

Markus Olin, Kari Rasilainen, Aku Itälä, Veli-Matti Pulkkanen, Michal Matusewicz, Merja Tanhua-Tyrkkö, Arto Muurinen, Lasse Ahonen, Markku Kataja, Pekka Kekäläinen, Antti Niemistö, Mika Laitinen & Janne Martikainen

Bentoniittipuskurin kytketty käyttäytyminen

| PUSKURI-hankkeen tuloksia

Bentoniittipuskurin kytketty käyttäytyminen

PUSKURI-hankkeen tuloksia

Markus Olin, Kari Rasilainen, Aku Itälä, Veli-Matti Pulkkanen
Michal Matusewicz, Merja Tanhua-Tyrkkö & Arto Muurinen

VTT

Lasse Ahonen

GTK

Markku Kataja, Pekka Kekäläinen

Jyväskylän yliopisto

Antti Niemistö, Mika Laitinen, Janne Martikainen

Numerola Oy



ISBN 978-951-38-7717-0 (nid.)

ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 978-951-38-7718-7 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

Copyright © VTT 2011

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT, Vuorimiehentie 5, PL 1000, 02044 VTT

puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 4374

VTT, Bergsmansvägen 5, PB 1000, 02044 VTT

tel. växel 020 722 111, fax 020 722 4374

VTT Technical Research Centre of Finland, Vuorimiehentie 5, P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland
phone internat. +358 20 722 111, fax +358 20 722 4374

Markus Olin, Kari Rasilainen, Aku Itälä, Veli-Matti Pulkkanen, Michal Matuszewicz, Merja Tanhua-Tyrkkö, Arto Muurinen, Lasse Ahonen, Markku Kataja, Pekka Kekäläinen, Antti Niemistö, Mika Laitinen & Janne Martikainen. Bentoniitipuskurin kytkeytyminen. Puskuri-hankkeen tuloksia. Espoo 2011. VTT Tiedotteita 2587. 85 s.

Avainsanat Bentonite, buffer, thermal, hydraulic, mechanical, chemical, modelling, spent nuclear fuel, disposal

Tiivistelmä

Julkaisussa esitetään KY2010-ohjelman hankkeen *Bentoniitipuskurin kytkeytyminen* (PUSKURI) keskeisimmät tulokset.

VTT mallinsi LOT-kokeen tuloksia menestyksellä ja työn tuloksena saatiin selkeä tilanneanalyysi bentoniitin THC-mallinnuksesta. Lisäksi VTT mallinsi sekä pilotti-mittakaavan kokeita että koko loppusijoitustilan kehitystä. VTT ja Numerola laativat yhdessä kastumisen, diffuusion ja kationinvaihdon kytkevän mallin, joka asennettiin kolmeen laskentaympäristöön: Numerrin, COMSOL ja TOUGHREACT. VTT implementoi Petri Jussilan laatiman THM-mallin COMSOLiin. Geologian tutkimuskeskuksessa suunniteltiin bentoniittien mineralogista karakterisointia eri menetelmillä. PUSKURI-hankkeen puitteissa tehtiin montmorilloniitista yksityiskohtainen 3D-kiderakennemalli, jonka avulla voidaan havainnollistaa monia bentoniitin käyttäytymiseen liittyviä prosesseja.

Jyväskylän yliopistossa Jussilan malliin lisättiin suurten muodonmuutosten kuvaus siten, että teorian alkuperäinen rakenne voidaan säilyttää. Näin voidaan yhdistää suurten muodonmuutosten ns. hypoelastinen ja hyperelastinen teoria, mikä antaisi tavan sisällyttää teoriaan myös äärelliset plastiset muodonmuutokset. Bentoniitin elastoplastisten ominaisuuksien mittaamiseksi hydrostaattisessa puristuksessa kehitettiin kokeellinen menetelmä, jossa kumilla päällystettyä bentoniittinäytettä puristetaan kokoon paineistetussa vesikammiossa. Laitteistoa muokattiin edelleen siten, että sillä voidaan määrittää vastaava käyttäytyminen myös yksiulotteisessa puristustilanteessa. Molemmilla menetelmillä voidaan tutkia kompaktointia bentoniittia sekä elastisella että plastisella alueella. Röntgentomografiaan perustuvalla kokeellisella menetelmällä selvitettiin myös veden kulkeutumista kompaktoidussa bentoniitissa. Tulokset viittaavat siihen, että diffuusio on veden pääkulkeutumismekanismi bentoniitissa.

Markus Olin, Kari Rasilainen, Aku Itälä, Veli-Matti Pulkkanen, Michal Matuszewicz, Merja Tanhua-Tyrkkö, Arto Muurinen, Lasse Ahonen, Markku Kataja, Pekka Kekäläinen, Antti Niemistö, Mika Laitinen & Janne Martikainen. Coupled behaviour of bentonite buffer. Results PUSKURI-project. Espoo 2011. VTT Research Notes 2587. 85 p.

Keywords Bentonite, buffer, thermal, hydraulic, mechanical, chemical, modelling, spent nuclear fuel, disposal

Abstract

In the report main results from a KYT2010 programme's project *Coupled behaviour of bentonite buffer* (PUSKURI) are presented.

In THC modelling, Aku Itälä made and published his Master of Science Thesis. Itälä was able to successfully model the LOT-experiment. Additionally, he also listed problems and development proposals for THC-modelling of bentonite buffer. VTT and Numerola created in collaboration a model coupling saturation, diffusion and cation exchange; the model was implemented and tested in Numerin, COMSOL and TOUGHREACT. Petri Jussila's PhD THM-model was implemented into COMSOL to facilitate further development. At GTK, the mineralogical characterisation of bentonite was planned.

The previous THM model (Jussila's model) including only small deformations was successfully generalized to finite deformations in way at least formally preserving the original formalism. It appears that the theory allows also a possibility to include finite plastic deformations in the theory. In order to measure the relevant mechanical properties of compacted bentonite, two different experiments, namely hydrostatic compression experiment and one-dimensional compression experiment were designed. In the hydrostatic compression experiment, a cylindrical sample of compacted bentonite covered with liquid rubber coating is placed in the sample chamber equipped with a piston. The same device was also used in one-dimensional compression experiment. X-ray microtomographic techniques were used in order to study the basic mechanisms of water transport in bentonite. The preliminary results indicate that in the present experimental set-up, water transport is dominated by a dispersive mechanism such as diffusion of vapour in gas phase or diffusion of water in solid phase.

Alkusanat

Kiinnostus bentoniittipuskurin mallinnukseen on ollut kasvussa viime vuosina sekä muualla maailmassa että Suomessa. Alalle on tullut useita uusia nuoria tutkijoita, jotka ovat lähes poikkeuksetta olleet joko juuri maisteritason tutkinnon suorittaneita tai sitten he ovat tehneet opinnäytetyönsä erilaisissa bentoniittihankkeissa. Useimmilla heistä on nyt käynnissä jatko-opinnot.

KYT2010-ohjelmassa on ollut käynnissä joukko bentoniittiaiheisia hankkeita, joista laajin on ollut VTT:n, Jyväskylän yliopiston ja Numerola Oy:n yhteishanke *Bentoniittipuskurin kytketty käyttäytyminen* (PUSKURI), jota edelsivät mm. hankkeet: *Reaktiivinen kulkeutumismallinnus loppusijoitusolosuhteissa* (REKU, VTT, 2006); *Lähialueen termo-hydro-kemiallinen mallinnus* (LÄHI-THC, VTT, 2007–2008), *Bentoniittipuskurin kemiallinen jääkausieroosio* (GLASE, VTT, 2008) ja *Bentoniittipuskurin toimintakyvyn mallinnus ja simulointi* (Jyväskylän yliopisto, 2007–2008).

PUSKURIin on osallistunut lisäksi GTK ja Aalto-yliopisto. PUSKURI-hankkeen projektipäällikkönä on toiminut Kari Rasilainen (VTT), ja tieteellisesti koordinoinnista on vastannut Markus Olin (VTT). Jyväskylän yliopiston osuudesta on vastuussa ollut Markku Kataja, Numerola Oy:n osuudesta on vastannut Antti Niemistö, GTK:n osuudesta Lasse Ahonen ja Aalto-yliopiston osuudesta Rolf Stenberg.

PUSKURI-hankkeessa on puhtaasti tieteellis-teknisten tavoitteiden lisäksi tavoitteena ollut laatia tutkimussuunnitelma bentoniitin tutkimisesta lähivuosina. Suunnitelman laatimiseen ovat osallistuneet PUSKURI-hankkeen osapuolten lisäksi Emmi Myllykylä ja Merja Tanhua-Tyrkkö (montmorilloniitin liukeneminen), Pirkko Hölttä (kolloidit) ja Merja Itävaara (mikrobit). Laadittu suunnitelma raportoidaan erillisenä englanninkielisenä raporttina.

Sisällysluettelo

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tiivistelmä..... | 3 |
| Abstract | 4 |
| Alkusanat | 5 |
| Symboliluettelo..... | 8 |
| 1. Johdanto | 12 |
| 2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen | 13 |
| 2.1 Bentoniittipuskurin tekniset vaatimukset ja toimintakytavoitteet käytetyn polttoaineen loppusijoituksessa | 14 |
| 2.1.1 Puskurin tehtävät | 14 |
| 2.1.2 Puskurille asetettuja ehtoja..... | 15 |
| 2.2 Bentoniitin rakenne ja ominaisuudet | 16 |
| 2.2.1 Montmorilloniitin kidekemia..... | 17 |
| 2.2.2 Montmorilloniitin kiderakennemalli | 17 |
| 2.2.3 Montmorilloniitin teoreettiset ominaisuudet | 22 |
| 2.2.4 Bentoniitin nanotason rakenne | 23 |
| 2.2.5 Makrotason rakenne | 27 |
| 2.2.6 Kolloidinen montmorilloniitti | 27 |
| 2.3 Bentoniittipuskurin prosessit | 28 |
| 2.3.1 Kastuminen, paisuminen ja paisuntapaine | 29 |
| 2.3.2 Kationinvaihto ja diffuusio | 30 |
| 2.3.3 Alkutilan eroosio ja jääkausierosio | 31 |
| 2.3.4 Pitkäaikaisstabiilius: korkea pH, rauta ja suolainen pohjavesi | 32 |
| 2.3.5 Mikrobitoiminta | 33 |
| 2.3.6 Jäätymisen vaikutukset..... | 33 |
| 2.3.7 Peräkkäiset ja rinnakkaiset ilmiöt | 34 |
| 3. PUSKURI-hankkeen tuloksia | 35 |
| 3.1 PUSKURI-hankkeen tavoitteet | 35 |
| 3.2 Koordinointi ja tutkimussuunnitelma | 35 |
| 3.3 THC-mallinnus..... | 36 |
| 3.3.1 Pilotti-mittakaavan kokeiden mallinnus | 36 |
| 3.3.2 THC-malli pilotti-mittakaavan LOT-kokeesta A2..... | 37 |
| 3.3.3 Loppusijoitusmittakaavan mallinnus..... | 41 |
| 3.4 Bentoniittikoulutus (VTT)..... | 46 |
| 3.5 THM-mallinnus | 47 |
| 3.5.1 Johdanto..... | 47 |
| 3.5.2 Suurten elastisten muodonmuutosten implementointi THM-malliin | 47 |
| 3.5.3 Plastisten muodonmuutosten hypoelastinen malli..... | 48 |
| 3.5.4 Plastisen materiaalin kvalitatiivinen käyttäytyminen ja mallittaminen | 48 |
| 3.5.5 Maksimaalisen entropian tuoton periaate | 50 |

| | | |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.5.6 | von Mises -malli | 50 |
| 3.5.7 | Paineriippuvat myötömallit..... | 52 |
| 3.5.8 | Parametrien määrittäminen | 54 |
| 3.6 | THM-kokeet ja alustavat tulokset | 57 |
| 3.6.1 | Hydrostaattinen painekoe | 57 |
| 3.6.2 | Yksiulotteinen puristuskoe..... | 59 |
| 3.6.3 | Veden kulkeutuminen bentoniitissa..... | 59 |
| 3.6.4 | Alustavia johtopäätöksiä THM-kokeista | 62 |
| 3.7 | THMC-mallinnus Numerolassa..... | 62 |
| 3.7.1 | THM-malli ja sen toteutus | 62 |
| 3.7.2 | THM-mallin laskentatuloksia..... | 67 |
| 3.7.3 | van Genuchten -tarkastelu..... | 69 |
| 3.7.4 | Siirtymien laskeminen 3D-tomografiakuvista | 70 |
| 3.7.5 | Kemiallisten reaktioiden mallintaminen | 71 |
| 3.8 | Malli kastumiselle, kationinvaihdolle ja diffuusiolle | 75 |
| 3.8.1 | Käytettävät yhtälöt..... | 75 |
| 3.8.2 | Aineensiirto molekulaarisella diffuusiolla..... | 78 |
| 3.8.3 | Esimerkkitapaukset vertailua varten: COMSOL Multiphysics, TOUGHREACT ja Numerrin..... | 79 |
| 3.8.4 | Tulokset..... | 80 |
| 4. | Yhteenveto..... | 83 |
| | Lähdeluettelo | 84 |

Symboliluettelo

| | |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| f | adsorptiofunktio |
| i | alaindeksi: kuiva bentoniitti (b), bentoniittiin sidottu vesi (bw), vapaa vesi (fw) tai ilma (fa) |
| \bar{c}_i | alkuaineen i kokonaispitoisuus |
| f_{Π} | bentoniitin paisumisfunktio |
| B | biologiset ilmiöt (biological) |
| D^e | D :n elastinen osa |
| D^p | D :n plastinen osa |
| F | deformaatiogradientti |
| \mathbf{S}^D | deviatorinen jännitystensori |
| s^{ij} | deviatorinen jännitystensori |
| D | diffuusiokerroin kaasulle |
| η | dynaaminen viskositeetti |
| σ_{eff} | efektiivinen jännitys |
| ε_{eff}^p | efektiivinen plastinen muodonmuutos |
| L^{ijkl} | elastinen tensori |
| γ | entropian tuotto |
| c_k^p | faasin k ominaislämpökapasiteetti vakioaineessa, |
| c_k^v | faasin k ominaislämpökapasiteetti vakiotilavuudessa |
| ρ_k | faasin $k \in \{s, l, v, a\}$ tiheys |
| λ_k | faasin k lämmönjohtuvuus |
| G | geometrisen tekijä |
| η | huokoisuus |
| ϕ | huokoisuus |
| D_p | huokosdiffuusiokerroin |
| ζ | höyryn osuus kaasufaasista |
| \hat{B} | höyryn paine |
| ρ_a | ilman tiheys |
| σ | jännitystensori |
| k_g | kaasun permeabiliteetti |
| μ_g | kaasun viskositeetti |
| c_{CaX_2} | kalsiumin pitoisuus sidotussa vedessä |

| | |
|----------------------|----------------------------------------------------------------|
| $c_{\text{Ca}^{2+}}$ | kalsiumin pitoisuus vapaassa vedessä |
| β_i | kationin i ekvivalenttiosuus |
| CEC | kationinvaihtokapasiteetti |
| X^- | kationinvaihtopintapaikka |
| R_f | kemiallinen reaktionopeus eteenpäin |
| R_r | kemiallinen reaktionopeus taaksepäin |
| R | kemiallisen reaktion nettonopeus |
| C | kemialliset (chemical) prosessit ja reaktiot |
| \bar{D} | kokeessa mitattava kokonaismuodonmuutosnopeus |
| ϕ_i | komponentin i tilavuusosuus bentoniitissa |
| g | koordinaatiston metrinen tensori |
| \mathbf{X} | koordinaatti deformaantumattomassa alkugeometriassa |
| \mathbf{x} | koordinaatti deformaatuneessa geometriassa |
| D_f | kovariantti aikaderivaatta |
| ρ_b | kuivan bentoniitin ominaistiheys ($2\,760\text{ kg m}^{-3}$) |
| S | kyllästymisaste |
| κ_s | kyllästyneen bentoniitin permeabiliteetti, |
| l_0 | latentti lämpö höyrystymiselle |
| G | leikkausmoduuli |
| T | lämmönsiirron prosessit (thermal) |
| T | lämpötila |
| Π_{max}^v | maksimaalinen tilavuusrajoitettu paisumisaine |
| COMSOL | mallinnusohjelmisto |
| FLAC-3D | mallinnusohjelmisto |
| Numerrin | mallinnusohjelmisto |
| TOUGHREACT | mallinnusohjelmisto |
| p_0 | materiaaliparametri, van Genuchten |
| λ | materiaaliparametri, van Genuchten |
| M | mekaaniset prosessit ja ilmiöt (mechanical) |
| D | muodonmuutostensori |
| f | myötöfunktio |
| σ_Y | myötöjännitys |
| c_{NaX} | natriumin pitoisuus sidotussa vedessä |
| c_{Na^+} | natriumin pitoisuus vapaassa vedessä |
| ρ_f | nesteen tiheys |
| ϕ | nesteiden ja kaasujen tilavuusosuus: huokoisuus |

| | |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\vec{v}(x^i, t)$ | nopeuskenttä |
| C | oikeanpuoleinen Cauchy-Green -tensori |
| <i>C</i> | ominaiskapasiteetti |
| <i>p</i> | paine |
| <i>p_Y</i> | painekokeen avulla määritelty myötöjännitys |
| g | painovoiman kiihtyvyysektori |
| <i>a</i> | parametri, von Mises -mallissa |
| <i>k</i> | parametri, von Mises -mallissa |
| κ_s | permeabiliteetti |
| <i>D_s</i> | pintadiffuusiokerroin |
| S | Piola-Kirchhoff -jännitystensori |
| LOT | pitkäaikaiskoe Ruotsissa, Long Term Test of Buffer Material |
| $\dot{\lambda}$ | plastinen kerroin |
| <i>H</i> | plastinen moduuli |
| <i>v</i> | Poissonin suhde |
| Ψ | puristuma |
| <i>T₀</i> | referenssilämpötila |
| <i>K</i> | selektiivisyysvakio kationinvaihdolle |
| u | siirtymävektori |
| <i>I</i> | stoikiometrinen ionivahvuus |
| <i>k_T</i> | suhteellinen permeabiliteetti |
| <i>K^α</i> | systemin sisäinen parametri |
| ϵ^α | systemin sisäinen parametri |
| THC | termo-hydro-kemiallinen |
| THM | termo-hydro-mekaaninen |
| ξ_v | tilavuusosuus höyrylle |
| ξ_a | tilavuusosuus ilmalle |
| ξ_s | tilavuusosuus kiintoaineelle |
| ξ_l | tilavuusosuus vedelle |
| χ | vapaan ja kokonaisveden tilavuusosuuksien suhde |
| α | varastotekijä |
| γ_z | varauksen z omaavan ionin aktiivisuuserroin |
| Θ_l | veden haihtumisnopeus |
| <i>k_l</i> | veden permeabiliteetti |
| χ | veden saturaatio |
| ρ_w | veden tiheys; sekä että vapaan että sidotun ($\cong 1\,000\text{ kg m}^{-3}$), vaikka sidotun veden tiheys voikin olla tätä suurempi |

| | |
|---------|----------------------------------------------------------------|
| μ | veden viskositeetti |
| μ_l | veden viskositeetti, |
| H | virtausilmiöt (hydraulic) |
| CVFEM | voluumelementtimenetelmä, Control Volume Finite Element Method |
| FEM | äärellisten elementtien menetelmä, Finite Element Method |

1. Johdanto

Käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoituksen turvallisuuden arviointi riippuu olennaisesti kuparikapselia suojaavan bentoniittipuskurin käyttäytymisen ymmärtämisestä. Kuparikapselin elinikä säätelee suoraan kapseliin loppusijoitettujen radionuklidien vapautumisen alkamista. Kuparikapselin mahdollisen vaurion jälkeen bentoniittipuskuri voi toimia kulkeutumista rajoittavana tekijänä, mutta samalla bentoniittipuskuri voi osallistua kolloidien muodostumiseen.

Bentoniittipuskurin toiminta määräytyy osittain jo asennuksen jälkeisessä tilanteessa, jossa puskuri alkaa vettyä ja täyttää mahdolliset asennusraot. Asennusta seuraavia ajanjaksoja ovat järjestyksessä mm. (1) osittain kyllästynyt terminen, (2) kyllästynyt terminen, (3) pitkäkestoinen vuorovaikutus pohjaveden kanssa, (4) jääkausi, (5) kemiallinen jääkausieroosio sulamisvaiheessa. Terminen viittaa siihen noin 10 000 vuoden ajanjaksoon loppusijoituksen jälkeen, jolloin käytetyn polttoaineen lämmöntuotto on merkittävää.

Suomessa on selkeä kansallinen tarve bentoniitin kytketyn käyttäytymisen entistä parempaan ymmärtämiseen. PUSKURI-hankkeessa on jatkettu ja laajennettu KYT2010:n piirissä vuonna 2009 aloitettua tiivistä koordinoitua yhteistyötä. Sen puitteissa on saavutettu huomattavaa edistystä sekä yleisen THM¹- että THC²-mallinnuksen kehittämisessä että esimerkiksi bentoniitin reologisten ominaisuuksien ja siinä tapahtuvien kulkeutumisilmiöiden röntgenmikrotomografiin perustuvien uusien kokeellisten tutkimus-menetelmien kehittämisessä.

Julkaisun luvussa kaksi luodaan lyhyt yleiskatsaus bentoniitin ominaisuuksiin ja käyttäytymiseen. Luvussa kolme esitellään PUSKURI-hankkeen tavoitteet ja luvussa neljä käsitellään melko perusteellisesti saavutettuja tuloksia.

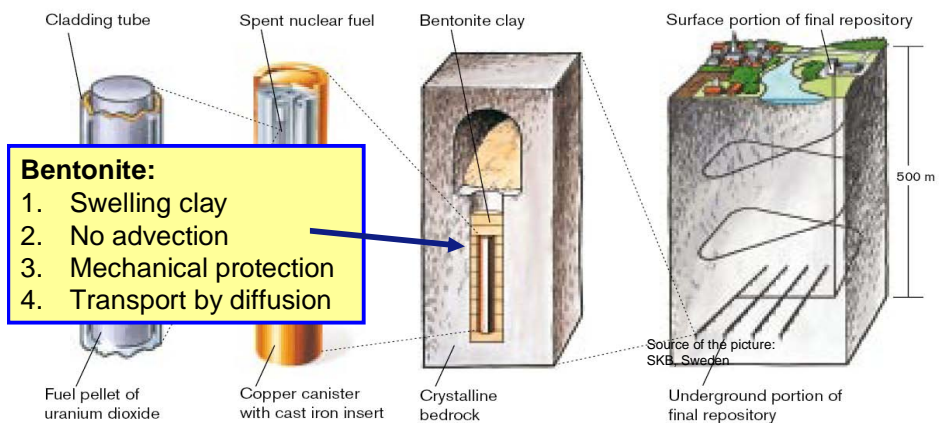
¹ Thermo-Hydro-Mechanical

² Thermo-Hydro-Chemical

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

KBS-3-tyyppisessä käytetyn polttoaineen loppusijoitusratkaisussa bentonitisavea käytetään eristämään tai puskuroimaan kuparikapseli ja kallioperä toisistaan (kuva 1). Kuparikapselit laitetaan loppusijoitusreikiin, joiden täytteenä tulee noin 23–24 tonnia täysin kuivaa bentoniittia ja noin 6,5 tonnia vettä. Bentonitiin täyttämä osuus sijoitusreiän tilavuudesta on noin 14–15 m³, josta asennusvaiheessa jää vajaaksi noin 2,5 m³, jonka verran vettä kalliosta ja tunnelinäytteestä täytyy siirtyä bentoniittin, jotta se on täysin kyllästynyt. Bentonitiita tai vastaavaa materiaalia käytetään myös loppusijoitustunnelin täytteessä.

Bentoniittipuskurille asetettuja vaatimuksia, bentoniitin rakennetta ja bentoniitille tapahtuvia prosesseja kuvataan kutakin tässä luvussa omissa kappaleissaan. Aihepiiri on laaja, joten esitetty kuvaus on lyhyt.



Kuva 1. KBS-3-tyyppisen käytetyn ydinpolttoaineen periaatekuvaus ja bentoniitin tehtävät siinä (muokattu; SKB 2006b).

2.1 Bentoniittipuskurin tekniset vaatimukset ja toimintakykytavoitteet käytetyn polttoaineen loppusijoituksessa

Bentoniittipuskurin päätehtävät ja niitä vastaavat prosessiluokat ovat:

- o veden virtauksen minimointi kuparikapselin ympäristössä (hydrauliset prosessit, H): alhainen vedenjohtavuus puskurissa
- o suotuisan kemiallisen ympäristön ylläpito (kemialliset, C, ja termiset, T, prosessit)
- o vedessä tapahtuvan aineensiirron (esim. radionuklidien vapautuminen) viivästäminen tai rajoittaminen (CH): aineen siirto vain diffuusiolla
- o kuparikapseliin kohdistuvan mekaanisen kuorman rajoittaminen (mekaaniset prosessit, M): paisunta(paine) ja elasto-plastiset ominaisuudet
- o vähäistä suuremman mikrobiologisen toiminnan rajoittaminen (B).

Bentoniitin kokeellinen tutkimus ja mallinnus ovat perinteisesti kulkeneet luokituksen THM tai THC mukaan, mutta nyt ollaan menossa kohti THMC(B)-tyyppistä toimintaa, missä B on vielä suluissa, koska työtä biologisten prosessien tutkimiseksi bentoniitissa on tehty toistaiseksi vielä vähän.

2.1.1 Puskurin tehtävät

Bentoniittipuskurin tehtävänä käytetyn polttoaineen loppusijoitustilassa on eristää ja suojata kuparikapseli, jonka sisälle käytetty polttoaine on sijoitettu. Kuparikapselia voi uhata mekaaninen vaurioituminen esim. maanjäristysten laukaisemien kalliosiiirrosten yhteydessä, jolloin puskurin tehtävänä on vaimentaa mekaanista rasitusta. Kuparikapseli voi myös korrodoitua, jos sen pinnalle pääsee erilaisia korroosiota aiheuttavia yhdisteitä. Niinpä bentoniittipuskurin yksi tärkeimpiä tehtäviä on estää pohjaveden virtaus ja sitä myötä advektio, joka voisi tehokkaasti kuljettaa erilaisia korrodoivia yhdisteitä. Bentoniittipuskurin tehtävä on myös viivästyttää radionuklidien mahdollista vapautumista kuparikapselistä muualle loppusijoitustilaan.

Asennusvaiheen jälkeen kuparikapselissa olevan käytetyn polttoaineen lämmöntuotto on melko suurta, vastaten lähes sähkökiukaan keskimääräistä tehontuottoa, joten lämpöä on johdettava kallioperään, jotta kapselin pintalämpötila ei nousisi liikaa (yli 100 °C). Bentoniitin lämmönjohtavuuden on siis oltava myös

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

osittain kyllästyneenä riittävän suuri, jotta lämpötilaehto täyttyy kaikissa olosuhteissa ja kaikkina aikoina.

Täysin kyllästyneessä ja riittävän tiheässä bentoniitissa ($> n. 1\ 000\ \text{kg/m}^3$) aineensiirto tapahtuu vain diffuusiolla, joka bentoniitin tapauksessa on tehokkaasti kytketty vuorovaikutukseen bentoniitin rakenteellisten pintojen kanssa: kationinvaihto, pintadiffuusio, anioniekskluusio ja päätypaikkojen pintakompleksointi ovat esimerkkejä kytkennän laajasta vaikutuksesta.

Mikrobit voivat elää monenlaisissa olosuhteissa ja tuottaa haitallisia yhdisteitä, joista esimerkkinä on sulfaatin pelkistyminen kuparin korroosiot aiheuttavaksi sulfidiksi. Mikrobitoimintaa kannattaa siis rajoittaa ja tähän on pyritty asettamalla vaatimus bentoniitin paisuntapaineesta (eli kuivatiheydestä) korkealle.

2.1.2 Puskurille asetettuja ehtoja

Täyttääkseen edellä esitetyt vaatimukset

- o puskurin veden johtavuuden tulee olla riittävän alhainen advektion estämiseksi
- o paisuntapaineen pitää olla riittävä, jotta sijoitusreikä on tiukka ja sillä on kyky tiivistyä itsekseen; lisäksi tällä pyritään takaamaan mikrobitoiminnan vähäisyys ja estämään kuparikapselin vajoaminen sijoitusreiän pohjalle
- o riittävän pieni huokoskoko, jotta radionuklidit eivät voi kulkeutua kolloideina
- o kyky antaa riittävä mekaaninen suoja kuparikapselille pieniä kalliosiirroksia vastaan
- o olla riittävän hyvä lämmönjohde
- o paisuntapaineen pitää kehittyä riittävän nopeasti.

Jotta yllä esitetyt ehdot täytyisivät, niin esim. Posiva Oy käyttää seuraavia suunnitteluperusteita (Posiva TKS-2009):

- o montmorillonitiin osuus bentoniitissa tulee olla vähintään 75 %
- o täysin kyllästyneen bentoniitin tiheys tulee olla suurempi kuin $1\ 950\ \text{kg/m}^3$ mutta alle $2\ 050\ \text{kg/m}^3$
- o puskurin tulee olla niin taipuisa, että se vaimentaa alle 100 mm:n leikkaustyyppisen kalliosiirtymän vaikutusta riittävästi
- o koko loppusijoitustila tulee suunnitella niin, ettei lämpötila puskurissa ylitä $100\ ^\circ\text{C}$.

2.2 Bentoniitin rakenne ja ominaisuudet

Bentoniitti määritellään mineraalikoostumuksensa perusteella pääasiallisesti smektiittimineraaleista muodostuvaksi aineeksi (Neuendorf ym. 2005). Bentoniittiesiintymät syntyvät yleensä vulkaanisen tuhkan sedimentoitessa ja muuttuessa merivesiolosuhteissa, joten eri esiintymissä kemiallinen koostumus (esim. rauta- ja magnesiumpitoisuus) voi olla erilainen riippuen mm. alkuperäisen tulli- vuoriaineksen koostumuksesta. Bentoniitin nimi tulee Wyomingin alueelta, jossa sijaitsevat muodostumat ovat laajasti tuotantokäytössä. Bentoniittitutkimuksessa käytetyn tuotemerkin 'MX-80' voitaneen katsoa viittaavan yleisesti natriumuotoiseen Wyomingin bentoniittiin. Bentoniittiaines on louhittavissa esiintymissä hyvinkin kovaa ja kiinteää, vaikka sen luonnollinen vesipitoisuus on jopa 30 %:n suuruusluokkaa. Louhittu bentoniitti murskataan ja kuivataan, minkä jälkeen siitä valmistetaan käyttötarkoituksen mukaisesti tuotteita. Seulomalla erilleen halutut raeluokat saadaan granulista bentoniittia ja pulverituotteita saadaan eriasteisesti jauhattamalla. Käyttötarkoituksesta riippuen bentoniitti voidaan esimerkiksi aktivoida antamalla sen reagoida NaCO_3 :n kanssa, jolloin saadaan Na-bentoniittia.

Bentoniitin päämineraali on montmorilloniitti, joka kuuluu laajempaan smektiittien paisuvahilaisten mineraalien ryhmään. Mineraalin erikoisominaisuuksia ovat rakenteessa olevien Na- ja/tai Ca- kationien vaihtuvuus ympäristönsä kanssa sekä mineraalihilan kyky sitoa vaihteleva määrä vettä ja paisua sen vaikutuksesta. Molemmat ominaisuudet liittyvät yleisesti smektiittiryhmän mineraaleihin mutta ovat erityisen selvästi havaittavat montmorilloniitilla.

Bentoniitissa on lisäksi yleensä vaihteleva määrä sivumineraaleja. Sivumineraalien kokonaismäärä on suuruusluokkaa 15–30 %, josta valtaosa on tyypillisesti kemiallisesti suhteellisen inertejä silikaattimineraaleja, kvartssia ja maasälpä. Bentoniitin kohonnut rautapitoisuus ilmenee esim. hematitiin, magnetiitin ja/tai götiitin esiintymisenä sivumineraaleissa, ja rikin läsnäolo puolestaan lähinnä pyriitin esiintymisenä. Rikkiä voi olla myös sulfaattimineraaleina, lähinnä kipsinä ja baryyttinä. Karbonaatit (kalsiitti, dolomiitti, sideriitti) ovat myös bentoniiteissa yleisesti tavattuja sivumineraaleja.

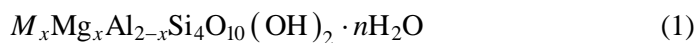
Paitsi, että bentoniitin sivumineraalit voivat olla hyvin merkittäviä loppusijoituksen lähialueen geokemian (mm. Eh ja pH) kannalta, kertovat ne myös bentoniittimuodostuman synty- ja kehityshistoriasta. Rapautumista hyvin kestävät silikaatit voivat olla alkuperäisiä, lähes muuttumattomia vulkaanisia mineraalipartikkeleita, mihin voi viitata myös niiden tyypillisesti smektiittiaainesta selvästi

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

suurempi partikkelikoko. Korkea Fe-Mg-mineraalien määrä viittaa suhteellisen emäksisestä vulkaanisesta aineksesta syntyneeseen bentoniittiin. Karbonaatti- ja sulfaattimineraali saattavat puolestaan olla autigeenisia meren pohjaan sedimentoituneen bentoniitin mineraaleja, kun taas kaoliini voi viitata esiintymän myöhempään mantereelliseen muuttumiseen.

2.2.1 Montmorilloniitin kidekemia

Montmorilloniitti on yksi jäsen paisuvahilaisten savimineraalien – smektiittien – ryhmässä, johon kuuluvat myös mm. nontroniitti, saponiitti, hektoriitti, sauponiitti, beidelliitti ja volkonskoiitti. Montmorilloniitin kemiallinen kaava on yleisessä muodossa:



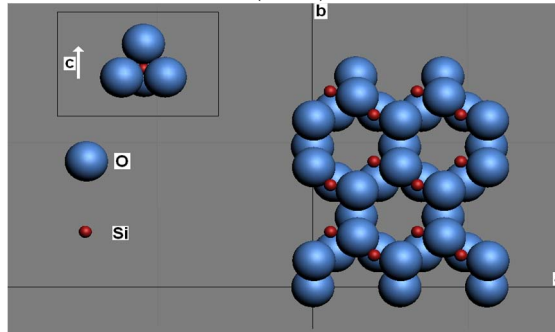
missä vaihtuva komponentti M koostuu suurimmaksi osaksi kationeista Na^+ tai $(0,5 \cdot)Ca^{2+}$ (määrät varausekvivalentteina), mutta olosuhteista riippuen myös K^+ ja $(0,5 \cdot)Mg^{2+}$ kationeista. Vaihtuvan kationin ekvivalenttimäärä riippuu alumiinia korvaavan magnesiumin määrästä, joka yleensä on suuruusluokkaa $x \approx 0.33$. Monet smektiittiryhmän mineraalit sisältävät myös kahden ja kolmenarvoista rautaa (erit. nontroniitti, saponiitti). Rautaa on pieninä määrinä myös montmorilloniitissa. Veden määrä kuivassa montmorilloniitissa on noin 8–10 % (painosta, 105 °C poistuva vesi), eli $n \approx 2$.

2.2.2 Montmorilloniitin kiderakennemalli

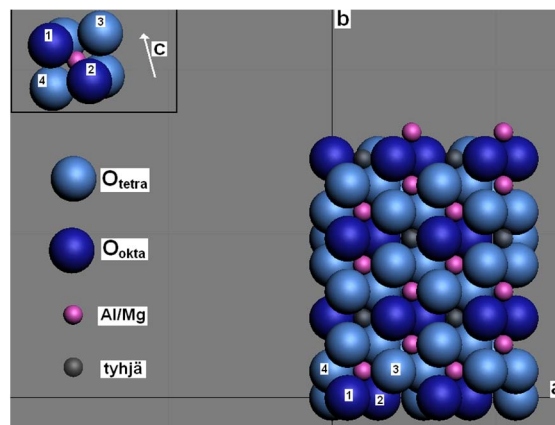
Kuten kaikissa silikaattimineraaleissa, perusrakenneyksikkönä verkkosilikaateisakin on neljän hapen tetraedrisesti ympäröimä piiatomi. Pii-happi-tetraedrit ovat kiinnittyneet happiatomien välityksellä kaksiulotteiseksi verkoksi, jossa yksittäinen ”silmä” muodostuu kuudesta tetraedristä (kuva 2). Smektiittien rakenteessa kaksi tällaista verkkoa on asettunut vastakkain siten, että tetraedriverkossa vapaaksi jääneet happiatomit osoittavat toisiaan kohti, mutta eivät kuitenkaan ole kohdakkain. Verkkoja liittävästä toisiinsa niiden väliin sijoittuneet alumiini- ja/tai magnesium-atomit, joilla kullakin on kuusi happiatomia lähimpänä ympäristönään (kuva 3). Kunkin happioktaedrin kuudesta happiatomista neljä on tetraedriverkon vapaaksi jääneitä happiatomeja (tetraedrin ”kärkeä”), joiden lisäksi rakenteeseen liittyy kaksi ”oktaedristä” hydroksyyli-hapetta (OH^-), jotka eivät muodosta sidosta piiatomien kanssa, mutta sijaitsevat samassa tasossa kuin

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

pii-happitetraedrien kärjet. Rakenteen geometria esitetään usein tetraedri- (T) ja oktaedri- (O) monikulmioiden avulla (TOT).



Kuva 2. Verkkosilikaattien perusyksikkö: 1) pii-happi-tetraedri (a–b-akselien tasosta katsottuna); 2) tetraedriverkko c-akselin suunnasta katsottuna. Ylemmän (päälle tulevan) pii-happiverkon Si-atomit havainnollistavat verkkojen keskinäistä siirtymää ($\Delta a = -1,867 \text{ \AA}$).

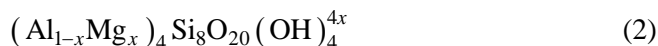


Kuva 3. Tetraedriverkkojen oktaedrinen liittymä: 1) Vasemmassa yläkulmassa neljästä tetraedrin kärjestä ja kahdesta OH⁻-ryhmästä kationin (Al, Mg) ympärille muodostuva 6-koordinaatio (oktaedri); 2) oktaedriverkko c-akselin suunnasta katsottuna. Rakenteen dioctaedrisuus ilmenee siten, että joka kolmas oktaedrinen paikka on tyhjä.

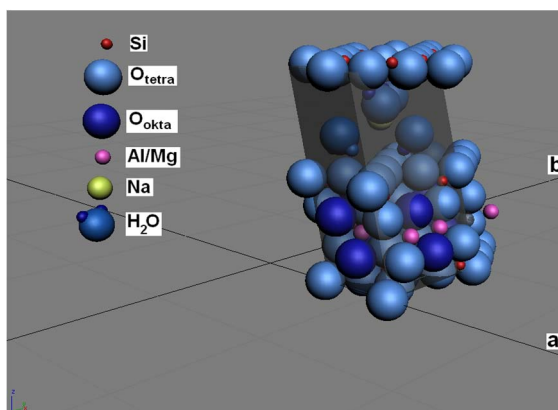
Kiteisen aineen rakennetta kuvataan käsitteen 'alkeiskoppi' (unit cell) avulla, joka on pienin rakenteen täysin määrittelevä yksikkö (kuva 4). Montmorilloniitin jatkuvan jaksollisen rakenteen määrittelevän alkeiskopin voidaan katsoa koostuvan 36:sta kiinteällä hilapaikalla sijaitsevasta atomista/molekyylisestä (taulukko 1) ja näiden muodostaman kerroksen välisestä tilasta, jossa sijaitsee vaihtuva kationi ja vesimolekyylejä. Kemiallisena kaavana alkeiskopin verkkosilikaattikerros vastaa siten edellä esitettyä kemiallista kaavaa kerrottuna kahdella. Kerroksella

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

on negatiivinen varaus, jonka kerrosten välillä sijaitseva vesimolekyylien kanssa esiintyvä vaihtuva kationi tasapainottaa:



Montmorilloniitin alkeiskoppi koostuu mineralogisen c-akselin suunnassa neljästä happiatomikerroksesta, jotka yhdessä muodostavat päällekkäin ladotun TOT-geometrian. Verkkosilikaateille tyypillisesti rakenne ei siten ole jatkuva, vaan koostuu päällekkäin ladotuista levyistä, jotka smektiittien tapauksessa ovat levyjen väliin asettuneiden kationien ja vesimolekyylien elektrostaattisesti yhteen liimaamia (kuva 4). Kuvaan 4 on hahmoteltu alkeiskoppia kuvaava viinosärmiö, joka käsittää kiinteän kiderakennejakson lisäksi kerrosten väliin jäävän tilan, jossa vaihtuvat kationit ja vesimolekyylit sijaitsevat. Kuvan rakenne perustuu yksinkertaistettuun geometriaan, jossa tetraedrit muodostuvat toisiaan sivuavista 2,8 ångströmin ($2,8 \text{ \AA} = 0,28 \text{ nm}$) läpimittaisista happi-ioneista, jolloin yhden TOT-kerroksen paksuudeksi tulee 11,2 Å. Kuvassa 4 levyjen väliin jätetty tila on korkeudeltaan 3,8 Å, johon on sijoitettu 4 vesimolekyyliä ja Na^+ -ioni (ionisäde 0,97 Å). Todellisuudessa noin kaksi alkeiskoppia kolmesta sisältää kationin. Neljä vesimolekyyliä alkeiskoppia kohti on likimain kuivan montmorilloniitin vesipitoisuus.



Kuva 4. Montmorilloniitin kiderakenne ja alkeiskoppi. Alkeiskopin mitoituksi saadaan hapen ionisäteestä (1,4 Å) $a = 5,6 \text{ \AA}$, $b = 9,7 \text{ \AA}$. Alkeiskopin korkeudeksi on oletettu 15 Å, jolloin kerrosten välisen tyhjän tilan korkeudeksi tulee 3,8 Å.

Vaikkakin montmorilloniitin symmetria kunkin päällekkäisen verkon tasolla on heksagoninen (kuusikulmainen), on todellinen kolmiulotteinen symmetria kui-

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

tenkin monokliininen (vinosärmiö, jossa yksi kulma, β , ei ole suora), koska tetraedriversokkojen välillä on kationien oktaedrisestä koordinaatiosta johtuva sivutainen siirtymä. Toisin kuin useissa korkeammassa lämpötiloissa syntyneissä silikaattimineraaleissa, on montmorilloniitin tetraedrisesti koordinoituneena atomina lähes pelkästään pii. Alumiini, joka ionisäteensä puolesta voi korkeammassa lämpötiloissa korvata piitä, on montmorilloniitissa lähes pelkästään oktaedrisellä paikalla. Montmorilloniitti on dioktaedrinen verkkosilikaatti, mikä tarkoittaa että 2/3:een rakenteessa olevista oktaedrista koloista sijoittuu kationi (Al^{3+} , Mg^{2+}), ja joka kolmas oktaedrinen paikka on tyhjä (kuva 3). Magnesiumin korvatussa alumiinia syntyy rakenteeseen negatiivinen sähköinen varausylimäärä. Verkkosilikaattirakenteissa yleisesti varausylimäärää voi syntyä oktaedrisissa paikoissa tapahtuvan ionien korvautumisen lisäksi myös tetraedrisissa paikoissa: osassa pii-happi-tetraedreja piitä (Si^{4+}) voi korvata alumiini (Al^{3+}). Levyjen väliin sijoittuvat kationit tasapainottavat syntyvän negatiivisen kerrosvarauksen. Montmorilloniitissa tetraedrisenä kationina on lähes pelkästään Si^{4+} .

Monilla verkkosilikaateilla on edellä kuvattu kahdesta tetraedrikerroksesta ja niitä yhdistävästä oktaedrikerroksesta muodostuva kolmikerrosrakenne, jossa mineraalien huomattavatkin fysikaalisten ominaisuuksien erot syntyvät primäärisesti ionien korvautumisista ja kationipaikkojen täyttymisasteesta. Montmorilloniitin kanssa kiderakenteeltaan analogisia ovat mm. kiteisten kivien primäärimineraaleina esiintyvät muskoviitti ja biotiitti, joissa korkeahko syntylämpötila mahdollistaa kationien korvautumista myös tetraedrisissa paikoissa ($\text{Al}^{3+} \Rightarrow 25\% \text{Si}^{4+}$ -paikoista), ja korkea kerrosvaraus (-2 alkeisvarausta/36 atomia) tasapainottuu verkkojen väliin kiinteästi – kovalenttisella sidoksella – kiinnittyvän kaliumin (K^+) välityksellä. Kiilteistä muskoviitti (K-Al-kiille) on montmorilloniitin tavoin dioktaedrinen, kun taas flogopiitti on trioktaedrinen K-Mg-kiille. Illiitti on kidekemiallisesti montmorilloniitin ja muskoviitin välimaastoon sijoittuva yleisesti tavattava savimineraali ja tyypillisesti myös muskoviitin rapautumistuote. Illiitissä on yleensä tetraedrista alumiinia, mutta vähemmän kuin muskoviitissa. Toisaalta dioktaedrisen alumiinin korvautuminen muilla kationeilla (Mg, Fe, Mn) aiheuttaa kuitenkin kerrosvarauksen, joka on suuruudeltaan muskoviitin ja montmorilloniitin välimaastossa. Koska illiittiä syntyy tyypillisesti happamassa rapautumisympäristössä, kerrosvarausta kompensoi kaliumin lisäksi hydratoitunut protoni (H_3O^+) ja kerrosten välissä esiintyy myös vesimolekyylejä ("hydrokiille"). Illiitin kiilteitä alempi kerrosvaraus heikentää kationien kovalenttista (elektroniparin välittämää) sitoutumista kerrosväliin, joten illi-

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

tillä on tyypillisesti kationin vaihtokapasiteettia, joskin vähemmän kuin smektiiteillä.

Smektiittien ja erityisesti montmorilloniitin erityisominaisuuksiin vaikuttavat merkittävästi verkkosilikaattikerrosten liittyminen toisiinsa ja kerrosten välisen tilan ominaisuudet. Montmorilloniitin kerrosvaraus on suuruusluokaltaan 0,5–1 alkeisvarausta/36 atomia, ja se syntyy lähes pelkästään kaksiarvoisen kationin korvatussa alumiinia dioktaedrisessä paikassa. Kerrosten välistä varausta tasapainottava kationi sitoutuu rakenteeseen elektrostaattisesti ja on ympäristönsä kanssa helposti vaihtuva.

Montmorilloniitin kiderakennemalli

Kiderakenne, kemiallinen koostumus ja niiden yhdessä muodostamat sisäiset lainalaisuudet määrittelevät mineraaliaineksen fysikaalis-kemiallisen käyttäytymisen. Savimineraalien kiderakenteet ovat jo pitkään olleet tunnettuja yleisellä tasolla ja ne löytyvät alan kirjallisuudesta. Menetelmien kehityksessä lisätietoa on saatu eri hilapaikkojen täyttymisestä, vakansseista ja toisiaan korvaavien ionien järjestyksen epäjärjestyksistä. Viani et al. (2002) esittivät epäjärjestyksellisten tarkastelun lisäksi yksityiskohtaisen montmorilloniitin kiderakennemallin, jossa annetaan myös Rietveld-menetelmällä tarkennetut atomien paikkakoordinaatit. Kyseinen rakennemalli on katsottavissa kolmiulotteisena American Mineralogist'in kiderakennetietokannan kautta.

Kuvissa 2–4 esitetty kolmiulotteinen montmorilloniitin kiderakennemalli on tehty tässä työssä montmorilloniitin fysikaaliskemiallisen käyttäytymisen konseptualisoinnin apuvälineeksi. Rakenteen atomien koordinaatit on laskettu yleisen geometrian perusteella (taulukko 1), ja ne ovat yhdenmukaiset Vianin ym. (2002) esittämien kanssa. Yleisesti ottaen kiderakenteiden visualisoinnissa käytetään kolmea atomien suhteen erilaista konseptualisointia. Muun muassa edellä mainittu American Mineralogist'in tietokannan³ esitystapa kuvaa atomien koot olettaen ne varauksettomiksi, jolloin esimerkiksi happiatomi on hieman pienempi kuin piiatomi. Lisäksi selkeyden vuoksi atomien elektroniverhoja ei kuvata toisiaan kohtaaviksi, vaan niiden välille on merkitty sidosta kuvaava "tanko". Toinen, ja hyvin perinteinen tapa esittää silikaattien kiderakenteet on kuvata itse atomien sijasta niiden keskinäisen sijainnin muodostama geometrinen kuvio: tetraedri, jonka nurkkapisteet kuvaavat happiatomien sijaintia keskipisteessä olevan piiatomin ympärillä ja säännöllinen oktaedri, jonka kuusi nurkkaa kuvaavat kukin yhtä lähellä keskusatomia sijaitsevia happiatomeja. Silikaattien kiderakennetutkimuksen pioneeri, Linus Pauling käytti periaatetta, että atomien kokona käytettiin niiden ionimuotoisen elektronipilven vaikutussädettä. Empiiristen tulosten pohjalta Pauling (1929) laati kidekemialliset rakennesäännöt, joiden perusteella kiderakenteet ja eri ionien koordinaatioluvut ja mahdolliset sijaintipaikat mineraaliteksteissä on helppo ymmärtää. Tämä esitystavan voidaan katsoa olevan lähinnä realistista, joskaan silikaattimineraalit eivät ole tarkkaan ottaen ole ionikiteitä, vaan niiden sidoksissa on huomattavasti kovalenttisuutta (elektroniverhot "uppoavat" osin toisiinsa).

Kuva 5. Taustatietoa kuvia varten.

³ <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php?mineral=montmorillonite>

2. Bentonitiin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

2.2.3 Montmorilloniitin teoreettiset ominaisuudet

Edellä esitetystä montmorilloniitin alkeiskopin sisällöstä voidaan laskea teoreettinen arvo mm. montmorilloniitin tiheydelle, mineraalin sisäiselle huokoisuudelle ja ionivaihtokapasiteetille. Alkeiskoppi koostuu kiinteiden hilapaikkojen osalta 20 happiatomista, 4 hydroksyyylimolekyylistä, 8 piiatomista ja yhteensä neljäsentä alumiini-magnesiumatomista (taulukko 2). Tämän lisäksi oletetaan alkeiskopin kerrosten välisessä tilassa olevan 4 vesimolekyyliä ja 0,67 vaihtuvaa Na^+ -ionia (kuva 4). Rakenteen teoreettinen mitta määräytyy hapen ionisäteestä (2,8 Å) olettaen elektroniverhot palloiksi, jotka tetraedrissä sivuavat toisiaan. Geometrisella tarkastelulla nähdään, että alkeiskopin akselit ovat: $a = 5,6 \text{ \AA}$ ja $b = a \cdot 3^{1/2} = 9,7 \text{ \AA}$. Yhden TOT-kerroksen teoreettinen paksuus on vastaavasti 11,2 Å. Todellisen montmorilloniitin röntgendiffraktometrisesti määritetyt hilaparametrit ovat jonkin verran pienemmät (Viani et al. 2002): $a = 5,18 \text{ \AA}$; $b = 8,98 \text{ \AA}$; $c = 15 \text{ \AA}$. Alkeiskopin tilavuuksiksi saadaan edellä mainituista parametreista: $V_{\text{teor}} = 815 \text{ \AA}^3$; $V_{\text{Viani}} = 698 \text{ \AA}^3$. Teoreettisten ja mitattujen hilaparametrien ero selittyy pääosin sillä, että silikaattien osin kovalenttisissa atomien välisissä sidoksissa elektronipilvet yhtyvät osittain.

Atomimassoista ja alkeiskopin teoreettisesta tilavuudesta saadaan muunnoskertoimella ($N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$) montmorilloniitille teoreettinen tiheys $1\,640 \text{ kg/m}^3$. Vianin et al. (2002) määrittämällä alkeiskopin tilavuudella tiheydeksi tulee n. $1\,900 \text{ kg/m}^3$, jos käytetään samaa ainemäärää. Kaavan 1 mukaisen montmorilloniitin ($x = 0,33$, $n = 2$) kemiallinen koostumus oksidiprosenteina on esitetty taulukossa 1. Vaihtuvan kationin (Na^+) määrä kemiallisesta kaavasta laskettuna on 82 mEq/100 g oletuksella, että kaikki lamellitilassa olevat kationit ovat vaihdettavissa.

Taulukko 1. Montmorilloniitin teoreettinen koostumus painoprosenteina.

| | % |
|--------------------------|------|
| SiO_2 | 59,6 |
| Al_2O_3 | 21,1 |
| MgO | 3,3 |
| Na_2O | 2,5 |
| H_2O^+ * | 4,5 |
| H_2O^- | 8,9 |
| summa | 100 |

* H_2O^+ on kidevettä (OH), H_2O^- on lamelleissa olevaa vettä, joka haihtuu kuumennuksessa (105°C).

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

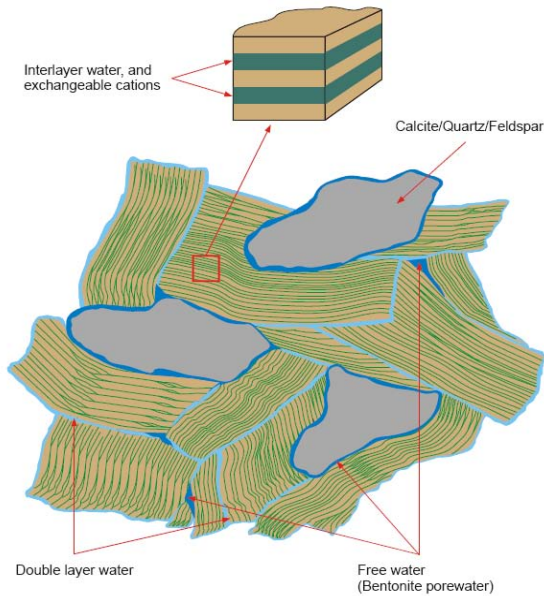
Taulukko 2. Montmorilloniitin kiderakennemallin atomien keskipisteiden koordinaatit (Å) suorakulmaisessa koordinaatistossa. TO = tetraedrinen happi; OO = oktaedrinen OH⁻ryhmä; AlMg = oktaedrisesti koordinoitunut kationi, etupäässä Al. Alkeiskoppi toistuu a-akselin suunnassa 5,6 Å välein ja b-akselin suunnassa 9,7 Å välein. Verkkosilikaattikerroksien väliin sijoittuvia vaihtuvia kationeja ei ole esitetty taulukossa. Rakenteen toistumisen c-akselin suunnassa riippuu kerrosväleissä olevien vesimolekyylien määrästä.

| | a | b | c | | a | b | c |
|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| TO-1 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | OO-1 | 2,800 | 0,000 | 2,286 |
| TO-2 | 1,400 | 2,425 | 0,000 | OO-2 | 0,000 | 4,851 | 2,286 |
| TO-3 | 4,200 | 2,425 | 0,000 | OO-3 | 0,933 | 0,000 | 4,926 |
| TO-4 | 2,800 | 4,850 | 0,000 | OO-4 | 3,733 | 4,851 | 4,926 |
| TO-5 | 1,400 | 7,275 | 0,000 | AlMg-1 | 1,866 | 1,617 | 3,606 |
| TO-6 | 4,200 | 7,275 | 0,000 | AlMg-2 | 4,851 | 3,233 | 3,606 |
| TO-7 | 0,000 | 1,617 | 2,286 | AlMg-3 | 4,851 | 6,466 | 3,606 |
| TO-7 | 2,800 | 3,233 | 2,286 | AlMg-4 | 1,886 | 8,083 | 3,606 |
| TO-9 | 2,800 | 6,466 | 2,286 | Si-1 | 0,000 | 1,617 | 0,572 |
| TO-10 | 0,000 | 8,085 | 2,286 | Si-2 | 2,800 | 3,233 | 0,572 |
| TO-11 | 3,733 | 1,617 | 4,926 | Si-3 | 2,800 | 6,466 | 0,572 |
| TO-12 | 0,933 | 3,233 | 4,926 | Si-4 | 0,000 | 8,085 | 0,572 |
| TO-13 | 0,933 | 6,468 | 4,926 | Si-5 | 3,733 | 1,617 | 6,641 |
| TO-14 | 3,733 | 8,085 | 4,926 | Si-6 | 0,933 | 3,233 | 6,641 |
| TO-15 | 3,733 | 0,000 | 7,212 | Si-7 | 0,933 | 6,468 | 6,641 |
| TO-16 | 2,333 | 2,425 | 7,212 | Si-8 | 3,733 | 8,085 | 6,641 |
| TO-17 | 5,133 | 2,425 | 7,212 | | | | |
| TO-18 | 0,933 | 4,850 | 7,212 | | | | |
| TO-19 | 2,333 | 7,275 | 7,212 | | | | |
| TO-20 | 5,133 | 7,275 | 7,212 | | | | |

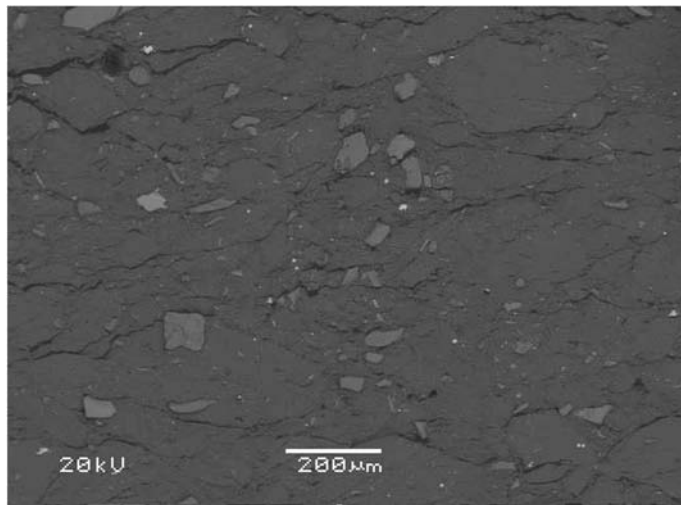
2.2.4 Bentoniitin nanotason rakenne

Bentoniitin päämineraali montmorilloniitti koostuu siis ohuista levyistä, joiden paksuus on noin yksi nanometri ja halkaisijaa vastaava mitta noin 200–400 nm. Riippuen montmorilloniitin kationimuodosta ja mahdollisista muista tekijöistä ilmakuvassa bentoniitissa on muutamia kymmeniä montmorilloniittilevyjä päällekkäin ja niiden välissä noin yksi molekyylikerros vettä (kuva 6). Huonekuivassa bentoniitissa on näin ollen noin 10–15 painoprosenttia vettä, josta pääosa on lamellien välisessä tilassa. Bentoniitin sivumineraalit (silikaatit, karbonaatit, oksidit ym.) ovat tyypillisesti raekooltaan montmorilloniitti-perusmassan rakeita jopa tuhat kertaa suurempia (kuva 7).

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen



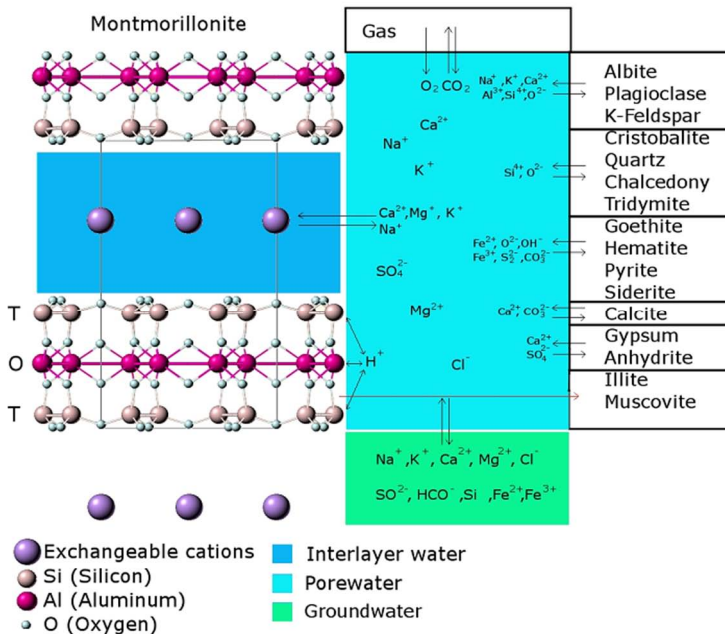
Kuva 6. Bentoniitin mikrorakennetta. (Bradbury & Baeyens 2002)



Kuva 7. SEM/BSE (back scatter) kuva MX-80-bentoniitista. Montorilloniitti-pohjamassan seassa näkyy sivumineraaleja, esim. maasälpä, kvartsia ja Fe-oksiedeja. Mineraalit näkyvät sitä vaaleampina mitä tiheämpiä ne ovat (kirkkaat ovat pääasiassa oksiedeja). Kuva-alan leveys luonnossa n. 1,5 mm. Kuva: Marja Lehtonen, GTK.

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

Montmorillonitiin lamellien sisäiset olosuhteet poikkeavat huomattavasti veden esiintymisen ja ominaisuuksien kannalta bentoniittimassan mineraalirakeiden välisestä huokostilasta ja edelleen puskuria ympäröivästä pohjavedestä (kuva 8). Verkkosilikaattilevyillä on negatiivinen nettovaraus, jota levyjen pinnalle kiinnittyneet kationit (Na, Ca, K, Mg) kompensoivat. Polaariset vesimolekyylit pyrkivät muodostamaan hydrataatiokehän kationien ympärille. Koska nämä kationit eivät ole paikoilleen sidottuja levyjen pinnalle, levyjen välissä on tavallaan erittäin väkevä suolaliuos, joka pyrkii sitomaan kaiken tarjolla olevan veden. Kun vettä on vähän, tämä pyrkimys liittyy kationien hydratoitumiseen, ja kun vesikerroksen paksuus kasvaa, taipumus liittyy levyjen välisten varauksen aiheuttamaan sähköiseen karkottavaan voimaan. Kompensoiivat kationit kuitenkin varjostavat levyjen varauksia, ja kahdenarvoisten kationien peittämällä levyillä karkottava voima katoaa, kun noin kymmenen vesiatomikerrosta on levyjen välillä. Siten kalsiummuotoinen montmorillonitti ei paisu loputtomiin, mutta natriumuotoinen hajoaa aina yksittäisiksi levyiksi asti varsin korkeissakin suolapitoisuuksissa, jos paisuminen voi jatkua tilan puutteen rajoittamatta.



Kuva 8. Kaavio puskurisysteemin faaseista ja mahdollisista vuorovaikutuksista (Itälä 2009).

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

Kiven ja veden välinen faasirajapinta poikkeaa yleensäkin ominaisuuksiltaan kummastakin rajaamastaan faasista. Bentoniitissa mineraali-vesi-faasirajan ominaispinta-ala on erittäin suuri johtuen erityisesti lamellien välisestä tilasta. Toisaalta hyvin hienorakeista saviainesta sisältäville maalajeille on yleensäkin luonteenomaista korkea huokoisuus, vesipitoisuus ja koheesio, koska partikkelien välisen huokostilan ollessa pienikokoista tulee faasirajapinnalle muodostuvan sähköisen kaksoiskerroksen suhteellinen merkitys suureksi. Savet pysyvät koossa (koheesiomaalaji), ovat erittäin huokoisia ja saavat erityisominaisuuksia (esim. plastisuus) nimenomaan huokostilaan osin elektrostaattisesti sitoutuvan veden ansiosta.

Lamellien välisessä tilassa korkea negatiivinen sähköinen varaus on kerrosvarauksesta johtuva. Lamellien välissä olevat kationit ovat suhteellisen heikosti kiinnittyneet ja voivat siten vaihtua ympäristössä olevien kationien kanssa, kun taas lamellitila on anioneilta pääsääntöisesti kiellettyä aluetta (anion exclusion). Levyjen päädyt ja muut mineraalirakeiden ulkopinnat ovat myös varautuneet, mutta niissä varaus aiheutuu pinnan protoneista, joten päätyjen varaus on alhaisessa pH:ssa positiivinen ja korkeassa pH:ssa negatiivinen. Tällaisia pintapaikkoja kutsutaan yleisesti pintakompleksaatiopaikoiksi, ja niihin voi kiinnittyä kationeita korkeassa pH:ssa ja anioneita alhaisessa pH:ssa.

Varatun pinnan läheisyyteen syntyy vedessä diffuusikerros, jossa olevat varaukset varjostavat pinnan varausta. Pinnan ja varauspilven nettovaraus on nolla, ja ne muodostavat eräänlaisen kondensaattorin. Diffuusikerroksen paksuus vaihtelee alle nanometristä suolaisissa liuoksissa (ionivahvuus $I > 1 \text{ M}$) aina kymmeniin nanometreihin erittäin laimeissa liuoksissa ($I < 0,001 \text{ M}$). Veden ominaisuudet, kuten viskositeetti, poikkeavat diffuusikerroksessa normaalista vedestä. Tästä syystä monet tutkijat jakavat bentoniitin veden levyjen väliseen *interlamellaari-veteen*, vapaaseen *huokosveteen* levypinkkojen (=mineraalirakeiden) välissä ja *diffuusikerrosveteen* silloin, kun vesi on lähellä varattuja pintoja. Lamellien välisessä tilassa vesimolekyylien vuorovaikutukset varauksellisen verkkosilikaattikerroksen ja lamellien välissä olevien kationien kanssa (hydrataatiokehä kationin ympärillä) ovat niin voimakkaita, että interlamellaarinen vesi voi olla esim. selvästi tiheämpää kuin vapaa nestemäinen vesi. Tämä vaikeuttaa osaltaan kaikenlaisen taselaskennan tekemistä.

2.2.5 Makrotason rakenne

Bentoniitin rakenne on erilainen osittain kuivana ja täysin vedellä kyllästytynään, ja se riippuu myös bentoniitin tiheydestä, joka voi vaihdella kolloidiliuoksen hyvin alhaisista, kokeissa usein käytetyistä noin 10 kg/m^3 tiheyksistä ydinjätteidensä loppusijoitustilan tavoitekuivatihyteen n. 1600 kg/m^3 . Jälkimmäisessä tilanteessa vettä on vain pari desilitraa bentoniittikiloa kohti, kun tyyppillisessä batch-kokeessa vettä on siis luokkaa 100 litraa per bentoniittikilo. Kokeellisten tulosten skaalautuvuus liuoskokeista kompaktoituun loppusijoitustilan bentoniittiin ei siis ole itsestäänselvyys.

Bentoniitti toimitetaan yleensä johonkin tiettyyn raekokoon jauhattuna, joskin sitä voidaan jauhaa ennen kokeellista toimintaa vielä pienempään raekokoon. Jotta bentoniitin tiheys saadaan riittävän suureksi, se joudutaan kompaktoimaan puristamalla suurella voimalla (aksiaalinen tai isotrooppinen puristus ovat tyyppisiä), joka riippuu näytteen koosta, koska haluttu tiheys saavutetaan puristuksen kasvaessa riittävän suureksi (riippuu mm. bentoniitin vesipitoisuudesta). Kompaktoitu bentoniittilohko on siten ennen sen kastumista selvästi rakeista, vaikkakin rakeet ovat kiinni toisissaan puristuksen seurauksena.

Puristustapa saattaa vaikuttaa paljonkin bentoniitin tiheysjakaumaan, koska puristettaessa muodonmuutokset ovat suuria ja mahdollisesti plastisia, eikä ole varmuutta siitä, että bentoniittilohkosta tulee puristuksen jälkeen homogeeninen tiheyden suhteen.

2.2.6 Kolloidinen montmorilloniitti

Montmorilloniitti paisuu veden tunkeutuessa verkkosilikaattilamellien välisiin tiloihin. Vapaassa tilassa paisuminen on käytännöllisesti katsoen rajatonta veden määrän lisääntyessä. Kuivana kiinteä bentoniitti muuttuu veden lisäyksellä geeliksi, joka edelleen turpoaa vettä lisäämällä ja lamellien joutuessa yhä kauemmas toistensa vaikutuspiiristä. Veden määrän kasvaessa riittävästi jäävät yksittäiset kolloidikokoiset lamellin kappaleet suspensionä veteen. Bentoniitti-vesi-seosta käytetään yleisesti mm. syväkairauksessa fluidina, joka toisaalta tiheydensä ja viskositeettinsa ansiosta nostaa hyvin kivijauhetta ylös ja toisaalta tukee kairareian seinämää tukkimalla rakoja.

Käytetyn polttoaineen loppusijoituksessa on jaksoja, jolloin bentoniitti saattaa kollodoitua: asennusvaiheessa ja välittömästi sen jälkeen bentoniittipuskurin läpi sijoitustunneliin virtaava vesi voi aiheuttaa eroosiota, ja osa (ilmeisesti useimmi-

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

ten vain pieni osa) bentoniitista voi liueta kolloideiksi; jääkauden jälkeisissä pohjavesiolosuhteissa loppusijoitustilaan voi tunkeutua hyvin vähäsuolaista vettä, joka voi myös aiheuttaa bentoniitin kollodoitumista, joka vastaa yhtä suurta tilavuusosuutta. Loppusijoituksessa käytettävän bentoniitin kuivatiheys on $1\,600\text{ kg/m}^3$, eli bentoniitin tilavuudesta kiintoainetta täyttää noin 57 %, koska bentoniitin ominaistiheys on $2\,750\text{ kg/m}^3$. Tyhjän tilan osuus on siis noin 43 %, ja siitä noin kolmannes on vettä, joka on edellä kuvattujen montmorilloniittilevyjen välissä ohuena noin 0,3 nanometrin kerroksena, joka vastaa noin yhtä vesimolekyylikerrosta.

2.3 Bentoniittipuskurin prosessit

Prosessi- ja mikrorakenneosaaminen luo tieteellisen pohjan tutkia kvantitatiivisesti ja perustellusti loppusijoituksen turvallisuuden kannalta keskeisinä pidettyjä selvityskohteita, esim.

- eroosioilmiöitä (mekaaninen ja kemiallinen)
- pitkäaikaisstabiilisuutta (mineralogiset muutokset)
- korkean pH:n vaikutuksia
- vuorovaikutusta raudan kanssa
- korkeiden suolapitoisuuksien vaikutusta
- jäätyminen vaikutuksia.

Perusprosesseja bentoniitille on sen kastuminen, paisuminen ja paisuntapaineen kehitys sekä kationinvaihto ja aineensiirto diffuusiolla.

Bentoniittipuskuri on kytkeytynyt ympäristöönsä siten, että siirtoilmiöt tapahtuvat seuraavalla tavalla

- *Energian* säilymiseen liittyvä siirtoilmiö on lämmönjohtuminen kuparikapselista bentoniitin kautta kallioperään ja loppusijoitustunneliin. Lämmön tuotto on suurinta alussa, heti loppusijoitustilan sulkemisen jälkeen, ja laskee muutamassa tuhannessa vuodessa hyvien pieneksi.
- *Liikemäärän* säilymiseen liittyvä siirtoilmiö on veden virtaus osittain kyllästyneeseen bentoniittipuskuriin kallion raoista ja mahdollisesti loppusijoitustunnelista. Ehjän kallion vedenjohtavuus on niin pieni, että kyse saattaa paremminkin olla diffuusion tapaisesta ilmiöstä, kuten myös veden liikkeessa vedellä kyllästyneessä bentoniitissa. Bentoniitin kastuminen lienee ainakin aluksi virtausilmiö, mutta sekin voi muuttua diffuusion tapaiseksi kastumisen edistyessä.

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

- *Alkuaineiden* katoamattomuuteen liittyvä siirtoilmiö on lähinnä diffuusio, joskin kastumisen alussa myös advektio osallistuu aineensiirtoon. Diffuusio ei ole tyypillisen huokoisen aineen tapaista, koska anioniekskluusio on varsin voimakasta ja kationien massanjohtavuus (kuvataan efektiivisellä diffuusiokertoimella) normaalia yhtä huokoista ainetta suurempaa. Kationien diffuusiomekanismi on ilmeisesti pintadiffuusio interlamellaarituloissa. Aineensiirto bentoniittipuskuriin tapahtuu diffuusiolla ympäröivän kiven huokosvedestä, kallion raoista ja loppusijoitus-tunnelista. Aineensiirtoa bentoniitissa aiheutuu myös lämpötilagradienttien seurauksena, ei pelkästään pitoisuusgradienttien johdosta.
- *Alkuaineet* voivat kuitenkin reagoida keskenään *kemiallisesti* synnyttäen uusia kiinteitä, liuennaita ja kaasumaisia yhdisteitä. On epäselvää miten suuri osa bentoniitin huokostilavuudesta on käytössä liuosreaktioita varten, mutta tämän osuuden tiedetään muuttuvan tiheyden ja kyllästyneisyyden funktiona. Mineraalien liukoisuuden tiedetään riippuvan huokoskoosta, jota puolestaan ei bentoniitille kovin hyvin tunneta.

2.3.1 Kastuminen, paisuminen ja paisuntapaine

Bentoniitin kastumista, paisumista ja paisuntapaineen kehittymistä on usein tutkittu pelkkänä THM-prosessina, vaikka kemialla ja ainakin bentoniitin kationimuodolla tiedetään olevan vaikutuksia myös mekaanisiin ominaisuuksiin.

Bentoniitin kastumista on mallinnettu perinteisillä ei-paisuvan huokoisen aineen malleilla (esim. van Genuchten 1980) jonkinlaisella menestyksellään. Konseptuaalinen kuvaus bentoniitista paisuvana aineena, joka imee vettä kastuessaan interlamellaarituloaan ja pienentää siten vapaata (selvästi yli nanoskaalan) huokoisuutta, ei kuitenkaan kovin hyvin vastaa perinteisiä kastumismalleja. Lisäksi monet sovellukset, kuten alkutilan eroosio, tarvitsevat kastumismallin, joka kuvaa paitsi vapaasti paisuvaa bentoniittia kykenee myös kuvaukseen muuttuvassa lämpötilassa ja tiheydessä.

Suljetussa tilassa bentoniitti kastuessaan paisuu ja täyttää tilan, jonka jälkeen paisumispotentiaalia voi edelleen olla voimassa ja tämän seurauksena bentoniittiin kehittyä sisäinen jännitys, jota yleensä kutsutaan paisuntapaineeksi. Paine sanan käyttö saattaa jossain tilanteissa johtaa väärinkäsityksiin, koska jännitys ei välttämättä jakaudu samalla tapaa tasan koko tilavuuteen kuten paine nesteissä ja kaasuissa. Lisäksi bentoniitin muodonmuutokset ovat hitaita, joten jännitys laskee hitaasti tilavuuden kasvaessa. Sisäinen jännitys (tai paisuntapaine) voi kas-

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

vaa niin suureksi, että bentoniitin muodonmuutokset eivät enää ole elastisia vaan plastisia, koska jossain mittakaavassa bentoniitin rakenne voi alkaa rikkoutua.

Vapaassa tilassa paisuessaan jännitys purkautuu muodonmuutokseen ja tilavuuden kasvuun. Vapaan tilan paisumista bentoniitissa voi tapahtua muun muassa asennuksen jälkeisessä tilassa, kun bentoniitti vähitellen täyttää koko loppusijoitusreiän mukaan lukien asennusraot, ja tätä seuraavassa alkutilan eroosiossa.

Kastuminen, paisuminen ja paisuntapaineen kehittyminen ovat pohjimmiltaan nanotason ilmiöitä interlamellaaritalan vesimäärän kasvaessa, mutta samalla bentoniitti kokee muodon ja rakenteen muutoksia myös kaikissa tätä nanotasoa ylemmissä tasoissa, mukaan lukien nanotason rakenteen rikkoutumisen.

2.3.2 Kationinvaihto ja diffuusio

Kationinvaihto ja aineensiirto diffuusiolla ovat toisiinsa läheisesti liittyviä ilmiöitä, koska bentoniitin vesifaasi jakautuu kahteen selkeästi erilaiseen osaan:

1. Montmorilloniittikerrosten välinen eli interlamellaarivesi, jossa on paljon kationeita, mutta hyvin vähän anioneita. Korkeaan tiheyteen kompaktoidussa bentoniitissa tämän veden osuus voi olla hallitseva ja lisäksi kationien määrä suuri, joten on odotettavissa, että myös kationien diffuusio tapahtuu tässä faasissa.
2. Osittain tai täysin vapaa vesi montmorilloniittihiukkasten välisessä tilassa. Tähän tilaan myös anioneilla on ainakin osittainen pääsy, mutta anionit todennäköisesti liikkuvat varsin eri muotoisessa huokostilassa kuin kationit.

Kationinvaihtoa montmorilloniitissa on tutkittu paljon kuten myös sorptiota montmorilloniittilevyjen päihin pintakompleksaatiolla. Pääosa tutkimuksista on kuitenkin tehty varsin laimeissa (bentoniitin konsentraatio noin 10 kg/m^3) vesiliuoksissa ja huoneen lämpötilassa.

Merkkiainediffuusiota on sen sijaan tutkittu kompaktoiduissa näytteissä tiheyden ja lämpötilan funktiona, mutta tällaista tutkimusta tuleekin tehdä paljon, koska tutkittavia alkuaineita ja niiden hapetustiloja on myös runsaasti. Tehdyt tutkimukset tukevat sitä, että kationien massanjohtavuus, jota harhaanjohtavasti kutsutaan efektiiviseksi diffusiviteetiksi, on tyypillisesti ja usein paljon suurempi kuin anionien. Varsinaiset diffusiviteetit (apparentti diffuusiokerroin) eivät sen sijaan ole niin suuria, koska kationien pitoisuus on vastaavasti suurempi, mikä kompensoi pitoisuuksien suhteellisen muutoksen.

2.3.3 Alkutilan eroosio ja jääkausieroosio

Kuparikapselia suojaavan bentoniittipuskurin toimivuus riippuu ratkaisevasti montmorilloniitin riittävästä tiheydestä, jonka lukuarvo riippuu asetetuista tavoitteista puskurin toiminnalle. Tiheyden alkuarvoa voidaan tarvittaessa säätää käytetyn bentoniitin valinnalla tai jopa sen esikäsitteilyllä. Jotta bentoniittipuskurin pitkäaikaistoimivuus voidaan taata, eli käyttää alun perin riittävää määrää montmorilloniittia, pitää kyetä arvioimaan mahdollinen montmorilloniittihävikki ja sen seuraukset.

Täysin kastuneesta ja muutenkin tavoitetilan saavuttaneesta sijoitusreiästä ei uskota bentoniitin häviävän, jos pohjavesiolosuhteet takaavat kohtuullisen suolaisuuden. Sen sijaan alkutilassa eli puskuribentoniitin kastumisen aikana bentoniitin massaa voi siirtyä sijoitustunneliin alkutilan tai usein myös mekaaniseksi kutsutun eroosiomekanismin kautta. Alkutilan eroosio on nimityksenä hiukan neutraalimpi, eikä ota kantaa eroosiomekanismiin, jota ei toistaiseksi kunnolla edes tunneta. Jääkauden lopussa, kun jäätikkö vetäytyy ja sulaa loppusijoitustilan lähistöllä, loppusijoitustilaan voi tunkeutua normaalia suuremmalla paineella erittäin laimeaa (vain hiukan ionivaihdetta vettä suolaisempaa) pohjavettä, jolloin bentoniitti ei mahdollisesti ole enää stabiilia, vaan alkaa muuttua ensin geelimäiseksi ja siitä edelleen kolloidiseksi sooliksi. Kolloidit voivat edelleen kulkeutua tehostuneen pohjaveden virtauksen mukana pois sijoitusreiän läheisyydestä. Tätä kutsutaan jääkausi- tai lasiaalieroosioksi tapahtumahetken mukaan tai kemialliseksi eroosioksi mekanismin mukaan.

Alkutilan eroosiossa tärkeitä mekanismeja ovat

- o puskuria kastelevan veden virtaus sijoitustunneliin: rakoa pitkin tulevaa pistemäistä virtaussuihkua pidetään haitallisimpana, mutta sekään ei yleensä aiheuta eroosion kannalta ehkä tehokkainta turbulenttista virtauskenttää
- o bentoniitin kastuminen, joka riippuu puskuriin muodostuvasta virtauskanavasta ja veden suolaisuudesta: suolainen vesi tunkeutuu nopeammin syvemmälle bentoniittiin
- o kastumista seuraava bentoniitin vapaa paisuminen, joka voi tapahtua vain virtauskanavaa kohti
- o varsinainen eroosiomekanismi, joksi on ehdotettu (turbulenttisessa virtauskanavassa hyvin tunnettua) virtauksen aiheuttamaa leikkausjän-

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

nitystä tai vapaan paisumisen aiheuttamaa bentoniitin makrorakenteen rikkoutumista.

Alkutilan eroosio on kuin tuotantolaitos, jossa bentoniittiin tunkeutuva vesi aiheuttaa massansiirtoa kohti virtauskanavaa, jonka pinnalla sijaitsee varsinainen tuotantolaitos, joka hajottaa bentoniitin pieniksi palasiksi, jotka virtaava vesi vie mennessään. Jotta ilmiö kyettäisiin luotettavasti mallintamaan, pitää kyetä laskemaan bentoniitin kastuminen, paisuminen, hajoaminen ja kulkeutuminen virtauskanavassa, kun virtauskanavan pituus, virtauksen määrä ja veden suolapitoisuus vaihtelevat, ja kuparikapselista siirtyvä lämpö nostaa lämpötilaa ja luo lämpötilagradientin. Vaikka kyse on pääosin makroskooppisista ilmiöistä, niin niitä ajavat prosessit ovat nano- tai mikrotason ilmiöitä, joten mallinnuksen tueksi pitää makrotason kokeellisen aineiston lisäksi tuottaa nanotason tietoa.

Jääkausieroosiossa bentoniitti on valmiiksi täysin saturoitunutta, ja sen muodonmuutosta ajaa laimea pohjavesi, joka kasvattaa montmorilloniittihiukkasten ja – levyjen välisiä voimia niin, että bentoniitti alkaa paisua pohjaveden virtausrakoon geelimäisenä hidastaen myös veden virtausta raossa. Kun montmorilloniitin tiheys on riittävän alhainen, se alkaa muuntua kolloidihukkasiksi, jotka eivät hidasta veden virtausta niin paljon kuin geeli, joten hiukkaset alkavat siirtyä virtauksen mukana rakoa pitkin kauemmas.

Jääkausieroosion tapauksessa tulee kyetä laskemaan bentoniitin vapaa paisuminen laajalla tiheysalueella ja erilaisissa huokosveden koostumuksissa. Lisäksi tulee tietää bentoniitin vaikutus pohjaveden virtaukseen ja suolan diffuusio bentoniitista pois. Yhdenarvoisten, eli lähinnä natriumin tapauksessa, on mallinnuksessa edistytty, mutta kahdenarvoisten, eli lähinnä kalsiumin tapauksessa, on enemmän teoreettisia ongelmia. Ilmiömaailmaa on tutkittu runsaastikin ja eritoten Ruotsissa viime vuosina, mutta yksimielisyyttä mallinnustavasta ei ole saavutettu.

2.3.4 Pitkäaikaisstabiilius: korkea pH, rauta ja suolainen pohjavesi

Bentoniitin suotuisat ominaisuudet perustuvat montmorilloniittiin riittävään tiheyteen sijoitusreiässä. Erilaisten eroosioilmiöiden (joissa bentoniitti kulkeutuu pois virtaavan veden avulla) lisäksi montmorilloniittia voi uhata kemiallinen muuntuminen tai liukeneminen, jotka voivat tapahtua jopa ilman mitään ulkopuolista ajavaa voimaa pelkästään siksi, että montmorilloniitti ei ole stabiili saavutetuissa olosuhteissa. Lisäksi on olemassa joukko ulkoisia uhkia, kuten:

2. Bentoniitin rakenne, ominaisuudet ja käyttäytyminen

- Korkea pH, joka voi seurata erilaisten sementtituotteiden reaktioissa syntyvistä pH:ta nostavista yhdisteistä, jotka kulkeutuvat bentoniitin läheisyyteen, jolleivät jo muodostu siellä.
- Rauta liukenee hapettomissa olosuhteissa melko liukoiseksi ja siten hyvin liikkuvaksi kahdenarvoiseksi raudaksi, joka voi reagoida montmorilloniitin rakenteeseen kuuluvan kolmen arvoisen raudan kanssa ja pelkistää sen kahdenarvoiseksi. Tästä on seurauksena montmorilloniitin rakenteen muuttuminen, joka riippuu myös hapettuneen kolmenarvoisen rauta-atomin sijainnista.
- Bentoniitin kollodoitumisen kannalta suotuisat olosuhteet saavutetaan kohtuullisen suolaisissa pohjavesiolioissa, mutta liian suolainen vesi voi olla uhka montmorilloniitin rakenteelle.

2.3.5 Mikrobitoiminta

Bentoniittipuskurissa tai sen lähistöllä elävä mikrobipopulaatio saattaa tuottaa eritasoisia sulfidipitoisuuksia (Pedersen 2010, Taniguchi ja Kawasaki 2008): täysin ehjässä puskurissa pitoisuudet voisivat pysyä esim. alle yhdessä milligrammassa litrassa, mutta vaurioituneessa puskurissa pitoisuudet voisivat olla kertaluokkaa tai kahta korkeammat. Kuparikapselin pinnalle päästyään sulfidi voi aiheuttaa korroosiota, joka pahimmillaan läpäisee kuparin ja tarjoaa pohjavedelle reitin käytetyn polttoaineen luo, ja näin mahdollistuisi radionuklidien vapautuminen bentoniittiin ja sieltä edelleen pohjaveteen.

2.3.6 Jäätymisen vaikutukset

Jääkauden aikainen ikirouta saattaa ulottua loppusijoitusvyvydelle asti, ja vaikka tätä ei pidetä todennäköisenä, niin bentoniitin jäätymisestä aiheutuvat haitat ja niistä palautuminen tulee tuntea. Bentoniitin tapainen huokoinen aine, jossa on paljon pintaa ja suurin osa vedestä pinnan välittömässä läheisyydessä, ei jäädy samalla tavoin kuin vapaa vesi.

Tyypillisesti sidottu vesi vaatii jäätyäkseen alemman lämpötilan kuin vapaa vesi, mutta bentoniitin sisällä jäätyminen alettua voi olla termodynaamisesti suotuisampaa vedelle siirtyä sidotusta tilasta vapaaseen tilaan ja jäätyä sinne. Näin ollen bentoniitissa voi tapahtua rakenteellisia muutoksia sekä nano- että makrotasolla, ja näiden muutosten luonne ja palautuvuus ovat tärkeitä tutkimusaiheita.

2.3.7 Peräkkäiset ja rinnakkaiset ilmiöt

Haastava, mutta tärkeä ilmiöjoukko on peräkkäin tai rinnakkain tapahtuvat ilmiöt, jollaisia voisivat olla vaikkapa:

- Montmorilloniitin liukeneminen tai saostuminen, jotka ovat hitaita reaktioita, mutta tapahtuvat eri nopeudella natrium- ja kalsiummuotoiselle montmorilloniitille. Kationivaihto kykenee muuttamaan myös natrium- ja kalsiummuotoisten (lisäksi tietenkin kalium, magnesium tai jonkin muun muotoisten) montmorilloniittien suhteellista osuutta, muttei kokonaisu määrää. Siten hitaasti tapahtuvat muutokset ympäristössä voivat vaikuttaa kationinvaihdon tapahtumiseen samanaikaisesti liukenemis-saostumisreaktioiden kanssa.
- Alkutilan eroosion arvioidaan tapahtuvan erityisesti kallion raosta virtaavan veden kohdalla. Samaa rakoa pitkin kulkee myöhemmin aikoina pohjavettä, jonka suolaisuus voi vaihdella ja täten aiheuttaa muutoksia jo eroosion vaikuttamaan kohtaan, jossa saattaa olla myös sivumineraalien rikastuma, joka kasvattaa vedenjohtavuutta ja tehostaa diffuusiota. Jääkauden aikaiset sulamisvedet tulevat myös samaa kalliorakoa pitkin.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

3.1 PUSKURI-hankkeen tavoitteet

Projektin yleisenä tavoitteena oli kehittää ja laajentaa bentoniittipuskurin kytkettyyn käyttäytymiseen liittyvää osaamista loppusijoituksen turvallisuuden arviointia varten. Teknisessä mielessä hankkeessa yhdistettiin koordinoitusti aiemmin erillisissä osaprojekteissa kehitettyä THM- ja THC-mallinnusosaamista, jotta pystytään paremmin edistämään näiden mallinnushaarojen kehittämistä. Pitemmän aikavälin tähtäimenä on kytketyn THMC-mallin luominen.

Hankkeessa laadittiin ja alettiin ylläpitää toimintasuunnitelmaa siitä, miten bentoniitin kytkettyjä prosesseja tulisi tutkia, jotta pystyttäisiin vastaamaan turvallisuusanalyysissä esiin tuleviin kysymyksiin. Suunnitelmassa otetaan huomioon sekä kokeelliset tutkimukset että niihin tukeutuva mallinnus. Tämä suunnitelma raportoidaan erikseen (Olin ym. 2011).

Bentoniitin kytketyn käyttäytymisen parempi ymmärtäminen palvelee kansallista osaamisen tarvetta. Mallinnusosaamista voidaan hyödyntää sekä viranomaisten että teollisuuden projekteissa. Sitä voidaan myös hyödyntää kokeellisten tutkimusten suunnittelussa ja tulkinnessa sekä varsinaisessa turvallisuusanalyysissä.

Projektin tavoitteena oli myös kouluttaa alalle uusia osaajia, jotka voisivat sitoutua pitkäaikaisesti ko. tutkimusaiheeseen. Projektin piirissä harjoitettiin jatko-opintoja, joiden pitemmän aikavälin tavoitteena on väitöskirja.

3.2 Koordinointi ja tutkimussuunnitelma

Koordinointi-osaprojektissa (VTT) suunniteltiin ja toteutettiin projektin sisällöllinen yhteistyö: tässä osaprojektissa konkretisoidaan tiivistetyn yhteistyön hyöty. Hankkeiden koordinoituminen vaati aktiivista työtä. Integroitaessa THM- ja

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

THC-mallinnusta tarvitaan substanssiasiantuntemusta molemmista mallinnus-haaroista. Lisäksi tarvitaan kokemusta numeerisesta mallintamisesta, koska vaativassa mallinnuksessa kohdataan todennäköisesti numeerisia ongelmia. Tästä erityisosaamisesta osaprojektissa vastasivat TKK ja Numerola Oy. Koordinoinnissa tarvitaan myös kokemusta ja näkemystä siitä, mikä bentoniittipuskurin käyttäytymisen olennainen rooli on loppusijoituksen turvallisuuden arvioinnissa ja siitä, mitä on saavutettavissa hankittaessa kytketyn käyttäytymisen kuvaamiseen aiempaa tarkempia mallinnustyökaluja.

Osaprojektissa laadittiin vaiheistettu tutkimussuunnitelma jatkotyön suuntaamisen tueksi. Tarkoituksena oli selvittää systemaattisesti käytettävissä olevia kokeellisia- ja mallinnustyökaluja bentoniitin kytkettyjen prosessien tutkimiseksi. Geologian tutkimuskeskus (GTK) tuki suunnitelman laatimista alihankintana savi-mineraaliosaamisellaan. Suunnitelmaa laadittaessa oltiin yhteistyössä HYRLin KYT2010-projektin Kolloidien kulkeutuminen (KOLKU) kanssa. Samoin oltiin yhteistyössä VTT:n KYT2010-hankkeen Montmorilloniitin liukeneminen pohjavesisimulanteissa (MOPO).

3.3 THC-mallinnus

Osaprojekti integroi VTT:n vuoden 2009 projektit Termisen vaiheen mallinnus ja Jääkausivaikutuksen mallinnus. Kantavana ajatuksena on tarkastella bentoniitin evoluutiota yhtenä jatkumona ja kehittää THC-mallinnusta koko evoluution tarkastelemiseksi. Käytännön syistä evoluutiovaiheita käsitellään aluksi yksi kerrallaan.

3.3.1 Pilotti-mittakaavan kokeiden mallinnus

Aku Itälän diplomityössä aloitettua LOT-kokeiden (Karnland ym. 2009) mallinnusta jatkettiin siten, että laskenta tehtiin 2D-aksiaalisymmetrisessä koordinaatistossa, ja mallinnuksen parametrisointia (ja lähtödataa ylipäänsä) tarkennettiin. Kohdassa 3.3.2 on selitetty mallia tarkemmin ja annettu mallista joitakin tuloksia.

Lisäksi selvitettiin FLAC-3D:n soveltamista mekaanisiin ilmiöihin eli lähinnä bentoniitin paisumiseen aivan kokeen alussa TOUGHREACTilla (Xu ym. 2004) tehtävään kemian mallinnukseen kytkettynä. FLAC-3D osoittautui kuitenkin todella vaativaksi ohjelmaksi, ja perusteellinen tutustuminen sen toimintaan voisi hyvin viedä parikin vuotta. FLAC-3D:n kytkeminen TOUGHREACTiin

vaatisi oman kytkentämoduulin luomista FLAC-3D:n omalla FISH-mallinnuskielellä, ja käytettävissä olevilla resursseilla kyseisen mallinnuskielen ja ohjelman perusteellinen opettelu todettiin liian haasteelliseksi muiden töiden ohella. FLAC-3D:n opettelu vaatisi uusien ilmiöiden opettelemista ohjelman muun sisällön opetteluun ohella ja luultavasti pelkästään tähän ohjelmaan perehtyvän henkilön.

3.3.2 THC-malli pilotti-mittakaavan LOT-kokeesta A2

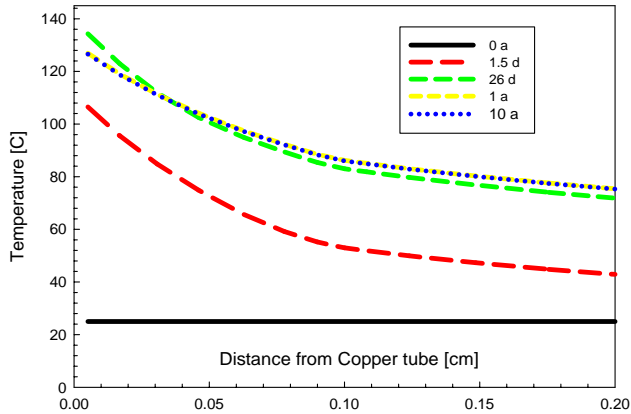
LOT-koe A2 tehtiin 450 metrin syvyydessä Äspön kalliolaboratoriossa. Veden paine tunnelissa pidettiin korkeampana kuin höyryn paine ja veden virtausnopeus riittävän alhaisena estämään alkutilan eroosio. Vettä ei ollut riittävästi saatavilla kastumisen takaamiseksi riittävän nopeasti, joten siihen johdettiin vettä toisesta raosta. Veden paine loppusijoitusreiässä oli n. 1,2 MPa. Vedenpaine pidettiin vakiona koko testin ajan. Lisäksi kokeessa käytettiin standardiolosuhteita korkeampaa lämpötilaa ja lämpötilagradienttia. Kokeessa bentoniittia oli vain 9,6 cm normaalin 35 sentin sijasta, jotta kapseli saatiin kastumaan nopeammin. Tarkemmat tiedot kokeesta löytyvät Itälän diplomityöstä (Itälä 2009), ja tarkemmat tulokset (Itälä 2010) konferenssiartikkelista, joka tullaan julkaisemaan.

Mallin tarkoituksena oli luoda realistinen malli kokeesta, jossa lämpöä tuottava kapseli ympäröidään bentoniitilla ja kalliomatriisilla. MX-80-bentoniitti koostuu pääasiassa montmorilloniittimineraalista, joka oletettiin mallissa liukenemattomaksi kationinvaihtimeksi. Mineraalin saostumis- ja liukenemisreaktioiden annettiin vaikuttaa huokoisuuteen ja permeabiliteettiin. Kaasufaasi koostui vesihöyrystä ja ilmasta, kun nestemäinen faasi koostui vedestä ja liuenneista kaasuista sekä suoloista. Paikallinen tasapaino oletettiin kemiallisille reaktioille pois lukien kinetiikasta riippuvat mineraalit. Bentoniitin kastuminen mallissa tapahtui kalliomatriisin ja raon kautta. Kallio ja raon vedenpidätysparametrit asetettiin siten, että ne pysyivät koko ajan vedellä kyllästyneinä.

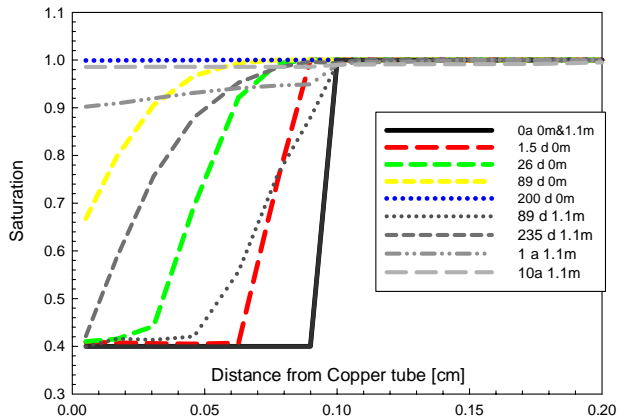
Mallin tulokset esitettiin kahdessa kohdassa raon tasossa aivan mallin alalaidassa sekä 1,1 m raon yläpuolella. Ensimmäiset 9,6 cm kuvissa ovat bentoniittia, ja loppu on kiveä tai rakoa. Alla olevissa kuvissa on esitetty joitakin mallin tuloksia sekä skemaattinen kuva mallista. Kuvasta 9 voidaan nähdä, että lämpötila on 130 °C:n ja 85 °C:n välillä jo muutaman päivän jälkeen. Radiaalinen lämpötilaprofiili oli lähes vakio koko bentoniitin matkalla eikä muuttunut enää vuoden jälkeen. Bentoniitin alkusaturaatio oli 40 % ja raossa ja kalliiossa 100 %.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

Malli saturoitui rakokohdassa n. 200 päivässä ja raon yläpuolella huomattavasti hitaammin saavuttaen noin yhden vuoden jälkeen noin 90 % kyllästymisasteen mallin yläosissa (kuva 10).



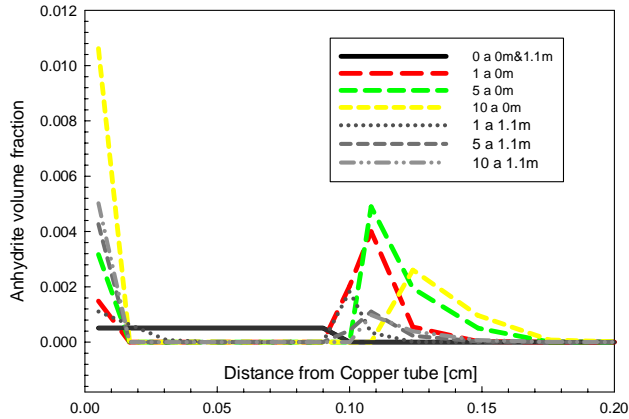
Kuva 9. Lämpötilan evoluutio etäisyyden (lämmittimestä) funktiona eri ajan hetkillä. Lopullinen profiili saavutetaan jo 26 päivän jälkeen.



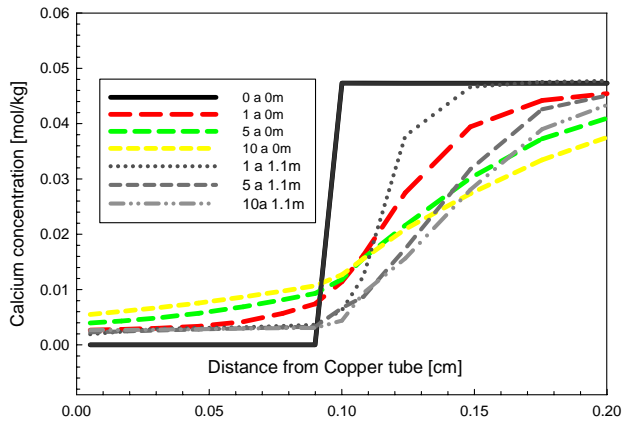
Kuva 10. Saturaatio etäisyyden funktiona eri ajan hetkillä. Kaksi paikkaa (0 m ja 1,1 m) eroavat toisistaan selvästi eri ajanhetkillä.

Mineralogisista muutoksista suurimmat tapahtuivat anhydriitin osalta, jonka havaittiin saostuvan lähellä lämmintä kapselia sekä lähellä bentoniitti-kivirajapintaa, jossa sulfaattia diffundoituu ulos ja kalsiumia tulee sisälle (kuva 11). Muut muutokset eivät olleet yhtä merkittäviä, mutta esim. kalsedoni liukeni

lämmittimen lähellä ja saostui lähellä kiveä. Kipsi liukeni parissa päivässä, ja kalsiittia liukenee pieniä määriä.



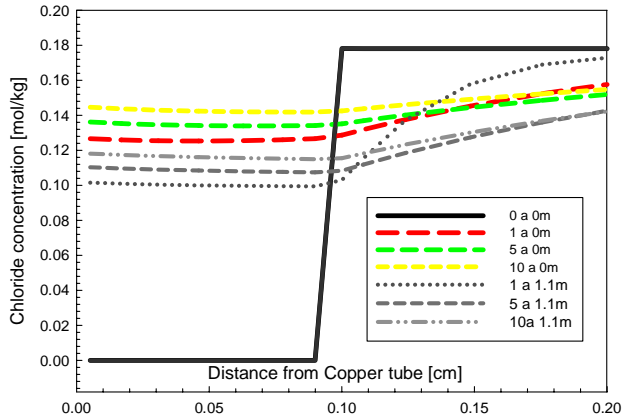
Kuva 11. Anhydriitin tilavuusosuus etäisyyden funktiona eri ajan hetkillä. Tulokset raon (0 m) ja kallion kohdalla olevan bentoniitin (1,1 m) näyttävät eroavan selvästi.



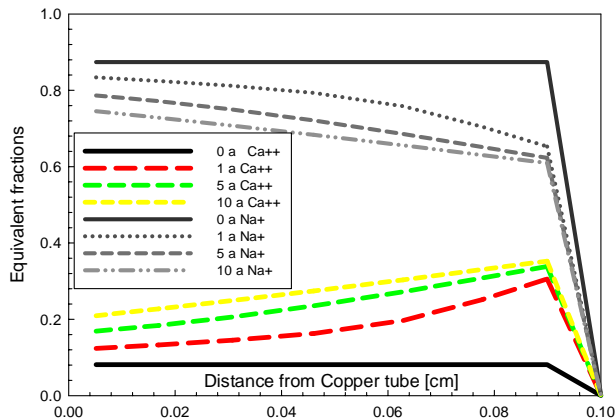
Kuva 12. Liuenneen kalsiumin kokonauskonsentraatio etäisyyden funktiona eri ajanhetkillä. Lähellä rakoa kalsium-profiili ulottuu kauemmas bentoniittiin.

Kemiallisista spesieksistä tässä esitetään vain Ca^{2+} ja Cl^- . Kalsium-profiili (kuva 12) näyttää kasvavan ajan funktiona raon lähellä, mutta pysyy lähes vakiona 1,1 metrin päässä raosta. Tämä johtuu kationinvaihdosta ja kallion huonommasta permeabiliteetista, jolloin veden vaihtuminen on hitaampaa.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



Kuva 13. Liuenneen kloridin kokonaisuuskonsentraatio etäisyyden funktiona eri ajanhetkillä. Kloridin konsentraatio kasvaa bentoniitti-kivi-rajapintaa kohti.



Kuva 14. Vaihtuvat kalsium ja natrium etäisyyden funktiona eri ajanhetkillä. Kalsiumpitoisuus näyttää nousevan ja natriumpitoisuus pienenee. Tasapainoa ei ole vielä saavutettu.

Kloridin konsentraatio kasvaa saturaation mukana ja jatkuu diffuusiolla jopa 10 vuoden jälkeen (kuva 13). Montmorillonitiin kationinvaihtopaikkojen pitoisuus näyttää muuttuvan kalsiumpitoisempaan päin. Natriumin, kaliumin ja magnesiumin määrän pienetessä, kun taas kalsiumin määrä kasvaa (kuva 14 rako tasosta). Kaliumin ja magnesiumin muutokset mallissa ovat kuitenkin huomattavasti pienempiä kuin natriumin ja kalsiumin. Pohjavedestä sisään tuleva kalsium ja anhydriitin saostuminen vaikuttavat kalsium/natrium-pitoisuuteen. Muutokset ovat huomattavasti pienempiä kauempana raosta. Kokeissa kationinvaihdin ei

juuri muutu kalsium-muotoiseksi (tämä voi johtua esim. kationvaihdin kertomista, jotka on määritetty löysälle bentoniitille).

Tuloksissa bentoniitin kemiallisen koostumuksen havaittiin korreloivan mineralogisen koostumuksen ja kationinvaihdon kanssa. Kationinvaihdon tulokset poikkesivat kuitenkin kokeellisista, vaikka kemiallinen koostumus korreloikin kokeiden kanssa. Kokeissa muutoksia ei juuri tapahdu, paitsi kuumassa päässä, jossa havaitaan kationinvaihdon natriumpitoisuuden alenema. Tämä ero voi johtua reunaehdoista ja siitä, että kationinvaihdinselektiivisyyksiä ei tunneta lämpötilan funktiona ja että ne on määritetty löysälle bentoniitille. Vuonna 2011 onkin tarkoitus tutkia kokeellisesti selektiivisyyttä lämpötilan funktiona kompaktoidussa ja löysässä bentoniitissa. Dramaattisia ja palautumattomia muutoksia bentoniitissa ei kuitenkaan tapahtunut kymmenen vuoden simulaation aikana. Tulevaisuudessa mallia on kuitenkin tarkennettava, jotta ymmärrettäisiin paremmin kokeiden ja mallin erot ja jotta päästäisiin käsiksi malliin, jolla voitaisiin ennustaa KBS-3-tyyppisen loppusijoitusreiän evoluutio ja pitkä aikaisturvallisuus.

3.3.3 Loppusijoitusmittakaavan mallinnus

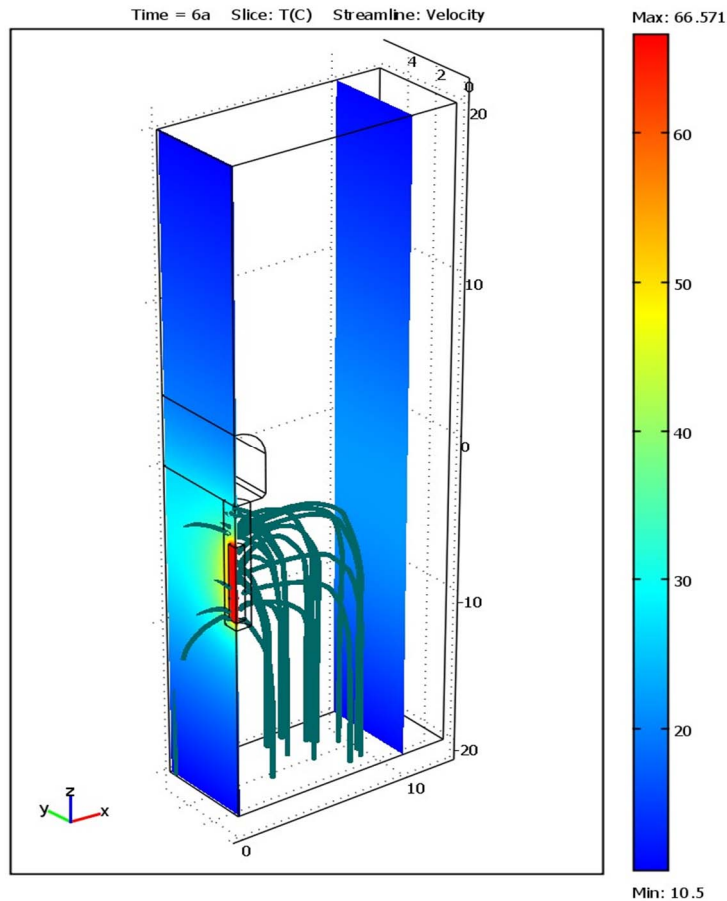
Vuoden 2009 hankkeessa tehty termisen vaiheen mallinnus LOT-kokeesta ja glasiaalieroosioalttiuden mallinnus pyrittiin yhdistämään todellisen loppusijoitustilan normaalievoluution mukaisen puskurin kehittymisen malliksi:

1. Valittiin edustava geometria ja parametrisointi (kuva 15).
2. Laskettiin aluksi ei-kyllästynyt termisen vaihe ottaen mahdollisuuksien mukaan huomioon bentoniitin paisuminen.
3. Laskentaa jatketaan kyllästyneissä oloissa alenevassa lämpötilagradientissa.
4. Lämpötilan tasaannuttua laskenta jatkuu todennäköisissä pohjavesioloissa aina jääkauden loppumiseen asti.
5. Tarkastelu päättyy post-glasiaaliseen laimean pohjaveden pulssiin ja arvioon kolloidien mukana menetettävästä bentoniitin massaosuudesta.

Laskenta tehtiin TOUGHREACTilla (Xu ym. 2004) kahdessa ja COMSOL Multiphysicsilla (COMSOL 2008) kahdessa ja kolmessa ulottuvuudessa. Laskennan tuloksena saatiin bentoniittipuskurin paikallinen ja ajallinen kehittyminen tyypillisessä tilanteessa nykyisen THC-osaamisen perusteella. Kohtien 4 ja 5 laskenta on edelleen käynnissä. COMSOLin, jolla laskettiin tässä vaiheessa vain kylläi-

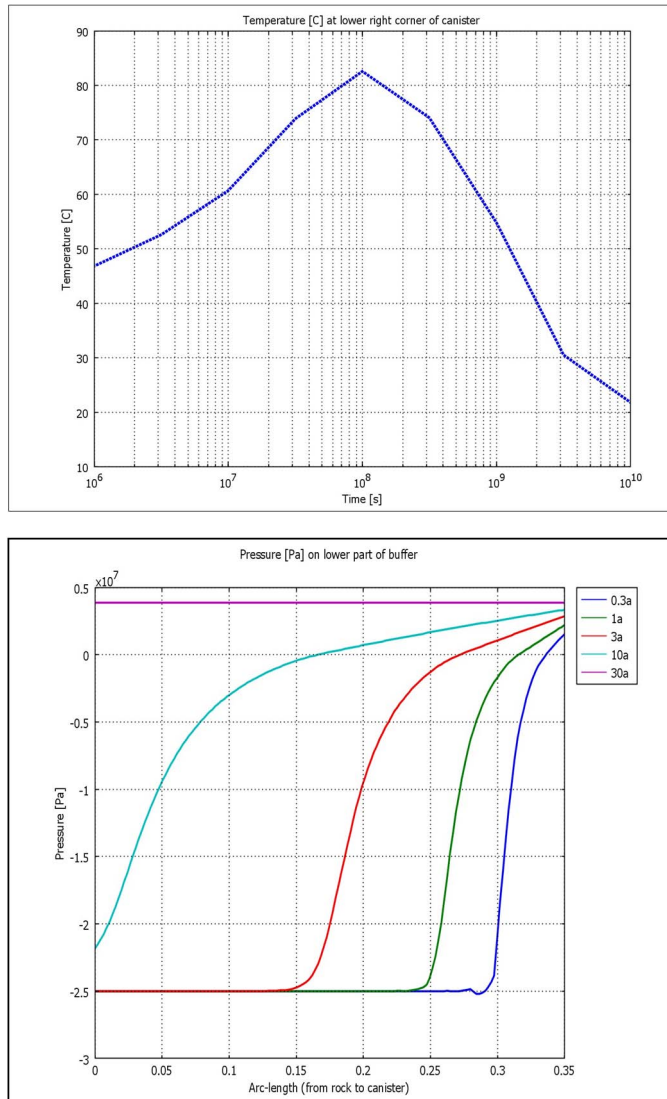
3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

syys ja lämpötila, tulokset on esitetty kuvissa 16 ja 17 (2D) ja 18 (3D). TOUGHREACTin, jolla pyrittiin laskemaan myös kemiallisia reaktioita, tuloksia esitetään kuvassa 19.



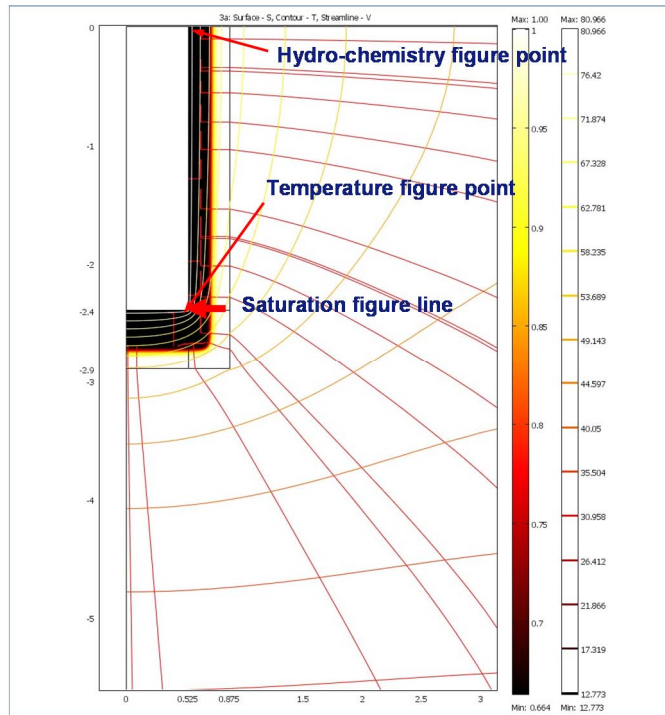
Kuva 15. Mallinnettu geometria, virtaviivoja ja lämpötila (värit) kuuden vuoden kuluttua loppusijoitustilan sulkemisesta. Mallinnukseen on otettu mukaan yksi sijoitusreikä (symmetrisyistä kuvassa vain yksi neljännes ja parikymmentä metriä kalliota ylös- ja alas-päin).

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



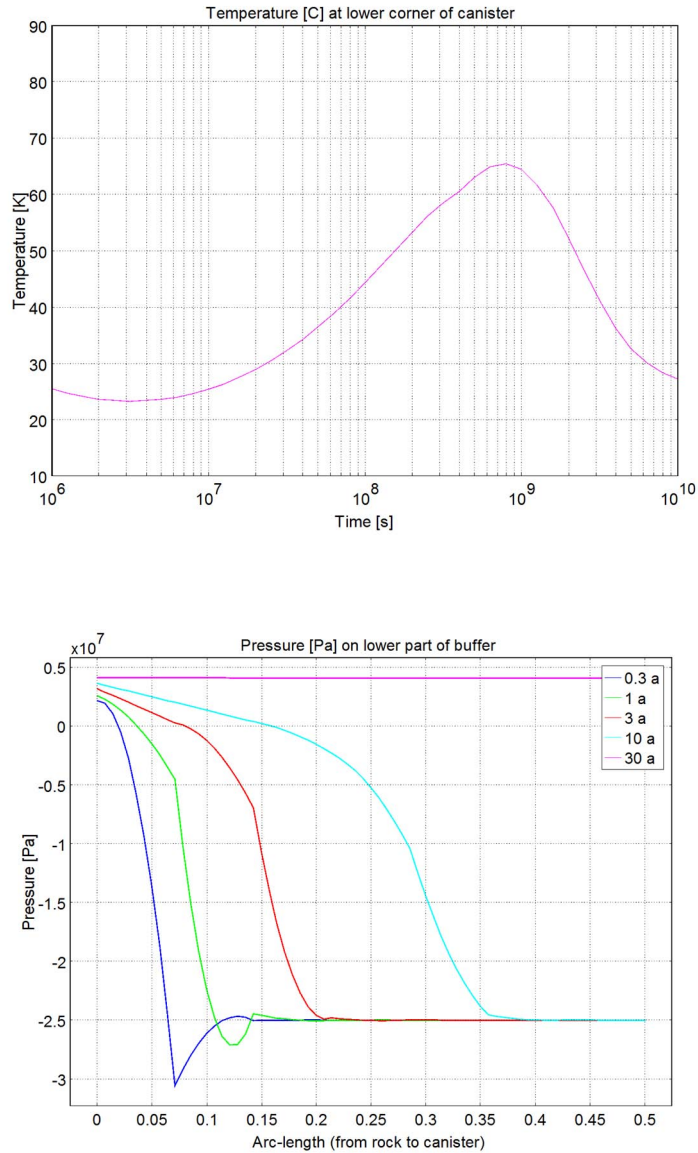
Kuva 16. Laskettu lämpötila ylhäällä ajan funktiona (noin 300 vuoteen asti) ja kylläisyysprofiilit alhaalla (muutamana eri ajankohtana). COMSOL 2D-tuloksia.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



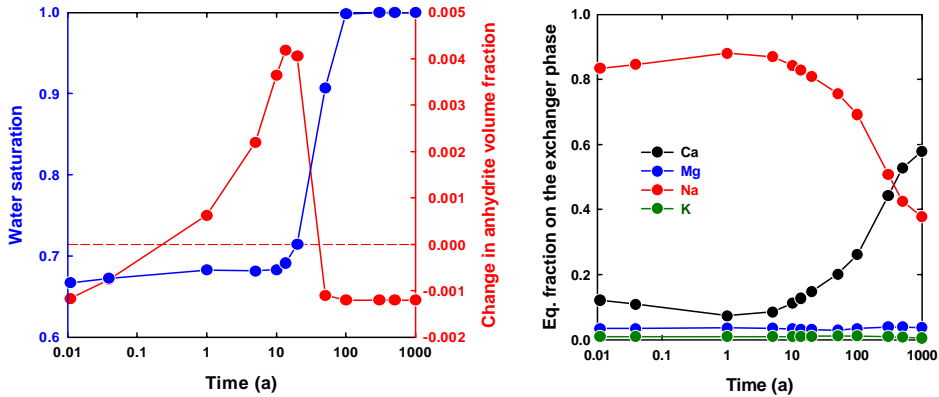
Kuva 17. Pinta kuvaa kylläisyyttä, tasa-arvopinnat lämpötilaa ja virtaviivat osittain kyllästyntä virtausta. TOUHGREACT-tulokset on esitetty kuvan yläreunan pisteessä (Hydro-chemistry) ja muut COMSOL-kuvat kuvan keskellä olevassa pisteessä (Temperature ja Saturation).

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



Kuva 18. COMSOL 3D-tuloksia. Laskettu lämpötila ylhäällä ajan funktiona (noin kolmeen sataan vuoteen asti) ja kylläisyysprofiilit alhaalla (muutamana eri ajankohtana). Laskettava systeemi oli varsin suuri ja muistia käytössä 32 Gt, mutta siitä huolimatta kylläisyystulokset ovat huomattavasti numeerisesti epästabiilimpia kuin 2D-tapauksessa. Lämpötila ei myöskään noussut niin korkeaksi kuin odotettiin (syy on selvityksen alla).

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



Kuva 19. Vasemmalla: muutokset kylläisyydessä ja anhydriitin tilavuusosuudessa. Oikealla: kationinvaihdon kehittyminen.

3.4 Bentoniittikoulutus (VTT)

VTT:llä ja muuallakin on havaittu, että nuorten tutkijoiden perehtyminen bentoniittiaihepiiriin on vaativaa työtä. Osaltaan se johtuu siitä, että bentoniitti on objektiivisesti katsottuna haasteellinen poikkitieteellinen aihe. Mutta vaativuus johtuu osaltaan myös siitä, että alan kirjallisuudessa on semanttista kohinaa: terminologia on epäyhtenäistä eikä käsitteiden määrittely ole aina yksikäsitteistä. Tämä asiointila hidastaa nuorten edistymistä.

Bentoniitin tärkeimmällä osamineraalilla montmorillonitilla tiedetään olevan nanomittakaavassa muuttuva rakenne, ja makroskaalassa jauhettu bentoniitti koostuu tietyn kokoisista rakeista. Toisaalta kompaktoidun bentoniitin rakenteesta eli huokosista, niiden koosta ja jakautumisesta käydään jatkuvaa tieteellistä kiistelyä. Bentoniittitutkijoiden työtä helpottaisi jonkinlainen yhdenmukainen työhypoteesi rakenteesta, jota voidaan tutkimuksen edistyessä tarkentaa, mutta jota käytettäisiin pohjana erilaisissa bentoniittitutkimuksissa.

VTT on hahmottanut aihepiirin niin tärkeäksi, että keväällä 2010 alkaneeseen VTT:n väitöskouluun aihepiiri valittiin heti ensimmäiselle kierrokselle. VTT rahoittaa väitöskoulun opiskelijan kuluista osan, muttei kaikkea, joten rahoitusta on haettava lisää muualta. Osaprojekti kattaa v. 2010 väitöskoulun opiskelijan ns. projektirahoituksen. Väitöskoulun kestoksi on kaavailtu neljää vuotta.

Väitöskoululainen joutuu rakentamaan yhteistyöverkon alan tutkijoiden kanssa, jolloin tiedonsiirto puolin ja toisin tehostuu. Päätaavoitteena on kuitenkin ben-

toniitin rakenteen työhypoteesin esittäminen ja testaaminen ja tämän vaatiman kokeellisen aineiston tuottaminen. Väitöstyötekijänä aloitti keväällä 2010 Michal Matusewicz Puolasta. Työn ohjaamisesta vastaavat Markus Olin ja Arto Muurinen, ja tavoitteena on väitöskirja vuoden 2014 aikana.

3.5 THM-mallinnus

3.5.1 Johdanto

THM-mallinnukseen liittyvän osaprojektin tavoitteena oli yleistää Petri Jussilan väitöskirjassaan (Jussila 2007) esittelemää bentoniittipuskurin termo-hydromekaanista mallia. Jussilan mallissa kiinteän faasin muodonmuutokset oletetaan pieniksi ja elastisiksi. Tavoitteena oli myös sisällyttää malliin suuret plastiset muodonmuutokset ja kehittää kokeellisia menetelmiä mallin vaatimien parametrien määrittämiseksi. Kokeellisen osuuden toisena tavoitteena oli selvittää veden kulkeutumismekanismeja bentoniitissa.

3.5.2 Suurten elastisten muodonmuutosten implementointi THM-malliin

Aiemmin kehitettyyn THM-malliin on pystytty lisäämään mahdollisuus suurten muodonmuutosten kuvaamiseen siten, että teorian alkuperäinen vapaaenergiaformalismiin perustuva rakenne voidaan säilyttää. Kehitetty malli perustuu kovarianttiin spatiaaliseen formalismiin, jossa muodonmuutosmitta määritellään metrisen tensorin avulla käyttäen erityisesti sen esitystä materiaalin mukana kulkevassa koordinaatistossa. Koko teoriaa ei esitetä tässä, mutta sen perustulos äärellisille elastisille muodonmuutoksille on:

$$\sigma^{ij} = \lambda_k^i \lambda_l^j \frac{\partial \Psi}{\partial \varepsilon_{kl}} \quad (3)$$

missä σ on Cauchyn jännitystensori, ε on Greenin Lagrangen muodonmuutos-tensori, Ψ on vapaa energia ja λ on matriisi, joka antaa muunnoksen kiinteän koordinaatiston ja materiaaliin sidotun koordinaatiston välillä.

Osoittautuu, että teorian avulla voidaan myös yhdistää suurten muodonmuutosten ns. hypoelastinen ja hyperelastinen teoria. Tämä puolestaan näyttäisi antavan ainakin erään tavan sisällyttää teoriaan myös äärelliset plastiset muodonmuutokset.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

3.5.3 Plastisten muodonmuutosten hypoelastinen malli

Lähtökohtana on se, että deformoituvan materiaalin nopeuskenttä $\vec{v}(x^i, t)$ voidaan jakaa elastiseen ja plastiseen osaan $\vec{v} = \vec{v}^e + \vec{v}^p$, jolloin muodonmuutosnopeustensori D jakautuu vastaavasti elastiseen osaan D^e ja plastiseen osaan D^p :

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x^j} + \frac{\partial v_j}{\partial x^i} \right) = D_{ij}^e + D_{ij}^p \quad (4)$$

Hypoelastisessa jännitysmallissa jännitystensori riippuu vain muodonmuutoksen elastisesta osasta differentiaaliyhtälön

$$D_t \sigma^{ij} = L^{ijkl} D_{kl}^e \quad (5)$$

mukaisesti; tässä σ on jännitystensori ja D_t kovariantti aikaderivaatta. Materiaali oletetaan isotrooppiseksi, jolloin

$$L^{ijkl} = 2G \left(\frac{1}{2} (g^{ik} g^{jl} + g^{il} g^{jk}) + \frac{\nu}{1-2\nu} g^{ij} g^{kl} \right) \quad (6)$$

missä G on leikkausmoduuli, ν Poissonin suhde ja g käytetyn koordinaatiston metrinen tensori.

Tavoitteena on kehittää malli plastiselle muodonmuutokselle D^p , jolloin jännitysmalli (5) voidaan siis kirjoittaa muodossa

$$D_t \sigma^{ij} = L^{ijkl} (D_{kl} - D_{kl}^p) \quad (7)$$

Tämä malli konstruoidaan käyttäen maksimaalisen entropian tuoton periaatetta yhdistettynä sopivasti muotoiltuun plastisuus- eli myötökriteeriin.

3.5.4 Plastisen materiaalin kvalitatiivinen käyttäytyminen ja mallittaminen

Elastisessa muodonmuutoksessa kappaleen jännitystila ja lämpötila määräävät muodonmuutostensorin täydellisesti. Tällöin siis deformoitu kappale (vakioilämpötilassa) palaa alkuperäiseen muotoonsa, jos jännitykset poistetaan. Plastiselle käyttäytymiselle luonteenomaista on myötäminen: kun jännitys saavuttaa myötörajan, kappaleeseen tulee muodonmuutoksia, jotka eivät palaudu vaikka jännitystila poistetaan.

Myötöraja kuvataan myötöfunktion f avulla. Se on yhdeksänulotteisessa jännitysavaroudessa määritelty skalaariarvoinen funktio, joka riippuu lämpötilas-

ta ja lisäksi joukosta sisäisiä parametreja siten, että jännitysvaruuden osa $f < 0$ on konvekksi, ja siellä materiaali käyttäytyy elastisesti ja myötöpinnalla $f = 0$ plastisesti.

Elastisessa muodonmuutoksessa mallin sisäiset parametrit eivät muutu. Samoin käy ideaalisesti plastiselle materiaalille ts. myötöpinta säilyy samana. Jos jännitystä kasvatetaan asteittain lähtien nollajännitystä vastaavasta perustilasta, jännitys kasvaa aluksi elastisesti ($D_{ij}^p = 0$), ja jännitystila on alueessa $f < 0$. Jos jännitys poistetaan tässä tilassa, materiaali palautuu alkuperäiseen muotoonsa. Kun jännitystila saavuttaa myötöpinnan $f = 0$, alkaa plastinen muodonmuutos, jossa $D_{ij}^p \neq 0$. Jos jännitystä pyritään edelleen kasvattamaan, jännitystila muuttuu pitkin myötöpintaa mutta ei voi siirtyä sen ulkopuolelle. Jos jännitystä vähennetään plastisen muodonmuutoksen jälkeen, tila palautuu elastiselle alueelle, $f < 0$. Materiaalin muoto ei kuitenkaan palaudu alkuperäiseksi vaikka jännitys poistetaan kokonaan.

Plastiset muodonmuutokset aiheuttavat yleensä muutoksia aineen deformaation ominaisuuksiin. Karkenevalle materiaalille jännityksen kasvattaminen myötörajan yli saa myötöpinnan muuttumaan. Kun jännitystä pienennetään, palataan elastiselle alueelle, ja jos jännitystä kasvatetaan uudelleen, niin myötäminen tapahtuu yleensä likimain sillä myötöpinnalla, johon edellisen kuormituksen aikana oli päästy. Mallin kannalta tämä tarkoittaa sitä, että jännityksen kasvattaminen myötöpinnalla saa sisäiset parametrit muuttumaan ja myötöpinta muuttuu. Jännitystilän ja parametrien muutos on kuitenkin sellainen, että systeemi pysyy koko ajan vastaavalla myötöpinnalla $f = 0$.

Funktion f eksplisiittinen muoto riippuu materiaalista. Yleensä tietyn tyyppisille materiaaleille myötöfunktion muoto postuloidaan, ja siihen liittyvät parametrit määrätään kokeellisesti.

Oletetaan nyt, että myötöfunktio f on muotoa

$$f = \sigma_{eff} - \sigma_Y \quad (8)$$

missä $\sigma_{eff} = \sigma_{eff}(\sigma^{ij}; T, K^\alpha)$ on ns. efektiivinen jännitys ja $\sigma_Y = \sigma_Y(T, \epsilon^\alpha)$ myötöjännitys. Suureet K^α ja ϵ^α ovat systeemin sisäiset parametrit. Koska myötöfunktio on skalaariarvoinen, voi σ_{eff} riippua vain jännitystensorin invarianteista ($\text{Tr}\sigma, \text{Tr}\sigma^2, \det\sigma$). Edelleen on edullista rakentaa $\sigma_{eff}(\sigma^{ij}; T, K^\alpha)$ niin, että se antaa suoraan mitattavan jännityksen kokeessa, jolla selvitetään materiaalin elastisia ja plastisia ominaisuuksia. Myötöjännitys σ_Y riippuu paramet-

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

reista ε^α , joilla kuvataan materiaalin karkenemistä (tai pehmenemistä) plastisissa muodonmuutoksissa.

Oletetaan seuraavassa, että karkeneminen voidaan kuvata yhdellä parametrilla, joksi valitaan efektiivinen plastinen muodonmuutos ε_{eff}^p , ts. $\sigma_Y = \sigma_Y(\varepsilon_{eff}^p)$. Karkenemisparametri ε_{eff}^p määritellään – analogisesti efektiivisen jännityksen kanssa – plastista muodonmuutosta kuvaavan tensorin D^p invarianttien avulla ja skaalataan niin, että se antaa kokeessa mitattavan plastisen muodonmuutoksen.

3.5.5 Maksimaalisen entropian tuoton periaate

Plastinen muodonmuutos on dissipatiivinen prosessi, ja siihen liittyvä entropian tuotto on:

$$\gamma = \sigma^{ij} D_{ij}^p + \dots \quad (9)$$

missä ... (kaavan lopussa) sisältää mahdolliset tilan määrittelyssä tarvittavien sisäisten parametrien muutoksesta syntyvät lisätermiit, joita ei seuraavassa tarkastelussa tarvita. Maksimaalisen entropian tuoton periaatteen mukaan plastinen muodonmuutos maksimoi dissipaation γ . Plastisessa muodonmuutoksessa myötöfunktio on nolla kaikilla ajan hetkillä. Tästä saamme konsistenssiehdon:

$$D_t f = \dot{f} = 0 \quad (10)$$

missä \dot{f} tarkoittaa tavallista skalaarifunktion materiaaliderivaattaa. Meillä on siis sidottu ääriarvottehtävä, jossa on löydettävä D_{ij}^p , jolle γ maksimoituu sidehdolla $f = 0$. Tämä johtaa yhtälöön

$$D_{ij}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \sigma^{ij}} \quad (11)$$

missä $\dot{\lambda}$ on Lagrangen kerroin ns. plastinen kerroin. Osoittautuu, että tuntematon kerroin $\dot{\lambda}$ voidaan ratkaista konsistenssiehdosta (10).

3.5.6 von Mises -malli

Tarkastellaan aluksi yksinkertaisuuden vuoksi ns. von Mises -myötömallia, jota käytetään yleisesti metalleille. Niille on tyypillistä, että myötäminen liittyy leikkausjännityksiin, mutta paine ei saa aikaan myötämistä, eikä painetaso muutenkaan vaikuta myötämiseen deviatorisessa jännitystilassa. Lisäksi metalleille

plastinen muodonmuutos on tilavuuden säilyttävä: $\text{Tr}(D^p) = 0$. Mallin myötöfunktio määritellään

$$f = \left(\frac{3}{2} s_{ij} s^{ij} \right)^{1/2} - \sigma_Y (\varepsilon_{eff}^p) \quad (12)$$

missä $s^{ij} = \sigma^{ij} + p g^{ij}$ on deviatorinen jännitystensori ja $p = -\frac{1}{3} \text{Tr}(\sigma) = -\frac{1}{3} \sigma^{ij} g_{ij}$ on paine. Määritellään efektiivinen jännitys ja muodonmuutosnopeus

$$\begin{aligned} \sigma_{eff} &= \left(\frac{3}{2} \text{Tr}(s^2) \right)^{1/2} \\ D_{eff}^p &= \left(\frac{2}{3} \text{Tr}((D^p)^2) \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (13)$$

Efektiivinen plastinen muodonmuutos määritellään

$$\varepsilon_{eff}^p = \int_0^t D_{eff}^p dt = \int_0^t \left(\frac{2}{3} D_{ij}^p D_p^{ij} \right)^{1/2} dt \quad (14)$$

missä integrointi tehdään pitkin materiaalipisteen rataa. Nämä suureet on määritelty niin, että ne vastaavat suoraan yksiulotteisessa vetosauvakokeessa mitattavia suureita.

Jännitystensorin kolmiulotteisessa ominaisarvoavaruudessa myötöpinta $f = 0$ on σ_Y -säteinen sylinteri, jonka akseli on painejana $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$; tässä σ_i :t ovat jännitystensorin ominaisarvot (vrt. kuva 20).

Tarkastellaan plastista muodonmuutosnopeustensoria

$$D_{ij}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \sigma^{ij}} = \dot{\lambda} \frac{3s_{ij}}{2\sigma_Y} \quad (15)$$

Yhtälöiden (12) ja (13) nojalla saamme $D_{eff}^p = \dot{\lambda}$ ja konsistenssiehdosta (10) saamme

$$\frac{3s_{ij}}{2\sigma_Y} D_t \sigma^{ij} - H \dot{\lambda} = 0 \quad (16)$$

missä $H = d\sigma_Y / d\varepsilon_{eff}^p$ on plastinen moduuli, joka voidaan määrätä vetokokeella. Yhtälöiden (7) ja (15) avulla saadaan konsistenssiehdosta

$$\dot{\lambda} = \frac{3G}{(3G + H)\sigma_Y} s^{kl} D_{kl} = \frac{3G}{(3G + H)\sigma_Y} \text{Tr}(s \cdot D) \quad (17)$$

Plastinen muodonmuutosnopeustensori on siis

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

$$D_{ij}^p = \frac{9G}{(6G + 2H)\sigma_Y} \text{Tr}(s \cdot D) s_{ij} \quad (18)$$

Lopullinen elastoplastinen von Mises -malli saadaan nyt muotoon:

$$D_i \sigma^{ij} = 2G \left\{ \left(D^{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \text{Tr}(D) g^{ij} \right) - I_Y \frac{9G}{(6G + 2H)\sigma_Y} \text{Tr}(s \cdot D) s^{ij} \right\} \quad (19)$$

missä I_Y on indikaattorifunktio, joka saa arvon 0 elastisella alueella ($f < 0$) ja arvon 1 plastisella alueella ($f = 0$).

3.5.7 Paineriippuvat myötömallit

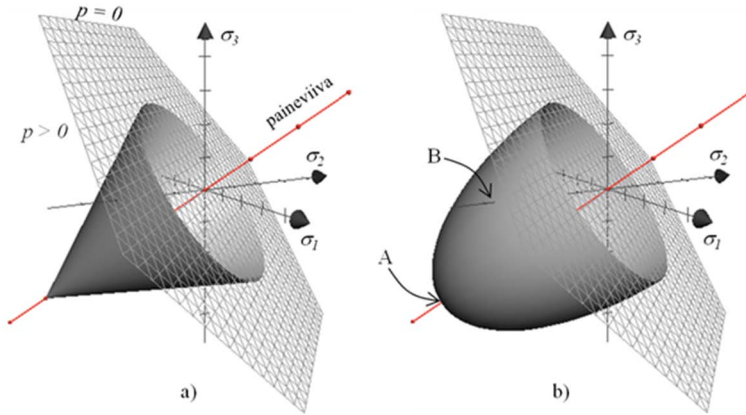
Edellä esitetty von Mises -malli soveltuu materiaaleille, joille ei voi aiheuttaa plastista muodonmuutosta isotrooppisen jännitysjakautuman avulla. Kompaktoitu bentoniitti ei ilmeisestikään toteuta tätä ehtoa; bentoniitille voidaan aiheuttaa plastinen muodonmuutos riittävän suurella paineella. Tästä seuraa, että myötöpinnan on oltava suljettu positiivisen paineen suuntaan. Eräs yleisesti myös maa-lajeille käytetty paineriippuva myötömalli on ns. Drücker-Prager -malli, joka saadaan myötöfunktioista

$$f = \left(a(\sigma_{ij}\sigma^{ij} - 3p^2) \right)^{1/2} + \kappa p - \sigma_Y(\varepsilon_{eff}^p) \quad (20)$$

Kuvassa 20 on esitetty yhtälön (20) mukainen myötöpinta (pyörähdyskartio) eräillä parametrien a ja κ arvoilla. Tarkastellaan seuraavassa kuitenkin lähemmin toista mahdollista paineriippuvaa myötömallia, joka saadaan modifioimalla von Mises -mallia ja määrittelemällä myötöfunktioiksi

$$\begin{aligned} f &= \left(a(\sigma_{ij}\sigma^{ij} - 3kp^2) \right)^{1/2} - \sigma_Y(\varepsilon_{eff}^p) \\ &= \left[a \left(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - \frac{k}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)^2 \right) \right]^{1/2} - \sigma_Y(\varepsilon_{eff}^p) \end{aligned} \quad (21)$$

Parametrit a ja k jätetään toistaiseksi vapaiksi. Valinta $a = \frac{3}{2}$ ja $k = 1$ antaa von Mises -mallin. Jos $k < 1$, niin myötöpinta $f = 0$ on pyörähdysellipsoidi, jonka pyörähdysakseli on painejana $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ jännitystensorin ominaisarvoavaruudessa (ks. kuva 20). Kuten kuvasta 20 voidaan päätellä tämän mallin mukainen myötöpinta on kaikkialla sileä, toisin kuin Drücker-Prager -mallin, jossa myötöpinnalla on kärki painejanalla. Sekä Drücker-Prager -malli että modifioitu von Mises -malli voivat olla realistisia bentoniitille vain alueessa jossa paine on positiivinen ts. kun $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \leq 0$.



Kuva 20. Mahdollisten paineriippuvien plastisuusmallien mukainen myötöpinta jännitys-tensorin ominaisarvoavaruudessa. a) Drucker-Prager -malli , b) Modifioitu von Mises -malli, kun $k = \frac{1}{2}$. Kuivissa on esitetty myös ns. π -taso, jossa paine $p = 0$. Kuvaan b) on merkitty myötöppinnan pisteet, jotka on mahdollista määrittää hydrostaattisella puristuskokeella (piste A) ja yksiulotteisella puristuskokeella (piste B).

Parametrisoidaan efektiivinen plastinen muodonmuutosnopeus analogisesti von Mises -mallin kanssa asettamalla

$$D_{eff}^p = \left(b D_{ij}^p D_p^{ij} \right)^{1/2} \quad (22)$$

missä b on toistaiseksi määräämätön parametri. Samaan tapaan kuin von Mises -mallin tapauksessa saadaan malliyhtälöiksi:

$$D_t \sigma^{ij} = 2G \left\{ \left(D^{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \text{Tr}(D) g^{ij} \right) - I_Y \frac{a \Gamma(p)}{\sigma_Y^2} \text{Tr}(S \cdot D) S^{ij} \right\} \quad (23)$$

missä

$$S^{ij} = \sigma^{ij} + \left(k + \frac{3\nu(k-1)}{1-2\nu} \right) p g^{ij} \quad (24)$$

ja

$$\Gamma(p) = \frac{\sigma_Y^2}{\sigma_Y^2 + 3a(k-1) \left(k + \frac{3\nu(k-1)}{1-2\nu} \right) p^2 + \frac{H \sigma_Y}{2G} \sqrt{\frac{b}{a}} \sqrt{\sigma_Y^2 + 3a(k-1)k p^2}} \quad (25)$$

Lisäksi:

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

$$D_{ij}^p = \frac{a\Gamma(p)}{\sigma_Y^2} \text{Tr}(S \cdot D) (\sigma_{ij} + k p g_{ij}) \quad (26)$$

$$\sigma_{eff} = (a(\sigma_{ij}\sigma^{ij} - 3k p^2))^{1/2} \quad (27)$$

$$D_{eff}^p = \frac{\Gamma(p)}{\sigma_Y^2} \text{Tr}(S \cdot D) \sqrt{ab(\sigma_Y^2 + 3a(k-1)k p^2)} \quad (28)$$

$$\varepsilon_{eff}^p = \int_0^t D_{eff}^p dt \quad (29)$$

Drücker-Prager -mallille voidaan suoraviivaisesti johtaa vastaavat kaavat, mutta niitä ei esitetä tässä.

3.5.8 Parametrien määrittäminen

Modifioidun von Mises -mallin parametrit a , b ja k täytyy määrätä kokeellisesti. Koejärjestelyn on oltava riittävän yksinkertainen ja symmetrinen, jotta koko jännitystila ja muodonmuutos saadaan määrättyä. Bentonitiin tapauksessa kyseeseen voisi tulla kaksi erillistä koetta: hydrostaattinen puristus ja yksiulotteinen puristus.

Hydrostaattisessa puristuskokeessa näyte asetetaan nesteympäristöön ja mitataan näytteen tilavuusmuutos ympäröivän nesteen paineen p funktiona. Näytteen muodosta riippumatta siihen indusoituva jännitystensori on muotoa $\sigma^{ij} = -p g^{ij}$. Valitaan efektiiviseksi jännitykseksi kokeessa mitattava jännitys suure eli paine: $\sigma_{eff} = p$. On syytä huomata, että tämä määritelmä on koetilanteeseen sidottu. Käyttämällä määritelmää (27) saadaan parametrien välille relaatio

$$a = \frac{1}{3(1-k)} \quad (30)$$

Muodonmuutos on puhdas tilavuusmuutos, jossa kappaleen mittasuhteet eivät muutu; oletamme, että materiaali on ominaisuuksiltaan homogeenista ja isotrooppista. Muodonmuutosnopeustensori on siis muotoa $D_{ij} = \bar{D} g_{ij}$, missä \bar{D} on kokeessa mitattava kokonaismuodonmuutosnopeus: $\bar{D} \propto (dV / dt)^{1/3}$. On ilmeistä, että plastinen muodonmuutosnopeustensori on samaa muotoa:

$$D_{ij}^p = \bar{D}^p g_{ij} \quad (31)$$

missä \bar{D}^p on kokeessa mitattava lineaarinen plastinen muodonmuutosnopeus.

Valitsemalla efektiiviseksi plastiseksi muodonmuutosnopeudeksi $D_{eff}^p = \bar{D}^p$ saamme yhtälöstä (22) parametrin b arvoksi

$$b = 1 / 3 \quad (32)$$

Hydrostaattisessa painekokeessa myötöfunktio on muotoa $f = p - p_Y$, missä p_Y on painekokeen avulla määritelty myötöjännitys. Kuvassa 21 on esitetty kvalitatiivinen kuva tyypillisistä koetuloksista.

Parametri k voidaan kiinnittää esimerkiksi riippumattomalla yksiulotteisella puristuskokeella, jossa näytettä puristetaan suljetussa sylinterissä. Tällöin $D_{11} \equiv \bar{D}$ on muodonmuutosnopeus kokeessa mitattavassa suunnassa, ja $D_{ij} = 0$ muilla indekseillä. Tässä kokeessa riittää määrittää myötöraja, joten voimme olettaa, että muodonmuutos tapahtuu kokonaan elastisella alueella. Jos materiaalin elastinen Poissonin suhde on nolla, niin myös jännitys on yksiulotteinen: $\sigma_{11} = \bar{\sigma}$ ja $\sigma_{ij} = 0$ muilla indekseillä. Käyttämällä määritelmää (27) ja tulosta (30) saadaan

$$\sigma_{eff} = \sqrt{\frac{3-k}{9(1-k)}} \bar{\sigma} \quad (33)$$

Myötöpinnalla pätee siis

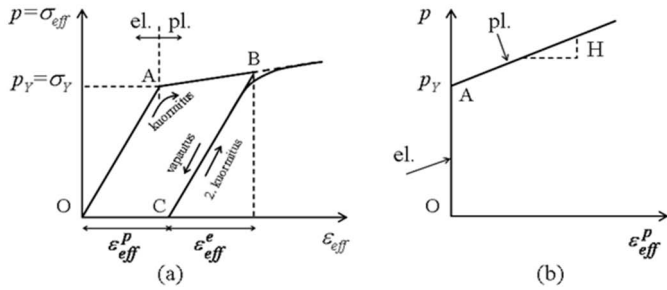
$$\sqrt{\frac{3-k}{9(1-k)}} \bar{\sigma}_Y = p_Y \quad (34)$$

missä $\bar{\sigma}_Y$ on yksiulotteisessa puristuskokeessa mitattu myötöjännitys. Tästä voidaan ratkaista parametri k :

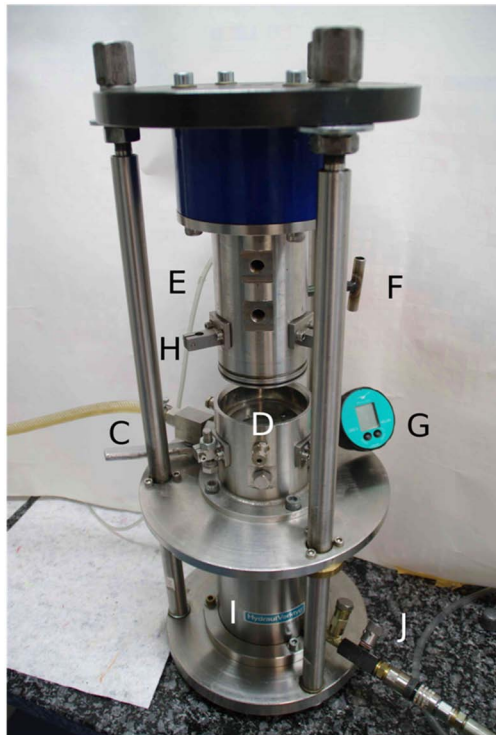
$$k = \frac{9(p_Y / \bar{\sigma}_Y)^2 - 3}{9(p_Y / \bar{\sigma}_Y)^2 - 1} \quad (35)$$

Yllä esitetty analyysi voidaan tehdä suoraviivaisesti myös esim. Drucker-Prager -mallille.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



Kuva 21. Kvalitatiivinen esitys syklisestä painekokeesta. a) Paine kasvatetaan alkutilanteesta O ohi myötörajan A pisteeseen B (kuormitus), jonka jälkeen paine palautetaan nolleen (vapautus). Mitataan paine, kokonaismuodonmuutos ja plastinen muodonmuutos (muodonmuutos vapautuksen jälkeen). Toistamalla koetta eri paine- ja muodonmuutos-tasolle voidaan mitata paine plastisen muodonmuutoksen funktiona. Tämä tulos ja plastisen moduulin H määrittäminen on esitetty kuvassa b).



Kuva 22. Puristuslaitteisto. Näytteen puristaminen tapahtuu keskellä olevassa kammiossa D, joka on kuvassa auki. Kammion tilavuuden mittaamiseen käytetyt kolme paikka-anturia eivät ole kuvassa, mutta kirjain H osoittaa yhden anturin paikan, ja G on paineanturi. Kammion tilavuutta säädelään hydraulisella puristimella I.

3.6 THM-kokeet ja alustavat tulokset

Projektin kokeellisen osan tavoitteena oli kehittää menetelmiä, joiden avulla voidaan määrittää bentoniitin elastoplastisia ominaisuuksia erityisesti mallinnuksen tarpeita silmällä pitäen. Edellisessä kappaleessa käsiteltyjen myötömallien parametrien määrittämiseen riittää periaatteessa kaksi erillistä koetta, esim. hydrostaattinen puristuskoe ja yksiakselinen puristuskoe. Hydrostaattisella puristuskokeella pystytään määrittämään myötöpinnan leikkauskohta painejanan kanssa, siis esim. Drücker-Prager -mallin tapauksessa, myötöpintana olevan kartion kärjen paikka ja sen siirtyminen plastisen muodonmuutoksen funktiona. Yksiakselisella puristuskokeella taas voidaan määrittää myötöpinnan leikkauskohta ominaisjännitysakseliensa kanssa, kun bentoniitin ominaisuudet oletetaan isotrooppisiksi (ks. kaava 22 b).

3.6.1 Hydrostaattinen painekoe

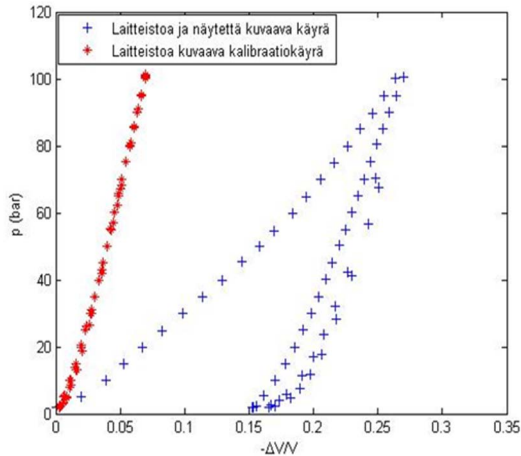
Hydrostaattisessa puristuskokeessa kumilla pinnoitettu sylinterinmuotoinen bentoniitinäyte laitettiin vedellä täytettyyn puristuskammioon, jonka tilavuutta ja sen myötä painetta voidaan muuttaa liikuteltavan männän avulla. Männän sijainti ja kammion tilavuus määrätään paikka-antureiden avulla, ja kammion paine mitataan paineanturilla. Kumipäällystyksellä estettiin bentoniitin kastuminen kokeen aikana. Koska vesi ja päällystekumi ovat oleellisesti kokoonpuristumattomia, aiheutuu kammion tilavuudenmuutos kokonaan bentoniitin tilavuuden muutoksista; laitteiston joustamisen aiheuttama näennäinen tilavuuden muutos paineen funktiona mitattiin erikseen ilman näytettä ja sen aiheuttama korjaus otettiin huomioon kokeiden tuloksissa.

Bentoniitin puristamiseen käytetty mittaustilasto on esitetty avonaisena kuvassa 22. Keskellä olevan puristuskammion alaosa täytetään vedellä kammion ollessa auki, ja ohuella kumikerroksella päällystetty bentoniitinäyte asetetaan kammion pohjalle. Tämän jälkeen kammio suljetaan nostamalla sen alaosa ylös käsikäyttöisellä hydraulipumpulla. Sen jälkeen puristuskammio ilmataan. Kammion sivulle sijoitettu paineanturi mittaa veden painetta puristuskammion sisällä. Yläsylinterin sivuissa on pidikkeissä kolme paikka-anturia kammion tilavuuden muutoksien mittaamista varten. Laitteiston yksityiskohtainen kuvaus löytyy Elorannan opinnäytetyöstä (Eloranta 2010).

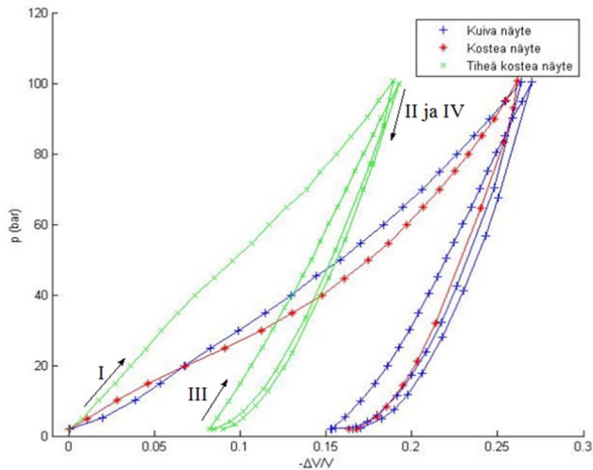
Kuvassa 23 on esitetty tyypillinen kuormituskäyrä, kun näytettä puristettiin kaksi kertaa peräkkäin noin sadan baarin paineeseen. Kuvasta nähdään, että en-

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

simmäisen puristuksen jälkeen näytteen tilavuus oli pienentynyt noin 15 % alkuperäiseen tilavuuteen verrattuna. Jälkimmäisen puristuksen aikana näytteen tilavuuden muutokset näyttivät olevan elastisia, eli näytteen myötöraja oli kasvanut noin sataan baariin. Havaintojen mukaan bentoniitin tilavuuden muutokset säilyvät ensimmäisen puristuksen jälkeen elastisina, jos paine ei kasvanut yli ensimmäisen puristuksen maksimipaineen.



Kuva 23. Kuormituskäyrä ja laitteiston kalibraatiokäyrä. Ylimmät käyrät vastaavat paineen lisäämistä ja alimmat vähentämistä. Tilavuuden referenssitila on tilavuus kahden baarin paineessa.



Kuva 24. Kolmen eri näytteen kuormituskäyrät. Kuivalla ja kostealla näytteellä on sama kuivatiheys. Tiheän kostean näytteen kuivatiheys on noin 10 % suurempi.

Kuvassa 24 on esitetty kolmen erilaisen näytteen kuormituskäyrät. Kuvan perusteella kuivan ja kostutetun (kosteus noin 7 %) näytteen, joilla oli sama kuivatiheys, käyttäytymiset olivat tutkitulla painevälillä hyvin samanlaisia. Kuormituskäyrä riippui voimakkaasti näytteen tiheydestä.

Kuva 25 havainnollistaa bentoniitin käyttäytymistä vaiheittain etenevässä hydrostaattisissa puristuksissa. Ensimmäinen näyte puristettiin vaiheittain 25, 50, 75 ja 100 baariin niin, että puristusten välillä paine laskettiin nolnaan. Toinen näyte puristettiin kerralla 100 baarin paineeseen.

Näytteiden käyttäytyminen näyttäisi olevan hyvin sopusoinnussa edellä esitetyssä plastisuusmallissa tehtyjen oletusten kanssa. Se, etteivät käyrät asetu täsmälleen päällekkäin, johtuu todennäköisesti siitä, etteivät näytteet olleet täysin identtisiä. Kuten jo aiemmin huomasimme, kuormituskäyrät riippuvat voimakkaasti bentoniitinäytteen kuivatiheydestä.

3.6.2 Yksiulotteinen puristuskoe

Yksiulotteisessa puristuskokeessa käytettiin samaa puristuslaitteistoa kuin hydrostaattisessa painekokeessa. Tässä kokeessa puristuskammio on halkaisijaltaan 9 cm oleva sylinteri, jonka pohja ja puristuspinna on valmistettu sintratusta teräslevystä. Puristuskammion tilavuus mitattiin paikka-antureilla, kuten aiemmissakin kokeissa, mutta puristuspainetta mitattiin hydraulisen puristimen sylinteristä.

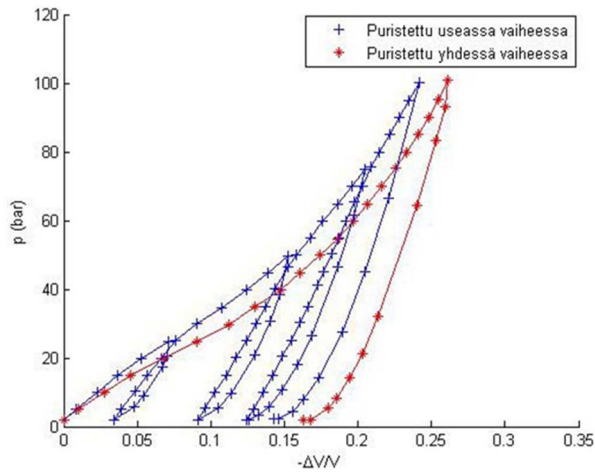
Kokeessa puristuskammion pohjalle laitettiin tasainen noin senttimetrin paksuinen kerros bentoniittijauhetta ja kammion kansi painettiin vasten bentoniitin pintaa. Kuten hydrostaattisessa painekokeessakin, puristaminen tehtiin sekä vaiheittain että yhdellä kerralla. Kuvassa 26 on esitetty puristuskokeissa mitatut kuormituskäyrät.

3.6.3 Veden kulkeutuminen bentoniitissa

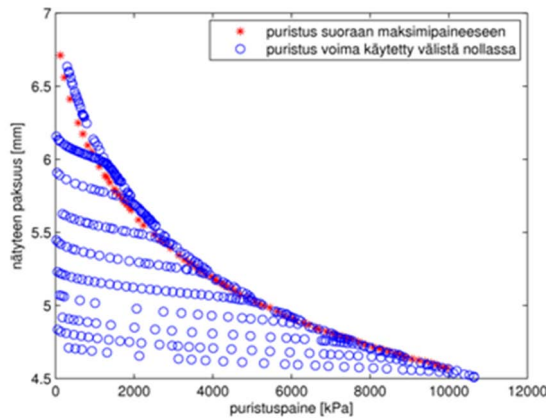
Veden kulkeutumismekanismien tutkimiseksi rakennettiin näytekammio (ks. kuva 27), jossa bentoniitinäytettä voidaan kostuttaa vakio-tilavuudessa. Kosteuden etenemistä voidaan seurata suoraan ottamalla näytteestä sopivin aikavälein 3D-röntgentomografiakuvia. Kuvassa 28 on esitetty esimerkki tällä tekniikalla saadusta tuloksesta. Kuvasarja on muodostettu eri ajan hetkillä otettujen tomografiakuvien ja alkuaianhetkellä otetun kuivan näytteen kuvan erotuksena. Kuviin perusteella näyttää siltä, että kastuminen ei etene selkeänä rintamana, kuten puhtaassa paine-eron tuottamassa advektiossa tapahtuisi. Tämä viittaa siihen,

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

että kastumista dominoi jokin dispersiivinen mekanismi, joka voi liittyä esim. höyryn diffuusioon kaasufaasissa ja/tai nestemäisen veden diffuusioon kiintoaineessa. Johtopäätöstä tukee myös kuva 29, jossa on esitetty bentoniittinäytteen imeytyneen veden määrä ajan funktiona kahdella eri painetasolla sekä laskeutumamallien antamat ennusteet yksiulotteiselle diffuusiolle ja yksiulotteiselle advektiolle. Malleissa käytetyt parametrit on sovitettu niin, että imeytyneen veden massa kokeen lopussa on sama kuin mitattu arvo. Tulos osoittaa, että kastuminen muistuttaa kvalitatiivisesti enemmän diffuusio- kuin advektioprosessia



Kuva 25. Kahden lähes samanlaisen näytteen kuormituskäyrät, kun ne puristetaan sadan baarin paineeseen vaiheittain ja yhdellä kerralla.

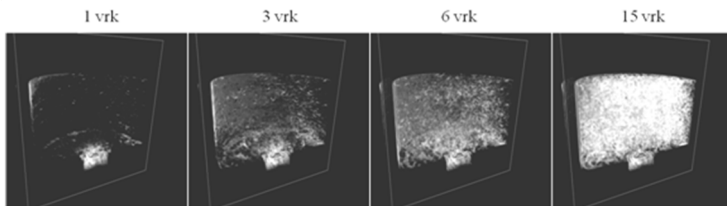


Kuva 26. Kahden näytteen kuormituskäyrät yksiulotteisessa puristuskokeessa.

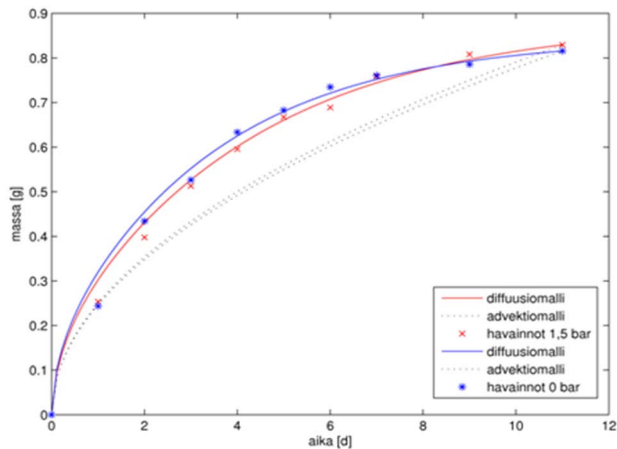
3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



Kuva 27. Bentoniittinäyte ja kostutuskammio osiin purettuna. Bentoniittinäyte on puristettu hiilikuituputkeen, ja sitä voidaan kostuttaa pohjassa olevan sinterilevyn kautta. Kammio on jäykkä eikä muuta muotoaan merkittävästi bentoniitin kostuessa ja pyrkiessä turpoamaan.



Kuva 28. Röntgentomografiakuvasarja veden imeytymisestä puhdistettuun kompaktoituun bentoniittiin. Kuvissa on esitetty halkileikkaus vakiotilavuuteen suljetusta sylinterimäisestä näytteestä, jota kastellaan sen alapinnan kanssa kosketuksessa olevan huokoisen materiaalin läpi. Vaalea värisävy ilmaisee kastumisen seurauksena kasvanutta tiheyttä.



Kuva 29. Bentoniittinäytteeseen imeytyneen veden määrä ajan funktiona kahdella eri painetasolla.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

3.6.4 Alustavia johtopäätöksiä THM-kokeista

Yllä esitettyjen alustavien tulosten perusteella on ilmeistä, että tässä työssä kehitetyillä/käytetyillä menetelmillä voidaan todellakin saada mallinnuksen tarvitsemää uutta tietoa bentoniitin elastoplastisesta käyttäytymisestä. On kuitenkin huomattava, että vaikka hydrostaattisen ja yksiakselisen puristuskokeen avulla pystytään määrittämään parametrit annetulle myötömallille, se ei vielä riitä siihen, että pystyttäisiin valitsemaan bentoniitille parhaiten soveltuva myötömalli (myötöpinnan muoto). Tämä vaatii vähintään yhden lisäkokeen, jossa mitataan materiaalin käyttäytymistä myös leikkausjännityksen alaisena. Lisäksi tulosten soveltaminen bentoniitin käyttäytymiseen loppusijoitustilanteessa edellyttää ainakin lämpötilan ja kosteuden vaikutuksen selvittämistä malliparametreihin. Tämä kaikki vaatii toteutuakseen systemaattista ja varsin mittavaa koeohjelmaa.

Kastumiskokeiden alustavien tulosten mukaan veden etenemisessä bentoniittiin ei ole havaittavissa selvää kastumisrintamaa. Lisäksi veden painetasolla on vain vähäinen vaikutus kastumisnopeuteen. Kuvassa 29 on esitetty bentoniittinäytteeseen imeytyneen veden määrä ajan funktiona kahdella eri painetasolla. Kuvassa on myös mallien antamat ennusteet yksiulotteiselle diffuusiolle ja yksiulotteiselle advektiolle. Näiden havaintojen perusteella vaikuttaa ilmeiseltä, että ainakin näiden kokeiden tilanteessa pääasiallinen veden kulkeutumismekanismi bentoniitissa on diffuusio.

3.7 THMC-mallinnus Numerolassa

3.7.1 THM-malli ja sen toteutus

Numerola Oy:ssä toteutettiin bentoniittipuskuria mallintava laskentaohjelmisto Petri Jussilan väitöskirjassaan (Jussila 2007) esittämän mallin pohjalta. Laskentaohjelmisto toteutettiin Numerolan kehittämällä Numerrin4-mallinnusohjelmistolla. Tässä laskentaohjelmistossa Petri Jussilan malli on laajennettu suurille siirtymille, ja Jussilan työstä poiketen muuttujiksi on valittu tilavuusosuudet kiintoaineelle, vedelle, höyrylle ja ilmalle sekä höyryn paine, lämpötila ja siirtymävektori. Jatkossa näille käytetään merkintöjä ξ_s , ξ_l , ξ_v , ξ_a , \hat{B} , T ja \mathbf{u} , vastaavassa järjestyksessä lueteltuina. Lisäksi toteutuksessa on otettu apumuuttujiksi puristuma Ψ sekä veden haihtumisnopeus Θ_l .

Näitä perusmuuttujien merkintöjä käyttäen voidaan määritellä huokoisuus,

$$\eta = 1 - \xi_s \quad (36)$$

veden saturaatio,

$$\chi = \frac{\xi_l}{\eta} \quad (37)$$

ja höyryn osuus kaasufaasista,

$$\zeta = \frac{\xi_v}{\xi_v + \xi_a} \quad (38)$$

Edelleen faasien osatiheydet määritellään asettamalla,

$$\rho_k = \xi_k \tilde{\rho}_k, \quad k \in \{s, l, v, a\} \quad (39)$$

Edellä olevassa kiintoaineen ja veden ominaistiheydet on oletettu vakioiksi. Höyryn ja ilman ominaistiheys saadaan tilayhtälöstä,

$$\tilde{\rho}_k = \frac{\hat{B}M_k}{RT}, \quad k \in \{v, a\} \quad (40)$$

missä M_k on moolimassa ja R on yleinen kaasuvakio.

Numerrin-toteutuksessa ratkaistaan seuraavaa aikariippuvaa säilymlakisysteemiä,

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \mathbf{U}_s) = 0, \quad (41)$$

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{U}_l) - \Theta_l = 0, \quad (42)$$

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_v \mathbf{U}_v) + \Theta_l = 0 \quad (43)$$

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_a \mathbf{U}_a) = 0 \quad (44)$$

$$-\nabla \cdot \mathbf{S} - \rho \mathbf{g} = 0 \quad (45)$$

$$(\rho c)_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} - (e_v - e_l) \Theta_l - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = 0 \quad (46)$$

missä,

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_k \rho_k, \\ (\rho c)_{\text{eff}} &= \sum_k \rho_k c_k^v, \\ \lambda &= \sum_k \xi_k \lambda_k \end{aligned} \quad (47)$$

$k \in \{s, l, v, a\}$,

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

$$e_v - e_l = l_0 + (c_v^p - c_l^p)(T - T_0) - \frac{RT}{M_v} \quad (48)$$

Edellä c_k^v ja c_k^p ovat faasin k ominaislämpökapasiteetit vakioilavuudessa, ja vakiopaineessa, λ_k on faasin k lämmönjohtavuus, T_0 on referenssilämpötila ja l_0 on latentti lämpö höyrystymiselle.

Säilymlakien formuloimiseen suurille siirtymille tarvitsemme suurten siirtymien rakenneanalyysissä käytettäviä merkintöjä (Bonet & Wood 2008; Zienkiewicz & Taylor 2000). Merkitään \mathbf{X} :llä koordinaattia deformatumattomassa alkugeometriassa ja \mathbf{x} :llä koordinaattia deformatuneessa geometriassa, jolloin siirtymälle \mathbf{u} pätee

$$\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X} \quad (49)$$

Muunnetaan seuraavaksi kiintoaineen liikemäärän säilymlaki deformatuneesta geometriasta muuttujanvaihdolla deformatumattomaan alkugeometriaan. Määritellään muunnoksia varten deformaatiogradientti \mathbf{F}

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} = \mathbf{I} + \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{X}} \quad (50)$$

ja merkitään lisäksi

$$J = \det \mathbf{F} \quad (51)$$

Yhtälöissä tarvittava puristuma Ψ määritellään tämän determinantin avulla

$$\Psi = J - 1 \quad (52)$$

Tekemällä muuttujanvaihto $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{X}$ voidaan liikemäärän säilymlaki (45) kirjoittaa deformatumattomassa geometriassa seuraavasti

$$\text{DIV}(\mathbf{FS}) + J\mathbf{g} = 0 \quad (53)$$

missä DIV on divergensi \mathbf{X} :n suhteen ja \mathbf{S} on ns. toinen Piola-Kirchhoff -jännitystensori

$$\mathbf{S} = J\mathbf{F}^{-1}\mathbf{s}\mathbf{F}^{-T} \quad (54)$$

Lisäksi tarvitaan materiaalilaki tensorille \mathbf{S} . Määritellään deviatorinen jännitystensori

$$\mathbf{S}^D = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{C}^{-1}) - \frac{\Psi}{3}J\mathbf{C}^{-1} \quad (55)$$

missä \mathbf{C} on ns. oikeanpuoleinen Cauchy-Green -tensori $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T\mathbf{F}$. Nyt kiintoaineen materiaalilaki voidaan määritellä seuraavasti

$$\mathbf{S} = 2\xi_s G\mathbf{S}^D - (\hat{B} - \xi_s K\Psi + \Pi_{\max}^v - \xi_s f_{\Pi} \hat{B}_0)J\mathbf{C}^{-1} \quad (56)$$

missä f_{Π} on bentoniitin paisumisfunktio, G ja K määrittelevät bentoniitin kimmo-ominaisuudet ja Π_{\max}^v on bentoniitin maksimaalinen tilavuusrajoitettu paisumispainne. Pienten siirtymien alueella tämä materiaalilaki vastaa hyvin Jussilan (Jussila 2007) esittämää materiaalilakia.

Systeemin (41)–(46) sulkemiseksi tarvitsemme vielä seuraavat materiaalilait,

$$\ln \frac{\zeta \hat{B}}{\zeta_0 \hat{B}_0} = \frac{M_v}{RT} \left[L \frac{T - T_0}{T_0} + (c_v^p - c_l^p) T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{\hat{B} - \hat{B}_0}{\tilde{\rho}_l} \right] + \frac{\partial(\xi_l f)}{\partial \xi_l} \quad (57)$$

$$+ \frac{1.0 M_v}{\tilde{\rho}_l RT} \left[\xi_s \frac{\partial f_{\Pi}}{\partial \xi_l} \hat{B}_0 \Psi + \frac{1}{2} \xi_s \frac{\partial K}{\partial \xi_l} \Psi^2 \right]$$

$$\rho_s \mathbf{U}_s = \rho_s \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \quad (58)$$

$$\rho_l \mathbf{U}_l = -\tilde{\rho}_l \frac{k_l}{\mu_l} \left[\nabla \hat{B} - \tilde{\rho}_l \mathbf{g} + \tilde{\rho}_l \frac{RT}{M_v} \nabla \left(\frac{\partial(\xi_l f)}{\partial \xi_l} \right) + \rho_l \frac{R}{M_v} \frac{\partial f}{\partial \xi_l} \nabla T \right] + \xi_s \frac{\partial f_{\Pi}}{\partial \xi_l} \hat{B}_0 \nabla \Psi + \nabla \left(\xi_s \frac{\partial f_{\Pi}}{\partial \xi_l} \right) \hat{B}_0 \Psi + \rho_l \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}, \quad (59)$$

$$\rho_v \mathbf{U}_v = -\tilde{\rho}_v \beta_g D \nabla \zeta - \zeta \tilde{\rho}_v \frac{k_g}{\mu_g} \nabla \hat{B} + \rho_v \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \quad (60)$$

$$\rho_a \mathbf{U}_a = \tilde{\rho}_a \beta_g D \nabla \zeta - (1 - \zeta) \tilde{\rho}_a \frac{k_g}{\mu_g} \nabla \hat{B} + \rho_a \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \quad (61)$$

missä f on adsorptiofunktio, μ_l ja μ_g ovat veden ja kaasun viskositeetit, k_l ja k_g ovat veden ja kaasun permeabiliteetti sekä D on diffuusiokerroin kaasulle. Yksityiskohtaisemmat määrittelyt edellä oleville funktioille ja kertoimille on esitetty Jussilan väitöstyössä (Jussila 2007).

Numerrin4-mallinnuskielellä ohjelmoitiin systeemi (41)–(46) siten, että mas-sansäilymisyhtälöiden (41)–(44) ja energiansäilymisyhtälön (46) paikkadiskre-tointiin sovellettiin voluumielementtimenetelmää (CVFEM, Control Volume Finite Element Method; Baliga & Patankar 1983). Liikemääränsäilymisyhtälö (45) sen sijaan on ohjelmoitu käyttäen äärellisten elementtien menetelmää (FEM, Finite Element Method; Zienkiewicz & Taylor 2000). Kaikki säilymislait siirretään muuttujanvaihdolla deformatiivisesta geometriasta kiinteään alkuti-laan, jossa yhtälöt ratkaistaan. Paikkadiskretoinnissa käytettiin elementteittäin trilineaarista funktioaprosimaatiota kaikille muuttujille.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

Aikaintegroinnissa käytettiin aluksi takenevaa Eulerin menetelmää (Johnson 1987). Sen stabiilisuusominaisuudet ovat hyvät, mutta koska se on tarkkuudeltaan vain ensimmäistä kertalukua, niin askelvirhe on melko suuri askelpituuteen verrattuna. Koska simuloitavat aikajaksot puolestaan ovat hyvin pitkiä, aikaintegroinnin kertalukua täytyi parantaa. Siitä huolimatta laskenta ei saanut muuttua olennaisesti raskaammaksi, ja lisäksi aika-askelta piti pystyä vaihtamaan kesken simuloinnin. Kertaluvun nosto ja laskenta-aikavaatimukset johtivat valinnan lineaariseen moniaskelmenetelmään, jossa hyödynnetään systeemin tilaa edellisillä aika-askeleilla. Sellaisia ei ollut valmiina vaihtuville aika-askeleen pituuksille, joten projektia varten johdettiin seuraava toisen kertaluvun askellus:

$$\frac{(\Delta_1^2 + 2\Delta_1\Delta_2)y_i - (\Delta_1^2 + 2\Delta_1\Delta_2 + \Delta_2^2)y_{i-1} + \Delta_2^2y_{i-2}}{\Delta_1^2\Delta_2 + \Delta_1\Delta_2^2} = f_i \quad (62)$$

jossa $\Delta_1 = t_{i-1} - t_{i-2}$ ja $\Delta_2 = t_i - t_{i-1}$. Jos molemmat aika-askeleet ovat samannmittaisia, kaava yksinkertaistuu muotoon

$$\frac{3y_i - 4y_{i-1} + y_{i-2}}{2\Delta} = f_i \quad (63)$$

Menetelmän voidaan osoittaa olevan L-stabiili, eli absoluuttisesti stabiili kaikilla askelpituuksilla, ja karakteristisen yhtälön juuret lähestyvät nollaa askelpituuden kasvaessa.

Tietokonemallin tehostamiseksi ohjelma on rinnakkaistettu. Mallin rinnakkaistuksen testaamiseksi ja realistisen kokoisten tehtävien laskemiseksi on hankittu ja käyttöön otettu jaetun muistin tietokone (HP ProLiant DL585 G5 (4U)). Koneessa on neljä Opteron 8378 Quad-Core -prosessoria (2.4 GHz) ja 64 Gt 800 MHz muistia.

Numerrin4 on varustettu rinnakkaislaskentaominaisuuksilla, joista suurin osa on käytettävissä ilman erillisiä toimenpiteistä ”shared memory” -tyyppisillä tietokoneilla. Tässä, kuten useimmissa osittaisdifferentiaaliyhtälömalleissa, tärkeimmät kohteet rinnakkaislaskennalle ovat algebrallisen yhtälöryhmän muodostaminen elementtiverkon avulla sekä saadun lineaarisen yhtälöryhmän ratkaiseminen.

Tulokset yhtälöryhmän rinnakkaisesta kasauksesta 310 420 muuttujalla ovat taulukossa 3. Yhtälöryhmän ratkaisumenetelmäksi on valittu GMRES, joka sopii yleisille, epäsymmetrisille tehtäville. Pohjustimena on blokkidiagonaalinen epätäydellinen LU-hajotelma, BILU, jonka rakentaminen ja soveltaminen ovat luonnostaan täysin rinnakkaisia operaatioita. Rinnakkaistaminen perustuu sys-

teemimatriisin ja pohjustimen jakamiseen riveittäin ohjelman eri säikeille. Tulokset yhtälöryhmän rinnakkaisesta ratkaisemisesta 310 420 muuttujalla ovat taulukossa 4.

Taulukko 3. Rinnakkaislaskenta kasauksessa.

| ytimien lkm. | aika [s] | tehokkuus % |
|--------------|----------|-------------|
| 1 | 2177,63 | 100 |
| 2 | 1219,52 | 89 |
| 3 | 877,85 | 83 |
| 4 | 758,50 | 72 |
| 6 | 638,07 | 57 |
| 8 | 602,13 | 45 |
| 12 | 597,20 | 30 |
| 16 | 629,29 | 22 |

Taulukko 4. Rinnakkaislaskenta yhtälöryhmän ratkaisemisessa.

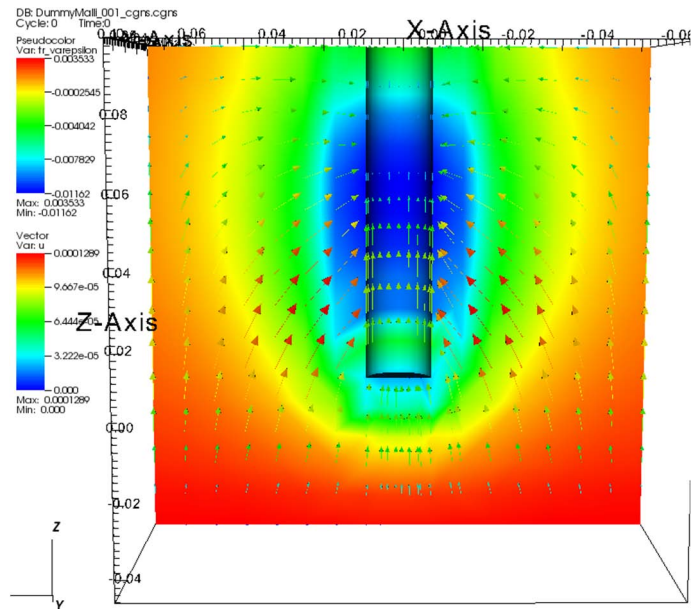
| ytimien lkm. | aika [s] | iteraatiomäärä | aika/iter [s] | tehokkuus % |
|--------------|----------|----------------|---------------|-------------|
| | 465,28 | 304 | 1,50 | 100 |
| 2 | 252,38 | 308 | 0,82 | 92 |
| 3 | 195,69 | 298 | 0,66 | 76 |
| 4 | 146,65 | 306 | 0,48 | 78 |
| 6 | 122,12 | 360 | 0,34 | 74 |
| 8 | 99,63 | 326 | 0,31 | 61 |
| 10 | 96,69 | 345 | 0,28 | 54 |
| 12 | 94,25 | 367 | 0,26 | 49 |
| 14 | 84,70 | 343 | 0,25 | 43 |
| 16 | 89,00 | 376 | 0,24 | 40 |

3.7.2 THM-mallin laskentatuloksia

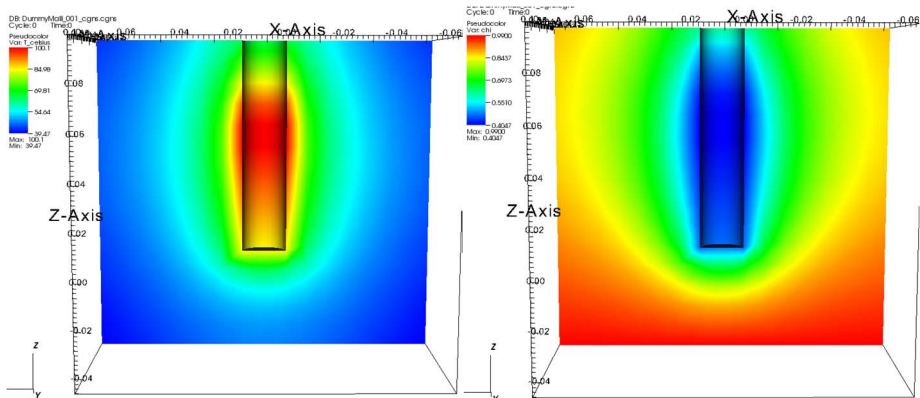
Ohjelmalla on simuloitu laboratorioesimerkkiä kolmiulotteisena erilaisilla diskreetointitarkkuuksilla algebrallisen yhtälösystemin muuttujien määrän vaihdelllessa 5159 ja 2197470 välillä. Kuvassa 30 on esitetty kiintoaineen tilavuusmuutos $\text{tr}(\epsilon) = \text{tr}(\frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T))$ ja siirtymäkenttä \mathbf{u} lopputilanteessa 2401,6 tunnin jälkeen. Kuvassa 31 on lämpötila ja veden saturaatio samalta ajanhetkeltä.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

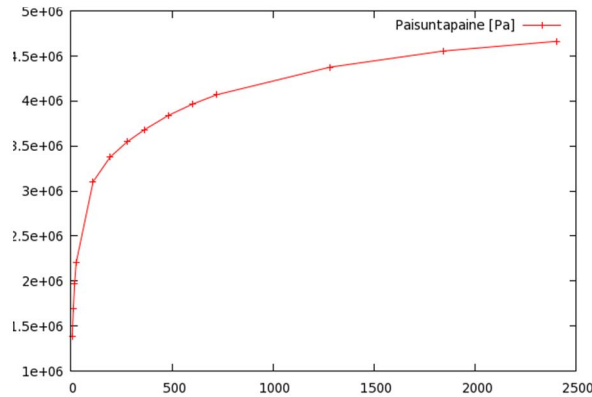
Kuvassa 32 on bentoniitin paisuntapaine sylinterin seinämällä senttimetrin korkeudella pohjasta.



Kuva 30. Tilavuusmuutokset ja siirtymäkenttä.



Kuva 31. Lämpötila ja veden saturaatio.



Kuva 32. Paisuntapaine.

3.7.3 van Genuchten -tarkastelu

Eri ohjelmistojen laskentatulosten vertailemiseksi van Genuchten -tyyppistä huokoisen aineen kastumisen mallia on simuloitu Numerrin-ohjelmistolla yksi- ja kaksiulotteisissa testitapauksissa. Valittu muuttuja oli tässä tapauksessa veden saturaatio S . Ratkaistava yhtälö on

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \nabla \cdot (D_\omega \nabla S) \quad (64)$$

missä

$$D_\omega = -\frac{p_0 \kappa_s (1-\lambda)}{\eta \phi \lambda} \left(\sqrt{S} \left[1 - (1 - S^{1/\lambda})^\lambda \right]^2 S^{-1/\lambda-1} \left[1 - S^{-1/\lambda} \right]^{-\lambda} \right) \quad (65)$$

ja p_0 , κ_s , η ja ϕ ovat materiaaliparametreja. Parametri λ on materiaalikohtainen mallin sovitusp parametri. Koska mallin ratkaisuna saatava veden saturaatio ei ole jatkuva materiaalien rajapinnalla, on toteutuksessa otettu omat muuttujat edustamaan saturaatiota kivessä ja bentoniitissa. Muuttujien kytkemiseksi rajapinnassa vaaditaan paineen jatkuvuus ja vastaava lisämuuttuja on veden tilavuusvuo rajapinnan läpi. Kuvassa 33 on veden saturaatio kaksiulotteisessa testisimuloinnissa 60 tunnin jälkeen alkutilanteesta.

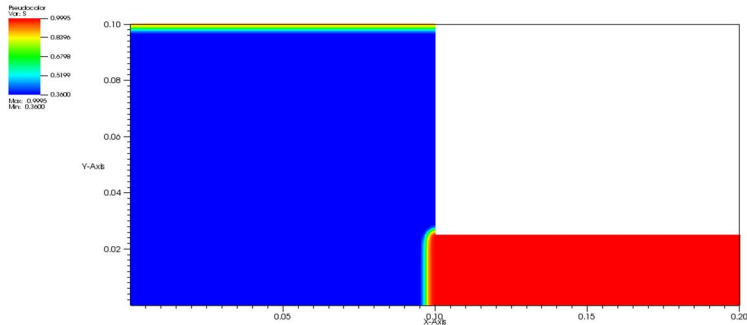
3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

3.7.4 Siirtymien laskeminen 3D-tomografiakuvista

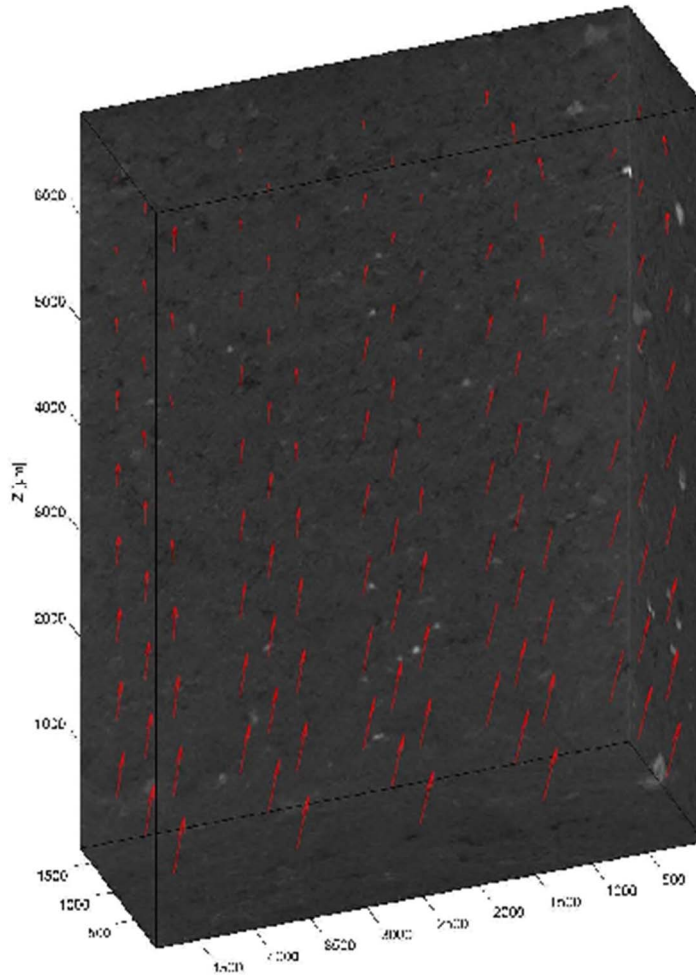
THM-mallinnuksen kokeellista toimintaa on tuettu kehittämällä algoritmi siirtymäkentän laskemiseksi 3D-tomografiakuvista. Tehtävänä on etsiä siirtymävektorikenttä \mathbf{u} , joka minimoi peräkkäisissä kuvissa tapahtuneen muutoksen:

$$\min_{\mathbf{u}} \sum_{\bar{x}} (P_1(\mathbf{x} + \mathbf{u}(\mathbf{x})) - P_2(\mathbf{x}))^2 \quad (66)$$

Menetelmässä siirtymävektorikenttää approksimoidaan trilinearisella elementtiapproksimaatiolla. Minimointi on toteutettu Levenberg-Marquardt-algoritmilella. Tehtävä on säännöllistetty sakottamalla siirtymän toisia derivaattoja. Laskentaohjelma on toteutettu C-kielellä, ja sitä voidaan kutsua Matlab-ohjelmasta. Menetelmä toimii hyvin, mutta vaatii tapauskohtaista säätöä. Kuvasta 34 nähdään röntgentomografialla otettu kuva, jossa bentoniittia puristetaan sylinterimäisessä geometriassa. Kuvassa nähdään myös algoritmilla laskettu siirtymävektorikenttä. Kuva mittauksineen on tehty Jyväskylän yliopiston fyysikan laitoksen röntgentomografialaboratoriossa.



Kuva 33. Veden saturaatio.



Kuva 34. Bentoniitin puristuskoee.

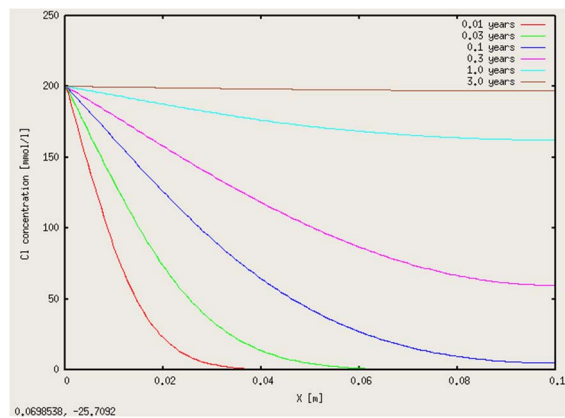
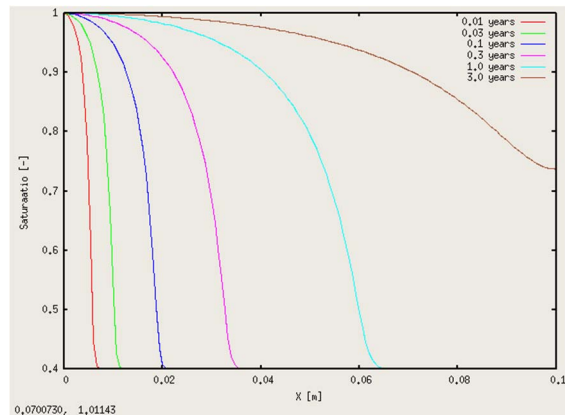
3.7.5 Kemiallisten reaktioiden mallintaminen

Bentoniittipuskurin kemiallisille reaktioille tehtiin matemaattinen malli yhteistyössä VTT:n Markus Olinin ja Veli-Matti Pulkkasen kanssa. Malli käsittää natriumin, kalsiumin ja kloridin reaktiot. Mallin tarkempi kuvaus on esitetty kappaleessa 3,8.

Kemiallisten reaktioiden malli toteutettiin Numerrin4 -mallinnuskielellä. Yhtälöiden paikkadiskretointi toteutettiin volyymielementtimenetelmällä (CVFEM) ja aikadiskretointi implisiittisen Eulerin menetelmällä. Ratkaistavina muuttujina käytettiin konsentraatioita $c_{Ca^{2+}}$, c_{Na^+} , c_{CaX_2} ja c_{NaX} , joille käytettiin paloittain

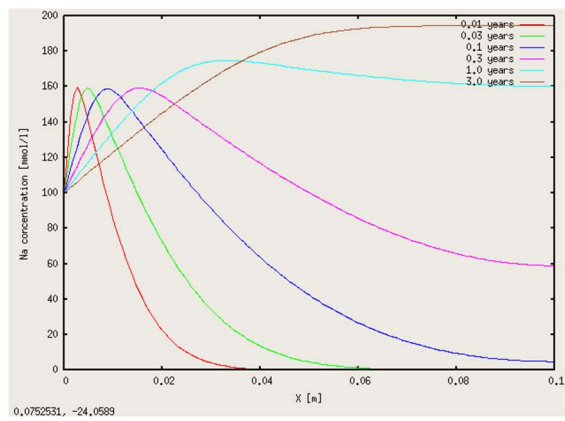
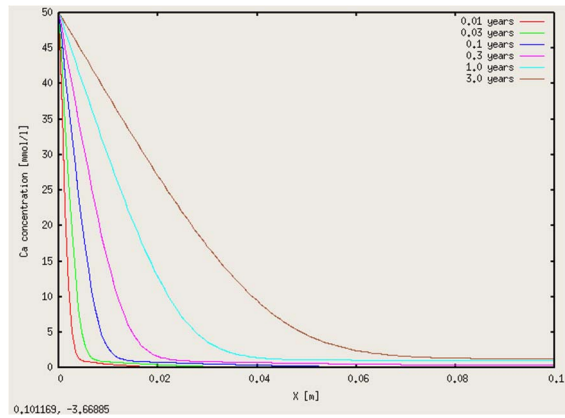
3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

lineaarista approksimaatiota. Kloridin konsentraatio c_{Cl^-} laskettiin varausten säilymisedosta. Kemiallisten reaktioiden ohella ratkaistiin vapaan veden saturaatio van Genuchten -mallilla. Van Genuchten -mallista otettiin veden virtausnopeus reaktioyhtälöihin. Testeissä huokoisuus asetettiin vakioksi ja kiintoaineen nopeus nollassi.



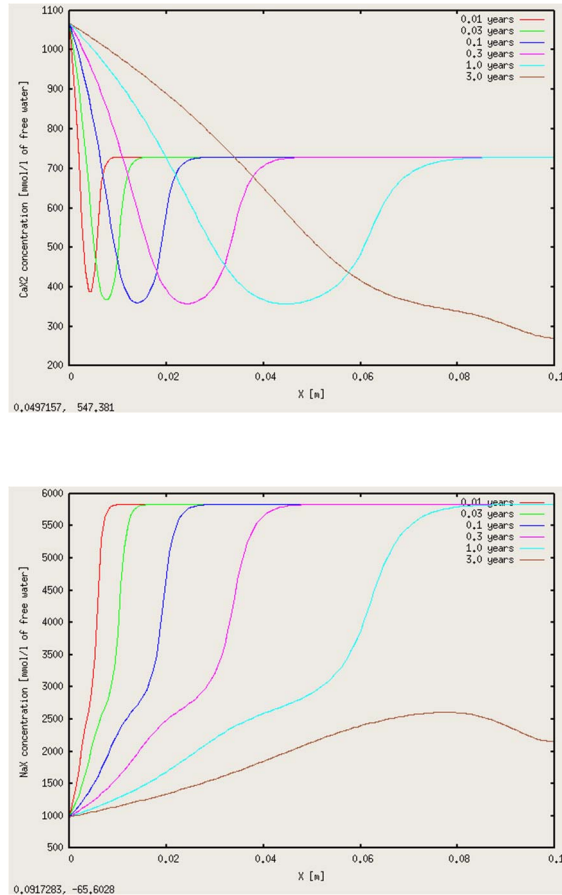
Kuva 35. Veden saturaatio ja kloridin konsentraatio eri ajanhetkinä.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



Kuva 36. Kalsiumin ja natriumin konsentraatiot eri ajanhetkinä.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



Kuva 37, c_{CaX_2} ja c_{NaX} konsentraatiot eri ajanhetkinä.

Koodi on toteutettu dimensiориippumattomasti, mutta vertailujen helpottamiseksi testiesimerkiksi valittiin yksiulotteinen tapaus. Yksiulotteisen laskenta-alueen pituus on 10 cm, ja alueen vasemmassa reunassa on kiinnitetty sisään tulevan veden saturaatio, kalsiumkonsentraatio ja natriumkonsentraatio. Oikeassa reunassa veden vuo on asetettu nolaksi. Testiparametrit on listattu taulukossa 5. Kuvissa 35–37 on esitetty lasketut konsentraatiot eri ajanhetkinä. Kemiallisten reaktioiden kytkeminen osaksi THM-mallia on mahdollista jo tällä hetkellä, mutta reaktioiden vaikutusta THM-mallin suureisiin ei ole vielä mallinnettu.

3.8 Malli kastumiselle, kationinvaihdolle ja diffuusiolle

Numerola Oy:n ja VTT:n yhteistyönä laadittiin alustava malli bentoniitin kastumiselle ja kastumisen aikaiselle kationinvaihdolle ja diffuusiolle. Mallin kastumisosiota voi vaihdella, mutta nykyinen toteutus perustuu van Genuchten-lähestymistapaan. Malli esitetään lyhyesti alla, ja siitä pidettiin suullinen esitys COMSOLin Euroopan kokouksessa marraskuussa (Itälä ym. 2010).

3.8.1 Käytettävät yhtälöt

Kompaktoitu bentoniitti koostuu täysin kuivasta bentoniitista (montmorilloniitti ja sivuminaalit), vedestä, joka voidaan jakaa vapaaseen ja sidottuun veteen, ja ilmasta, jotka yhdessä täyttävät kaiken tyhjän tilan (kuva 38). Bentoniitin kokonaismassa tilavuudessa V on siis

$$\begin{aligned} M &= \rho_b \phi_b V + \rho_w \phi_{bw} V + \rho_w \phi_{fw} V + \rho_a \phi_{fa} V \\ &\cong \left[\rho_b \phi_b + \rho_w \phi_{bw} + \rho_w \frac{\chi}{1-\chi} \phi_{bw} \right] V \end{aligned} \quad (67)$$

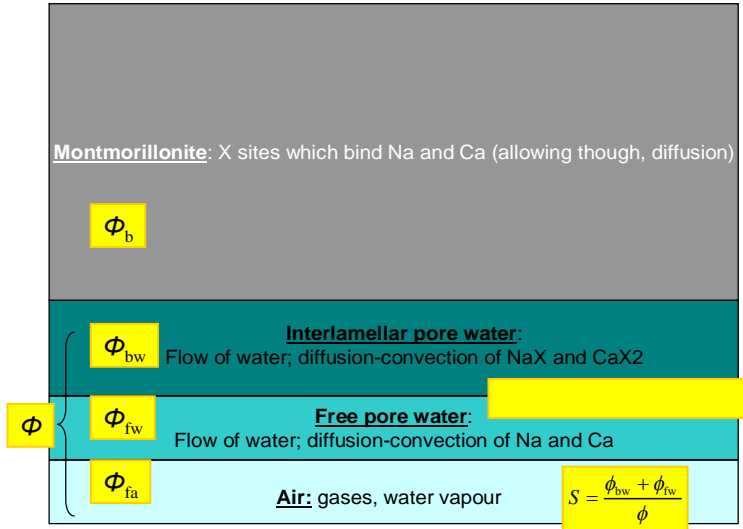
mistä bentoniitin tiheydeksi saadaan:

$$\rho \cong \phi_b \rho_b + \frac{\phi_{bw} \rho_w}{1-\chi} \quad (68)$$

missä

| | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| i | on alaindeksi: kuiva bentoniitti (b), bentoniittiin sidottu vesi (bw), vapaa vesi (fw) tai ilma (fa) |
| ρ_b | kuivan bentoniitin ominaistiheys ($2\,750\text{ kg m}^{-3}$) |
| ρ_w | veden tiheys; sekä vapaan että sidotun ($\cong 1\,000\text{ kg m}^{-3}$), vaikka sidotun veden tiheys voikin olla tätä suurempi |
| ρ_a | ilman tiheys ($\cong 1.3\text{ kg m}^{-3}$) on pieni |
| ϕ_i | komponentin i tilavuus osuus: $\sum_{i=b,bw,fw,fa} \phi_i = 1 = \phi_b + \phi$ |
| ϕ | nesteiden ja kaasujen tilavuusosuus: $\phi = \phi_{bw} + \phi_{fw} + \phi_{fa}$ |
| χ | vapaan ja kokonaisveden tilavuusosuuksien suhde: $\chi = \phi_{fw} / (\phi_{bw} + \phi_{fw})$ |

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



Kuva 38. Bentoniitin yksinkertaistettu rakennemalli.

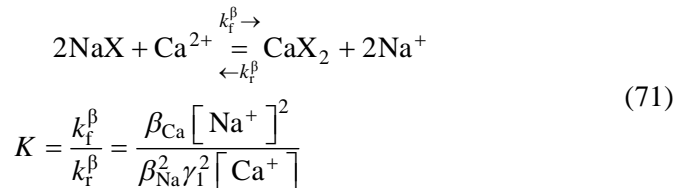
Kyllästymisaste S voidaan kirjoittaa

$$S = \frac{\phi_{bw} + \phi_{fw}}{\phi} = \frac{1}{1 - \chi} \frac{\phi_{bw}}{\phi} \quad (69)$$

Kationinvaihtokapasiteetin CEC (eq/kg) eli pintapaikkojen X pitoisuus sidotun veden tilavuutta kohti on

$$c_X = \frac{M_{CEC}}{\phi_{bw}V} = \frac{CEC \cdot \phi_b \rho_b V}{\phi_{bw}V} = \frac{\phi_b}{\phi_{bw}} CEC \cdot \rho_b \quad (70)$$

Kemiallinen malli on yksinkertainen (yhden- ja kahdenarvoinen kationi, varausta kompensoiva anioni ja pintapaikat, ei liuoskomplekseja): natrium (Na), kalsium (Ca), kloori (Cl) ja kationivaihtopintapaikka (X). Na^+ ja Ca^{2+} muodostavat pintakompleksit NaX ja CaX_2 pintapaikan X^- kanssa:



Missä $[-]$ tarkoittaa molaarista pitoisuutta (mol/L), K on selektiivisyysvakio, β_i on kationin i ekvivalenttiosuus ja γ_z on varauksen z omaavan ionin aktiivisuuskerroin laskettuna esimerkiksi Daviesin yhtälön mukaan (Appelo ja Postma, 2007)

$$I = \frac{1}{2}([\text{Na}^+] + 4[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Cl}^-])$$

$$\lg \gamma_1 = -0.51 \cdot \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right] \quad (72)$$

$$\lg \gamma_z = z^2 \lg \gamma_1 \rightarrow$$

$$\gamma_2 = \gamma_1^{z^2} = \gamma_1^4$$

missä I on stoikiometrinen ionivahvuus.

Kunkin alkuaineen massa säilyy, mikä pitoisuuksien avulla kirjoitettuna antaa

$$\begin{aligned} \overline{c_{\text{Na}}} &= \phi_{\text{fw}} c_{\text{Na}} + \phi_{\text{bw}} c_{\text{NaX}} \\ \overline{c_{\text{Ca}}} &= \phi_{\text{fw}} c_{\text{Ca}} + \phi_{\text{bw}} c_{\text{CaX}_2} \\ \overline{c_{\text{Cl}}} &= \phi_{\text{fw}} c_{\text{Cl}} \end{aligned} \quad (73)$$

missä $\overline{c_i}$ on alkuaineen i kokonaispitoisuus.

Varaustasapainon tulee vallita koko ajan sekä vapaassa että sidotussa vedessä

$$\begin{aligned} c_{\text{X}} &= c_{\text{NaX}} + 2c_{\text{CaX}_2} \\ c_{\text{Cl}} &= c_{\text{Na}} + 2c_{\text{Ca}} \end{aligned} \quad (74)$$

Reaktiolle (71) voidaan kirjoittaa reaktionopeudet eteen- ja taaksepäin

$$R_f = \alpha k_f \gamma_1^4 [\text{NaX}]^2 [\text{Ca}] = \frac{k_f \gamma_1^4 \phi_{\text{bw}}^2 c_{\text{NaX}}^2 c_{\text{Ca}}}{\alpha^2 \phi_{\text{fw}}^2} \quad (75)$$

ja

$$R_r = \alpha k_r \gamma_1^2 [\text{CaX}_2][\text{Na}]^2 = \frac{k_r \gamma_1^2 \phi_{\text{bw}} c_{\text{CaX}_2} c_{\text{Na}}^2}{\alpha^2 \phi_{\text{fw}}} \quad (76)$$

mistä nettonopeudeksi saadaan $R = R_f - R_r$, joka tasapainossa on nolla, jolloin:

$$\gamma_0^2 \frac{k_f \phi_{\text{bw}}}{k_r \phi_{\text{fw}}} = \frac{c_{\text{CaX}_2} c_{\text{Na}}^2}{c_{\text{NaX}}^2 c_{\text{Ca}}} \quad (77)$$

Veden virtaus lasketaan ratkaisemalla painekenttä $p(\mathbf{x}, t)$ annetuilla reunaehdoilla ja alkuarvolla yhtälöstä

$$\left[\frac{C}{\rho_f g} + S\alpha \right] \frac{\partial p}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{\kappa_s}{\mu} k_r (\nabla p - \rho \mathbf{g}) \right) \quad (78)$$

missä C on ominaiskapasiteetti, α on varastotekijä, κ_s on permeabiliteetti, k_r on suhteellinen permeabiliteetti, ρ_f on nesteen tiheys, \mathbf{g} on painovoiman kiih-

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

tyvyys ja μ on veden viskositeetti. Nopeuskenttä $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ aineensiirtoyhtälöä varten saadaan Richardsin laista:

$$\mathbf{u} = -\frac{\mathbf{k}_s}{\mu} k_r (\nabla p - \rho \mathbf{g}) \quad (79)$$

Työssä käytettiin paljon sovellettua van Genuchtenin lähestymistapaa (van Genuchten, 1980). Siinä kyllästymisen kuvataan paineen, joka on negatiivinen kun $S < 1$, funktiona

$$S(p) = \left[1 + \left| \frac{p}{p_0} \right|^{\frac{1}{1-\lambda}} \right]^{-\lambda} \quad (80)$$

mistä C saadaan p :n suhteen derivoimalla

$$C(p) = g \rho_f \phi \frac{\partial S}{\partial p} = \frac{g \rho_f}{p_0} \frac{\lambda}{1-\lambda} \phi \left| \frac{p}{p_0} \right|^{\frac{\lambda}{1-\lambda}} \left[1 + \left| \frac{p}{p_0} \right|^{\frac{1}{1-\lambda}} \right]^{-\lambda-1} \quad (81)$$

Suhteellinen permeabiliteetti, k_r , kirjoitetaan paineen avulla seuraavasti

$$k_r = \left[1 + \left| \frac{p}{p_0} \right|^{\frac{1}{1-\lambda}} \right]^{-\lambda/2} \left[1 - \left(1 - \left[1 + \left| \frac{p}{p_0} \right|^{\frac{1}{1-\lambda}} \right]^{-1} \right)^\lambda \right]^2 \quad (82)$$

3.8.2 Aineensiirto molekulaarisella diffuusiolla

Aineensiirron ongelmana on löytää pitoisuus, $c=c(\mathbf{x}, t)$, joka toteuttaa yhtälön

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi_j c_i) = \nabla \cdot (\mathbf{j}_{ij} - \mathbf{u} c_i) + R_{ij} \quad (83)$$

Diffuusiota huokoisessa aineessa kuvataan usein muokatulla Fickin diffuusioyhtälöillä. Fickin ensimmäisen yhtälön sijaan diffuusiovuota j kuvataan seuraavasti

$$\mathbf{j}_{ij} = -\phi_j G(\phi_j, S) D_j \nabla c_i \quad (84)$$

missä i tarkoittaa spesiestä tai osasläjää; $j = bw$ (sidottu vesi) tai fw (vapaa vesi); G on geometrinen tekijä, joka ottaa huomioon huokoisen aineen pidemmän diffuusiomatkan verrattuna homogeeniseen materiaaliin; se riippuu sekä tilavuusosuudesta että saturaatiosta. Vapaata ja sidotun veden diffuusio kertoimia

on perinteisesti kutsuttu huokos- (D_p) pintadiffuusiokertoimiksi (D_s) (Rasmuson & Neretnieks 1983).

On selventävää kirjoittaa auki siirtoyhtälöt kokonaisuudessaan

$$\begin{aligned}
 \partial_t (\phi_{fw} c_{Cl}) &= \nabla \cdot [(\phi_{fw} D_p \nabla - \mathbf{u}_f) c_{Cl}] \\
 \partial_t (\phi_{fw} c_{Na}) &= \nabla \cdot [(\phi_{fw} D_p \nabla - \mathbf{u}_f) c_{Na}] + 2\phi_{fw} R \\
 \partial_t (\phi_{bw} c_{NaX}) &= \nabla \cdot [(\phi_{bw} D_s \nabla - \mathbf{u}_b) c_{NaX}] - 2\phi_{fw} R \\
 \partial_t (\phi_{fw} c_{Ca}) &= \nabla \cdot [(\phi_{fw} D_p \nabla - \mathbf{u}_f) c_{Ca}] - \phi_{fw} R \\
 \partial_t (\phi_{bw} c_{CaX2}) &= \nabla \cdot [(\phi_{bw} D_s \nabla - \mathbf{u}_b) c_{CaX2}] + \phi_{fw} R
 \end{aligned} \tag{85}$$

3.8.3 Esimerkkitapaukset vertailua varten: COMSOL Multiphysics, TOUGHREACT ja Numerrin

COMSOLin suurin etu verrattuna moniin muihin mallinnustietokoneohjelmiin on sen kyky käsitellä monimutkaisia geometrisia rakenteita, kehittyneet ja joustava laskentahilan luominen, ja vaihtoehtoiset ratkaisimet ja niiden hallinta.

PetraSim (Thunderhead engineering 2005) on käyttöliittymä, jolla voidaan interaktiivisesti ohjata simulaatio-ohjelmia TOUGH2, T2VOC, TMVOC, TOUGHREACT, TOUGH-Fx/HYDRATE ja TETRAD. Siinä ei ole hyviä työkaluja realistisen 3D-geometrian laatimiseen.

Numerrin on matemaattinen mallinnusohjelmisto, jonka on kehittänyt Numera Oy. Numertimessa matemaattiset mallit kirjoitetaan omalla mallinnuskielellä, joka antaa käyttäjälle täyden kontrollin malliin ja numeeriseen menetelmään. Ohjelmistolla on mahdollista ratkoa osittaisdifferentiaaliyhtälöitä, ja seuraavassa esitettävät tulokset on laskettu kontrollitilavuus FEM-menetelmällä.

Kolme erityyppistä yksidimensioista mallinnustapausta tutkittiin kaikilla kolmella mallilla. Kaikissa mallinuksissa tutkittava systeemi oli 10 cm pitkä bentoniittisylinteri, jonka toinen pää on suljettu ja toinen pää kontaktissa ison hyvin sekoitetun vesisäiliön kanssa.

Ensimmäisessä tapauksessa alun perin osittain kuivan bentoniitin annettiin kastua. Kaikissa malleissa tuli käyttää van Genuchten -lähestymistäpa; kaikki parametrit on annettu taulukossa 5. Alkutilassa bentoniitin kylläisyys $S = 0,4$.

Toisessa mallinnustapauksessa bentoniitin oletettiin olevan alun perin täysin kyllästynyttä ($S = 1$), mutta siinä sallittiin tapahtuvaksi kationinvaihtoa. Systeemissä oli sallittu Na – Ca -vaihto, jonka parametrit on annettu yhtälössä 71. NaX :n and CaX₂:n ekvivalenttiosuudet ovat 0,8 ja 0,2, jonka perusteella voi-

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia

daan laskea (Tournassat ym. 2007) huokosvedelle alkutilanne, ks. taulukko 6 (myös vesisäiliön pitoisuudet annettu). Kineettiset vakiot reaktiolle (71) asetettiin seuraavasti $k_f = 950 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$ ja $k_r = 2.0\text{E}5 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Tang & Sparks 1993), mutta jälkimmäinen arvo on muutettu yhteensopivaksi valitun selektiivisyyskertoimen kanssa.

Kolmas tapaus yhdistää kaksi edellistä: kationvaihtoa tapahtuu jo kyllästymisen aikana. Muuten parametrit olivat kuten tapauksissa 1 ja 2.

3.8.4 Tulokset

Esimerkkituloksia kolmesta vertailutapauksesta on esitetty kuvissa 39 ja 40. Kuten voidaan havaita, Numerrin- ja COMSOL-tulokset ovat lähellä toisiaan, mutta ehkä hiukan yllättäen TOUGHREACTin tulokset ovat selvästi erilaisia. Syy oli se, että TOUGHREACTissa tarvitaan selvästi tarkempi laskentahila (luokkaa 5–10 kertaa tarkempi) kuin elementtimenetelmää soveltavissa ohjelmissa.

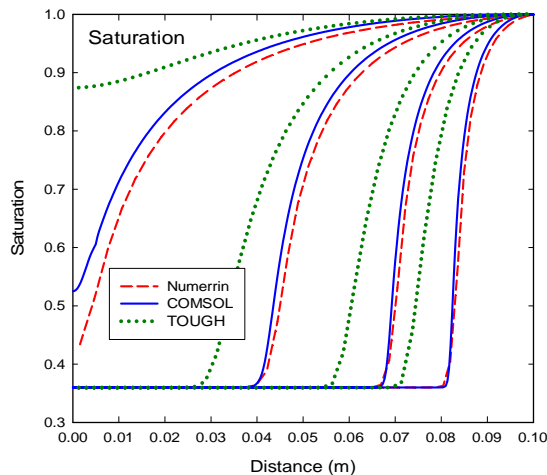
Kemiallista mallia on paljon vaikeampi verrata mallien välillä, koska mallien lähestymistavoissa on selviä peruseroja. Tulokset näyttävät diffuusion osalta samanlaisilta, mutta kemiallisten reaktioiden vertaamiseen tarvitsee vielä tehdä lisää tutkimusta. Vielä vaikeampaa on vertailla kemian malleja kastumisen aikana, ja näiden asioiden parissa tehdään edelleen työtä.

Taulukko 5. van Genuchten ja muutama muu parametriarvo, joiden voidaan arvioida olevan edustavia bentoniitille.

| Parameter | Value |
|------------|-----------------------------------------|
| λ | 0,3 |
| p_0 | 9,23 MPa |
| P_{\max} | 76 MPa |
| η | 0,001 Pa s |
| κ_s | $6,4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ |
| D_p | $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ |
| D_s | $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ |
| χ | 0,05 |
| CEC | 0,8 eq/kg |

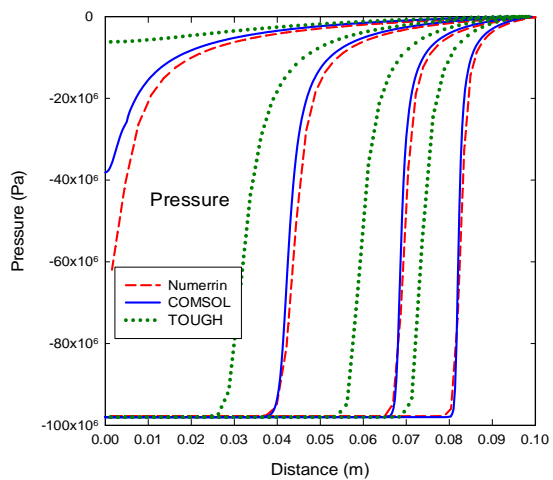
Taulukko 6. Toisessa sarakkeessa taulukossa alkuperäinen huokosveden koostumus (Tournassat ym. 2007), kun ekvivalenttiosuudet ovat 0,8 ja 0,2 (NaX and CaX₂), ja kolmannessa sarakkeessa ison vesisäiliön pitoisuudet.

| Ion | [mmol/L] | [mmol/L] |
|---------------------|----------|----------|
| [Na ⁺] | 1,00e-3 | 100 |
| [Ca ²⁺] | 1,22e-10 | 50 |
| [Cl ⁻] | 1,00e-3 | 200 |



Kuva 39. Numerrin-, COMSOL- ja TOUGHREACT-tuloksia: saturaatio 0,1, 0,3, 1 ja 3 vuotta, oikealla lyhyin aika.

3. PUSKURI-hankkeen tuloksia



Kuva 40. Numerrin-, COMSOL- ja TOUGHREACT-tuloksia: paine 0,1, 0,3, 1 ja 3 vuotta, oikealla lyhyin aika.

4. Yhteenveto

Bentoniittia on tutkittu pitkään, mutta se on edelleen vaikeasti hallittava materiaali, koska materiaalin rakenne jo sinällään on mutkikas, ja lisäksi ominaisuudet tulee hallita monenlaisissa olosuhteissa ja mittakaavoissa.

PUSKURI-hankkeessa tehtiin sekä kokeellista työtä että mallinnusta. Kokeellisessa tutkimuksessa Jyväskylän yliopistossa pyrittiin määrittämään bentoniitin mekaanisia ominaisuuksia ja erityisesti soveltamaan tomografisia menetelmiä.

Mallinnuksessa tehtiin sekä teorian kehittämistyötä että numeerista mallinnusta erilaisilla työkaluilla. Teoreettista mallia laadittiin Petri Jussilan THM-mallin pohjalta isoille muodonmuutoksille, kastumisen, diffuusion sekä kationinvaihdon kytkemiseksi mukaan. Lisäksi kehitettiin teoriaa veden kulkeutumiselle bentoniitissa sen kastuessa.

Numeerista mallinnusta tehtiin usealla eri työkalulla kuten TOUGHREACTilla, Numertimella ja COMSOL Multiphysics -ohjelmistolla. Numeerista mallinnusta tehtiin myös kokeellisen tomografiadatan tulkintaan. Numertimeen implementoitiin Jussilan malli laajennuksineen ja COMSOLiin Jussilan malli sellaisenaan. Pilotti- ja täyden mittakaavan THC-mallinnusta tehtiin TOUGHREACTilla ja COMSOLilla. Lisäksi tehtiin numeerikan kehitystyötä erityisesti Aalto-yliopistossa.

PUSKURI-hankkeessa oli puhtaasti tieteellis-teknisten tavoitteiden lisäksi tavoitteena laatia tutkimussuunnitelma bentoniitin tutkimisesta lähivuosina. Sen laatimiseen osallistuivat PUSKURI-hankkeen osapuolten lisäksi KYT2010-tutkimusohjelman tutkijat Emmi Myllykylä ja Merja Tanhua-Tyrkkö (montmorilloniitin liukeneminen), Pirkko Hölttä (kolloidit) ja Merja Itävaara (mikrobit). Laadittu suunnitelma raportoidaan erikseen englanninkielisenä.

Lähdeluettelo

- Baliga, B.R. & Patankar, S.V. 1983. A Control Volume Finite-Element method for two-dimensional fluid flow and heat transfer. *Numerical Heat Transfer*, Vol. 6, s. 245–261.
- Bonet, J. & Wood, R.D. 2008. *Nonlinear Continuum Mechanics for Finite Element Analysis*. Cambridge University Press.
- Bradbury, M.H. & Baeyens, B. 2002. *Porewater Chemistry in Compacted Re-Saturated MX-80 Bentonite: Physico-Chemical Characterisation and Geochemical Modelling*. Villigen 2002, PSI Bericht Nr. 02–10. 42 s.
- COMSOL AB. 2008. *COMSOL Multiphysics User's Guide – Comsol 3.5a*.
- Eloranta, A. 2010. Mittausmenetelmä bentoniitin muodonmuutosten tutkimiseen hydrostaattisessa puristuksessa. Erikoistyö, Jyväskylän yliopiston fysiikan laitos.
- Itälä, A. 2009. *Chemical Evolution of Bentonite Buffer in a Final Repository of Spent Nuclear Fuel During the Thermal Phase*. Espoo, VTT. 78 s. + liitt. 15 p. VTT Publications 721. ISBN 978-951-38-7363-9; 978-951-38-7364-6. <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2009/P721.pdf>
- Itälä, A., Laitinen, M., Tanhua-Tyrkkö, M., Pulkkanen, V.-M. & Olin, M. 2010. COMSOL Multiphysics, TOUGHREACT and Numerrin comparison in some modelling tasks of spent nuclear fuel disposal. *COMSOL Conference 2010, Paris 17–19 November 2010*. <http://www.comsol.de/papers/8807/>
- Johnson, C. 1987. *Numerical Solutions of Partial Differential Equations by the Finite Element Method*. Studentlitteratur.
- Jussila, P. 2007. *Thermomechanics of swelling unsaturated porous media*. PhD Thesis, Helsinki University of Technology.
- Karnland, O., Olsson, S., Dueck, A., Birgersson, M., Nilsson, U. & Hernan-Håkansson, T. 2009. Long term test of buffer material at the Äspö hard rock laboratory. LOT project. Final report on the A2 test parcel. TR-09-29. Stockholm, Sweden: SKB.
- Neuendorf, K.K.E., Mehl, Jr., J.P. & Jackson, J.A. (toim.). 2005. *Glossary of Geology*. American Geological Institute.
- Olin, M. & Pulkkanen, M. 2011. A research plan for bentonite buffer in KYT2014 programme. Q9 operations model based planning. Julkaistaan sarjassa VTT Working Papers.

- Pauling, L. 1929. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 51, s. 1010–1026.
- Pedersen, K. 2010. Analysis of copper corrosion in compacted bentonite clay as a function of clay density and growth conditions for sulphate-reducing bacteria. *Journal of Applied Microbiology*, 108 (2010), s. 1094–1104.
- Posiva. 2009. TKS-2009 Olkiluodon ja Loviisan voimalaitosten ydinjätehuolto: Selvitys suunnitelluista toimenpiteistä ja niiden valmistelusta vuosina 2010-2012. *Olkiluoto*, Posiva Oy. 532 s.
- Rasmuson, A. & Neretnieks, I. 1983. Surface migration in sorption processes. Stockholm, SKBF/KBS, Report 83–37. 54 s.
- SKB. 2006b. Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar – a first evaluation. Tech. Rep. TR-06-09, Svensk Karnbranslehantering AB.
- Tang, L. & Sparks, D.L. 1993. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 57. S. 42–46.
- Taniguchi, N. & Kawasaki, M., 2008. Influence of sulphide concentration on the corrosion behaviour of pure copper in synthetic seawater. *Journal of Nuclear Materials* 379 (2008), s. 154–161.
- Thunderhead engineering. 2005. *PetraSim User Manual*.
- Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., Lassin, A., Blanc, P. & Gaucher, E.G. 2007. Two cation exchange models for direct and inverse modelling of solution major cation composition in equilibrium with illite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (5). (2007) S. 1098–1114.
- van Genuchten, M. A. 1980. Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Science Society of America Journal* 44 (1980), s. 892–898.
- Viani, A., Gualtieri, A. & Artioli, G. 2002. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *American Mineralogist* 87, s. 966–975.
- Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N. & Pruess, K. 2004. TOUGHREACT user's guide. Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-55460, Berkeley, USA.
- Zienkiewicz, O.C. & Taylor, R.L. 2000. *The Finite Element Method, Volume 1*. Butterworth-Heinemann.



| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Tekijä(t) Markus Olin, Kari Rasilainen, Aku Itälä, Veli-Matti Pulkkanen, Michal Matuszewicz, Arto Muurinen, Lasse Ahonen, Markku Kataja, Pekka Kekäläinen, Antti Niemistö, Mika Laitinen & Janne Martikainen | | |
| Nimeke Bentoniittipuskurin kytketty käyttäytyminen PUSKURI-hankkeen tuloksia | | |
| Tiivistelmä Aku Itälän diplomityössä mallinnettiin LOT-tuloksia menestyksellä; lisäksi saatiin selkeä tilanneanalyysi kehittämisohjelmaksi bentoniitin THC-mallinnuksesta. Sekä pilottimittakaavan kokeita että koko loppusijotustilan kehitystä mallinnettiin. VTT ja Numerola laativat kastumisen, diffuusion ja kationinvaihdon kytkävän mallin kolmeen laskentaympäristöön, jotka ovat Numerrin, COMSOL ja TOUGHREACT. Petri Jussilan väitöskirjassaan laatima THM-malli implementoitiin COMSOL-ympäristöön tavoitteena mallin edelleen kehittäminen. GTK:ssa suunniteltiin bentoniittien mineralogista karakterisointia eri menetelmillä. Montmorillonitista tehtiin yksityiskohtainen 3D-kiderakennemalli, joka havainnollistaa bentoniitin käyttäytymiseen liittyviä prosesseja. Aalto-yliopistossa tutkittiin maamekaniikan yhtälöiden numerikkaa. Jyväskylän yliopistossa Jussilan malliin lisättiin suurten muodonmuutosten kuvaus siten, että teorian alkuperäinen rakenne voidaan säilyttää (ns. hypoelastisen ja hyperelastisen teorian yhdistäminen). Bentoniitin elastoplastisten ominaisuuksien mittaamiseksi hydrostaattisessa puristuksessa kehitettiin kokeellinen menetelmä. Sitä modifioitiin niin, että voidaan määrittää vastaava käyttäytyminen myös yksiuotteisessa puristustilanteessa. Molempia menetelmiä voidaan soveltaa sekä elastisella että plastisella alueella. Röntgentomografiaan perustuvalla menetelmällä selvitettiin myös veden kulkeutumista kompaktoidussa bentoniitissa. Tulokset viittaavat siihen, että diffuusio dominoi veden kulkeutumista bentoniitissa. | | |
| ISBN 978-951-38-7717-0 (nid.) 978-951-38-7718-7 (URL: http://www.vtt.fi/publications/index.jsp) | | |
| Avainnimeke ja ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (nid.) 1455-0865 (URL: http://www.vtt.fi/publications/index.jsp) | | Projektinumero 41534 |
| Julkaisu-aika Elokuu 2011 | Kieli Suomi, engl. abstr. | Sivuja 85 s. |
| Projektin nimi PUSKURI | | Toimeksiantaja(t) KYT2010 tutkimusohjelma |
| Avainsanat Bentonite, buffer, thermal, hydraulic, mechanical, chemical, modelling, spent nuclear fuel, disposal | | Julkaisija VTT PL 1000, 02044 VTT Puh. 020 722 4404 Faksi 020 722 4374 |



Series title, number and
report code of publication

VTT Research Notes 2587
VTT-TIED-2587

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Author(s) Markus Olin, Kari Rasilainen, Aku Itälä, Veli-Matti Pulkkanen, Michal Matuszewicz, Arto Muurinen, Lasse Ahonen, Markku Kataja, Pekka Kekäläinen, Antti Niemistö, Mika Laitinen & Janne Martikainen | | |
| Title Coupled behaviour of bentonite buffer Results of PUSKURI project | | |
| Abstract Aku Itälä, in his Master of Science Thesis, modelled the LOT-experiment. He also listed problems and development areas in THC-modelling of bentonite. VTT and Numerola created a model coupling saturation, diffusion and cation exchange; and implemented it in Numerrin, COMSOL and TOUGHREACT. Petri Jussila's THM-model was implemented into COMSOL to enable further development. At GTK, the mineralogical characterisation of bentonite was planned. At the Aalto University, the numerical analysis of equations in earth mechanics was studied. At the University of Jyväskylä Jussila's THM model including only small deformations was successfully generalized to finite deformations. It appears that the theory allows also a possibility to include finite plastic deformations. Two different experiments, namely hydrostatic compression experiment and one-dimensional compression experiment were designed. In the hydrostatic compression experiment, a cylindrical sample of bentonite covered with liquid rubber coating is placed in the sample chamber equipped with a piston. The same device was also used in one-dimensional compression experiment. X-ray microtomographic techniques were used in order to study the basic mechanisms of water transport in bentonite. The results indicate that in the present experimental set-up, water transport is dominated by a dispersive mechanism such as diffusion of vapour in gas phase or diffusion of water in solid phase. | | |
| ISBN 978-951-38-7717-0 (soft back ed.) 978-951-38-7718-7 (URL: http://www.vtt.fi/publications/index.jsp) | | |
| Series title and ISSN VTT Publications 1235-0605 (soft back ed.) 1455-0865 (URL: http://www.vtt.fi/publications/index.jsp) | | Project number 41534 |
| Date August 2011 | Language Finnish, Engl. abstr. | Pages 85 p. |
| Name of project PUSKURI | | Commissioned by KYT2010 Programme |
| Keywords Bentonite, buffer, thermal, hydraulic, mechanical, chemical, modelling, spent nuclear fuel, disoposal | | Publisher VTT Technical Research Centre of Finland P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland Phone internat. +358 20 722 4404 Fax +358 20 722 4374 |

Suomessa on selkeä kansallinen tarve bentoniitin kytketyn käyttäytymisen entistä parempaan ymmärtämiseen. PUSKURI-hankkeessa jatkettiin ja laajennettiin KYT2010:n piirissä vuonna 2009 aloitettua tiivistä koordinoitua yhteistyötä. Sen puitteissa on saavutettu huomattavaa edistystä sekä yleisen THM- että THC-mallinnuksen kehittämisessä, että esim. bentoniitin reologisten ominaisuuksien ja siinä tapahtuvien kulkeutumisilmiöiden röntgenmikrotomografiaan perustuvien uusien kokeellisten tutkimusmenetelmien kehittämisessä. Raportissa luodaan lyhyt yleiskatsaus bentoniitin ominaisuuksiin ja käyttäytymiseen sekä esitellään PUSKURI-hankkeen tavoitteet ja käsitellään melko perusteellisesti saavutettuja tuloksia.