

# The Bentonite Barrier – Swelling properties, redox chemistry and mineral evolution

P. Daniel Svensson<sup>1,2</sup>

Centre for analysis and synthesis, Lund University<sup>1</sup>

Svensk Kärnbränslehantering AB<sup>2</sup>

I Sverige produceras en stor del av elektriciteten i kärnkraftverk och som restprodukt får man ett mycket farligt radioaktivt avfall som måste isoleras från människor i hundratusentals till miljoner år. Svensk Kärnbränslehantering AB (SKB) har i uppdrag att ta hand om detta avfall och har utvecklat metoden KBS-3. I denna placeras det använda kärnbränslet i en kopparkapsel som deponeras på cirka 500 meters djup i berget. Mellan kapsel och berg placeras kompakterad bentonitlera som kemiskt och fysiskt skyddar kapseln och dessutom fördröjer spridningen av eventuella radionuklider om en kapsel skulle gå sönder. Bentonitens svällande egenskaper kommer från dess innehåll av mineralet montmorillonit, vilket är ett svällande lermineral (smektit). Montmorillonit består av negativt laddade skikt staplade på varandra med positiva laddningskompenserande joner mellan varje skikt (huvudsakligen  $\text{Na}^+$  och  $\text{Ca}^{2+}$ ). Vid kontakt med vatten hydratiserar montmorilloniten genom att vatten går in mellan skikten, vilket gör att mineralet sväller. Denna svällning gör att lermineralet tätar och minskar transporten till och från kapseln. Att bentoniter sväller olika är välkänt och till stor del beror detta på typen av mellanskiktjonier i montmorilloniten. Men finns det skillnader i svällningsegenskaper mellan montmorilloniterna med olika ursprung även när de har precis samma motjoner? Och vad händer med montmorillonit när man sätter ner den i berget i kontakt med olika metaller som koppar och järn och värmer den under lång tid? Dessa frågor diskuteras i doktorsavhandlingen ”The Bentonite Barrier – Swelling properties, redox chemistry and mineral evolution” som ska försvaras 9 mars 2015 på Kemicentrum i Lund och är relevanta för slutförvaringen av använt kärnbränsle.

Avhandlingen är uppdelad i tre områden: (1) montmorilloniters svällning, (2) järnets redoxkemi i bentonit och montmorillonit samt (3) bentoniters mineralsammansättning och hur denna kan ändras i fältförsök, med fokus på nybildning av trioktaedrisk smektiter (mineral som är närbesläktade med montmorillonit men som har en annan kemisk sammansättning). Prover från fältförsöken Alternative Buffer Material (ABM, försök 1 och 2), Temperature Buffer Test (TBT) och Prototypförvaret vid Äspölaboratoriet har undersökts. Äspölaboratoriet ligger utanför Oskarshamn och är ett underjordslaboratorium med fokus på experiment för att utveckla komponenterna till ett framtida slutförvar. Försöken har genomförts nere i berget och i samtliga försök har bentoniten värmts till hög temperatur (90-150 °C) under lång tid (3 till 8

år). Mineral- och redoxanalyser har gjorts med röntgendiffraktion (XRD) respektive röntgenabsorptionsspektroskopi (XANES) på MAX-labsynkrotronen i Lund.

I svällningsförsöken studerades montmorillonitens basplanavstånd (avstånd mellan skikten) med röntgendiffraktion. Resultaten visade på att olika montmorilloniter skiljde sig åt i hur de svällde och att de påverkades olika av externa faktorer som temperatur, salthalt och motjon. Wyoming-montmorillonit (USA) svällde under de experimentella omständigheterna (mycket vatten i relation till lera) mer än montmorillonit från Milos (Grekland) och Kutch (Indien) och den påverkades också mer av temperaturändringar. Resultaten pekade på att skillnaderna berodde på montmorilloniternas varierande kemiska sammansättning som gav dem olika flakladdning, d.v.s. storleken på den negativa laddningen och/eller hur den var fördelad hos mineralflaken. För stor eller för liten laddning gör att mineralet inte sväller och Wyoming-montmorilloniten var den av de ingående typerna som låg närmast den laddning där maximal svällning kan ske. Vid sänkning av temperaturen expanderade Ca-montmorilloniten från Wyoming från tre vattenlager (19 Å) till en blandning av tre och fyra vattenlager (19 + 21 Å) strax ovanför fryspunkten. Detta är ett i litteraturen tidigare icke beskrivet fenomen och tolkades vara en kombinerad effekt av temperaturens påverkan på entropin, vattnets dielektricitetskonstant och den termiska kontraktionen/expansionen i lerflaken och det vatten som fanns mellan dem. Efter frysningen dehydratiserades montmorilloniten partiellt till 16 Å (detta steget är sedan tidigare välkänt och noga studerat). Salt och då speciellt  $\text{CaCl}_2$  minskade omfattningen av dehydratiseringen vid frysningen, på ett sätt som tidigare inte beskrivits i litteraturen. Vid rumstemperatur minskade hög salthalt svällningen av montmorilloniten, men vid låga temperaturer gjorde kalciumsaltet tvärt om att montmorilloniten kunde expandera. Istället för 16 Å som observerades utan salt var det 18 Å mellan flaken med salt. Tolkningen var att  $\text{Ca}^{2+}$  och  $\text{Cl}^-$  joner interkalerat lermineralet och därmed höjt dess vattenhållande egenskaper relativt isen vid den låga temperaturen. I natriumfallet däremot vandrade de hydratiserade jonerna ut ur mellanskiktsutrymmet och bildade hydrohalit ( $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) varpå basalavståndet samtidigt minskade. Det är svårt att säga om de observerade skillnaderna i egenskaper mellan montmorilloniterna har någon praktisk påverkan i en installerad bentonitbuffert i ett slutförvar där densiteten är hög och vattenhalten låg. Men i situationer där man har vattenförande sprickor i anslutning till deponeringshålet har man i periferin mycket vatten och lite lera vilket kan ge upphov till erosion av bufferten. I de situationerna kan kunskap av typen som diskuteras i avhandlingen bidra till att bättre förstå vad som kan ske och hur valet av bentonit eventuellt kan optimeras.

Förändringen i järnets redoxkemi ( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ) i bentoniten pekade åt olika håll i fältförsöken. En slutsats var att mängden återstående syre sannolikt varit olika i försökens slutskede och karaktären på de bildade korrosionsprodukterna var olika. I ABM-försöket (paket 1) hittades syrekänsliga korrosionsprodukter,

medan det i TBT-försöket fanns maghemit som är en korrosionsprodukt som bildats vid hög temperatur under syrerika förhållanden. ABM och TBT hade båda en värmare av järn, men ABM-försöket var betydligt mindre och vattenmättades därför fortare, vilket sannolikt bidrog till en snabbare korrosion och syreförbrukning. I ytterligare ett annat försök, Prototypförsöket, fanns istället en kopparvärmare och trots att inget metalliskt järn var närvarande observerades en mindre höjning av Fe(II)/Fe(III) kvoten i bentoniten. Denna förändring tolkades som en partiell reduktion av Fe(III) i montmorilloniten och var potentiellt en effekt av den sänkta redoxpotentialen i försöket då syre sakta konsumerats, delvis på grund av det inträngande syrefria vattnet. Fältförsök har mycket instrumentering och det är möjligt att även denna har inverkat på resultaten. Området är viktigt och bedöms relevant för framtida studier.

Bentoniternas mineralogiska innehåll efter uppvärmning i fält visade på utfällningar av gips (Prototypförsöket) och korrosionsprodukter (ABM och TBT), vilket var väntat och de här processerna är sedan tidigare väl beskrivna. Mindre väntat var nybildningen av trioktaedrisk smektiter, vilket kunde ses i varierande utsträckning i de fall värmaren var av järn. Nybildningen indikerades av en förändring i röntgendiffraktionsdata (060 reflexerna) och kopplades också till förhöjning av magnesium och järn i kemidata. I paket 2 i ABM-försöket hittades mest av denna nybildade fas och egenskaperna och den kemiska sammansättningen stämde väl överens med en järnhaltig saponit. Detta är likt montmorillonit ett smektitmineral som sväller med vatten, men förväntas ha något annorlunda egenskaper. Den låga mängden saponit som bildades förväntas i nuläget inte ha någon signifikant påverkan på buffertens egenskaper vid slutförvaring av använt kärnbränsle, men av försiktighetsskäl bör metalliskt järn i direktkontakt med bentonit undvikas. I försöket med koppar (Prototypförsöket) kunde inte saponit eller några andra nya lermineral observeras. Koppar är det material som man avser använda i Sverige som kapselmaterial, men i vissa andra länder planerar man istället att använda sig av järnkapslar. Detta är möjligt då de planerar slutförvaring i naturligt täta lerformationer med mycket mindre vatten och långsammare transporter än vad vi har i vårt kristallina urberg i Sverige.