



Doctoral Thesis

Nature and reactivity of dissolved organic matter in clay formations evaluated for the storage of radioactive waste

Author(s):

Courdouan Merz, Amandine

Publication Date:

2008

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005680592> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No 17723

**NATURE AND REACTIVITY
OF DISSOLVED ORGANIC MATTER
IN CLAY FORMATIONS
EVALUATED FOR
THE STORAGE OF RADIOACTIVE WASTE**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

AMANDINE COURDOUAN MERZ

Dipl. Ingénieur du Génie Rural EPFL

born June 14, 1979

citizen of France

accepted on the recommendation of

Prof. Ruben Kretzschmar, examiner

Dr. Iso Christl, co-examiner

Dr. Paul Wersin, co-examiner

Dr. Thorsten Schäfer, co-examiner

2008

Summary

Argillaceous geological formations are currently investigated for the possible long-term storage and final disposal of high-level radioactive waste in several countries. Two clay rock candidates are the Opalinus Clay (OPA) in Switzerland and the Callovo-Oxfordian (COx) in France. These two potential host rocks mainly consist of clay minerals, carbonate, quartz, and feldspars with trace amounts of pyrite. In addition, both rocks contain up to 1.5% w/w organic carbon. Most of the organic matter is attached to the mineral particles of the rock, but a small portion is present as dissolved organic matter (DOM) in the pore water. Up to now, it is not known to which extent the presence of DOM possibly influences the fate of radionuclides within the rock formation. While the complexation of radionuclides by solid-bound organic matter may retard their transport within the rocks, the DOM may increase their mobility by forming dissolved radionuclide-organic matter complexes. Hence, this work focused on acquiring knowledge on the nature and reactivity of DOM to assess its relevance for radionuclides migration in the OPA and COx rocks. The major goals of this study were (i) to characterize DOM of OPA and COx pore waters and (ii) to assess its reactivity with respect to proton and trivalent metal binding. Because organic matter can be very sensitive to oxygen, all the work conducted in this study was performed under anoxic conditions ($O_2 < 1$ ppm), which were also present in-situ.

Since the amounts of in-situ pore waters are strongly limited for both rock formations, DOM was also extracted under strictly anoxic conditions from the rock material. In addition, the effects of extraction time, solid-to-liquid ratio, type of extractant (deionized water, synthetic pore water i.e, water containing all major ions at pore water concentrations but no organic matter and 0.1 M NaOH), short-term exposure to oxygen and acid-pretreatment of the rock material on the extracted DOM were evaluated to reveal how results from different extraction methods can be compared. The various rock extracts and the pore waters were analyzed for dissolved organic carbon (DOC), DOM size distribution and low molecular weight organic acid contents. Results on extracted DOM were then compared to results obtained for the pore water DOM collected from both rock formations.

In general, the data showed that only a small fraction of the total organic carbon

content (< 0.21%) of both OPA and COx rock materials was released as dissolved organic carbon (DOC) and that the pore water DOM was most similar to the DOM extracted under strictly anoxic conditions with synthetic pore water. Further analyses indicated that hydrophilic low molecular weight organic compounds (< 500 Da) made up the major part of the DOM for both rocks (> 55% of the total DOC). A large fraction of these hydrophilic compounds consisted of low molecular weight organic acids, representing approximately 30% of the DOC in the OPA extracts and pore waters, and less than 20% for the COx extracts. On the other hand, the COx pore water DOM was dominated by low molecular weight organic acids (88% of the DOC). The differences between the COx anoxic extracts and pore water may arise from the heterogeneity of the rock material, a more effective DOM filtration by the rock formation compared to laboratory extractions, or possibly, bacterial activity in the pore water.

The binding properties of the DOM with respect to protons and trivalent metal ions were assessed to better predict the fate of trivalent radionuclides within the two host formations. Because synthetic pore water was shown to be the most suitable solvent to extract DOM representative of the in-situ DOM, the reactivity of the DOM was investigated using pore waters and anoxic synthetic pore water extracts only. The acid-base titrations revealed that protons were mostly buffered by carbonates and that DOM only contributed to a minor extent to the total proton buffering capacity of OPA pore water and synthetic pore water extracts of OPA and COx rocks. Further analyses of the Cm³⁺ and Eu³⁺ complexation by DOM with time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and voltammetry showed that the OPA pore water DOM contained high affinity organic ligands for trivalent metal cations, which were not detected in the synthetic pore water extracts of both rocks. To evaluate the influence of these high affinity organic ligands on the fate of radionuclides, speciation calculations were run for in-situ conditions. The calculations confirmed that carbonates largely controlled the speciation of Eu and indicated that DOM enhanced the solubility of Eu in the OPA pore waters. More data on COx pore water DOM is however required to reliably estimate the influence of DOM on the speciation of Eu in the COx formation.

Zusammenfassung

In mehreren Ländern wird zurzeit die Eignung von tonreichen geologischen Formationen als mögliche Standorte von geologischen Tiefenlagern von hoch radioaktiven Abfällen untersucht. Mögliche Gesteinsarten sind unter anderem der Opalinuston (OPA) in der Schweiz und die Callovo-Oxford-Formation (COx) in Frankreich. Diese potenziellen Wirtsgesteine bestehen hauptsächlich aus Tonmineralen, Carbonaten, Quarz und Feldspäten mit Spuren von Pyrit. Beide Gesteine enthalten ausserdem bis zu eineinhalb Gewichtsprozent organischen Kohlenstoff. Obwohl der grösste Anteil des organischen Materials an mineralische Partikel des Gesteins gebunden ist, liegt ein kleiner Teil als gelöstes organisches Material (DOM) im Porenwasser vor. In welchem Ausmass das Vorhandensein von DOM das Verhalten der Radionuklide innerhalb der Gesteine beeinflussen kann, ist bisher unbekannt. Einerseits könnte der Transport von Radionukliden durch Komplexierung mit an Partikel gebundenem organischem Material verzögert werden. Andererseits könnte das gelöste organische Material die Mobilität von Radionukliden mittels Bildung von gelösten Radionuklid-organischem Material-Komplexverbindungen erhöhen. Diese Arbeit konzentrierte sich deshalb auf die Ermittlung der Eigenschaften und der Reaktivität von DOM, um dessen Relevanz für die Migration von Radionukliden in OPA- und COx-Gesteinen zu beurteilen. Hauptziele dieser Untersuchung sind (i) die Charakterisierung von DOM aus OPA- und COx-Porenwasserproben und (ii) die Beurteilung dessen Reaktivität bezüglich Protonen- und dreiwertiger Metallbindung. Da DOM empfindlich auf Sauerstoff reagieren kann, wurden alle Experimente dieser Untersuchung unter anaeroben Bedingungen ($O_2 < 1\text{ppm}$), analog den Standortbedingungen, durchgeführt.

Da die Menge von in-situ Porenwasser aus beiden Gesteinen stark begrenzt ist, wurde DOM ebenfalls unter strikt anaeroben Bedingungen aus dem Gesteinsmaterial extrahiert. Ausserdem wurden die Effekte der Extraktionszeit, des Feststoff/Lösungsverhältnisses, des Extraktionsmittels (deionisiertes Wasser, synthetisches Porenwasser, d.h. Wasser, welches alle Haptionen des Porenwassers enthält und frei von organischem Material ist sowie 0.1 M NaOH), des kurzzeitlichen Kontakts mit Sauerstoff und der Säurevorbehandlung vom Gesteinsmaterial auf das extrahierte organische Material wurden evaluiert, um die Ergebnisse der unterschiedlichen Extraktionsme-

thoden zu vergleichen. Die verschiedenen Gesteinsextrakte sowie die Porenwasserproben wurden auf gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC), Grössenverteilung des DOM und Gehalt der niedermolekularen organischen Säuren untersucht. Die Resultate des extrahierten DOM wurden anschliessend mit denjenigen des DOM aus den Porenwassern verglichen, welche aus beiden Gesteinen gesammelt wurden.

Im Allgemeinen zeigten die Ergebnisse, dass nur ein geringer Teil des gesamten organischen Kohlenstoffs ($< 0.21\%$) beider Gesteine als gelöster organischer Kohlenstoff freigesetzt wurde. Zudem war das DOM aus den Porenwasserproben dem unter strikt anaeroben Bedingungen mit synthetischem Porenwasser extrahiertem DOM sehr ähnlich. Weitere Untersuchungen zeigten, dass ein beträchtlicher Teil des DOM beider Gesteine ($> 55\%$) aus hydrophilen niedermolekularen organischen Verbindungen (< 500 Da) zusammengesetzt war. Ein grosser Anteil dieser hydrophilen Verbindungen bestand aus niedermolekularen organischen Säuren, welche ungefähr 30% des DOC der Extrakte und dem Porenwasser aus dem OPA darstellten. In den Extrakten der CO_x-Gesteine betrug der Anteil weniger als 20% , wohingegen das DOM der CO_x-Porenwasserproben von niedermolekularen organischen Säuren dominiert wurde (88% des DOC). Die Unterschiede zwischen den anaeroben CO_x-Extrakten und -Porenwasserproben könnten auf die Heterogenität des Gesteinsmaterial, eine effektivere DOM Filtration durch die Gesteine im Vergleich zu den Laborextraktionen oder möglicherweise auf eine bakterielle Aktivität im Porenwasser zurückzuführen sein.

Die Bindungseigenschaften von DOM bezüglich Protonen und dreiwertigen Metallionen wurden ermittelt, um eine besser Voraussage für das Verhalten der dreiwertigen Radionuklide innerhalb der beiden Wirtsgesteine zu ermöglichen. Da synthetisches Porenwasser sich als das geeignete Extraktionsmittel für DOM herausstellte, um in-situ DOM Verhältnisse zu simulieren, wurde die Reaktivität von DOM nur anhand von Porenwasserproben und anaeroben synthetischen Porenwasserextrakten untersucht. Säure-Base-Titrationen zeigten, dass die Protonen vor allem durch Carbonate gepuffert wurden und dass das DOM nur zu einem geringen Teil zur Protonenpufferkapazität des OPA-Porenwassers und der synthetischen Porenwasserextrakte von OPA und CO_x Gesteinen beitragen hatte. Weitere Untersuchungen der Cm³⁺- und Eu³⁺-Komplexierung durch DOM wurden mittels zeitaufgelöster Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie (TRLFS) und Voltammetrie durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass das DOM der OPA-Porenwasserproben organische Liganden mit einer hohen Affinität für dreiwertige Metallkationen enthalten, welche nicht in den synthetischen Porenwasserextrakten beider Gesteine detektiert wurden. Um den Einfluss dieser organischen Liganden auf das Verhalten von Radionukliden zu evaluieren, wurden Speziierungsberechnungen für in-situ Bedingungen durchgeführt. Die Be-

rechnungen bestätigten, dass die Spezierung von Eu zum grössten Teil durch die vorhandenen Carbonate kontrolliert wird und zeigten, dass DOM die Löslichkeit von Eu im OPA-Porenwasser erhöht. Weitere Daten über DOM der CO_x-Porenwasser sind jedoch notwendig, um den Einfluss von DOM auf die Spezierung von Eu in den CO_x-Gesteinen zuverlässig abschätzen zu können.