done by using the following SIT ion interaction coefficients:

$$\varepsilon(\text{NiOHISA}(\text{aq}), \text{Na}^+/\text{Cl}^-) = 0 \text{ [by definition in SIT]}$$

$$\varepsilon(\text{Ni}(\text{OH})_2\text{ISA}^-, \text{Na}^+) = -(0.05 \pm 0.10) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [estimated by charge analogy] [47]}$$

$$\varepsilon(\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}, \text{Na}^+) = -(0.10 \pm 0.10) \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [estimated by charge analogy] [47]}$$

and

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,1,1)}^{\circ} = \log_{10} {}^*K'_{s,(1,1,1)} + \log_{10} \gamma_{\text{NiOHISA}(\text{aq})} + \log_{10} a_w - \log_{10} \gamma_{\text{ISA}^-} - \log_{10} \gamma_{\text{H}^+}$$

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,2,1)}^{\circ} = \log_{10} {}^*K'_{s,(1,2,1)} + \log_{10} \gamma_{\text{Ni}(\text{OH})_2\text{ISA}^-} - \log_{10} \gamma_{\text{ISA}^-}$$

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,3,1)}^{\circ} = \log_{10} {}^*K'_{s,(1,3,1)} + \log_{10} \gamma_{\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}} + \log_{10} \gamma_{\text{H}^+} - \log_{10} \gamma_{\text{ISA}^-} - \log_{10} a_w$$

resulting in:

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,1,1)}^{\circ} = (5.6 \pm 0.3)$$

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,2,1)}^{\circ} = -(5.5 \pm 0.5)$$

$$\log_{10} {}^*K_{s,(1,3,1)}^{\circ} = -(18.9 \pm 0.7)$$

The combination of $\log_{10} {}^*K_{s,(1,n,1)}^{\circ}$ ($n = 1-3$) with $\log_{10} {}^*K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2(\text{cr})\}$ determined in section 4.3, allows the calculation of the equilibrium constants for the formation of the complexes $\text{NiOHISA}(\text{aq})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{ISA}^-$ and $\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}$ as summarized in Table 3.

The comparison of thermodynamic calculations using the model derived in the present work with experimental solubility data is provided in Figure 5 (as a function of pH_m), and further in Figure 7 as a function of $\log_{10} [\text{ISA}]$. A good agreement is obtained between the experimental and calculated Ni(II)-solubilities for all investigated systems, thus supporting the chemical and thermodynamic models derived for Ni(II) in the presence of ISA.

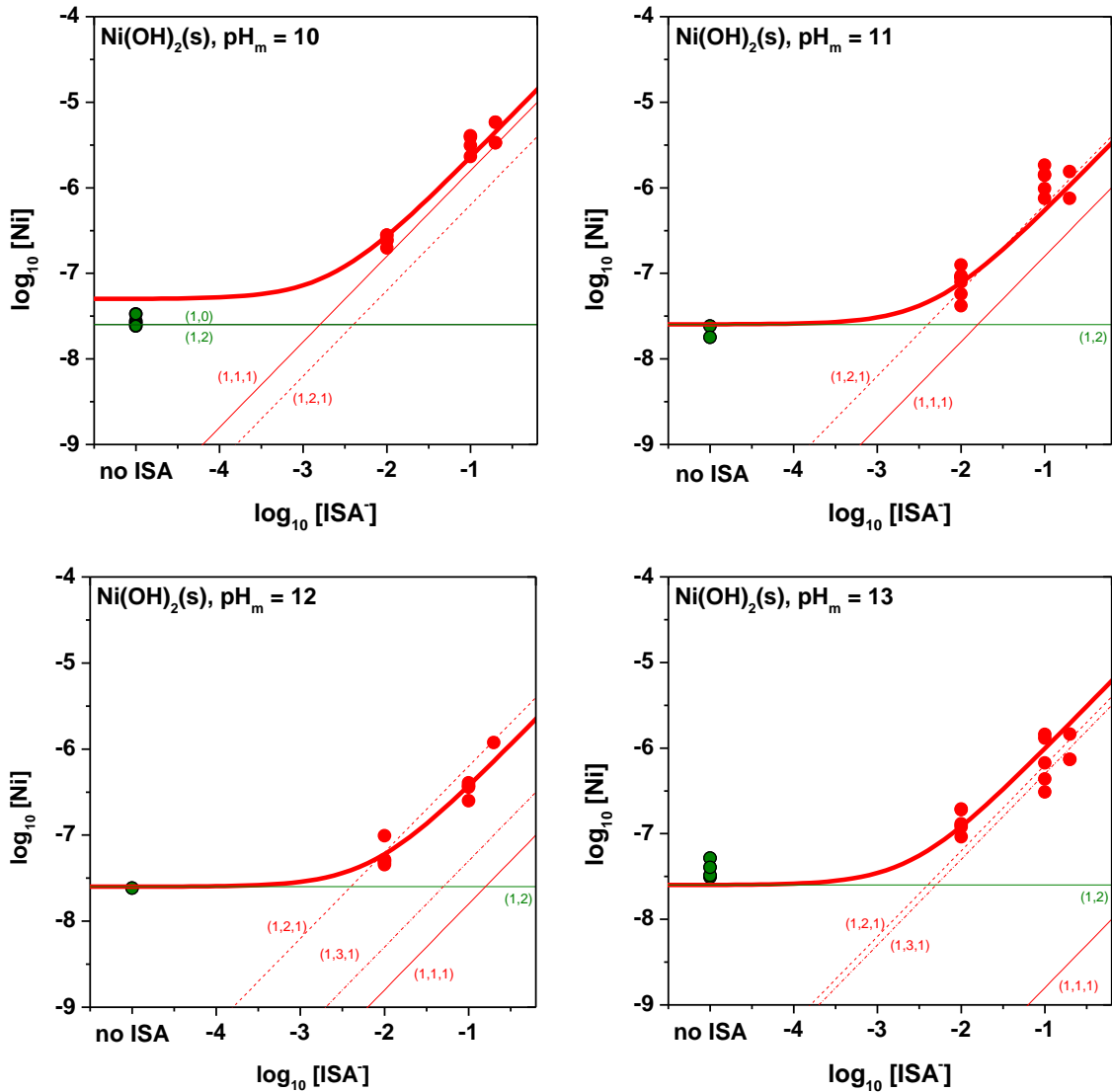


Figure 7: Experimental Ni(II) solubility data determined in the present work in 0.5 M NaCl–NaOH at increasing NaISA concentrations (0.01, 0.1 and 0.2 M; red symbols). Solubility data determined for the same pH_m in the absence of ISA are included (green symbols) for comparison. Solid lines corresponding to the overall solubility of \square -Ni(OH)₂(cr) calculated with the thermodynamic model derived in the present work (thick lines) and underlying aqueous speciation (thin lines).

5.4. Chemical, thermodynamic and activity models for the system Ni²⁺–Na⁺–H⁺–Cl[–]–OH[–]–ISA[–]–H₂O(l)

Table 3 summarizes the chemical and thermodynamic models derived in the present work or reported in Gamsjäger et al. [1] for Ni(II) in the absence and presence of ISA[–]. These models properly explain experimental solubility data collected at $8 \leq \text{pH}_m \leq 13$. Table 4 provides all SIT ion interaction coefficients used in the present work and involving Ni(II), either as reported in Gamsjäger et al. [1] or estimated in the present work.

Table 3: Stability constants for the solubility, hydroxide and ISA complexes of Ni(II) as derived in the present work (p.w.) or reported in Gamsjäger et al. [1].

Solubility	$\log_{10} {}^*K_{s,0}^{\circ}$	Reference
$\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr}) + 2 \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	(12.09 ± 0.07)	(p.w.)
Hydroxide complexes	$\log_{10} {}^*K_{(1,n)}^{\circ}$	
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Leftrightarrow \text{Ni(OH)}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$	$-(19.7 \pm 0.4)$	(p.w.)
Chloride complexes	$\log_{10} K_{(1,n)}^{\circ}$	
$\text{Ni}^{2+} + \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{NiCl}^+$	(0.08 ± 0.60)	Gamsjäger et al. [1]
ISA complexes	$\log_{10} {}^*K_{(1,n,1)}^{\circ}$	
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{ISA}^- \Leftrightarrow \text{NiOHISA}(\text{aq}) + \text{H}^+$	$-(6.5 \pm 0.3)$	(p.w.)
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{ISA}^- \Leftrightarrow \text{Ni(OH)}_2\text{ISA}^- + 2 \text{H}^+$	$-(17.6 \pm 0.5)$	(p.w.)
$\text{Ni}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{ISA}^- \Leftrightarrow \text{Ni(OH)}_3\text{ISA}^{2-} + 3 \text{H}^+$	$-(31.0 \pm 0.7)$	(p.w.)

Table 4: SIT ion interaction coefficients used in the present work for Ni(II) hydroxide and ISA complexes.

i	j	$\varepsilon(i, j)$	Reference
Ni^{2+}	Cl^-	(0.17 ± 0.02)	Gamsjäger et al. [1]
NiCl^+	Cl^-	(0.21 ± 0.06)	Estimated by correlation with $\varepsilon(i, \text{ClO}_4^-)$
$\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$	$\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$	0	By definition in SIT
$\text{NiOHISA}(\text{aq})$	$\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$	0	By definition in SIT
$\text{Ni(OH)}_2\text{ISA}^-$	Na^+	$-(0.05 \pm 0.10)$	Estimated by charge analogy [47]
$\text{Ni(OH)}_3\text{ISA}^{2-}$	Na^+	$-(0.10 \pm 0.10)$	Estimated by charge analogy [47]

6. Conclusions

The solubility of Ni(II) in dilute to concentrated aqueous NaCl–NaOH systems ($I \leq 3.0$ M) in the absence of ISA is controlled by $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$, and can be explained by the predominance of Ni^{2+} and $\text{Ni(OH)}_2(\text{aq})$ in the aqueous phase. Differences in $\log_{10} {}^*K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\}$ determined in the present work and the data available in the literature highlight the important role of particle size / crystallinity effects in the solubility-control of this system. The use of $\log_{10} {}^*K_{s,0}^{\circ}\{\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})\}$ currently selected in the NEA–TDB [1] for a very crystalline solid phase tend to underestimate the solubility of Ni(II) in natural and anthropogenic systems. We found no evidence for the formation of the anionic species Ni(OH)_3^- up to $\text{pH}_m \leq 13$. The solubility of $\beta\text{-Ni(OH)}_2(\text{cr})$ remains pH-independent with total nickel concentration below $\approx 10^{-7}$ M within the pH_m range 10 to 13.

The solubility of Ni(II) at $7.5 \leq \text{pH}_m \leq 13$ is increased up to 2 orders of magnitude in the presence of ISA relative to comparable ISA-free systems. These results confirm the capacity of ISA to outcompete hydrolysis even under strongly alkaline pH conditions. Solubility data determined in the present work can be properly explained with a simple

chemical model including the predominance of the complexes $\text{NiOHISA}(\text{aq})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{ISA}^-$ and $\text{Ni}(\text{OH})_3\text{ISA}^{2-}$ in the aqueous phase. These results furthermore provide indirect evidence on the deprotonation of the α -OH group of ISA at $\text{pH}_m > 8$ induced by the complexation with Ni(II).

This work represents the most comprehensive experimental study available to date reporting chemical, thermodynamic and activity models for the system $\text{Ni}^{2+}\text{-Na}^+\text{-H}^+\text{-Cl}^-\text{-OH}^-\text{-ISA}^-\text{-H}_2\text{O}(\text{l})$ at low to intermediate ionic strength, valid from near-neutral to hyperalkaline pH conditions. The equilibrium models developed represent a significant improvement and are highly relevant for calculating reliable Ni(II) source term concentrations in the context of safety assessments for L/ILW repositories.

Acknowledgements

The research leading to this study was funded by SKB. Klas Källstrom (SKB) and Mireia Grivé (Amphos²¹) are kindly acknowledged for their stimulating scientific discussions. The contribution of Melanie Böttle, Agost Tasi, Bjorn Beele and Christian Adam (KIT-INE) in the synthesis and characterization of $\text{Ca}(\text{ISA})_2(\text{s})$ and $\text{NaISA}(\text{s})$ is highly appreciated. Frank Geyer and Annika Kaufmann (KIT-INE) are gratefully acknowledged for the ICP-MS measurements.

7. References

- 1 Gamsjäger, H., Bugajski, J., Gajda, T., Lemire, R. J., Preis, W.: Chemical thermodynamics of Nickel. (2005), (OECD, NEA-TDB) Elsevier, Science Publishers B. V., Amsterdam.
- 2 Duro, L., Domènech, C., Grivé, M., Roman-Ross, G., Bruno, J., Källström, K.: Assessment of the evolution of the redox conditions in a low and intermediate level nuclear waste repository (SFR1, Sweden). *Appl. Geochem.*, **49**, 192-205 (2014).
- 3 Lindgren, M., Pettersson, M., Wiborgh, M.: Correlation factors for C-14, Cl-36, Ni-59, Ni-63, Mo-93, Tc-99, I-129 and Cs-135 in operational waste for SFR1, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm (2007).
- 4 SKB, Safety analysis for SFR Long-term safety, Main report for the safety assessment SR-PSU, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm (2015).
- 5 Almkvist, L., Gordon, A.: Low and intermediate level Reference waste inventory 2007, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm (2007).
- 6 Fanger, G., Skagius, K., Wiborgh, M.: Complexing agents in SFR, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm (2001b).

- 7 Grivé, M., Colàs, E., García, D., González-Siso, M. R., Duro, L., Bruno, J.: Influence of organic ligands on the solubility and sorption of radionuclides in cement environments: an easy-to-handle tool for PA, At Het Pand, Ghent, Belgium (2013).
- 8 Bradbury, M. H., Van Loon, L. R.: Cementitious Near-field Sorption Data Bases for Performance Assessment of a L/ILW Repository in a Palfris Host Rock, PSI Bericht 98-01, CEM-94: Update I (1997).
- 9 Van Loon, L. R., Glaus, M. A.: Review of the kinetics of alkaline degradation Of cellulose in view of its relevance for safety assessment of radioactive waste repositories. *J. Environ. Polym. Degrad.*, **5**, 97-109 (1997).
- 10 Van Loon, L. R., Glaus, M. A.: Experimental and theoretical studies on alkaline degradation of cellulose and its impact on the sorption of radionuclides, Nagra TR 97-04 (1998).
- 11 Glaus, M. A., Van Loon, L. R.: Degradation of Cellulose under Alkaline Conditions: New Insights from a 12 Years Degradation Study. *J. Environ. Polym. Degrad.*, **42**, 2906-2911 (2008).
- 12 Glaus, M. A., Van Loon, L. R., Schwyn, B., Vines, S., Williams, S. J. , Larsson, P., Puigdomenech, I.: Long-term predictions of the concentration of a-isosaccharinic acid in cement pore water. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1107** (2008).
- 13 Palmer, D. A., Gamsjäger, H.: Solubility measurements of crystalline β -Ni(OH)₂ in aqueous solution as a function of temperature and pH. *J. Coord. Chem.*, **63** , 2888-2908 (2010).
- 14 Schindler, P. W.: Heterogeneous Equilibria Involving Oxides, Hydroxides, Carbonates and hydroxide Carbonates. In *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. *Adv. Chem. Ser.*, **67**, 196-221 (1967).
- 15 Bruno, J.: A Reinterpretation of the Solubility Product of Solid Uranium(IV) Dioxide. *Acta Chem. Scand.*, **43**, 99-100 (1989).
- 16 Neck, V., Altmaier, M., Seibert, A., Yun, J. L., Marquardt, C. M., Fanghänel, Th.: Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of PuO_{2+x}(s, hyd). *Radiochim. Acta*, **95**, 193-207 (2007).
- 17 Brown, P. L., Ekberg, C.: *Hydrolysis of Metal Ions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, (2016).

- 18 Gayer, K. H., Garret, A. B.: The equilibria of nickel hydroxide, Ni(OH)₂, in solutions of hydrochloric acid and sodium hydroxide at 25°C. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2973-2975 (1949).
- 19 Tremaine, P. R., Leblanc, J. C.: The solubility of nickel oxide and hydrolysis of Ni²⁺ in water to 573 K. *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 521-538 (1980).
- 20 Ziemniak, S. E., Jones, M. E., Combs, K. E. S.: Solubility and phase behavior of nickel oxide in aqueous sodium phosphate solutions at elevated temperatures. *J. Solution Chem.*, **18**, 1133-1152 (1989).
- 21 Giffaut, E., Grivé, M., Blanc, Ph., Vieillard, Ph., Colàs, E., Gailhanou, H., Gaboreau, H., Gaboreau, S., Marty, N., Madé, B., Duro, L.: Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Appl. Geochem.*, **49**, 225-236 (2014).
- 22 Ziemniak, S. E., Goyette, M. A.: Nickel(II) Oxide Solubility and Phase Stability in high temperature Aqueous solutions. *J. Solution Chem.*, **33**, 1135-1159 (2004).
- 23 Palmer, D. A., Bénézech, P., Wesolowski, D. J.: Solubility of Nickel Oxide and Hydroxide in Water. 14th Int. Conf. Prop. Water Steam Kyoto, (2004).
- 24 Palmer, D. A., Bénézech, P., Xiao, C., Wesolowski, D. J., Anovitz, L. M.: Solubility measurements of crystalline NiO in aqueous solution as a function of temperature and pH. *J. Solution Chem.*, **40**, 680–702 (2011).
- 25 Felipe-Sotelo, M., Hinchliff, J., Field, L. P., Milodowski, A. E., Holt, J. D., Taylor, S. E., Read, D.: The solubility of nickel and its migration through the cementitious backfill of a geological disposal facility for nuclear waste. *J. Hazard Mater.*, **15**, 314:211-9 (2016).
- 26 Britton, H. T. S.: Electrometric studies of the precipitation of hydroxides. Part I. Precipitation of magnesium, manganous, ferrous, cobalt, nickel and thorium hydroxides by use of the hydrogen electrode. *J. Chem. Soc.*, **127**, 2110–2120 (1925).
- 27 Feitknecht, W., Hartmann, L.: Die Löslichkeitsprodukte von nickel- und kobalthydroxyden. *Chimia*, **8**, 95 (1954).
- 28 Novak-Adamic, D. M., Cosovic, B., Bilinski, H., Branica, M.: Precipitation and hydrolysis of metallic ions—V: Nickel(II) in aqueous solutions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2371–2382 (1973).

- 29 Poulson, S. R., Drever, J. I.: Aqueous complexing of nickel and zinc with 3-(N-morpholino) propanesulfonic acid and the solubility products of nickel and zinc hydroxides. *Talanta*, **43**, 1975-1981 (1996).
- 30 Mattigod, S. V., Rai, D., Felmy, A. R., Rao, L.: Solubility and solubility product of crystalline Ni(OH)₂. *J. Solution. Chem.*, **26**, 391-403 (1997).
- 31 Plyasunova, N. V., Zhang, Y., Mohammed, M.: Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in solutions. IV. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Ni²⁺ at 298.15 K. *Hydrometallurgy*, **48**, 43-63 (1998).
- 32 Motellier, S., Charles, Y.: Characterization of acid-base and complexation properties of cellulose degradation products using capillary electrophoresis. *Anal. Chim. Acta*, **375**, Issue 3, 243-254 (1998).
- 33 Warwick, P., Evans, N., Hall, T., Vines, S.: Complexation of Ni(II) by α -isosaccharinic acid and gluconic acid from pH 7 to pH 13. *Radiochim. Acta*, **91**, 233-240 (2003).
- 34 Almond, M., Belton, D., Humphreys, P. N., Laws, A. P.: A study of the metal binding capacity of saccharinic acids formed during the alkali catalysed decomposition of cellulosic materials: nickel complexation by glucoisosaccharinic acids and xyloisosaccharinic acids. *Carbohydr. Res.*, **427**, 48-54 (2016).
- 35 Evans, N.: Studies on Metal α -Isosaccharinic Acid Complexes. PhD thesis, Loughborough University (2003).
- 36 Whistler, R., BeMiller, J.: *Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 2, Reactions of Carbohydrates, Academic Press, New York 1961.
- 37 Vercammen, K.: Complexation of Calcium, Thorium and Europium by alpha-Isosaccharinic Acid under Alkaline Conditions. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (2000).
- 38 Greenfield, B. J., Harrison, W. N., Robertson, G. P., Somers, P. J., Spindler, M.W.: Mechanistic Studies of the Alkaline Degradation of Cellulose in Cement, AEA Technology Plc, Harwell, United Kingdom (1993).
- 39 Glaus, M. A., Van Loon, L. R., Achatz, S., Chodura, A., Fischer, K.: Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste Part I: Identification of degradation products. *Anal. Chim. Acta*, **398**, 111-122 (1999).

- 40 Pointeau, I., Hainos, D., Coreau, N., Reiller, P.: Effect of organics on selenite uptake by cementitious materials. *Waste Management*, **26**, 733–740 (2006).
- 41 Colàs, E.: Complexation of Th(IV) and U(VI) by polyhydroxy and polyamino carboxylic acids. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) (2013).
- 42 Rai, D., Rao, L., Moore, A.: The influence of isosaccharinic acid on the solubility of Np(IV) hydrous oxide. *Radiochim. Acta*, **83**, 9–13 (1998).
- 43 Altmaier, M., Metz, V., Neck, V., Muller, R., Fanghänel, T.: Solid-liquid equilibria of $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ and $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in the system Mg-Na-H-OH-O-Cl-H₂O at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 3595-3601 (2003).
- 44 Herm, M., Gaona, X., Rabung, Th., Fellhauer, D., Crepin, C., Dardenne, K., Altmaier, M., Geckeis, H.: Solubility and spectroscopic study of AnIII/LnIII in dilute to concentrated Na–Mg–Ca–Cl–NO₃ solutions. *Pure and Applied Chem.*, **87(5)**, 487–502 (2015).
- 45 Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H.: Update on the chemical thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc. (2003), (OECD, NEA-TDB) Elsevier, Science Publishers B. V., Amsterdam.
- 46 Ciavatta, L.: The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria. *Annali Di Chimica*, **70**, 551-562 (1980).
- 47 Hummel, W.: Ionic strength corrections and estimation of SIT ion interaction coefficients, Paul Scherrer Institut, PSI report TM-44-09-01 (2009).

Appendix

2. Summarised amounts of different radionuclides in SILO at the time of closure for the three scenarios (Almkvist and Gordon 2007).

Nuclide	Activity (Bq) Year 2040	Activity (Bq) Year 2050	Activity (Bq) Full inventory*
H-3	3.5E+10	3.6E+10	2.4E+11
Be-10	9.7E+05	1.2E+06	6.7E+06
C-14 org	1.4E+12	1.7E+12	9.6E+12
C-14 inorg	3.2E+12	4.0E+12	2.2E+13
C-14 tot	4.6E+12	5.8E+12	3.2E+13
Cl-36	1.1E+09	1.3E+09	7.5E+09
Fe-55	2.0E+13	2.0E+13	1.4E+14
Ni-59	7.3E+12	9.0E+12	5.1E+13
Co-60	8.5E+13	8.5E+13	5.9E+14
Ni-63	8.9E+14	1.1E+15	6.2E+15
Se-79	1.0E+09	1.2E+09	7.1E+09
Sr-90	1.1E+13	1.2E+13	7.5E+13
Mo-93	2.9E+09	3.2E+09	2.0E+10
Nb-93m	4.8E+11	5.0E+11	3.3E+12
Zr-93	1.8E+09	2.2E+09	1.2E+10
Nb-94	1.6E+10	2.0E+10	1.1E+11
Tc-99	3.6E+11	4.6E+11	2.5E+12
Ru-106	1.4E+09	1.4E+09	1.0E+10
Pd-107	2.6E+08	3.0E+08	1.8E+09
Ag-108m	9.2E+10	1.1E+11	6.4E+11
Cd-113m	3.1E+10	3.2E+10	2.1E+11
Sb-125	2.1E+12	2.1E+12	1.5E+13
Sn-126	1.3E+08	1.5E+08	8.9E+08
I-129	8.1E+08	9.3E+08	5.6E+09
Ba-133	2.8E+09	2.9E+09	2.0E+10
Cs-134	8.9E+11	8.9E+11	6.2E+12
Cs-135	4.0E+09	4.4E+09	2.8E+10
Cs-137	1.1E+14	1.2E+14	7.8E+14
Pm-147	1.7E+12	1.7E+12	1.2E+13
Sm-151	5.7E+11	6.5E+11	4.0E+12
Eu-152	3.6E+09	3.7E+09	2.5E+10
Eu-154	2.5E+12	2.5E+12	1.7E+13
Eu-155	5.5E+11	5.5E+11	3.8E+12
Ho-166m	7.0E+09	8.4E+09	4.9E+10
U-232	5.7E+05	6.7E+05	4.0E+06

U-234	2.6E+07	3.2E+07	1.8E+08
U-235	1.4E+07	1.7E+07	9.8E+07
U-236	1.0E+07	1.2E+07	7.2E+07
Np-237	1.3E+08	1.6E+08	9.0E+08
Pu-238	3.8E+10	4.5E+10	2.6E+11
U-238	2.8E+07	3.4E+07	1.9E+08
Pu-239	8.9E+09	1.1E+10	6.2E+10
Pu-240	1.8E+10	2.2E+10	1.2E+11
Pu-241	6.6E+11	6.8E+11	4.6E+12
Am-241	4.9E+11	4.8E+11	3.4E+12
Am-242m	2.2E+08	2.7E+08	1.6E+09
Pu-242	7.9E+07	9.6E+07	5.5E+08
Am-243	8.4E+08	1.0E+09	5.8E+09
Cm-243	2.3E+08	2.5E+08	1.6E+09
Cm-244	8.5E+09	9.2E+09	5.9E+10
Cm-245	7.9E+06	9.6E+06	5.5E+07
Cm-246	2.1E+06	2.5E+06	1.5E+07
Tot	1.1E+15	1.4E+15	7.9E+15

*Regarding activity.

Table 0.1. Summarised amounts of different radionuclides in BMA at the time of closure for the three scenarios (Almkvist and Gordon 2007).

Nuclide	Activity (Bq) Year 2040	Activity (Bq) Year 2050	Activity (Bq) Full inventory*
H-3	3.8E+09	3.4E+09	2.6E+10
Be-10	2.2E+05	2.3E+05	1.5E+06
C-14 org	3.2E+11	3.4E+11	2.2E+12
C-14 inorg	7.4E+11	8.0E+11	5.2E+12
C-14 tot	1.1E+12	1.1E+12	7.4E+12
Cl-36	2.3E+08	2.5E+08	1.6E+09
Fe-55	1.5E+12	1.5E+12	1.0E+13
Ni-59	2.1E+12	2.1E+12	1.4E+13
Co-60	7.0E+12	6.8E+12	4.9E+13
Ni-63	2.6E+14	2.6E+14	1.8E+15
Se-79	2.1E+08	2.3E+08	1.5E+09
Sr-90	1.7E+12	1.5E+12	1.2E+13
Mo-93	6.8E+08	7.5E+08	4.7E+09
Nb-93m	5.9E+10	5.3E+10	4.1E+11
Zr-93	4.2E+08	4.5E+08	2.9E+09
Nb-94	3.6E+09	3.9E+09	2.5E+10
Tc-99	3.7E+10	4.4E+10	2.6E+11
Ru-106	1.2E+08	1.2E+08	8.1E+08
Pd-107	5.4E+07	5.6E+07	3.7E+08
Ag-108m	2.0E+10	2.1E+10	1.4E+11

Cd-113m	3.7E+09	3.2E+09	2.5E+10
Sb-125	1.5E+11	1.5E+11	1.1E+12
Sn-126	2.7E+07	2.8E+07	1.9E+08
I-129	1.8E+08	1.9E+08	1.3E+09
Ba-133	2.8E+08	2.6E+08	2.0E+09
Cs-134	7.0E+10	7.0E+10	4.8E+11
Cs-135	1.0E+09	1.1E+09	7.2E+09
Cs-137	2.0E+13	1.9E+13	1.4E+14
Pm-147	1.6E+11	1.6E+11	1.1E+12
Sm-151	1.1E+11	1.1E+11	7.6E+11
Eu-152	4.0E+08	3.4E+08	2.8E+09
Eu-154	2.3E+11	2.1E+11	1.6E+12
Eu-155	4.7E+10	4.6E+10	3.3E+11
Ho-166m	1.6E+09	1.8E+09	1.1E+10
U-232	1.5E+05	1.5E+05	1.0E+06
U-234	7.7E+06	8.3E+06	5.3E+07
U-235	2.8E+06	3.2E+06	2.0E+07
U-236	3.0E+06	3.2E+06	2.1E+07
Np-237	2.5E+07	2.9E+07	1.7E+08
Pu-238	9.6E+09	9.5E+09	6.7E+10
U-238	6.2E+06	6.8E+06	4.3E+07
Pu-239	2.0E+09	2.0E+09	1.4E+10
Pu-240	4.0E+09	4.1E+09	2.7E+10
Pu-241	1.4E+11	1.3E+11	9.7E+11
Am-241	6.9E+09	7.7E+09	4.8E+10
Am-242m	6.2E+07	6.5E+07	4.3E+08
Pu-242	2.3E+07	2.5E+07	1.6E+08
Am-243	2.3E+08	2.5E+08	1.6E+09
Cm-243	5.5E+07	5.3E+07	3.8E+08
Cm-244	1.4E+09	1.2E+09	9.4E+09
Cm-245	2.3E+06	2.5E+06	1.6E+07
Cm-246	6.1E+05	6.6E+05	4.2E+06
Tot	2.9E+14	3.0E+14	2.0E+15

*Regarding activity.

Table 0.2. Summarised amounts of different radionuclides in 1BTF at the time of closure for the three scenarios (Almkvist and Gordon 2007).

Nuclide	Activity (Bq) Year 2040	Activity (Bq) Year 2050	Activity (Bq) Full inventory*
H-3	1.6E+08	1.7E+08	1.1E+09
Be-10	5.1E+03	6.4E+03	3.5E+04
C-14 org	7.4E+09	9.5E+09	5.1E+10
C-14 inorg	1.7E+10	2.2E+10	1.2E+11
C-14 tot	2.5E+10	3.2E+10	1.7E+11

Cl-36	1.1E+07	1.2E+07	7.3E+07
Fe-55	2.9E+10	2.9E+10	2.0E+11
Ni-59	2.1E+10	2.3E+10	1.4E+11
Co-60	2.9E+11	2.9E+11	2.0E+12
Ni-63	2.3E+12	2.4E+12	1.6E+13
Se-79	5.9E+06	6.7E+06	4.1E+07
Sr-90	6.4E+10	6.4E+10	4.5E+11
Mo-93	4.4E+07	5.2E+07	3.1E+08
Nb-93m	2.3E+09	2.5E+09	1.6E+10
Zr-93	1.5E+07	1.8E+07	1.0E+08
Nb-94	8.5E+07	1.1E+08	5.9E+08
Tc-99	7.0E+09	7.4E+09	4.8E+10
Ru-106	2.6E+06	2.6E+06	1.8E+07
Pd-107	1.5E+06	1.7E+06	1.0E+07
Ag-108m	4.8E+08	6.0E+08	3.4E+09
Cd-113m	1.8E+08	1.6E+08	1.2E+09
Sb-125	6.1E+09	6.1E+09	4.2E+10
Sn-126	7.4E+05	8.4E+05	5.2E+06
I-129	3.1E+06	3.6E+06	2.1E+07
Ba-133	1.3E+07	1.3E+07	8.8E+07
Cs-134	6.1E+08	6.1E+08	4.3E+09
Cs-135	1.6E+07	1.8E+07	1.1E+08
Cs-137	6.7E+11	6.6E+11	4.6E+12
Pm-147	2.1E+09	2.1E+09	1.5E+10
Sm-151	3.4E+09	3.7E+09	2.3E+10
Eu-152	1.5E+08	1.3E+08	1.1E+09
Eu-154	1.2E+10	1.0E+10	8.3E+10
Eu-155	1.7E+09	1.4E+09	1.2E+10
Ho-166m	5.8E+07	7.1E+07	4.1E+08
U-232	9.6E+03	9.6E+03	6.7E+04
U-234	5.0E+05	5.3E+05	3.5E+06
U-235	1.9E+07	1.9E+07	1.3E+08
U-236	1.9E+05	2.1E+05	1.3E+06
Np-237	4.1E+05	4.7E+05	2.8E+06
Pu-238	3.5E+08	3.7E+08	2.4E+09
U-238	3.3E+05	3.9E+05	2.3E+06
Pu-239	1.5E+08	1.6E+08	1.0E+09
Pu-240	3.0E+08	3.1E+08	2.1E+09
Pu-241	7.5E+09	6.4E+09	5.2E+10
Am-241	8.4E+08	8.6E+08	5.8E+09
Am-242m	4.0E+06	4.1E+06	2.8E+07
Pu-242	1.5E+06	1.6E+06	1.0E+07
Am-243	1.5E+07	1.6E+07	1.0E+08
Cm-243	3.0E+06	2.5E+06	2.1E+07
Cm-244	1.0E+08	8.3E+07	7.1E+08

Cm-245	1.5E+05	1.6E+05	1.0E+06
Cm-246	4.0E+04	4.2E+04	2.7E+05
Tot	3.5E+12	3.6E+12	2.4E+13

*Regarding activity.

Table 0.3. Summarised amounts of different radionuclides in 2BTF at the time of closure for the three scenarios (Almkvist and Gordon 2007).

Nuclide	Activity (Bq) Year 2040	Activity (Bq) Year 2050	Activity (Bq) Full inventory*
H-3	4.0E+08	3.0E+08	2.8E+09
Be-10	2.5E+04	2.6E+04	1.7E+05
C-14 org	5.5E+10	5.8E+10	3.8E+11
C-14 inorg	1.3E+11	1.3E+11	9.0E+11
C-14 tot	1.8E+11	1.9E+11	1.3E+12
Cl-36	3.1E+07	3.2E+07	2.1E+08
Fe-55	2.9E+10	2.9E+10	2.0E+11
Ni-59	4.2E+10	4.4E+10	2.9E+11
Co-60	3.7E+11	3.1E+11	2.6E+12
Ni-63	2.8E+12	2.8E+12	1.9E+13
Se-79	2.4E+07	2.4E+07	1.6E+08
Sr-90	2.1E+11	1.8E+11	1.4E+12
Mo-93	8.9E+07	9.7E+07	6.2E+08
Nb-93m	6.6E+09	5.3E+09	4.6E+10
Zr-93	4.8E+07	5.1E+07	3.3E+08
Nb-94	4.2E+08	4.4E+08	2.9E+09
Tc-99	7.6E+09	8.1E+09	5.3E+10
Ru-106	2.6E+06	2.6E+06	1.8E+07
Pd-107	5.9E+06	6.1E+06	4.1E+07
Ag-108m	2.3E+09	2.4E+09	1.6E+10
Cd-113m	3.4E+08	2.6E+08	2.3E+09
Sb-125	6.2E+09	6.1E+09	4.3E+10
Sn-126	2.9E+06	3.0E+06	2.0E+07
I-129	1.9E+07	1.9E+07	1.3E+08
Ba-133	2.8E+07	2.1E+07	1.9E+08
Cs-134	6.1E+08	6.1E+08	4.3E+09
Cs-135	1.1E+08	1.1E+08	7.6E+08
Cs-137	1.8E+12	1.6E+12	1.3E+13
Pm-147	2.1E+09	2.1E+09	1.5E+10
Sm-151	1.2E+10	1.1E+10	8.2E+10
Eu-152	1.1E+08	1.0E+08	7.4E+08
Eu-154	1.7E+10	1.2E+10	1.2E+11
Eu-155	1.8E+09	1.5E+09	1.2E+10
Ho-166m	1.9E+08	2.0E+08	1.3E+09
U-232	1.1E+04	1.0E+04	7.4E+04

U-234	5.4E+05	5.7E+05	3.7E+06
U-235	7.5E+05	8.5E+05	5.2E+06
U-236	3.7E+05	3.9E+05	2.6E+06
Np-237	1.9E+06	2.0E+06	1.3E+07
Pu-238	6.0E+08	6.0E+08	4.2E+09
U-238	8.8E+05	9.4E+05	6.1E+06
Pu-239	2.0E+08	2.1E+08	1.4E+09
Pu-240	4.0E+08	4.1E+08	2.8E+09
Pu-241	8.6E+09	7.0E+09	6.0E+10
Am-241	4.9E+08	5.1E+08	3.4E+09
Am-242m	4.4E+06	4.5E+06	3.0E+07
Pu-242	1.6E+06	1.7E+06	1.1E+07
Am-243	1.6E+07	1.7E+07	1.1E+08
Cm-243	2.0E+06	1.8E+06	1.4E+07
Cm-244	1.1E+08	9.0E+07	7.8E+08
Cm-245	1.6E+05	1.7E+05	1.1E+06
Cm-246	4.3E+04	4.5E+04	3.0E+05
Tot	5.5E+12	5.2E+12	3.8E+13

*Regarding activity.

Table 0.4. Summarised amounts of different radionuclides in BLA at the time of closure for the three scenarios (Almkvist and Gordon 2007).

Nuclide	Activity (Bq) Year 2040	Activity (Bq) Year 2050	Activity (Bq) Full inventory*
H-3	2.2E+07	1.9E+07	1.5E+08
Be-10	8.1E+02	9.2E+02	5.6E+03
C-14 org	1.2E+09	1.4E+09	8.0E+09
C-14 inorg	2.7E+09	3.3E+09	1.9E+10
C-14 tot	3.9E+09	4.7E+09	2.7E+10
Cl-36	1.0E+06	1.2E+06	7.2E+06
Fe-55	4.2E+09	4.0E+09	2.9E+10
Ni-59	5.3E+09	6.1E+09	3.7E+10
Co-60	3.6E+10	3.1E+10	2.5E+11
Ni-63	6.6E+11	7.7E+11	4.6E+12
Se-79	4.9E+05	5.1E+05	3.4E+06
Sr-90	4.7E+09	3.9E+09	3.3E+10
Mo-93	2.0E+07	2.7E+07	1.4E+08
Nb-93m	3.2E+08	3.0E+08	2.2E+09
Zr-93	4.3E+06	5.1E+06	3.0E+07
Nb-94	1.3E+07	1.5E+07	9.2E+07
Tc-99	5.0E+08	6.4E+08	3.5E+09
Ru-106	3.1E+03	3.1E+03	2.2E+04
Pd-107	1.2E+05	1.3E+05	8.6E+05
Ag-108m	4.2E+08	4.2E+08	2.9E+09

Cd-113m	1.1E+07	7.3E+06	7.4E+07
Sb-125	3.1E+08	2.9E+08	2.1E+09
Sn-126	6.2E+04	6.3E+04	4.3E+05
I-129	3.1E+05	3.3E+05	2.2E+06
Ba-133	1.7E+06	1.5E+06	1.2E+07
Cs-134	2.5E+07	1.8E+07	1.7E+08
Cs-135	2.0E+06	2.1E+06	1.4E+07
Cs-137	4.8E+10	4.1E+10	3.4E+11
Pm-147	1.0E+08	7.4E+07	7.0E+08
Sm-151	2.7E+08	2.6E+08	1.9E+09
Eu-152	1.1E+09	6.5E+08	7.5E+09
Eu-154	7.5E+08	4.4E+08	5.2E+09
Eu-155	8.1E+07	4.6E+07	5.6E+08
Ho-166m	1.7E+07	2.0E+07	1.2E+08
U-232	6.0E+02	5.7E+02	4.1E+03
U-234	3.0E+04	3.1E+04	2.1E+05
U-235	4.3E+08	4.3E+08	3.0E+09
U-236	9.0E+03	9.4E+03	6.2E+04
Np-237	2.7E+04	2.8E+04	1.9E+05
Pu-238	4.7E+07	4.6E+07	3.3E+08
U-238	1.4E+09	1.4E+09	9.9E+09
Pu-239	1.3E+07	1.3E+07	9.1E+07
Pu-240	2.6E+07	2.7E+07	1.8E+08
Pu-241	4.8E+08	3.6E+08	3.4E+09
Am-241	5.0E+07	5.3E+07	3.5E+08
Am-242m	2.4E+05	2.4E+05	1.7E+06
Pu-242	9.0E+04	9.4E+04	6.2E+05
Am-243	9.0E+05	9.3E+05	6.2E+06
Cm-243	2.3E+05	2.0E+05	1.6E+06
Cm-244	2.2E+07	1.9E+07	1.5E+08
Cm-245	9.0E+03	9.3E+03	6.2E+04
Cm-246	2.4E+03	2.5E+03	1.7E+04
Tot	7.7E+11	8.7E+11	5.3E+12

*Regarding activity.

