

Chapter IV

Solubility Limitations: An “Old Timer’s” View

Rolf GRAUER [†]
Paul Scherrer Institut
CH-5232 Villigen PSI (Switzerland)

IV.1. Einleitung

Ein wesentlicher Aspekt der Sicherheitsanalyse von Endlagern ist die Prognose maximal möglicher Nuklidkonzentrationen im Nah- und Fernfeld. Besonderes Gewicht wird dabei auf die Löslichkeitslimiten der einzelnen Elemente gelegt (Kapitel XIV, Hadermann), die mit Hilfe eines thermodynamischen Modells vorausgesagt werden.

An der theoretischen Grundlage solcher Modelle ist nicht zu zweifeln. Das Fundament der Gleichgewichtsthermodynamik ist fest gefügt. Lewis und Randall [61LEW/RAN] geben deshalb in ihrem klassischen Lehrbuch den Ratschlag “... to reach this frontier (of a growing science) one must pass over well-traveled roads; of these one of the safest is the broad highway of thermodynamics”.

Dennoch sind Löslichkeitsberechnungen häufig falsch, und die Versuche zur Modellvalidierung führen an natürlichen Analogon, oder auch schon an einfachen Becherglassituationen, zu fragwürdigen oder gar unbrauchbaren Ergebnissen. Die Gründe dafür liegen auf verschiedenen Ebenen; sie sollen hier aufgezeigt und an ausgewählten Beispielen diskutiert werden.

Die Problemstellung erscheint trivial. Zur Berechnung einer Löslichkeit benötigt man die folgenden Kenntnisse:

- die Zusammensetzung der löslichkeitsbestimmenden Festphase und ihr Löslichkeitsprodukt
- alle in dem System möglichen Komplexe des interessierenden Kations sowie seiner Konkurrenten und ihre Stabilitätskonstanten

- die Konzentrationen der einzelnen Liganden und der konkurrierenden Kationen. Dies ist im wesentlichen ein analytisches Problem und wird hier nicht diskutiert.

In der Praxis treten überall Probleme auf: Bezüglich der löslichkeitslimitierenden Festphase bestehen grosse Unsicherheiten bis hin zur Unkenntnis. Die Frage nach der stabilen Phase kann meist nur für einfache Becherglassituationen beantwortet werden.

In komplexen Systemen werden sich im allgemeinen Mischphasen bilden, die Spurenbestandteile mit aufnehmen. *z.B.* sind Hydroxidfällungen aus Lösungen mit mehreren Kationen keine reinen Verbindungen. So enthalten natürliche feindisperse Goethite und Hämatite neben Aluminium auch die zweiwertigen Übergangsmetalle von Mangan bis Zink [88COR].

Es zeigt sich, dass es wegen der Bildung (metastabiler) Mischphasen kaum möglich ist, die Zusammensetzung der Lösung und des Bodenkörpers für ein Fällungsexperiment mit n Kationen und m Liganden in stark unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen vorauszusagen. Es wird vielleicht gelingen, das Verhalten der Hauptbestandteile mit einiger Genauigkeit oder wenigstens grössenordnungsmässig zu prognostizieren. Das Verhalten der Spurenelemente kann aber bestenfalls abgeschätzt oder auch nur vermutet werden.

Grosse Unsicherheiten bestehen auch hinsichtlich der Stöchiometrie und der Stabilität der Komplexe von wichtigen Kationen. So wird beispielsweise diskutiert, ob gemischte Hydroxo-Carbonato-Komplexe von Uran(VI) reell sind, oder ob sie lediglich “error absorbers” für die Modellierung von Becherglassexperimenten darstellen [92KRA/BIS]. Der Komplex $U(OH)_5^-$, früher bei hohen pH-Werten als wichtig erachtet, hat an Bedeutung verloren [87BRU/CAS], weil seine Stabilität offensichtlich überschätzt wurde. Auch der Katalog der Phosphato-Komplexe von Uran(VI) musste kürzlich grundlegend revidiert werden [92SAN/BRU]. (“Metal speciation is the analytical chemist’s answer for eternal employment” [90BRO/GUC]).

Ein Kernproblem liegt ferner im Inhalt und in der Qualität der zur Modellierung verwendeten Datenbasen. Mit diesem Thema befasst sich der nächste Abschnitt.

Als letzter Punkt sei schliesslich festgehalten, dass vielen Anwendern und Compilern thermodynamischer Datenbasen ein breites und solides Wissen in allgemeiner anorganischer Chemie fehlt. Die führt zu zahlreichen, zwar mathematisch genauen, aber chemisch unsinnigen Prognosen.

Nach dieser Aufzählung mag es beinahe aussichtslos erscheinen, gesicherte Angaben über Löslichkeitslimiten zu geben (mehr dazu in den Abschnitten IV.3 und IV.4). Es kann auch nicht das Ziel eines kurzen Aufsatzes sein, auf einen Schlag alle Probleme zu lösen. Ich möchte im folgenden nur zeigen, wie sich wenigstens die grössten Fehler in diesem Business vermeiden lassen. Der Schlüssel dazu sind breite Kenntnisse in Stoffchemie, die früheren Chemikergenerationen im Rahmen der analytischen Grundausbildung vermittelt worden sind. Vieles davon findet sich in vergriffenen Lehrbüchern der qualitativen Analyse [14TRE, 47TRE, 57CHA], im altbewährten Lehrbuch von Remy [50REM], oder im neueren Werk von Greenwood und Earnshaw [84GRE/EAR]. Allein mit diesen persönlichen Werkzeugen liessen sich am Schreibtisch viele Fragen lösen und viele Fehler vermeiden. Kommt man auch damit nicht weiter, so ist ein Gang zur Biblio-

thek zu empfehlen, um die Informationen in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie anzuzapfen.

Ich plädiere für eine bessere chemische Allgemeinbildung, für den intensiven Gebrauch der chemischen Vernunft und für die Prioritäten der chemischen Evidenz vor Gleichgewichtskonstanten dubioser Herkunft. Was im einzelnen damit gemeint ist, wird in den nächsten Abschnitten gezeigt.

IV.2. Über Inhalt und Qualität von geochemischen Datenbasen

Eine geochemische Datenbasis enthält quantitative Informationen über die chemischen Eigenschaften von Elementen und Verbindungen. Sie sollte in sich konsistent, d.h. widerspruchsfrei und auch möglichst vollständig sein. Von dieser Idealvorstellung sind wir weit entfernt. Die Aufgabe, aus verstreuten, lückenhaften Informationen von teilweise schlechter Qualität konsistente Daten zusammenzustellen ist alles andere als trivial. Die Forderung nach Vollständigkeit bedeutet, das alle geochemisch relevanten Verbindungen erfasst sein sollten. Auch dies ist eine Sisyphus-Arbeit. Dagegen erscheint es recht einfach, geochemisch irrelevante Verbindungen aus solchen Datenbasen zu verbannen. Leider wird das nicht gemacht, und deshalb enthalten Datenbasen neben vielen falschen Zahlen auch viel unnötigen Ballast.

Eine Menge solcher Fehler liesse sich vermeiden. Dies soll an einigen Beispielen gezeigt werden. Die ausgewählten Fälle sind exemplarisch. Keine Datenbasis ist frei von solchen Beispielen, und man könnte aus dem vollen schöpfen. Es wäre somit unfair, wenige ausgewählte Autoren hier an den Pranger zu stellen. Entgegen der üblichen Gepflogenheit wird deshalb nicht jede Aussage belegt.

IV.2.1. "The Law of Mythical Numbers" ...

Thermodynamische Datenbasen basieren in der Regel nicht auf Originalarbeiten, sondern auf älteren Datensammlungen, die aus früheren Kompilationen zusammengestellt worden sind, die wiederum ... Dazu ein Beispiel:

"CARBONATES: The NEA compilation lists 4 values for nickel carbonate in a rather broad range (from -603.0 to -637.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). The data from Wagman *et al.* [82WAG/EVA] and from Naumov *et al.* [71NAU/RYZ] are the same and are in very good agreement with the solubility product given by Smith and Martell [76SMI/MAR]. As Naumov *et al.* [71NAU/RYZ] also report standard heat of formation and entropy values his data has been selected here".

Wahrhaftig eine überzeugende Argumentation ! Der ausgewählte Wert ist grob falsch (s. Abschnitt IV.4.1), und weil dieses Vorgehen bei der Auswahl die Regel ist, sind falsche Werte keine Ausnahme. So enthält beispielsweise die Sammlung von Kotrlý und Šucha [85KOT/SUC], die ihrerseits wieder auf den "Critical Stability Constants" [74MAR/SMI, 75SMI/MAR, 76SMI/MAR, 77MAR/SMI, 82MAR/SMI, 89SMI/MAR] beruht, Löslichkeitskonstanten für die Carbonate der Übergangsmetalle von Mangan

bis Zink, die bis auf einen einzigen Wert falsch sind [94GRA]. Falsch ist auch der Wert für Cadmiumcarbonat ($\log_{10} K_{s,0} = -13.74$), der sich seit 1935 hartnäckig fortgepflanzt hat. Andere Tabellen (z.B. [82WAG/EVA]) geben dafür einen ebenfalls falschen Wert von $\log_{10} K_{s,0} = -11.20$. Kürzlich haben Stipp *et al.* [93STI/PAR] den Stammbaum der Löslichkeits-“Konstanten” von Cadmiumcarbonat sorgfältig rekonstruiert und gezeigt, dass die heute gängigen Tabellenwerte im wesentlichen auf einer Bestimmung der Lösungswärme im Jahre 1883 beruhen. Unterschiede in der Beurteilung dieser einen Arbeit und die Verwendung unterschiedlicher Zahlen für die Hilfsgrößen im Laufe der Zeit führen zu der angegebenen Variationsbreite von $\log_{10} K_{s,0}$. Die Löslichkeit von Cadmiumcarbonat ist erstmals 1965 experimentell bestimmt worden [65GAM/STU]. Danach ist $\log_{10} K_{s,0} = 12.00 \pm 0.15$, ein Wert, der erst 1991 und 1993 bestätigt wurde (s. [93STI/PAR]). Diese Fallstudie erhärtet das Gesetz der Mythischen Zahlen [82SIN] (“An expert opinion, once referenced, becomes fact despite evidence to the contrary”) und sie erschüttert das Vertrauen in “kritische” Datensammlungen.

Vielleicht lassen sich mythische Zahlen in Datenbasen nie ganz vermeiden. Zu ihrer Verminderung gibt es aber ein sehr einfaches Rezept: Es sind die Originalarbeiten zu sichten und mit chemischem Sachverstand zu beurteilen. Dabei ist es stets hilfreich, sich nicht nur auf eine Verbindung zu konzentrieren, die gerade interessant erscheint, sondern Vergleiche mit ähnlichen Substanzen anzustellen. Mit diesem Vorgehen liessen sich die oben erwähnten Fehler in [85KOT/SUC] nicht nur erkennen, sondern auch beseitigen [94GRA].

Neben mythischen Zahlen, die “nur” um einige Größenordnungen falsch sind, schleichen sich in Datenbasen auch absurde Zahlen ein. Dazu zwei Beispiele.

In einer Datenbank findet man die Freie Bildungsenthalpie von Palladium(II)-chlorid ($\Delta G^\circ = -126.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Daraus ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt $\log_{10} K_{s,0} = -7.09$. Die Verbindung ist aber offensichtlich leicht löslich. Im Lehrbuch von Remy [50REM2] ist nachzulesen, dass nicht nur das Dihydrat, sondern auch das wasserfreie, bei Rotglut aus den Elementen synthetisierte Palladiumchlorid “in Wasser leicht löslich und zerfliesslich” ist.

Mindestens zwei Datenbasen geben für Zinn(II)-sulfat eine Freie Bildungsenthalpie von -908.19 kJ/mol an. Daraus ergibt sich $\log_{10} K_{s,0} = -23.93$. Man wundert sich, dass in der klassischen Analytik diese ausserordentliche Schwerlöslichkeit nicht ausgenutzt wird, und dass keine Zinnsulfat-Lagerstätten bekannt sind. Der “old timer” weiss aus seinem Anfängerpraktikum, dass Zinn(II)-sulfat an feuchter Luft zerfliesst. Das “greenhorn” könnte sich anhand der Trivalliteratur [50REM3, 87WEA] über die hohe Löslichkeit dieser Verbindung orientieren. Im Chemie Lexikon [92ROM] findet er auch den Hinweis, dass die Verbindung u.a. zur galvanischen Verzinnung und zur elektrolytischen Einfärbung von anodisiertem Aluminium verwendet wird. Diese Prozesse setzen wohl eine gute Löslichkeit voraus.

Der Wert $\Delta G^\circ = -908.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beruht vermutlich auf einem Druckfehler. Man findet in der Literatur $\Delta G^\circ = -193.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [75GME]. Mit übertriebener Zahlenschärfe umgerechnet erhält man exakt $\Delta G^\circ = -809.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$! Auch mit diesem Wert wird allerdings die Verbindung noch nicht leichtlöslich ($\log_{10} K_{s,0} = -6.6$).

IV.2.2. ... and “The Handbook of Unstable, Exotic and Nonexistent Compounds”

Neben mythischen Zahlen für bekannte Verbindungen enthalten Datensammlungen auch nichtexistierende Verbindungen mit den zugehörigen thermodynamischen Daten. Ein klassisches Beispiel ist das Kupfer(II)-carbonat, dessen Löslichkeit seit mindestens 1935 mit $\log_{10} K_{s,0} \approx -9.6$ (mit kleineren Variationen) angegeben wird. Es ist nicht klar, auf welchen Feststoff sich diese Zahl bezieht. Erst 1973 ist die Hydrothermalsynthese von Kupfercarbonat gelungen [73EHR/JOH], und 1980 wurde seine Löslichkeit bestimmt: $\log_{10} K_{s,0} = -11.45$ [81REI/JOH]. Die mythische Zahl für die imaginäre Verbindung erscheint aber 1985 wieder in einer Tabelle [85KOT/SUC], und wird 1990 in einer Monographie zitiert [90MOR/MAC].

Zu den nichtexistierenden Verbindungen gehört beispielweise das Nickelsilicat NiSiO_3 . Es ist ein hypothetisches Endglied der Pyroxen-Reihe, und seine thermodynamischen Daten sind Schätzwerte [77TAR/GAR]. In einer geochemischen Datenbasis sind sie ohne jeden Nutzen. Von geringem Nutzen sind auch Hochtemperatur-Phasen wie Spinelle oder das Nickel-orthosilicat Ni_2SiO_4 . Für diese Verbindung werden gar die Daten von zwei polymorphen Formen angegeben (Olivin- und Spinellstruktur). Die Spinellstruktur erhält man nur bei hohen Drücken: bei 650°C beispielsweise bei 18 kbar [66GME, p.937]. Ein Löslichkeitsgleichgewicht bei Umgebungsbedingungen ist illusorisch.

Viele geochemische Datenbasen enthalten unnötigen Ballast in Form von leichtlöslichen Salzen oder instabilen, hydrolysierbaren Verbindungen. Beispiele sind Nickelchlorid und -sulfat sowie deren Hydrate, Selen(IV)-oxid und -chlorid oder Diphosphate. Das fleissige Sammeln von Bildungsenthalpien anstelle von Löslichkeitskonstanten verbaut die Einsicht in das Verhalten dieser Stoffe.

Zum Ballast gehören auch Verbindungen, die sich aus den Elementen, nicht aber aus wässriger Lösung herstellen lassen. Das Selen(IV)-chlorid wurde eben erwähnt. Der Katalog ähnlicher Beispiele ist lang; als besondere Rosine in diesem Kuchen ist das Siliciumselenid, SiSe_2 , zu erwähnen. Sammlerfleiss, ungetrübt von chemischem Sachverstand, führt zu derartigen Auswüchsen.

IV.2.3. Der Vergleich von Datenbasen: Ein Weg zu besseren Werten ?

In den heutigen geochemischen Datenbasen steckt ein immenser Arbeitsaufwand, der von ungezählten Personen im Laufe vieler Jahre erbracht worden ist. Es ist deprimierend, dass die Ergebnisse nicht besser ausgefallen sind.

Es muss nun nochmals ein grosser Aufwand getrieben werden, um die Datenbasen von ihren Fehlern und von ihrem Ballast zu befreien. Einfache Regeln für ein erfolgreiches Vorgehen lassen sich nicht aufstellen; es soll hier aber festgehalten werden, was *nicht* zum Ziel führt, obschon die Methode zu den “well-traveled roads” gehört und offenbar von vielen als “one of the safest broad highways” gehalten wird (s. Abschnitt IV.1).

Aus den Ausführungen über die Genese von Datenbasen und über das Gesetz der Mythischen Zahlen folgt zwingend, dass ein blosser Vergleich verschiedener Datenbasen die Situation nicht verbessert. Dennoch wird viel Zeit in solche Übungen investiert

[92PEA/BER]. Der Befund “ $\Delta \log_{10} K = 0$ ” ist kein Qualitätskriterium. Er besagt nur, dass die verglichenen Basen die gleichen Zahlen enthalten, die aber beliebig falsch, oder - wie im Beispiel von Zinnsulfat - gar unsinnig sein können.

Eine zum öffentlich ausgetragenen Gesellschaftsspiel entartete Variante des Datenbasen-Vergleichs ist das “Blind Modelling”. Die Spielregeln sind einfach: An alle Teilnehmer wird eine Wasseranalyse verteilt, und sie erhalten den Auftrag, diesem Wasser je 1 μg /Liter von verschiedenen Elementen (z.B. Selen, Zinn, Uran) zuzusetzen. Jeder Mitspieler berechnet dann mit seiner Datenbasis die Speziation, er identifiziert die löslichkeitslimitierende Festphase und gibt als Endergebnis den Sättigungsindex SI an ($\text{SI} = \log_{10}(Q/K)$). Q : aktuelles Ionenprodukt; K : Löslichkeitskonstante). In diesem Spiel gibt es keine Sieger. Auch hier bürgen übereinstimmende Ergebnisse nicht für die Qualität der Daten. Häufig variieren aber die Sättigungsindices in weiten Grenzen [92ALE/DAY], z.B. von -7.6 bis $+163.7$ (!) für Selen, -3.3 bis $+34.7$ für Zinn und -33.7 bis $+10.3$ für Uran. Solche Diskrepanzen sind peinlich; sie sollten nicht in einer geochemischen Zeitschrift einer breiten Öffentlichkeit bekanntgemacht, sondern in einer verschwiegenen Klausur bereinigt werden. Neben Modellierern sollten auch kompetente Chemiker daran teilnehmen.

IV.3. Löslichkeitslimiten im Nahfeld: Das Beispiel Americium

Das Americium ist mit seinen Isotopen 241 ($t_{1/2} = 433$ a) und 243 ($t_{1/2} = 7370$ a) für die Sicherheitsanalyse eines Endlagers nicht besonders wichtig. Es wurde hier vor allem wegen seiner übersichtlichen Chemie aus didaktischen Gründen als Beispiel ausgewählt.

IV.3.1. Löslichkeitsbestimmende Phasen ¹

In natürlichen Wässern ist je nach dem Kohlendioxid-Partialdruck das Carbonat oder das Hydroxidcarbonat des Americiums stabil. Der Grenzwert steht noch nicht eindeutig fest. Unsicherheiten bestehen auch über die Stabilität der gemischten Hydroxo-Carbonato-Komplexe [90FEL/RAI]. Die berechneten Americium-Löslichkeiten im Nahfeld [95BER, 92BRU/SEL] sind deshalb nicht als definitiv zu betrachten.

Neben der Forderung nach verlässlichen Löslichkeitsdaten stellt sich hier die generelle Frage, wie sich das Löslichkeitsverhalten eines Feststoffs ändert, wenn seine Kationen zerfallen. Die Tochterkerne unterscheiden sich chemisch von der Mutter, so dass Stöchiometrie und Struktur der Ausgangssubstanz nicht erhalten bleiben. (Übung: Berechne die Löslichkeit von $^{241}\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$ in einem gegebenen Wasser nach 400 und 800 Jahren).

Der α -Zerfall wirkt sich besonders gravierend auf die Feststoffeigenschaften aus. Die α -Teilchen verlieren ihre Energie vorwiegend durch Ionisationsprozesse in einem Bereich bis etwa 20 μm ; sie können deshalb aus einer mikrokristallinen Substanz austreten, ohne grossen Schaden anzurichten. Dagegen wird die Energie der Rückstoskerne (≈ 0.1 MeV)

¹ Die Herausgeber möchten darauf hinweisen, daß der hier vorliegende Text vor der Veröffentlichung der kritischen Übersicht der NEA über die Thermodynamik des Americium [95SIL/BID] verfaßt wurde.

im Nahbereich (10 nm) durch Stossprozesse abgegeben. Dabei ereignen sich etwa 2000 Atomverschiebungen pro Zerfall, die in kristallinen Stoffen Gitterschäden verursachen [82ROY]. Für eine Reihe von Verbindungen ist gezeigt worden, dass sie nach einer α -Dosis von etwa 10^{19} Zerfällen pro cm^3 amorph werden. Die amorphe Phase hat eine höhere Löslichkeit als das kristalline Ausgangsprodukt.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an $^{241}\text{Am}(\text{OH})_3$ haben gezeigt, dass die Kristalle beim Aufbewahren in Lösung nach sechs Monaten vollständig fragmentiert waren [77HAI/LLO]. In dieser Zeit sind weniger als 0.1% des Americiums zerfallen! Strukturschäden durch den α -Zerfall wirken sich also viel früher aus als die Transmutation.

IV.3.2. Die Rolle der Lanthaniden

In den Abfalloxiden der aufgearbeiteten Brennelemente liegt der Massenanteil von Americiumoxid in der Grössenordnung von 1%. Daneben sind aber bedeutend grössere Mengen von Lanthanid-Oxiden vorhanden, die zum grössten Teil inaktiv sind [82ROY, 83HER]. Das Stoffmengenverhältnis Ln/Am beträgt etwa 50.

Es gehört zum etablierten Lehrbuchwissen, dass sich das Americium chemisch, aufgrund der Ionenradienverhältnisse vor allem auch kristallchemisch, sehr ähnlich verhält wie die dreiwertigen Lanthaniden. Wenn sich in einem Endlager geordnete Verbindungen bilden können, so werden dies (Ln, Am)-Mischphasen sein. Dieser Aspekt bleibt bei Löslichkeitsberechnungen häufig unberücksichtigt, was mitunter zu erstaunlichen Ergebnissen führt: Für ein bestimmtes Modellwasser wurde für Samarium eine Löslichkeit von 2×10^{-4} M berechnet, und als limitierende Phase wird $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ angegeben [92BRU/SEL]. Die für das gleiche Wasser berechnete Americium-Löslichkeit beträgt 2×10^{-8} M mit AmCO_3OH als stabiler Festphase. Der Widerspruch zwischen diesen beiden Angaben ist offensichtlich; er hätte bei einer Qualitätskontrolle erkannt werden müssen.²

Berücksichtigt man das hohe Ln/Am-Verhältnis im Abfall, so erscheint es naheliegend, sich in erster Linie um die Stabilität der Festphasen im System Ln(III)- H_2O - CO_2 zu kümmern. Es ist unsinnig, sich allein auf Samarium zu konzentrieren, weil es zufällig ein radioaktives Isotop enthält, und daneben die hohen Anteile an inaktivem Cer, Praseodym und Neodym zu übersehen. Solange für diese Elemente keine zuverlässigen und kohärenten Löslichkeitsdaten vorliegen, kann auch kein verlässlicher Wert für die Löslichkeit von Americium angegeben werden. Neuere Arbeiten über die Löslichkeit von Neodym in Hydrogencarbonatlösungen [93CAR, 93MEI/TAK] stimmen zuversichtlich.

² Anmerkung der Herausgeber: Aufgrund der tragischen Umstände war es nicht möglich, den Autor zu ersuchen, diese harte Aussage nochmals zu überdenken. Bruno und Sellin [92BRU/SEL] haben die Analogie zwischen Am und Sm sowie auch die Diskrepanz zwischen den beiden errechneten Löslichkeiten diskutiert. Das leichter lösliche, aber gut bekannte, $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ wurde von Bruno und Sellin anstelle von SmCO_3OH gewählt. Für letzteres waren die Zahlenwerte zur damaligen Zeit nicht erhältlich. Die höhere Löslichkeit des Sm war eher das Ergebnis einer absichtlichen "konservativen" Entscheidung, als das einer fehlenden Qualitätskontrolle. Der an dieser Thematik interessierte Leser sei auch auf die Referenz [96MER/FUG] hingewiesen.

IV.3.3. Verglaste Abfälle

Es ist fraglich, ob sich in einem Endlager mit verglastem Abfall definierte (Ln, Am)-Phasen bilden. Die Borosilicatgläser enthalten etwa 12% Abfall-Calcinat, und als Hauptbestandteile rund 50% SiO₂ und 15% B₂O₃. Bei der Hydrolyse solcher Gläser entstehen silicatreiche, amorphe Umwandlungsprodukte. Zwar bestehen keine Zweifel, dass die Löslichkeit von Schwermetallen des Abfalls durch die Einlagerung in Sekundärphasen begrenzt wird. Dies ist insbesondere auch für Lanthan gezeigt worden [82SAV/ROB, 89PET/DRA, 91DAU/CRO].

Löslichkeitsberechnungen sind aber nicht möglich. Die Hoffnung, es würden sich im Laufe der Zeit definierte kristalline Phasen bilden, ist der Strohalm, an dem sich die Modellierer festhalten. In der Natur finden sich aber genügend Beispiele dafür, dass metastabile Phasen geologische Zeiträume überdauern.

IV.3.4. Löslichkeitslimiten im Nahfeld: welche Festphasen ?

Beim verglasten Abfall werden die Actiniden und Spaltprodukte durch die Glaskorrosionsprodukte stark verdünnt. Die Berechnung von Löslichkeiten mit einfachen Verbindungen ist für diese Situation somit unrealistisch.

In einem Endlager für abgebrannten Brennstoff sind Spaltprodukte und Transurane durch das Uran noch stärker verdünnt als im Glas, und die Bildung eigenständiger Gleichgewichtsphasen ist ebenfalls unwahrscheinlich. Dieser Schluss ist nicht neu. Grenthe [91GRE] schreibt dazu: “It is not likely that actinides (with the exception of U) and fission products will form separate mineral phases, they will rather be incorporated into minerals formed as a result of chemical interactions along the flow-path of the groundwater. The information on these phases is scarce or non-existing, on the other hand the formation of these secondary minerals from the ions transported from the repository is most probably controlled by *kinetic* factors”. Und an anderer Stelle [92GRE/FUG]: “The thermodynamic data of pure uranium minerals may be of limited value for geochemical modelling, because most of these are unlikely to form from the uranium released from nuclear waste repositories. Leached uranium is more likely to be found in association with iron(III)-oxide hydrates, a common secondary phase in water carrying fractures”.

IV.4. Löslichkeitslimiten im Fernfeld: Das Beispiel Nickel

Im Fernfeld liegen die Radionuklide aus dem Endlager in hoher Verdünnung vor. Sie werden auf ihrem Weg an Mineraloberflächen adsorbiert und möglicherweise auch in die Wirtsphase eingebaut. Sie begegnen einer grossen Anzahl natürlicher Spurenelemente mit z.T. ähnlichem chemischem Verhalten, und es ist deshalb unwahrscheinlich, dass Elemente aus dem Abfall im Fernfeld eigenständige definierte Festphasen bilden. Dazu müssten kritische Keimbildungskonzentrationen überschritten werden, und das anschliessende Kristallwachstum müsste ohne Interferenz durch die zahlreichen Lösungsgenossen erfolgen. Dennoch wird immer wieder versucht, die Löslichkeit kritischer Nuklide in einer solchen komplexen

Umgebung mit einem sehr einfachen Modell zu berechnen.

Das Nickel ist hier als Beispiel gewählt worden, weil einerseits das Nuklid ^{59}Ni mit einer Halbwertszeit von 7.5×10^4 Jahren von Interesse ist. Es gelangt als Aktivierungsprodukt von ^{58}Ni aus Strukturkomponenten in den Abfall. Andererseits ist das Nickel kein exotisches Element: Es kommt in Spurenkonzentration überall vor, und seine Geochemie ist eingehend untersucht worden [67GME, 78WED].

IV.4.1. Die Modellierung der Nickel-Löslichkeit

Im Rahmen der umfangreichen Poços-de-Caldas-Analogstudie [91CHA/MCK] wurden für verschiedene Wässer die Löslichkeiten von neun Spurenelementen berechnet und mit den Analysenwerten verglichen [91BRU/CRO]. In einem bestimmten Wasser wurde eine Nickelkonzentration von 5×10^{-9} M ermittelt. Dieser Wert liegt im Bereich der typischen Konzentrationen in natürlichen Wässern ($\approx 10^{-8}$ M [78WED]).

Die Löslichkeitsberechnung durch vier Arbeitsgruppen ergab die folgenden Resultate [91BRU/CRO]:

Gruppe	[Ni(II)]	Festphase
A	3.0×10^{-14}	NiFe_2O_4
B	5.1×10^{-2}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
C	3.6×10^{-4}	NiO
D	2.7×10^{-2}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$

Die Ergebnisse der Modellrechnungen überstreichen zwölf Größenordnungen und weichen drastisch von der Realität ab. Der Grund liegt in der Auswahl von unrealistischen löslichkeitslimitierenden Festphasen.

Der Trevorit NiFe_2O_4 gehört zu den Spinellen. Er ist eine typische Hochtemperaturphase und kein Verwitterungsprodukt. Es ist deshalb ein vermeidbarer Kunstfehler, den Nickelgehalt eines Grundwasser mit dieser Festphase zu modellieren.

Das Nickeloxid kommt als seltenes Mineral in der Natur vor (Bunsenit). Er lässt sich aber unter Umgebungsbedingungen nicht aus wässriger Lösung fällen. In Hydrothermalexperimenten geht das Hydroxid erst bei 285°C in das Oxid über, und Nickeloxid, das sich als Korrosionsprodukt in NaOH-Schmelzen gebildet hat, hydrolysiert mit Wasser zum Hydroxid [77OSW/ASP]. NiO gehört deshalb zu den unrealistischen Verbindungen.

Nickelhydroxid scheint in der Natur nicht vorzukommen. Es entsteht bei der Hydroxidfällung in Form sehr dünner, kleiner Plättchen mit einem Durchmesser von etwa 100 nm. Gut kristalline Produkte entstehen erst unter hydrothermalen Bedingungen. Dementsprechend schwanken die Löslichkeitsangaben von $\log_{10} K_{s,0} = -14.7$ für frische Fällungen bis $\log K_{s,0} = -17.2$ für gealterte Produkte.

Das Nickelhydroxid ist in hydrogencarbonathaltigen Wässern instabil. Es reagiert bereits an der Luft ($\log_{10} p_{\text{CO}_2} = -3.5$) zu einem nicht näher charakterisierten Hydroxidcarbonat [77OSW/ASP], und bei Nickelfällungen mit Hydrogencarbonat entstehen Hydroxidcarbonate [66GME, p.844]. Diese Substanzklasse ist variantenreich, und Löslichkeitsdaten scheinen nicht vorzuliegen. Einige Vertreter kommen in der Natur vor, so der Nullaganit ($\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) und der Zaritit ($\text{Ni}_3(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Der Otwayit ist ein gemischtes (Ni, Mg)-Hydroxidcarbonat.

Das wasserfreie Nickelcarbonat findet sich in der Natur in einer verunreinigten Variante (Gaspeit: $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ [91STR/ZIM]). In reiner Form lässt es sich nur hydrothermal herstellen [66GME, p.844, 80REI]; es ist deshalb geochemisch irrelevant, und es stört nicht, dass die gängigen Löslichkeitsprodukte ($\log_{10} K_{s,0} = -6.87$ [85KOT/SUC]) grob falsch sind: Sie beziehen sich auf das Hexahydrat, und nicht auf die wasserfreie Verbindung. (Ein realistischer Schätzwert für NiCO_3 ist $\log_{10} K_{s,0} = -11.2 \pm 0.3$; er ist konsistent mit den Löslichkeiten in der Reihe MnCO_3 - ZnCO_3 [94GRA, 80REI]).

Die Modellierung der Nickellöslichkeit ist also, wie sich mit wenig Aufwand zeigen liess, mit unrealistischen Festphasen durchgeführt worden. Die viel zu hohen Konzentrationen der Modellrechnung mit NiO und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dürfen nicht dahingehend interpretiert werden, dass das Modell zu “konservativen” Aussagen führt: Das Modell hat versagt ! Die Frage ist jetzt nur, ob man es besser machen kann.

IV.4.2. Zur Geochemie des Nickels

Der mittlere Nickelgehalt der Erdkruste beträgt etwa 100 ppm. In den Primärmineralien findet man es als Sulfideinschlüsse in Silicaten, oder anstelle von Eisen(II), bzw. Magnesium in Silicatstrukturen [89SPO]. Bei der Verwitterung wird es in Hydroxiden und Oxiden mitgefällt [78WED]; in Form von nickelhaltigem Limonit, $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kommt es als abbauwürdiges Erz vor [84GRE/EAR]. Wegen der Ähnlichkeit der Ionenradien wird Nickel auch in sekundären Dreischichtsilicaten anstelle von Magnesium eingebaut (Ionenradien: Ni^{2+} : 80 pm, Mg^{2+} : 77 pm). In Ausnahmefällen können in Smectiten bis zu 50% der Oktaederplätze durch Nickel belegt sein [87DEC/COL]. Das Silicaterz Garnierit, $(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, ist ebenfalls ein Verwitterungsprodukt.

Diese Verhältnisse zeigen, dass die Berechnung der Nickel-Löslichkeit in einem oxischen System wenig aussichtsreich ist. Natürliche Hämatite und Goethite enthalten ja nicht nur Nickel, sondern auch weitere Uebergangselemente [88COR], und die Berechnung der Löslichkeit von Smectiten ist ein aussichtsloses Unterfangen [88GRA].

Unter reduzierenden Bedingungen bildet Nickel wegen seines B-Charakters schwerlösliche Sulfide, die aber bei kleinen Konzentrationen nicht in reiner Form anfallen werden. Die kritische Durchsicht der Sulfidlöslichkeiten wäre vermutlich eine dankbare Aufgabe.

IV.4.3. Löslichkeitslimiten im Fernfeld ?

Was hier am Beispiel des Nickels gezeigt worden ist, lässt sich sinngemäss auch auf andere Spurenelemente in der Geosphäre übertragen.

Die Bemühungen, die Konzentration von Spurenelementen in natürlichen Wässern mit Hilfe von Löslichkeitsgleichgewichten reiner, individueller Festphasen zu erklären sind als gescheitert zu betrachten. Darüber dürfen auch gelegentliche Uebereinstimmungen zwischen Modell und Realität nicht hinwegtäuschen.

Von einem tauglichen Modell wäre zu erwarten, dass es die Konzentrationen einer ganzen Reihe von Spurenelementen in einer Vielzahl von Wässern mindestens auf die Grössenordnung richtig voraussagt. Das ist offensichtlich nicht der Fall.

Der Hauptgrund für das Versagen der Löslichkeitsmodelle dürfte in der Annahme liegen, dass die Konzentration von Spurenelementen durch individuelle Festphasen festgelegt wird. Die Auswahl solcher Phasen durch die Modellierer ist zudem meist willkürlich, und im Laufe einer Modellvalidierung, die diesen Namen verdient, wäre der löslichkeitsbestimmende Feststoff zu identifizieren und sauber nachzuweisen.

In natürlichen Systemen werden Spurenelemente nur in Ausnahmefällen eigenständige Phasen bilden. Sie sind entweder in Wirtsphasen in hoher Verdünnung eingebaut, oder an der Oberfläche von anderen Feststoffen adsorbiert. In der Praxis dürfte die Unterscheidung dieser beiden Fälle nicht immer einfach sein. Zu den Ausnahmen gehört möglicherweise das Thorium, sofern es als Oxid vorliegt. Es ist auch vermutet worden, dass die Lanthaniden im Meerwasser als Phosphate gefällt werden [93BYR/KIM]. Die vorgebrachten Argumente stützen diese Hypothese. Der Beweis für ihre Richtigkeit wäre aber erst erbracht, wenn die postulierte Festphase nachgewiesen würde. Die Ansicht, dass die Konzentration der Lanthaniden im Meerwasser, wie diejenige anderer Spurenelemente, durch Adsorptionsprozesse reguliert wird [91LI], ist deshalb nicht widerlegt.

IV.5. Schlussbemerkungen

Die Bilanz aus den Kapiteln IV.2 bis IV.4 ist unerfreulich ! Es hat sich gezeigt, dass Löslichkeitslimiten mit naiven chemischen Konzepten und mit schlechten Daten berechnet werden. Ein Modell sollte helfen, bestimmte Phänomene besser zu verstehen; hier aber bricht zwischen Berechnen und Begreifen eine tiefe Kluft auf. Mangelnde chemische Kenntnisse der Akteure und mangelnde Selbstkritik sind die Gründe dafür.

Der Schaden, der dadurch entsteht, kann gross werden. Schliesslich steht die Glaubwürdigkeit der ganzen Sicherheitsanalyse auf dem Spiel, wenn Kritiker vom fahrlässigen Umgang mit Löslichkeitslimiten auf die Qualität des Ganzen schliessen. Wir brauchen also ein glaubhaftes Modellkonzept, und wir brauchen glaubhafte Daten.

Es muss sich die Einsicht durchsetzen, dass das Konzept der Löslichkeitslimiten mit einfachen Feststoffen eine grobe Annäherung an die Realität ist. Ebenso muss sich die Einsicht durchsetzen, dass sich die Welt wegen der "intellektuellen Unschärferelation" [79SIT] nicht zugleich genau und verstehbar beschreiben lässt. Eine Modellrechnung wird keine Aussage darüber machen, "wie es ist" oder "wie es sein wird", sondern nur darüber,

“wie es unter den getroffenen vereinfachenden Annahmen sein *könnte*”.

Bekanntlich lassen sich Theorien und auch Modelle nicht im strengen Sinne validieren, sondern nur widerlegen [59POP, 94ORE/SHR]. Es ist deshalb eine Minimalanforderung, dass ein Modell nicht im Widerspruch steht zu evidenten Befunden. Mindestens darauf hin wären Modellrechnungen zu überprüfen. Dazu bieten sich in erster Linie übersichtliche Becherglassituationen an. Zeigen sich hier schon krasse Widersprüche, so ist das Modell eben falsch !

Der erste Schritt auf dem Weg zu glaubwürdigen Daten ist das Ausmisten der Datenbasen³. Es herrscht offensichtlich die Meinung, dass eine gute Datenbasis möglichst umfangreich ist. Ein Umdenken ist unumgänglich. Qualität steht vor Quantität, und das Motto heisst: “*Pauca, sed matura*”⁴.

Zu einer Feststoff-Datenbasis gehört eine ausführliche Dokumentation. Dort ist zu begründen, weshalb eine bestimmte Verbindung aufgenommen worden ist. Ihre geochemische Relevanz, bzw. ihre Bedeutung für das Endlager ist zu beurteilen, und wünschenswert wären Angaben über ihre Bildungsbedingungen. Aus dieser Dokumentation sollte die Herkunft der Daten klar hervorgehen, und es muss ersichtlich sein, mit welchen Methoden die Daten ermittelt wurden. Ein Hinweis wie *z.B.* “Wagman *et al.* 1982” [82WAG/EVA] genügt nicht, denn er ist kein Gütesiegel. Schliesslich wäre auch zu begründen, weshalb eine bestimmte Arbeit gegenüber anderen bevorzugt worden ist. - Zu all dem sind fundierte chemische und geochemische Kenntnisse unerlässlich. Kein “broad highway” führt daran vorbei, und auch die “well-traveled roads” des naiven Datenbasen-Vergleichs führen nicht zum Ziel.

Die Löslichkeitslimiten werden zu den “Pillars of Safety” eines Endlagers gezählt. Es zeigt sich aber, dass diese Säule nicht besonders tragfähig ist. Vermutlich wird sich nur für wenige Nuklide und nur für das Nahfeld überzeugend nachweisen lassen, dass die Löslichkeitsbegrenzung für die Nuklidfreisetzung wirksam wird. Wirksam ist aber, auch im Fernfeld bei hohen Verdünnungen, die Sorption am Verfüllmaterial und am Gestein. Obschon auch hier offene Fragen und Unsicherheiten bestehen, fallen grundsätzliche Schwierigkeiten weg, die bei Löslichkeitsabschätzungen kaum quantifizierbar sind: man braucht sich keine Gedanken zu machen über kritische Keimbildungs-Konzentrationen, über den kristallisationshemmenden Einfluss der Kieselsäure, über komplex aufgebaute, nichtideale Mischphasen und über die Änderung des Löslichkeitsverhaltens der Festphasen als Folge des radioaktiven Zerfalls.

³ Ein Hinweis auf die griechische Mythologie drängt sich auf: während dreissig Jahren hatte sich der Mist von dreitausend Rindern in den Ställen des Augias angehäuft. Herakles hat den ganzen Dreck an einem einzigen Tag ausgeräumt. Wohl nur dank seinen verwandtschaftlichen Beziehungen zum Olymp konnte er diese Aufgabe so speditiv und effizient erledigen. Wir, weder Götter noch Heroen, werden uns mit den Datenbasen länger beschäftigen müssen. Ob dabei ein Lorbeerkrantz zu gewinnen ist ? Lang ist die Liste der Ruhmestaten des Herakles, und sein Name hat deshalb die Jahrtausende überdauert. Ueberdauert hat aber auch der Name des Augias: nur, weil er einen Augias-Stall hatte !

⁴ Motto auf dem Siegel von C.F. Gauss (“Wenig, das aber ausgereift”).

Schlussbemerkungen

Es wäre deshalb sinnvoller, mehr Zeit und Arbeit in die Adsorption zu investieren als in sophistische und unsichere Löslichkeitsmodelle. Doch wie steht es mit der Qualität von Sorptionsdaten ? Das Spiel wiederholt sich, und Herakles ist auf's neue gefordert !

Editors comments:

Two weeks after finishing this chapter, Rolf Grauer died of a heart attack while mountaineering in Berner Oberland. He intended to have his text translated into English, but the editors decided to leave it as received. By presenting it “frisch vom Fass” we hope that the readers will catch not only Rolf’s profound scientific insights, but also his spirituality. In the next section, the English translation is also included.

IV.6. Solubility limitations: an “old timer’s” view

IV.1 Introduction

Predicting the maximum possible nuclide concentrations in the near and far fields is an important aspect in the safety assessment of final repositories. Particular emphasis is placed on the various elements’ solubility limits (Chapter XIV, Hadermann) which are predicted by means of thermodynamic model.

The theoretical basis for such models is not in doubt. The foundations of equilibrium thermodynamics are firmly established. Lewis and Randall [61LEW/RAN] therefore give the following piece of advice in their standard textbook: “...to reach this frontier (of a growing science), one must pass over well-travelled roads; of these, one of the safest is the broad highway of thermodynamics”.

Yet solubility calculations are frequently wrong, and attempts to validate models by means of natural analogues or even simple laboratory experiments lead to questionable or even unusable results. There are a number of different reasons why this is so; they will be pointed out and discussed by means of selected examples in this paper.

The problem seems to be quite straightforward. The following information is required for a solubility calculation:

- the composition of the solid phase determining solubility and its solubility product,
- all the possible complexes of the cation concerned as well as of competing cations and their stability constants,
- the concentrations of the various ligands and competing cations; this is basically an analytical problem and is not discussed here.

In practice, problems arise all along the line: there are considerable uncertainties or even a complete lack of knowledge with regard to the solid phase which determines solubility. Answers concerning the stable phase can usually be given only for simple laboratory experiments.

Mixed phases that take up trace elements will usually be formed in complex systems. For example, hydroxides precipitated from solutions with several cations are not pure compounds. Natural, finely dispersed goethite and hematite contain not only aluminium but also the bivalent transition elements ranging from manganese to zinc [88COR].

Owing to the formation (of metastable) mixed phases, it is scarcely possible to predict the composition of the solution and the remaining solid in a precipitation experiment with n cations and m ligands in quite different initial concentrations. It will perhaps be possible to predict the behaviour of the main constituents with some accuracy or at least as an order of magnitude. But the behaviour of the trace elements can at best be estimated or even only guessed.

Considerable uncertainties also exist with regard to the stoichiometry and stability of the complexes of important cations. For instance, it is not certain whether mixed uranium (VI) hydroxide-carbonate complexes are real, or whether they are only “error absorbers” for the modelling of simple laboratory experiments [92KRA/BIS]. The significance of the complex $U(OH)_5^-$ which was previously considered important at high pH values has declined [87BRU/CAS] as its stability was obviously overestimated. Recently the catalogue of uranium(VI) phosphate complexes also had to be thoroughly revised [92SAN/BRU]. (“Metal speciation is the analytical chemist’s answer for eternal employment” [90BRO/GUC]).

Another basic problem concerns the content and quality of the databases used for modelling, a topic which is discussed in the next section.

The last point which should be remembered is that many users and compilers of thermodynamic databases do not have a sound general knowledge of inorganic chemistry. This leads to very many predictions which are mathematically accurate but absurd in terms of chemistry.

After these comments, it may seem virtually impossible to give reliable data on solubility limits (see Sections IV.3 and IV.4 for more details on this subject). Neither can a short article be expected to solve every problem in one go. In this paper, I should simply like to show how at least the worst mistakes in this field can be avoided. The answer is to have the extensive knowledge of analytical chemistry which was

passed on to earlier generations of chemists in the course of their basic training. Much of this knowledge is to be found in qualitative analysis textbooks that are out of print [14TRE, 47TRE, 57CHA], in Remy's standard textbook [50REM], or in more recent work by Greenwood and Earnshaw [84GRE/EAR]. Many questions could be answered and many mistakes avoided simply by consulting one's own copies of these works. If these are to no avail, it is advisable to visit a library and assimilate the information in Gmelin's textbook on inorganic chemistry.

Here I am pleading for better basic training and the intensive use of reason in chemistry, and for the priority of chemical evidence over equilibrium constants of doubtful origin. What is exactly meant by this statement is discussed below.

IV.2 Content and quality of geochemical databases

A geochemical database contains quantitative information on the chemical characteristics of elements and compounds. The data should be consistent, *i.e.*, non-conflicting, and also as complete as possible. We still have a very long way to go before achieving this ideal. Compiling consistent data from dispersed, patchy information which is sometimes of poor quality is not an easy task. The completeness requirement means that all geochemically relevant compounds should be included. This is also a monumental operation. On the other hand, it does seem quite easy to exclude geochemically irrelevant compounds from such databases. Unfortunately, this is not done, so that databases contain much unnecessary ballast in addition to many wrong figures.

A great many such mistakes could be avoided, as will be shown by a few examples. The selected cases are typical, and examples of the same kind could be found in every database. It would be unfair to pillory a few selected authors. Contrary to the usual practice, we shall therefore not give the source for each statement.

IV.2.1 "The law of mythical numbers" ...

Thermodynamic databases are usually not based on original work but on older data collections which have been collated from earlier compilations, which in their turn have been reproduced... Following is an example:

"CARBONATES: The NEA compilation lists 4 values for nickel carbonate in a rather broad range (from -603.0 to -637.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). The data from Wagman *et al.* [82WAG/EVA] and from Naumov *et al.* [71NAU/RYZ] are the same and are in very good agreement with the solubility product given by Smith and Martell [76SMI/MAR]. As Naumov *et al.* [71NAU/RYZ] also report standard heat of formation and entropy values his data has been selected here".

What a convincing argument ! The selected value is quite wrong (*cf.* Section IV.4.1), and since this is the usual data selection procedure, wrong values are no exception. For example, the compilation by Kotly and Sucha [85KOT/SUC], which is itself based on "Critical Stability Constants" [74MAR/SMI, 75SMI/MAR, 76SMI/MAR, 77MAR/SMI, 82MAR/SMI, 89SMI/MAR], contains solubility constants for the carbonates of the transition metals ranging from manganese to zinc that are all wrong with one exception [94GRA]. The value for cadmium carbonate ($\log_{10} K_{s,0} = -13.74$), which has stubbornly persisted since 1935, is also wrong, as is the other value of $\log_{10} K_{s,0} = -11.20$ given in other tables (*e.g.* [82WAG/EVA]). Stipp *et al.* [93STI/PAR] recently carefully reconstructed the diagram for the solubility constants of cadmium carbonate and showed that today's current table values are mostly based on a heat of solution determined in the year 1883. Differences in the assessment of this single work and the use of different numbers for the auxiliary constants over the years result in the spread of values given for $\log_{10} K_{s,0}$. The solubility of cadmium carbonate was determined experimentally for the first time in 1965 [65GAM/STU]. The result was $\log_{10} K_{s,0} = 12.00 \pm 0.15$, a value which was not confirmed until 1991 and 1993 (*cf.* [93STI/PAR]). This case study confirms the law of mythical numbers [82SIN] ("an expert

Solubility Limitations: An “Old Timer’s” View

opinion, once referenced, becomes fact despite evidence to the contrary”) and undermines confidence in “critical” sets of data.

Perhaps mythical numbers can never be completely avoided in databases. But there is a very simple way of reducing their frequency, which is to examine the original work and assess it as a scientist. In doing so, it is always advantageous not to focus on a single compound just because it appears to be interesting, but to make comparisons with similar substances. If this procedure was used, the mistakes referred to above [85KOT/SUC] would not only be spotted but eliminated [94GRA].

In addition to mythical numbers, which are “only” slightly wrong, databases are also infiltrated by absurd numbers. Two examples can be given.

One database gives the free energy of formation for palladium(II) chloride ($\Delta G^\circ = -126.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). This gives a solubility product of $\log_{10} K_{s,0} = -7.09$. But the compound is obviously easily soluble. According to Remy [50REM2], not only the dihydrate but also the anhydrous palladium chloride synthesised by red heat from the elements “are easily dissolved in water”.

At least two databases give a free energy of formation of $-908.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for tin(II) sulfate. Therefore $\log_{10} K_{s,0} = -23.93$. It is surprising that this extraordinary low solubility is not exploited in conventional analytical technique and that there are no known tin sulfate ore deposits. The “old timer” knows from his beginning studies that tin(II) sulfate dissolves in damp air. The “greenhorn” could obtain information on the high solubility of this compound from standard literature [50REM3, 87WEA]. The “Chemie Lexikon” [92ROM], will also tell him that the compound is used, among other things, for electroplating and electrolytic tinting of anodised aluminium. These processes obviously require good solubility.

The value $\Delta G^\circ = -908.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ is presumably due to a printing mistake. The value $\Delta G^\circ = -193.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ is found in literature. With too many significant digits, the conversion gives exactly $\Delta G^\circ = -809.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$! However, the compound is not easily soluble either with this value ($\log_{10} K_{s,0} = -6.6$).

IV.2.2 ... and “The Handbook of Unstable, Exotic and Nonexistent Compounds”

In addition to mythical numbers for known compounds, databases also contain non-existent compounds with the associated thermodynamic data. A classic example is copper(II) carbonate, whose solubility has been given at least since 1935 as $\log_{10} K_{s,0} \approx -9.6$ (with small variations). It is not clear to which solid this number refers. The hydrothermal synthesis of copper carbonate was not achieved until 1973 [73EHR/JOH], and its solubility was determined in 1980: $\log_{10} K_{s,0} = -11.45$ [81REI/JOH]. But the mythical number for the imaginary compound again appeared in a table in 1985 [85KOT/SUC], and was cited in a monograph in 1990 [90MOR/MAC].

The non-existent compounds include, for example, nickel silicate NiSiO_3 which is a hypothetical end member of the pyroxene group. Its thermodynamic data are estimated values [77TAR/GAR] and are of no use whatsoever in a geochemical database. Neither are high-temperature phases such as spinel and nickel orthosilicate Ni_2SiO_4 of very much use. The data for two polymorphic forms are even given for this compound (olivine and spinel structure). The spinel structure is obtained only at high pressures: for example at 18 kbar at 650°C [66GME, p.937]. A solubility equilibrium in ambient conditions is illusory.

Many geochemical databases contain unnecessary ballast in the form of easily soluble salts or unstable hydrolyzable compounds, such as nickel chloride and sulfate as well as their hydrates, selenium(IV) oxide and chloride or diphosphate. The laborious compilation of free energies of formation instead of solubility constants obstructs the view of how these substances behave.

The ballast also includes compounds which are produced from the elements but not from an aqueous solution. Selenium(IV) chloride has just been mentioned. There are many similar examples; silicon selenide SiSe_2 should be mentioned as a special currant in this cake. Laborious compilation, untouched by chemical expertise, leads to such excesses.

Solubility limits in the near field: the example of americium

IV.2.3 Database comparisons: a way to better values?

Today's geochemical databases are the outcome of a tremendous effort made by great numbers of people over the years. It is depressing to see that the results of this effort are so unsatisfactory.

A further great effort must now be made to rid the databases of their mistakes and ballast. It is not possible to define simple rules to ensure that the operation will be a success; but what should be borne in mind is what does *not* lead to the goal, although the method belongs to "the well-travelled roads" and is obviously seen by many as "one of the safest broad highways" (*cf.* Section IV.1).

It necessarily follows from the comments on the genesis of databases and the law of mythical numbers that the situation cannot be improved simply by comparing different databases. Yet much time is spent on such exercises [92PEA/BER]. The finding " $\Delta \log_{10} K = 0$ " is no quality criterion. It simply says that the bases compared contain the same figures which may be completely wrong or - as in the example of tin sulfate - quite absurd.

One variant of the database comparison which has degenerated into a public parlour game is "blind modelling". The rules of the game are simple. A water analysis is distributed to every player and they are instructed to add 1 $\mu\text{g/liter}$ of various elements (*e.g.*, selenium, tin, uranium) to this water. Each player then calculates the speciation with his database, identifies the solid phase which limits solubility and gives as the final result the saturation index SI ($SI = \log_{10}(Q/K)$ where Q is the ion activity product and K the solubility constant). There is no winner in this game. And neither do identical results guarantee the quality of data. But saturation indices often vary considerably [92ALE/DAY], *e.g.*, from -7.6 to $+163.7$ (!) for selenium, from -3.3 to $+34.7$ for tin, and from -33.7 to $+10.3$ for uranium. Such discrepancies are embarrassing; they should not be broadcast to a wide public by a geochemical journal but be discreetly ironed out. In addition to modellers, qualified chemists should also take part in such an exercise.

IV.3 Solubility limits in the near field: the example of americium

With its isotopes 241 ($t_{1/2} = 433$ yr) and 243 ($t_{1/2} = 7370$ yr), americium is not particularly important for the safety assessment of a final storage facility. It has been chosen here as an instructive example mainly because of its clear chemical behaviour.

IV.3.1 Phases determining solubility⁵

The carbonate or the hydroxy-carbonate of americium are the stable solid phases in natural waters depending on the partial pressure of carbon dioxide. The limit value has not yet been clearly fixed. There are also uncertainties about the stability of mixed hydroxide-carbonate complexes [90FEL/RAI]. The solubilities in the near field calculated for americium [92BRU/SEL, 95BER] are therefore not to be seen as definitive values.

In addition to the requirement for reliable solubility data, there is the general problem of how the solubility behaviour of a solid changes when its cations decay. The daughter nuclei differ chemically from the mother so that the stoichiometry and the structure of the initial substance are not maintained. (Exercise: calculate the solubility of $^{241}\text{Am}(\text{OH})\text{CO}_3$ in a given type of water after 400 and 800 years).

The α -decay has a particularly serious effect on the characteristics of the solid. The α -particles lose their energy, mainly as a result of ionisation, within a range of up to roughly 20 μm ; they can therefore be released from a microcrystalline substance without causing any great damage. However, the energy from the recoil nuclei (≈ 0.1 MeV) is given off in the immediate vicinity (10 nm) due to collision processes. The resulting 2000 atomic displacements per decay cause lattice damage in crystalline substances [82ROY].

⁵ The Editors want to point out that this text was written before the NEA's critical review on americium thermodynamics [95SIL/BID] had been published.

Solubility Limitations: An “Old Timer’s” View

It has been shown that a series of compounds become amorphous after a dose of some 10^{19} decays per cm^3 . The amorphous phase has a higher solubility than the initial crystalline product.

Electron microscope studies on $^{241}\text{Am}(\text{OH})_3$ have shown that the crystals were completely fragmented after six months in a solution [77HAI/LLO]. Within this period less than 0.1 per cent of the americium had decayed ! Structural damage caused by α -decay therefore occurs much earlier than transmutation.

IV.3.2 The role of lanthanides

The mass fraction of americium oxide in the residual oxides of processed fuel elements is about 1 per cent. But significantly greater quantities of lanthanide oxides, which are mostly inactive, are also present [82ROY, 83HER]. The proportion of Ln to Am is about 50:1.

It is an established fact that the chemical behaviour of americium is very similar to that of trivalent lanthanides, especially its crystal chemical behaviour owing to the similarities of ionic radii. If ordered compounds are formed in a final storage facility, they will be (Ln, Am) mixed phases. This factor is frequently disregarded in solubility calculations, which leads to surprising results: in one particular model a solubility of 2×10^{-4} M was calculated for samarium in water, and $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ was given as the limiting phase [92BRU/SEL]. The americium solubility calculated for the same water amounts to 2×10^{-8} M with AmCO_3OH as a stable solid phase. The contradiction between these two results is obvious and should have been spotted in the course of a quality check.⁶

If the high Ln/Am ratio in the waste is taken into account, it seems obvious that the first step should be to examine the stability of the solid phases in the system Ln(III)- H_2O - CO_2 . It is absurd to focus entirely on the samarium because it happens to contain a radioactive isotope, and at the same time to overlook the high proportions of inactive cerium, praseodymium and neodymium. As long as there are no reliable and coherent solubility data for these elements, no reliable value can be given either for the solubility of americium. More recent work on the solubility of neodymium in bicarbonate solutions [93CAR, 93MEI/TAK] strikes a confident note.

IV.3.3 Vitrified waste

It is questionable whether defined (Ln, Am) phases are formed from vitrified waste. Borosilicate glass contains about 12 per cent residual calcinate and approximately 50 per cent SiO_2 and 15 per cent B_2O_3 as its main constituents. The hydrolysis of such glass results in the formation of amorphous alteration products with a high silicate content. There is no doubt that the solubility of heavy metals in the waste is limited by the formation of secondary phases. This has also been demonstrated particularly in the case of lanthanum [82SAV/ROB, 89PET/DRA, 91DAU/CRO]. But it is not possible to calculate solubilities. The hope that defined crystalline phases will be formed in the course of time is the straw at which modellers clutch. But nature provides sufficient examples to show that metastable phases outlive geological eras.

IV.3.4 Solubility limits in the near field: which solid phases?

The concentration of actinides and fission products in vitrified waste is greatly reduced by the presence of glass corrosion products. Solubility calculations with simple compounds are therefore unrealistic in

⁶ Note by the Editors: due to the tragic circumstances it is not possible to ask the author to reconsider this harsh sentence. Bruno and Sellin [92BRU/SEL] discussed the analogy between Am and Sm, as well as the discrepancy between the two calculated solubilities. The more soluble, but well known, $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ was selected by Bruno and Sellin instead of SmCO_3OH , for which quantitative information was not available at that time. The higher Sm-solubility was the result of a deliberate “conservative” decision, rather than a lacking “quality check”. The reader interested in this subject should also be aware of Ref. [96MER/FUG].

such a case.

In a final repository for spent fuel, fission and transuranium products are diluted even more by the presence of uranium than in the glass form, and the formation of independent equilibrium phases is also improbable. This conclusion is not a new finding. As Grenthe says [91GRE]: “It is not likely that actinides (with the exception of U) and fission products will form separate mineral phases, they will rather be incorporated into minerals formed as a result of chemical interactions along the flowpath of the groundwater. The information on these phases is scarce or non-existing, on the other hand the formation of these secondary minerals from the ions transported from the repository is most probably controlled by *kinetic* factors”. According to another source [92GRE/FUG], “The thermodynamic data of pure uranium minerals may be of limited value for geochemical modelling, because most of these are unlikely to form from the uranium released from nuclear waste repositories. Leached uranium is more likely to be found in association with iron(III)-oxide hydrates, a common secondary phase in water-carrying fractures”.

IV.4 Solubility limits in the far field: the example of nickel

In the far field, the radionuclides released from the repository will be present in low concentrations. In the course of their migration, they will be adsorbed on to mineral surfaces and also possibly incorporated into host phases. They encounter a large number of natural trace elements which to some extent behave chemically in a similar way, and it is therefore unlikely that in the far field, elements from the waste will form pure defined solid phases. For this to happen, critical nucleation concentrations would have to be exceeded, and the ensuing crystal growth would have to take place without interference from the numerous solution associates. Nevertheless, attempts are made time after time to calculate the solubility of critical nuclides in such a complex environment using a very simple model.

Nickel has been selected as an example here firstly because the nuclide ^{59}Ni with a half-life of 7.5×10^4 years is of interest. It enters the waste as an activation product of ^{58}Ni from the structural components. Secondly, nickel is not an exotic element as it is found everywhere in trace concentrations and its geochemistry has been thoroughly studied [67GME, 78WED].

IV.4.1 Modelling of nickel solubility

In the comprehensive Poços de Caldas analogue study [91CHA/MCK], the solubilities of nine trace elements were calculated for various types of water and compared with the analytical values [91BRU/CRO]. A nickel concentration of 5×10^{-9} M was obtained in one particular type of water. This value lies within the range of typical concentrations in natural waters ($\approx 10^{-8}$ M [78WED]).

The solubilities calculated by four working groups were as follows [91BRU/CRO]:

Group	[Ni(II)]	Solid phase
A	3.0×10^{-14}	NiFe_2O_4
B	5.1×10^{-2}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
C	3.6×10^{-4}	NiO
D	2.7×10^{-2}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$

The model computation results cover 12 orders of magnitude and deviate extremely from reality. The explanation for this is the choice of unrealistic solubility-limiting solid phases.

Trevorite, NiFe_2O_4 , belongs to the spinel family. It forms under high temperature conditions and it is not a weathering product. Therefore, it is avoidable malpractice to model the nickel content of groundwater with this solid phase.

Solubility Limitations: An “Old Timer’s” View

Nickel oxide occurs naturally as a rare mineral (bunsenite). But it cannot be precipitated under ambient conditions from an aqueous solution. In hydrothermal experiments, nickel hydroxide is transformed into oxide only at 285°C, and nickel oxide, which forms as a corrosion product in NaOH solutions, hydrolyzes with water into hydroxide [77OSW/ASP]. NiO therefore forms part of the unrealistic compounds.

Nickel hydroxide does not seem to occur naturally. By hydroxide precipitation, it takes the form of very thin, small platelets with dimensions of about 100 nm. Good crystalline products develop only under hydrothermal conditions. Accordingly, the solubility data range from $\log_{10} K_{s,0} = -14.7$ for fresh precipitations to $\log_{10} K_{s,0} = -17.2$ for products that have aged.

Nickel hydroxide is unstable in waters containing bicarbonate. It already reacts in air ($\log_{10} p_{\text{CO}_2} = -3.5$) to form a non-specified hydroxy-carbonate [77OSW/ASP]. Also hydroxy-carbonates are formed when nickel is precipitated with bicarbonate [66GME, p.844]. This class of substance has a great many variants, and solubility data do not appear to be available. A few specimens occur naturally, such as nullaganite ($\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) and zaritite ($\text{Ni}_3(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Otwayite is a mixed (Ni, Mg)-hydroxy-carbonate.

Anhydrous nickel carbonate occurs naturally in an impure form (gaspeite: $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{CO}_3$ [91STR/ZIM]). Its pure form can be produced only hydrothermally [66GME, p.844, 80REI]. It is therefore geochemically irrelevant and it does not matter if the current solubility products ($\log_{10} K_{s,0} = -6.87$ [85KOT/SUC]) are completely wrong: they refer to the hexahydrate and not to the anhydrous compound. (A realistic estimated value for NiCO_3 is $\log_{10} K_{s,0} = -11.2 \pm 0.3$; it is consistent with solubilities in the series $\text{MnCO}_3 - \text{ZnCO}_3$ [80REI, 94GRA]).

As has been shown at little cost, nickel solubility has therefore been modelled with unrealistic solid phases. The excessively high concentrations obtained by the model computation with NiO and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ must not be taken to mean that the model leads to “conservative” data: the model has gone wrong. Now the only question is whether it can be improved.

IV.4.2 The geochemistry of nickel

The average nickel content of the earth’s crust is about 100 ppm. In primary minerals it is found as sulfide inclusions in silicates, or it replaces iron(II) or magnesium in silicate structures [89SPO]. As weathering occurs, it is precipitated in hydroxides and oxides [78WED]; in the form of nickel-bearing limonite ($\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), it occurs as an economically valuable ore [84GRE/EAR]. Owing to the similarity of the ionic radii, nickel is also incorporated instead of magnesium in secondary three-layer silicates (ionic radii: Ni^{2+} : 80 pm, Mg^{2+} : 77 pm). In exceptional cases, smectites may have occupied with nickel up to 50 per cent of the octahedron sites [87DEC/COL]. The silicate ore garnierite, $(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, is also a weathering product.

These conditions show that there is little hope of calculating nickel solubility in an oxide system. Natural hematite and goethite also contain other transition metals [88COR] as well as nickel, and calculating the solubility of smectites is a hopeless task [88GRA].

Under reducing conditions, the *b* character of nickel results in the formation of low-solubility sulfides. Due to the low nickel concentration, these solids will not be obtained in a pure form. A critical examination of sulfide solubilities would probably be a worthwhile exercise.

IV.4.3 Solubility limits in the far field?

What has been demonstrated with the example of nickel can also be logically transposed to other trace elements in the geosphere.

The efforts to explain the concentration of trace elements in natural waters by means of the solubility equilibria of pure, individual solid phases must be seen as a failure. Occasional agreements between models and reality should not obscure the fact.

A useful model would be expected to predict correctly at least an order of magnitude for the concentrations of a whole series of trace elements in many kinds of water. This is obviously not the case.

Concluding remarks

Probably the main reason for the failure of solubility models is the assumption that trace element concentrations are determined by pure individual solid phases. In addition, the choice of such phases by the modeller is mostly arbitrary, and in the course of any model validation worthy of the name, the solid which determines solubility would have to be properly identified and properly checked out.

In natural systems trace elements will form pure single phases only in exceptional cases. They are either incorporated in a highly diluted form in host phases or adsorbed on the surfaces of other solids. In practice, it will probably not always be easy to differentiate between these two cases. The exceptions possibly include thorium, as long as it is present as oxide. It is also supposed that lanthanides are precipitated in seawater as phosphates [93BYR/KIM]. The arguments presented support this hypothesis. However, this cannot be proved correct until the presence of the hypothetical solid phase is demonstrated. The view that the concentration of lanthanides in seawater is regulated by adsorption processes as in the case of other trace elements [91LI] is therefore not disproved.

IV.5 Concluding remarks

The findings in Sections IV.2 to IV.4 are disappointing. It has transpired that naive scientific approaches and poor data are used to calculate solubility limits. A model should make it easier to understand certain phenomena; but here the gap between calculation and understanding is wide. The reasons for this are that modellers do not know enough about chemistry and are not self-critical enough.

The resulting damage may be serious. Finally, the credibility of the safety assessment as a whole is at stake when critics of the negligent treatment of solubility limits draw conclusions about the quality of the entire system. We therefore need a credible modelling scheme and we need credible data.

It must be realised that the use of solubility limits based on pure solid phases is a rough approximation to reality. It must also be realised that, because of the “intellectual uncertainty principle” [79SIT], the world cannot be described in both exact and understandable terms. A model computation cannot say “how things are” or “how things will be”, but only “how things *could* be subject to given simplifying assumptions.”

As everybody knows, theories and models cannot be validated in the strict sense but only refuted [59POP, 94ORE/SHR]. It is therefore a minimum requirement that a model should not conflict with facts that are obvious. Accordingly, the least that can be done is to check out model calculations, firstly by means of simple laboratory experiments. If they already reveal serious conflicts, the model is just wrong !

The first step towards credible data is to clear out the databases⁷. Apparently the prevailing opinion is that to be good, a database should be all-embracing. A change in thinking is imperative. Quality should come before quantity, and the motto should be: “*Pauca, sed matura*”⁸.

A database of solids requires detailed documentation stating the grounds for including any particular compound. The geochemical relevance of this information and its significance for the final repository must be judged, and details on its formation should be provided. The data source and the methods used to determine the data should be clearly stated in the documentation. A reference such as, for example, “Wagman et al. 1982” [82WAG/EVA] is not sufficient, for it is no quality guarantee. Finally, the reasons for preferring one particular work to another should also be stated. Sound knowledge of chemistry and geochemistry is essential for all this. No “broad highway” shows the way ahead, and the “well-travelled roads” of simple database comparisons are not the answer either.

⁷ A reference to Greek mythology is called for: for 30 years the dung from 3000 cattle had piled up in the Augean stables. Hercules cleared it all out in a single day. It was only because of his family ties with Olympus that he was able to perform this task so quickly and efficiently. We who are neither gods nor heroes will have to busy ourselves for a much longer time with databases. Will there be a laurel wreath at the end of our labours ? The list of Hercules’ glorious deeds is long, and his name has therefore been remembered for thousands of years. The name of Augeas has also survived, but only because of his stables !

⁸ Motto on the seal of C.F. Gauss (“Few in number but sound”).

Solubility Limitations: An “Old Timer’s” View

Solubility limits are one of the “pillars of safety” in a final repository. But it transpires that this pillar is not particularly stable. It is probably only in the case of a few radionuclides and in the near field, that we can convincingly demonstrate the effectiveness of defining solubilities for radionuclide release. However, the sorption on backfill and on rock is also a relevant process in the far field where concentrations of radionuclides will be very low. Although there are still uncertainties in this area, basic difficulties that are hardly quantifiable in solubility estimates are cleared up: there is no need to worry about critical nucleation concentrations, the crystallisation-inhibiting influence of silicic acid, complex, non-ideal mixed phases, and the change in the solubility behaviour of solid phases as a result of radioactive decay.

It would therefore make more sense to devote more time and effort to adsorption than to sophisticated and unreliable solubility models. But what is the position with regard to sorption data ? So here we go again, and Hercules is faced with a new challenge !