

Nagra

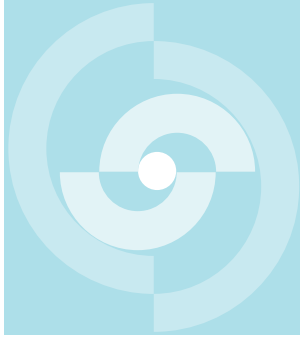
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra

Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra

Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive



TECHNISCHER BERICHT 85-23

IONENDIFFUSION IN HOCH- VERDICHTETEM BENTONIT

G. Kahr
R. Hasenpatt
M. Müller-Vonmoos

März 1985

Institut für Grundbau und Bodenmechanik, ETH Zürich

Nagra

Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra

Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra

Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive

TECHNISCHER BERICHT 85-23

IONENDIFFUSION IN HOCH-
VERDICHTETEM BENTONIT

G. Kahr
R. Hasenpatt
M. Müller-Vonmoos

März 1985

Institut für Grundbau und Bodenmechanik, ETH Zürich

Der vorliegende Bericht wurde im Auftrag der Nagra erstellt. Die Autoren haben ihre eigenen Ansichten und Schlussfolgerungen dargestellt. Diese müssen nicht unbedingt mit denjenigen der Nagra übereinstimmen.

Le présent rapport a été préparé sur demande de la Cédra. Les opinions et conclusions présentées sont celles des auteurs et ne correspondent pas nécessairement à celles de la Cédra.

This report was prepared as an account of work sponsored by Nagra. The viewpoints presented and conclusions reached are those of the author(s) and do not necessarily represent those of Nagra.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Diffusionskoeffizienten von K^+ , Cs^+ , Sr^{++} , UO_2^{++} , Th^{++++} , Cl^- und I^- im Na-Bentonit MX-80 und im Ca-Bentonit Montigel wurden unter dynamischen Bedingungen in freistehenden Proben bestimmt. Für Trockendichten zwischen $1,3 \text{ g/cm}^3$ und $2,1 \text{ g/cm}^3$ hängen die Diffusionskoeffizienten in erster Linie vom Wassergehalt des Bentonits ab (die Erhöhung des Wassergehaltes von 7 % auf 25 % erhöht den Diffusionskoeffizienten um den Faktor 100), und die Trockendichte selbst spielt eine untergeordnete Rolle.

Zwischen den zwei untersuchten Materialien ist kein signifikanter Unterschied festzustellen.

Bei einem Wassergehalt von 25 % betragen die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Ionen:

Cl^- , I^- : $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; K^+ : $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$; Sr^{++} : $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$;
 Cs : $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$; UO_2^{++} , Th^{++++} : $< 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Unter der Annahme, dass die Anionen Cl^- und I^- nicht sorbieren, lassen sich grössenordnungsmässig die Retentionsfaktoren der Kationen wie folgt abschätzen:

K^+ : 3; Sr^{++} : 10; Cs^+ : 50; UO_2^{++} : 2000; Th^{++++} : 12000.

Bei den Aktiniden ist die Übereinstimmung mit den Literaturwerten zufriedenstellend, bei K^+ , Sr^{++} und Cs^+ bestehen beträchtliche Diskrepanzen.

RÉSUMÉ

On a déterminé les diffusivités de K^+ , Cs^+ , Sr^{++} , UO_2^{++} , Th^{++++} , Cl^- et I^- dans la bentonite Na du type MX-80 et dans la bentonite Ca du type Montigel. Les mesures ont été effectuées dans des conditions dynamiques sur des échantillons à l'air libre. Pour des densités sèches entre $1,3 \text{ g/cm}^3$ et $2,1 \text{ g/cm}^3$, les diffusivités dépendent essentiellement de la teneur en eau (le passage de 7 % à 25 % provoque une augmentation de la diffusivité d'un facteur 100), la densité sèche ne jouant qu'un rôle restreint.

On n'a pas constaté de différence significative entre les deux matériaux analysés.

Pour une teneur en eau de 25 %, les diffusivités des ions étudiés sont:

Cl^- , I^- : $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; K^+ : $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$; Sr^{++} : $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$;
 Cs^+ : $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$; UO_2^{++} , Th^{++++} : $< 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

En se basant sur l'hypothèse que les anions Cl^- et I^- ne sont pas adsorbés, il est possible d'estimer les ordres de grandeur des facteurs de rétention des cations comme suit:

K^+ : 3; Sr^{++} : 10; Cs^+ : 50; UO_2^{++} : 2000; Th^{++++} : 12000.

L'accord avec les valeurs publiées est acceptable dans le cas des actinides, mais des différences considérables sont à constater pour K^+ , Sr^{++} et Cs^+ .

SUMMARY

The diffusivities of K^+ , Cs^+ , Sr^{++} , UO_2^{++} , Th^{++++} , Cl^- , and I^- in the Na-bentonite MX-80 and in the Ca-bentonite Montigel have been determined under transient conditions using free-standing samples. For dry densities between $1,3 \text{ g/cm}^3$ and $2,1 \text{ g/cm}^3$ the diffusivities depend primarily on the water content of the bentonite (going from 7 % to 25 % in water content yields an increase of the diffusivity by a factor of 100), the influence of the dry density being fairly small.

There is no significant difference between the two materials investigated.

For a water content of 25 % the diffusivities of the investigated ions are:

Cl^- , I^- : $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; K^+ : $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$; Sr^{++} : $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$;
 Cs^+ : $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$; UO_2^{++} , Th^{++++} : $<10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

An order of magnitude for the retention factors of the cations can be estimated assuming that the anions Cl^- and I^- do not sorb:

K : 3; Sr^{++} : 10; Cs^+ : 50; UO_2^{++} : 2000; Th^{++++} : 12000.

For the actinides there is a fair agreement with literature values, whereas for K^+ , Sr^{++} , and Cs^+ significant discrepancies exist.

VERZEICHNIS DER FIGUREN UND TABELLEN

- Figur 1 : Literaturwerte der Diffusionskoeffizienten verschiedener Kationen und Chlorid in Bentoniten, abhängig vom Wassergehalt
- Figur 2 : Literaturwerte der Diffusion von Wasser in Bentoniten
- Figur 3 : Beispiel für die Messmethode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten
- Figur 4 : Jodid-Diffusionskoeffizienten (CsJ) in Abhängigkeit der Trockendichte und der Dichte feucht von MX-80 und Montigel
- Figur 5 : Diffusionskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ , UO_2^{2+} und Th^{4+} -Ionen in MX-80 und Montigel bei verschiedenen Wassergehalten
- Figur 6 : Diffusion von Kaliumsalzen im MX-80 bei verschiedenen Wassergehalten
- Figur 7 : Diffusion von Kaliumsalzen im Montigel bei verschiedenen Wassergehalten
- Figur 8 : Diffusion von Chlorid-, Jodid- und Fluorid-Ionen im MX-80 und Montigel bei verschiedenen Wassergehalten
- Tabelle 1 : Sr^{2+} -Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit-Presskörpern
- Tabelle 2 : Cs^+ -Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit-Presskörpern
- Tabelle 3 : UO_2^{2+} - und Th^{4+} -Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit-Presskörpern
- Tabelle 4 : K^+ -Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit-Presskörpern
- Tabelle 5 : J^- - und Cl^- -Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit-Presskörpern

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. EINLEITUNG	1
2. THEORIE	2
2.1 Einleitung	2
2.2 Theoretische Grundlagen	2
2.3 Ergebnisse aus früheren Untersuchungen	4
3. METHODE	6
3.1 Materialien	6
3.2 Messung der Ionendiffusion in verdichtetem Bentonit	6
4. ERGEBNISSE	8
5. DISKUSSION	9

1. EINLEITUNG

Im Rahmen der Untersuchungen der NAGRA zur Endlagerung hochaktiver Abfälle wird hochverdichteter Bentonit als Verfüllmaterial in Betracht gezogen. In der Folge wurde das Institut für Grundbau und Bodenmechanik an der ETH-Zürich (IGB) mit verschiedenen Untersuchungen der Eigenschaften von Bentoniten beauftragt. Dieser Auftrag soll die insbesondere in Schweden erarbeiteten, konzeptbeeinflussten Parameter durch eigene Methoden bzw. Versuche, unter Berücksichtigung der in der Schweiz zu erwartenden Bedingungen, ergänzen. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf den Na-Bentonit MX-80 aus Wyoming und den Ca-Bentonit Montigel aus Bayern.

Als technische Barriere soll der Bentonit insbesondere den Transport von korrosiven Stoffen und Radionukliden verlangsamen. Die Beurteilung der Wirksamkeit des Bentonits in dieser Hinsicht setzt die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten und Diffusionsmechanismen voraus. Der vorliegende Bericht soll dazu beitragen.

2. THEORIE

2.1 Einleitung

Diffusion ist ein statistischer Ausgleichsprozess, in dessen Verlauf Teilchen (Atome, Moleküle, Kolloidteilchen) infolge der Wärmebewegung (z.B. Brown'sche Molekularbewegung) von Orten höherer Konzentration zu solch niedriger Konzentration gelangen.

Bei Diffusionsprozessen werden Translationsdiffusion, Rotationsdiffusion und Thermodiffusion unterschieden. Die Translationsdiffusion besteht im isothermen Ausgleich von Materie zwischen zwei Phasen unterschiedlicher Konzentration. Rotations- oder Selbstdiffusion bezeichnet den Orts-tausch gleicher Teilchen infolge der Wärmebewegung. Thermodiffusion ist der Ausgleich von Materie unter der Wirkung eines Temperaturgradienten.

2.2 Theoretische Grundlagen

Die wesentlichen Aspekte der Diffusion werden von Jost (1972) diskutiert. Das zweite Fick'sche Gesetz lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial (D' \frac{\partial c}{\partial x})}{\partial x} \quad (1)$$

wobei c die Konzentration, t die Diffusionszeit, x der Diffusionsweg und D' der Diffusionskoeffizient bedeuten. Ist der Diffusionskoeffizient D' unabhängig von der Konzentration c und damit auch vom Weg x (in verdünnten Systemen), so vereinfacht sich Gleichung (1)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

Im Falle der Diffusion in einem Zweiphasensystem ist die Sorption von Ionen an der Festphase zu berücksichtigen. Wenn S die Konzentration der Ionen in der festen Phase bedeutet, dann lautet die Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

wenn keine Diffusion in der festen Phase unterstellt wird und weiter angenommen wird, dass die Adsorption und Desorption im Vergleich zur Diffusion schnell sind. Wenn die Konzentration der adsorbierenden Stoffe derjenigen in der flüssigen Phase proportional ist (lineare Sorptionsisotherme) d.h., wenn

$$S = Lc,$$

ergibt sich (Crank 1975, ss 326ff)

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= L \frac{\partial c}{\partial t} \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{D'}{1+L} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} & \frac{D'}{1+L} &= \frac{D'}{R} = D \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (4)$$

Der Parameter $R = 1 + L$ wird in der Literatur oft als Retentionsfaktor gekennzeichnet.

Mit dem Effekt der Adsorption wird der Diffusionskoeffizient D' durch den um den Faktor R kleineren "apparenten" Koeffizienten D ersetzt.

Es soll bemerkt werden, dass apparente Diffusionskoeffizienten, die unter transienten Bedingungen gemessen worden sind, nicht ohne weiteres in Berechnungen für den stationären Fall angewendet werden können. Zwar haben Van Schaik et al. (1966) bei Bentoniten mit höherem Wassergehalt (ca. 55% - 80%) gezeigt, dass zwischen dem stationären und dem transienten Diffusionskoeffizienten von Na^+ , Ca^{++} - und Cl^- -Ionen kein grosser Unterschied besteht. Diese Feststellung kann allerdings wahrscheinlich nicht unbedingt auf hochverdichtete Bentonite übertragen werden, da (Figur 1 + 2) die Diffusionsmechanismen unterhalb und oberhalb eines Wassergehaltes von rund 40% unterschiedlich sein dürften.

Direkte experimentelle Untersuchungen der stationären Diffusion in hochverdichteten Bentoniten sind deshalb in vielen Fällen kaum möglich, weil bei sehr kleinen beobachteten apparenten Diffusionskoeffizienten Zeiten der Größenordnung mehrerer Jahre zum Erreichen stationärer Bedingungen notwendig sind. Deshalb werden üblicherweise aus den experimentell bestimmten apparenten Diffusionskoeffizienten unter Anwendung theoretischer Modelle die für den stationären Fall anwendbaren Diffusivitäten berechnet (siehe z.B. NAGRA 1985).

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden, den obigen Ausführungen entsprechend, nur die apparenten Diffusionskoeffizienten unter dynamischen Bedingungen bestimmt. In diesem Fall ist für eine unendlich dünne Quelle mit einer flächenbezogenen Konzentration c_0 zur Zeit $t = 0$ die Lösung von Gleichung (4) für eine einseitige, eindimensionale Diffusion:

$$c(x, t) = c_0 / \sqrt{\pi D t} e^{-x^2/4Dt} \quad (5)$$

Betrachtet man die Diffusion nach einer bestimmten Zeit t und logarithmiert Gleichung (5), folgt daraus:

$$\log c(x) = A - \frac{0.1086}{Dt} x^2 \quad (6)$$

A = Konstante

Wird $\log c(x)$ gegen x^2 in einer graphischen Darstellung aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steilheit der apparente Diffusionskoeffizient D berechnet werden kann.

2.3 Ergebnisse aus früheren Untersuchungen

Eine Uebersicht der Diffusion in Böden und Tonen wird von Nye (1979) geliefert. In Bentoniten soll die Diffusion des mehr oder weniger stark gebundenen Wassers und der hydratisierten Ionen (Kationen und Anionen) unterschieden werden. Grundsätzlich kann der diffusive Transport von Ionen sowohl an den Oberflächen der Tonplättchen als auch im Porenwasser als Volumendiffusion vonstatten gehen. Die Diffusion von Kationen in Bentoniten mit hohem Wassergehalt ist relativ häufig untersucht worden, unter anderem von Lai und Mortland (1960, 1961). Bei den Diffusionsmessungen in verdichteten Bentoniten mit niederem Wassergehalt sind die Arbeiten von Calvet und Chaussidon (1969), Eriksen und Jacobsson (1981a,b), Torstenfelt et al. (1982) und Neretnieks et al. (1982) zu erwähnen. Diese Untersuchungen wurden mit der radioaktiven Tracer-Technik ausgeführt, welche eine Diffusionsmessung bei geringen Konzentrationen und dementsprechend die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten unter minimalem Einfluss der Konzentration erlaubt.

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten aus den obenerwähnten Arbeiten sind in Figur 1, ohne Berücksichtigung der Art der Bentonite und der Dichten, als Funktion des Wassergehaltes dargestellt.

Ueber die Diffusion des Wassers in Bentoniten mit abnehmenden Wassergehalten sind nur wenige Arbeiten zu finden. Phillips und Brown (1968) haben die Selbstdiffusion von Tritium-markiertem Wasser bei Wassergehalten von 87 - 125% gemessen. Kemper et al. (1964) bestimmten die Mobilität des Wassers mit DOH. Mit Neutronen-Beugung wurde die Wasser-Diffusion von Olejnik und White (1972) gemessen. Low (1976) hat die Ergebnisse der Arbeiten von Kemper (1964) und Olejnik (1972) in Abhängigkeit vom Wassergehalt berechnet. Diese sind mit den Daten von Phillips (1968) in Figur 2 dargestellt.

3. METHODE

3.1 Materialien

Für die Untersuchungen wurden folgende Materialien verwendet:

MX-80: Na-Bentonit, Wyoming (USA), Granulat

Montigel: Ca-Bentonit, Bayern (BRD), Pulver

3.2 Messung der Ionendiffusion in verdichtetem Bentonit

Die Messung der Ionendiffusion wurde bei Raumtemperatur nach der folgenden Methode ausgeführt:

Es wurden zylindrische und rechteckige Presskörper (\emptyset 20mm und 25-30mm lang) aus verdichtetem Bentonit hergestellt, bei denen das zu diffundierende Ion als Salz, gemischt mit Bentonit (ca. 1/10 - 1/20 der Masse des Presskörpers) an einer Stirnseite in einer dünnen Schicht eingepresst wurde. Die Presskörper wurden mit definiertem Wassergehalt von 7% (lufttrocken) bis 33% hergestellt. Während der anschliessenden Lagerungszeit erfolgte die Diffusion der Ionen aus der dünnen Schicht in den Bentonit. Die Proben waren während dieser Zeit freistehend, in kleinen geschlossenen Behältern, damit der Wassergehalt während der Versuche konstant blieb, d.h. die Versuche fanden nicht in Oedometern statt. Zur Messung der Konzentrationsverteilung wurden die Presskörper nach einer bestimmten Diffusionszeit in dünne Scheiben von 1-2mm geschnitten (10-15 Abschnitte). Diese Abschnitte wurden in einem verschliessbaren Plastikgefäss (Polypropylen) gewogen, bei 105°C getrocknet und wieder gewogen. Dies zur Kontrolle des Wassergehaltes entlang der Diffusionsstrecke. Die getrockneten Proben wurden in 10 oder 20ml einer Lösung von 10ml Ameisensäure in 1 Liter Wasser (ca. 0,18 Mol/l) aufgeschlämmt und nach vorgegebener Zeit mit den Plastikgefässen zentrifugiert. Dabei wurden die Ionen vollständig ausgelaugt. In der überstehenden Lösung wurden die Ionen analysiert. Als Analysemethoden wurden Atomabsorption AAS für Kalzium und Strontium, Flammenphotometrie für Natrium, Kalium und Caesium und ionensensitive Elektroden für Chlorid, Jodid und Fluorid eingesetzt. Die Diffusion von UO_2^{++} und Th^{4+} wurde mittels Durchleuchten mit Röntgenstrahlen (Andrex Minishot) und Abbilden auf einem Film untersucht. Durch Ausmessung der Film-Schwärzung mit einem Photometer wurden die Konzentrationsprofile dieser beiden Ionenarten bestimmt, da sich die nasschemische Analyse etwas schwieriger gestaltete. Dieselbe Methode wurde auch als Kontrolle für alle anderen untersuchten Ionen angewendet.

Bei höheren Konzentrationen der zu diffundierenden Ionen wurde eine Verdrängung der austauschbaren Na- bzw. Ca-Ionen der Bentonite beobachtet. Diese Ionen durchwandern ebenfalls den Probekörper in Abhängigkeit ihres Diffusionskoeffizienten (siehe Figur 3).

Der Diffusionskoeffizient wurde mittels Gleichung (6) aus der Konzentrationsverteilung der diffundierten Ionen ermittelt. Dadurch entstand ein kleiner, systematischer Fehler, da strikt gesehen Gleichung (6) nur für eine unendlich dünne Ionenquelle gültig ist. Die Auswertung einiger Konzentrationsprofile mit der für endlich dünne Ionenquellen gültige Lösung von Gleichung (4) (siehe z.B. Crank 1975, ss 38ff) zeigte aber, dass der durch die Anwendung von Gleichung (6) verursachte Fehler wesentlich kleiner war als die sonst vorhandenen Unsicherheiten. Die Abschätzung der Genauigkeit bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten ist schwierig, da sich die Fehler in der Konzentrationsmessung und dem Abstand vornehmlich bei geringer Ionenkonzentration und grossem Abstand zur Quelle auswirken. Fehler, die durch die Ungenauigkeit in den Diffusionszeiten entstehen, sind bei längeren Diffusionszeiträumen gering. Bei der Annahme eines systematischen Konzentrations-Messfehlers von 2ppm und einer Quellenabstand-Ungenauigkeit von ca. 1mm mit 10 Messpunkten (= 20mm Diffusionsstrecke) resultiert gesamthaft eine typische Fehlergrenze von einer halben Dekadeneinheit auf den Diffusionskoeffizient, wobei in Fällen mit einer kurzen Diffusionszeit und einem niedrigen Diffusionskoeffizient die Unsicherheiten beträchtlich ansteigen können.

4. ERGEBNISSE

Mittels einer Reihe von Messungen an Anionen wurde experimentell untersucht, wie stark die Diffusivität bei einem gegebenen Wassergehalt von der Probedichte abhängig ist. Die Messungen wurden mit I^- (als CsI) durchgeführt an Proben mit 7%, 15% und 30% Wassergehalt und Trockendichte zwischen $1,3 \text{ Mgm}^{-3}$ und $2,1 \text{ Mgm}^{-3}$. Wie aus Figur 4 ersichtlich, ist ein Trend zur Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Trockendichte festzustellen. Da aber die gemessenen Unterschiede zwischen Proben mit hohen und niedrigen Trockendichten beim selben Wassergehalt innerhalb der Genauigkeitsgrenzen liegen, kann geschlossen werden, dass Diffusionskoeffizienten, die an nichtgesättigten Proben ermittelt werden, auch für aufgequollenen Bentonit gleichen Wassergehaltes verwendet werden können. Die Darstellung der weiteren Messergebnisse als Funktion des Wassergehaltes allein wird auch damit gerechtfertigt.

Wie aus Tabellen 1 bis 5 sowie Figur 4 bis 8 ersichtlich ist, zeigen die untersuchten Ionen, von Cl^- und I^- über K^+ , Sr^{++} und Cs^+ bis zu den Aktiniden UO_2^+ und Th^{4+} abnehmende Diffusionskoeffizienten. Es zeigt sich allgemein, dass zwischen den Bentoniten MX-80 und Montigel keine signifikanten Unterschiede zu verzeichnen sind. Eine Ausnahme bilden möglicherweise die Diffusionskoeffizienten von $K_2 SO_4$ und $K_2 CO_3$ in Montigel, die beträchtlich kleiner sind als in MX-80; dabei ist es möglich, dass die Anionen dieser Salze mit ausgetauschten Ca^{2+} -Ionen aus dem Montigel schwerlösliche Verbindungen bilden, was wiederum zu einer Verzögerung der Diffusion des Kations führen kann.

Bei allen untersuchten Ionen ist der Verlauf als Funktion des Wassergehaltes regelmässig. Zwischen Chlorid und Iodid ist kein signifikanter Unterschied zu verzeichnen. Hingegen scheint die Diffusion von Fluorid um fast zwei Größenordnungen langsamer zu sein als diejenigen von Chlorid und Iodid beim selben Wassergehalt. Allerdings basiert diese Feststellung auf nur je eine Messung in MX-80 und Montigel. Auch hier ist eine Erschwerung der Diffusion durch Fällungseffekte denkbar.

Im Bereich der Wassergehalte von 5% bis 30% kann innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Verlauf der Diffusionskoeffizienten als Funktion des Wassergehaltes als

$$D = D_0 w^n$$

angenähert werden, wobei dieser Ansatz als rein empirisch zu betrachten ist. Regressionen $\log D$ gegen $\log w$ durch die entsprechenden Datengruppen ergaben bei allen untersuchten Ionen Werte von n , die alle zwischen 3 und 4 liegen, wobei zu bemerken ist, dass bei Uranyl und Thorium nur wenige, zum Teil stark streuende Ergebnisse vorliegen. Dieser beobachtete parallele Verlauf der Diffusionskoeffizienten wird im nächsten Abschnitt noch näher diskutiert.

5. DISKUSSION

Im Abschnitt 2 wurde ausgeführt, dass der apparente Diffusionskoeffizient, der unter dynamischen Bedingungen gemessen wird, den Effekt einer allfälligen Adsorption beinhaltet:

$$D = \frac{D'}{R} = \frac{D'}{1 + L} \quad (7)$$

Für nicht oder schwach sorbierende Ionen ($L \sim 0$, $R \sim 1$) erwartet man somit Diffusionskoeffizienten, die sehr nah am Diffusionskoeffizient vom Wasser liegen. Das dies auch im Rahmen der vorliegenden Untersuchung tatsächlich der Fall ist, zeigt ein Vergleich von Figur 2 und 8: Im untersuchten Wassergehaltsbereich von rund 7 bis 35% sind die beobachteten Diffusivitäten von Cl^- und I^- , die sehr schwach sorbiert werden, innerhalb der Messgenauigkeitsgrenzen der von Low (1976) abgeleiteten Wasserdiffusivität gleich. Hingegen weisen die Kationen erheblich kleinere apparente Diffusivitäten als Wasser auf. Da die Diffusivitäten der untersuchten Ionen als Funktion des Wassergehaltes in Doppel-Logarithmischer Darstellung ungefähr parallel verlaufen, liegt es nahe anzunehmen, dass in Gleichung (7) D' abhängig vom Wassergehalt und unabhängig von der Ionenart ist, während der Retentionsfaktor R nur von der Ionenart abhängt. Da für Chlorid und Iodid R ungefähr gleich 1 ist, lassen sich aus den gemessenen Diffusivitäten der Kationen die jeweiligen Retentionsfaktoren grössenordnungsmässig ermitteln:

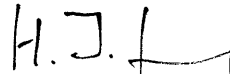
<u>Ionenart</u>	<u>Retentionsfaktor</u>
Sr^{++}	ca. 10
K^+	ca. 3
Cs^+	ca. 50
UO_2	ca. 2000
Th^{++++}	ca. 12000

Diese Werte können mit denen verglichen werden, die aus der Arbeit von McKinley und Hadermann (1984) unter Anwendung der üblichen Annahmen für die Beziehung zwischen R und dem Sorptionskoeffizient K_d (NAGRA 1985) ermittelt werden können. Für die Aktinide ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Hingegen sind bei Strontium und Cesium grössere Diskrepanzen festzustellen. Es soll allerdings berücksichtigt werden, dass die Annahme einer linearen Sorptionsisotherme eine Vereinfachung darstellt, die besonders bei den hohen Konzentrationen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht worden sind, nur bedingt gültig ist.

Auch der direkte Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit jenen aus früheren Arbeiten (Figur 1) zeigt, was die Kationen betrifft, ein recht einheitliches Bild. Hingegen liegen die Werte der Diffusivitäten der Anionen um bis drei Zehnerpotenzen oberhalb derjenigen Ergebnisse die an quellenden Proben in Oedometern (Eriksen und Jacobsson, 1981a,b) bestimmt worden sind.

Der Grund für diese Diskrepanz mag darin liegen, dass je nach Versuchsanordnung gewisse Verzögerungsprozesse wie Anionenausschluss (McKinley und Hadermann, 1984) unterschiedlich wirken. Zur Abklärung dieser Effekte sind weitere Versuche in Vorbereitung.

Institut für Grundbau und
Bodenmechanik - ETH Zürich



Prof. H.-J. Lang, Vorsteher

6. LITERATUR

- / 1/ Calvet,R., Chaussidon,J.(1969): Diffusion des cations compensateurs dans la montmorillonite aux faibles hydratations.
Proc.Int.Clay Conf.1969, Tokio, 635-647
- / 2/ Crank,J.(1975): The Mathematics of Diffusion. Second Edition, Clarendon Press, Oxford.
- / 3/ Eriksen,T., Jacobsson,A., Pusch,R.(1981): Ion diffusion through highly compacted bentonite.
KBS/TR 81-06
- / 4/ Gast,R.G., Mortland,M.M.(1971): Self-diffusion of Alkylammonium Ions in Montmorillonite.
J.Colloid Interface Sci.37, 80-92
- / 5/ Jost,W., Hauffe,K.(1972): Diffusion - Fortschritte der physikalischen Chemie.
D.Steinkopff Verlag, Darmstadt 1972
- / 6/ Kemper,W.D., Maasland,D.E.L., Porter,L.K.(1964): Mobility of water adjacent to mineral surfaces.
Soil Sci.Soc.Amer.Proc.28, 164-167
- / 7/ Lai,T.M., Mortland,M.M.(1960): Self-diffusion of exchangeable cations in bentonite.
9th Nat.Conf.Clays and Clay Minerale, 229-247
- / 8/ Lai,T.M., Mortland,M.M.(1961): Diffusion of ions in bentonite and vermiculite.
Soil Sci.Soc.Amer.Proc.25, 353-357
- / 9/ Lai,T.M., Mortland,M.M.(1968): Cationic diffusion in clay minerals: I.Homogeneous and heterogeneous systems.
Soil Sci.Soc.Amer.Proc.32, 56-61
- /10/ Low,P.F.(1976): Viscosity of inter layer water in montmorillonite.
Soil Sci.Soc.Amer.Proc.40, 500-504
- /11/ McKinley,I.G., Hadermann,J.(1984): Radionuclide Sorption. Database for Project "Gewähr".
Nagra Techn.Bericht NTB 84-40

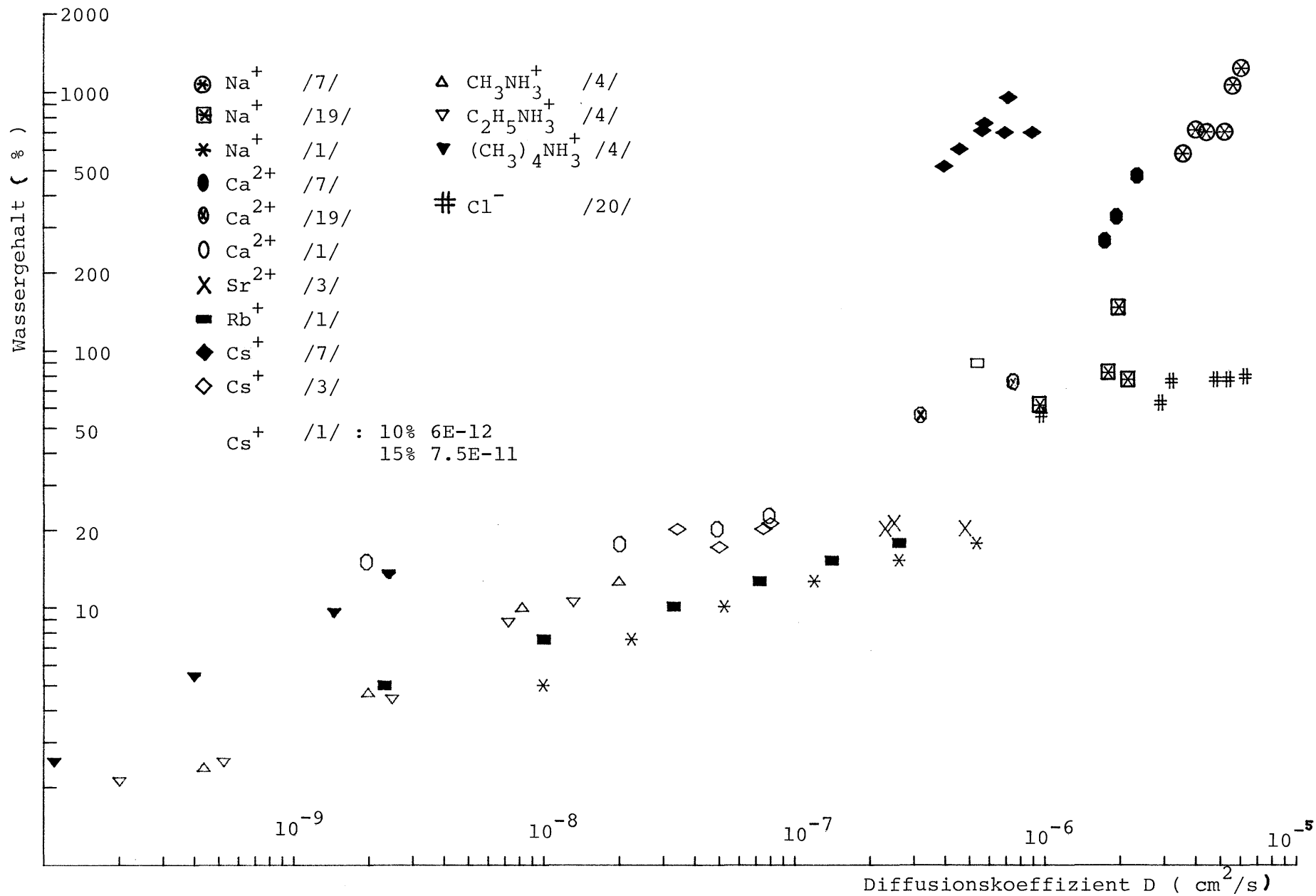
LITERATUR (Fortsetzung)

- /12/ Nagra: Projekt Gewähr 1985: Endlager für hochaktive Abfälle; das System der Sicherheitsbarrieren. NGB 85-04, 1985
- /13/ Neretnieks, I. (1982): Diffusivities of some dissolved constituents in compacted wet bentonite clay MX-80 and the impact on radionuclide migration in the buffer. KBS/TR 82-27
- /14/ Nye, P.H. (1979): Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays. Adv. Agron. 31, 225-272
- /15/ Olejnik, S., White, J.E. (1972): Thin layers of water in vermiculites and montmorillonites - modification of water diffusion. Nature Physical Sci. 236, 15-16
- /16/ Olsen, S.R., Kemper, W.D., Van Schaik, J.C. (1965): Self-diffusion coefficients of phosphorus in soil measured by transient and steady-state methods. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29, 154-158
- /17/ Phillips, R.E., Brown, D.A. (1968): Self-diffusion of tritiated water in montmorillonite and kaolinite clay. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 32, 302-306
- /18/ Pusch, R., Eriksen, T., Jacobsson, A. (1982): Ion/water migration phenomena in dense bentonites. Scientific Basis for Radioactive Waste Management, W. Lutze, ed., Elsevier Science Publishing Co., 649-658
- /19/ Scott, H.D., Phillips, R.E. (1973): Self-diffusion coefficients of selected herbicides in water and estimates of their transmission factors in soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37, 965-967
- /20/ Torstenfelt, B., Andersson, K., Kipatsi, H., Allard, B., Olofsson, U. (1982): Diffusion measurements in compacted bentonite. Scientific Basis for Nuclear Waste Management, St. V. Topp, ed., Elsevier Science Publishing Co., 295-302

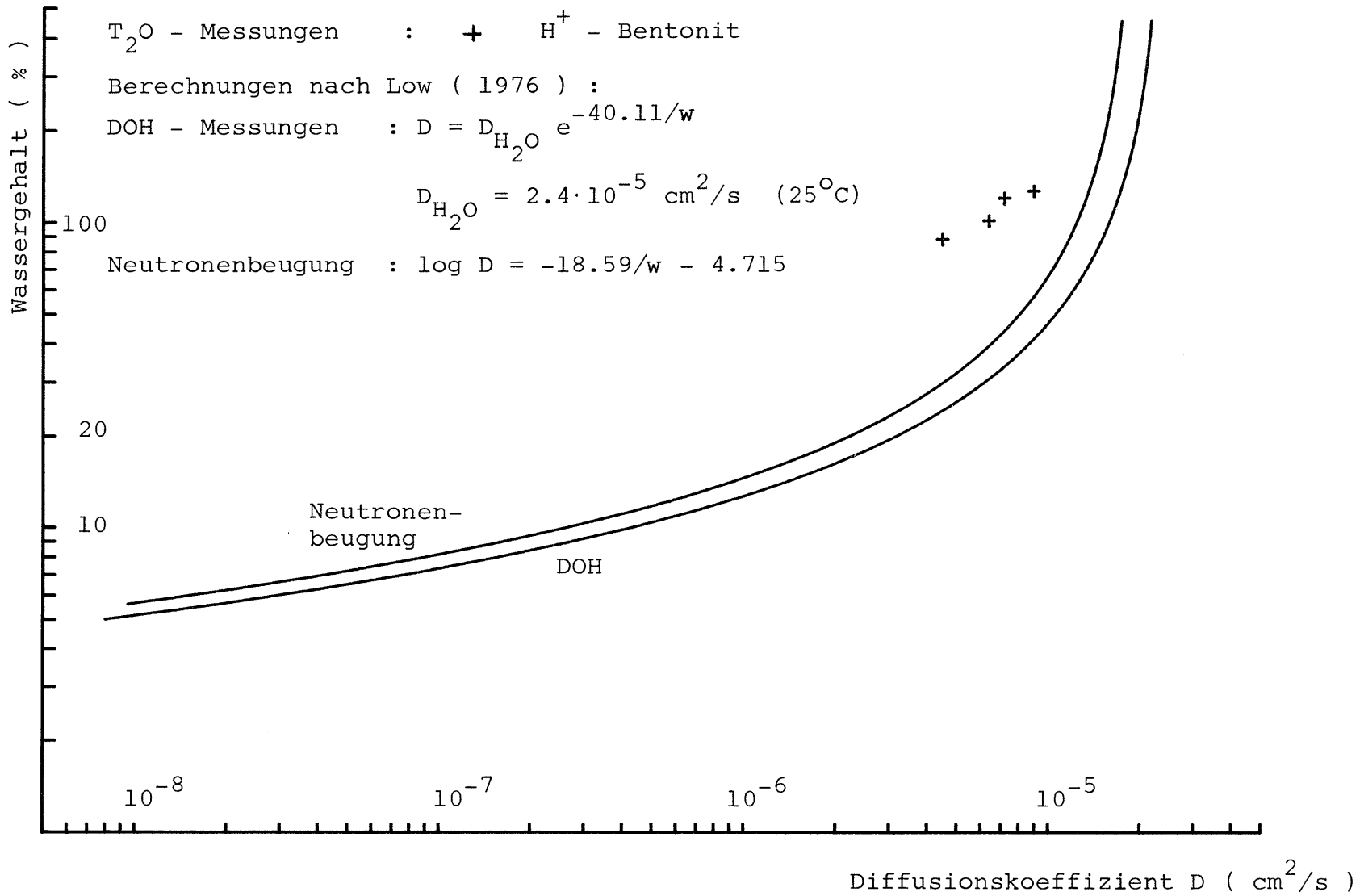
LITERATUR (Fortsetzung)

- /21/ van Schaik, J.C., Kemper, W.D., Olsen, S.R. (1966):
Contribution of adsorbed cations to diffusion in
clay-water systems.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30, 17-22
- /22/ van Schaik, J.C., Kemper, W.D. (1966): Chloride dif-
fusion in clay-water systems.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30, 22-25

Figur 1 : Literaturwerte der Diffusionskoeffizienten verschiedener Kationen und Chlorid in Bentoniten, abhängig vom Wassergehalt

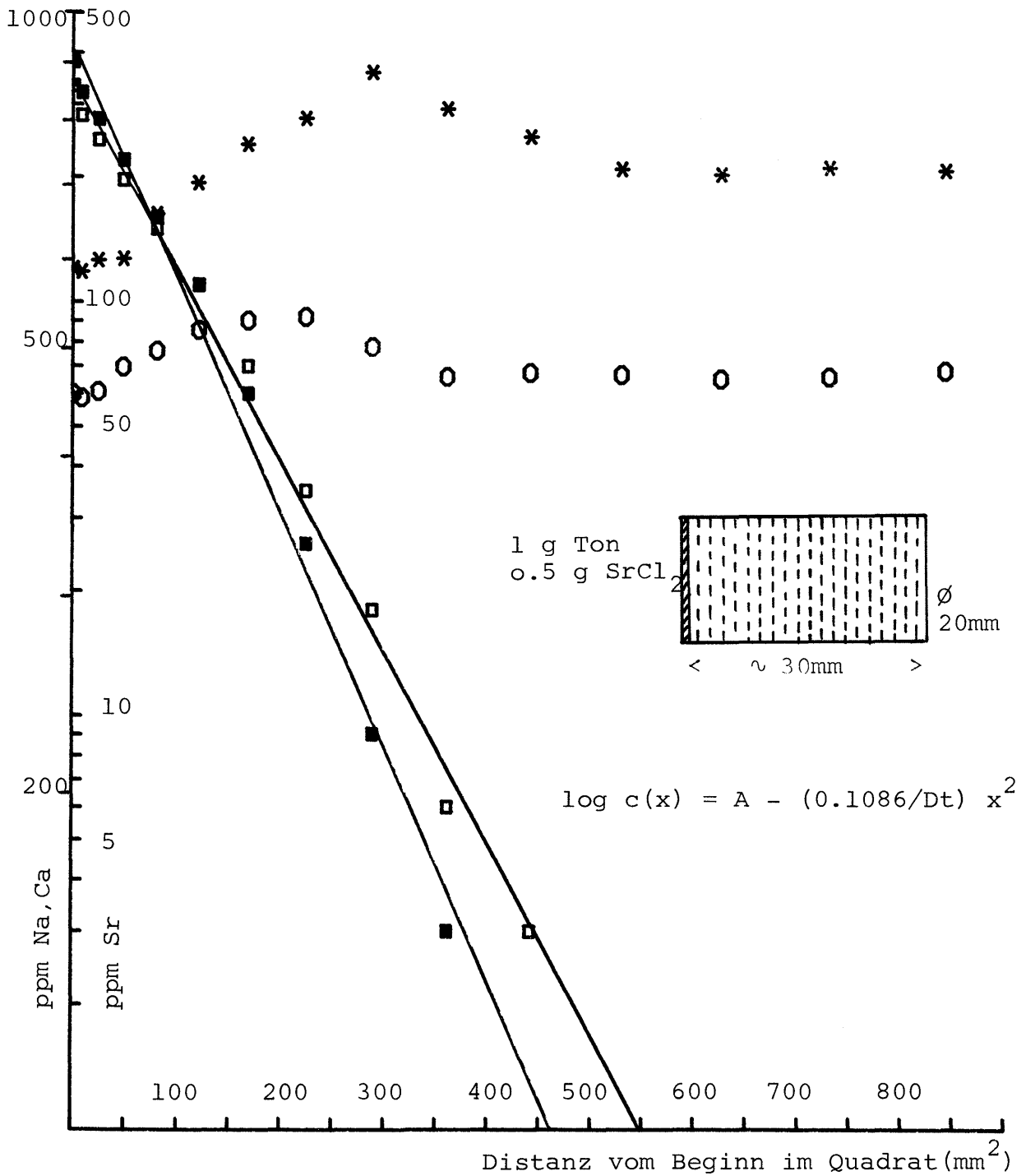


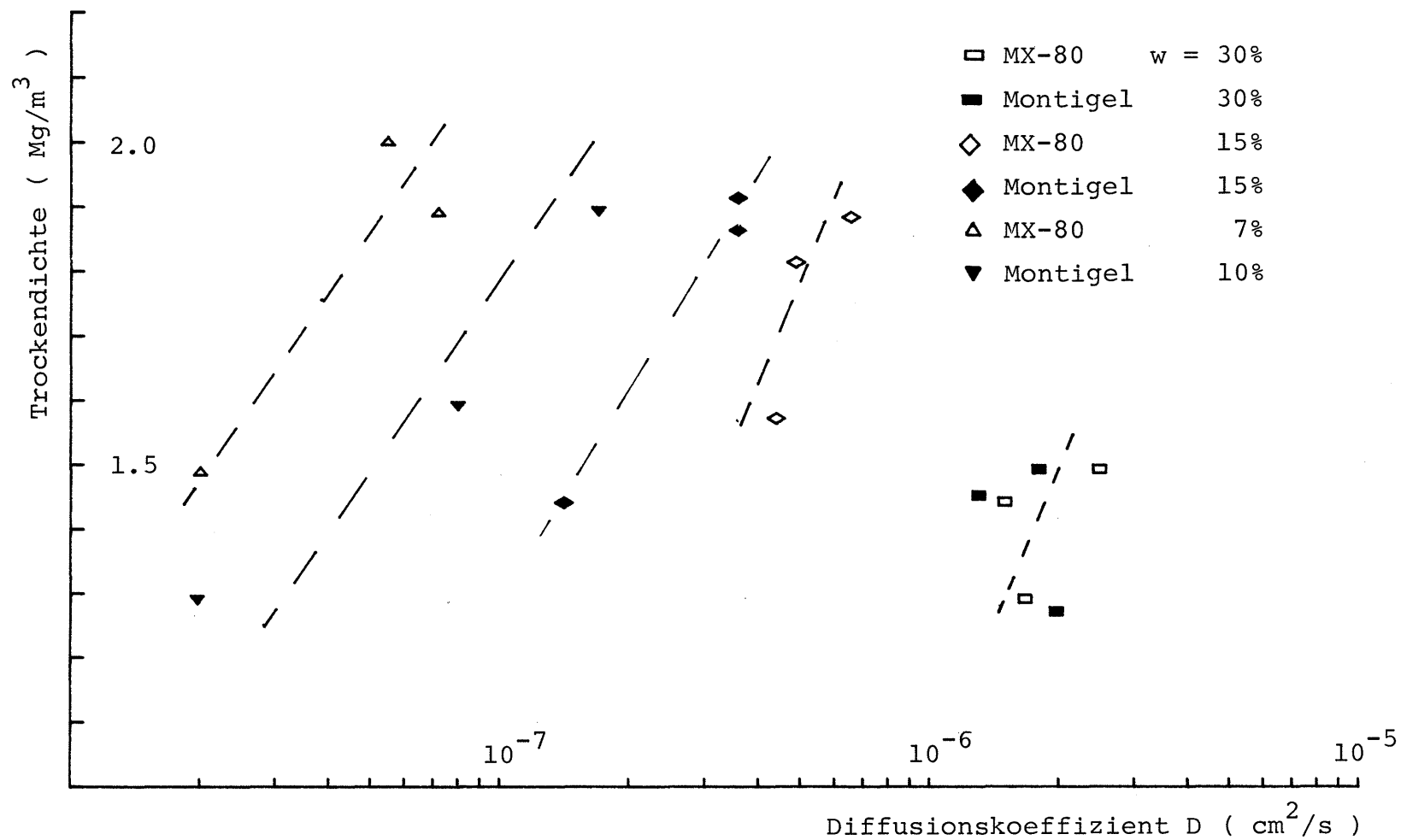
Figur 2 : Literaturwerte der Diffusion von Wasser in Bentoniten



Figur 3 : Beispiel für die Messmethode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten (Diffusionszeit : 168 h)

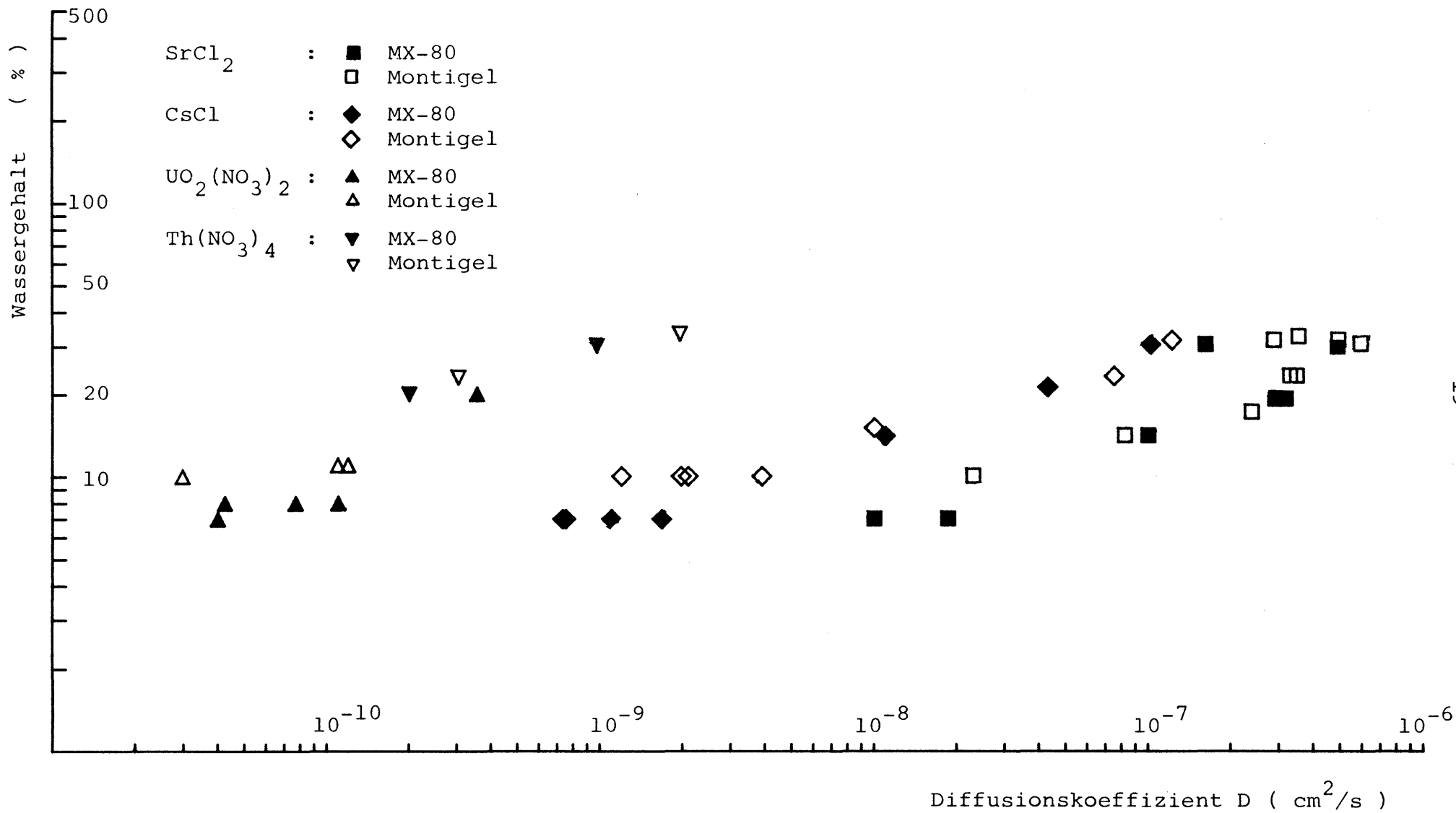
- Sr - Gehalt in MX-80 (w = 19%)
- * Na - Gehalt in MX-80 (w = 19%)
- Sr - Gehalt in Montigel (w = 23%)
- Ca - Gehalt in Montigel (w = 23%)



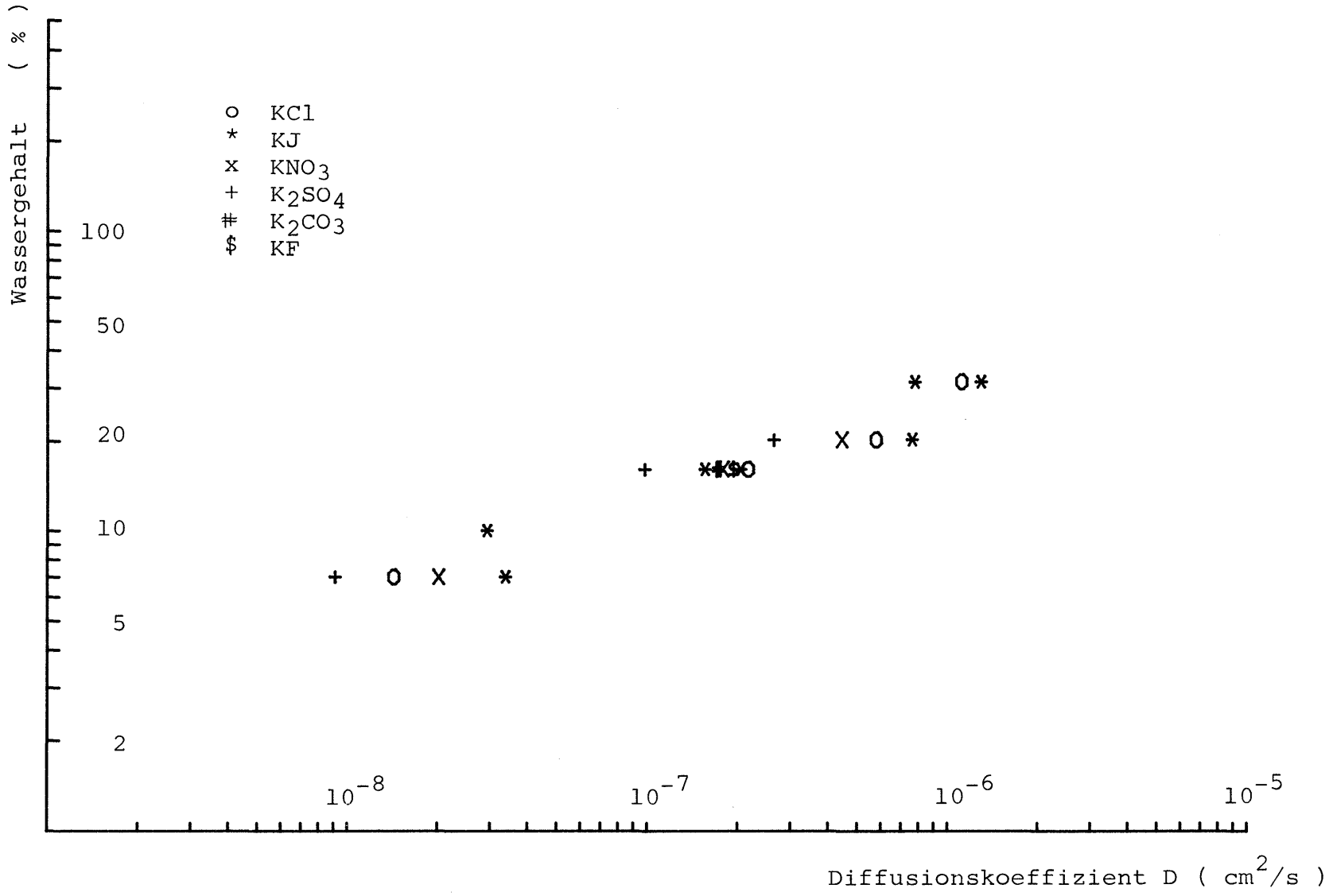


Figur 4 : Jodid-Diffusionskoeffizienten (CsJ) in Abhängigkeit der Trockendichte von MX - 80 und Montigel

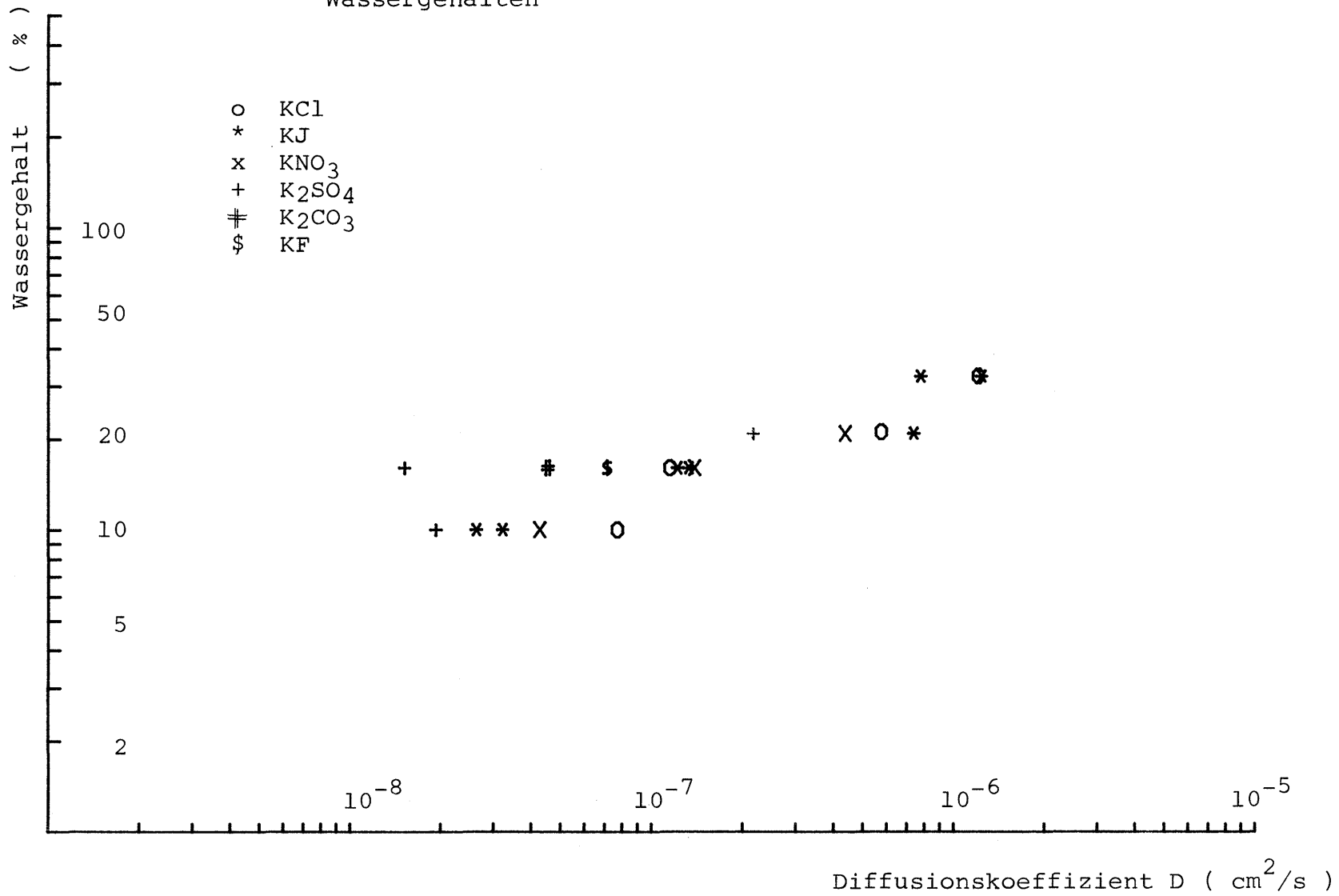
Figur 5 : Diffusionskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ , UO_2^{2+} und Th^{4+} in MX-80 und Montigel bei verschiedenen Wassergehalten



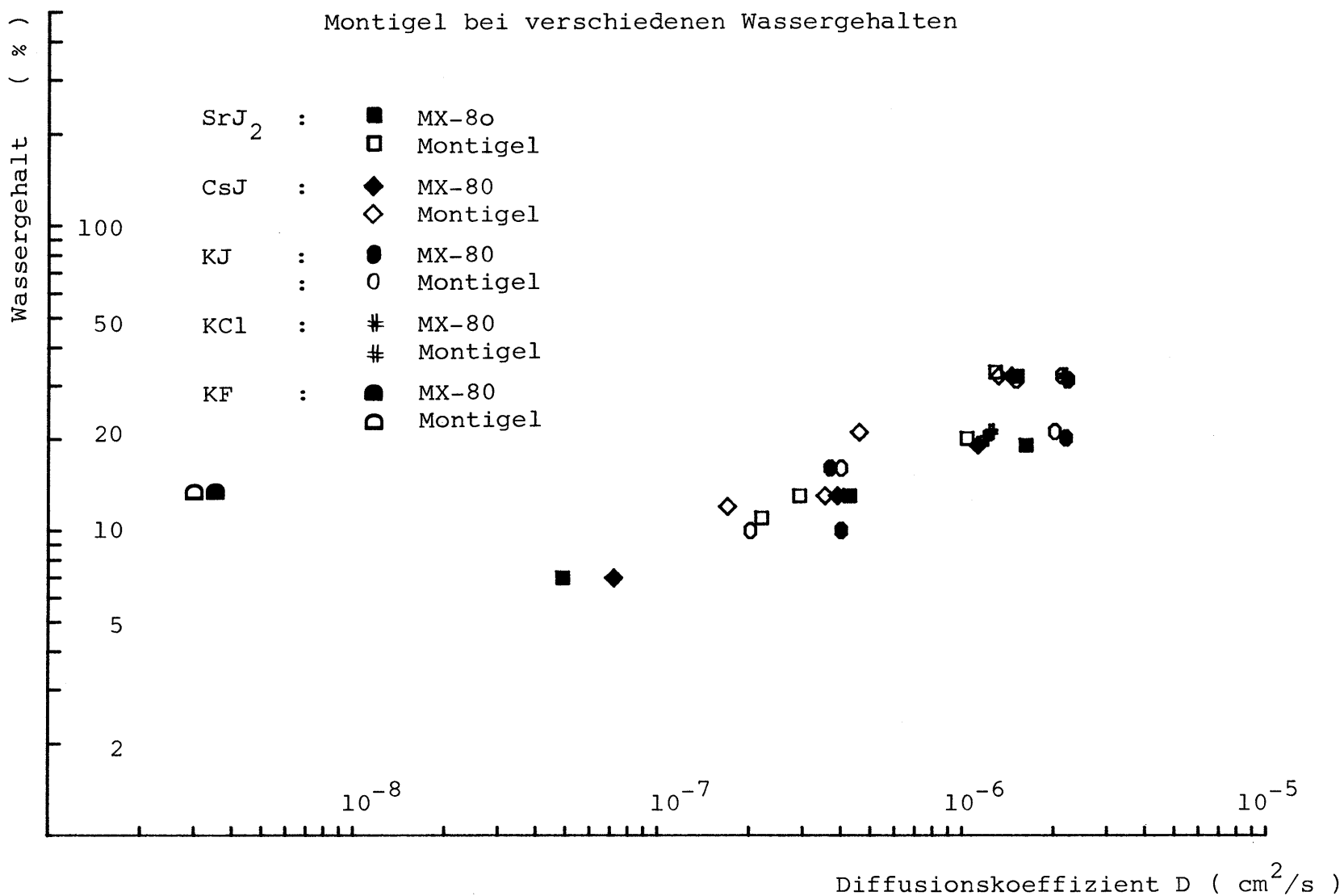
Figur 6 : Diffusion von Kaliumsalzen im MX-80 bei verschiedenen Wassergehalten



Figur 7 : Diffusion von Kaliumsalzen im Montigel bei verschiedenen Wassergehalten



Figur 8 : Diffusion von Chlorit-, Jodid- und Fluorid- Ionen im MX-80 und Montigel bei verschiedenen Wassergehalten



Tab. 1: Sr^{2+} - Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit-Presskörpern

Bentonit	Endwasser- gehalt %	Salzkonzentration g	Salz	Dichte feucht Mg/m^3	Diffusionszeit Stunden	Diff.Koeffizient cm^2/s
MX-80	30	0,05	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,89	304	$1,62 \cdot 10^{-7}$
	29	0,5	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		94	$4,89 \cdot 10^{-7}$
	19	0,5	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,06	168	$3,17 \cdot 10^{-7}$
	19	0,05	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,10	174,5	$2,90 \cdot 10^{-7}$
	14	0,1	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		262,5	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	7	0,5	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,25	286	$1,86 \cdot 10^{-8}$
	7	0,2	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,02	264	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Montigel	32	0,005	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,89	303,5	$3,52 \cdot 10^{-7}$
	31	0,1	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		97	$4,91 \cdot 10^{-7}$
	31	0,05	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		263	$2,86 \cdot 10^{-7}$
	30	0,5	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		92,5	$5,90 \cdot 10^{-7}$
	23	0,5	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,02	168	$3,47 \cdot 10^{-7}$
	23	0,05	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,03	175	$3,28 \cdot 10^{-7}$
	17	0,5	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		643,5	$2,38 \cdot 10^{-7}$
	14	0,1	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		262,6	$8,21 \cdot 10^{-8}$
	10	0,5	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,14	286	$2,30 \cdot 10^{-8}$

Tab. 2: Cs⁺-Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit-Presskörpern

Bentonit	Endwasser- gehalt %	Salzkonzentration g	Salz	Dichte feucht Mg/m ³	Diffusionszeit Stunden	Diff.Koeffizient cm ² /s
MX-80	30	0,5	CsCl		365	1,02 · 10 ⁻⁷
	21	0,1	CsCl		263	4,3 · 10 ⁻⁸
	14	0,1	CsCl		365	1,1 · 10 ⁻⁸
	7	0,5	CsCl		2643,3	1,1 · 10 ⁻⁹
	7	0,3	CsCl		2643,2	7,3 · 10 ⁻¹⁰
	7	0,2	CsCl	2,04	2643,3	7,5 · 10 ⁻¹⁰
	7	0,1	CsCl		3213,8	1,68 · 10 ⁻⁹
Montigel	31	0,5	CsCl		365,2	1,22 · 10 ⁻⁷
	23	0,1	CsCl		262,2	7,5 · 10 ⁻⁸
	15	0,1	CsCl		365,2	1,0 · 10 ⁻⁸
	10	0,5	CsCl		2642,2	3,9 · 10 ⁻⁹
	10	0,3	CsCl		2642,0	2,1 · 10 ⁻⁹
	10	0,2	CsCl	2,08	2641,8	1,2 · 10 ⁻⁹
	10	0,1	CsCl		327,5	1,98 · 10 ⁻⁹

Tab. 3: UO_2^{2+} und Th^{4+} - Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit-Presskörpern

Bentonit	Endwasser- gehalt %	Salzkonzentration g	Salz	Dichte feucht Mg/m^3	Diffusionszeit Stunden	Diff.Koeffizient cm^2/s
MX-80	20	0,1	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		260,7	$3,56 \cdot 10^{-10}$
	8	0,2	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		2642,3	$4,24 \cdot 10^{-11}$
	8	0,3	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		2642,4	$7,7 \cdot 10^{-11}$
	8	0,5	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		2642,7	$1,1 \cdot 10^{-10}$
	7	0,1	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		3168	$4,0 \cdot 10^{-11}$
	30	0,5	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$		3164	$9,76 \cdot 10^{-10}$
	20		$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$		260,3	$2,01 \cdot 10^{-10}$
Montigel	23	0,1	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		3164	$4,07 \cdot 10^{-10}$
	11	0,2	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		2640,9	$1,20 \cdot 10^{-10}$
	11	0,3	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		2641,2	$6,6 \cdot 10^{-10}$
	11	0,5	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		2641,7	$1,1 \cdot 10^{-10}$
	10	0,1	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		3164	$2,98 \cdot 10^{-11}$
	33	0,5	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$		363,3	$1,96 \cdot 10^{-9}$
	23	0,1	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$		259,3	$3,04 \cdot 10^{-10}$

Tab. 4: K^+ -Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit-Presskörpern

Bentonit	Endwasser- gehalt %	Salzkonzentration g	Salz	Dichte feucht Mg/m ³	Diffusionszeit Stunden	Diff.Koeffizient cm ² /s
MX-80	31	0,4	KCl	1,88	41,3	$1,12 \cdot 10^{-6}$
	31	0,4	KJ	1,86	41	$1,30 \cdot 10^{-6}$
	31	0,04	KJ	1,81	41,2	$7,82 \cdot 10^{-7}$
	20	0,4	KCl	1,97	77,8	$5,79 \cdot 10^{-7}$
	20	0,4	KJ	1,98	77,8	$7,64 \cdot 10^{-7}$
	20	0,4	KNO ₃	1,98	77,6	$4,46 \cdot 10^{-7}$
	20	0,4	K ₂ SO ₄	-	75	$2,65 \cdot 10^{-7}$
	16	0,2	KCl	2,13	832,1	$2,17 \cdot 10^{-7}$
	16	0,2	KJ	2,15	815,5	$2,05 \cdot 10^{-7}$
	16	0,2	KNO ₃	2,13	832,2	$1,79 \cdot 10^{-7}$
	16	0,2	K ₂ SO ₄	2,15	833	$9,83 \cdot 10^{-8}$
	16	0,2	K ₂ CO ₃	2,11	840,3	$1,73 \cdot 10^{-7}$
	16	0,2	KF	2,12	840,9	$1,94 \cdot 10^{-7}$
	16	0,2	KJ	2,13	258,8	$1,56 \cdot 10^{-7}$
	10	0,2	KJ	2,08	284,7	$2,93 \cdot 10^{-8}$
	7	0,2	KCl	2,10	1510,7	$1,43 \cdot 10^{-8}$
	7	0,2	KJ	2,14	1511,2	$3,38 \cdot 10^{-8}$
	7	0,2	KNO ₃	2,14	1534,5	$2,02 \cdot 10^{-8}$
7	0,2	K ₂ SO ₄	2,12	1554,3	$9,11 \cdot 10^{-9}$	

Tab. 4: K^+ - Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit - Presskörpern (Fortsetzung)

Bentonit	Endwasser- gehalt %	Salzkonzentration g	Salz	Dichte feucht Mg/m ³	Diffusionszeit Stunden	Diff.Koeffizient cm ² /s
Montigel	32	0,4	KCl	1,83	41,5	$1,21 \cdot 10^{-6}$
	32	0,4	KJ	1,85	41,5	$1,24 \cdot 10^{-6}$
	32	0,04	KJ	1,80	41,2	$7,79 \cdot 10^{-7}$
	21	0,4	KCl	1,97	75,6	$5,76 \cdot 10^{-7}$
	21	0,4	KJ	2,00	75,5	$7,50 \cdot 10^{-7}$
	21	0,4	KNO ₃	2,00	74,5	$4,44 \cdot 10^{-7}$
	21	0,4	K ₂ SO ₄	2,00	77,3	$2,20 \cdot 10^{-7}$
	16	0,2	KCl	2,14	830,3	$1,15 \cdot 10^{-7}$
	16	0,2	KJ	2,14	815,3	$1,33 \cdot 10^{-7}$
	16	0,2	KNO ₃	2,13	831,2	$1,39 \cdot 10^{-7}$
	16	0,2	K ₂ SO ₄	2,16	832,2	$1,52 \cdot 10^{-8}$
	16	0,2	K ₂ CO ₃	2,15	840,3	$4,55 \cdot 10^{-8}$
	16	0,2	KF	2,10	841,2	$7,15 \cdot 10^{-8}$
	16	0,2	KJ	2,08	259,0	$1,22 \cdot 10^{-7}$
	10	0,2	KCl	2,11	1513,2	$7,71 \cdot 10^{-8}$
	10	0,2	KJ	2,12	1535,5	$2,63 \cdot 10^{-8}$
	10	0,2	KNO ₃	2,12	1536,5	$4,27 \cdot 10^{-8}$
	10	0,2	K ₂ SO ₃	2,14	1555,2	$1,93 \cdot 10^{-8}$
	10	0,2	KJ	2,03	285,0	$3,22 \cdot 10^{-8}$

Tab. 5: J^- - und Cl^- - Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit - Presskörpern

Bentonit	Endwasser- gehalt %	Salzkonzentration g	Salz	Dichte feucht Mg/m ³	Diffusionszeit Stunden	Diff.Koeffizient cm ² /s
MX-80	32	0,2	CsJ	1,91	47,6	$1,46 \cdot 10^{-6}$
	32	0,2	SrJ ₂	1,90	42,2	$1,52 \cdot 10^{-6}$
	31	0,4	KJ	1,86	41	$2,24 \cdot 10^{-6}$
	31	0,04	KJ	1,81	41,2	$1,51 \cdot 10^{-6}$
	20	0,4	KJ	1,98	77,8	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	19	0,2	CsJ	2,07	47,7	$1,13 \cdot 10^{-6}$
	19	0,2	SrJ ₂	2,04	46,7	$1,63 \cdot 10^{-6}$
	16	0,2	KJ	2,13	258,8	$3,69 \cdot 10^{-7}$
	13	0,2	CsJ	2,16	232,8	$3,9 \cdot 10^{-7}$
	13	0,2	SrJ ₂	2,13	233,4	$4,28 \cdot 10^{-7}$
	10	0,2	KJ	2,08	284,7	$4,01 \cdot 10^{-7}$
	7	0,2	CsJ	2,04	233,9	$7,2 \cdot 10^{-8}$
	7	0,2	SrJ ₂	2,01	234,7	$4,9 \cdot 10^{-8}$
Montigel	33	0,2	SrJ ₂	1,90	44,1	$1,29 \cdot 10^{-6}$
	32	0,2	CsJ	1,91	45,4	$1,32 \cdot 10^{-6}$
	32	0,4	KJ	1,85	41,5	$2,13 \cdot 10^{-6}$
	21	0,4	KJ	2,00	75,5	$2,02 \cdot 10^{-6}$
	21	0,2	CsJ	2,06	45,3	$4,6 \cdot 10^{-7}$

Tab. 5: J^- - und Cl^- - Diffusion bei Raumtemperatur in Bentonit - Presskörpern (Fortsetzung)

Bentonit	Endwasser- gehalt %	Salzkonzentration g	Salz	Dichte feucht Mg/m ³	Diffusionszeit Stunden	Diff.Koeffizient cm ² /s
Montigel	20	0,2	SrJ ₂	2,07	44,5	1,04·10 ⁻⁶
	16	0,2	KJ	2,08	259	4,01·10 ⁻⁷
	13	0,2	CsJ	2,11	236,5	3,55·10 ⁻⁷
	13	0,2	SrJ ₂	2,10	238	2,93·10 ⁻⁷
	12	0,2	CsJ	2,08	237	1,7 ·10 ⁻⁷
	11	0,2	SrJ ₂	2,05	238	2,2 ·10 ⁻⁷
	10	0,2	KJ	2,03	285	2,02·10 ⁻⁷
MX-80	31	0,4	KCl	1,88	41,3	2,22·10 ⁻⁶
	20	0,4	KCl	1,97	77,8	1,20·10 ⁻⁶
Montigel	32	0,4	KCl	1,83	41,5	2,18·10 ⁻⁶
	21	0,4	KCl	1,97	75,6	1,25·10 ⁻⁶