

*Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů,
Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Institute of Geochemistry, Mineralogy and Natural Resources
Charles University in Prague, Faculty of Science*

Doktorský studijní program
Ph.D. study program

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



**Geochemické studium procesů, relevantních pro hodnocení
bezpečnosti hlubinného úložiště radioaktivních odpadů: Formy
U a scénáře jeho retence v prostředí sedimentárních hornin na
lokality přírodního analogu Ruprechtov**

**Geochemical study of processes, relevant to safety assessment
of deep geological repositories:
U forms and enrichment scenario in a sedimentary system at
the Ruprechtov natural analogue site**

Václava Havlová

Školitel/Supervisor: Doc. RNDr. Emil Jelínek, CSc.

Školitel-konzultant/Supervisor-consultant: Dr. Ulrich Noseck
(GRS Braunschweig)

Praha, 2011

Abstrakt

Studium migrace U v přírodním prostředí představuje významný příspěvek pro poznání procesů významných pro hodnocení bezpečnosti hlubinného úložiště jaderného odpadu. V případě přírodního analogu Ruprechtov lze sedimentární horniny považovat za analogii pokryvných útvarů nad hostitelskými masivy HÚ.

K identifikaci a charakterizaci procesů mobilizace a imobilizace U v prostředí jílových hornin s obsahem organické hmoty byl využit multidisciplinární přístup, sestávající jak z konvenčních metod (např. sekvenční extrakce, chemická analýza na mokré cestě apod.), tak nových spektroskopických metod (např. μ -XRF, μ -XAFS).

Sekvenční extrakce, chemická analýza na mokré cestě i spektroskopické metody prokázaly, že v málo oxidovaných vzorcích se U vyskytuje převážně ve formě U(IV). Při oxidaci vzorku s časem se U přesunuje směrem ke snáze uvolnitelným formám. Současně metody prokázaly asociaci U s As a P a ne s očekávanými prvky Fe a S. Tento výsledek vedl k teorii, že se U(VI) z podzemní vody redukoval na U(IV) na povrchu pyritu pokrytého precipitovaným As.

Analýza hydrogeologických, hydrogeochemických dat a analýzy stabilních izotopů pomohly zařadit výše uvedené výsledky do obecného konceptu imobilizace U: oxidace organické hmoty probíhá za mikrobiální katalýzy. Produkty degradace organické hmoty jsou uvolňovány do podzemní vody. Neovlivňují však významně speciaci U v podzemní vodě. Oxidovatelné látky (např. SO_4^{2-}) v podzemní vodě jsou redukovány, čímž je umožněn vznik pyritu FeS_2 . Na jeho povrchu se sráží povlak As, na jehož povrchu je U(VI) redukován na U(IV). Ten reaguje s PO_4^{3-} , uvolněným mikrobiální oxidací organické hmoty, za vzniku fosfátu U(IV), ningyoiu.

Analýza poměru aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ prokázala, že formy U(IV) jsou dlouhodobě stabilní (1Ma). Díky tomuto závěru je možno deklarovat potenciální bariérovou funkci hornin obdobného typu (jílové sedimenty-organická hmota), jež mohou tvořit pokryvné vrstvy hostitelského masivu hlubinného úložiště. Naopak je nutno zdůraznit vliv CO_2 na zvýšenou mobilitu U(VI) i v redukčním prostředí podzemních vod.

Abstract

U migration was studied on the Ruprechtov natural analogue site in order to better understand to processes of safety relevant elements, particularly U. The rock sequence on the site can be analogous to a potential rock overburden of deep geology repositories.

A multidisciplinary approach was undertaken in order to identify and characterise uranium mobilisation/immobilisation processes within sedimentary clayey rocks with organic matter enriched interlayers. Both conventional methods (i.e. sequential extraction, wet chemical method) and modern sophisticated spectroscopic methods (i.e. μ -XRF, μ -XAFS) were combined. Sequential extraction, wet chemical method and even spectroscopic methods proved that U prevailed in the U(IV) form in low-oxidised samples. It moved towards more easily releasable fractions with sample ageing (oxidation).

The combination of SE, μ -XRF and μ -XAFS results proved U to be unexpectedly associated with As and P, leading to the presumption that U(VI) from groundwater was reduced to U(IV) on pyrite coated by As.

The evaluation of the hydrogeochemical conditions and isotope analyses then brought the results into broader context: Organic can contribute to U(VI) reduction to U(IV). Sedimentary organic matter within the sedimentary layers was microbially oxidised, releasing dissolved organic matter and providing H^+ in order to dissolve sedimentary inorganic carbonates. SO_4^{2-} could be reduced under reducing groundwater conditions, thus causing FeS_2 formation. Furthermore, Arsenic got reduced to form FeAsS precipitates on FeS_2 surfaces. U was reduced on FeAsS surfaces to U(IV) and reacted with phosphates (PO_4^{3-}), produced by microbial organic matter oxidation. U phosphates (ningyoite) were thus formed.

The $^{234}U/^{238}U$ activity ratio determination proved the fact that U(IV) phases had been stable for more than 1 Ma. This fact strongly supports potential barrier function of similar rock systems (clayey sedimentary rock with organic matter content). On the other hand, it is necessary to stress important role of CO_2 in increased mobility of U(VI) in reducing groundwater conditions.

Zkratky

AR	poměr aktivit ^{234}U a ^{238}U (v této práci)
DOM	rozpuštěná organická hmota
HÚ	hlubinné úložiště
IAEA	Mezinárodní atomová agentura
Ma	milion let
SE	sekvenční extrakce
SOM	sedimentární organická hmota
VAO	vysoceaktivní odpady
VJP	vyhořelé jaderné palivo
μ -XAFS	metoda mikrospektroskopie jemné struktury daleké části absorpční hrany
μ -XRF	metoda rentgenové fluorescenční mikrospektrometrie

Abbreviations

AR	activity ratio ^{234}U and ^{238}U (in this work)
DGR	deep geological repository
DOM	dissolved organic matter
HLW	high level waste
IAEA	International Atomic Energy Agency
Ma	milion of years
SE	sequential extraction
SNF	spent nuclear fuel
SOM	sedimentary organic matter
μ -XAFS	micro X-ray absorption fine structure method
μ -XRF	micro X-Ray fluorescence spectroscopic method

Úvod

Základním konceptem hlubinného úložiště (HÚ) vyhořelého jaderného paliva (VJP) a vysoce aktivních odpadů (VAO) je v dlouhodobém měřítku izolovat tyto produkty od obyvatelstva. Při hodnocení dlouhodobé bezpečnosti HÚ je nutné se zaměřit na bariérovou funkci okolního geologického prostředí v dlouhodobém časovém měřítku (100 000 – 1 milion let). Uran, pocházející z vyhořelých palivových tyčí, patří k jednomu z nejvýznamnějších radionuklidů, důležitých pro hodnocení bezpečnosti HÚ. Z tohoto pohledu se jeví přírodní analogy, v tomto případě přírodní výskyty U, jako vhodný nástroj pro studium procesů v dlouhých časových periodách (Côme & Chapman, 1986; McKinley, 1989; IAEA, 1989).

Z těchto důvodů byla lokalita přírodního analogu Ruprechtov, význačná unikátním výskytem U akumulace, organické hmoty, jílových sedimentů a granitů, vybrána pro poznání procesů, které mohou ovlivňovat migraci radionuklidů v horninovém prostředí.

Cíle práce

Cílem předkládané disertační práce je studium procesů migrace radionuklidů v geologickém čase a v reálném horninovém prostředí. Získané poznatky mají velký význam pro hodnocení bezpečnosti HÚ. Práce se zaměřily zejména na procesy mobilizace a záchytu uranu v horninovém prostředí s jílovými a organickými složkami, které na lokalitě Ruprechtov tvoří pokryvné útvary granitoidů tedy hornin uvažovaných jako kandidátní prostředí pro HÚ.

Na detailní poznání chemických forem uranu pomocí několika navzájem se doplňujících metod navázalo vzorkování a analýza složení podzemních vod, stanovení přirozených izotopů v sedimentárních vzorcích a vzorcích podzemní vody a charakteristika organické hmoty a jejích komponent. Výzkumné práce, provedené v Ústavu jaderného výzkumu Řež a.s. se zaměřily na vzorkování sedimentů a podzemních vod, charakteristiku hornin, sekvenční extrakci a vyhodnocení geochemie podzemních vod. Všechny další aktivity byly prováděny v blízké kooperaci s GRS Braunschweig, University Helsinki, FZK-INE Karlsruhe a University Krakow.

Metodika studia

Studium procesů mobilizace/imobilizace U na lokalitě Ruprechtov v sedimentárních horninách s přítomnou složkou organické hmoty bylo založeno na multidisciplinárním přístupu.

Vzorky hornin (z horizontu jílových sedimentů s organickou hmotou a z podložních granitů) byly použity pro analytické práce s cílem určit chemické formy U v hornině, charakterizovat chování organické hmoty a definovat potenciální scénáře imobilizace U. (Havlova et al., 2007).

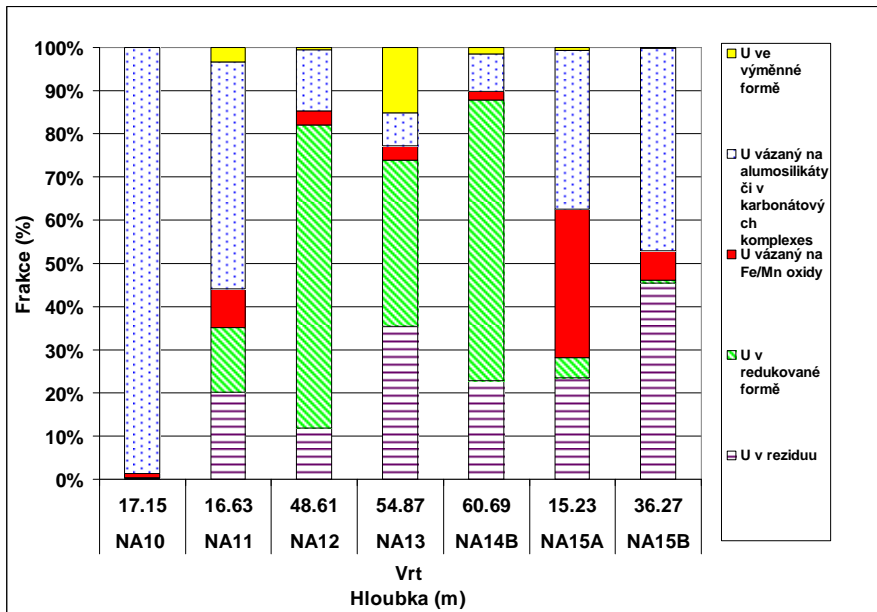
Vzorky podzemních vod z vrtů na lokalitě Ruprechtov sloužily pro poznání rozdílů v chemickém složení vody z jílových sedimentů s organickou hmotou a z horizontu granitu. Cílem bylo především sledovat přirozené procesy migrace a interakce prvků v horninovém prostředí (Havlova et al., 2007).

Pro tyto účely byly použity následující metody:

- **sekvenční extrakce (SE)** (Havlova et al., 2006; Denecke and Havlova, 2007; Havlova et al., 2007; Noseck et al., 2008a).
- **micro X-ray fluorescence (μ -XRF) a micro X-ray absorption fine structure (μ -XAFS)** – moderní povrchové analytické metody (FZK-INE; Denecke et al., 2005, Denecke a Havlova, 2007).
- **měření poměru aktivity $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v horninových vzorcích, podzemních vodách a výluzích SE** (Helsinki University, Noseck et al., 2007; Suksi et al., 2006).
- **určení oxidačního stavu U(IV) a U(VI) chemickou analýzou na mokré cestě** (Helsinki University, Noseck et al., 2007).
- **analýza složení podzemní vody** (Havlova et al., 2007; Noseck et al., 2009).
- **analýza přirozených izotopů v podzemní vodě a v sedimentech** (Havlova et al., 2007; Noseck et al., 2009).

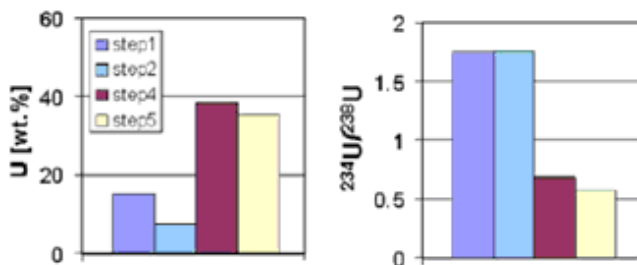
Výsledky a diskuze

Sekvenční extrakce (SE) prokázala, že v čerstvých vzorcích jílových sedimentů s organickou hmotou se U vyskytuje převážně ve formě U(IV) (Obr. 1). S postupujícím stárnutím vzorku (oxidací) dochází k přesunu U ve směru snáze dostupnějších frakcí, které umožňují jeho snazší uvolnění do prostředí.



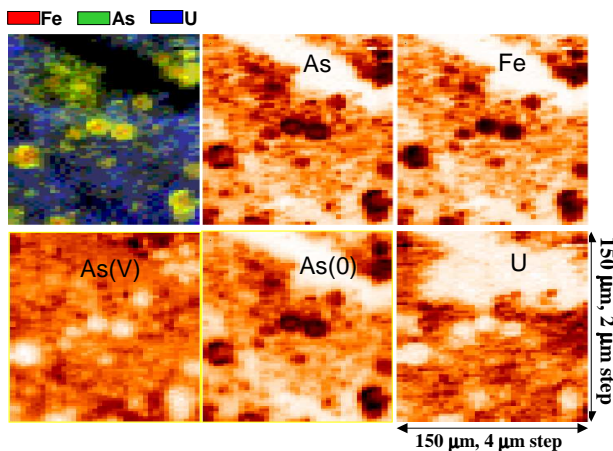
Obr. 1 Podíl U (v %) v horninových vzorcích (výsledky sekvenční extrakce). Vzorky NA10, NA15A: granit, kaolinitizovaný; zbývající vzorky: horizont jílových sedimentů s organickou hmotou (Denecke and Havlova, 2007).

Výsledky byly potvrzeny stanovením forem U(IV)/U(VI) metodou chemické analýzy na mokré cestě a moderními povrchovými spektroskopickými metodami (μ -XRF, μ -XAFS; Noseck et al., 2007; Denecke et al., 2006; Denecke and Havlová, 2007). U(IV) je převládající formou především ve 4. a 5. kroku sekvenční extrakce (označených jako redukovaná forma a reziduální forma). Poměry aktivit $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ se významně lišily ve U(IV) a U(VI) formách, s poměrem <1 v U(IV) fázi a poměrem >1 v U(VI) fázi prakticky ve všech vzorcích (Noseck et al., 2007). Tyto výsledky dobře korelovaly s výsledky sekvenčních extrakcí (Obr.2). Nízké hodnoty poměru aktivit izotopů ^{234}U a ^{238}U je možno dosáhnout pouze za předpokladu, že je horninový systém dlouhodobě stabilní po dostatečně dlouhou dobu (zde 1 milion let), tj. nedošlo k uvolnění podstatného množství U (Noseck et al., 2007).



Obr. 2 Obsah U (váh. %) a poměry izotopů v roztocích z jednotlivých kroků sekvenční extrakce pro vzorky NA13 a NA14 (2007, cf Fig. 7 v Noseck et al., 2008a).

Moderní spektroskopické metody μ -XRF, μ -XAFS, kombinované s rozšířenou metodikou sekvenční extrakce (analýza doplňkových prvků z výluhů SE) ukázala, že se U nachází překvapivě v asociaci s As a P, nikoli v očekávané korelaci s S a Fe. Na základě tohoto zjištění bylo možno vyslovit závěr, že U(VI) z podzemní vody byl redukován na povrchu As pyritu (Obr. 3), který vznikl v redukčních podmínkách jílových sedimentů s obsahem organické hmoty (Denecke and Havlova, 2007).



Obr. 3 μ -XRF distribuční mapy obsahu As, Fe and U pro plochu 150*150 μ m² výbrusu. M. Denecke, FZK INE. Details viz Denecke et al. (2005) a Denecke and Havlova (2007).

Hydrogeochemické vyhodnocení a analýza přirozených izotopů v podzemní vodě (Noseck et al., 2007; Noseck et al., 2009) přineslo další detailní informace k výše prezentovaným výsledkům a zapojily je do širšího kontextu procesů na lokalitě. Byly tak získány podklady pro vytvoření **konceptního modelu mobilizace/imobilizace U v systému sediment–uran-organická hmota–granit** (Noseck et al., 2008a, 2009):

Degradace organické hmoty je katalyzována přítomností mikrobů a nepřímo přispívá k imobilizaci U(VI) a k inkorporaci U(IV) do minerálních fází. Proces oxidace (degradace) sedimentární organické hmoty (SOM) na lokalitě probíhá za přítomnosti mikroorganismů. Díky tomuto procesu jsou jako produkty degradace uvolňovány do podzemní vody organické látky (např. huminové a fulvinové kyseliny aj.). Tyto organické látky v podzemní vodě však nemají větší vliv na komplexaci U(VI) v podzemní vodě (Červinka et al., 2010). Oxidací SOM jsou rovněž uvolňovány protony a CO₂, jež rozpuštěné v podzemní vodě přispívají k rozkladu sedimentárních anorganických karbonátů. V důsledku těchto procesů dochází ke změnám v izotopické složení systému (Havlová et al., 2007, Noseck et al., 2008a, 2009). SO₄²⁻ a NO₃⁻ v podzemní vodě jsou v redukčním prostředí vrstev s organickou hmotou redukovány. Redukce sulfátů vede ke vzniku FeS₂. Rozpuštěný As je sorbován na FeS₂, čímž vzniká tenký povlak arsenopyritu (FeAsS). Uran(VI), uvolněný z podložního granitu je na povrchu FeAsS redukován na U(IV) a reaguje s fosfáty (PO₄³⁻), uvolněnými v důsledku mikrobiální oxidace SOM. Tímto procesem vzniká fosfát U(IV) ningyoit. Uran je imobilizován ve formě U(IV) v systému sedimentární jílová hornina – U – organická hmota – granit, stabilní a nemobilní po více než milion let. Na druhé straně, překvapivá přítomnost U(VI) v redukčním prostředí podzemní vody na lokalitě je možná jen díky jeho vazbě v karbonátových komplexech (Noseck et al., 2008b).

Závěr

Prezentované výsledky významně přispívají k poznání chování radionuklidů v přirozeném horninovém prostředí. Jsou významné i pro hodnocení bezpečnosti hlubinného úložiště radioaktivních odpadů: Sedimentární horniny mohou za určitých podmínek hrát důležitou bariérovou funkci omezující migraci radionuklidů, v tomto případě pro

U. Díky tomu může dojít ke snížení aktivity U a snížení jeho potenciálního dopadu na okolní prostředí.

Základním předpokladem je přítomnost organické hmoty. Výskyt organické hmoty neznamena á priori zvýšenou pravděpodobnost mobilizace radionuklidů vlivem komplexace s organickými ligandy či vazbě na organické koloidy. Přítomnost organické hmoty a procesy její degradace přispívají především k udržení redukčního prostředí, a to zejména v horizontu jílových sedimentů a přispívají k imobilizaci U. V daném případě na lokalitě přírodního analogu Ruprechtov byla prokázána stabilita forem uranu v redukčním prostředí jílových sedimentů s organickou hmotou po více než milion let. Naopak je nutno zdůraznit význam vlivu přirozeného CO₂ na potenciální mobilizaci U v horninovém prostředí.

Použitá literatura

- CERVINKA R., STAMBERG K., HAVLOVA V., NOSECK U. (2010): Humic substances extraction, characterization and interaction with U(VI) at Ruprechtov site (CZ). *Radiochim. Acta* 99, 1–12 (2011) / DOI 10.1524/ract.2011.1806.
- DENECKE, M. A HAVLOVA, V. (2007): Elemental correlations observed in Ruprechtov Tertiary sediment: micro-focus fluorescence mapping and sequential extraction. S&T publication. In Buckau G. and Kienzler B., Duro L., Montoya V. (eds.): 2rd annual workshop proceedings of 6th EC FP FUNMIG IP, Stockholm, November 21-23, 2006, 15 ppt. SKB Technical Report, TR-07-05.
- HAVLOVÁ, V., BRASSER, TH., CERVINKA, R., NOSECK, U., LACIOK, A., HERCIK, M., DENECKE, M., SUKSI, J., DULINSKI, M., ROZANSKI, K. (2007): Ruprechtov Site (CZ): Geological Evolution, Uranium Forms, Role of Organic Matter and Suitability as a Natural Analogue for RN Transport and Retention in Lignitic Clay. Proc. of Reposafe Conference, Braunschweig Nov. 6 – 9, 2007, 203-212, GRS-S-49.
- HAVLOVA, V., LACIOK, A., VOPALKA, D., ANDRLIK, L. (2006): Geochemical study of Uranium mobility in Tertiary argillaceous systém at Ruprechtov site, Czech Republic. *Czechoslovak Journal of Physics*, Vol. 56 (2006), Suppl. D, D1-D6.

- NOSECK U., SUKSI, J. , HAVLOVA, V., BRASSER, T. (2007): Uranium enrichment at Ruprechtov site – Uranium disequilibrium series and geological development. S&T publication. In: Buckau G. and Kienzler B., Duro L., Montoya V., Delos A. (eds.) 3rd annual workshop proceedings of 6th EC FP FUNMIG IP, Edinborough, GB, Nov. 25 – 29, 2007, 317-325. Report NDA 2007.
- NOSECK, U., BRASSER, TH., SUKSI, J., HAVLOVA, V., HERCIK, M., DENECKE, M.A., FÖRSTER, H.J. (2008a): Identification of Uranium enrichment scenarios by multi-method characterisation of immobile Uranium phases. J. Phys. Chem. Earth, Vol. 33, Issue 14-16, 961-977.
- NOSECK, U., SUKSI, J. , HAVLOVA, V., ČERVINKA, R. (2008b): Uranium geochemistry at Ruprechtov site. S&T publication. In: Buckau G. and Kienzler B., Duro L., Montoya V., Delos A. (eds.) 4th annual workshop proceedings of 6th EC FP FUNMIG IP, Karlsruhe November 24– 27, 2008. 383-390. Report FZK-INE, FZKA 7461.
- NOSECK, U., ROZANSKI, K., DULINSKI, M., HAVLOVA, V., SRACEK, O., BRASSER, TH., HERCIK, M., BUCKAU, G. (2009). Carbon chemistry and groundwater dynamics at natural analogue site Ruprechtov, Czech Republic: Insights from environmental isotopes. Applied Geochemistry, Volume 24, Issue 9, 1765-1776.

Poděkování

Výzkum na lokalitě přírodního analogu Ruprechtov byl podporován následujícími institucemi: SÚRAO (CZ), Ministerstvem průmyslu a obchodu (POKROK 1-H-PK/25; TIP FR-TII/362), Evropskou komisí (EURATOM FP 6, FUNMIG, Contract No. 516514) a Německým federálním ministerstvem pro ekonomiku (BMW; 02 E 9551; 02 E 9995). ÚJV Řež a.s. No. 13760, 2011.

Kontakty

Odd. Ukládání odpadů. ÚJV Řež a.s., Husinec-Řež 130, 250 68 Řež
Tel. 266172403, 724 360 353.

Email: hvl@ujv.cz

Introduction

The basic concept of deep geological disposal (DGR) of spent nuclear fuel (SNF) and high-level radioactive waste (HLW) is to isolate the waste from the human environment for the long term. To assess DGR long-term safety, it is necessary to focus on the barrier function of the surrounding geological environment, i.e. the host rock and adjacent/overlying rock formations (e.g. sedimentary rocks) in long time periods (100 000 to 1 Million years). Therefore, natural analogues can be used as a suitable instrument for such long time periods (Côme and Chapman, 1986; McKinley, 1989; IAEA, 1989). Furthermore, Uranium, originating from burn-out SNF fuel rod material, is one of the most important radionuclides for a DGR long-term safety analysis.

Considering the reasons, mentioned above, the Ruprechtov natural analogue site with unique system of U accumulation – organic matter – clay– granite was thus used in order to study processes that can potential can slow down or immobilise the element within the rock environment.

Aims of the study

The Thesis was intended to focus on study of processes in a natural system that can be used to demonstrate issues important for the safety assessment of a deep geological repository (DGR). The work concentrated namely on the processes of mobilisation and retention that Uranium, an important DGR inventory element, can undergo within rocks with clay and organic constituent, that can form possible cover of granitic massives, considered as candidate host rocks.

Uranium forms and phases were studied in detail, accompanied by groundwater sampling and analyses, natural isotope analyses in both solid and groundwater samples, study of organic matter components, etc. The study comprised both laboratory and in-situ works at the Ruprechtov natural analogue site (CZ). The activities, as the input for the Thesis, basically performed at Nuclear Research Institute Rez plc. (NRI Rez), included namely rock and groundwater sampling and monitoring, rock characterisation, sequential extraction, and groundwater geochemistry evaluation. All the activities were performed close cooperation with GRS Braunschweig, Helsinki University, FZK-INE Karlsruhe and University Krakow.

Material and methods

A multi disciplinary approach was undertaken in order to study Uranium mobilisation/immobilisation processes within a sedimentary clayey rock with organic matter enriched interlayers.

Sedimentary rock samples (from clay/lignite and granite horizons) the site were used for analyses in order to determine U forms in the rock, sedimentary organic matter behaviour and potential U retention scenarios. Samples from clay/lignite horizon and samples from granite/kaoline horizon were studied (Havlova et al., 2007).

Groundwater samples from boreholes drilled on the site were used for analyses of their composition, tracing natural processes within the environment (Havlova et al., 2007).

The following methods were used:

Sequential extraction (SE; Havlova et al., 2006; Denecke and Havlova, 2007; Havlova et al., 2007; Noseck et al., 2008a)

μ X-ray fluorescence (μ -XRF) and μ X-ray absorption fine structure (μ -XAFS) – modern material surface analytical methods (FZK-INE; Denecke et al., 2005; Denecke and Havlova, 2007).

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio (AR) measurements in sequential extraction leachates and groundwater (in cooperation with Helsinki University, Noseck et al., 2007; Suksi et al., 2006).

U(IV) and U(VI) state determination (wet chemical method; Helsinki University; Noseck et al., 2007).

Ground water analyses (Havlova et al., 2007; Noseck et al., 2009).

Stable isotope analyses in groundwater (Havlova et al., 2007; Noseck et al., 2009).

Results and discussion

Sequential extraction (SE) of uranium forms in sedimentary samples from the Tertiary clay/lignite horizon proved that U mainly prevailed in U(IV) form in low-oxidised samples (Fig. 1). Sample ageing (oxidation) moves U towards more easily accessible fractions that enable its easier mobilisation and release.

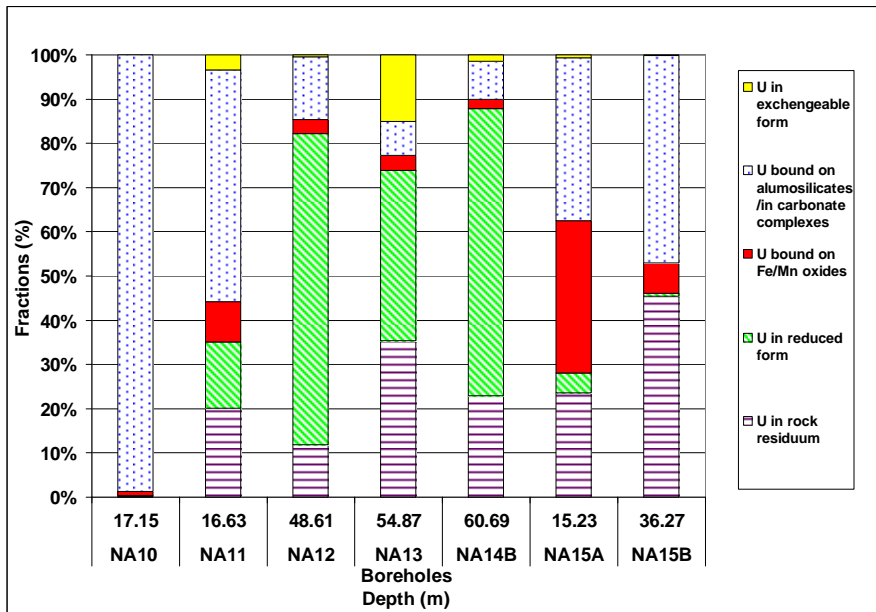


Fig. 1 Fractions (in %) of U in the sediment samples (SE results). NA10 and NA15A origin from kaolinized granite layers, the rest of the samples origin from clay/lignite horizon (Denecke and Havlova, 2007).

Moreover, the result was confirmed by wet chemistry U(IV)/U(VI) analyses and modern spectroscopic methods (μ -XRF, μ -XAFS); Noseck et al., 2007; Denecke et al., 2006; Denecke and Havlová, 2007). U(IV) can be expected to be present predominantly in SE step 4 and 5 (U in reduced form and U in residual form). The activity ratios (AR) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ measurements differed significantly in the U(IV) and U(VI) phases, with ratios <1 in U(IV) phase and ratios >1 in the U(VI) phase in nearly all samples. They correlated well with AR measurements of SE leachates (see Fig. 2). Low AR values for U decay chain members ^{234}U and ^{238}U can be only reached only if the rock system was stable for a sufficiently long time (here 1 Ma), i.e. any significant release of bulk U did not appear (Noseck et al., 2007).

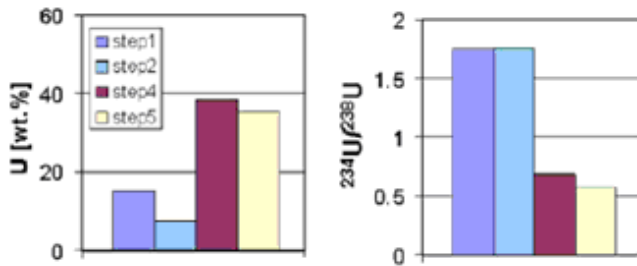


Fig. 2 U content (wt%) and Activity ratios in sequential extraction leachates for samples NA13 and NA14 (2007) (cf Fig. 7 v Noseck et al., 2008a).

μ -XRF, μ -XAFS methods, combined with extended SE analyses (analyses of additional elements in SE solutions) proved that U was associated with As and P, instead of Fe and S as expected. The results lead to the presumption that U(VI) from groundwater was reduced on arsenopyrite surfaces (see Fig. 3) which had been formed due to reducing conditions in the clay/lignite horizon (Denecke and Havlova, 2007).

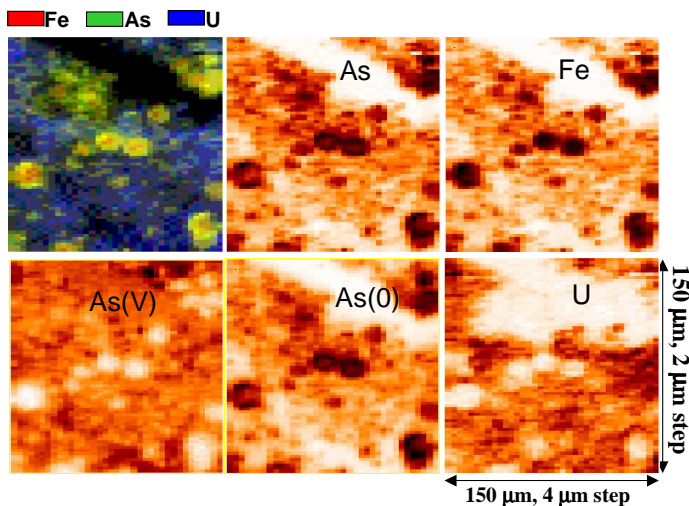


Fig. 3 μ -XRF distribution maps of total As, Fe and U for a $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ area of a thin section of a sample from NA5, M. Denecke, FZK INE. For details see Denecke et al., 2005 and Denecke and Havlova, 2007).

The hydrogeochemical evaluation and isotope analyses brought more detailed view onto results mentioned and incorporated them into a broader context of the site processes. The results thus laid the bases for **conceptual model of U mobilisation/immobilisation in the system sediment – U – organic matter – granite** (see Noseck et al., 2008a, 2009):

Organic matter degradation was a microbial mediated process contributing indirectly to U(VI) immobilisation into secondary U(IV) phases. Sedimentary organic matter (SOM) within the sedimentary layers was microbially oxidised, releasing dissolved organic matter (DOM) into groundwater and providing protons to dissolve sedimentary inorganic carbon phases. The processes change isotopic composition of system components. The oxidation agents (SO_4^{2-} and NO_3^-) were reduced. Reduction of sulphate caused FeS_2 formation. Dissolved As got sorbed onto FeS_2 , forming thin FeAsS precipitates. U(VI), released from the underlying granite, was reduced to U(IV) on FeAsS surfaces and reacted with phosphates (PO_4^{3-}), produced by microbial SOM oxidation. Uranium phosphates (ningyoite) were thus formed. Uranium exists predominantly in the U(IV) state, stable and immobile. It was proved that U(IV) mineral phases stayed stable for more than million years. On the other hand, presence of U(VI) in reducing groundwaters was possible only due to complexation into carbonate complexes.

Conclusions

The results mentioned above bring important contribution to the potential use in a deep geological repository Safety Case: Sedimentary rock can provide under certain circumstance a strong barrier function for radionuclides, in this case for Uranium, potentially decreasing its activity and reducing its potential impact to the environment.

The key parameter is presence of organic matter that contributed to maintaining reducing conditions in the clay/lignite layers. The presence of organic rich horizons does not naturally mean increased mobilization of radionuclide due to organic ligand complexation or organic colloid formation. There is no indications for significant Uranium release during the last million years within reducing conditions of clay/lignite layers on the Ruprechtov natural analogue site. Potential influence of natural CO_2 flux and its role in radionuclide complexation and migration in this case must be stressed.

References

- DENECKE, M. AND HAVLOVA, V. (2007): Elemental correlations observed in Ruprechtov Tertiary sediment: micro-focus fluorescence mapping and sequential extraction. S&T publication. In Buckau G. and Kienzler B., Duro L., Montoya V. (eds.): 2nd annual workshop proceedings of 6th EC FP FUNMIG IP, Stockholm, November 21-23, 2006, 15 ppt. SKB Technical Report, TR-07-05.
- HAVLOVÁ, V., BRASSER, TH., CERVINKA, R., NOSECK, U., LACIOK, A., HERCIK, M., DENECKE, M., SUKSI, J., DULINSKI, M., ROZANSKI, K. (2007): Ruprechtov Site (CZ): Geological Evolution, Uranium Forms, Role of Organic Matter and Suitability as a Natural Analogue for RN Transport and Retention in Lignitic Clay. Proc. of Reposafe Conf., Braunschweig Nov. 6 – 9, 2007, 203-212, GRS-S-49.
- HAVLOVA, V., LACIOK, A., VOPALKA, D., ANDRLIK, L. (2006): Geochemical study of Uranium mobility in Tertiary argillaceous system at Ruprechtov site, Czech Republic. Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 56 (2006), Suppl. D, D1-D6.
- NOSECK U., SUKSI, J., HAVLOVA, V., BRASSER, T. (2007): Uranium enrichment at Ruprechtov site – Uranium disequilibrium series and geological development. S&T publication. In: Buckau G. and Kienzler B., Duro L., Montoya V., Delos A. (eds.) 3rd annual workshop proceedings of 6th EC FP FUNMIG IP, Edinborough, GB, Nov. 25 – 29, 2007, 317-325. Report NDA 2007.
- NOSECK, U., BRASSER, TH., SUKSI, J., HAVLOVA, V., HERCIK, M., DENECKE, M.A., FÖRSTER, H.J. (2008a): Identification of Uranium enrichment scenarios by multi-method characterisation of immobile Uranium phases. J. Phys. Chem. Earth, Vol. 33, Issue 14-16, 961-977.
- NOSECK, U., SUKSI, J., HAVLOVA, V., ČERVINKA, R. (2008b): Uranium geochemistry at Ruprechtov site. S&T publication. In: Buckau G. and Kienzler B., Duro L., Montoya V., Delos A. (eds.) 4th annual workshop proceedings of 6th EC FP FUNMIG IP, Karlsruhe November 24– 27, 2008. 383-390. Report FZK-INE, FZKA 7461.
- NOSECK, U., ROZANSKI, K., DULINSKI, M., HAVLOVA, V., SRACEK, O., BRASSER, TH., HERCIK, M., BUCKAU, G. (2009). Carbon chemistry and groundwater dynamics at natural analogue site Ruprechtov, Czech Republic: Insights from environmental isotopes. Applied Geochemistry, Volume 24, Issue 9, 1765-1776.

Acknowledgement

The research on the Ruprechtov natural analogue site was funded by RAWRA (CZ), Ministry of Trade and Industry (CZ, POKROK 1-H-PK/25; TIP FR-TI1/362), by the European Commission (EURATOM FP 6, FUNMIG, Contract No. 516514) and by the German Federal Ministry of Economics (BMWi) under contract no's 02 E 9551 and 02 E 9995. NRI Řež a.s. Report No. 13760, 2011.

Contacts:

Waste Disposal Dept.. Nuclear Research Institute Řež a.s.,

Husinec-Řež 130, 250 68 Řež

Tel. 266172403, 724 360 353

Email: hvl@ujv.cz

Životopis

Vzdělání:

- 1988-1993 Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze
(magisterské studium)
- 2002 státní rigorózní zkouška z předmětu Geologie
životního prostředí
(akademický titul: RNDr.), Přírodovědecká fakulta
Univerzity Karlovy v Praze

Pracovní zařazení: pracovník vědy a výzkumu; vedoucí projektů

Specializace: geochemie stopových prvků a radionuklidů, geochemie
ukládání CO₂, migrace látek v životním prostředí,
geochemické modelování, radiochemie

Praxe:

- 1997- ÚJV Řež a.s. – vědecký pracovník
- 1997-1999 člen koordinačního pracoviště programu hlubinného
ukládání vyhořelého paliva a vysoce aktivních odpadů
v ČR
- 2007 - zástupce vedoucího oddělení Ukládání odpadů ÚJV Řež
a.s.

Speciální znalosti, kurzy, školení, oprávnění:

- zástupce skupiny pro přírodní analogy pro ČR (www.natural-analogue.com)
- Actinides and the Environment. NATO Advanced Study Institute. Maleme, Crete, Greece, 1996.
- Interregional Training Course on Safety Assessment Methodologies for Near Surface Radiation Waste Disposal Facilities. (IAEA, 1997)
- Course in Hydrogeochemical Modelling in Phreeqc, Amsterdam, 2006.
- Course in Performance Assessment Methodologies. IP FUNMIG, Barcelona, September 2007.
- státní jazyková zkouška z anglického jazyka (1996)
- oprávnění zvláštní odborné způsobilosti pro pracovníky se zdroji ionizujícího záření (SÚJB, 2007)

Projekty:

- 2005-2008: 6th frame EC IP FUNMIG Project (Fundamental migration, www.funmig.com)
- 2005-2009: Long term diffusion project (LTD) Phase I., dlouhodobá difúze radionuklidů v podzemní laboratoři Grimsel (www.grimsel.com/ltd)
- 2009-2012: Long term diffusion project (LTD) Phase II.
- 2009-2011: Techno-economic comparison of ultimate disposal facilities for CO₂ and nuclear wastes (IAEA CRP).
- 2011-2013: 7th frame EC IP CROCK Project (Crystalline retention processes).
- 2011-2013 – European Energy Research Alliance (EERA): Joint programme on CCS.

Projekty ČR: výzkumné a vývojové projekty pro SÚRAO a za podpory MPO a MŠMT (<http://www.isvav.cz>)

Curriculum vitae

Education:

1988-1993 Faculty of Natural Sciences, Charles University, Prague
(MSc. in geochemistry)

Recent job position: researcher; project manager

Specialisation: geochemistry of trace metals and radionuclides;
radiochemistry; CO₂ storage geochemistry; specie
migration in environment; geochemical modelling

Experience:

1997- Nuclear Research Institute Rez plc.
1997-1999 member of coordination department for deep
geological disposal programme in Czech Republic

Special experience, courses, licences:

- Czech Republic Representative for Natural Analogue Group
(www.natural-analogue.com)
- Actinides and the Environment. NATO Advanced Study Institute.
Maleme, Crete, Greece, 1996.
- Interregional Training Course on Safety Assessment Methodologies
for Near Surface Radiation Waste Disposal Facilities. (IAEA, 1997)
- Course in Hydrogeochemical Modelling in Phreeqc, Amsterdam,
2006.
- Course in performance assessment methodologies. IP FUNMIG
project, Barcelona, September 2007.
- State exam in English (1996)
- Licence for specialist authorisation for ionizing radioactive source
use (SÚJB, 2007)

Projects:

- 2005-2008: 6th frame EC IP FUNMIG Project (Fundamental migration,
www.funmig.com)
- 2005-2009: Long term diffusion project (LTD) Phase I., long term
experiment with radionuclides in Grimsel underground lab
(www.grimsel.com/ltd)
- 2009-2012: Long term diffusion project (LTD) Phase II.

- 2009-2011: Techno-economic comparison of ultimate disposal facilities for CO₂ and nuclear wastes (IAEA CRP).
- 2011-2013: 7th frame EC IP CROCK Project (Crystalline retention processes).
- 2011-2013 – European Energy Research Alliance (EERA): Joint programme on CCS.

CZ Projects: research and development project for RAWRA and under support of Ministry of Trade and Industry and Ministry of School, Youth and Sports (<http://www.isvav.cz>).

Seznam publikací/Selected publications:

- Cervinka R., Stamberg K., Havlova V., Noseck U. (2010): Humic substances extraction, characterization and interaction with U(VI) at Ruprechtov site (CZ). *Radiochim. Acta* 99, 1–12 (2011) / DOI 10.1524/ract.2011.1806.
- Noseck U, Rozanski K, Dulinski M, Havlova V, Sracek O, Brassler Th, Hercik M, Buckau G (2009): Characterisation of hydrogeology and carbon chemistry by use of natural isotopes – Ruprechtov site, Czech Republic. *Applied Geochemistry*, Volume 24, Issue 9, 1765-1776.
- Franta P., Havlova V., Kraus L., Drtinova B., Stamberg K., Sracek O., Vencelides Z. (2008): Some approaches to remediation study of fucoid sandstone in the Straz pod Ralskem site. In Merkel B. and Hasche-Berger A. Eds (2008): *Uranium Mining and Hydrogeology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 71 – 83.
- Noseck U, Brassler Th, Suksi J, Havlova V, Hercik M, Denecke MA, Förster HJ (2008): Identification of Uranium enrichment Scenarios by Multi-Method Characterization of Immobile Uranium phases. *Phys. Chem. Earth*, 33, 969-977
- Vopálka D., Havlová V., Andrlík M. (2008): Characterisation of U (VI) behaviour in the Ruprechtov site (CZ). In Merkel B. and Hasche-Berger A. Eds (2008): *Uranium Mining and Hydrogeology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 583 – 591
- Noseck, U., Suksi, J., Havlova, V., Červinka, R.. (2008): Uranium geochemistry at Ruprechtov site. S&T publication. In: Buckau G. and Kienzler B., Duro L., Montoya V., Delos A. (eds.) 4th annual workshop proceedings of 6th EC FP FUNMIG IP, Karlsruhe November 24– 27, 2008. 383-390. Report FZK-INE, FZKA 7461.
- Denecke, M. and Havlova, V. (2007): Elemental correlations observed in Ruprechtov Tertiary sediment: micro-focus fluorescence mapping and sequential extraction. S&T publication. In Buckau G. and Kienzler B., Duro L., Montoya V. (eds.): 2nd annual workshop proceedings of 6th EC FP FUNMIG IP, Stockholm, November 21-23, 2006, 315-320. SKB Technical Report, TR-07-05.

- Havlova V, Brassler T, Cervinka R, Noseck U, Laciok A, Hercik M, Denecke M, Suksi J, Dulinski M, Rozanski K (2007): Ruprechtov Site (CZ): Geological Evolution, Uranium Forms, Role of Organic Matter and Suitability as a Natural Analogue for RN Transport and Retention in Lignitic Clay. Proc. of Reposafe Conference, Braunschweig November 5. – 9., 2007, 203 – 212.
- Havlova V., Laciok A., Vopalka D., Andrlik L. (2006): Geochemical study of uranium mobility in Tertiary agillaceous system at Ruprechtov site, Czech Republic. Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 56, Suppl. D.
- Havlová V. (1999): Interakce of Cs, I, Np with granite. Acta Universitatis Carolinae, 43 (3), 571-580.
- Laciok A., Buňatová V., Růžička J., Stibitz M., Hešnaur L. (1998): Unique Deep Structure, Water-Conducting Features and Proposed Underground Laboratory - A Potential Site in the Czech Republic. - GEOTRAP 1998, Barcelona, Spain.
- Buňatová V. (1998): Interaction of Fission Products Cs and Sr with Granite. - Proc. of 13th Radiochemical Conference. April 19 - 24, 1998, Mariánské Lázně, Czech Republic.
- Buňatová V.(1998): Interactions of Radionuclide with Hard Rock. In Sterne P.A. ed. (1999): Actinides and the Environment, 313-316, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.