

Tonmineralogische Untersuchungen der Bentonite MX-80 und Montigel in Verbindung mit der Endlagerung von hochaktiven Nuklear-Abfällen

F. T. MADSEN

Abstract:

Mineralogical and geotechnical investigations on the possible use of compacted bentonite as a buffer material in nuclear waste repositories are reported. The swelling capacity is highly dependent on the density of the compacted bentonite. Swelling pressures >30 MPa were measured for dry densities of about 2.0 g/cm^3 . Added iron or magnetite powder up to 20 wt% had no influence on the swelling capacity. Compacted mixtures of 20 wt% ground setted cement and bentonite showed higher swelling pressures but lower swelling strain capability than compacted bentonite alone. Steam lowered the swelling pressure of compacted bentonite to about 60% of the original value. The influence was, however, reversible by ultrasonic treatment. The thermal conductivity of saturated compacted bentonite at a density of 2.0 to 2.1 g/cm^3 is about 1.35 to $1.45 \text{ W/m}^\circ\text{K}$. The volumetric heat capacity ranges from $3.1 \cdot 10^6$ to $3.4 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$. The saturated hydraulic conductivity of the compacted bentonite is $<10^{-12} \text{ m/s}$. The apparent diffusion coefficients for various ions in compacted bentonite for water contents in the range of 20 to 25 wt% are: K^+ : $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, Cs^+ : $6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, Sr^{2+} : $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, UO_2^{2+} : $<10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, Th^{4+} : $<10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, Fe^{2+} : $4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, Fe^{3+} : $4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, Cl^- : $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, and J : $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. The "breakthrough time" for an apparent diffusion coefficient of $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ in compacted bentonite one meter thick was estimated to be about 3000 years. The mineralogical longevity was investigated on natural K-bentonites from Kinnekulle, Sweden, and Montana, USA. Although these materials have undergone considerable changes during diagenesis and contain various amounts of mixed-layer illite/smectite, they still have a substantial swelling and adsorption capacity. The investigations demonstrate that although the properties of bentonite to a certain extent are negatively influenced by heat, hot steam, iron, and cement, compacted bentonite is still an optimum choice as buffer material in a nuclear waste repository.

EINLEITUNG

Die schweizerischen Sicherheitsbehörden haben in ihren Richtlinien die Ziele und Prinzipien formuliert, welche bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle zu beachten sind. Unter anderem wurde folgendes festgehalten (Nagra Report 2/97): *“Die Langzeitsicherheit ist durch gestaffelte passive Sicherheitsbarrieren zu gewährleisten, welche keine nachträgliche Überwachung und Instandhaltung des Endagersystems erfordern. Technische und natürliche Mehrfachbarrieren sorgen für den Einschluss und die Rückhaltung der radioaktiven Stoffe, damit auch eine allfällige Freisetzung an die Erdoberfläche langfristig begrenzt wird”*.

Bis ein Endlager für hochaktive Abfälle (HAA) bereit steht, werden die verglasten HAA 30-40 Jahre in einem Zwischenlager aufbewahrt. Das Zwischenlager wird voraussichtlich 1999 betriebsbereit sein.

Die Sicherheitsbarrieren bestehen unter anderem aus einer Verglasung der Abfälle, speziellen Kanistern, einer Barriere aus verdichtetem Bentonit (Figur 1) und aus dem das Lager umgebenden Fels. Dieser Artikel umfasst die tonmineralogischen und geotechnischen Untersuchungen der Eigenschaften der Bentonitbarriere unter verschiedenen Einflüssen. Folgendes ist dabei von besonderem Interesse:

- Mineralogie
- Wasseradsorption und Quellung
- Selbstheilung der Bentonitbarriere
- Thermische und hydraulische Durchlässigkeit
- Diffusionskoeffizienten und Adsorptionskapazität
- Mineralogische Langzeitbeständigkeit

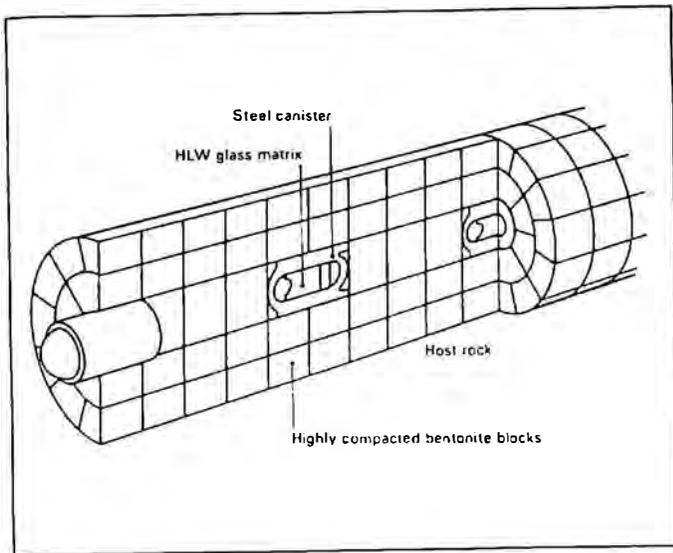


Fig. 1: Das technische Barriersystem für hochaktive Nuklear-Abfälle (Nagra, 1985). \varnothing Stollen 3,70 m, \varnothing Kanister 0,94 m, Dicke d. Bentonitpuffer 1,38 m, Abstand zw. Kanistern 5 m.

MATERIAL

Die Nationale Genossenschaft für die Lagerung Radioaktiver Abfälle (NAGRA) hat den natürlichen Natriumbentonit MX-80, Wyoming (USA) und den natürlichen Kalziumbentonit Montigel (jetzt unter dem Namen Calcigel vertrieben) der Firma Südchemie (Deutschland) für die Untersuchungen ausgewählt. Der Beschluss war von dem schwedischen Programm für die Lagerung radioaktiver Abfälle beeinflusst. Die Verwendung der gleichen Bentonite erlaubte den direkten Vergleich der Untersuchungsergebnisse. Von den Bentoniten wurde je 500 kg homogenisiertes Material in Säcken à 50 kg erworben.

MINERALOGIE

Das Ziel der mineralogischen Untersuchung war, einerseits eine möglichst genaue Charakterisierung der Bentonite zu erhalten, und andererseits die Homogenität der Proben zu quantifizieren. Die quantitativen mineralogischen Parameter waren notwendig um mögliche Veränderungen der Mineralogie unter verschiedenen chemischen und physikalischen Behandlungen zu verstehen. Detaillierte Beschreibungen der mineralogischen Untersuchungen sind in Müller-Vonmoos & Kahr (1982, 1983), Madsen & Kahr (1993b), Kahr & Madsen (1995) enthalten.

Kornverteilung und Homogenität

Die Kornverteilung (Tabelle 1) wurde zuerst an je einer 2 kg Bentonitprobe bestimmt. Die Bentonite wurden mittels folgender Behandlung in verschiedene Fraktionen aufgeteilt: Ultraschall 3 min. (20 kHz, Amplitude $28.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$) in einer 5%igen Na_2CO_3 Lösung, 5 min kochen in der Na_2CO_3 Lösung, gewaschen durch Zentrifugieren, Ultraschall 3 min. in einer 0.01 %igen Polyphosphatlösung (Calgon). Die Fraktion $>63 \mu\text{m}$ wurde mittels nasser Siebung abgetrennt, die Fraktionen $63\text{-}20 \mu\text{m}$, $20\text{-}10 \mu\text{m}$, $10\text{-}5 \mu\text{m}$, $<2 \mu\text{m}$ wurden mit der Kopecky Methode (Müller-Vonmoos, 1971), die $<0.2 \mu\text{m}$ durch Zentrifugieren bei pH 10 bestimmt. Der durch die vielen Manipulationen entstandene Gewichtsverlust belief sich auf 3-7 Gew.%. Die Fraktionen wurden bei 50°C ofengetrocknet.

Die Kornverteilung wurde auch an zehn 1 kg Proben bestimmt (Tabelle 2). Nach 6 min. Ultraschallbehandlung in Calgon wurde die Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ durch nasse Siebung abgetrennt. Die Fraktionen $20\text{-}2 \mu\text{m}$ und $<2 \mu\text{m}$ wurden mit der Andreasen-Pipette (Hsu, 1989) bestimmt. Die Resultate waren denjenigen in der Tabelle 1 ähnlich. Die Bentonite waren demnach homogen.

TABELLE 1: Kornverteilung von MX-80 und Montigel

| Probe | >63 μm (%) | 63 - 20 μm (%) | 20 - 10 μm (%) | 10 - 5 μm (%) | 5 - 2 μm (%) | <2 μm (%) | Total (%) | <0.2 μm (%) |
|----------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------|------------------------------|
| MX-80 | 4.2 | 4.0 | 2.4 | 3.6 | 5.0 | 77.6 | 96.8 | 73.5 |
| Montigel | 1.3 | 3.9 | 3.2 | 3.3 | 3.5 | 77.6 | 92.8 | 71.3 |

Angaben in Gewichtsprozent des ofengetrockneten (105°C) Gesamtmaterials.

TABELLE 2: Mittelwert und Standardabweichung der Kornverteilungen von zehn MX-80 und Montigel Proben aus 500 kg Bentonit

| Probe | >63 μm (%) | 20 - 2 μm (%) | <2 μm (%) |
|----------|-----------------------|--------------------------|----------------------|
| MX-80 | 5.4 \pm 0.4 | 13.1 \pm 0.4 | 76.3 \pm 0.7 |
| Montigel | 2.4 \pm 0.2 | 20.9 \pm 2.4 | 70.0 \pm 2.6 |

Angaben in Gewichtsprozent des ofengetrockneten (105°C) Gesamtmaterials.

Gehalt an Montmorillonit

Der Montmorillonitgehalt (Tabelle 3) wurde durch Untersuchung der Fraktionen <0.2 μm , 0.2-2 μm , und >2 μm mittels Röntgendiffraktometrie, quantitative Infrarot-Bestimmung von Kaolinit und Quarz, und durch Thermoanalyse mit gekoppeltem Massenspektrometer (TG-MS) bestimmt.

TABELLE 3: Montmorillonitgehalt von MX-80 und Montigel

| MX-80 | Gew % | Montigel | Gew % |
|--|-------|--|-------|
| Fraktion <0.2 μm | 73.5 | Fraktion <0.2 μm | 71.3 |
| + Montmorillonit der Fraktion >0.2 μm | 2.0 | + Montmorillonit der Fraktion >0.2 μm | 1.0 |
| | | - Kaolinit der Fraktion <0.2 μm | 2.0 |
| - Quarz der Fraktion <0.2 μm | 2.0 | - Quarz der Fraktion <0.2 μm | 1.0 |
| | | - Muskovit der Fraktion <0.2 μm | 5.0 |
| + Verlust durch Separieren | 2.0 | + Verlust durch Separieren | 2.0 |
| Montmorillonitgehalt | 75.5 | Montmorillonitgehalt | 66.3 |

Angaben in Gewichtsprozent des ofengetrockneten (105°C) Gesamtmaterials.

Andere Minerale

Der Quarzgehalt (Tabelle 4) wurde mittels Phosphor- und Fluss-Säure (Schmidt, 1954) bestimmt. Der Karbonatgehalt wurde mit der Methode von Hutchinson und MacLennan (Piper, 1944) ermittelt. Die Fraktionen 63-20 μm und 20-10 μm wurden mikroskopisch auf Feldspäte, Zirkone, opake Minerale und Glimmer analysiert. Pyrit und organischer Kohlenstoff wurden mittels TG-MS bestimmt.

TABELLE 4: Andere Minerale

| Probe | Quarz (%) | Feldspat (%) | Glim. (%) | Chlorit (%) | Karb. (%) | Pyrit (%) | diverse Miner. (%) | Organ. (%) |
|----------|-----------|--------------|-----------|-------------|-----------|-----------|--------------------|------------|
| MX-80 | 15 | 5-8 | <1 | 0 | 1.4 | 0.3 | 2 | 0.4 |
| Montigel | 8 | 2-4 | 12-15 | <1 | 3.8 | 0 | 2-3 | 0.03 |

Angaben in Gewichtsprozent des ofengetrockneten (105°C) Gesamtmaterials.

Die Figuren 2 und 3 zeigen die Gasanalysen. Die Zersetzungstemperatur von Siderit liegt bei 650°C, von Kalzit bei 720°C. Die Zersetzung von organischer Substanz ist bei 370, 535, 580°C und von Pyrit bei 500, 520°C (nur MX-80) ersichtlich. Die Karbonate in MX-80 sind Kalzit und Siderit (Siderit bestimmt mit TG-MS = 0.7 Gew %). Montigel enthält Kalzit und Dolomit. Die Feldspäte bestehen hauptsächlich aus Plagioklas.

Kationen-Austausch-Kapazität, Austauschbare Kationen und Ladungsverteilung

Die Kationen-Austausch-Kapazität (CEC) wurde mit der Ammonium-Azetat-Methode (Mackenzie, 1951) bei pH 7 bestimmt (Reinigung durch Zentrifugieren in Ethanol). Die austauschbaren Kationen (Tabelle 5) wurden durch Austausch mit einer alkoholischen NH_4SCN Lösung bestimmt. Die Ladungsverteilung (Figuren 4 und 5) wurde mit der Alkylammonium-Methode (Lagaly & Weiss, 1971) ermittelt.

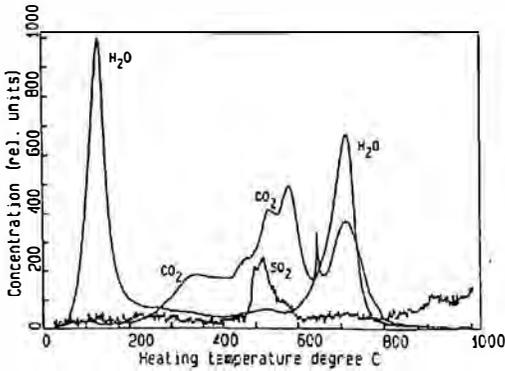


Fig. 2: Gasanalyse von MX-80 in Funktion der Temperatur

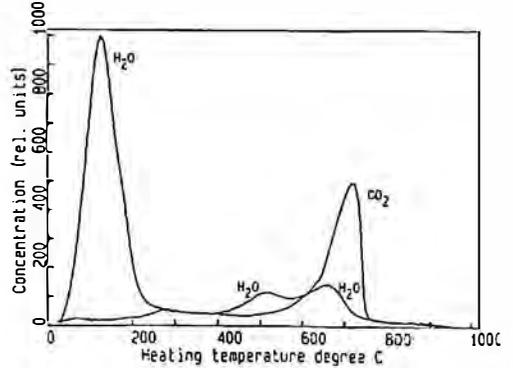


Fig. 3: Gasanalyse von Montigel in Funktion der Temperatur

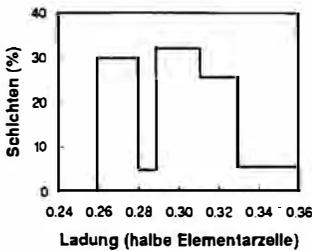


Fig. 4: Ladungsverteilung von MX-80

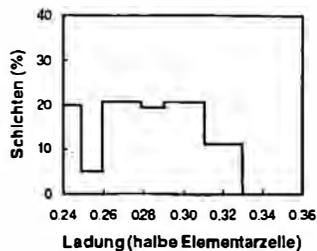


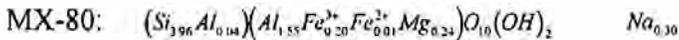
Fig. 5: Ladungsverteilung von Montigel

TABELLE 5: Kationen-Austausch-Kapazität (CEC) und austauschbare Kationen

| Probe | CEC (mäq/100g) | austauschbare Kationen (mäq/100g) | | | | |
|----------|-------------------|--------------------------------------|----------------|------------------|------------------|-------|
| | | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Total |
| MX-80 | 76 | 62.4 | 0.2 | 3.0 | 7.4 | 73 |
| Montigel | 62 | 1.8 | 0.2 | 22.4 | 37.6 | 62 |

Mineralformel der Montmorillonite

Die Fraktion <0.2 µm wurde nach Ayranci (1977) analysiert. Die Resultate (Tabelle 6) wurden für Quarz (MX-80) und für Quarz, Kaolinit und Glimmer (Montigel) korrigiert. Der Gehalt an K₂O in der Gesamtprobe liegt bei 0.60% für MX-80 und 1.62% für Montigel. Die Mineralformel wurde in Anlehnung an die Methoden von Marshall (1935), van Olphen (1977) und Grim & Güven (1978) ermittelt. Es wurde dabei angenommen, dass die austauschbaren Kationen keine Mg-Ionen enthielten. Für die Berechnung der Mineralformel (Köster, 1977) wurde die durchschnittliche Ladung von 0.30 für MX-80 und 0.28 für Montigel verwendet.



Molgewicht 372.60 g

Gewicht der Elementarzelle 745.20 g



Molgewicht 375.04 g

Gewicht der Elementarzelle 750.08 g

TABELLE 6: Resultate der korrigierten chemischen Analyse der Fraktion <0.2 µm

| Probe | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | FeO (%) | MgO (%) | CaO (%) | Na ₂ O (%) | K ₂ O (%) | MnO (%) | TiO ₂ (%) |
|---------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|--------------------------|-------------------------|------------|-------------------------|
| MX-80 | 60.25 | 19.61 | 3.75 | 0.13 | 2.38 | 1.83 | 0.03 | 0.10 | 0.001 | Spur. |
| Montig. | 58.35 | 18.52 | 5.51 | 0.17 | 3.12 | 1.87 | 0.07 | 0.73 | 0.02 | Spur. |

Spezifische Oberfläche und spezifisches Gewicht

Die spezifische Oberfläche der Montmorillonite, S_{mont} , (Tabelle 7), wurde aus den Dimensionen der Einheitszelle berechnet. Die Dimensionen der Einheitszelle wurden mit der Jagodzinski Kamera-Technik (Hofmann & Jagodzinski, 1955) ermittelt. Die spezifische Oberfläche der Bentonite, S_{bent} , wurde dann aus den prozentualen Montmorillonitgehalten der Bentonite berechnet. Die spezifische Dichte der Montmorillonite ρ_{smont} wurde aus dem Volumen und der Dichte der Einheitszelle unter der Annahme von $c_0 = 9.6 \text{ \AA}$ berechnet. Die spezifische Dichte der Bentonite ρ_{sbent} wurde mit der Pyknometer-Methode bestimmt.

TABELLE 7: Spezifische Oberfläche und spezifische Dichte der Montmorillonite und Bentonite

| Probe | a_0 (\AA) | b_0 (\AA) | S_{mont} (m^2/g) | S_{bent} (m^2/g) | ρ_{smont} (g/cm^3) | ρ_{sbent} (g/cm^3) |
|----------|---------------------------|---------------------------|--|--|---|---|
| MX-80 | 5.1624 | 8.9796 | 749 | 562 | 2.78 | 2.76 |
| Montigel | 5.1716 | 8.9976 | 747 | 493 | 2.79 | 2.85 |

WASSER-ADSORPTION UND QUELLVERMÖGEN

Wasser-Adsorption

Die Bestimmung der Immersions-Enthalpie für verschiedene Mengen adsorbierten Wassers (Figur 6) und von den Wasserdampf-Adsorptions-Isothermen (Figuren 7-9) erlaubte die Berechnung der Änderungen in der freien Energie, Enthalpie und Entropie des Wassers in den Bentoniten (Figuren 10 und 11). Die Verwendung der Immersions-Kalorimetrie reduzierte den Aufwand der Bestimmungen beträchtlich, wurde dadurch doch die Messung der Adsorptionsisotherme bei verschiedenen Temperaturen überflüssig.

Die Hydratation des Zwischenschichtraumes geschieht stufenweise mit der Einlagerung von einer, zwei, drei bis vier monomolekularen Wasserschichten (Kraehenbuhl et al., 1987, Kahr et al., 1986, 1990). Figur 9 verdeutlicht die Einlagerung der ersten zwei Wasserschichten. Ein Entropieminimum nach der Einlagerung der ersten Wasserschicht (Figur 10) ist ein Zeichen der hohen Ordnung der Wassermoleküle dieser ersten Schicht.

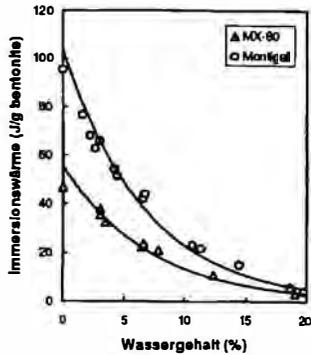
Die relativen Veränderungen in der Energie der Wasseradsorption variieren mit den austauschbaren Kationen der Bentonite. Ca^{2+} und Mg^{2+} im Montigel haben eine grössere Hydratationsenergie als Na^+ im MX-80.

Aus der Adsorptionsisotherme kann der Quelldruck (Gleichung 1) der Bentonite (Figur 12) als Funktion des Wassergehaltes berechnet werden (Kahr et al., 1986, 1990). Die Übereinstimmung mit den gemessenen Quelldrücken war für Wassergehalte grösser als 10% zufriedenstellend.

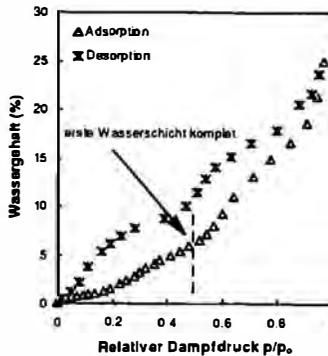
$$P_s = \frac{RT}{M_w \bar{v}} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (1)$$

- wo P_s = Quelldruck
 R = Universelle Gaskonstante
 T = abs. Temperatur
 M_w = Molekulargewicht von Wasser
 \bar{v} = partielles spezifisches Volumen von Wasser
 p = partieller Wasserdampfdruck im Gleichgewicht mit der Bentonitprobe beim Wassergehalt w und Temperatur T
 p_0 = Gleichgewichts Wasserdampfdruck von reinem Wasser bei Temperatur T

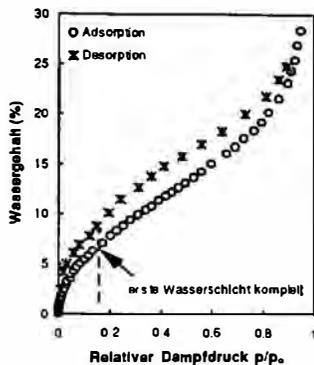
Die Wasseraufnahme von verdichteten, ungesättigten Bentoniten mit Trockendichten $> 1.7 \text{ g/cm}^3$ kann als Diffusion mit einem Diffusionskoeffizienten für Wasser von $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ beschrieben werden (Bucher & Müller-Vonmoos, 1989).



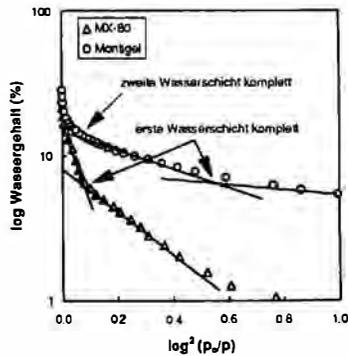
Figur 6. Immersionswärme bei 34°C als Funktion von prä-adsorbiertem Wasser für MX-80 und Montigel.



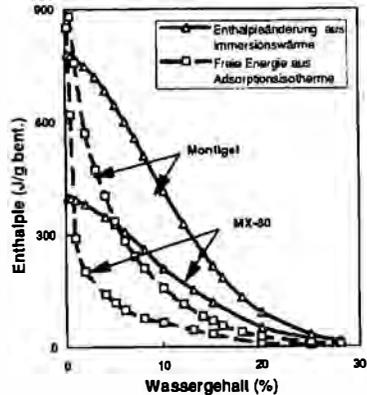
Figur 7. Wasserdampf-Adsorptions und -Desorptions Isothermen von MX-80 bei 20°C



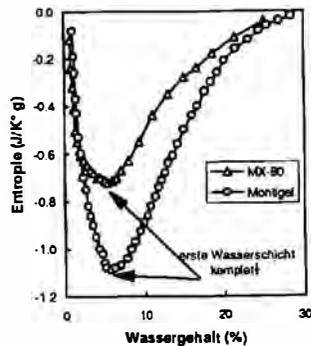
Figur 8. Wasserdampf-Adsorptions und -Desorptions Isothermen von Montigel bei 20°C.



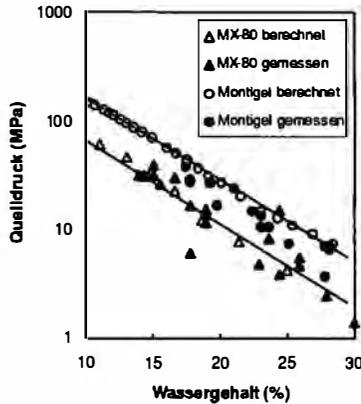
Figur 9. Dubinin-Radushkevich Plot eines Teils der Adsorptionsisothermen von MX-80 und Montigel.



Figur 10. Enthalpie und freie Energie als Funktion des Wassergehaltes.



Figur 11. Entropie (Adsorption) als Funktion des Wassergehaltes.



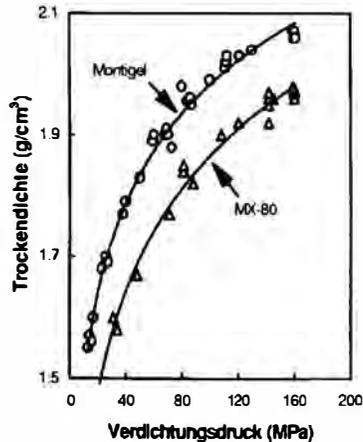
Figur 12. Gemessene und berechnete Quelldrücke (Gleichung 1) von MX-80 und Montigel als Funktion des Wassergehaltes.

Verdichtungs- und Quellversuche

Ein bedeutender Effekt des Quellpotentials der Bentonite ist die Eigenschaft zu expandieren, Öffnungen zu versiegeln und so einen direkten Kontakt mit dem umschliessenden Fels im Endlager herzustellen. Dieser "Selbsteilungs-Effekt" ist vom Montmorillonitgehalt abhängig. Dieser sollte deshalb so gross wie möglich sein.

Alle Untersuchungen wurden an einaxial, statisch verdichteten Proben mit einem Durchmesser von 56.4 mm und einer Höhe von 25 mm durchgeführt. Das Material wurde luftgetrocknet mit einem Wassergehalt von 8 bis 10% verdichtet (Bucher et al., 1982 und Bucher & Müller-Vonmoos, 1989). Es wurden Trockendichten von bis zu 2 g/cm^3 erreicht. Die Porengrössenverteilung wurde mittels Quecksilber-Druck-Pososimetrie, die Dichteverteilung mit Röntgenstrahlung gemessen. Diese Untersuchungen demonstrierten, dass die verdichteten Proben weitgehend homogen waren.

Figur 13 zeigt die Trockendichten der Bentonite als Funktion des Verdichtungsdruckes bei Wassergehalten von 7-8% für MX-80 und 8-9% für Montigel.



Figur 13. Trockendichte als Funktion des Verdichtungsdruckes.

Die Quellversuche wurden nach Bucher & Spiegel (1984) und Bucher & Müller-Vonmoos (1989) bei verschiedenen Dichten, Temperaturen und Wasserdrücken in speziell hergestellten Apparaturen ausgeführt. Dabei ist der Quelldruck als der maximale, axiale Druck, welcher notwendig ist, um das Probenvolumen konstant zu halten, definiert. Typische Quelldrücke sind in der Figur 14 für Wasserdrücke <0.6 MPa und Temperaturen <90°C dargestellt. Der Quelldruck ist stark von der Dichte der Probe abhängig. Interessant ist die Tatsache, dass der Ca-Bentonit höhere Quelldrücke als der Na-Bentonit ergab. Der Grund dafür liegt darin, dass bei diesen hohen Dichten der Bentonite nicht der osmotische Quellprozess (Madsen & Müller-Vonmoos, 1989), sondern Quellung als Folge der Hydratation der austauschbaren Kationen massgebend ist. Ca^{2+} und Mg^{2+} -Ionen haben höhere Hydratationsenergien als Na^{+} -Ionen.

Bei ähnlichen Quellversuchen von Pusch et al. (1994), Pusch (1995) wurde festgestellt, dass für gesättigte Proben mit Dichten $>1.8 \text{ g/cm}^3$

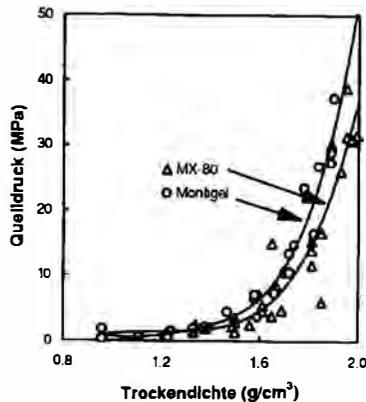
10%-ige NaCl- und CaCl₂-Lösungen den Quelldruck nicht signifikant beeinflussten.

Müller-Vonmoos et al. (1991b) führten verschiedene Untersuchungen zur Abklärung des Einflusses von Eisen-Ionen auf den Bentonit aus. Die Untersuchungen zeigten, dass das Quellvermögen der Bentonite von Eisen-Ionen nicht negativ beeinflusst wurde.

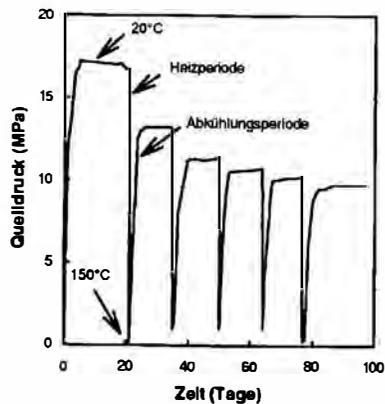
Ebenfalls wurden Quellversuche mit Mischungen von abgebundenem Zement und Bentonit ausgeführt (Bucher et al., 1993). Diese Mischungen zeigten generell höhere Quelldrücke. Entlastete Proben zeigten, im Gegensatz zu reinen Bentonitproben, stark verminderte Quelldrücke. Nach Ausbau waren die Zement/Bentonitproben hart und zeigten viel kleinere, freie Quellhebungen als Bentonitproben. Es wird angenommen, dass die Tonteilchen und die Zementpartikel durch Kalzium-Aluminat-Hydrate verkittet wurden. Die beobachteten Reaktionen von Zement und Bentonit könnten einen negativen Effekt auf eine Stollenverkleidung haben. Es muss aber noch abgeklärt werden, bis zu welchem Umfang die Versuche auf Endlagerbedingungen extrapoliert werden können. Nach Eikenberg (1992) sollten alkalische Zementlösungen nur eine dünne Schicht Bentonit nahe der Bentonit/Zement Grenzfläche beeinflussen. Eine weitere Penetration der Zementlösung in den Bentonit hinein würde durch die veränderte Bentonitschicht verhindert werden.

Im Endlager könnten Temperaturen von bis zu 120°C auf der Oberfläche der Kanister auftreten. Als Resultat könnte sich Wasserdampf bilden. Der Einfluss von heissem Wasserdampf auf verdichteten Bentonit bei Temperaturen zwischen 110 und 150°C wurde von Haas et al. (1994) untersucht. Dabei wurden die Proben zyklisch mit heissem Dampf behandelt. Zwischendurch wurden die Proben bis auf 20°C abgekühlt. Dabei konnten sie auch Wasser aufnehmen. Wie in Figur 15 ersichtlich, wird der Quelldruck stark durch die Dampfbehandlung beeinflusst. Wie mineralogische Untersuchungen zeigten, bleibt der Montmorillonit intakt. Der Einfluss von Dampf auf den Quelldruck konnte zudem mit Ultraschallbehandlung

rückgängig gemacht werden. Es wird deshalb angenommen, dass die kleineren Quelldrücke auf eine Aggregation der Teilchen zurückzuführen sind.



Figur 14. Gemessene Quelldrücke von MX-80 und Montigel als Funktion der Trockendichte nach Versuch. Wasserdruck zwischen 0 und 0,6 MPa, Temperatur zwischen 20 und 90°C.



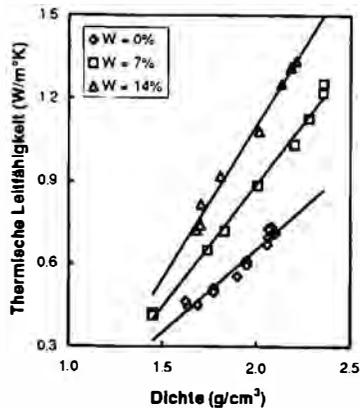
Figur 15. Entwicklung des Quelldrucks von Montigel als Funktion der Zeit und Dampfbehandlung bei 150°C.

THERMISCHE UND HYDRAULISCHE DURCHLÄSSIGKEIT

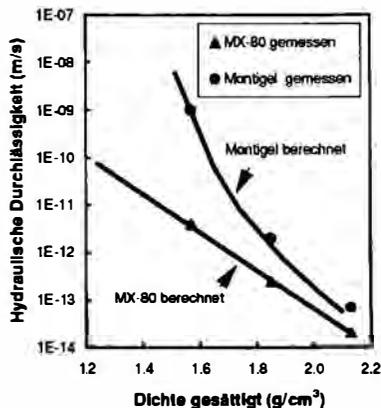
Die Effektivität des Wärmetransportes vom Kanister durch den Bentonit hindurch wird von deren thermischer Leitfähigkeit kontrolliert (Knutsson, 1983; Pusch, 1995). Nebst der thermischen Leitfähigkeit spielt die Wärmekapazität der festen Phase, die Porosität und der Wassergehalt bei den thermischen Eigenschaften eine wichtige Rolle. Es ist deshalb wichtig zu wissen, wie die Eigenschaften sich infolge Wasseraufnahme verändern. Die Untersuchungen von Kahr & Müller-Vonmoos (1982) und Knutsson (1983) zeigten, dass die thermischen Parameter generell mit steigendem Wassergehalt, steigender Dichte und Quelldruck grösser werden. Figur 16 enthält die thermische Leitfähigkeit von MX-80 bei verschiedenen Dichten für $T = 20^\circ\text{C}$ und Atmosphärendruck (Kahr & Müller-Vonmoos, 1982). Nach Knutsson (1983) ist die thermische Leitfähigkeit von gesättigtem Bentonit bei Dichten zwischen 2.0 und 2.1 g/cm^3 etwa 1.35 bis 1.45 $\text{W/m}^2\text{K}$ bei 293°K. Die thermische Leitfähigkeit vergrössert sich mit etwa 0.1% pro °C. Die volumetrische Wärmekapazität von gesättigtem Bentonit mit Dichten von 2.0 bis 2.1 g/cm^3 wurde auf $31 \cdot 10^6$ bis $34 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ geschätzt. Aus den Untersuchungen ist ersichtlich, dass der Anfangszustand im Endlager der ungünstigste Zustand bezüglich Wärmetransport ist (niedriger Wassergehalt, höchste Temperatur und deshalb kleine thermische Leitfähigkeit).

Die hydraulische Durchlässigkeit nach Darcy wurde von Bucher & Spiegel (1984) an verdichtetem MX-80 bei Trockendichten von 1.75 bis 1.89 g/cm^3 und einen Wasserdruck von 0.6 MPa zu $1 \cdot 10^{-12}$ bis $5 \cdot 10^{-14} \text{ m/s}$ gemessen. Pusch (1996) bestimmte die hydraulische Durchlässigkeit von verdichtetem Montigel und MX-80 bei verschiedenen Dichten (Figur 17). Die gemessenen Werte waren in guter Übereinstimmung mit den nach dem Mikrostrukturmodell (Pusch et al., 1994) berechneten Werten. Pusch et al. (1987) untersuchten auch die Durchlässigkeit in Abhängigkeit des Montmorillonitgehaltes für gesättigte Proben mit Dichten $>2.0 \text{ g/cm}^3$. Für Montmorillonitgehalte $>20\%$ wurden Durchlässigkeiten $<10^{-12}$

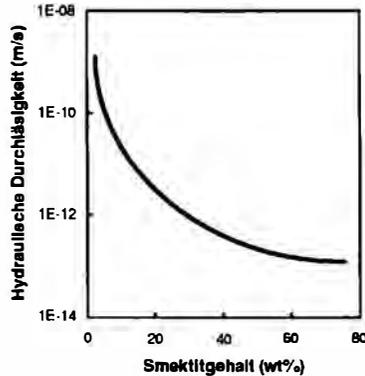
m/s erreicht (Figur 18). Aus der Figur 17 geht hervor, dass die Durchlässigkeit von verdichtetem MX-80 kleiner ist als von verdichtetem Montigel. Nach Pusch (1996) liegt der Grund für dieses Verhalten in der homogeneren Mikrostruktur von Bentonit mit Na-Ionen als austauschbare Ionen. Untersuchungen von Oscarson et al. (1996) zeigten, dass Bentonite fähig sind, Risse durch Quellung auszufüllen. Aus diesen Untersuchungen wurde geschlossen, dass Diffusion der Haupttransport-Mechanismus in verdichtetem Bentonit darstellt.



Figur 16. Thermische Leitfähigkeit als Funktion der Dichte und des Wassergehaltes von MX-80 bei 293°K und Atmosphärendruck.



Figur 17. Gemessene und berechnete hydraulische Durchlässigkeit als Funktion der Dichte (gesättigt).



Figur 18. Hydraulische Durchlässigkeit als Funktion des Smektitgehaltes in verdichtetem Bentonit.

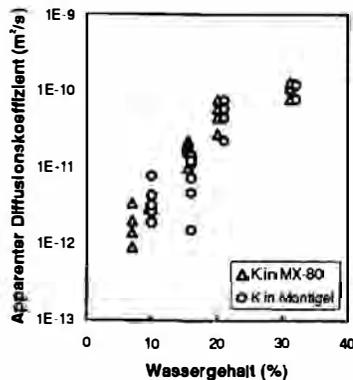
DIFFUSION

Der diffusive Transport von Ionen aus den in ferner Zukunft korrodierten Kanistern durch den verdichteten Bentonit-Puffer ist von besonderer Wichtigkeit, weil dieser den Haupttransport-Mechanismus darstellt. Dabei ist die Transportzeit von besonderem Interesse. Kahr et al. (1985) und Madsen & Kahr (1991, 1993a) bestimmten die Diffusionskoeffizienten von K^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- und J^- als nicht stationäre, apparente Diffusionskoeffizienten unter dynamischen Bedingungen in verdichteten gesättigten Bentonitproben mit Trockendichten von 1.3 bis 2.1 g/cm³ (Tabelle 8).

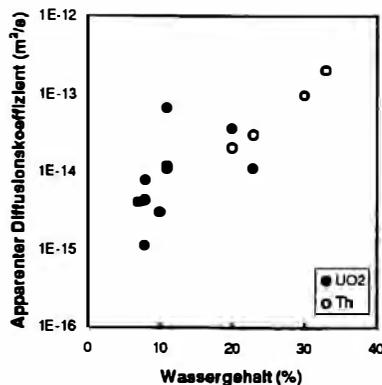
TABELLE 8: Apparente Diffusionskoeffizienten D_a von Ionen in verdichtetem Bentonit für Wassergehalte zwischen 20 and 25%

| | | | | | |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| Ion | K^+ | Cs^+ | Sr^{2+} | UO_2^{2+} | Th^{4+} |
| D_a (m ² /s) | $5 \cdot 10^{-11}$ | $6 \cdot 10^{-12}$ | $3 \cdot 10^{-11}$ | $<10^{-11}$ | $<10^{-13}$ |
| Ion | Fe^{2+} | Fe^{3+} | Cl^- | I^- | |
| D_a (m ² /s) | $4 \cdot 10^{-11}$ | $4 \cdot 10^{-11}$ | $1 \cdot 10^{-10}$ | $1 \cdot 10^{-10}$ | |

Der apparente Diffusionskoeffizient (Figuren 19 und 20) ist stark vom Wassergehalt der Probe abhängig. Eine Änderung des Wassergehaltes von 7% auf 25% bedeutet eine Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten um zwei Zehnerpotenzen. Für Wassergehalte grösser 25% - gleich-bedeutend mit etwa 4 Wasserschichten im Zwischenschichttraum des Montmorillonits - ändert sich der Diffusionskoeffizient praktisch nicht mehr, sondern bleibt in der Grössenordnung von etwa 10^{-10} m²/s. Dies ist etwa eine Zehnerpotenz kleiner als der Diffusionskoeffizient in reinem Wasser.



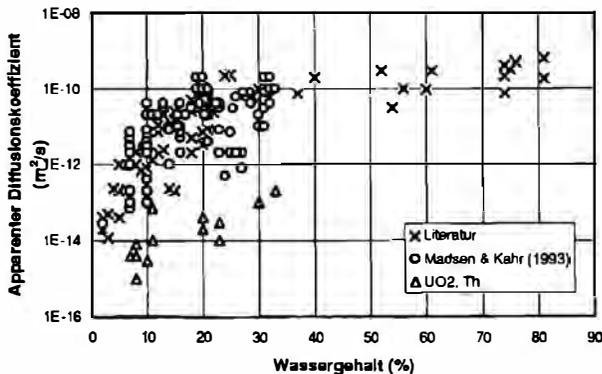
Figur 19. Apparenter Diffusionskoeffizient von K⁺ in MX-80 und Montigel als Funktion des Wassergehaltes.



Figur 20. Apparenter Diffusionskoeffizient von UO₂²⁺ und Th⁴⁺ als Funktion des Wassergehaltes.

Ionen, welche stark adsorbiert werden, wie z.B. Cs^+ haben viel kleinere Diffusionskoeffizienten als schwach adsorbierte Ionen wie Cl^- . Diffusionsversuche an den natürlichen Bentoniten (Na-MX-80 und Ca-Montigel) und an den gleichen Bentoniten nach einem Ionenaustausch (Ca-MX-80 und Na-Montigel) zeigten, dass die apparenten Diffusionskoeffizienten nicht von den austauschbaren Kationen beeinflusst werden.

Aus der Figur 21 geht hervor, dass die erzielten Resultate in guter Übereinstimmung mit Resultaten aus der Literatur sind. Die Figur 21 enthält auch Daten aus Calvet & Chaussidon (1969), Cho et al. (1993), Eriksen et al. (1981), Gast & Mortland (1971), Neretnieks (1982), Oscarson et al. (1992), Robin et al. (1987), Sawatsky & Oscarson (1991), Scott & Philipps (1973), Torstenfelt et al. (1982, 1986a, 1986b).



Figur 21. Apparente Diffusionskoeffizienten als Funktion des Wassergehaltes in Bentoniten.

Die Gleichung

$$C(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4D_a t}} \quad (2)$$

wurde von Madsen & Kahr (1993a) benutzt, um die "Durchbruchzeit" für aus dem korrodierten Kanister durch den Bentonit diffundierende Ionen zu schätzen.

Dabei ist: C_0 = Ionenkonzentration an der Grenzfläche
Kanister-Bentonit

C = Ionenkonzentration an der Grenzfläche Bentonit-Fels.

Für eine Bentonitschicht von 1 m Dicke ($x = 1$) und einem apparenten Diffusionskoeffizienten von 10^{-11} m²/s wird die "Durchbruchzeit" für $C/C_0 = 0.5$ an der Bentonit-Fels Grenzfläche wie folgt geschätzt:

Für $z = 0.5$ ist $\operatorname{erfc}(z)$ auch ungefähr 0.5. Dies bedeutet, dass

$$\frac{x}{\sqrt{D_a t}} = 1 \quad \text{oder} \quad t = \frac{x^2}{D_a} \quad (3)$$

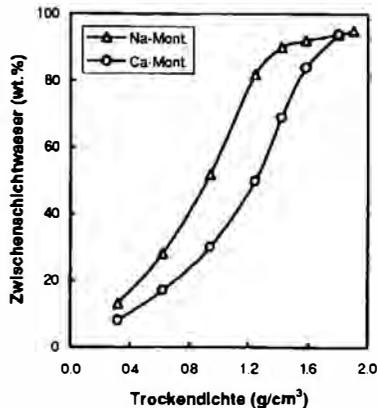
die "Durchbruchzeit" in der Grössenordnung von 3000 Jahren liegt.

Bemerkenswert ist dabei, dass die "diffusive" Transportzeit proportional der Transportdistanz im Quadrat ist, die Transportzeit für einen advektiven Transport aber direkt proportional der Distanz ist.

Der apparente Diffusionskoeffizient D_a gibt keine Information über den effektiven Diffusionskoeffizienten D_e . Dieser wird als Diffusionskoeffizient in einem nicht-adsorbierenden Medium oder nach dem alle Adsorptionsplätze besetzt sind verstanden. Die Diffusions-Transportkapazität des Bentonits steht im Zusammenhang mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten. Dieser ist wiederum von der aktuellen effektiven Porosität und der Tortuosität des Materials abhängig. Die Porosität ist eine wichtige Grösse, weil die Kationen-Diffusion in unterschiedlicher Weise geschieht; z.B. in wassergefüllten, durchgehenden Poren; entlang exponierten

Oberflächen mit elektrischen Doppelschichten; durch den Zwischenschichtraum der Montmorillonite. Pusch (1996) demonstrierte, dass die Transportkapazität, in Form von effektiver Diffusion ausgedrückt, stark variiert.

Nach Pusch (1996) und Brandberg & Skagius (1991) ist D_e für Anionen in verdichtetem Bentonit sehr klein. Dies wird mit Anionenexklusion von dem negativ geladenen Zwischenschichtraum erklärt. Die Anionen können somit nur in den "freien" Poren diffundieren. Falls diese sehr klein und ihre Verbindungen wenig signifikant sind, wird der diffusive Transport von z.B. I^- auch sehr klein. Ist die Sättigungs-Dichte des Bentonits über 2.1 bis 2.2 g/cm^3 wird der Anteil an "freien" Poren sehr klein, der Anteil an Zwischenschichtporen sehr gross sein (Figur 22). Die Diffusionskapazität für negativ geladenen Ionen wird deshalb sehr klein sein. Die Kurven in Figur 22 wurden von theoretischen Modellen (Pusch, 1990) abgeleitet.



Figur 22. Zwischenschichtwasser in Montmorillonit als Funktion der Trockendichte.

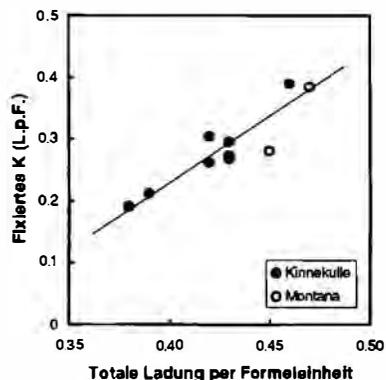
MINERALOGISCHE LANGZEITBESTÄNDIGKEIT

Der Bentonit im Endlager muss wenigstens einen Teil seiner Eigenschaften (Adsorptionskapazität, Quellfähigkeit) über viele Jahre beibehalten (Nagra, 1985). Unter erhöhter Temperatur und Druck wird der Montmorillonit möglicherweise in einen mixed-layer Illit/Montmorillonit umgewandelt (Müller-Vonmoos et al., 1994; Pusch & Madsen, 1993, 1995). Illit wird als Endzustand dieser Umwandlung betrachtet.

Da das Langzeitverhalten des Bentonits nicht im Labor simuliert werden kann, wurden natürliche Systeme untersucht. Die K-Bentonite in Kinnekulle (Schweden) und Montana (USA) sind, was Diagenese-Temperatur und Dauer der erhöhten Temperatur anbelangt, ähnlich den Bentoniten im Endlager. Deshalb wurden natürliche K-Bentonite und Illite zur Untersuchung der Langzeitstabilität der Bentonite benutzt (Müller-Vonmoos & Kahr, 1985; Müller-Vonmoos et al., 1990, 1991a).

Die Untersuchung der K-Bentonite von Kinnekulle ergab, dass diese nicht in reinen Illit umgewandelt wurden. Dies im Gegenteil zu den von Pusch (1992) untersuchten Proben aus Gotland. Die Umwandlung ist stark von der zur Verfügung stehenden Menge Kaliumionen abhängig. In Kinnekulle war der Umwandlungsgrad deshalb auch von der Distanz des Bentonits zum umgebenden (kaliumhaltigen) Fels abhängig. Die Ladung der K-Bentonite steigt mit steigendem Anteil an fixiertem Kalium (Figur 23). Die Gesamtladung ist <0.50 und dementsprechend immer noch im smektitischen Bereich.

Die Umwandlungszeit der Bentonite im Endlager wurde auf mehrere hunderttausend Jahre geschätzt (Müller-Vonmoos et al., 1991a).



Figur 23. Menge fixierten Kaliums (Ladung per Formeleinheit) als Funktion der totalen Ladung der Illit/Smektit mixed-layer Minerale in Kinnekulle und Montana Proben.

ZUSAMMENFASSUNG

Geologische, mineralogische, thermodynamische und geotechnische Untersuchungen an den natürlichen Bentoniten MX-80 und Montigel haben viel Einsicht in die quantitative Zusammensetzung und das Verhalten dieser Ton-Wasser-Systeme unter Versuchsbedingungen, ähnlich wie sie in einem Endlager erwartet werden, gegeben. Einige Untersuchungen wurden unter härteren Bedingungen ausgeführt (Dampf und Zement). Die Versuchszeit war, im Vergleich zu der Zeit, während der der Bentonit im Endlager als Barriere dienen soll, sehr kurz. Experimentelle Untersuchungen und geologische Beobachtungen deuten auf eine Langzeitstabilität von Bentonit unter Endlagerbedingungen von mindestens 1 Million Jahre (Nagra, 1985). Der Bentonit gibt eine mechanische, hydraulische und chemische Schutzzone um die Kanister im Endlager. Seine Schutzrolle als Sicherheitsbarriere basiert auf den Eigenschaften der Quellfähigkeit (Selbsteheilung) und der kleinen hydraulischen Durchlässigkeit. In der Bentonitschicht wird der Transport von Radionukliden nicht durch Konvektion, sondern durch Diffusion in stagnierendem Porenwasser stattfinden. Der Transport von Grundwasser und korrosiven Substanzen in Richtung Kanister wird verzögert und die Migration von Radionukliden aus dem korrodierten Kanister begrenzt. Bis die

Diffusionsfront durch die Bentonitschicht hindurchdiffundiert ist, werden keine Radionuklide in den umgebenden Fels freigesetzt. Signifikante Konzentrationen von Radionukliden werden erst mehrere zehn oder hunderttausende Jahre nach dem Versagen der Kanister in die Geosphäre eindringen. Selbst langlebige Radionuklide zerfallen, bevor sie aus dem System der technischen Barrieren hindurch sind.

LITERATUR

- Ayranci, B. (1977) The major-, minor- and trace-element analysis of silicate rocks and minerals from a single sample solution. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 57, 299-312.
- Brandberg, F. & Skagius, K. (1991) Porosity, sorption and diffusivity data compiled for the SKB91 study. *SKB Technical Report TR 91-16*, SKB, Stockholm, Sweden.
- Bucher, F., Jeger, P., Kahr, G., & Lehner, J. (1982) Herstellung und Homogenität hochverdichteter Bentonitproben. *NTB 82-05*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Bucher, F., Spiegel, U. (1984) Quelldruck von hochverdichteten Bentoniten. *NTB 84-18*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Bucher, F. & Müller-Vonmoos, M. (1989) Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive waste. *Appl. Clay Sci.* 4, 157-177.
- Bucher, F., Kahr, G., Madsen, F. T. & Mayor, P.-A. (1993) Wechselwirkung von abgebundenem Zement mit verdichtetem Bentonit: Quelldruckversuche mit anschliessenden mineralogischen Untersuchungen. *NTB 93-25*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Calvet, R. & Chaussidon, J. (1969) Diffusion des cations compensateurs dans la montmorillonite aux faibles hydrations. *Proc. Int. Clay Conf., Tokyo*, 635-647.
- Cho, W. J., Oscarson, D. W., Gray, M. N. & Cheung, S. C. H. (1993) Influence of diffusant concentration on diffusion coefficients in clay. *Radiochim. Acta*, 60, 159-163.

- Eikenberg, J. (1992) Geochemische Speziationsrechnungen zur Bentonitdegradation durch Zementporenwässer. *Interner Bericht Paul Scherrer Institut*, TM 41-92-14.
- Eriksen, J., Jacobsson, A. & Pusch, R. (1981) Ion diffusion through highly compacted bentonite. *SKB 81-06*, Stockholm, Sweden.
- Gast, R. G. & Mortland, M. M. (1971) Self diffusion of alkylammonium ions in montmorillonite. *J. Colloid Sci.* 37, 80-92.
- Gerstel, Z. & Banin, A. (1980) Fe²⁺ - Fe³⁺ transformations in clay and resin ion exchange-system *Clays Clay Miner.* 28, 335-345.
- Grauer, R. (1988) Zum chemischen Verhalten von Montmorillonit in einer Endlagerverfüllung. *NTB 88-24*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Grim, R. E. & Güven N. (1978) *Bentonites*. Elsevier, N.Y.
- Haas, R., Teyssiere, Ph., & Bucher, F. (1994) Einfluss von Wasserdampf auf das Quellpotential von Bentonit. *NTB 94-15*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz, in press.
- Hofmann, E.-G. & Jagodzinski, H. (1955) Eine neue, hochauflösende Röntgenfeinstruktur-Anlage mit verbessertem, fokussierendem Monochromator und Feinfokusröhre. *Zeitschrift für Metallkunde* 46, 601-609.
- Hsu, K. J. (1989) *Physical principles of sedimentology*. Springer Verlag, Berlin.
- Kahr, G. & Müller-Vonmoos, M. (1982) Wärmeleitfähigkeit von Bentonit MX-80 und von Montigel nach der Heizdrahtmethode. *NTB 82-06*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Kahr, G., Hasenpatt, R., & Müller-Vonmoos, M. (1985) Ionendiffusion in hochverdichtetem Bentonit. *NTB 85-23*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Kahr, G., Kraehenbuehl, F., Müller-Vonmoos, M. & Stoeckli, H. F. (1986) Wasseraufnahme und Wasserbewegung in hochverdichtetem Bentonit. *NTB 86-14*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.

- Kahr, G., Kraehenbuehl, F., Stoeckli, H. F., & Müller-Vonmoos, M. (1990) Study of the water-bentonite system by vapour adsorption, immersion calorimetry and X-ray techniques: II. Heats of immersion, swelling pressures and thermodynamic properties. *Clay Miner.* 25, 499-506.
- Kahr, G. & Madsen, F. T. (1995) Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Appl. Clay Sci.* 9, 327-336.
- Knutsson, S. (1983) On the thermal conductivity and thermal diffusivity of highly compacted bentonite. *SKBF Technical KBS Report 83-72*. SKB, Sweden.
- Köster, H. M. (1977) Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln von 2:1-Schichtsilikaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen und Kationenaustauschkapazitäten, sowie die Darstellung der Ladungsverteilung in der Struktur mittels Dreieckskoordinaten. *Clay Miner.* 12, 45-54.
- Kraehenbuehl, F., Stoeckli, H. F., Brunner, F., Kahr, G., & Müller-Vonmoos, M. (1987) Study of the water-bentonite system by vapour adsorption, immersion calorimetry and X-ray techniques: I. Micropore volumes and internal surface areas, following Dubinin's theory. *Clay Miner.* 22, 1-9.
- LAGALY, G. & WEISS, A. (1971) Neue Methoden zur Charakterisierung und Identifizierung quellungsfähiger Dreischichttonminerale. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* 130, 9-24.
- Mackenzie, R. C. (1951) A micromethod for determination of cation-exchange-capacity of clay. *J. Colloid Sci.* 6, 219-222.
- Madsen, F. T. & Müller-Vonmoos (1989) The swelling behaviour of clays. *Appl. Clay Sci.* 4, 143-156.
- Madsen, F. T. & Kahr, G. (1991) Diffusion von Eisen- und Jodid-Ionen in hochverdichtetem Bentonit. *NTB 91-28*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.

- Madsen, F. T. & Kahr, G. (1993a) Diffusion of ions in compacted bentonite. *Proceedings of the International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation*. Praha, 1993, 239-246.
- Madsen, F. T. & Kahr, G. (1993b) Wasserdampfadsorption und spezifische Oberfläche von Tonen. *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe. Beiträge zur Jahrestagung Hannover*, 9.-11.9.1992. H. Graf v. Reichenbach (Herausgeber), 165-180.
- Marshall, C. E. (1935) Layer lattices and the base-exchange clays. *Z. Krist.* 91 A, 433-449.
- Milodowski, A. E., Hudges, C. R., Kemp, S. J. & Pearce, J. M. (1990) Characterisation of bentonite alteration in reacted cement-bentonite blocks from swelling-tests experiments. *British Geological Survey Technical Report*, WG/90/39C.
- Müller-Vonmoos, M. (1971) Zur Korngrößenfraktionierung tonreicher Sedimente. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 51, 245-257.
- Müller-Vonmoos, M. & Kahr, G. (1982) Bereitstellung von Bentoniten für Laboruntersuchungen. *NTB 82-04*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Müller-Vonmoos, M. & Kahr, G. (1983) Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonit MX-80 und Montigel. *NTB 83-12*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Müller-Vonmoos, M. & Kahr, G. (1985) Langzeitstabilität von Bentonit unter Endlagerbedingungen. *NTB 85-25*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Müller-Vonmoos, M., Kahr, G., Bucher, F., & Madsen, F. T. (1990) Investigation of Kinnekulle K-bentonite aimed at assessing the long-term stability of bentonites under repository conditions. *Engin. Geol.* 28, 269-280.
- Müller-Vonmoos, M., Bucher, F., Kahr, G., Madsen, F. T., & Mayor, P.-A. (1991a) Wechsellagerungen und Quellverhalten von Kalium-Bentoniten. *NTB 91-13*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.

- Müller-Vonmoos, M., Kahr, G., Bucher, F., Madsen, F. T., & Mayor, P.-A. (1991b) Untersuchungen zum Verhalten von Bentonit in Kontakt mit Magnetit und Eisen unter Endlagerbedingungen. *NTB 91-14*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Müller-Vonmoos, M., Kahr, G., & Madsen, F. T. (1994) Intracrystalline swelling of mixed-layer illite-smectite in K-bentonites. *Clay Miner.* 29, 205-213.
- Nagra (1985) *Project "Gewähr 1985", Feasibility and safety studies for final disposal of radioactive wastes in Switzerland*. Nagra, Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Schweiz.
- Nagra (1997) Nagra report, Nummer 2/97, April-Juni 1997. CH-5430 Wettingen.
- Neretnieks, I. (1982) Diffusivities of some dissolved constituents in compacted wet bentonite clay MX-80 and the impact of radionuclide migration in the buffer. *SKB 82-27*, Stockholm, Sweden.
- Oscarson, D. W., Hume, H. B., Sawatsky, N. G. & Cheung, S. C. H. (1992) Diffusion of Iodide in compacted bentonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 1400-1406.
- Oscarson, D. W., Dixon, D. A. & Hume, H. B. (1996) Mass transport through defected bentonite plugs. *Appl. Clay Sci.* 11, 127-142.
- Piper, C. S. (1944) *Soil and plant analysis*. Interscience Publishers, N.Y., 130-132.
- Pusch, R., Börgesson, L. & Erlström, M. (1987) Alteration of isolating properties of dense smectite clay in repository environments as examples by seven pre-Quaternary clays. *SKB Technical Report TR 87-29*. SKB, Stockholm, Sweden.
- Pusch, R., Hökmark, H. & Karnland, O. (1990) Microstructural impact on the conductivity of smectite buffer clays. *Proc. 9th. Int. Clay Conf. Strasbourg*, II, 127-137.
- Pusch, R. (1992) Investigations of a clay profile on southern Gotland of presumed value for documentation of smectite/illite conversion. *SKB 92-74*. SKB, Stockholm, Sweden

- Pusch, R. & Madsen, F. T. (1993) Aspects of the illitization of the Kinnekulle bentonites. *SKB Arbetsrapport 93-48*. SKB, Stockholm, Sweden.
- Pusch, R., Börgesson, L. Frederikson, A., Johannesson, L.-E., Hökmark, H., Kamland, O. & Sandén, T. (1994) The buffer and backfill encyclopedia, Part. I. *SKB Technical Report*. SKB, Stockholm, Sweden.
- Pusch, R. & Madsen, F. T. (1995) Aspects of the illitization of the Kinnekulle bentonites. *Clays Clay Miner.* 43, 261-270.
- Pusch, R. (1995) Selection of buffer materials with special respect to their performance in a long-term perspective. *SKB Arbetsrapport 95-21*. SKB, Stockholm, Sweden.
- Pusch, R. (1996) Microstructural modelling of smectitic buffers and backfills. *SKB Progress Report U-96-28*. SKB, Stockholm, Sweden.
- Robin, M. J. L., Gillham, R. W. & Oscarson, D. W. (1987) Diffusion of strontium and chloride in compacted clay-based materials. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 51, 1102-1108.
- Sawatsky, N. G. & Oscarson, D. W. (1991) Diffusion of technetium in dense bentonite under oxidizing and reducing conditions. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 55, 1261-1267.
- Schmidt, K. G. (1954) Der Phosphorsäureaufschluss zur Bestimmung des Gehaltes an freier Kieselsäure. *Ber. DKG* 31, 402-404.
- Scott, H. D. & Phillips, R. E. (1973) Self diffusion coefficients of selected herbicides in water and estimates of their transportation factors in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37, 965-967.
- 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, 295-302.
- Torstenfelt, B. (1986a) Migration of the fission products Strontium, Technetium, Iodine and Cesium in clay. *Radiochim. Acta* 39, 97-104.

- Torstenfelt, B. (1986b) Migration of the actenides Thorium, Protactinium, Uranium, Neptunium, Plutonium and Americum in clay. *Radiochim. Acta* 39, 105-112.
- van Olphen, H. (1977) *An introduction to clay colloid chemistry*. 2nd ed., Wiley, N.Y.

Autor:
Dipl.Geol. Dr. Fritz T. MADSEN
ETH Zürich, Geotechnik
CH-8092 Zürich, Sonneggstraße 5