



Reactive transport modelling of long-term interactions between iron and MX-80 bentonite

M. Carme Chaparro, Nicolas Finck, Volker Metz, and Horst Geckeis

Institute for Nuclear Waste Disposal (INE), Karlsruhe Institute of Technology (KIT),
P.O. Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany

Correspondence: M. Carme Chaparro (carme.chaparro@kit.edu)

Published: 10 November 2021

Abstract. The geological disposal in deep bedrock repositories is the preferred option for the management of high-level radioactive waste. In some of these concepts, carbon steel is considered as potential canister material and bentonites are planned as backfill material to protect metal waste containers. Therefore, a 1D radial reactive transport model has been developed in order to better understand the processes occurring during the long-term iron–bentonite interaction. The conceptual model accounts for diffusion, chemistry of the porewater and aqueous complexation reactions, mineral dissolution/precipitation and absorption, at a constant temperature of 25 °C under anoxic conditions. The geometry of the axisymmetric model reflects the canister–bentonite interface and the bentonite. The primary phases considered are montmorillonitic smectite, quartz, muscovite, albite, illite, pyrite and calcite. We assume that carbon steel is composed only of iron. The potential secondary phases considered are from reported experiments, such as magnetite, nontronitic smectite, greenalite, cronstedtite and siderite. The numerical model results suggest that at the iron–bentonite interface, Fe is adsorbed at the smectite surface via ion exchange in the short term and it is consumed by formation of the secondary phases in the long term. Furthermore, calcite precipitates are due to cation exchange in the short term and due to montmorillonitic smectite dissolution in the long term. The numerical model predicts the precipitation of nontronitic smectite, magnetite and greenalite as corrosion products. Results further reveal a significant increase in pH in the long term, whereas dissolution/precipitation reactions result in limited variations of the porosity. Progressing bentonite dissolution owing to the rising pH and concomitantly increasing silicate concentrations in the porewater induce formation of Fe-silicates as corrosion products at the expense of magnetite. A sensitivity analysis has also been performed to study the effect of selected parameters, such as corrosion rate, diffusion coefficient and composition of the porewater, on the corrosion products. Overall, outcomes suggest that pH and concentration of dissolved Si play an important role in corrosion mechanisms. The predicted main secondary phases in the long term are Fe-silicate minerals. Thus, such phases deserve further attention as possible chemical barriers for radionuclide migration in the repository near-field.

Kurzfassung. Beim Umgang mit hochradioaktivem Abfall ist die geologische Lagerung in tiefen geologischen Formationen die bevorzugte Variante. Manche dieser Konzepte erwägen Karbonstahl als mögliches Behältermaterial und sehen Bentonite als Verfüllmaterial zum Schutz der metallischen Abfallbehälter vor. Für ein besseres Verständnis der Prozesse während der Langzeitwechselwirkung von Eisen und Bentonit wurde ein radiales reaktives 1D-Transportmodell entwickelt. Das konzeptuelle Modell berücksichtigt die Diffusion, die Chemie von Porenwasser und wässrigen Komplexbildungsreaktionen, die Auflösung/Ausfällung von Mineralien und die Absorption bei konstanter Temperatur von 25 °C unter anoxischen Bedingungen. Die Kanister-Bentonit-Grenzfläche und das Bentonit finden sich in der Geometrie des achsensymmetrischen Modells wieder. Bei den primären Phasen handelt es sich um Montmorillonit-Smektit, Quarz, Muskovit, Albit, Illit, Pyrit und Kalzit. Wir gehen davon aus, dass Kohlenstoffstahl nur aus Eisen besteht. Die in Betracht gezogenen möglichen Sekundärphasen stammen aus berichteten Experimenten, wie z. B. Magnetit, nontronitischer Smektit, Greenalit, Cronstedtit und Siderit. Die numerischen Ergebnisse des Modells deuten darauf hin, dass an der Eisen-Bentonit-Grenzfläche Fe kurzfristig durch Ionenaustausch an der Smektit-Oberfläche absorbiert und langfristig durch

die Bildung der Sekundärphasen verbraucht wird. Außerdem fällt Kalzit kurzfristig durch Kationenaustausch und langfristig durch die Auflösung von Montmorillonit-Smektit aus. Das numerische Modell sagt die Ausfällung von nontronitischem Smektit, Magnetit und Greenalit als Korrosionsprodukte voraus. Die Ergebnisse zeigen außerdem einen signifikanten Anstieg des pH-Werts im Langzeitverlauf, während die Auflösungs- und Fällungsreaktionen zu beschränkten Variationen der Porosität führen. Die fortschreitende Bentonitauflösung aufgrund des steigenden pH-Werts und die gleichzeitig zunehmenden Silikatkonzentrationen im Porenwasser bewirken die Bildung von Fe-Silikaten als Korrosionsprodukte zu Lasten von Magnetit. Es wurde außerdem eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, um die Auswirkungen ausgewählter Parameter wie Korrosionsrate, Diffusionskoeffizient und Porenwasserzusammensetzung auf die Korrosionsprodukte zu untersuchen. Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der pH-Wert und die Konzentration von gelöstem Si bei den Korrosionsmechanismen eine wichtige Rolle spielen. Bei den vorausgesagten wesentlichen Sekundärphasen handelt es sich um Fe-Silikatminerale. Solche Phasen sollten daher weitere Aufmerksamkeit als mögliche chemische Barrieren für die Radionuklidmigration im Endlagernahfeld erhalten.

Financial support. This research has been supported by the Bundesministerium für Bildung und Forschung (grant no. 02NUK053) and the Helmholtz Association (grant no. SO-093).