



Työraportti 98-03

Lähialueen suolaisen referenssiveden kehitys

Arto Muurinen

Ulla Vuorinen

Jarmo Lehikoinen

Hannu Aalto

VTT Kemiantekniikka

Tammikuu 1998

POSIVA OY

Mikonkatu 15 A, FIN-00100 HELSINKI

Puhelin (09) 2280 30

Fax (09) 2280 3719

Työraportti 98-03

Lähialueen suolaisen referenssiveden kehitys

Arto Muurinen

Ulla Vuorinen

Jarmo Lehikoinen

Hannu Aalto

VTT Kemiantekniikka

Tammikuu 1998

Tilaaaja Posiva Oy
Mikonkatu 15 A
00100 HELSINKI

Tilaus 9757/97/MVS

Käsittelijä Erikoistutkija Arto Muurinen, (09) 456 6343

Tehtävä Käytetyn polttoaineen loppusijoitustilan lähialueen referenssiveden arviointi ja reseptin kehittäminen

Tulokset Raportissa "Lähialueen suolaisen referenssiveden kehitys"

Espoo 31.12.1997

Tutkimuspäällikön sijainen


Antero Tiitta

Erikoistutkija


Arto Muurinen

JAKELU Posiva Oy
VTT Kemiantekniikka / arkisto

Posivan työraporteissa käsitellään käynnissä olevaa tai keskeneräistä työtä. Esitetyt tulokset ovat alustavia.

Raportissa esitetyt johtopäätökset ja näkökannat ovat kirjoittajien omia, eivätkä välttämättä vastaa Posiva Oy:n kantaa

LÄHIALUEEN SUOLAISEN REFERENSSIVEDEN KEHITYS

TIIVISTELMÄ

Tässä tutkimuksessa kehitettiin kaksi referenssivettä käytetyn polttoaineen loppusijoitustilan lähialueelle suolaisessa (67 g/L) pohjavesiympäristössä ja testattiin niiden pysyvyyttä erilaisissa koeolosuhteissa. Toinen referenssivesistä, joka oli kalsiitin suhteen selvästi ylikylläinen, oli verraten stabiili suljetun systeemin kuukauden testissä, mutta epästabiili avoimessa systeemissä typpikaapissa. Toinen, ilman hiilidioksidin ja kalsiitin kanssa tasapainossa oleva referenssivesi oli stabiili suljetussa systeemissä ja ilman kanssa tasapainossa olevassa avoimessa systeemissä, mutta epästabiili avoimessa systeemissä typpikaapissa. Tutkimuksessa on esitetty valmistusohjeet referenssivesille ja niiden käyttöön liittyviä rajoituksia.

Avainsanat: Referenssivesi, loppusijoitus, lähialue, stabiilisuus, liukoisuus, kalsiitti, karbonaatti

DEVELOPMENT OF SALINE NEAR-FIELD REFERENCE WATER

ABSTRACT

In this study two reference waters for the near-field of a repository in saline (67 g/L) groundwater conditions were developed and tested for a month in various experimental conditions. One of the reference waters, which was clearly over-saturated in respect of calcite, was rather stable in a closed system but unstable in an open system in a nitrogen glove-box. The other reference water, which was in equilibrium with calcite and $p\text{CO}_2$ of air, was stable in a closed system and in a system open to the air, but unstable in an open system in a nitrogen glove-box. The study gives recipes for the reference waters and discusses the limitations of their use.

Keywords: Reference water, disposal, near-field, stability, solubility, calcite, carbonate,

SISÄLLYSLUETTELO

	Sivu
Tiivistelmä	3
Abstract	4
1 JOHDANTO	7
2 TUTKIMUKSEN TOTEUTUS	7
2.1 Pohjavesisimulantin koostumuksen määrittely ja valmistus	7
2.2 Lähialueen referenssiveden koostumuksen määrittely ja valmistus	9
2.3 Lähialueen referenssiveden stabiilisuuden tutkiminen	11
2.4 Kalsiitin suhteen ylikylläisen veden stabiilisuustarkastelu	12
2.5 Ilman ja kalsiitin suhteen tasapainotetun veden stabiilisuustarkastelu	13
3 YHTEENVETO	17
 KIRJALLISUUSVIITTEET	 18
 LIITE I: Mallinnuksessa käytetty tietokanta	 19
LIITE II: Lähialueen suolaisen referenssiveden valmistusohje (A-vesi)	21
LIITE III: Lähialueen suolaisen referenssiveden valmistusohje (B-vesi)	22

1. JOHDANTO

Synteettisiä referenssivesiä tarvitaan laboratorioskokeissa takaamaan veden muuttumaton koostumus eri koekerroilla. Tunnettu tarkka koostumus helpottaa mallinnusta, kokeiden tulkintaa ja eri kokeiden välistä vertailua.

Käytetyn polttoaineen loppusijoitustilan lähialueen veden koostumusta arvioitaessa on lähtökohtana ympäröivä pohjavesi, johon vuorovaikutukset lähialueen materiaalien kanssa aiheuttavat muutoksia. Näillä vaikutuksilla on myös aikariippuvuus mm. sen mukaan milloin eri vapautumisesteet osallistuvat vuorovaikutusprosessiin. Alkuvaiheessa merkittävin pohjaveteen vaikuttava tekijä on bentoniitti. Kemiallisten muutosten syynä ovat bentoniitin liukenevat komponentit ja sen pääkomponentin, montmorillonitiin, aiheuttamat ioninvaihtoprosessit. Vaikutukset ovat suurimmillaan loppusijoituksen alkuvaiheessa ja laimenevat ajan myötä niin, että ennen pitkää lähestytään pohjaveden olosuhteita.

Pohjaveden ja bentoniitin välisiä kemiallisia vuorovaikutuksia on aiemmin tutkittu kokeellisesti esimerkiksi makealla referenssipohjavedellä (Allard vesi), jonka liuennon kiintoaineen pitoisuus (TDS) on noin 0,14 g/L, ja Olkiluodon suolaisella referenssivedellä, jonka TDS on noin 24 g/L (Muurinen & Lehikoinen 1997, Muurinen 1997). Näiden tutkimusten pohjalta on olemassa alustava käsitys veden ja bentoniitin välisistä vuorovaikutusprosesseista. Olkiluodon syvän pohjaveden analyysien perusteella näyttäisi TDS kuitenkin nousevan jopa 67 g/L tasolle. Näin väkevillä liuksilla ei vuorovaikutuskokeita Suomessa ole tähän mennessä tehty.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli arvioida käytetyn polttoaineen loppusijoitustilan lähialueelle muodostuvan veden koostumusta pääkomponenttien osalta suolaisessa pohjavesiympäristössä, laatia ohje referenssiveden valmistusta varten ja tutkia referenssiveden pysyvyyttä koeolosuhteissa.

2. TUTKIMUKSEN TOTEUTUS

2.1 Pohjavesisimulantin koostumuksen määrittely ja valmistus

Lähialueen veden perustana olevan suolaisen pohjaveden koostumus määriteltiin Olkiluodosta otetun näyteen (OL-KR4, 13.5.97, syvyys 861 - 866 m) pohjalta. Näytteelle tehdyn analyysin perusteella laskettiin EQ3/6-mallilla suolaisen pohjavesisimulantin koostumus ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta ja typpikaapin hiilidioksidipitoisuutta vastaavissa olosuhteissa. Taulukossa 1 on esitetty IVO:lta saadut veden alustavat analyysitulokset sekä mallinnustulokset.

Mallilaskennassa käytettiin EQ3/6-mallin versiota 7.2b ja sen termodynaamista tietokantaa V8-EQ8-DATA0.HMW.R2 ja Pitzer-mallia aktiivisuuskertoimien laskentaan. Lämpötilana laskennassa oli 25°C koska kyseinen tietokanta on määritelty vain tälle lämpötilalle. Käytetty tietokanta on varsin suppea (Liite I) sisältäen kuitenkin hiilidioksidin, joten karbonaattitasapainon määrittäminen on mahdollista. Mallilaskennan

tavoitteena oli saada sellainen vesi, jossa ei tapahtuisi ylikylläisyyden seurauksena saostumisia.

Analyysin tuloksena saatu pohjaveden koostumus ei ollut varaustasapainossa, koska koostumukseen otettiin mukaan vain pääkomponentit ja niistäkin oli vasta alustavat tulokset olemassa. Lisäksi sulfaatti jätettiin mallinnuksessa pois varsin epävarmana pidetyn tuloksen johdosta. Varaustasapainotus vedessä tehtiin lisäämällä natriumin määrää noin 52 mmol/L (1 200 mg/L). Riippumatta käytetystä pH:sta aragoniitti, kalsiitti ja dolomiitti ovat ylikylläisiä analyysiin perustuvassa vedessä. Hiilidioksidin fugasiteetin logaritmi kenttä-pH:n arvolla on -3,6 ja kennostossa mitatulla pH:n arvolla -4,5.

Hapellinen suolainen simulanti mallinnettiin lisäämällä ilman hiilidioksidin kanssa tasapainossa olevaan veteen ($\log P_{CO_2} = -3,5$) pohjavettä vastaavat määrät kemikaaleja ja tasapainottamalla liuos kalsiitin suhteen, jolloin 5,1 mg kalsiittia saostui. Tällaisen veden pH:ksi saatiin 7,1. Hapeton suolainen vesisimulanti mallinnettiin vastaavasti lisäämällä tarvittavat määrät kemikaaleja veteen, joka oli tasapainossa atmosfääriin kanssa, jonka $\log P_{CO_2} = -6,5$ (typpikaapin atmosfääri). Vesi tasapainotettiin kalsiitin suhteen, jolloin 8,2 mg kalsiittia saostui. Tällaisen veden pH:ksi saatiin 8,6.

Hiilen määrää ja pH:ta lukuunottamatta ovat vesien koostumukset käytännöllisesti katsoen samat. Näistä vesistä valmistettiin vuorovaikutuskokeita varten vain ilmatasapainoa vastaava versio (OL-BRINE), jonka valmistuksessa tarvittavat kemikaalimäärät on esitetty Taulukossa 2.

Taulukko 1. *Olkiluodon suolaisen pohjavesinäytteen OL-KR4 (13.5.97) koostumus ja sen pohjalta EQ3/6 mallinnuksen tuloksena saatu, ilman kanssa tasapainossa olevan ($\log P_{CO_2} = -3,5$) ja typpikaapin atmosfääriin kanssa tasapainossa olevan ($\log P_{CO_2} = -6,0$) veden koostumus.*

		OL-KR4 (13.5.1997)	EQ3/6-mallinnus $\log P_{CO_2} = -3,5$	EQ3/6-mallinnus $\log P_{CO_2} = -6,0$
pH		7,5 (kenttä) 7,8 (kenno) 8,2 (laboratorio)	7,1	8,6
Na	mmol/L	413	435	435
Ca	mmol/L	369	384	384
Mg	mmol/L	4,52	4,52	4,52
Cl	mmol/L	1213	1213	1213
SO ₄	mmol/L	0,81 (?)		
Alkaliteetti	mekv/L	0,20		
C _{tot}	mmol/L		1,2	0,1
$\log P_{CO_2}$		-3,6 (kenttä) -4,5 (kenno)	-3,5	-6,0

Taulukko 2. Hapellisen suolaisen pohjaveden simulantin (OL-BRINE) valmistuksessa tarvittavat kemikaalimäärät.

KEMIKAALI	määrä [mg/L]
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	56 482
$NaCl$	25 433
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	921
$NaHCO_3$	8,2

Kuten muidenkin simulanttivesien valmistuksessa liuotetaan kemikaalit erikseen ensin tarvittavaan määrään vettä, jotka sitten yhdistetään yhdeksi liuokseksi. Valmistetun suolaisen pohjavesisimulantin pH:ksi muodostui 6,6. Se säädettiin 0,1 M NaOH-liuoksella arvoon 7,1.

2.2 Lähialueen referenssiveden koostumuksen määrittely ja valmistus

Lähialueen veden koostumuksen määrittelyssä lähdettiin tilanteesta, joka vallitsee loppusijoitustilassa pian sen jälkeen, kun bentoniitti on kyllästynyt pohjavedellä, mutta liuenneet komponentit eivät ole merkittävästi kulkeutuneet pois. Tätä kuvattiin bentoniitti/vesi-suhteella 1,5 g/mL, mikä vastaa tilannetta, jossa bentoniitti on tasapainossa 2,25 kertaa huokosvetensä suuruisen liuostilavuuden kanssa. Lähialueelle muodostuvan veden koostumus arvioitiin pohjaveden koostumuksen, lyhyen bentoniitti-vesi-vuorovaikutuskokeen ja liuokselle tehdyn EQ3/6-mallinnustarkastelun sekä aikaisemmista vesi-bentoniittivuorovaikutuskokeista kertyneen tiedon pohjalta.

Lyhytaikaisella vesibentoniittivuorovaikutuskokeella selvitettiin suolaisen pohjaveden (OL-BRINE) ja bentoniitin välisiä nopeita vuorovaikutusprosesseja ja sen tuloksena muodostuvan liuoksen koostumusta. Koe tehtiin suljetussa systeemissä batch-kokeena sekoittamalla MX-80 bentoniitti taulukon 2 mukaan valmistettuun suolaiseen simulanttiveteen. Koe tehtiin 50 ml:n sentrifugiputkissa (16 kpl), joihin punnittiin kuhunkin 32,6 g huonekuivaa MX-80 bentoniittia (kuivapaino = 30 g). Bentoniitin päälle lisättiin 20 ml pohjavesisimulanttia ja vesi ja bentoniitti sekoitettiin. Systemin annettiin tasapainottua kaksi viikkoa laboratorio-olosuhteissa, jonka jälkeen liuos erotettiin sentrifugoimalla. Erottuneet liuokset yhdistettiin yhdeksi näytteeksi, joka suodatettiin 0,45 µm suodattimella. Liuoksesta mitattiin pH sekä analysoitiin Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- ja SO_4^{2-} ionikromatografisesti ja HCO_3^- titraamalla. Taulukossa 3 on esitetty veden muuttuminen kahden viikon vuorovaikutuskokeen aikana ja vertailun vuoksi aikaisemmin, vähemmän suolaisen Olkiluodon pohjavesisimulantin OL-SR ja kompaktoidun bentoniitin vuorovaikutuskokeesta saadut tulokset. Muutokset veden kemiassa ovat verraten yhdenmukaisia. Kationien osalta muutosta hallitsee ioninvaihto, jolloin natriumin, magnesiumin ja kaliumin pitoisuus liuoksessa kasvaa ja kalsiumin pitoisuus vastaavasti pienenee. Pieniä määriä sulfaatti- ja karbonaattimineraaleja myös liukenee. Sekä kationien että anionien pitoisuutta kasvattaa myös eksklusio, jonka vaikutus kloridin pitoisuuden perusteella arvioituna on 20 - 25 % lähtötasosta. Muutokset pH:ssa ovat pieniä.

Taulukko 3. Liuoksen koostumuksen muuttuminen kompaktoidulla bentoniitilla ja OL-BRINE-vedellä tehdyssä kahden viikon vuorovaikutuskokeessa (hapellinen, suljettu) ja kompaktoidulla bentoniitilla ja OL-SR-vedellä tehdyssä 324 päivän vuorovaikutuskokeessa (typpikaappi, suljettu, Muurinen 1997).

Komponentti		Kompaktoimaton bentoniitti + OL-BRINE-vesi, b/v 1,5 g/mL. Koeaika 2 viikkoa.		Kompaktoitu bentoniitti (tiheys 1,5 g/cm ³) + OL-SR-vesi, b/v 1,5 g/mL. Koeaika 324 päivää.	
		Pitoisuus alussa	Pitoisuus lopussa	Pitoisuus alussa	Pitoisuus lopussa
pH		7,1	7,4	8,2	8,1
Na	mmol/L	435	840 (940)*	209	520
Ca	- " -	384	250 (270)*	100	40
Mg	- " -	4,57	30	2,3	13
K	- " -	0	4,8	0,51	2,4
Cl	- " -	1212	1520	417	470
HCO ₃	- " -	0,097	1,3	0	2,7
SO ₄	- " -	0	13	0	34
Br	- " -	0	0	1,30	1,6

*) Tarkistetut analyysitulokset

Kahden viikon vuorovaikutuskokeesta saadun suolaisen bentoniittiveden analyysituloksen (Taulukko 3) perusteella tehtiin mallitarkastelut lähialueen suolaisen referenssiveden määrittämiseksi. Koska veden analyysi ei ollut sähköisesti tasapainossa, se tasapainotettiin lisäämällä natriumia noin 148 mmol/L. (Myöhempi tarkistus osoitti, että sekä natrium- että kalsiumpitoisuudet olivat liian pieniä. Oikeat pitoisuudet ovat [Na] = 940 mmol/L ja [Ca] = 270 mmol/L) Mallitarkastelussa suljetun systeemin bentoniittivedessä kalsiumkarbonaattifaasit aragoniitti ja kalsiitti ovat ylikylläisiä sekä kalsiumsulfaattifaasit anhydriitti ja kipsi sekä magnesiitti (MgCO₃) kylläisiä. Suljetun systeemin log P_{CO2}:n arvoksi saadaan -2,7. Kun hapellisen suljetun systeemin vesi (Taulukko 3) tasapainotetaan ilman hiilidioksin, kalsiitin ja kipsin kanssa saadaan pH:ksi 7,2. Tällöin vedestä on saostunut 0,63 mmol kalsiittia ja 0,60 mmol kipsiä. Kun tasapainotus tehdään vastaamaan typpikaapin atmosfääriä (logP_{CO2} = -6,0), saostuneet määrät ovat hieman suuremmat ja pH:ksi saadaan 8,5. Merkittävimmät erot näiden vesien kemiallisessa koostumuksessa ovat pH:ssa ja hiilen määrässä. Koostumukset on esitetty taulukossa 4.

Erilaisten hiilidioksidipitoisuuksien kanssa tasapainossa olevien lähialueen simulanttivesien valmistuksessa tarvittavat kemikaalimäärät on esitetty taulukossa 5. Valmistettaessa liuoksia muut kemikaalit, paitsi NaHCO₃, liuotetaan erikseen tarpeelliseen määrään vettä ja yhdistetään yhdeksi liuokseksi. Lopuksi lisätään natriumbikarbonaatti.

Taulukko 4. Bentoniitin ja suolaisen veden (OL-BRINE) vuorovaikutuksessa muodostuneen veden mallinnustulokset. A: suljettu, ylikylläinen systeemi. B: ilman ja kalsiitin kanssa tasapainotettu systeemi. C: typpikaapin atmosfäärin ja kalsiitin kanssa tasapainotettu systeemi.

		A. Pitoisuudet, kun log P _{CO2} = -2,7 (suljettu, ylikylläinen)	B. Pitoisuudet, kun log P _{CO2} = -3,5 (ilma, kalsiitti)	C. Pitoisuudet, kun log P _{CO2} = -6,0 (typpikaappi, kalsiitti)
pH		7,4	7,2	8,5
Na	mmol/L	986	986	986
K	- " -	4,8	4,8	4,8
Ca	- " -	250	249	249
Mg	- " -	29	29	29
Cl	- " -	1520	1520	1520
SO ₄	- " -	13,2	12,8	12,8
C _{tot}	- " -	1,3	0,14	0,015

Taulukko 5. Suljetun ylikylläisen systeemin sekä ilman ja typpikaapin atmosfäärin ja kalsiitin kanssa tasapainossa olevan lähialueen suolaisen simulanttiveden valmistuksessa tarvittavat kemikaalimäärät.

Kemikaali	A. Tarvittava määrä (suljettu ylikylläinen) (mg/L)	B. Tarvittava määrä (ilma, kalsiitti) (mg/L)	C. Tarvittava määrä (typpikaappi, kalsiitti) (mg/L)
KCl	360	360	360
CaCl ₂ 2H ₂ O	36489	36 327	36 321
NaCl	57530	57 599	57 606
MgSO ₄ 7H ₂ O	3261	3 144	3145
MgCl ₂ 6H ₂ O	3157	3 254	3253
NaHCO ₃	110,2	11,5	1,3

2.3 Lähialueen referenssiveden stabiilisuuden tutkiminen

Stabiilisuuden seuranta varten valmistettiin kaksi taulukon 5 mukaista bentoniittivesisimulantia, joista toinen (A) edustaa kalsiitin suhteen selvästi ylikylläistä suljetun systeemin vettä ja toinen (B) ilman hiilidioksidin ja kalsiitin kanssa tasapainossa olevaa vettä. Mallinnuksen mukaan ylikylläinen vesi (vesi A) otettiin stabiilisuustestiin mukaan siksi, että sellaisen muodostumisesta oli selvää kokeellista havaintoa olemassa. Toisaalta typpikaappia vastaavan veden (vesi C) jättäminen pois testattavien joukosta perustui sen erittäin alhaiseen karbonaattipitoisuuteen, jonka merkitys loppusijoituksen kannalta oletettiin vähäiseksi.

Kemikaalit (paitsi NaHCO₃) liuotettiin deionisoituun veteen laboratoriossa, jonka jälkeen liuoksia typetettiin neljä tuntia hapen ja hiilidioksidin poistamiseksi. Typetyksen jälkeen liuokset siirrettiin typpikaappiin, jossa liuoksiin lisättiin NaHCO₃. Liuosten

annettiin seisoa yli yön, jolloin kummankin liuoksen pH oli 7,1. Vaikka pH:n arvot poikkesivat mallin antamista (Taulukko 4) ei pH:ta kuitenkaan säädetty. Liuokset suodatettiin 0,45 µm:n suodattimella ja jaettiin 100 gramman erissä 125 ml:n Nalgene® polypropyleeni pulloihin eri olosuhteissa suoritettavia stabiilisuustestejä varten.

Stabiilisuustestissä näytepullot varastoitiin ilmassa tai typpikaapissa tiiviisti suljetussa (sulj.) tai löyhästi suljetussa (av.) pullossa. Säilytysajat olivat 2 viikkoa ja 4 viikkoa. Pullojen painoja seurattiin ja avoimista pulloista haihtunut vesi korvattiin viikottain deionisoidulla vedellä. Koejakson lopussa kustakin liuoksesta otettiin 30 ml:n erä, joka suodatettiin 0,45 µm:n suodattimella. Liuoksesta analysoitiin Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ ionikromatografisesti, Mg²⁺ ja K⁺ atomiabsorptiospektrofotometrisesti liekkiteknikalla ja karbonaattihiili alkaliteetititrauksella.

Taulukossa 6 on esitetty A-veden pitoisuudet eri koeolosuhteille ja koeajoille. Vastaavat tiedot B-vedelle ovat Taulukossa 7. Merkittäviä muutoksia tapahtuu vain pH:ssa, karbonaattihiilen pitoisuuksissa ja alkaliteetissa. Muut komponentit säilyvät analyysitarkkuuden puitteissa muuttumattomina.

Karbonaattikemian havainnollistamiseksi on kuvissa 1 ja 2 esitetty A- ja B-vedelle mallilla laskettu pH:n, alkaliteetin ja karbonaattihiilen (HCO₃⁻ + CO₃²⁻) pitoisuuden riippuvuus hiilidioksidin fugasiteetista. Laskelma on tehty kahdella olettamuksella, joista ensimmäisessä (1) oletetaan systeemin säilyvän ylikylläisenä ja toisessa (2) systeemin oletetaan olevan tasapainossa kalsiitin kanssa, jolloin liukoisuusrajan ylittyessä kalsiitti saostuu.

2.4 Kalsiitin suhteen ylikylläisen veden stabiilisuustarkastelu (A-vesi)

A-vesi on alunperin tehty ylikylläiseksi kalsiitin suhteen. Mallilla laskettuna sen karbonaattikemiaan liittyvät pitoisuudet suljetussa systeemissä ovat alkutilanteessa C_{tot} = 1,3 mmol/L, log pCO₂ = -2,7 ja pH = 7,4 (Taulukko 4). Systeemissä tapahtuvia muutoksia voidaan tarkastella vertaamalla mallinnuksen ennustuksia (Kuva 1) kokeissa havaittuihin muutoksiin (Taulukko 6). Seuraavassa on tarkasteltu erilaisia tilanteita A-vedellä.

a) Systeemi on suljettu ja kalsiitin annetaan saostua niin, että ylikylläisyys poistuu. Mallinnustulosten mukaan tällaisessa tilanteessa karbonaattihiilen pitoisuus, kokonaisalkaliteetti ja pH pienenevät selvästi. Kuvassa 1 se vastaa tilannetta, jossa siirrytään käyriltä (1) käyrille (2), log pCO₂:n pysyessä vakiona. Koejärjestelyssä tämä vastaisi ilma/suljettu ja typpi/suljettu tilanteita, joissa ylikylläinen kalsiitti alkaisi saostua. Taulukosta 6 havaitaan kuitenkin, että näillä näytteillä ei kokonaisalkaliteetissa tapahdu muutosta neljän viikon koejakson aikana. Karbonaattihiilen osalta muutos ilmaolosuhteissa on vähäinen, typpikaapissa vähän selvempi, mutta pieni. Samoin pH:n arvot asettuvat tasolle 7,3 - 7,4 vastaten kohtuullisen hyvin suljetun ylikylläisen systeemin mallinnustulosta. Suljetussa systeemissä A-vesi näyttäisi siten pysyvän verraten stabiilina, vaikka se on selvästi ylikylläinen.

b) Systemi on avoin niin, että $p\text{CO}_2$ pienenee, mutta ylikylläisyyden annetaan säilyä. Mallinnustulosten mukaan kokonaisalkaliteetti säilyy lähes muuttumattomana, karbonaattihiilen pitoisuus pienenee ja pH kasvaa. Koejärjestelyssä tämä vastaisi ilma/avoin ja typpi/avoin tilanteita, kun ylikylläisyys säilyy. Taulukosta 6 havaitaan, että näillä näytteillä ei kokonaisalkaliteetissa tapahdu muutosta neljän viikon koejakson aikana muissa kuin typpi/avoin näytteessä. Karbonaattihiilen pitoisuus ilmaolosuhteissa pienenee vähän, typpikaapissa lasku on selvä jo kahden viikon kuluttua ja kasvaa säilytysajan pidetessä. pH:n arvot kasvavat hiukan ilmaolosuhteissa, mutta selvästi typpikaapissa. Avoimista pulloista ilma/avoin/2-4 vko ja typpi/avoin/2 vko vastaavat siten melko hyvin avointa ylikylläistä systeemiä, jossa tasapainottuminen ympäristön alemman hiilidioksidipitoisuuden kanssa on meneillään, mutta saostuminen ei vielä ole alkanut.

c) Systemi on avoin niin, että, $p\text{CO}_2$ pienenee ja lisäksi karbonaatti saostuu. Mallinnuksen mukaan pienenevät kokonaisalkaliteetti ja karbonaattihiilen pitoisuus selvästi ja pH kasvaa, mutta vähemmän kuin edellisessä ylikylläisessä tapauksessa. Koejärjestelyssä tämä vastaa avoimia pulloja, jossa kalsiitti saostuu. Taulukosta 6 havaitaan, että kokonaisalkaliteetti ja karbonaatti pienenevät ja pH kasvaa selvästi typpi/avoin/4 vko tapauksessa. Nämä pulloet vastaavat siten systeemiä, jossa tasapainottuminen ympäristön alemman hiilidioksidipitoisuuden kanssa on meneillään ja samanaikaisesti kalsiitti saostuu.

Yhteenvedona voidaan todeta, että lyhyen vesi-bentoniitti-vuorovaikutuskokeen perusteella saatu lähialueen suolainen bentoniittivesi (A-vesi, Taulukko 5) on ylikylläinen kalsiitin ja aragoniitin suhteen ja epätasapainossa myös ilman ja typpikaapin, hiilidioksidiin nähden. Tasapainon saavuttaminen ympäristön hiilidioksidia säätämällä vaatisi $p\text{CO}_2$:n nostamista tasolle -1, jolloin pH laskisi alle kuuden. Ylikylläinen vesi näyttäisi kuitenkin säilyvän suljetun systeemin lyhytaikaisissa kokeissa verraten muuttumattomana. Kokeet tällaisella vedellä edellyttävät kuitenkin karbonaattikemian huolellista seurantaa. Avoin systemi, jossa $p\text{CO}_2$ on pienempi kuin liuoksen vastaava arvo, pyrkii tasapainoon ympäristön hiilidioksidin kanssa ja samalla taipumus ylikylläisen kalsiitin saostumiseen kasvaa. Näissä olosuhteissa A-vettä ei voi pitää stabiilina edes lyhytaikaisessa kokeessa. Liitteessä II on esitetty valmistusohje lähialueen suljetun systeemin ylikylläiselle referenssivedelle.

2.5 Ilman ja kalsiitin suhteen tasapainotetun veden stabiilisuustarkastelu (B-vesi)

B-vesi valmistettiin niin, että se oli tasapainossa ilman hiilidioksidipitoisuuden ja kalsiitin kanssa. Mallilla laskettuna sen karbonaattikemiaan liittyvät pitoisuudet suljetussa systeemissä ovat alkutilanteessa $C_{\text{tot}} = 0,14 \text{ mmol/L}$, $\log p\text{CO}_2 = -3,5$ ja $\text{pH} = 7,2$ (Taulukko 4). Systeemissä tapahtuvia muutoksia voidaan tarkastella vertaamalla mallinnuksen ennustuksia (Kuva 2) kokeissa havaittuihin muutoksiin (Taulukko 7). Seuraavassa kohdissa d), e) ja f) on tarkasteltu B-vedellä samoja kolmea tilannetta kuin A-vedellä edellä.

d) Systeemi pidetään suljettuna. Koska systeemi on tasapainossa kalsiitin kanssa ei suljetussa systeemissä pitäisi tapahtua muutoksia. Koejärjestelyssä tämä vastaisi ilma/suljettu ja typpi/suljettu tilanteita. Koska vesi on suunniteltu vastaamaan ilman hiilidioksidipitoisuutta, pitäisi sen olla tasapainossa myös ilma/avoin kokeessa. Kuten Taulukosta 7 havaitaan ovat pH:t ilmaolosuhteissa hiukan alempia kuin typpikaapissa. Alkaliteetin arvot ovat verraten vakioita typpi/sulj./4 vko lukuunottamatta, jolloin se lievästi laskee. Kaikissa neljän viikon näytteissä karbonaattipitoisuudet ovat lievästi alentuneet. Erot ilma ja typpikaapin välillä viittaavat siihen, että pulloet eivät ole täysin tiiviitä tai näytteen käsittely typpikaapissa, voi vaikuttaa lievästi karbonaattikemiaan. B-vesi on kuitenkin verraten stabiili suljetussa systeemissä.

e) Systeemi on avoin niin, että $p\text{CO}_2$ pienenee, mutta ylikylläisyyden annetaan säilyä. Mallinnustulosten mukaan kokonaisalkaliteetti säilyy lähes muuttumattomana, karbonaattihiilen pitoisuus pienenee ja pH kasvaa. Koejärjestelyssä tämä vastaa typpi/avoin tilanteita, kun ylikylläisyys säilyy. Taulukosta 7 havaitaan että typpi/avoin näytteillä alkaliteetti pysyy lähes muuttumattomana, karbonaattihiili laskee ja pH nousee. Koe vastaa siten hyvin avointa systeemiä, joka on tasapainottumassa alhaisen hiilidioksidipitoisuuden kanssa, mutta jossa kalsiitin saostuminen ei ole alkanut.

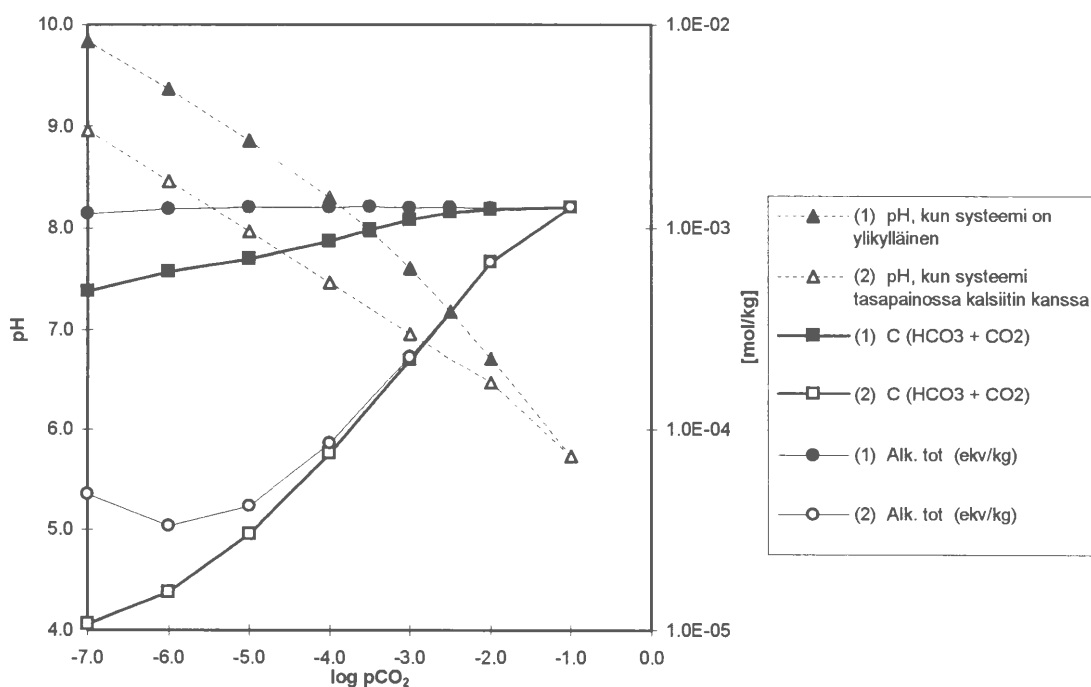
f) Systeemi on avoin niin, että $p\text{CO}_2$ pienenee ja lisäksi karbonaatin annetaan saostua. Mallinnuksen mukaan pienenevät kokonaisalkaliteetti ja karbonaattihiilen pitoisuus selvästi ja pH kasvaa, mutta vähemmän kuin edellisessä ylikylläisessä tapauksessa. Koejärjestelyssä tämä vastaa avoimia pulloja, jossa kalsiitti saostuu. B-vedellä ei tätä tapausta havaittu.

Yhteenvedon voidaan todeta, että B-vesi (Taulukko 5) valmistettiin siten, että se on tasapainossa kalsiitin ja ilmakehän hiilidioksidin kanssa. Vesi näyttäisi verraten stabiililta suljetussa systeemissä ja ilman kanssa tasapainossa olevassa avoimessa systeemissä. Jos avoin systeemi on tasapainossa alhaisen hiilidioksidipitoisuuden kanssa, pyrkii karbonaattihiili poistumaan ja samalla pH nousee. Yhden kuukauden seurannassa ei kuitenkaan vielä havaittu kalsiitin alkavan saostua. Pitkäaikaiset kokeet tällä vedellä tulisi tehdä suljetussa systeemissä ja mielellään siten, että ympäristön hiilidioksidipitoisuus järjestetään vastaamaan ilman hiilidioksidipitoisuutta. Liitteessä III on esitetty valmistusohje lähialueen referenssivedelle, joka on tasapainossa kalsiitin ja ilman hiilidioksidipitoisuuden kanssa ($p\text{CO}_2 = -3,5$).

Taulukko 6. Pitoisuudet kalsiitin suhteen ylikylläisen veden (A-vesi) näytteissä eri olosuhteissa ja eripituisten koejaksojen jälkeen.

Olosuht.		Lähtötilanne	Ilma/sulj.	Ilma/sulj.	Ilma/avoin	Ilma/avoin
Koeaika	pv	0	14	28	14	28
Na	mmol/L	986	930	920	960	920
Ca	mmol/L	248	240	240	250	250
Mg	mmol/L	29	29	29	29	29
K	mmol/L	4,8	4,7	4,6	4,7	4,6
Cl	mmol/L	1517	1500	1500	1500	1500
C tot	mmol/L	1,3	1,1	1,2	1,0	0,92
Alk. tot	mekv/L	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
SO ₄	mmol/L	13,2	13	13	13	13
pH		7,4	7,3	7,3	7,6	7,6

Olosuht.		Lähtötilanne	Typpi/sulj.	Typpi/sulj.	Typpi/av.	Typpi/av.
Koeaika	pv	0	14	28	14	28
Na	mmol/L	986	960	930	950	1000
Ca	mmol/L	248	250	250	250	250
Mg	mmol/L	29	30	29	28	30
K	mmol/L	4,8	4,7	4,7	4,6	4,7
Cl	mmol/L	1517	1560	1520	1490	1570
C tot	mmol/L	1,3	1,1	0,9	0,6	0,1
Alk. tot	mekv/L	1,3	1,3	1,3	1,3	0,25
SO ₄	mmol/L	13,2	13	13	13	13
pH		7,4	7,3	7,4	8,6	8,5

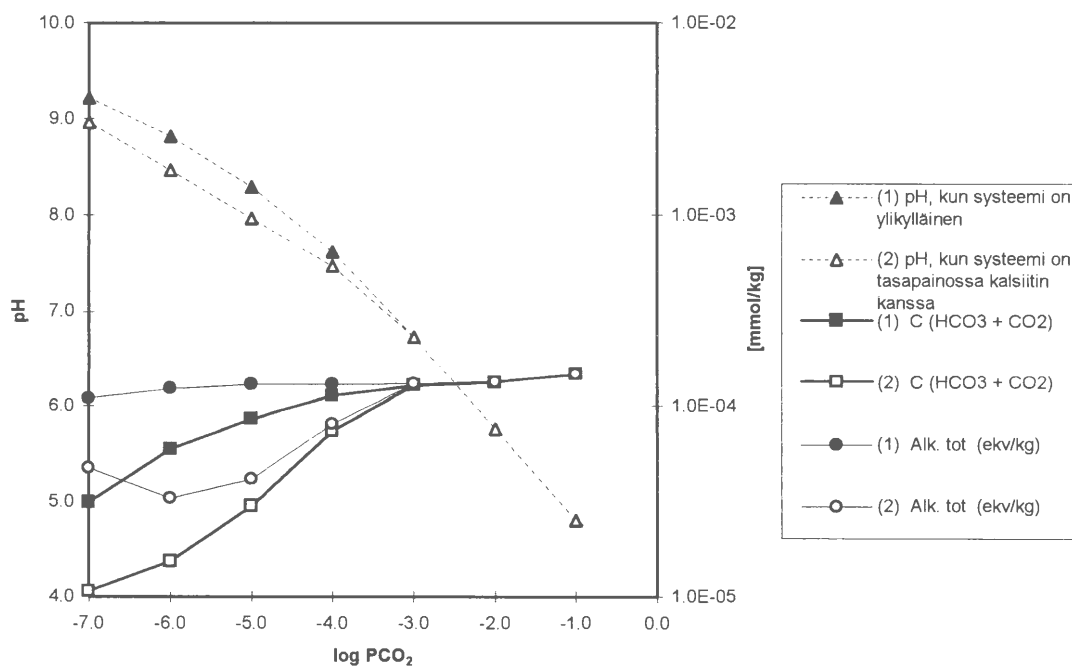


Kuva 1. EQ3/6 mallilla tarkasteltu pH:n ja karbonaattihilen pitoisuuden ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) riippuvuus hiilidioksidin fugasiteetista (pCO_2) A-vedellä.

Taulukko 7. Pitoisuudet kalsiitin ja ilman kanssa tasapainossa olevan veden (B-vesi) näytteissä eri olosuhteissa ja eripituisten koejaksojen jälkeen

		Lähtötilanne	Ilma/sulj.	Ilma/sulj.	Ilma/avoin	Ilma/avoin
Koeaika	pv	0	14	28	14	28
Na	mmol/L	986	960	950	950	920
Ca	mmol/L	247	250	250	250	240
Mg	mmol/L	29	29	30	29	30
K	mmol/L	4,8	4,6	4,7	4,6	4,7
Cl	mmol/L	1520	1500	1550	1500	1470
C tot	mmol/L	0,14	0,14	0,13	0,14	0,11
Alk. tot	mekv/L	0,14	0,14	0,15	0,14	0,14
SO ₄	mmol/L	12,7	12	13	12	13
pH		7.2	6.9	6.9	6.8	6.8

		Lähtötilanne	Typpi/sulj.	Typpi/sulj.	Typpi/av.	Typpi/av.
Koeaika	pv	0	14	28	14	28
Na	mmol/L	986	960	960	970	930
Ca	mmol/L	247	250	240	250	250
Mg	mmol/L	29	28	29	28	28
K	mmol/L	4,8	4,6	4,7	4,6	4,6
Cl	mmol/L	1520	1500	1520	1520	1480
C tot	mmol/L	0,14	0,14	0,10	0,09	0,07
Alk. tot	mekv/L	0,14	0,15	0,14	0,15	0,14
SO ₄	mmol/L	12,7	13	13	13	13
pH		7.2	7.4	7.3	8.4	8.6



Kuva 2. EQ3/6 mallilla tarkasteltu pH:n ja karbonaattihiilen pitoisuuden ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) riippuvuus hiilidioksidin fugasiteetista (pCO_2) B-vedellä.

3. YHTEENVETO

Tässä tutkimuksessa arvioitiin käytetyn polttoaineen loppusijoitustilan lähialueelle muodostuvan veden koostumusta sen pääkomponenttien osalta suolaisessa (67 g/L) pohjavesiympäristössä, laadittiin ohje referenssiveden valmistusta varten ja tutkittiin referenssiveden pysyvyyttä erilaisissa koeolosuhteissa. Lähialueen veden koostumusta arvioitaessa oli lähtökohtana Olkiluodosta otetun näytteen (OL-KR4, 13.5.97, syvyys 861 - 866 m) vesi. Lyhytaikaisella vesibentoniittivuorovaikutuskokeella selvitettiin suolaisen pohjaveden ja bentoniitin välisiä nopeita vuorovaikutusprosesseja ja sen tuloksena muodostuvan liuoksen koostumusta. Kationien osalta muutosta hallitsee ioninvaihto, jolloin natriumin, magnesiumin ja kaliumin pitoisuus liuoksessa kasvaa ja kalsiumin pitoisuus vastaavasti pienenee. Pieniä määriä sulfaatti- ja karbonaattimineraaleja myös liukenee. Sekä kationien että anionien pitoisuutta kasvattaa myös eksklusio, jonka vaikutus kloridin pitoisuuden perusteella arvioituna on 20 - 25 % lähtötasosta. Muutokset pH:ssa on pieniä.

Analyysituloksen perusteella tehtiin mallitarkastelut lähialueen suolaisen referenssiveden määrittämiseksi. Stabiilisuuden seuranta varten valmistettiin kaksi bentoniittivesi-simulanttia, joista toinen edustaa kalsiitin suhteen selvästi ylikylläistä, suljetun systeemin vettä ja toinen ilman hiilidioksidin ja kalsiitin kanssa tasapainossa olevaa vettä. Stabiilisuustestissä näytepullot varastoitiin ilmassa tai typpikaapissa tiiviisti suljetussa tai löyhästi suljetussa pullossa. Säilytysajat olivat 2 viikkoa ja 4 viikkoa. Stabiilisuustestin lopussa liuoksista määritettiin Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , alkaliteetti ja pH.

Kalsiitin suhteen ylikylläinen vesi näyttäisi säilyvän suljetun systeemin lyhytaikaisissa kokeissa verraten muuttumattomana. Kokeet tällaisella vedellä edellyttävät kuitenkin karbonaattikemian huolellista seuranta. Avoimessa systeemissä, jossa pCO_2 :n arvo on pienempi kuin liuoksen vastaava arvo, pyrkii liuos tasapainoon ympäristön hiilidioksidin kanssa ja samalla taipumus ylikylläisen kalsiitin saostumiseen kasvaa. Näissä olosuhteissa vettä ei voi pitää stabiilina edes lyhytaikaisessa kokeessa.

Kalsiitin ja ilmakehän hiilidioksidin kanssa tasapainossa oleva vesi näyttäisi verraten stabiililta suljetussa systeemissä ja ilman kanssa tasapainossa olevassa avoimessa systeemissä. Jos avoin systeemi on tasapainossa alhaisen hiilidioksidipitoisuuden kanssa, pyrkii karbonaattihiili poistumaan ja samalla pH nousee. Yhden kuukauden seurannassa ei kuitenkaan vielä havaittu kalsiitin alkavan saostua. Pitkäaikaiset kokeet tällä vedellä tulisi tehdä suljetussa systeemissä ja mielellään siten, että ympäristön hiilidioksidipitoisuus järjestetään vastaamaan ilman hiilidioksidipitoisuutta. Tutkimuksessa on esitetty valmistusohje lähialueen kahdelle simulantille ja niiden käyttöön liittyviä rajoituksia.

KIRJALLISUUSVIITTEET

Muurinen, A. & Lehtikoinen, J. 1997. Model for diffusion and porewater chemistry in compacted bentonite. Experimental arrangements and preliminary results of the porewater chemistry studies. Helsinki: Posiva Oy. 31 s. POSIVA-97-02 . ISBN 951-652-027-8.

Muurinen, A. 1997. Model for diffusion and porewater chemistry in compacted bentonite. Preliminary results of the porewater chemistry studies. Helsinki: Posiva Oy. 26 s. Työraportti-97-62e.

MALLINNUKSESSA KÄYTETTY TIETOKANTA

EQPT Species List File:

no. of elements on the data file = 9
 no. of aqueous species in the master set = 10

the dimensioned limit = 100
 the dimensioned limit = 500

data0.hmw.R2

CII: GEMBOCHS.V2 - EQ8 - DATA0.HMW.R2

THERMODYNAMIC DATABASE

generated by GEMBOCHS.V2-JEWEL.SRC.R3 02-aug-1995 16:16:55

Output package:

eq3

Data set:

hmw

+-----

element = o	, atwt = 15.99940
element = ca	, atwt = 40.07800
element = cl	, atwt = 35.45270
element = h	, atwt = 1.00794
element = c	, atwt = 12.01100
element = k	, atwt = 39.09830
element = mg	, atwt = 24.30500
element = na	, atwt = 22.98977
element = s	, atwt = 32.06600

aqueous

1 h2o	ca++
3 cl-	h+
5 hco3-	k+
7 mg++	na+
9 so4--	o2(g)
11 co2(aq)	co3--
13 caco3(aq)	hso4-
15 mgco3(aq)	mgoh+
17 oh-	

minerals

1 anhydrite	antarcticite
3 apthitalite	aragonite
5 arcanite	bischofite
7 bloedite	brucite
9 burkeite	ca2cl2(oh)2:h2o
11 ca4cl2(oh)6:13h2o	cacl2:4h2o
13 calcite	carnallite
15 dolomite	epsomite
17 gaylussite	glauberite
19 gypsum	halite
21 hexahydrate	k2co3:3/2h2o
23 k3h(so4)2	k8h4(co3)6:3h2o
25 knaco3:6h2o	kainite
27 kalicinite	kieserite
29 leonite	magnesite
31 mercurite	mirabilite
33 misenite	na2co3:7h2o
35 na3h(so4)2	na4ca(so4)3:2h2o
37 nahcolite	natron
39 nesquehonite	oxychloride-mg
41 picromerite	pirssonite
43 polyhalite	portlandite
45 sylvite	syngenite
47 tachyhydrite	thenardite

49 thermonatrite
 51 trona-k trona

liquids 0 none

* note - (eqpt/pcrsg) The pure liquids block has not been written on the data1 and data1f files, because the EQ3NR and EQ6 codes presently do not treat non-aqueous liquids.

Gases 1 co2(g) h2(g)
 3 o2(g)

solid solutions 0 none

LÄHIALUEEN SUOLAISEN REFERENSSIVEDEN VALMISTUSOHJE (A-vesi)**Ominaisuudet:**

Vesi on ylikylläinen kalsiitin suhteen ja tasapainossa $p\text{CO}_2 = - 2,7$ kanssa.

Vettä tulee käyttää vain suljetussa systeemissä. Karbonaattipitoisuuden, alkaliteetin ja pH:n muutosta tulee seurata. Liuoksen ollessa yhteydessä alhaiseen hiilidioksidipitoisuuteen karbonaatti pyrkii poistumaan, pH nousee ja kalsiiti voi saostua.

Valmistus:

Yhden litran valmistamiseen tarvitaan seuraavat määrät kemikaaleja

<i>KCl</i>	0,360	g
<i>CaCl₂ 2H₂O</i>	36,49	g
<i>NaCl</i>	57,53	g
<i>MgSO₄ 7H₂O</i>	3,261	g
<i>MgCl₂ 6H₂O</i>	3,157	g
<i>NaHCO₃</i>	0,110	g

Kukin kemikaali (paitsi NaHCO_3) liuotetaan erikseen deionisoituun veteen, jonka jälkeen liuokset yhdistetään ja laimennetaan tilavuus litraksi. Liuosta typetetään neljä tuntia hiilidioksidin poistamiseksi. Typetyksen jälkeen lisätään NaHCO_3 ja korvataan typetyksessä haihtunut vesi. Viikon stabiloitumisen jälkeen mitataan pH, jonka tulisi olla 7,4. Tarvittaessa säädetään pH laimealla HCl- tai NaOH-liuoksella.

LÄHIALUEEN SUOLAISEN REFERENSSIVEDEN VALMISTUSOHJE (B-vesi)**Ominaisuudet:**

Vesi on kylläinen kalsiitin suhteen ja tasapainossa hiilidioksidipitoisuuden $p\text{CO}_2 = - 3,5$ kanssa. Vettä tulee käyttää suljetussa systeemissä tai olosuhteissa, joissa ympäristön hiilidioksidipitoisuus vastaa tasapainopitoisuutta. Karbonaattipitoisuuden, alkaliteetin ja pH:n muutosta tulee seurata. Liuoksen ollessa yhteydessä alhaiseen hiilidioksidipitoisuuteen karbonaatti pyrkii poistumaan, pH nousee ja kalsiiti voi saostua.

Valmistus:

Yhden litran valmistamiseen tarvitaan seuraavat määrät kemikaaleja

<i>KCl</i>	0,360	g
<i>CaCl₂ 2H₂O</i>	36,33	g
<i>NaCl</i>	57,60	g
<i>MgSO₄ 7H₂O</i>	3,144	g
<i>MgCl₂ 6H₂O</i>	3,254	g
<i>NaHCO₃</i>	0,0115	g

Kukin kemikaali (paitsi NaHCO_3) liuotetaan erikseen deionisoituun, jonka jälkeen liuokset yhdistetään ja laimennetaan tilavuus litraksi. Liuosta tyytetään neljä tuntia hiilidioksidin poistamiseksi. Tyytetyksen jälkeen lisätään NaHCO_3 ja korvataan tyytetyksessä haihtunut vesi. Viikon stabiloitumisen jälkeen mitataan pH, jonka tulisi olla 7,2. Tarvittaessa säädetään pH laimealla HCl- tai NaOH-liuoksella.