

**Koppar som kapslingsmaterial för
icke upparbetat kärnbränsleavfall.
Bedömning ur korrosionssynpunkt**

Lägesrapport 1978-03-31

Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp

KOPPAR SOM KAPSLINGSMATERIAL FÖR
ICKE UPPARBETAT KÄRNBRÄNSLEAVFALL -
BEDÖMNING UR KORROSIONSSYNPUNKT

Lägesrapport 1978-03-31
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp

Denna rapport utgör redovisning av ett arbete som utförts på uppdrag av KBS. Slutsatser och värderingar i rapporten är författarens och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med uppdragsgivarens.

I slutet av rapporten har bifogats en förteckning över av KBS hittills publicerade tekniska rapporter i denna serie.

KORROSIONSINSTITUTET
Einar Mattsson
1978-03-31

I RAPPORTEN INGAENDE DOKUMENT

Referensgruppens slutrapport:

KOPPAR SOM KAPSLINGSMATERIAL FÖR ICKE UPPARBETAT
KÄRNBRÄNSLEAVFALL - BEDÖMNING UR KORROSIONSSYNPUNKT

- Underlag för bedömning av livslängd hos kopparkapsel för använt bränsle. KBS. Bilaga A
- Termodynamiska synpunkter på kopparkapsling och korrosionsmiljö i avfallsförvar. I Grenthe. Bilaga B
- Geologiskt kända processer för reduktion av sulfat till sulfid. R Hallberg. Bilaga C
- Beräkning av mängden oxidanter i avfallsförvar med kopparkapsel. L Ekbom. Bilaga D
- Statistisk utvärdering av koppars korrosion i jord ur försök utförda av Denison och Romanoff. L Ekbom. Bilaga E
- Särskilt yttrande. G Wranglén.

CORROSION RESISTANCE OF COPPER CANISTERS FOR FINAL DISPOSAL OF SPENT NUCLEAR FUEL

Summary

The Nuclear Fuel Safety Project (KBS) has proposed, to fulfill the requirements of the so called "Conditional law", that spent non-processed nuclear fuel shall be disposed of by enclosing in copper canisters with 200 mm thick walls. The canisters are to be placed in vertical drill-holes in rock, 500 m below ground, and embedded in a buffer of compacted bentonite.

The Swedish Corrosion Institute has got the task to evaluate the proposal from corrosion point of view and to estimate the life of the canisters under the conditions given. To fulfill this work the Corrosion Institute has appointed an expert group of 10 Swedish specialists mainly from the fields of corrosion and materials technology.

The thermodynamic possibilities for various corrosion reactions on copper under the prevailing conditions were studied, also with regard to bacterial influence. Oxygen entrapped in the buffer material at the closing of the storage was found to be the oxidant of major importance for the corrosion. Sulphide in the ground water was found to be another reactant of importance. The supply of oxygen and sulphide mainly by diffusion was calculated, and hence the greatest possible corrosion of copper. Further, the morphology of the attack was discussed, the result being that an attack starting as pitting will penetrate into the metal at a decreasing rate, the further attack proceeding mainly as widening of the pits or initiation of new pits. So the corrosion of a very heavy-walled construction like the canisters will in the very long run have the character of a more or less uneven attack all over the surface, with heterogeneties not exceeding a pitting factor of 25. The expert group arrived at the conclusion that under the given conditions the canisters will last for hundreds of thousands of years.

The expert group was unanimous in its judgement with the exception of professor Gösta Wranglén, who has delivered a statement of his own.

KOPPAR SOM KAPSLINGSMATERIAL FÖR ICKE UPPARBETAT KÄRNBRÄNSLE-
AVFALL - BEDÖMNING UR KORROSIONSSYNPUNKT

1. BAKGRUND

I den av riksdagen antagna villkorslagen fastslås att kraftproducenterna skall visa:

- antingen hur och var en helt säker slutförvaring av upparbetat avfall kan ske
- eller hur och var en helt säker slutförvaring av det icke upparbetade använda kärnbränslet kan ske.

För att ta fram material till redovisningen av slutförvaring bildades i december 1976 "Projekt Kärnbränslesäkerhet, KBS" av de fyra företag som bygger kärnkraftanläggningar i Sverige. Inom ramen för detta projekt har Korrosionsinstitutet åtagit sig uppdraget att svara för utvärdering och bedömning av korrosionsbeständigheten hos de alternativ till kapsling som föreslås av KBS. Detta utgör en delrapport som avser bedömning av koppar som kapslingsmaterial för icke upparbetat avfall.

För att fullfölja sitt åtagande har Korrosionsinstitutet utsett en referensgrupp av specialister från i huvudsak korrosions- och materialområdet. I gruppen ingår även en representant från Statens Kärnkraftsinspektion som observatör. Referensgruppen har följande sammansättning:

Professor E Mattsson	Korrosionsinstitutet	ordf
Tekn lic L Ekbom	"	sekr
Tekn lic R Carlsson	Svenska Silikatforskningsinstitutet	
Övering T Eckerod	Statens Kärnkraftinspektion	observatör
Docent G Eklund	Institutet för Metallforskning	
Professor I Grenthe	Kungl Tekniska Högskolan	
Docent R Hallberg	Stockholms Universitet	
Fil mag S Henrikson	AB Atomenergi	
Professor N-G Vannerberg	Chalmers Tekniska Högskola	
Professor G Wranglén	Kungl Tekniska Högskolan	

Referensgruppen har grundat sin bedömning på undersökningar och beräkningar utförda såväl inom som utom gruppen samt på utlåtanden från och diskussioner med olika utländska experter, bl a dr T P Gilbert och dr V F Lucey, båda välkända specialister på koppars korrosion.

Vid bedömningen har gruppen på basis av nuvarande kunskaper sökt utvärdera den korrosionshårdighet som kapslingen skulle uppvisa vid givna förutsättningar. För uppskattning av kapslarnas livslängd är man hänvisad till termodynamiska beräkningar och till reaktioner reglerade av masstransport genom omgivande buffertbädd. Referensgruppen är ense om bedömningarna i denna rapport, med undantag av professor Wranglén som avgivit särskilt yttrande.

2. FÖRUTSÄTTNINGAR VID BEDÖMNINGEN

KBS har specificerat de förutsättningar som skall gälla vid bedömningen ifråga om geologiska förhållanden, miljön runt kapseln samt buffertmassans funktion (bil A). Dessa förutsättningar har diskuterats inom referensgruppen. Speciellt gäller detta buffertmassans funktion. Det har dock inte ingått i referensgruppens uppgifter att bedöma huruvida dessa förutsättningar är korrekta.

2.1 Föreslaget förvaringssätt

Enligt förslaget skall icke upparbetat avfall i form av bränslestavar från reaktorn inneslutas i en kapsel av ren koppar. Kapseln tillverkas av en kommersiellt tillgänglig standardkvalitet av koppar, s k "Oxygen Free High Conductivity Grade" (OFHC), med svensk beteckning SIS 5011. Materialet används i stora mängder inom elektroindustrin.

Kapselns konstruktion framgår av fig 1. Minsta godstjockleken är 200 mm. Ytterdiametern är 770 mm, upptill 800 mm för att skapa grepp för lyftning. Locket utförs i tre utanpå varandra liggande delar som var för sig svetsas till kapseln med hjälp av elektronstrålemetodik. Det innersta locket utförs extra tjockt för att motstå deformation på grund av yttre övertryck. De yttre locken stöds i detta fall mot det inre.

Det i kapseln inneslutna bränslet omges med ingjutet bly, varigenom deformation av kapseln på grund av yttre övertryck undviks.

Behållarna placeras i vertikala borrhål utgående från horisontella tunnlar i berg - 500 m under marken (fig 2). De vertikala hålen borraras med en diameter av 1,5 m och ett djup av 7,7 m på ett inbördes avstånd av 6,0 m. I varje borrhål deponeras en kapsel.

Runt kapslarna fylles med en buffertmassa. Med angivet förvaringssätt avser man, enligt förslaget, åstadkomma flera barriärer som hindrar att radioaktiva ämnen når biosfären. Således utgör den mer eller mindre långsamma utlösningen av radioaktiva ämnen från avfallet en inre barriär, själva kapseln och buffertmassan runt kapseln vardera en andra och tredje barriär och slutligen den långa transportvägen i berget en fjärde, yttre barriär. Föreliggande utredning rör således endast en av dessa fyra barriärer, nämligen kapseln.

2.2 Grundvattnets sammansättning

Kapslarna kommer att omges av grundvatten. Grundvattnets sammansättning på aktuellt djup enligt förutsättningarna anges i tabell 1. Av särskild betydelse vid bedömning av korrosionsbeständigheten hos en kapsel av koppar är grundvattnets innehåll av oxidanter. Grundvattnet på aktuellt djup förutsätts ha en mycket låg syrehalt ($<0,1$ mg/l) utom under en initialperiod närmast efter deponeringen, då en tunn ytzon utmed förvarets väggar har förhöjd syrehalt. Tillförseln av sulfid har även betydelse vid bedömningen. Sulfidhalten är i jämvikt med omgivande mineral mycket låg ($<0,01$ mg S/l) (bil B). Vid utförda analyser av grundvatten från aktuellt djup har påträffats högst 5 mg/l sulfid i grundvatten. Enligt givna förutsättningar antas grundvattnet kring förvaret ej ha högre halt sulfid (mätt som svavel) än $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (5 mg S/l).

Mängden organiskt material i grundvattnet har också betydelse då detta kan utnyttjas av bakterier som möjliggör reduktion av sulfat till sulfid. Halten organiskt material förutsätts vara högst 13 mg/l (bestämt med ledning av KMnO_4 -förbrukning).

Grundvattnets pH-värde kan antas falla inom området pH 7 - 9, med hänsyn till den buffrande verkan av mineral i och omkring tunnelsystemet.

Vid deponering av kapslarna och påfyllning av buffertmassa kommer under tiden till dess slutlig igenfyllning av deponeringsorten sker luft att fylla porer och håligheter i buffertmassa och tunnlar. Efter stängning av förvaret löser sig luftsytret i inträngande grundvatten. Vattnets halt av syre blir därför initialt relativt hög. Luftsytret i tunnarnas buffertmassa oskadliggörs dock relativt snart genom reaktion med inblandad järn(II)fosfat (jfr avsnitt 2.4).

2.3 Grundvattnets strömning

Avfallet placeras - enligt förutsättningarna - i utvalt berg med låg permeabilitet, d v s med få och smala sprickor. Detta innebär att vattenströmningen genom berget endast uppgår till storleksordningen någon deciliter per m^2 tvärsnitt av berget och år. Vattenströmningen är lokaliserad till tunna sprickor, i regel med några meters mellanrum. Storleksordningsmässigt högre vattenströmning i berget kan endast uppträda som resultat av omfattande störningar i berget, t ex genom tektoniska rörelser. Så stark vattenströmning att buffertmaterialet förs bort förutsätts dock ej kunna inträffa.

Buffertmassan av kompakterad bentonit, som omger avfallskapslarna, är plastisk och har mycket låg permeabilitet ($<10^{-12}$ m/s), mycket mindre än berget. Materialet är homogent. Den höga svällningsförmågan hos bentonit kombinerad med plasticitet gör att risken för sprickbildning i buffertmassan blir försumbar. Den medför även att bentonit tränger in i och tätar sprickor i berget. Vattenflödet genom buffertmassan kan försummas och hänsyn behöver endast tas till diffusion genom buffertmassans vatteninnehåll.

2.4 Buffert

Kapseln omges av en buffertmassa bestående av kompakterad bentonit. Denna buffert anges ha flera funktioner. Den skall utgöra en mjuk, formbar vilobädd med god bärighet för kapseln. Den skall minska genomträngningen av och jämnt fördela grundvattnet över kapselns yta. Den skall tjäna som en kemisk buffert mot grundvattnet och därvid reglera pH-värdet hos vattnet mellan 8,5 och 9. Slutligen skall bufferten bromsa transporten av aktuella reaktanter och av eventuellt utläckande radioaktiva ämnen.

En buffert med angiven sammansättning anges ha stor plasticitet och beständighet. Vid kontakt med vatten sväller bentoniten. Svällningsförmågan förutsätts ge garanti mot bildning av vattenförande sprickor i materialet. Plasticiteten hos bentonit är dokumenterad även under geologiska tidsåldrar.

Bufferten framställs genom förkompaktering av natriumbentonit, vilken givits en oxiderande behandling för minskning av halten sulfid. Återstående

sulfid anges föreligga som pyrit (FeS_2). Halten sulfid efter oxiderande behandling anges till högst 200 mg/kg. Halten organisk substans anges till <200 mg/kg i huvudsak biologiskt svärnedbrytbar substans. Efter oxiderande behandling bestämdes halterna järnföreningar till Fe(II) 0,12 % och Fe(III) 2,72 %. Sedan buffertmassan placerats i förvaret kommer den långsamt att fyllas med grundvatten, vilket tar 100-tals år.

För utfyllnad av tunnlarna utnyttjas en blandning av kvartssand (90 - 80 %) och bentonit (10 - 20 %) (fig 2).

Till kvartssanden sätts före inblandningen av bentonit ett desoxidationsmedel för reduktion av det luftsyre, som vid tunnelns fyllning och tillstängning blir kvar i fyllnadsmaterialets porer. Detta medel utgörs av järn(II)fosfat, som mineral benämnt vivianit. Genom lämplig värmebehandling och kornstorleksfördelning injusteras desoxidationsmedlets reaktivitet med syre så att det inte förbrukas genom reaktion i öppen luft under tunnelfyllningen, men samtidigt är nog reaktivt för att oskadliggöra syret på något eller några år.

En begränsning av indiffusionen av initialsyre från tunneln kan även uppnås genom placering av ett kopparlock i deponeringshålet ovanför kopparkapseln.

Den i tunneln efter fyllningen kvarvarande luftvolymen uppskattas till högst 25 m^3 (vid 1 atm, 0°C) per deponeringshål. Härtill kommer någon m^3 i deponeringshålet.

2.5 Kapselns temperatur

Genom avfallets radioaktivitet sker en värmeutveckling som höjer temperaturen hos avfallet och därmed hos kapseln och dess närmaste omgivning. Värmeutvecklingen är förhållandevis hög i början men avtar snabbt under de första 100 åren. Temperaturen hos kapseln vid deponeringstillfället kan väljas genom anpassning av olika parametrar vid deponeringen.

För icke upparbetat avfall har angivits en högsta temperatur vid kapselns ytteryta av 80°C ; efter 1000 år har temperaturen sjunkit till 50°C . Tack vare kapselmaterialets grova dimensioner och höga värmeledningsförmåga kan temperaturen anses vara densamma överallt på kapselytan.

2.6 Radiolys

Om grundvattnet runt kapseln utsätts för radioaktiv strålning kan ske radiolys av vattnet. Detta kan leda till bildning av bl a syre och väte. Radiolys av vattnet runt kapseln kan inverka på kapselns korrosion och därmed på dess livslängd. Radiolysen är beroende av strålningens art och intensitet.

För kapsling av icke upparbetat avfall i koppar på här aktuellt sätt har beräknats den mängd koppar som teoretiskt skulle kunna oxideras av genom radiolys bildat syre och andra oxidanter (Fe^{3+} , Cu^{2+}). Denna kopparmängd har angivits till 0,4 kg koppar per kapsel på 10^6 år, varav ca 20 g under de första 10 000 åren.

2.7 Livslängdsaspekter

Referensgruppen har ej erhållit några specificerade krav från KBS ifråga om livslängden hos kapseln.

I avfallet från kärnbränsle avklingar huvuddelen av aktiviteten under de första 600 åren, nämligen den del som härrör från cesium 137 och strontium 90 [1]. Återstående aktivitet avklingar väsentligt långsammare och en mindre del blir bestående i storleksordningen milliontal år. En del av aktiviteten härrör från transuraner.

3. ALLMÄNT OM KORROSION

Om man, som i föreliggande fall, har en kapsel av visst material omgivet av grundvatten med viss sammansättning, kan man avgöra om systemet är termodynamiskt stabilt eller ej. Ett stabilt system befinner sig i jämvikt, dvs inga kemiska nettoreaktioner inträffar. En kapsel som är termodynamiskt stabil (immun) i omgivande grundvatten har i princip oändlig livslängd.

Om kapseln däremot ej är termodynamiskt stabil i omgivande grundvatten innebär detta att korrosion är möjlig men korrosionshastigheten kan variera inom vida gränser. I vissa fall bildas på materialets yta en skyddande beläggning som i större eller mindre grad motverkar korrosionen. Man säger då att ytan passiveras. I andra fall kan däremot korrosionshämningar

saknas och korrosionshastigheten vara hög. Även på en passiverad yta kan korrosionshastigheten lokalt nå höga värden, t ex på grund av gropfrätning. Uppskattning av livslängden hos en kapsel av material som ej är termodynamiskt stabilt måste därför grundas på en bestämning eller uppskattning av korrosionshastigheten.

4. KOPPARKAPSELNS KORROSION

Koppar är en relativt ädel metall, vilket innebär att den normalt inte angrips av syrefritt vatten. Den har i olika miljöer oftast en god korrosionshårdighet. Koppar används således med fördel som material i bl a varmvattenledningar. Koppars normalt goda korrosionshårdighet hindrar emellertid inte att snabba korrosionsangrepp kan förekomma under ogynnsamma omständigheter, t ex gropfrätning i vattenledningsrör.

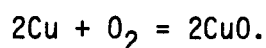
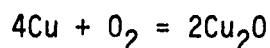
4.1 Möjligheter till angrepp på kopparkapseln

En beräkning av termodynamiska jämvikter, som råder mellan koppar och vatten, redovisas i bilaga B. Beräkningen visar att lösligheten för koppar i syrefritt, rent vatten är mindre än $10^{-7,5}$ M, varför korrosionsangreppet med aktuella diffusionshastigheter blir försumbart även efter långa tider.

Vid närvaro av oxidanter kan emellertid koppar oxideras och därigenom angripas. Olika tänkbara oxidanters inverkan behandlas i bil B. Den oxidant som i detta fall ligger närmast till hands är syrgas löst i grundvatten. Som oxidant kan även tänkas verka t ex svavel(VI) i sulfat, väte(I) i vatten + sulfid, svavel(-I) i pyrit, kväve (V) i nitrat eller järn(III) i mineral av olika slag. De båda förstnämnda oxidationsmedlen är speciellt viktiga eftersom deras koncentration är förhållandevis stor i kapselns omgivning.

4.1.1 Oxidation av koppar med syre

Syre är en oxidant som under inledningsskedet av förvaret kan orsaka angrepp på koppar, detta under förutsättning av en relativt hög redoxpotential (fig 3). Angreppet kan ske enligt t ex följande reaktionsformler:



Syre kan emanera från olika källor:

- Syre förekommer i buffertbädden vid deponeringstillfället, dels löst i buffertmaterialets vatten, dels i form av innesluten luft. Detta syre kan oskadliggöras genom tillsats av Fe(II)fosfat till buffertmaterialet, vilket enligt förutsättningarna sker i de horisontella tunnlarna men ej i de vertikala borrhålen.
- Syre tillförs med omgivande grundvatten. Till följd av att bergmaterialet under grundvattennivån har en buffrande verkan blir grundvattnets syrehalt mycket låg, <0,1 mg/l.
- Syre bildas genom radiolys under verkan av strålning från kapseln.

Angreppshastigheten begränsas av syretillförseln till kapselytan. Syretillförseln från olika källor har beräknats som funktion av tiden (bil D). Resultaten anges i tabell 2 och uttrycks där som motsvarande mängd koppar oxiderad till Cu(I).

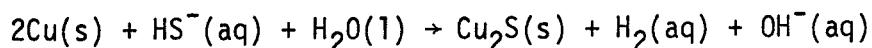
4.1.2 Oxidation av koppar med sulfat alt nitrat

Oxidation av koppar med sulfat under bildning av sulfid är termodynamiskt möjlig under de betingelser som förväntas råda i avfallsdepån. Geologiska och andra kemiska belägg visar att oxidationen är försumbart låg även under geologiska tidsperioder (bil B3). Inverkan av sulfat under medverkan av sulfatreducerande bakterier behandlas i avsnitt 4.1.3.

Oxidation av koppar med nitrat är även termodynamiskt möjlig. Reaktionshastigheten är, liksom i fallet sulfat, extremt låg. Man kan därför bortse från nitrat (och även nitrit) som oxidant för koppar (bil B4).

4.1.3 Oxidation av koppar i närvaro av sulfid

Termodynamiska beräkningar visar att koppar vid relativt låg redoxpotential (jfr fig 3) kan oxideras av vatten och vätesulfid, t ex enligt följande reaktionsformel:

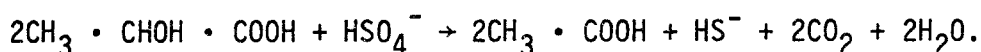


Den övre potentialgränsen för Cu₂S stabilitetsområde förskjuts mot lägre värden, då temperaturen höjs (fig 3).

Oxidationshastigheten begränsas av den hastighet med vilken vätesulfid transporteras till kopparkapseln.

Flera sulfidkällor finns i detta fall:

- Sulfid i form av pyrit (FeS_2) förekommer i buffertbädden vid deponerings-tillfället. Tack vare oxiderande behandling av bentoniten är denna sulfidhalt låg, högst 200 mg S/kg. Till följd av pyritens låga löslighet kommer dock denna sulfidkälla ej att medverka till angrepp på kopparn.
- Sulfid tillförs med grundvattnet. Sulfidsvavelhalten där är enligt förut-sättningarna mindre än 5 mg S/l, vanligen väsentligt mindre.
- Sulfid bildas genom reduktion av sulfat i buffertbädden, detta under med-verkan av bakterier (jfr bil C), t ex enligt följande formel:



Bakterierna fordrar emellertid för sin livsprocess tillgång till organiskt material, i ovanstående formel mjölksyra. Vid överskott på sulfat är tillförseln av organiskt material (OM) bestämmande för sulfidbildningen. I detta fall förutsätts grundvattnet ha en OM-halt av 13 mg/l, vilket teo-retiskt svarar mot en sulfidhaltökning av ca 2 mg/l.

Sulfidtilförseln från olika källor har beräknats som funktion av tiden (bil D). Resultaten (tabell 2) uttryckes som motsvarande mängd koppar om-vandlad till Cu(I).

4.1.4 Angrepp genom termodiffusion

En ytterligare möjlighet till korrosion sammanhänger med den temperatur-gradient som föreligger runt kapseln de första hundratal åren. Denna skulle kunna ge upphov till en utlösning av koppar från kapseln och en återut-fällning av metallen, t ex vid bergväggen. Beräkningar visar dock att av-frätningen härigenom blir obetydlig, mindre än $1 \mu\text{m}$ på 10^6 år (bil D).

4.2 Angreppets form och tillväxthastighet

Det korrosionsagrepp som kan inträffa på kopparkapseln genom oxidanternas verkan är av betydelse endast om det har karaktär av lokal korrosion. Här-vid bör i första hand beaktas gropfrätning; risk för spänningskorrosion bedöms vara utesluten då OFHC koppar väljs.

Gropfrätning i vattenledningsvatten av koppar är som tidigare angivits ett välkänt korrosionsfenomen. Expertis på området är enig om att hastigheten för frätgroparnas tillväxt på djupet avtar med tiden, detta beroende på dels att den aktiva ytan i frätgropen växer, dels att transportvägarna i frätgropen och dess mynning blockeras genom utfällning av korrosionsprodukter. Sambandet mellan frätgropsdjup (P) och tid (t) brukar empiriskt uttryckas med ekvationen

$$P = A t^n \quad (1)$$

där A och n är konstanter [2]. n har ett värde mellan 0 och 1.

En statistisk bearbetning (bil E) av resultat från Denison - Romanoffs undersökning av koppars korrosion i olika typer av jord i USA under 14 års exponering [2] har visat att sambandet mellan frätgropsdjup och tid bättre kan yttryckas med ekvationen

$$P = A(t - t_0)^n \quad (2)$$

där t_0 är inkubationstiden, innan gropfrätning startar.

Resultaten av Denison - Romanoffs undersökning visar att n minskar med tiden (bil E).

I överensstämmelse med formeln (1) ökar livslängden hos ett vattenledningsrör av koppar starkt med vägg tjockleken. Är denna tillräckligt stor avstannar frätgropens tillväxt på djupet praktiskt taget helt med tiden. Det fortsatta angreppet sker därigenom att befintliga frätgropar tillväxer på bredden och nya frätgropar initieras. Vid extremt stor vägg tjocklek - såsom i detta fall 200 mm - får angreppet därför efter mycket lång tid karaktären av en bortfrädd ytzon med lokala variationer i djup.

I tabell 3 anges medelfrätningen, d v s djupet hos den ytzon som med aktuell tillförsel av reaktanter kan angripas. Härvid förutsätts jämnt angrepp över ytan. Vid beräkningen av medelfrätningen har bortsetts från angrepp genom syre tillfört med grundvatten respektive bildat genom radiolys, eftersom sådant syre ej kan orsaka angrepp samtidigt som sulfid i grundvattnet angriper koppars; de båda reaktionerna sker vid olika elektropotentialer, varjämte syret torde förbrukas genom reaktion med sulfiden. Vidare har angreppet genom sulfid som med grundvatten tillförs via tunneln förutsatts koncentrerat till kapselns övre ände (närmast tunneln) på 1/10 av kapselytan.

Det synes motiverat att beakta risken för lokala variationer genom att även beräkna ett maximifrätdjup, vilket erhålls genom att multiplicera medelfrätningen med en gropfrättningsfaktor. I tabell 3 anges maximifrätdjup under förutsättning att gropfrättningsfaktorn är 25, d v s det största värde som observerats i Denison - Romanoffs undersökning. Detta värde på gropfrättningsfaktorn kan betraktas som konservativt, eftersom i enlighet med tidigare teoretiska överläggningar gropfrättningsfaktorn avtar med tiden, något som bekräftas av resultaten från Denison - Romanoffs undersökning (bil E).

5. SLUTSATSER

Koppar är en relativt ädel metall och är därför termodynamiskt stabil i syrefritt, rent vatten. I det aktuella fallet kan dock viss korrosion ske genom inverkan av syre alternativt sulfid i det vatten som kommer i kontakt med kapseln. Genom tillsats av desoxidationsmedel till buffertmaterial i tunnlarna förutsätts syret där kunna elimineras. Syre förekommer emellertid i det buffertmaterial som införs i deponeringshålen och sulfid tillförs med grundvattnet.

Även med beaktande av dessa reaktanter bedöms det emellertid realistiskt att förvänta en livslängd av hundratusentals år hos en kopparkapsel med en vägg tjocklek av 200 mm.

6. REFERENSER

1. Kjellbert, N: Källstyrkor i utbränt bränsle och högaktivt avfall från en PWR beräknade med ORIGEN. KBS-teknisk rapport 01 (1977-04-05).
2. Denison, J.A. and Romanoff, M: Soil corrosion studies, 1946 and 1948: Copper alloys, lead and zinc. J. Res. NBS 44 (1950) p 259.

Tabell 1. Grundvattnets sammansättning på förvaringsplatsen enligt bil A

Analys	Sort	Sannolikt intervall	Minvärde ^{x)}	Maxvärde ^{x)}
Ledningsförmåga	µS/cm	400-600		1100
pH		7,2-8,5		9,0
KMnO ₄ -förbr	mg/l	20-40		50
COD _{Mn}	"	5-10		12,5
Ca ²⁺	"	25-50	10	60
Mg ²⁺	"	5-20		30
Na ⁺	"	10-100		100
K ⁺	"	1-5		10
Fe-tot	"	1-20		30
Fe ²⁺	"	0,5-15		30
Mn ²⁺	"	0,1-0,5		3
HCO ₃ ⁻	"	60-400		500
CO ₂	"	0-25		35
Cl ⁻	"	5-50		100 ^{xx)}
SO ₄ ²⁻	"	1-15		50
NO ₃ ⁻	"	0,1-0,5		2
PO ₄ ³⁻	"	0,01-0,1		0,5
F ⁻	"	0,5-2		8
SiO ₂	"	5-30		40
HS ⁻	"	<0,1-1		5
NH ₄ ⁺	"	0,1-0,4		2
NO ₂ ⁻	"	<0,01-0,1		0,5
O ₂	"	<0,01-0,07		0,1

^{x)} Uppskattad sannolikhet för att minvärdet ej skall underskridas resp maxvärdet ej överskridas är 95 %.

^{xx)} Under tidsskedet för länshållning och uppfyllning max 400 mg/l.

(1978-03-30)

Tabell 2. Den största mängd koppar per kapsel som kan reagera med tillförda mängder syre respektive sulfid. Mängden anges i kg Cu som funktion av tiden

Reaktionsbestämmande reaktant	Mängd koppar som maximalt kan reagera med tillförd reaktant, kg			
	10 ³ år	10 ⁴ år	10 ⁵ år	10 ⁶ år
<u>Syre:</u>				
Initialt i deponeringshål från tunnel	2,4 0	2,4 0	2,4 0	2,4 0
I grundvatten via sprickor	0	0	0,09	0,9
via tunnel	0	0	0,06	0,6
Bildat genom radiolys	0	0	0,1	0,4
Summa syrereaktion	2,4	2,4	2,7	4,3
<u>Sulfid:</u>				
Initialt i deponeringshål från tunnel	0 0	2,6 0,3	2,6 2,8	2,6 2,8
I grundvatten via sprickor	0	0,3	3,1	31
via tunnel	0	0,2	1,9	19
Summa sulfidreaktion	0	3,4	10,4	55,4

Tabell 3. Angreppsdjup på övre delar av kopparkapseln som funktion av tiden under förutsättning av verksamt desoxiderationsmedel i tunnelns buffert

	10 ³ år	10 ⁴ år	10 ⁵ år	10 ⁶ år
Medelfrätning, mm	0,02	0,1	0,5	2,4
Maximifrättdjup, 25 x medelfrätningen, mm	0,5	2,3	13	60

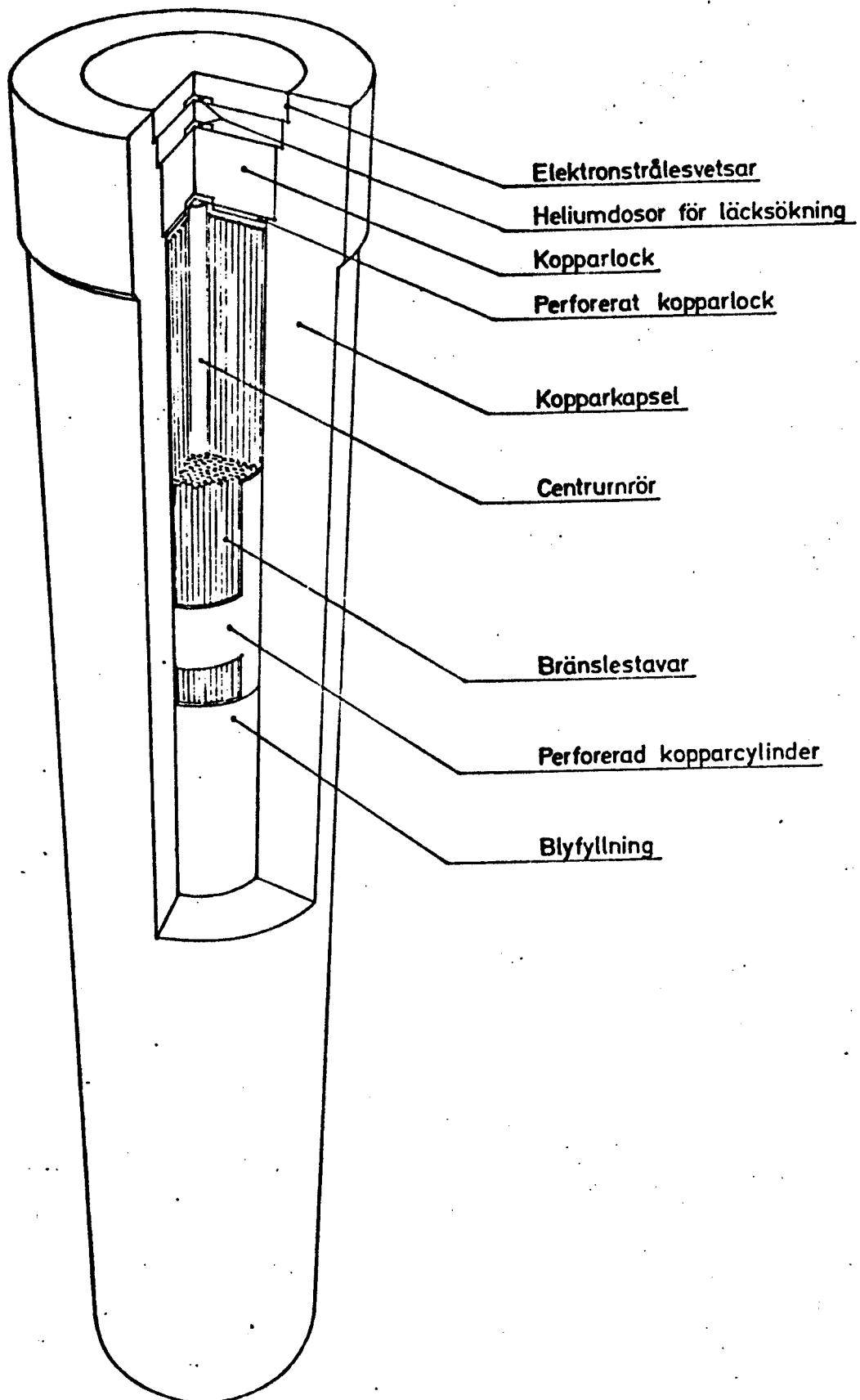


Fig 1. Kopparkapselns konstruktion (enl bil A)

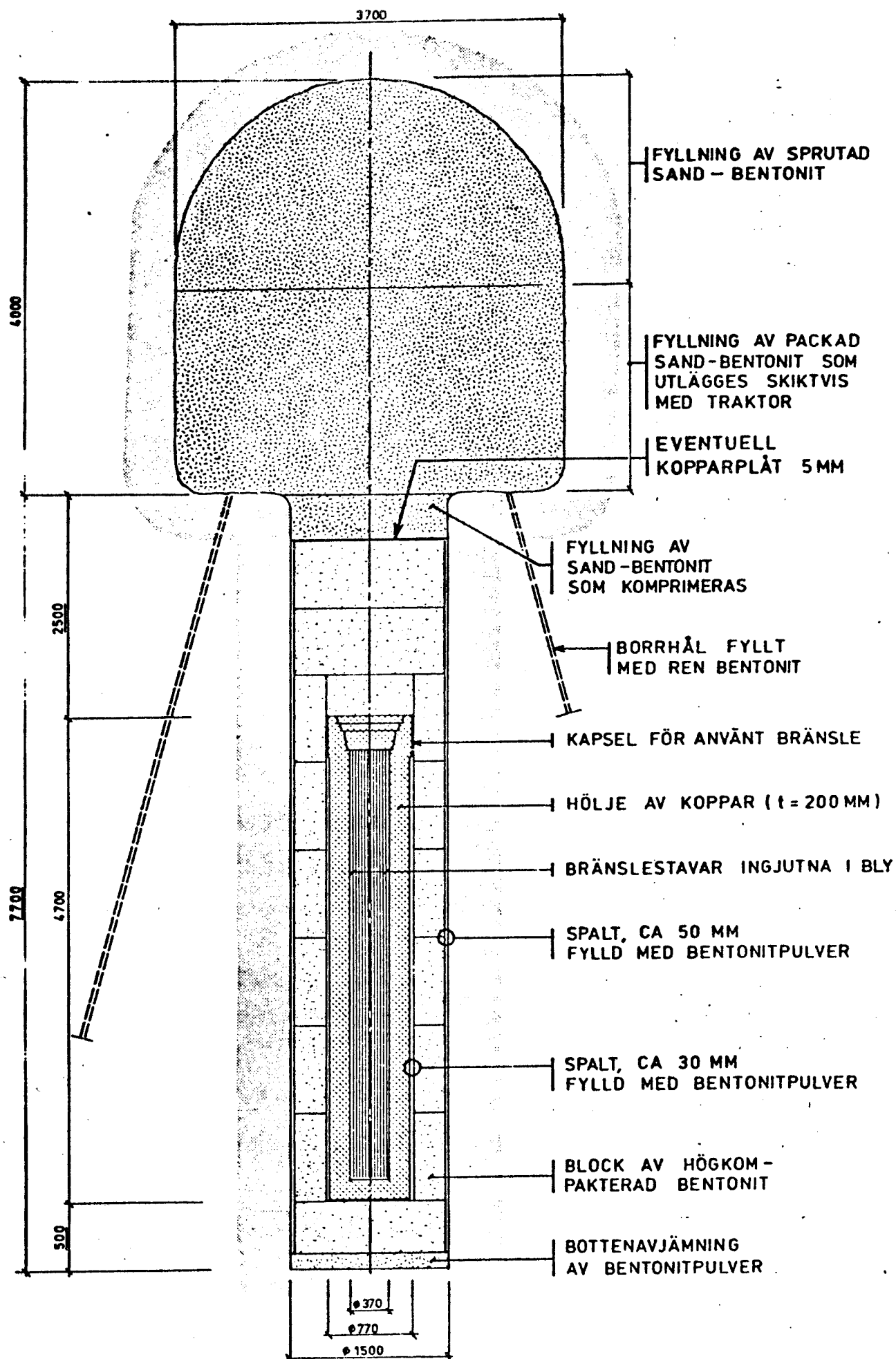


Fig 2. Sektion genom horisontell tunnel och vertikalt borrhål med kopparkapsel (enl bil A)

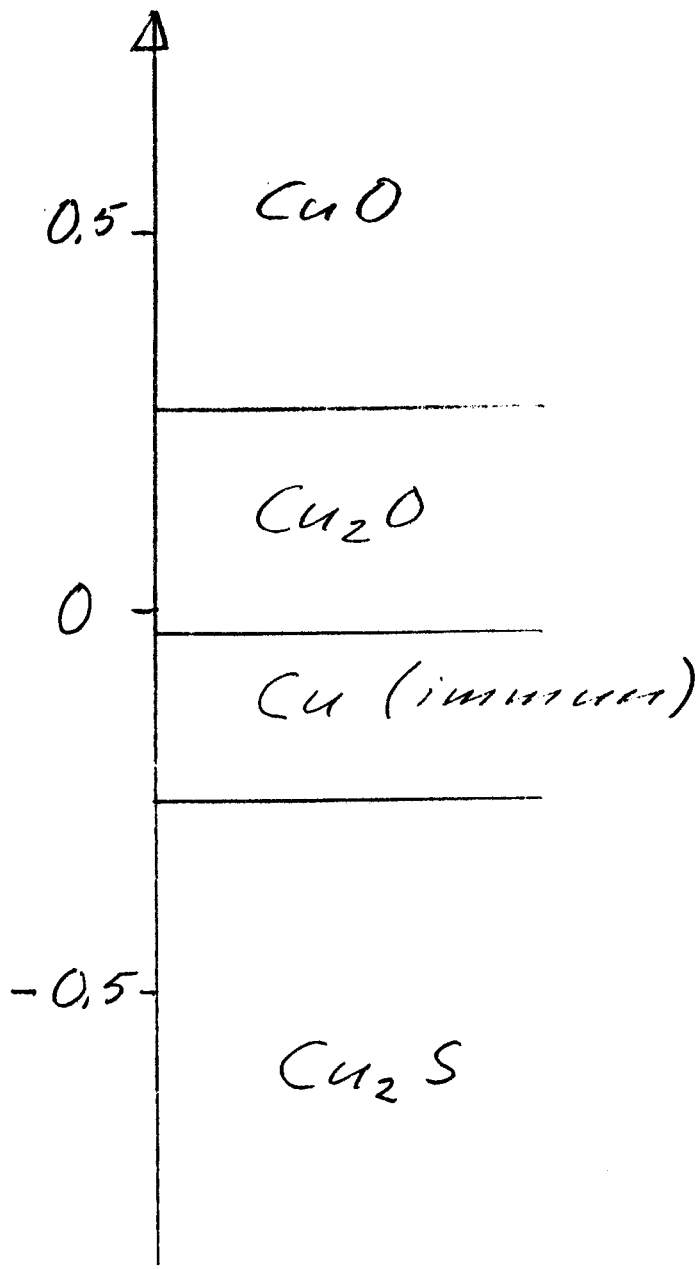


Fig 3 Approximativt tillståndsdigram för koppar i kontakt med vatten med pH 8,5 i närvaro av syre (vid höga redoxpotentialer) alternativt sulfid (vid låga redoxpotentialer), 25°C. Vid temperaturförhöjning vidgas immunitetsområdet för Cu något därigenom att gränsen Cu/Cu₂S förskjuts nedåt medan Cu₂O/Cu förblir oförändrad.

Bilaga AUNDERLAG FÖR BEDÖMNING AV LIVSLÄNGD HOS KOPPARKAPSEL
FÖR ANVÄNT BRÄNSLE

Nedan presenteras specifikationer avseende förhållandena i ett slutförvar för använt, icke upparbetat kärnbränsle. De är avsedda som underlag för Korrosionsinstitutets bedömning av livslängden hos den kapsel av koppar, som skall åstadkomma en långtids-isolering av bränslet från grundvattnet.

1 Slutförvaret

Slutförvaret placeras i utvalt, lågpermeabelt kristallint berg (granit eller gnejs) på ca 500 m djup.

Ett antal vertikala schakt förbinder deponeringsnivån med markytan. I deponeringsnivån sprängs efter hand ut ca 1 km långa tunnlar med ett tvärsnitt av ca 15 m² på ett inbördes avstånd av 25 m. I tunnelnarnas botten borras vertikala hål med en diameter av 1,5 m och ett djup av 7,7 m på ett inbördes avstånd av 6,0 m.

Slutförvarets utförande illustreras av fig 1 och 2. Förvaret förutses hållas öppet under 30 å 40 år innan slutlig igenfyllnad görs. Under förvarets drifttid pågår under ett antal år samtidig avfallsdeponering och upptagning av nytt deponeringsutrymme. Dessa aktiviteter utförs dock så att ingen ömsesidig påverkan behöver befaras.

Arbetsgången för en viss deponeringstunnel är i huvuddrag följande. Tunneln utsprängs med en metodik, som ger minimal sprickbildning i det omgivande berget. Innan deponeringshålen borras upptas mindre hål för bergundersökning och injektering dels i läget för blivande deponeringshål, dels i två rader utmed tunnelväggarna, se fig 3. Sistnämnda hål utnyttjas även för länshållning under förvarets uppfyllnadsskede.

Med ledning av observationer på tunnelväggarna och i undersökningshålen avgörs slutligen vilka bergspartier som skall utnyttjas för deponering och vilka som eventuellt skall uteslutas på grund av otillfredsställande kvalitet hos den lokala bergmassan.

De eventuella sprickor i berget, som kommunicerar med deponeringshålet injekteras med bentonit. I beräkningen av kopparkapselns livslängd tillgodoräknas dock ej den av den injekterade bentoniten orsakade ökningen av diffusionsmotståndet.

Kapslarna deponeras en efter en i de färdigställda deponeringshålen. Sedan samtliga deponeringshål fyllts kan tunneln fyllas igen, direkt eller senare.

Tunnelfyllningen utförs i flera steg. Den undre delen kompakteras enligt den teknik som utvecklats för vägbankar, jorddammar m m. Övre delen fylls genom sprutning på samma sätt som tillämpas vid utförande av betongförstärkningar i tunnlar. Närmare beskrivning finns i (1). Innan tunneln fyllts har de ovan nämnda undersökningshålen fyllts med bentonit.

Efter det att samtliga deponeringstunnlar fyllts, igenfylls även de vertikala schakten med samma massa som använts i tunnlar. Förvaret kan sedan överges för gott.

2 Geo-hydrologiska förhållanden i förvaret

2.1 Bergets permeabilitet, grundvattenströmning.

Provborrhningar och mätningar på tre olika ställen i Sverige till ca 500 m djup (sammanlagt 7 st borrhål) har demonstrerat att berg med permeabiliteten ca 10^{-9} m/s finns tillgängligt på avsett djup (2).

Den hydrauliska gradienten (d v s lutningen på en isobar yta) är på det aktuella djupet endast någon eller några promille. Vid en hydraulisk gradient av 3‰ och en permeabilitet av 10^{-9} m/s fås ett flöde av 0,1 liter per år räknat på en m^2 tvärsnittsytta av berget.

Ovanstående förhållanden avser tiden innan förvaret utsprängts och tiden efter att grundvattenytan re-etablerats efter förvarets tillslutning. Under mellantiden kommer en inströmning mot förvaret att äga rum som kompenserar för länsuppsugning och senare för återuppfyllnad av grundvattenmagasinet. Grundvattnets regionala flödesbild torde vara i stort sett återställd 100 år efter förvarets tillslutning. Störningarna i grundvattenflödet p g a förvarets uppvärmning är i stort sett försumbara.

Förvarets deponeringshål kommer som redan antytts ej att placeras i eller omedelbart intill existerande svaghetszoner i berggrunden, i vilka eventuella framtida bergrörelser kommer att koncentreras. Spänningsändringar av tektoniskt ursprung t ex orsakad av en glaciation kan dock komma att ge upphov till bristningar och mindre förskjutningar i berget kring förvaret. Det kan här bli fråga endast om mindre rörelser och buffertmaterialet kommer på grund av sin svällförmåga att täta eventuellt uppkommande små sprickor kring deponeringshålen. Sprickor kommer emellertid ej att öppnas i en sådan omfattning att

buffertmaterial förs bort med grundvatten. Kapslarna kommer således alltid att befinna sig i en omgivning med oförändrat låg vattengenomsläpplighet.

2.2 Grundvattnets sammansättning

Den från korrosionssynpunkt speciellt intressanta kemiska sammansättningen av grundvatten på stora djup i berggrunden har studerats genom analyser av prov hämtade från ca 500 m djupa borrhål i Forsmark och Finnsjöområdet i norra Uppland. Tillsammans med andra analysresultat av grundvatten i urberg erhålls den sannolika sammansättning av grundvatten i berggrunden för antaget läge av slutförvaret som anges i underbilaga A:1.

Om relik saltvatten förekommer i förvarets omgivning kan detta eventuellt medföra en höjning av halten Cl^- under tidsskedet för länshållning och uppfyllning i förvaret så att halten kan uppgå till 300 - 400 mg/l. I senare skede är halten lägre.

3 Buffertmaterial och tunnelfyllning

Kapseln omges i sitt deponeringshål av ett s k buffertmaterial, som utfyller utrymmet mellan kapsel och bergvägg. Buffertmaterialets viktigaste uppgift är att begränsa tillförseln till kapselytan av sådana ämnen som kan reagera med kapselmaterialet och förorsaka korrosion, s k oxidanter. Buffertmaterialet bör därför bl a:

- 1 minimera grundvattenflödet i kapselns närmaste omgivning
- 2 vara fritt från vattenförande sprickor
- 3 ha en låg diffusionskoefficient för aktuella oxidanter

Som verksam substans i buffertmaterialet används natriumbentonit. Buffertmaterialet i deponeringshålen och fyllningen i den ovanförliggande tunneln har olika sammansättning som redovisas nedan.

3.1 Bentonitens egenskaper

En lämplig bentonit som närmare studerats bryts i ett område i Wyoming och S Dakota, USA. Den härrör från en lufttransporterad och i saltvatten sedimenterad vulkanaska. Huvudbeståndsdelen i bentonit är montmorillonit, även benämnt smektit. Det är ett skikt-mineral av s k trelagerstyp, där skikten är negativt laddade genom att atomer med lägre valens gått in på kisel- och aluminiumplats. Mellan silikatskikten finns positiva motjoner som kompenserar skiktens negativa laddning. I det här använda materialet utgörs dessa joner till stor del av natrium.

Vid kontakt med vatten sväller bentoniten genom inlagring av vattnet mellan silikatlagren. Om svällningen förhindras genom att materialet instängs i en sluten volym uppstår ett svälltryck, som kan uppgå till 10-tals MPa vid låg vattenkvot och går mot noll vid tillräckligt hög vattenkvot.

Svällningsförmågan innebär en garanti mot bildning av vattenförande sprickor i materialet.

Vid de vattenkvoter som här är aktuella blir materialets permeabilitet ytterst låg, så låg att man vid överläggningar beträffande materialtransporter helt kan bortse från vätskeflöde genom materialet. Endast diffusionsfenomen behöver beaktas.

Genom sin svällningsförmåga kan bentoniten tränga in i och täppa till vattenfyllda sprickor som uppstår i berget intill deponeringshålet (3). Härigenom motverkas också ökningar av oxidanttillförseln vid det mycket osannolika fallet att nya vattenförande sprickor skulle uppkomma efter deponeringen.

I beräkningen av oxidanttillförseln har ingen hänsyn tagits till att lerfyllningen i sprickorna utgör ett diffusionshinder.

Geologisk evidens föreligger för stabiliteten hos bentoniten under miljontals år vid aktuella temperaturer (4).

Bentonitens kemiska sammansättning framgår av underbilaga A:2, pH i vatten i kontakt med bentoniten ligger inom området 8,5 - 9.

Före användningen i förvaret underkastas bentoniten en värmebehandling i luft vid ca 425°C under 15 timmar. Härvid oxideras enligt genomförda försök och analyser huvuddelen av ingående sulfidsvavel till sulfat. Endast 0,02% S som pyrit kvarblir. Det aktiva silikatmineralets egenskaper förändras ej av denna behandling. Som näring för sulfatreducerande bakterier användbart organiskt material försvinner också vid denna behandling, vilket gör att bentoniten saknar potential för produktion av sulfidsvavel. Viss halt (ca 150 ppm) av organiskt material har dock uppmätts i värmebehandlad bentonit. För säkerhets skull bör man därför t v räkna med att denna halt är tillgänglig som näring för sulfatreducerande bakterier.

För närmare beskrivning av bentonitens funktion hänvisas till ref (5).

TR 90
Humintgruppen förbättringar

3.2 Buffertmaterial i deponeringshål

I deponeringshålen används ren bentonit i högkompakterad form.

Efter värmebehandling och fuktning till ca 10% vattenkvot pressas bentoniten till cylindriska resp ringformiga kroppar med en skrymdensitet av ca 2,3 ton/m³. Isostatpressning enligt ASEAs Quintusteknik används.

Dessa block placeras så att de omger kapseln i deponeringshålet, fig 4.

I spalterna mellan bentonitblocken och bergvägg resp kapsel fylls bentonitpulver.

Vattenupptagning i bentoniten och etableringen av svälltrycket (varvid samtliga tomma utrymmen såsom fogar mellan blocken och sprickor försvinner) tar mycket lång tid, 100-tals eller 1000-tals år (5). I sluttillståndet har den kompakterade bentoniten expanderat något uppåt i hålet under kompression av den lösare tunnelfyllningen (avsnitt 3.3). Den slutliga skrymdensiteten blir ca 2,1 ton/m³. Materialet är då fast, helt sprickfritt, impermeabelt för vattenflöde och utövar ett svälltryck på kapsel och bergvägg av ca 8 MPa. Diffusionskoefficienten för lösta gaser uppskattas vid 50°C till $8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, för anjoner till $8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ och för katjoner till $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (6). Vid 25°C förväntas hälften så stora värden.

3.3 Buffertmaterial i tunnlar

Tunnelfyllningen utgörs av en blandning av 10 à 20% bentonit och 90 à 80% kvartssand (s k silversand). Kvartssandens kemiska analys framgår av underbilaga A:3.

Till kvartssanden sätts före inblandningen av bentonit ett desoxidationsmedel för reduktion av det luftsyre, som vid tunnelns fyllning och tillstängning blir kvar i fyllnadsmaterialets porer. Detta medel utgörs av 0,5% järn-II-fosfat, som mineral benämnt vivianit. Det framställs genom upplösning av järnpulver i fosforsyra och efterföljande utfällning.

Genom lämplig värmebehandling och kornstorleksfördelning injusteras desoxidationsmedlets reaktivitet med syre så att det inte förbrukas genom reaktion i öppen luft under tunnelfyllningen men samtidigt är nog reaktivt för att absorbera syret på något eller några år. Laboratorieförsök har visat att en värmebehandling vid 200°C under 2 timmar är en lämplig förbehandling för att erhålla önskvärda reaktionshastigheter. Se vidare underbilagor A:5 och A:6.

En begränsning av indiffusionen av initialsyre från tunneln kan även uppnås genom placering av ett kopparlock i deponeringshålet ovanför kopparkapseln.

Efter blandning av kvartssand och bentonit ges blandningen 10 - 15% fukthalt för undvikande av dammavgivning vid appliceringen.

Den i tunneln efter fyllningen kvarvarande luftvolymen uppskattas till högst 25 Nm^3 per deponeringshål. Härtill kommer någon Nm^3 i deponeringshålet.

4 Kopparkapsel

4.1 Material

Kapseln tillverkas av en kommersiellt tillgänglig standardkvalitet av koppar, s k "Oxygen Free High Conductivity Grade" (OFHC) med svensk beteckning SIS 5011. Materialet används i stora mängder inom elektroindustrin.

4.2 Konstruktion

Kapselns konstruktion framgår av fig 5. Minsta godstjockleken är 200 mm. Ytterdiametern är 770 mm, upptill 800 mm för att skapa grepp för lyftning. Locket utförs i tre utanpå varandra liggande delar som var för sig svetsas till kapseln med hjälp av elektronstrålemetodik.

Det innersta locket utförs extra djupt för att motstå deformation p g a yttre övertryck. De yttre locken stöds i detta fall mot det inre.

Det i kapseln inneslutna bränslet omges med ingjutet bly, varigenom deformation av kapseln p g a yttre övertryck undviks.

4.3 Tillverkningsgång

Tillverkningen har dryftats med flera tillverkare med tillämpbar erfarenhetsbakgrund. Ehuru kapseln som komponent blir större än tidigare aktuella objekt i koppar förutses tillverkningen kunna ske helt med tillämpning av nu känd teknik.

Den lämpligaste tillverkningsgången är följande.

- a) Gjutning i vakuum av solitt ämne
- b) Kallsmidning genom stukning och räckning kombinerad med mellanliggande glödgnings i skyddsgas.
- c) Rensvarvning
- d) Urborrning av hålrum
- e) Ultraljudkontroll

En packe med torkade bränslestavar (498 st av BWR-typ eller motsvarande mängd av PWR-typ) förs in i kapseln vilken därpå förs in i en vakuumugn och upphettas till ca 400°C. Därpå pumpas bly in i kapseln så att utrymmet mellan bränslestavarna helt fylls. Efter avsvälning och stelning, som görs på ett kontrollerat sätt för att undvika pipor, maskinbearbetas gjutytan och rengörs svetsfogytorna. De tre locken elektronstrålesvetsas sedan ett i taget med mellanliggande heliumläcksökning för varje svetsning. Svetsarna kontrolleras även med ultraljud. Kapseln är därefter klar för deponering i förvaret. Processerna i inkapslingsstationen illustreras av fig 6.

4.4 Mekaniska påkänningar på kopparkapsel

Kapseln kommer i första hand att vara utsatt för ett yttre övertryck i förvaret, av storleksordningen 10 MPa. Detta övertryck blir kvar obegränsad tid ehuru det kan variera något i storlek. Påkänningarna i godset p g a detta övertryck är ytterst små. Blyfyllnaden förhindrar långsiktig tendens till "midgebildning" p g a sammanpressning som annars eventuellt skulle äga rum då koppar har låg kryphållfasthet. Tomrummet innanför bränslestavarnas kapsling har ingen inverkan eftersom zircaloy-kapslingen inte deformeras ens på lång sikt även om det yttre trycket helt fortplantas till dem genom koppar och bly. Kopparmaterialet kommer därför att på lång sikt befinna sig i ett isostatiskt tillstånd.

Skjuvkrafter på kapseln kommer att uppträda endast i obetydlig omfattning. Ojämn svällning hos buffertmaterialet under vattenupptagningsfasen förhindras av att inträngande vatten fördelas jämnt i de ringformiga spalterna av material med högre permeabilitet (avsnitt 3.2). Rörelser i berget bedöms icke kunna få sådan storlek att påkänningar av någon betydelse kommer att uppstå.

5 Kapselns temperatur

P g a avfallets måttliga värmeeffekt (0,8 kW per kapsel vid deponeringen) och kapselmaterialets grova dimensioner och höga värmeledningsförmåga kan temperaturen anses vara densamma överallt på kapselytan. Däremot skiljer sig temperaturen något mellan olika kapslar, dels p g a variationer i utbränning hos bränsleinnehållet, dels beroende på var i förvaret kapseln är placerad. Den högsta temperaturen får kapslar placerade i centrum av förvaret med maximal utbränning hos bränslet. Kapseltemperaturen som funktion av tiden för en sådan kapsel visas i underbilaga A:4. Denna baseras på beräkningar i tre dimensioner med ett datorprogram, på uppmätt värmeledningsförmåga hos kompakterad bentonit samt på ett genomsnittsvärde för berggrundens värmeledningsförmåga och värmekapacitet. (8)

6 Förutsättningar för transport av oxidanter till kopparkapseln

Oxidanter som kan medföra korrosion på kopparkapseln kan indelas i tre kategorier:

- a) Material som införts i slutförvaret (buffertmaterial) vid deponeringen
- b) Material som inkommer utifrån med grundvattnet
- c) Material som bildas efter slutförvarets tillslutning genom radiolys

Sammansättningen hos buffertmaterial (inkl andel luftfyllda porer) och grundvatten har beskrivits i avsnitt 3 resp 2.

6.1 Transport av i buffertmaterial befintliga oxidanter

Transport av i buffertmaterial befintliga oxidanter fram till kapselytan sker enbart genom diffusion. Strömning av porvattnet kan uteslutas som transportmekanism och sprickor kan icke förekomma i bentoniten i kontakt med vatten. (3,5,6)

För beräkningarna erforderliga diffusionskoefficienter anges i avsnitt 3.2.

6.2 Transport av i grundvattnet befintliga oxidanter

För intransport av i grundvattnet befintliga oxidanter till kapselytan fordras tre seriekopplade transportprocesser:

- 1 Diffusion genom ett sakta strömmande laminärt vattenskikt fram till bentonitfyllningen i med deponeringshålet kommunicerande sprickor
- 2 Diffusion genom bentonitfyllningen i nämnda sprickor
- 3 Diffusion i bentonitfyllningen i deponeringshålet

De vid förvarets upptagning befintliga sprickorna injekteras med bentonit, vilket i verkligheten ger ett betydande bidrag till diffusionsmotståndet. Som tidigare nämnts medräknas dock ej detta i transportberäkningarna. Ett mycket väsentligt bidrag till diffusionsmotståndet ligger hos vattenfilmen, vilket sammanhänger med sprickornas ringa vidd (ca 0,1 mm).

Metodiken för beräkning av intransport av oxidanter finns redovisad i ref 6. Med denna metod beräknad intransporterad mängd sulfid från det regionala grundvattenflödet till kopparkapseln, uttryckt som

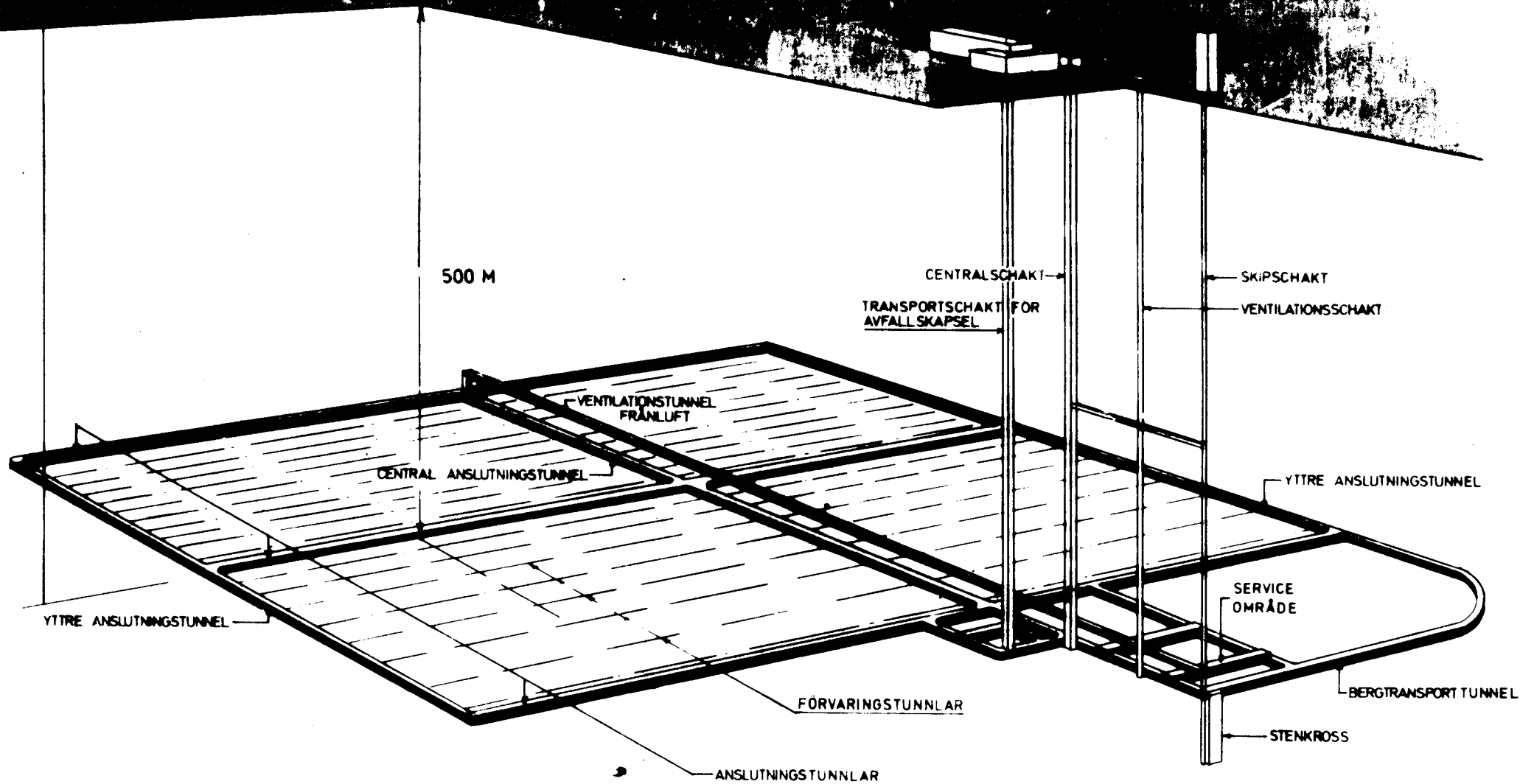
till Cu_2S överförd kopparmängd per kapsel, uppgår till ca 22 kg på 10^6 år, varvid räknas med en sulfidhalt i grundvattnet av 5 mg/l och att varje mol sulfid antas ge 1 mol Cu_2S . Det förutsätts att bergmassans genomsnittliga permeabilitet är 10^{-9} m/s och att den hydroauliska gradienten är 3 ‰. Vidare förutsätts att bergsprickor med vidd 0,1 mm och inbördes avstånd 1 m finns intill deponeringshålet, vilket antas ge en lokal ökning av vattenflödet med en faktor 2 i förhållande till flödet i omgivande berg. Dessa förutsättningar, som bedömts vara realistiska men konservativa, motsvarar "case 5" i tabell 3 i (6). I denna tabell belyses inverkan av varierande flöde (U_0), sprickvidd (2 d), sprickavstånd (S) och lerfyllnad i sprickor (Z_0) med något ändrade förutsättningar beträffande sulfidhalt och stökiometri.

6.3 Radiolys

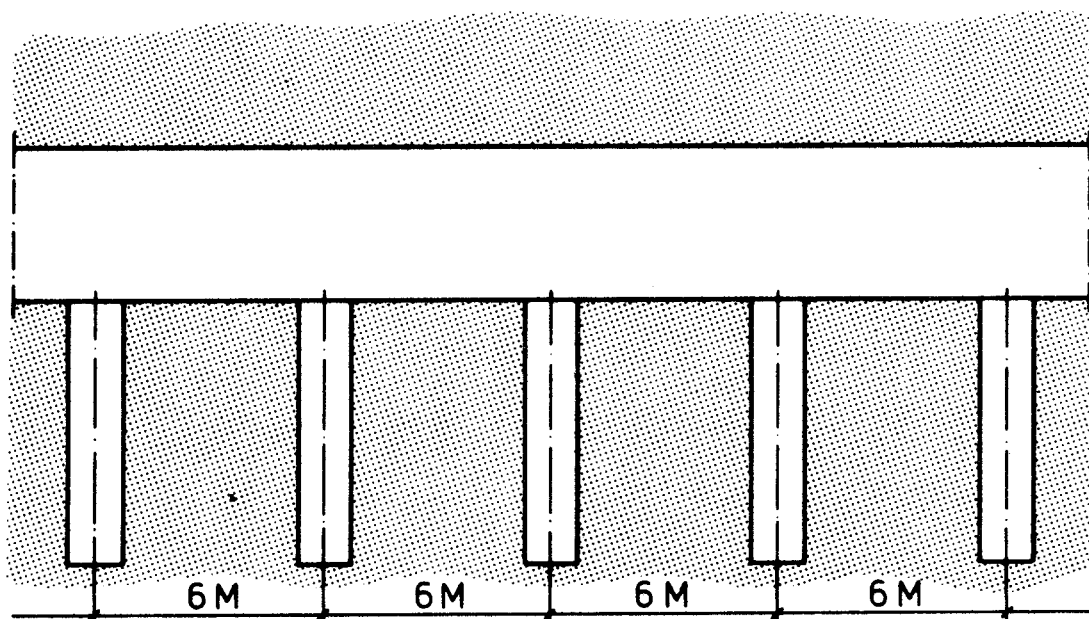
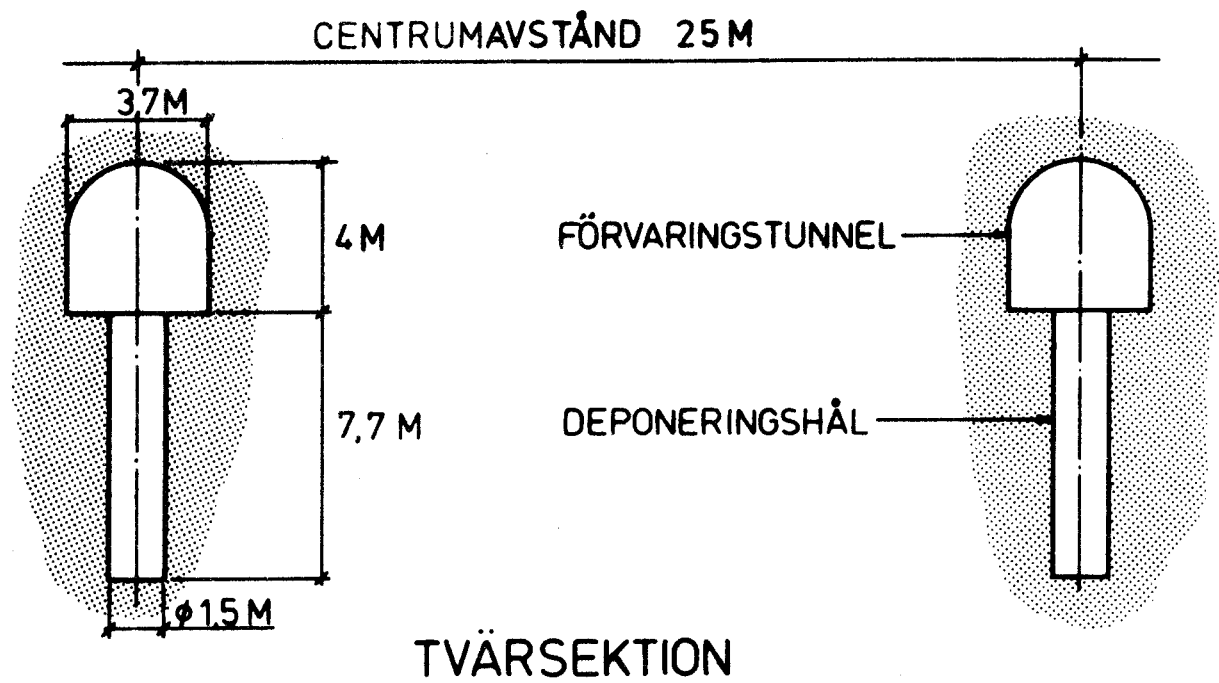
P g a kopparkapselns stora tjocklek kommer radiolys-effekterna i dess närmaste omgivning att bli i stort sett försumbara. Mycket konservativa beräkningar (7) visar att om man antar att allt genom vattensönderdelning bildat syre ger Cu_2O motsvarar dessa en metallförbrukning av endast 0,5 kg på 10^6 år.

Referenser

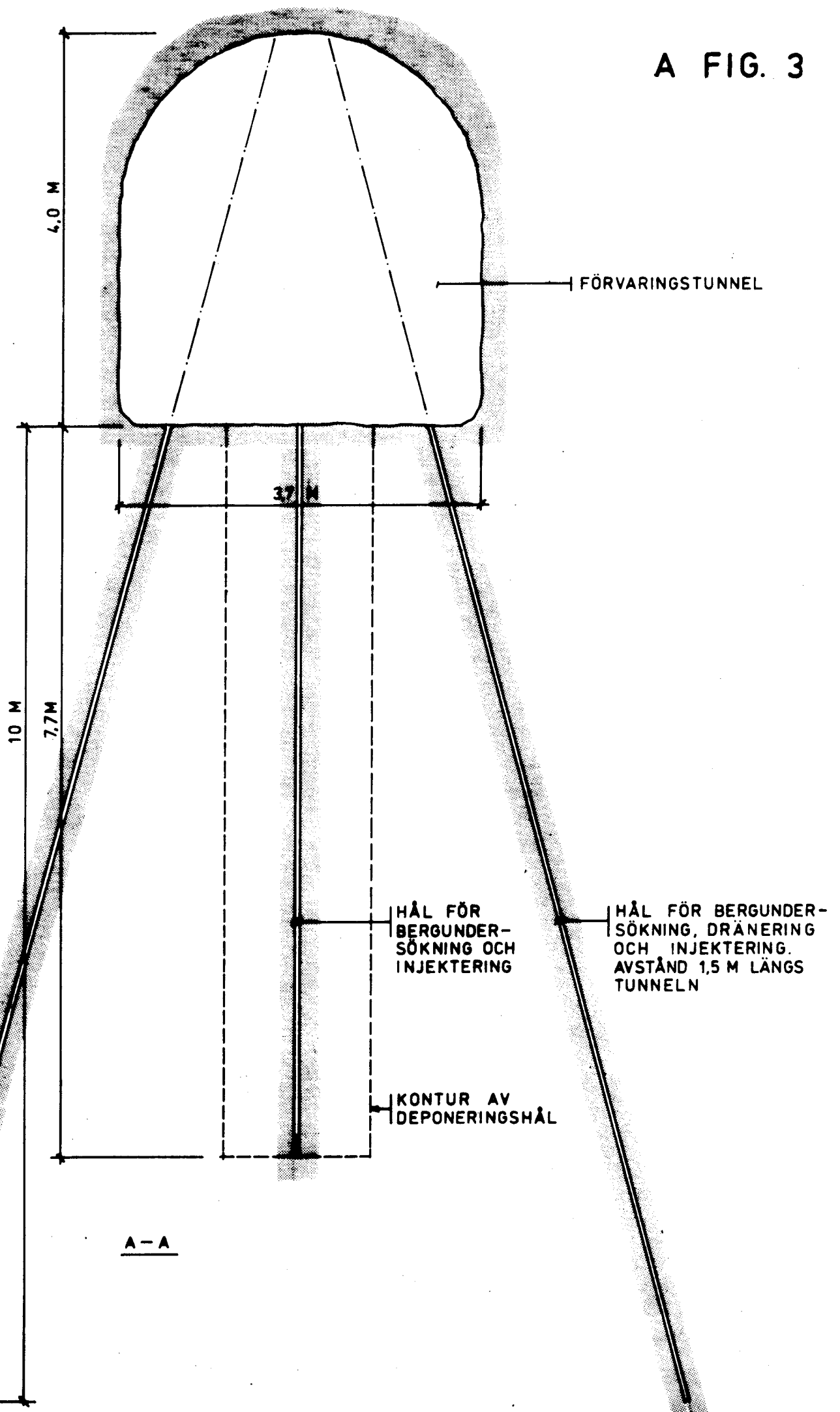
- 1 KBS Förglasat avfall från upparbetning,
Del III, sid 94
- 2 KBS Förglasat avfall från upparbetning,
Del II, sid 28-31
- 3 KBS-TR-73 Selfinjection of highly compacted
bentonite into rock joints, R Pusch
- 4 KBS-TR-32 Long term mineralogical properties
of bentonite/quarz buffer substance,
R Pusch, A Jacobsson
- 5 KBS-TR-74 Highly compacted Na-bentonite as
buffer substance, R Pusch
- 6 KBS-TR-79 Transport of oxidants and radionuclides
through a clay barrier, I Neretnieks
- 7 Deponerad strålningsenergi utanför
kopparkapsel innehållande 499 utbrända
bränslestavar omgivna av bly,
AA-PM-Rf 78-27, 1978-01-23, K Lundgren
- 8 KBS-TR-46 Direktdeponering enligt VBB 78-01-24
Beräkning av temperaturfördelning
T Tarandi, VBB



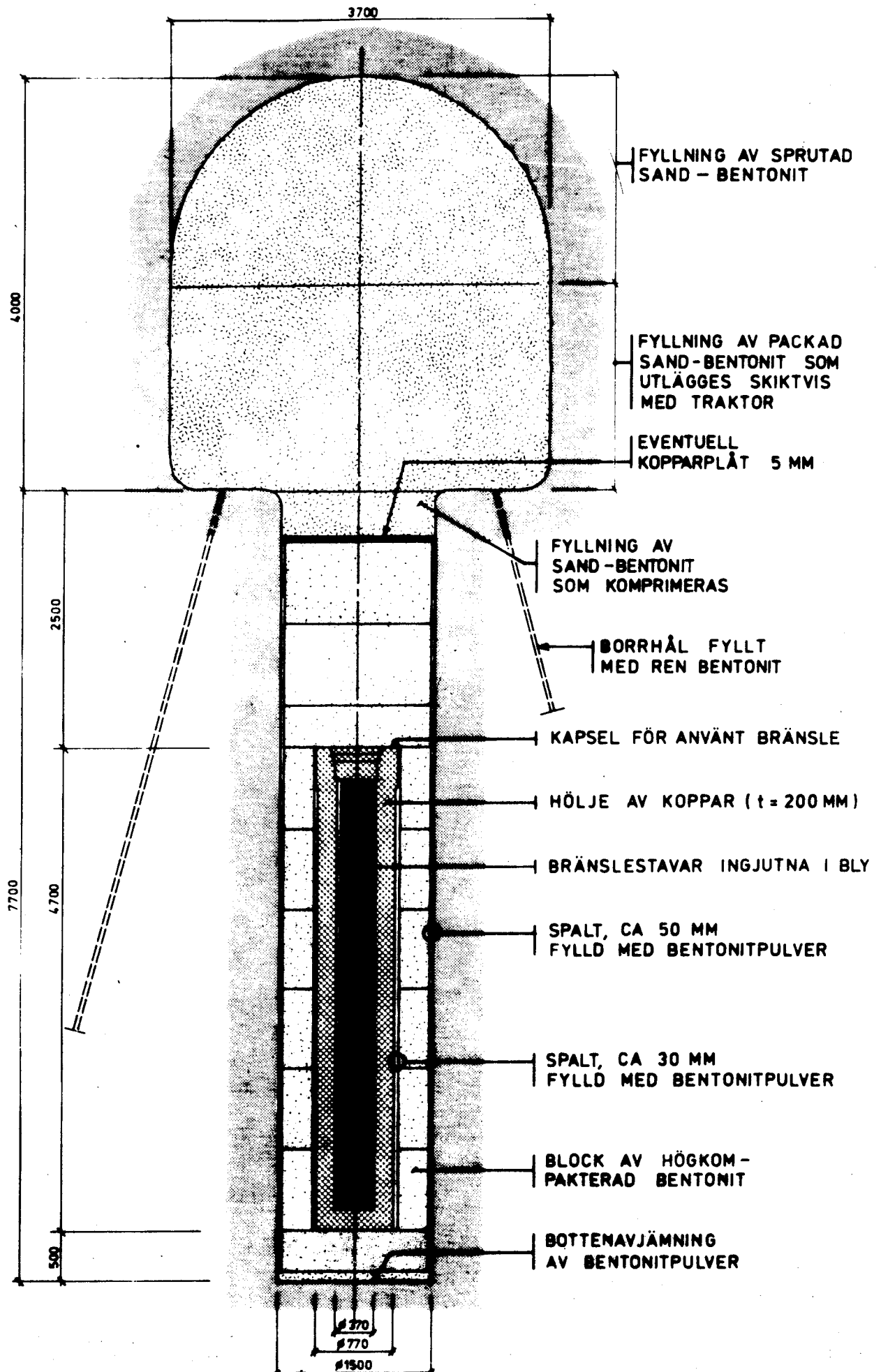
A FIG. 1



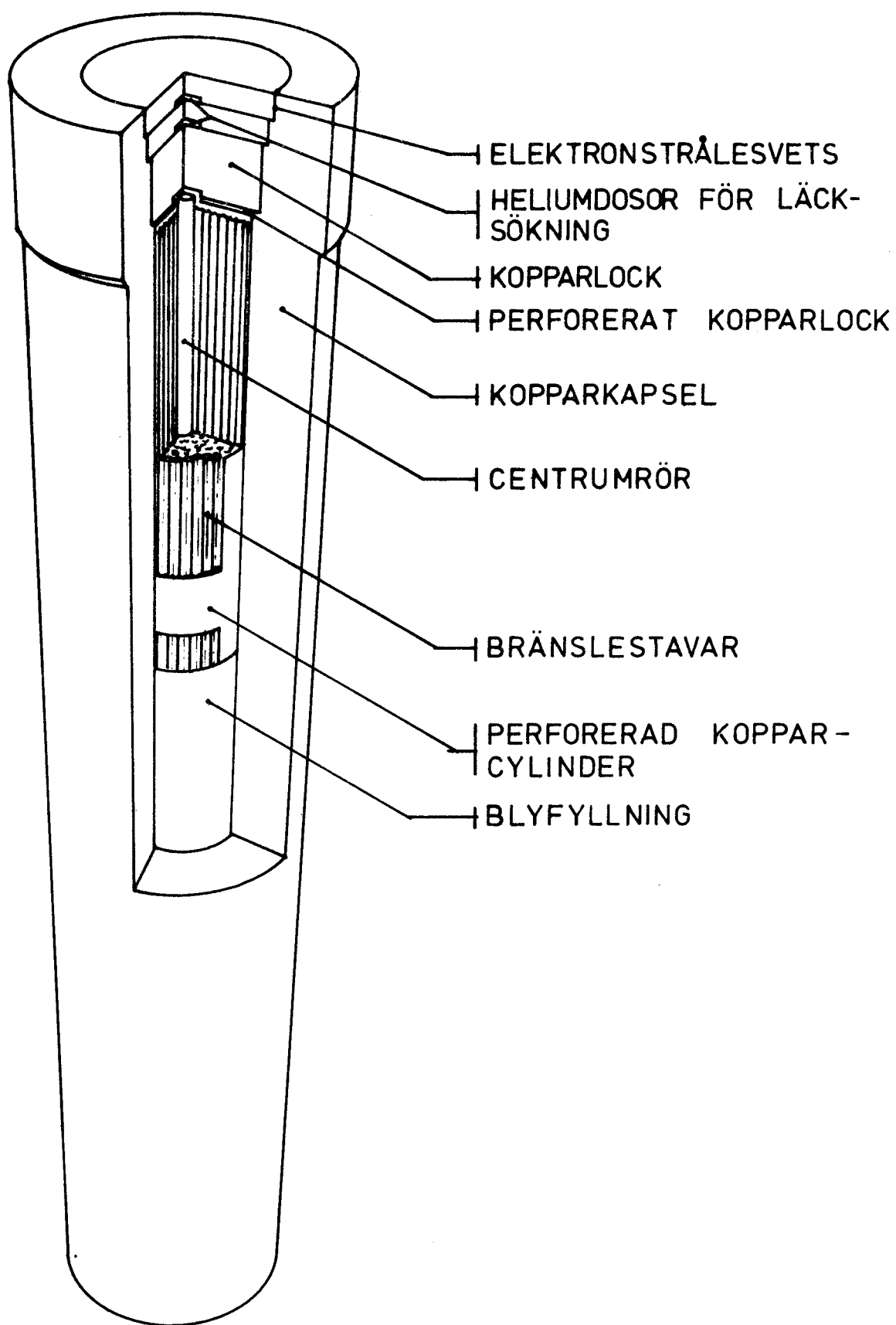
A FIG. 3

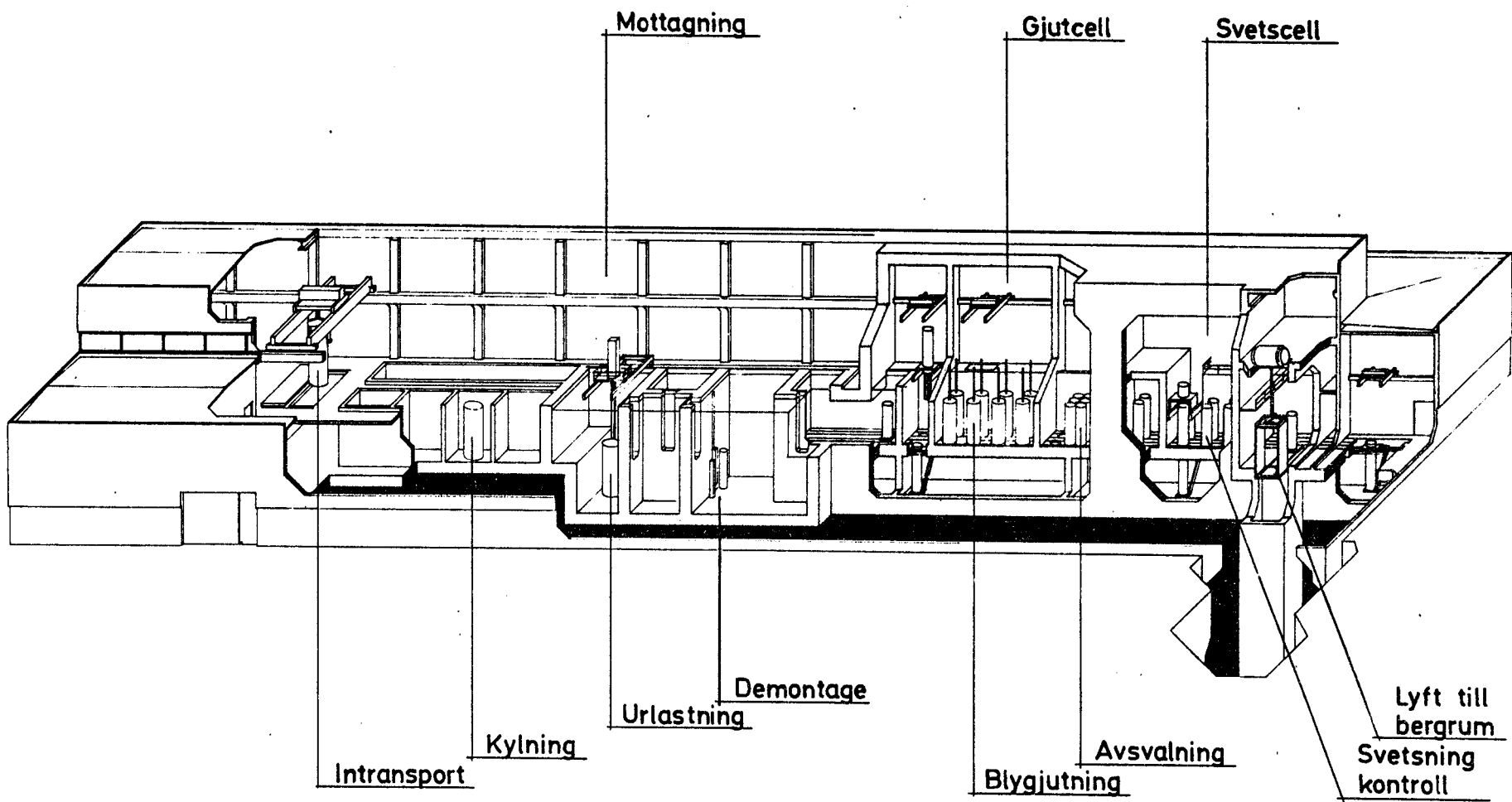


A FIG. 4



A FIG. 5





A FIG. 6

SANNOLIK SAMMANSÄTTNING AV GRUNDVATTEN I URBERG PÅ STÖRRE DJUP

1. Tidigare utredning

I KBS tekniska rapport nr 36 angavs en sannolik sammansättning av grundvatten i urberg på större djup.

Värdena grundade sig på analyser av grundvatten från olika delar av landet varvid hänsyn också tagits till värden från bergborrhade brunnar i Uppland med ett djup, som i de flesta fall understeg 100 m.

Sedan denna tabell uppgjordes har ytterligare analyser utförts, bl a vid Finnsjön och Stripa och analysdata från institutionen för Kulturteknik har bearbetats av Gunnar Jacks.

2. Kompletterad utredning

I denna kompletterade utredning har hänsyn tagits till det nya analysmaterialet. Speciellt har det ansetts angeläget att ge analyserna från större djup ett mera dominerande inflytande på valet av sannolikt intervall.

Där så kunnat ske har värdena ingränsats inom ett trängre intervall än i rapport nr 36.

Tabellen speglar grundvattensammansättningen i berggrundsområden som ur geologisk och hydrologisk synpunkt är gynnsamma för ett slutförvar. Sådana områden kan framförallt finnas under lokala vattendelare.

Analysmaterialet ger vid handen att de valda intervallen är realistiska.

Av speciellt intresse ur korrosionssynpunkt är värdena på

löst syre
sulfider
sulfat
organiska ämnen

Vid bedömning av risken för mikrobiell korrosion är även nitrat- och fosfathalter av intresse.

Allmänt kan följande sägas om analyserna.

Syre

Syrehalten i grundvattnet kan väntas vara mycket låg. Syret har förbrukats genom biologisk aktivitet i de marklager som ytvattnet passerar på väg ner i grundvattenområdet.

Finns Fe^{2+} och sulfider i vattnet kommer fritt syre att konsumeras vid oxidation av dessa joner. Analyserna bekräftar att syrehalterna är mycket låga, $<0,01 - 0,07 \text{ mg/l}$.

Sulfider

Sulfider kan bildas ur sulfat genom mikrobiell sulfatreduktion under vattnets passage genom marklagret och berget.

Sulfiderna bör vid närvaro av järn föreligga som järnsulfider av ringa löslighet.

Analys av vatten från Finnsjön och Stripa har visat halter $<0,1 \text{ mg/l HS}^-$. En analys från Forsmark har visat 5 mg/l , men denna siffra inkluderar eventuellt förekommande sulfid i Fe-sulfidform.

Halterna lösta sulfider kan väntas ligga i området $0,1 - 1 \text{ mg/l}$.

Sulfat

G Jacks brunnsmaterial pekar på sulfathalter av storleksordningen 15 mg/l under det att hälsovårdsnämndernas material visade på halter i storleksordningen $30-40 \text{ mg/l}$.

Analyserna på vatten från större djup visar avsevärt lägre sulfathalt i de flesta fall $6-12 \text{ mg/l}$ och i vissa fall ännu lägre värden.

Den troligaste orsaken till att sulfathalten avtar med djupet är att sulfat reduceras till sulfider som sedan binds till järn som järnsulfid eller pyrit. Detta förlopp äger bevisligen rum i naturen. I djupa gruvor har man funnit att sulfathalterna avtar starkt med djupet.

0,1 mg/l

Organiska ämnen

Halten organiska ämnen mätt som KMnO_4 -förbrukning är 30-40 mg/l. Detta motsvarar en kemisk syreförbrukning av 7,5-10 mg/l och en ungefärlig organisk halt av ca 10 mg/l. De organiska ämnena kan väntas vara biologiskt svårnedbrytbara.

Stockholm den 7 mars 1978

Jan Rennerfelt
Jan Rennerfelt

Gunnar Jacks
Gunnar Jacks

52.2684-03

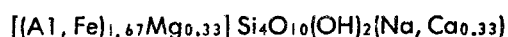
Analys	Sort	Sannolikt Intervall	Minvärde ^{x)}	Maxvärde ^{x)}
Ledningsförmåga	$\mu\text{S/cm}$	400-600		1100
pH		7,2-8,5		9,0
KMnO ₄ -förbr.	mg/l	20-40		50
COD _{Mn}	"	5-10		12,5
Ca ²⁺	"	25-50	10	60
Mg ²⁺	"	5-20		30
Na ⁺	"	10-100		100
K ⁺	"	1-5		10
Fe-tot	"	1-20		30
Fe ²⁺	"	0,5-15		30
Mn ²⁺	"	0,1-0,5		3
HCO ₃ ⁻	"	60-400		500
CO ₂	"	0-25		35
Cl ⁻	"	5-50		100
SO ₄ ²⁻	"	1-15		50
NO ₃ ⁻	"	0,1-0,5		2
PO ₄ ³⁻	"	0,01-0,1		0,5
F ⁻	"	0,5-2		8
SiO ₂	"	5-30		40
HS ⁻	"	<0,1-1		5
NH ₄	"	0,1-0,4		2
NO ₂	"	<0,01-0,1		0,5
O ₂	"	<0,01-0,07		0,1

x) Uppskattad sannolikhet för att minvärdet ej skall underskridas resp. maxvärdet ej överskridas är 95%.



PHYSICAL CHARACTERISTICS OF VOLCLAY BENTONITE

The properties of Volclay are those of montmorillonite, a clay mineral of unique characteristics, which constitutes 90% of Volclay substance. Montmorillonite has the approximate chemical formula:



The other 10% consists of minute fragments of other minerals, the most abundant being feldspar. There are small fractions of gypsum, calcium carbonate, and quartz and traces of partially altered volcanic glass, biotite mica, magnetite, limonite, hematite, leucoxene, apatite, zircon, pyrite, titanite, and tremolite.

TYPICAL CHEMICAL ANALYSIS, MOISTURE FREE BASIS

Percent by Wt. (Varies Between)

Silica (SiO ₂)	58.0	64.0
Alumina (Al ₂ O ₃)	18.0	21.0
Ferric Oxide (Fe ₂ O ₃)	2.5	2.8
Magnesia (MgO)	2.5	3.2
Lime (CaO)	0.1	1.0
Soda (Na ₂ O)	1.5	2.7
Potash (K ₂ O)	0.2	0.4
Ferrous Oxide (FeO)	0.2	0.4
Titanium Oxide (TiO ₂)	0.1	0.2
Other minor constituents	0.5	0.8
Chemically-held water (H ₂ O)	5.64	
Mechanically-held water (H ₂ O)	0.00	

PARTICLE SIZE

When dispersed in water, Volclay separates into extremely fine particles, as follows:

- 96% to 97% finer than 44 microns
(No. 325 Standard U.S. Sieve)
- 93% to 94% finer than 5 microns
- 87% to 89% finer than 0.5 micron
- 60% to 65% finer than 0.1 micron

One micron is about 1/25,000 inch. One cubic inch of dry Volclay, when disintegrated in water, is estimated to yield 9500 billion individual flakes, and the total surface area of these particles is about one acre in extent.

GENERAL

Specific gravity—2.7. Actual weight relative to volume depends on the degree of pulverization, the packing and settling of the sample.

pH value of water suspensions is 8.5 to 10.0.

Index of refraction—1.55.

Mohs Hardness—1 to 1.5. Slightly harder than talc.

BASE EXCHANGE

Volclay is noted for its base exchange properties; in a water solution, it gives up sodium and potassium ions and takes in calcium and magnesium ions, thus softening the water slightly. It also enters strongly into base exchange with organic bases, extracting them from solutions of their salts.

The exchangeable metallic bases of average Volclay, determined quantitatively by leaching with ammonium acetate are:

ELEMENT	meg./100 gms.
Sodium	60 to 65
Calcium	15 to 20
Magnesium	5 to 10
Potassium	1 to 5
Sum-corrected for sulphates	85 to 90

Because the exchange ions are affected by many factors, values are somewhat different in different shipments. These values are not guaranteed to exist in any lot or any one shipment.

SWELLING

The rate of swelling depends upon the fineness, grade and on how the bentonite is handled; all grades expand very slowly when water is poured on them, much faster when they are poured into water. Finely powdered Volclay grades absorb water slowly; MX-80 Volclay absorbs it intermediate and specially sized KWK Volclay absorbs water more rapidly.

Volclay absorbs nearly 5 times its weight of water and at full saturation it occupies a volume 12 to 15 times its dry bulk. On drying, it shrinks to its original volume. The swelling is reversible—it can be wetted (swelled) and dried (shrunk) an infinite number of times, if the water used is fairly pure.

It absorbs and swells faster in hot water than cold; it does not swell in alcohol, gasoline and similar liquids; it swells only slightly in solutions of strong chemicals, such as acids, alkalis or salts.

WATER SUSPENSIONS

When mixed with 7 to 10 parts water, it makes gelatinous pastes. With 15 to 20 parts water, it forms milky, flowable sols.

Figures are given showing the consistency (viscosity) of two Volclay suspensions compared with clear water, mixed thoroughly:



	Centipoises
Clear Water	1
5% Volclay	
(1 Part Volclay to 19 Parts Water)	3 to 8
6-1/4% Volclay	
(1 Part Volclay to 15 Parts Water)	8 to 25

The sols were tested immediately after stirring; they show higher readings after standing a few hours.

In thinner dilutions — as 1 part Volclay to 99 distilled water — most of the Volclay remains suspended indefinitely. Even in dilutions as low as 1 to 5000, a considerable part does not settle. Distilled water must be used with low Volclay concentrations as the electrolytes in tap water might cause partial flocculation.

Dilute suspensions show Brownian movement — the particles are in motion, colliding and repulsing each other. Heavier slurries exhibit thixotropy, a kind of gelation that occurs when they stand quiescent, but which reverts to fluidity on being shaken or stirred.

EFFECT OF ELECTROLYTES

Particles of Volclay in water carry strong negative charges, causing them to attract and cling to positively charged particles of matter. When neutralized by oppositely charged substances, they floc together, forming spongelike aggregates, and if this occurs in dilute dispersions, the flocs settle. In thicker mixtures, however, as those containing 6% or more of Volclay, the effect of added electrolytes is to increase the viscosity.

Suspensions of Volclay are ordinarily difficult to filter, forming impenetrable cakes which seal off water. One of the effects of neutralizing or flocculating the particles is to make such suspensions more readily filterable.

It follows that all dispersions of Volclay are profoundly affected by electrolytes. The higher the valance of the latter the stronger the effect; monovalent cations are mildly active in causing flocculation, di-valent ones more so and tri-valent ones much more so.

The order of adding electrolytes is important. If an electrolyte is added to a thick slurry in which the Volclay has first been fully hydrated and swelled, the consistency of the slurry will be increased; but if the water is first treated with an electrolyte and the Volclay put in later, the dispersion will be thinner than a mixture of Volclay and clear water.

Temperature of water and time of standing also are factors. Some electrolytes stiffen the slurries temporarily, fol-

lowed by thinning, after standing days or weeks; others reverse this action.

SORPTION

Montmorillonite unit cells, of the particular kind that constitute Volclay, have the outstanding peculiarity of expanding accordion-like in water. This enlarges the space between the sheets which form the structure and permits the free ingress and egress of ions of various kinds.

The mobility of the flakes when in suspension brings them in close contact with other dissolved and suspended substances. Particles of matter are not only adsorbed onto the surface of the bentonite molecule, but probably also absorbed within its lattice-like structure. The avid sorption of Volclay for other substances — both organic and inorganic — is therefore due to one or more of these factors: great surface area; spongy structure; mobility; base-exchange; strong negative polarity.

BOND STRENGTH

The maximum adherent powers of Volclay in moistened masses with other minerals is exerted when the added moisture is 50% of the weight of the Volclay.

EFFECT OF TEMPERATURE

The properties of Volclay are unaltered at temperatures below 204° C. The chemically held water is progressively driven off when exposed to higher heats for any length of time and is completely gone at 660° C. However, if heated to 537° C. and quickly cooled, its properties are unchanged.

Its swelling properties decrease progressively in the same ratio as the loss of chemically held water.

Softening begins about 1037° C. and fusion occurs at 1337° C.

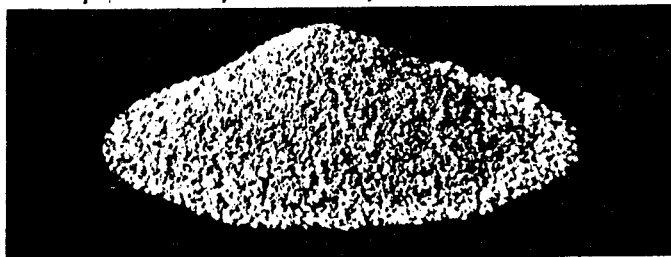
Volclay imparts to masses of other minerals bonded with it an extraordinary "hot strength", i.e., resistance to load pressure while hot. In the range of temperatures just below the softening point, its "hot strength" far exceeds that of other clays.

MECHANICALLY HELD MOISTURE

Volclay as shipped contains different moisture contents. When exposed to the atmosphere, it slowly gains or loses moisture according to the humidity.

It requires 2 hours at 105° C. to 110° C. to dry it to a moisture-free condition.

KWK VOLCLAY — fine pellet-size bentonite. Disperses in water much quicker than powder and yields the same, smooth gel.



SPV VOLCLAY — powdered bentonite. Mainly for general industrial purposes where bentonite is not mixed with water.



K
O
SUnderbilaga A:3
1 sid + 6 bilagor

Dokumenttyp

MEDDELANDE

Sida

A:3.

Från

Datum

1978-03-02

Regnr

21.15, 12.61

Författare

Anders Bergström

Utskr

me

Vidi

Till

L Ekbom

Kopia: AWF, LBN, Am , KH, IW

Ärende

Ref

BUFFERTMATERIALET SAND, KEMISK SAMMANSÄTTNING

Härmed bekräftas de i telefonsamtal 78-02-24 lämnade uppgifterna om sandens kemiska sammansättning, nämligen att totala svavelinnehållet är enbart några få tusendels procent och att halten organiskt material torde kunna försummas. Som stöd för dessa uppgifter anges resultatet från svavelbestämningar i silversand nämligen i fyra prov med analysförfarande med kungsvatten 2, 3, 2 och 2 tusendels procent och med annat analysförfarande i fyra prov 4, 2, 5 och 4 tusendels procent.

Silversanden som är en naturlig sjösand levereras av Ahlsells. Kopior av datablad och kemiska analysprotokoll som erhållits från Ahlsells bifogas härmed.

./.

ANALYTICA AB

Ångsvägen 4 · Box 6 · 191 21 Sollentuna-Sweden
Telephone 08-96 03 60 · Telex 11285 ANA S

A:3

ANALYSINTYG nr 76-16951

K	REG. NR	
	DESV. DEN	
E	ANK. 27 FEB 1978	
	HANDL. AB	
S	DELO.	
	BILAGA	

Uppdragsgivare

Kredit godk.	Tagit ca.	Skatt de.	KLAR, sign
7A.			
11 MAJ 1976			1
IR- INDUSTRIÄVAROR			

Ahlsell & Ågren AB
Sektion IR, IA, rib
Pack
104 60 STOCKHOLM

Datum 76-05-10

Ref.: I. Ahlandsberg

Prov märkt Silversand 95, provnr 1228.

Pb	<10 ppm
Cd	<5
As	<300
Hg	0.8
Be	<1
Cu	5
Cr	<30
Ni	<10
Zn	<30
Sn	<10
Co	<10
Mo	<10
Mn	15
V	<10
Fe tot	400

ANALYTICA AB

M. Merseburg
M. Merseburg

Glasforskningsinstitutet i Växjö

Glasteknisk Utveckling AB

ATTEST 55 V

Ahlsehl & Ågren A/S

3700 Rønne
Danmark

Kem analys

1 sand S-17. 4-1-78

SiO_2	98,8	%
Al_2O_3	0,23	
Fe_2O_3	0,20	
Cr_2O_3	0,0011	
CaO	0,04	
Na_2O	0,02	
K_2O	0,10	

1 sand S-36. 4-1-78

SiO_2	99,3	%
Al_2O_3	0,14	
Fe_2O_3	0,11	
Cr_2O_3	0,0002	
CaO	0,01	
Na_2O	0,02	
K_2O	0,05	

1 sand S-55. 4.1.78

SiO_2	99,4	%
Al_2O_3	0,15	
Fe_2O_3	0,10	
Cr_2O_3	< 0,0001	
CaO	0,02	
Na_2O	0,01	
K_2O	0,07	

1 sand S-95. 4.1.78

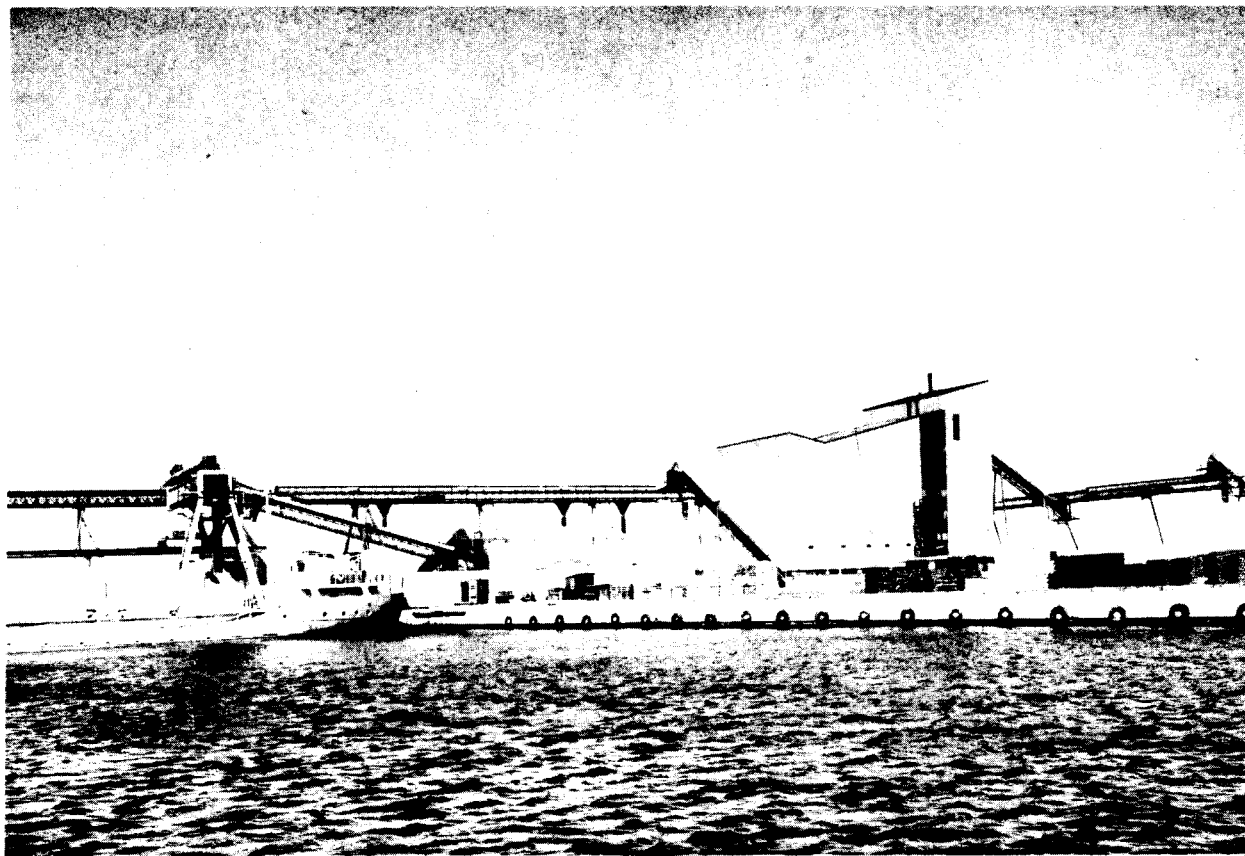
SiO_2	99,5	%
Al_2O_3	0,14	
Fe_2O_3	0,06	
Cr_2O_3	0,0001	
CaO	0,02	
Na_2O	0,02	
K_2O	0,07	

Växjö 1978-02-03
GLASTEKNISK UTVECKLING AB

S. Linzander

A-2-10-73

silversand



I södra delen av Östersjöbäckenet finns ett antal rena kvartssandsfyndigheter av stor omfattning. Dessa fyndigheter är förmodligen sötvattenavlagringar från strand-sjöar vid landsänkningen under den period av geologisk medeltid som kallas trias. Ursprungsbergarten är antagligen kambrisk kvartsitsandsten från Östersjöns botten. Sanden är en mycket ren kvartssand med hög kiselsyrehalt och låg halt av slamämnen.

Från Rønne på Bornholm har vi i viss omfattning levererat tvättad Silversand sedan 1964. Under 1971 har en ny högautomatiserad anläggning för sandklassering tagits i bruk. Därmed kan vi nu bättre tillmötesgå de tekniska krav, som idag ställs på kvartssand för skilda användningsområden.

Råsanden transporteras med lastbil till anläggningen - grovsiktas och tvättas sedan med vatten i en roterande trumma, varvid allt material över 2 mm avskiljs. Via cykloner, som avlägsnar allt material under 0,06 mm, pumpas sanden vidare till våtklasserare, där den med hjälp av uppåstigande vattenströmmar delas upp i olika korngraderingar enligt motströmsprincipen.

De klasserade sanderna avvattnas på planfilter och går sedan via mellansilos till lagring på sandgården. Den åkbara skeppslastaren medger lastning av båtar upp till 7 000 ton.

I det välutrustade laboratoriet kontrolleras regelbundet Silversandens siktanalys och fukthalt. Dessutom finns apparatur för t ex bestämning av grumlighetstalet i sand för vattenrening och luftmotståndet i filtersand för normalskyddsrum.

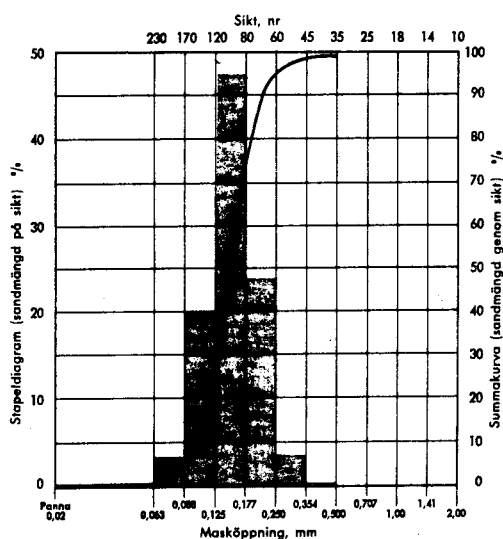
Silversanderna är fria från humus (humusklass A) och har en skrymdensitet (volymvikt) av ca 1,45 - 1,55g/cm³ (torrt, opackat tillstånd).

Standardprogrammet omfattar fyra olika graderingar med medelkornstorlekar från 0,17 till 0,95 mm, betecknade Silversand 17, 36, 55 och 95. Om önskemål föreligger, kan även kombinationer av dessa samt specialgraderingar, såsom Silversand 20 och 120 levereras.

Sektion Industriråvaror

Ahlsell & Ågren

STOCKHOLM GÖTEBORG MALMÖ



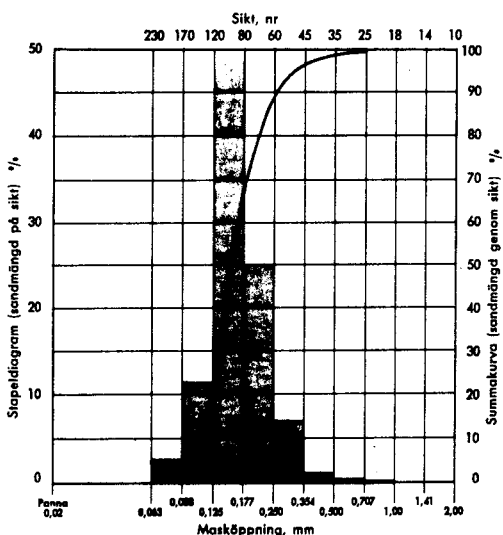
Siktanalys

Mask- öppn. mm	ASTM sikt nr	Sandmängd på sikt %	Sandmängd genom sikt %
(2,00)	(10)		
1,41	14		
1,00	18		
0,707	25		
0,500	35	0,06	99,94
0,354	45	0,34	99,60
0,250	60	3,88	95,72
0,177	80	24,04	71,68
0,125	120	47,52	24,16
0,088	170	20,24	3,92
0,063	230	3,60	0,32
Panna 0,02	Panna	0,32	0
Summa		100	
Korn < 0,02 mm 0,1 %			

Silversand 17

SiO₂-halt 98,4 %
Kvärtshalt 95,4 %
Glödgningsförlust 0,10 %
Färg Benvit
Kornform Kantig

Sintringspunkt >1400°C
Medelkornstorlek 0,17 mm
AFS-nummer 93
Basgenomtränglighet 60



Siktanalys

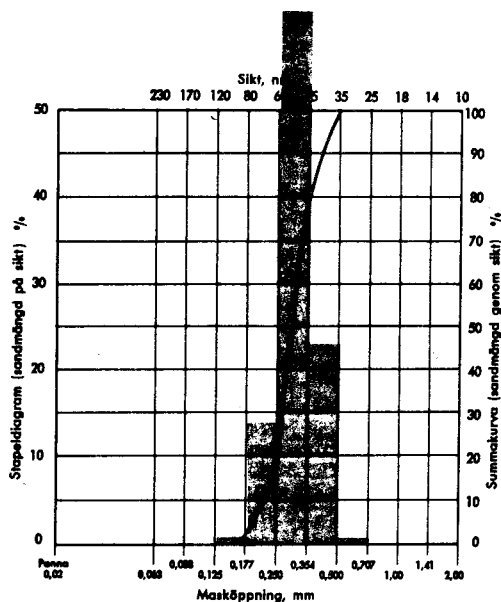
Mask- öppn. mm	ASTM sikt nr	Sandmängd på sikt %	Sandmängd genom sikt %
(2,00)	(10)		
1,41	14		
1,00	18		
0,707	25	0,18	99,82
0,500	35	0,89	98,93
0,354	45	1,35	97,58
0,250	60	7,82	89,76
0,177	80	25,52	64,24
0,125	120	48,89	15,35
0,088	170	11,09	3,36
0,063	230	3,11	0,25
Panna 0,02	Panna	0,25	0
Summa		100	
Korn < 0,02 mm 0,1 %			

Silversand 20

SiO₂-halt 98,6 %
Kvärtshalt 96 %
Glödgningsförlust 0,10 %
Färg Benvit
Kornform Kantig-kantrund

Sintringspunkt >1400°C
Medelkornstorlek 0,20 mm
AFS-nummer 80
Basgenomtränglighet 70

Anm.
De tekniska data som anges för resp sandsort kan variera något och skall därför betraktas som riktvärden. Beteckningarna 17, 20 etc avser medelkornstorleken (mm) x 100 med ± 10 % variation.



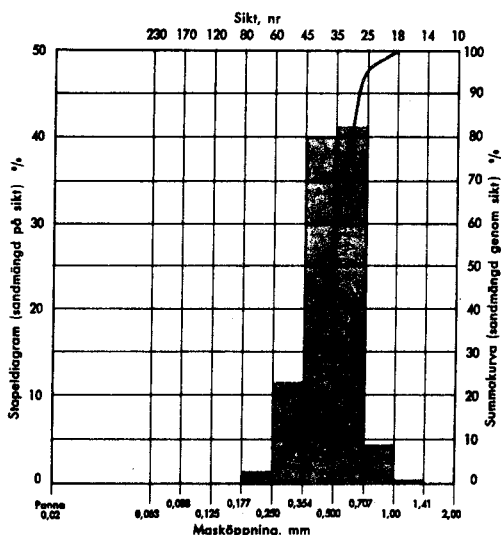
Siktanalys

Mask- öppn. mm	ASTM sikt nr	Sandmängd på sikt %	Sandmängd genom sikt %
(2,00)	(10)		
1,41	14		
1,00	18		
0,707	25		
0,500	35	0,5	99,50
0,354	45	23,00	76,50
0,250	60	81,85	14,65
0,177	80	14,12	0,53
0,125	120	0,53	0,00
0,088	170		
0,063	230		
Panna 0,02	Panna		0
Summa		100	
Korn < 0,02 mm 0 %			

Silversand 36

SiO₂-halt 99,1 %
Kvärtshalt 97,4 %
Glödgningsförlust 0,15 %
Färg Gulbrun
Kornform Kantig-kantrund

Sintringspunkt >1400°C
Medelkornstorlek 0,36 mm
AFS-nummer 47
Basgenomtränglighet 270



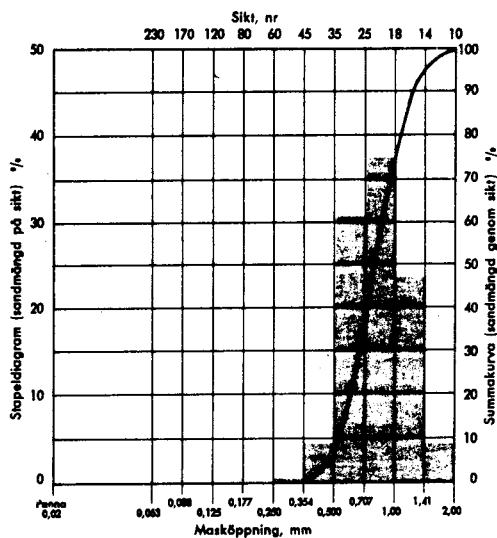
Siktanalys

Mask- öppn. mm	ASTM sikt nr	Sandmängd på sikt %	Sandmängd genom sikt %
(2,00)	(10)		
1,41	14		
1,00	18	0,32	99,68
0,707	25	4,52	95,16
0,500	35	41,40	53,76
0,354	45	40,00	13,76
0,250	60	12,06	1,70
0,177	80	1,60	0,10
0,125	120	0,10	0,00
0,088	170		
0,063	230		
Panna 0,02	Panna		0
Summa		100	
Korn < 0,02 mm 0 %			

Silversand 55

SiO₂-halt 99,3 %
Kvärtshalt 98 %
Glödgningsförlust 0,15 %
Färg Beige
Kornform Kantig-kantrund
Sintringspunkt >1400°C

Medelkornstorlek 0,55 mm
AFS-nummer 32
Basgenomtränglighet >600
Effektiv kornstorlek d₁₀ 0,33
Olikformighetsstal d₆₀/d₁₀ ca 1,58
Grumlighetsstal <300 zP (<10 mg/l)



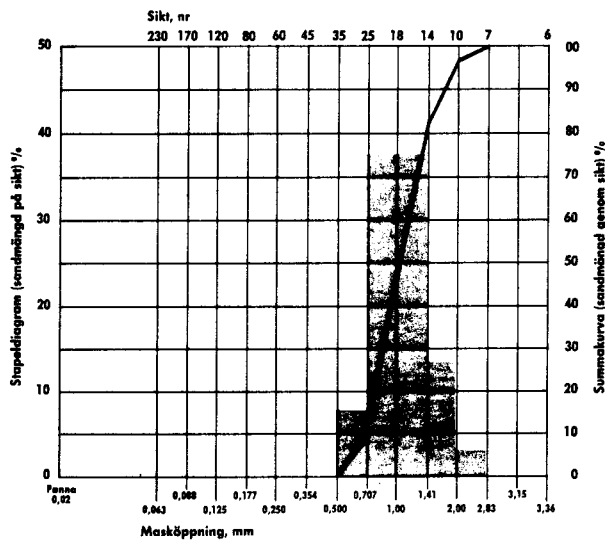
Siktanalys

Mask- öppn. mm	ASTM sikt nr	Sandmängd på sikt %	Sandmängd genom sikt %
(2,00)	(10)		
1,41	14	4,29	95,71
1,00	18	23,52	72,19
0,707	25	37,08	35,11
0,500	35	30,69	4,42
0,354	45	4,30	0,12
0,250	60	0,12	0,00
0,177	80		
0,125	120		
0,088	170		
0,063	230		
Panna 0,02	Panna		0
Summa		100	
Korn < 0,02 mm 0 %			

Silversand 95

SiO₂-halt 99,6 %
Kvartshalt 98,8 %
Glödgningsförlust 0,30 %
Färg Beige
Kornform Kantrund
Sintringspunkt >1400°C

Medelkornstorlek 0,95 mm
AFS-nummer 19
Basgenomtränglighet >800
Effektiv kornstorlek d₁₀ 0,55
Olikformighetstal d₆₀/d₁₀ ca 1,64
Grumlighetstal <300 zP (<10 mg/l)



Siktanalys

Mask- öppn. mm	ASTM sikt nr	Sandmängd på sikt %	Sandmängd genom sikt %
(3,36)	(6)		
(3,15)			
(2,83)	(7)		100,00
(2,00)	(10)	2,94	97,06
1,41	14	13,33	83,73
1,00	18	37,71	46,02
0,707	25	37,71	8,31
0,500	35	7,99	0,32
0,354	45	0,32	0
0,250	60		
0,177	80		
0,125	120		
0,088	170		
0,063	230		
Panna 0,02	Panna		0
Summa		100	
Korn < 0,02 mm 0 %			

Silversand 120

SiO₂-halt 99,6 %
Kvartshalt 98,8 %
Glödgningsförlust 0,30 %
Färg Beige
Kornform Kantrund
Sintringspunkt >1400°C

Medelkornstorlek 1,20 mm
AFS-nummer 15
Basgenomtränglighet >800
Effektiv kornstorlek d₁₀ 0,72 mm
Olikformighetstal d₆₀/d₁₀ 1,6
Grumlighetstal <300 zP (<10 mg/l)

FIG. 7 VARIATION AV TEMPERATUR
VID CENTRUM AV SLUT-
FÖRVAR UNDERBILAGA
A:4.1

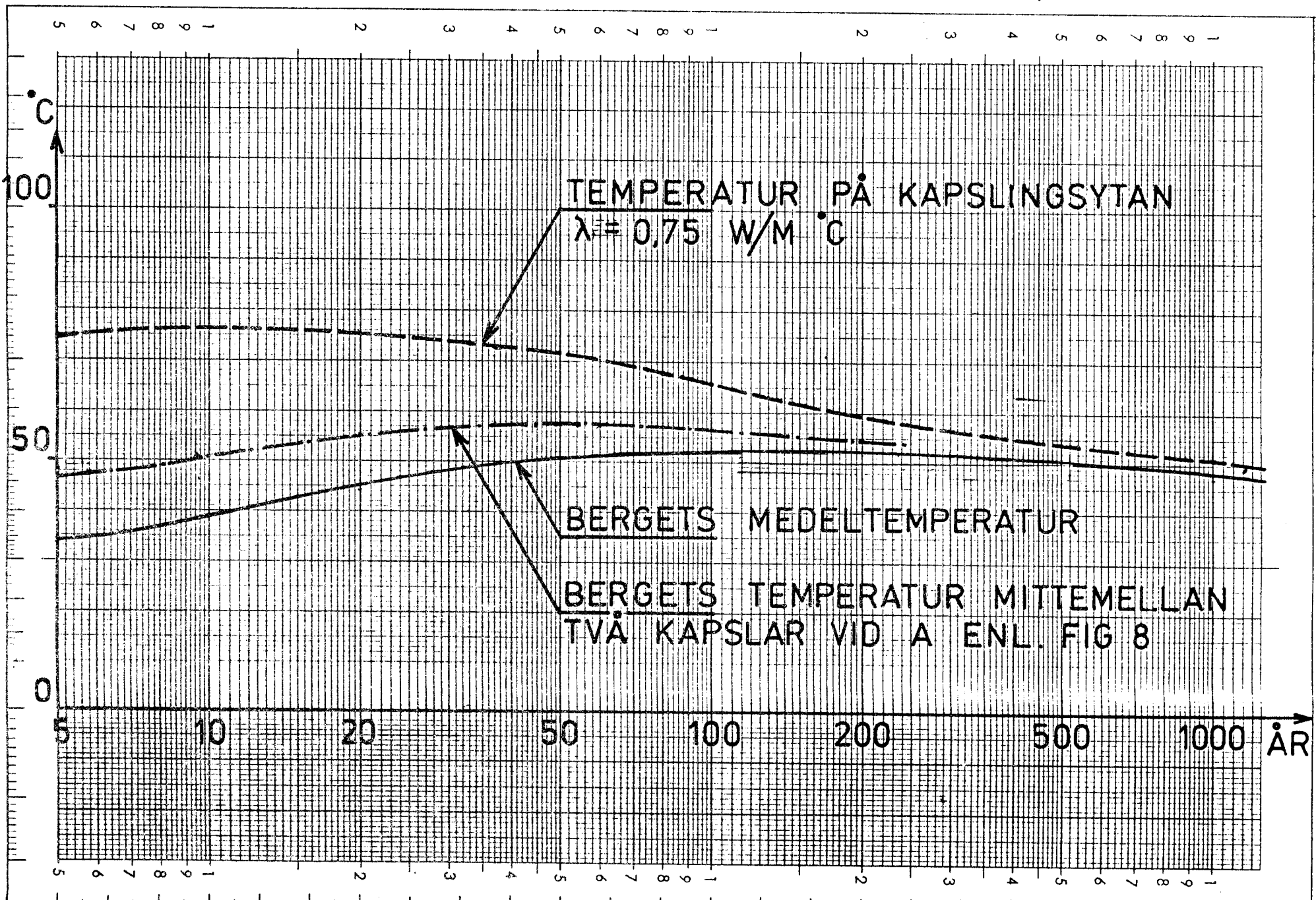
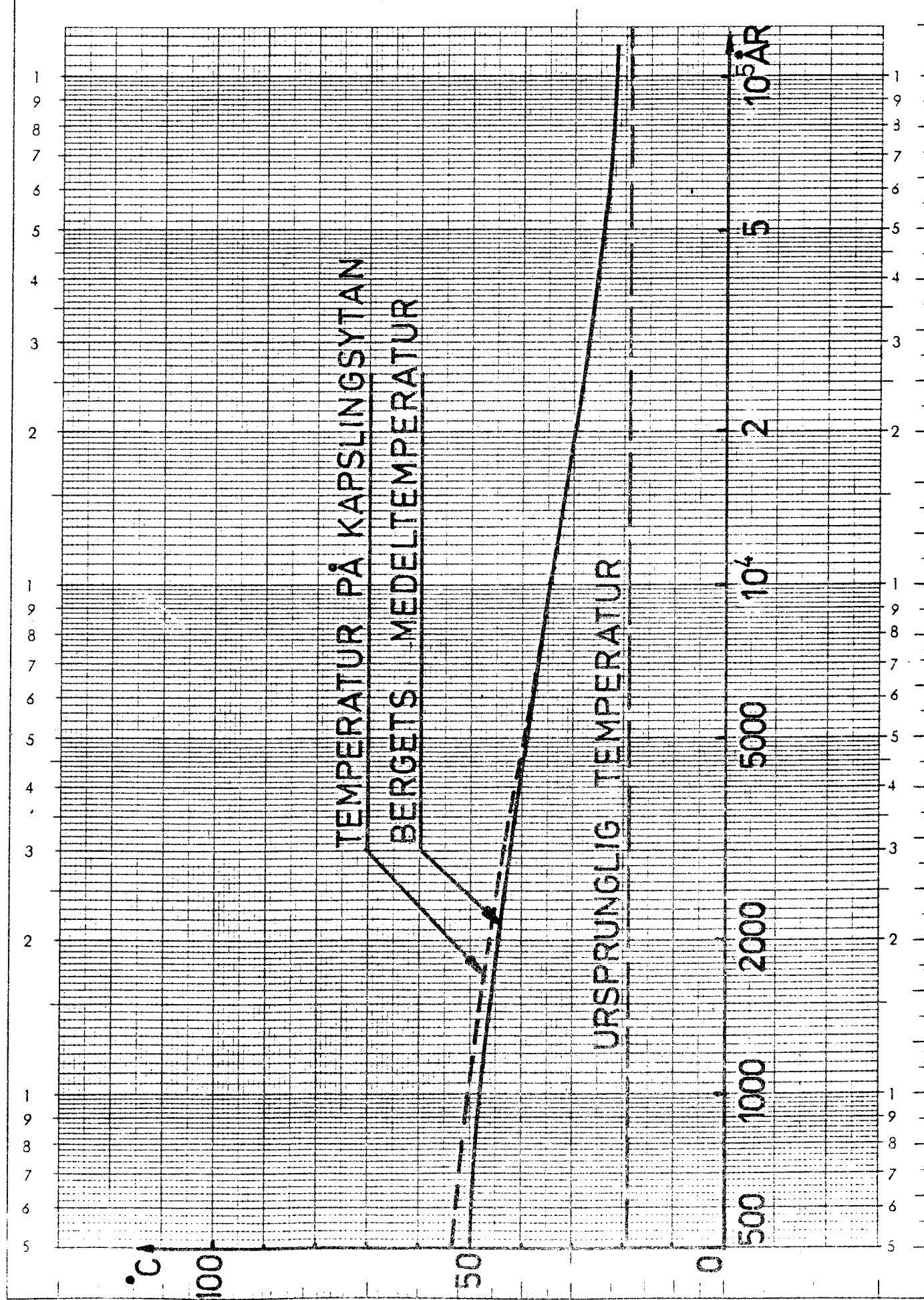


FIG. 7B

VARIATION AV TEMPERATUR
VID CENTRUM AV SLUTFÖR-
VAR , 500 - 100 000 ÅR

UNDERBILAGA

A:4.2



Sammanfattning av några undersökningar angående järn(II)fosfat.

Margareta Vannerberg och Nils-Gösta Vannerberg

Allmänt

Järn(II)fosfat förekommer i naturen som mineralet vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Detta förekommer i reducerande sediment och kan alternativt med järnsulfiden (machinawite och pyrit) och karbonater (siderit) utgöra en naturlig redoxbuffert. I den friskare norra delen av Chesapeake Bay tycks detta vara fallet. Vattnet är mättat med avseende på järn(II)jon och fosfatjon (löslighetsprodukten för vivianit är något överskriden). Vivianit förekommer i sedimentet. I detta vatten är $\text{pH} = 7.6$ medan redoxpotentialen mot normal vätgaselektrod är -0.225 ($\text{pE} = -3.8$). Våra mätningar för en liknande lösning ger -0.15 ($\text{pE} = -2.5$) alltså i hygglig överensstämmelse med hänsyn till att det naturliga systemet innehåller så mycket annat som kan påverka potentialen. Vivianit indränkt i lersediment (kaolinit) reagerar snabbt med syrgas (2).

I en diffraktometer kan ett våtprov av vivianit iakttagas enbart under 10 minuter. Detta betyder emellertid inte att provet är fullständigt oxiderat enbart att vivianitkristallerna sprängts sönder. Fria eller komplexbundna järn(II)joner i lösning tycks ha en mycket kort livslängd vid ifrågavarande pH .

Löslighetsprodukten för vivianit har bestämts till $10^{-36.0}$. Koncentrationerna vid $\text{pH} = 7.6$ i ifrågakommande vatten tycks vara 10^{-4} för $[\text{Fe}^{2+}]$ och 10^{-9} för $[\text{PO}_4^{3-}]$. Vattnet i Chesapeake Bay är således betydligt övermättat (2).

Tidigare försök

I tidigare rapporter har det beskrivits hur vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kan framställas och hur det uppslammat i vatten reagerar med syrgas. Reaktionen mellan syrgas och vivianit i vatten uppslamning går något långsammare än reaktionen mellan syrgas och fuktig fast vivianit (1). Detta torde kunna tillskrivas den låga halten syrgas i vattnet samt lägre diffusionshastigheter.

Försök att få vivianit att reagera med bentonit i autoklavförsök vid 200–250°C under 1–2 veckor har varit fruktlösa. Detta resultat var väntat och styrkes även av det faktum att vivianit i naturlig miljö förekommer i sediment bestående av kaolinit.

Vid alla tidigare försök har vivianit framställts och undersökts utan att det fått komma i kontakt med syrgas. Vid en teknisk tillämpning är det givetvis inte möjligt att utestänga luft under den tid arbetet i tunnlar och förvar äger rum. Det är således av betydelse att kunna modifiera järn(II)fosfatets egenskaper så att det reagerar måttligt fort med syrgas och således fungerar som redoxbuffert under en längre tid.

Arbetshypotes

Vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ skall befrias från sitt kristallvatten så att vattenfri $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ erhålls. Det senare reagerar trögt med syrgas. I vattenuppslamning omvandlas det vattenfria fosfatet till vattenlösliga komplex och fast vivianit som hastigt reagerar med syrgas.

Framställning av vivianit

I Framställning ur järnmetall

3 g järnpulver löstes i 100 ml varm 2 M fosforsyra under kvävgasinblåsning. Lösningen av fosforsyra framställdes ur purris fosforsyra (75 %) samt urkokt vatten.

Sedan järnet löst sig fällades vivianiten med en koncentrerad lösning av dinatriumvätefosfat till pH = 7. Den erhållna fällningen hade vit färg med svagt blå ton. Den filtrerades från, skyddad av kvävgas, tvättades med urkokt vatten och alkohol. Därefter fördes den in i en rörugn i en kvävgasatmosfär. Ugnen upphettades till 300°C och fick därefter svalna. Det nu erhållna provet var ljusgrönt. Det maldes och undersöktes sedan vidare. Provet innehöll natriumfosfat som föroreni

II Framställning ur järnsulfat

En mättad lösning av järnsulfat +7 vatten (15 g 100 ml), försattes med en koncentrerad lösning av natriumdivätefosfat i något överskott vid 70°C. Alla lösningarna bereddes av PA kemikalier och urkokt vatten.

Den bildade fällningen var vit med svagt grön färgning. Fällningen var lättfiltrerad och välkristalliserad. Utbytet blev dåligt beroend på lågt pH. Reaktionen med luftsyre förlöpte lika hastigt som produkt framställd enligt I. Provet innehöll järn(II)fosfat.

Analys

Proverna analyserades med avseende på järn(III) på följande sätt. Ett lämpligt prov, som regel 0.1 g vägdes in och löstes i 100 ml svavelsyra. Från lösningen uttogs ett prov på 5 ml som försattes med 5 ml 2 M KSCN lösning. Absorbansen mättes i en Beckman-spektrofotometer vid våglängden 500 nm. Motsvarande molära absorptivitet för absorberande järn species befanns vara $3430 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Järn(II) bestämdes på så sätt att 50 ml av ovan nämnda svavelsyralösning koktes med några ml 40 % H_2O_2 lösning till väteperoxiden sönderdelats. Därefter späddes lösningen till 1000 ml. Av denna lösning togs 5 ml och försattes med 5 ml 2M KSCN lösning varefter absorptionen registrerades.

Reaktioner med syre

- Ett nyframställt prov befanns innehålla $0.04 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}^{3+}$ och $4.65 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}$. Således föroreningar av järn(III), är mindre än en procent. Halten ändrades ej vid förvaring 1 vecka i glasburk.
- Ett prov fick stå helt oskyddat på ett urglas under 1 vecka. Halten järn(III) hade efter veckans förlopp ökat till 1.5 % av totala järnhalten.
- Av ett nyframställt prov med $0.01 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}^{3+}$ löstes 0.5 g i vatten. Vattnet genombubblades under två dygn. Det befanns därefter innehålla $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol Fe}^{3+}$ omkring 30 % av tillgänglig Fe^{2+} hade oxiderats.
- Olika prov behandlades på följande sätt 15 g bentonit, 15 g vatten och 85 g sand blandades med 1 g Fe_3PO_4 och lades i botten på en glasbägar. Skiktjockleken blev 4.5 cm. Övanpå detta skikt lades ett annat, bestående enbart av bentonit, vatten och sand. Efter en vecka togs provet ut för analys. Det befanns innehålla 20-21 % järn(III)joner räknat på total halt järn.

e) Reaktioner mellan vivianit och bentonit

3 g vivianit blandades i en kvävfylld autoklav med bentonit och vatten. Blandningen undersöktes med hjälp av röntgendiffraktometer. Autoklaven upphettades till 250°C i två veckor. Inga förändringar kunde iakttagas med diffraktometern. Blandningens reducerande egenskaper prövades genom att den slammades upp i vatten och luft bubblade igenom. 1 g av blandningen innehöll från början $0.01 \cdot 10^{-3}$ mol järn(III)joner, efter tre dygns oxidation $0.12 \cdot 10^{-3}$ mol järn(III)joner.

Slutsatser

Arbetshypotesen har i allt bekräftats. Vivianit som berövats kristallvatten reagerar mycket trögt i fuktig luft. Om den fuktas eller slamm upp i vatten återfår den sina goda reducerande egenskaper.

Rekommendationer

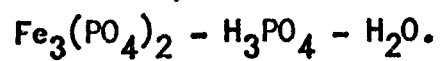
Järn(II)fosfat är ett ämne som förekommer i redoxbuffertar i naturen. Järn(II)-järn(III)fosfat ger ett mycket lämpligt pe och således lämplig redoxpotential. Järn(II)fosfat reagerar snabbt med syrgas i fuktigt tillstånd, i torrt är det reaktionströgt och lätt att hantera. Vi vill således rekommendera KBS att använda sig av en järnfosfatbuffert som skydd för kopparkapslar avsedda för förvaring av radioaktivt material.

Referenser

1. M. Vannerberg och N-G Vannerberg
Redoxbuffertsystem lämpliga vid kopparkapsling av radioaktivt material. KBS rapport, 1978
2. Troup Bruce N., J. Hopkins University, Baltimore Md.
Interaction of Iron with phosphate carbonate and sulfide in Chesapeake Bay interstitial waters. Thermodynamic interpretation. Diss Abstr. Int. B 1974 35 (6) 2818-19

3. J.O. Nriagu

Stability of vivianite and ion pair formation in the system



Geochimica et Cosmochimica Acta, 1972 36 459.

Distribution	Från/From	Datum/Date	Reg.	Page Sida
KBS (2 ex) Prof Vannerberg, CTH Prof Mattson, Korr. Inst. (9 ex) ASEA/KYDK Elgh	T	78-04-05		
Författare/Author				
Kåre Hannerz, Lennart Hydén				
Granskad/Examined		Godkänd/Approved		

Titel/Title

Avlägsnande av fritt syre ur bentonit-sandblandningar
med hjälp av desoxidationsmedel. Preliminär rapport

Sammanfattning/Abstract

1 Bakgrund

Den här beskrivna experimentella undersökningen avser att närmare belysa vissa förhållanden av betydelse för bedömning av det förslag till slutförvaring av utbränt bränsle som KBS-projektet avser framlägga våren 1978.

I detta förslag inkapslas bränslet i en tjockväggig kopparkapsel. Denna kapsel placeras i ett borrat deponeringshål i botten av en horisontell tunnel och omges med ett s k buffertmaterial i hålen bestående av kompakterad bentonit. Detta material utmärks av låg porositet, låg diffusivitet, extremt låg permeabilitet och stark svällningsförmåga, vilken senare innebär en garanti för att vattenförande sprickor i buffertmaterialet saknas.

Penetration av kopparkapseln genom korrosion kan endast ske genom tillförsel av oxiderande ämnen från omgivningen (t ex fritt syre), medan en reaktion med själva grundvattnet är utesluten av termodynamiska skäl. Genom sin låga diffusivitet och frihet från sprickor garanterar buffertmaterialet att tillförseln av oxiderande ämnen hålls låg. Halten av sådana ämnen i det cirkulerande grundvattnet är också mycket låg.

Den ovanför deponeringshålen gående tunneln, vilken har en volym flera gånger större än den sammanlagda volymen av därmed förbundna deponeringshål, fylls av ekonomiska skäl med en blandning av kvartssand och bentonit i stället för ren kompakterad bentonit. Denna blandning kommer genom sin större volym och högre porositet att efter slutförvarets fyllning innehålla avsevärt större mängder fritt syre än deponeringshålen. Vidare kan detta syre tänkas preferentiellt angripa kopparkapseln övre, mot tunneln vända ände. Närvaron av detta syre kan därför i princip tänkas medföra en viss risk för korrosionsgenombrott på kapseln överände. Av denna anledning bör syret i tunnelfyllningen avlägsnas på kemisk väg efter slutförvarets fyllning genom tillsats av ett desoxidationsmedel.

Desoxidationsmedlets egenskaper måste vara sådana att det inte snabbt reagerar med och förbrukas av luftsyre under den tid den sandbentonit-blandning det ingår i hanteras öppet i luft, men ändå efter hand kan avlägsna luftsyret tämligen fullständigt. Kravet på snabbhet härvidlag är dock lågt; på grund

Den här handlingen är ej utan vårt medgivande kopierad. Den får ej heller delges utom till ett och samma områdes. Översättelse härifrån med tillstånd av gällande lag. ASEA-ATOM
This document must not be copied without our written permission, and the contents thereof must not be imparted to a third party, nor be used for any unauthorized purpose. Contravention will be prosecuted. ASEA-ATOM

av diffusionens långsamhet står åtskilliga år till förfogande.

Tunnelns fyllning tillgår så att desoxidationsmedlet i pulverform inblandas i det torra bentonitpulvret. Detta blandas därefter med kvartssanden, varefter blandningen fuktas med vatten till en vattenhalt av 10 - 15 % (varvid den förlorar sina dammande egenskaper). Blandningen körs ut i tunneln med speciella fordon och kompakteras med vältar i lager. Efter kompakteringen innehåller blandningen inte längre någon öppen porositet och syre kan endast transporteras utifrån genom diffusion.

Tiden mellan vattentillförsel och avstängning från yttre syretillförsel genom kompakteringen uppgår högst till en vecka.

Tunnels översta del fylls genom sprutning. En viss öppen porositet kan då kvarstå. Eventuellt kvarvarande syre i denna del av tunneln måste dock diffundera genom de lägre, kompakterade skikten för att nå kopparkapslarna. Genom att tillsätta ett överskott av desoxidationsmedel i dessa kan syret omhändertas där.

2 Undersökningens ändamål

En oberoende bedömning av korrosionslivslängden hos kopparkapseln har uppdragits till Korrosionsinstitutet, som för ändamålet sammankallat en referensgrupp av forskare med kompetens på hithörande områden. Denna grupp har uttalat önskemål om experimentell demonstration av att för ändamålet lämpliga desoxidationsmedel är tillgängliga. Med anledning härav utfördes här rapporterad undersökning. Ändamålet med undersökningen har endast varit att i grova drag demonstrera dels att effektiv syrereduktion verkligen sker och dels att den ej sker så snabbt att desoxidationsmedlet förbrukas under den tid bentonit-sandblandning det ingår i hanteras fritt i luften. Någon detaljerad information om kinetik, reaktionsmekanism etc har ej eftersträfvats.

På grund av att endast ca 3 veckor stod till buds för experimentens genomförande kunde av naturliga skäl en höggradig eliminering av syret ej genomföras vid rumstemperatur, utan härför måste försök vid något förhöjd temperatur utföras.

3 Undersökta desoxidationsmedel

- 3.1 Allmänt Som bekant finns ett stort antal ämnen som reagerar med syre och kunde vara av intresse som desoxidationsmedel. I det här aktuella fallet måste dock urvalet starkt begränsas av flera skäl. Organiska ämnen kan uteslutas på grund av den principiella risken att de fungerar som substrat för sulfatreducerande bakterier. Reducerande svavelföreningar har uteslutits med hänsyn till risken för sulfidbildning. I det aktuella fallet har urvalet helt begränsats till olika föreningar innehållande tvåvärt järn. Termodynamiskt sett medför deras närvaro ett mycket lågt syretryck, och deras förmåga att eliminera syre ur grundvatten är också geokemiskt verifierad.
- Den huvudsakliga insatsen har gjorts med järn(II)-fosfat, som föreslagits som desoxidationsmedel av N G Vannerberg (1). Parallellt därmed har undersökts olivinsand, magnetit och fayalitslagg.

3.2 Järn(II)-fosfat

Järn(II)-fosfat framställdes genom fällning av en lösning av ferrosulfat i vatten genom titrering med Na_2HPO_4 till pH 7. Fällningen fick stå vid 50°C i 2 timmar med genombubbling av kvävgas för att förbättra filtreringsegenskaperna. Den avsögs därefter på büchnerfilter i kvävgas och tvättades med aceton. Den upphettades därefter i kvävgas till 200°C . Efter avsvälning kvarstod ingen tendens till oxidation i luft.

3.3 Magnetit

Ett prov av relativt ren magnetit, som stått i luft i grovkorning form i flera år, nedmalades till ~400 mesh och användes direkt i detta skick.

3.4 Fayalitslagg

Fayalitslagg erhålles vid vissa typer av stålframställning och innehåller som huvudbeståndsdel järn(II)-silikat, fayalit, Fe_2SiO_4 .

Ett stycke slagg erhöles från Hofors bruk och nedmalades till ~400 mesh och användes direkt i detta skick.

4 Försöksmetodik

Försöken har utförts under helt autentiska förhållanden med undantag av att temperaturen varierats.

Invägda mängder av kvartssand (kornstorleksfördelning enligt specifikation för tunnelfyllning), bentonit och desoxidationsmedel torrblandades, varefter 15 viktsprocent vatten tillsattes. Blandningen homogeniserades i mortel och packades därefter med hjälp av en gummiprop i ett glasrör med slipad propptätning, med tidigare bestämd volym och vikt. Med använd packningsmetodik erhöles en volymvikt av ca $1,8 \text{ g/cm}^3$, vilket med använda värden på teoretisk täthet hos ingående komponenter motsvarar en luftfylld porvolym av ca 20 %.

Provrören placerades (med fett-tätad prop) i termostatbad vid ett antal olika temperaturer och togs ut efter olika tider, 1 - 12 dygn.

Provrören placerades därefter i en tät rostfri behållare med ca 500 ml volym tillsammans med några stålkulor. Behållaren evakuerades och fylldes med helium ett antal gånger och fylldes därefter med helt luftfritt, heliummättat vatten. Femtio ml He-gas tillfördes slutligen varefter behållaren tillslöts. Glasröret krossades därefter med hjälp av de inneliggande stålkulorna, varefter ler-vatten-heliumgasblandningen bragtes till jämvikt i vad gäller gasinnehållet genom kraftig omskakning. Därefter kopplades behållaren till en datorstyrd Hewlett-Packard gaskromatograf, varmed bestämdes gasens innehåll av kväve och syre.

Genom upprepade blindprov konstaterades att inget syre inkom i provet annat än från provrören.

Den använda försöksapparaturen visas i fig 1.

Med gaskromatografen bestämdes såväl kväve- som syremängden i den efter provrörets krossning erhållna heliumblandningen. Det utgicks från att kvävet icke förbrukades på något sätt. Genom att bestämma kvoten mellan ingående mängder syre och kväve kan då den procentuella syreförbrukningen bestämmas utan noggrann kännedom om den från början befintliga totalmängden syre.

Spridningen i värdena på kvarvarande mängd syre kan förväntas vara relativt stor, i synnerhet när huvuddelen förbrukats.

Det visade sig nämligen svårt att undvika en viss ofylld volym strax under glasproppen. Förbrukningen av i därvarande gasvolym befintligt syre går givetvis långsammare eftersom det måste diffundera ned ett stycke i fyllningen. Härtill kommer den variation i luft-fyllningskvot som blir följden av att fyllningen skett manuellt och gjorts av flera olika laboranter. I betraktande av undersökningens kvalitativa karaktär gjordes inga större insatser för att eliminera dessa felkällor.

Ytterligare en möjlig felkälla är luftinläckage genom den fettade normalslipningen. Denna hålls visserligen tilltrycket av en fjäder under det provet pågick, men tillfälligt läckage i samband med hanteringen vid uttagningen kan ej uteslutas.

5 Resultat

5.1 Experiment med järn(II)-fosfat

Syreabsorptionsförsök gjordes vid 25°C, 40°C, 55°C och 70°C med en tillsats av 0,5 % järn(II)-fosfat torkat vid 200°C (3 H₂O).

Resultaten framgår av fig 2.

Som synes erhålls en höggradig eliminering av syret redan inom en 10-dagarsperiod vid 70°C. Resultaten tyder dock på att en viss restkvantitet syre tenderar att finnas kvar. Förklaringen är sannolikt att detta härrör från en fri volym överst i provrören. Detta styrks av att tillsats av tredubbla mängden järnfosfat inte nämnvärt minskade resthalten syre. Det kan med andra ord inte vara frågan om att desoxidationsmedlet inaktiveras efter det att en viss andel reagerat.

Det initiala förloppet motsvarar ungefär en logaritmiskt avtagande syrehalt. En jämförelse mellan kurvorna visar att reaktionshastigheten ökas med en faktor ca 2,5 vid 15° temperaturökning. Detta antyder att en höggradig syreeliminering vid rumstemperatur skulle erfordra en period på ca 100 d. Denna är tillräckligt kort för att härur härörande möjlig kopparkorrosion skall vara försumbar.

Av resultaten vid 25°C framgår att förbrukning av desoxidationsmedlet under den tid blandningen hanteras öppet i luft inte är ett problem.

5.2 Experiment med övriga desoxidationsmedel

Som tidigare nämnt genomfördes ett antal experiment med ett par billiga, kommersiellt tillgängliga material, nämligen mald magnetit och mald martinslag.

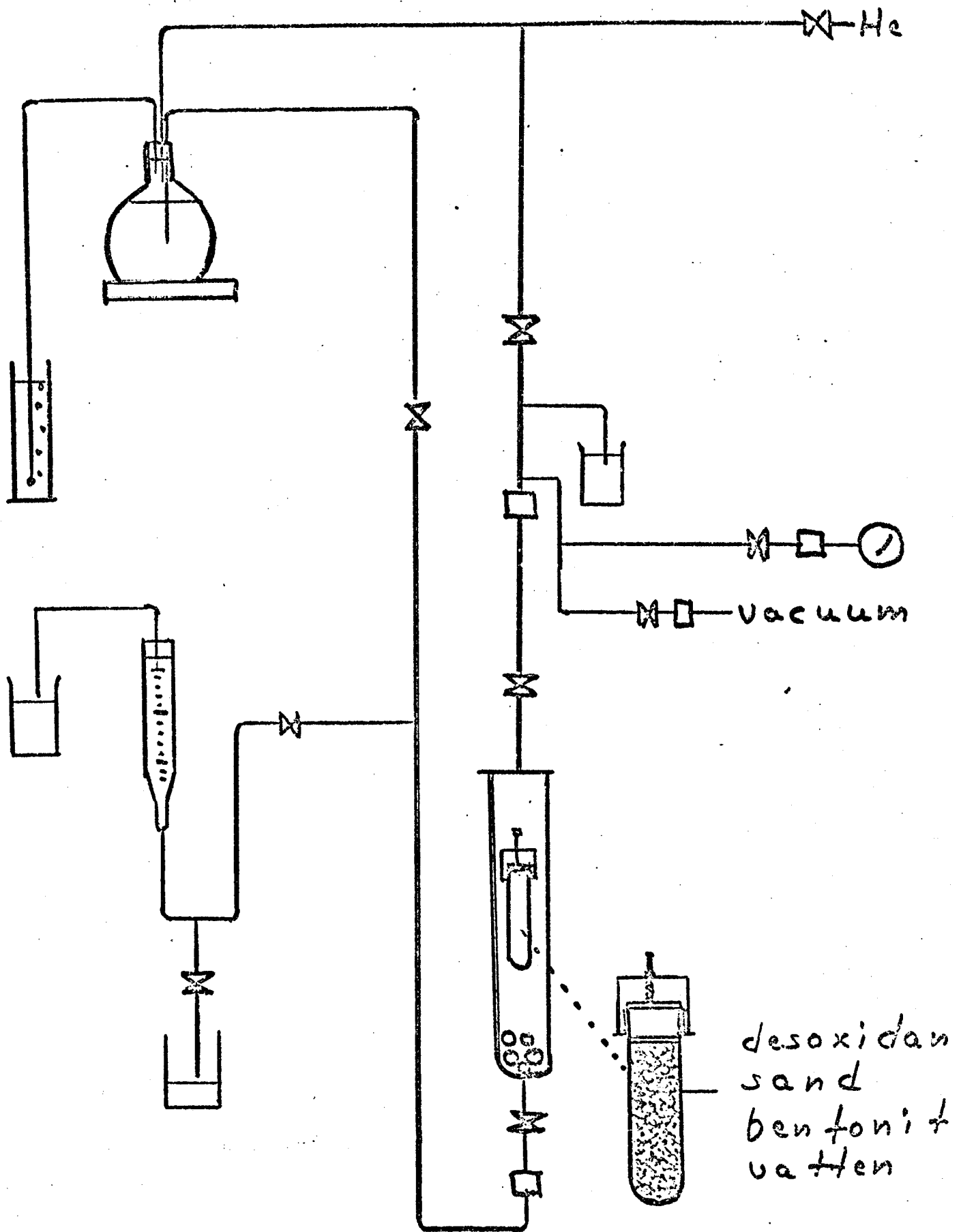
Resultaten framgår av nedanstående tabell.

Material	Halt	Temp.	Tid	Procentuell syreupptagning
Magnetit	5 %	70°C	11 d	85
Martinslagg	5 %	70°C	11 d	90

Resultaten visar att även dessa material sannolikt är möjliga att använda som desoxidationsmedel.

6 Slutsatser

De erhållna försöksresultaten visar, i den utsträckning detta är möjligt på den korta tillgängliga experimenttiden, att järn(II)-fosfat är användbart som desoxidationsmedel för höggradig eliminering av fritt syre i den bentonit-kvartsblandning, som avses användas som fyllning i de ovanför deponeringshålen liggande tunnlarna.



Procentuell syreupptagning

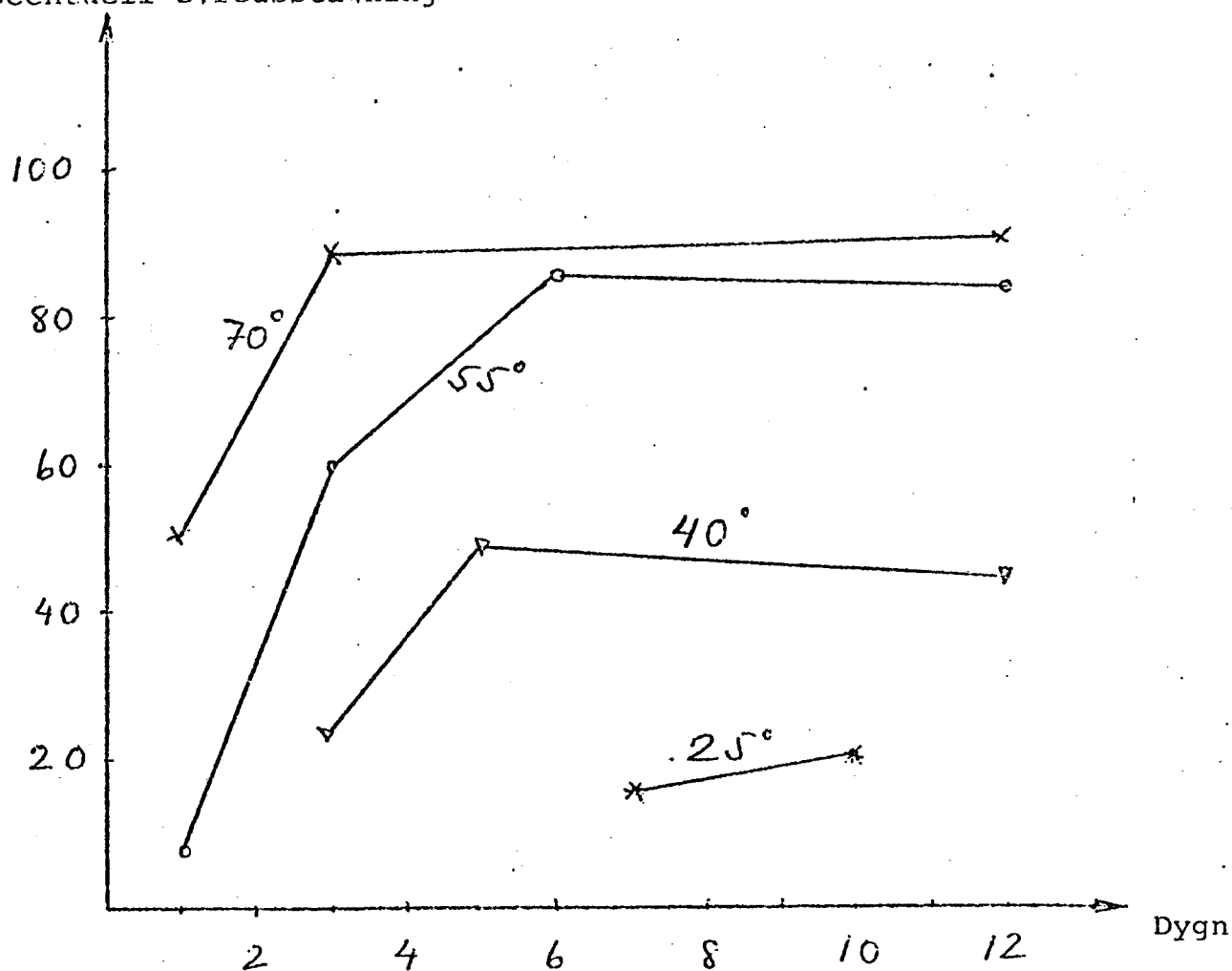


Diagram utvisande syreupptagningen i % av ingående syre (i luft) i en blandning av sand (85 %) + bentonit (15 %) + vatten (15% av blandningen) + 0,5 % vivianit.

TERMODYNAMISKA SYNPUNKTER PÅ KOPPARKAPSLING OCH KORROSIONSMILJÖ I AVFALLSFÖRVAR

Ingmar Grenthe
Institutionen för oorganisk kemi
Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm

En nödvändig förutsättning för en bedömning av långtidsstabiliteten hos metallisk koppar är en ingående kännedom om de kemiska processer, som kan inträffa i systemet kopparkapsel - buffertmaterial - berg - grundvatten. Den följande termodynamiska studien har utförts för att få underlag för en bedömning av korrosionsmiljön i avfallsförvaret samt för att avgöra vilka kemiska reaktioner som är möjliga i systemet.

Det termodynamiska systemet är komplicerat och består av berg med en viss mineralogisk sammansättning, ett tunnelsystem fyllt med avfallskapslar och buffertmassa samt slutligen grundvatten. Systemet berg-grundvatten befinner sig initialt i jämvikt; denna jämvikt störes emellertid genom tillförsel av oxidanter, då depån bygges. Tunnelsystemet med sin buffertmassa har en mineralsammansättning som är annorlunda än bergets och befinner sig därför initialt inte i jämvikt med inträngande grundvatten. Systemets sammansättning, d v s korrosionsmiljön, kan således förändras med tiden. Flödes hastigheten i systemet är låg. Detta torde innebära att förändringarna i systemet sker relativt långsamt och att man mestadels har lokal jämvikt i detta. En närmare diskussion återfinns på sid 4-7.

Den kemiska sammansättningen hos berg, buffertmassa och grundvatten för några olika tänkbara avfallsdepåer har angivits i förutsättningarna från KBS (bil A).

Koppar är den ädlaste av de vanliga konstruktionsmetallerna. Man kan enklast ange metallens stabilitetsområde med hjälp av redoxdiagram av olika slag, t ex Pourbaix-diagram (sid 8) eller s k relativdiagram (bil B3, sid 11). I följande kapitel redovisas jämviktskoncentrationer av olika kopparspecies under betingelser, som kan råda i avfallsdepån vid jämvikt mellan metallisk koppar och grundvatten av given sammansättning.

I. Termodynamiska beräkningar av jämviktskoncentrationen i systemet $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^- \text{-CO}_3^{2-} \text{-SO}_4^{2-} \text{-F}^-$ vid olika redoxpotential och temperatur

Jämviktsberäkningarna har utförts på ett system innehållande s k "normalvatten", d v s ett grundvatten av den sammansättning som normalt förekommer på stora djup. Koncentrationen av sulfidbärande species har antagits vara noll, ett villkor som inte alltid är uppfyllt i naturliga grundvatten. De detaljerade termodynamiska beräkningarna återfinns i bilagorna B1 och B2.

Beräkningarna visar att metallisk koppar är stabil i "normalvatten" av angiven sammansättning under förutsättning att halten fritt syre är låg. Analyser av verkliga grundvatten från lokaler, som kan tänkas utnyttjas som avfallsdepå, har visat att detta villkor kan uppfyllas. Bildning av oxidiska kopparfaser kan således förhindras. Djupgrundvattnet innehåller ofta sulfider i varierande mängder. Oxidation av koppar under bildning av Cu_2S måste därför beaktas. Detta problem behandlas i följande avsnitt.

II. Termodynamiska förutsättningar för oxidation av koppar under bildning av sulfidiska faser

För att en oxidation av metallisk koppar skall kunna äga rum, fordras tillgång till en elektronacceptor (ett oxidationsmedel), vanligtvis syre löst i vatten. Man kan emellertid också tänka sig andra oxidationsmedel, t ex svavel(VI) i sulfat, väte(I) i vatten, svavel(-I) i pyrit eller järn(III) i mineral av olika slag. De båda förstnämnda oxidationsmedlen är speciellt viktiga eftersom deras koncentration är förhållandevis stor.

Oxidation av koppar under bildning av sulfidiska faser belyses i bilaga B3. Utredningen visar att oxidation av koppar med sulfat under bildning av sulfid är termodynamiskt möjlig under de betingelser som förväntas råda i avfallsdepån. Geologiska och andra kemiska belägg visar emellertid att oxidationen är försumbart låg även under mycket långa tidsperioder (bil C).

De termodynamiska beräkningarna visar också att koppar kan oxideras av vatten och vätesulfid under bildning av $\text{Cu}_2\text{S(s)}$. Oxidationshastigheten bestäms av den hastighet med vilken vätesulfid transporteras till kopparkapseln.

Stabilitetsförhållandena för koppar ändrar sig inte väsentligt vid högre temperatur. Beräkningarna visar att en hög temperatur snarast har en gynnsam effekt på kopparkapselns stabilitet.

III. Termodynamiska förutsättningar för oxidation av koppar med nitrat

Nitrat förekommer i varierande mängder i grundvatten och är också en tänkbar oxidant för metallisk koppar. I bilaga B4 redovisas de termodynamiska förutsättningarna för en oxidation av koppar med nitrat. Utredningen visar att en oxidation är termodynamiskt möjlig. Reaktionshastigheten är emellertid liksom i fallet med sulfat extremt låg, varför man bör kunna bortse från nitrat/nitrit som tänkbara oxidanter för koppar. Om man trots allt vill beakta möjligheten av en oxidation kommer mängden oxiderad koppar att bestämmas av totalkoncentrationen nitrat/nitrit och den hastighet med vilken dessa species transporteras till kopparytan.

IV. Organiskt material i grundvatten och buffert och dess inverkan på koppar-korrosion

Organiskt material i grundvatten och buffertmaterial kan fungera som komplexbildare för koppar(I) och koppar(II) species och kan härigenom påverka jämviktskoncentrationerna av dessa jon- och molekylslag. Det organiska materialet kan också utgöra substrat för sulfatreducerande bakterier som omvandlar sulfat till sulfid. Vätesulfiden kan sedan medverka vid oxidation av koppar under bildning av Cu_2S (se bil B3, sid 4). En sammanfattning av de faktorer som påverkar den bakteriella sulfatreduktionen har givits av Hallberg (bil C).

Grundvatten från Forsmark och Finnsjön innehåller ungefär 13 mg organiskt material/l (bil A), huvudsakligen fulvosyror och humusämnen. Dessa är inga enhetliga ämnen utan en sammanfattande benämning av ämnen med molekylvikter mellan $7 \cdot 10^2$ och $50 \cdot 10^3$, innehållande bl a karboxylat och fenolgrupper. Dessa kan med de flesta metalljoner ge kelatkomplex; det finns anledning att förmoda att en hel del av det lösta järnet är komplexbundet till dessa ämnen.

Buffle, Greter och Haerdy [1] har gjort en experimentell studie av koppar(II) komplexbildning med humus- och fulvosyror. Koppar(II) kommer att komplexbindas relativt starkt. Komplexbildare av detta slag bör ge svagare komplex med koppar(I) än med koppar(II), eftersom liganderna innehåller typiskt "hårda" donatoratomer. Komplexbildning med humus- och fulvosyror leder alltså inte till någon påtaglig förändring i kopparsystemets redoxegenskaper. Detta medför att de slutsatser om koppars stabilitet som tidigare redovisats fortfarande bör vara korrekta.

Om de lösliga organiska ämnena innehåller svavel, t ex i form av eter-svavel eller -SH-grupper, blir situationen en annan. Svavel är en typiskt "mjuk" donatoratom som stabiliserar koppar(I) mycket starkt relativt koppar(II), ett förhållande som leder till stora förändringar i kopparsystemets redoxegenskaper. Vi förutsätter därför att avfallsdepån placeras på en plats där halten svavelhaltigt organiskt material i grundvattnet är försumbar.

V. Redoxpotentialen i systemet berg-grundvatten respektive buffertmassa-grundvatten

Redoxpotentialen i systemet berg-grundvatten bestäms i huvudsak av bergets mineralogiska sammansättning, närmast av förekommande järn(II) och järn(III) mineral. En geokemisk utredning har utförts av Brotzen [2], som anger

$$E_h = (0,26 - 0,06 \text{ pH}) \pm 0,10$$

d v s vid pH = 8,5 är redoxpotentialen $-0,25 \pm 0,1 \text{ V}$ och $p_e -4,2 \pm 1,7$.

Dessa värden stämmer väl med direkta experimentella bestämningar av redoxpotentialen i grundvatten från Finnsjön och Stripa. Resultaten (bil B5) visar en redoxpotential på $-0,17 \pm 0,04 \text{ V}$. Brotzens modell ger $-0,25 \pm 0,10 \text{ V}$. Den relativt goda överensstämmelsen mellan modell och experiment visar att de termodynamiska data ger ett tillräckligt gott underlag för bedömning av redoxpotentialen i systemet och därigenom också av kopparkapselns termodynamiska stabilitet.

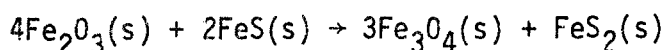
Buffertmaterialet innehåller relativt stora mängder järn ($\sim 2,7$ vikts-% Fe_2O_3 och $0,12$ vikts-% järn(II) (bil A). Buffertsystemet har så stor massa att dess redoxbuffertegenskaper med angiven vattensammansättning och flöde inte bör förändras nämnvärt under $100\,000$ år. Redoxpotentialen vid kopparkapseln kommer därför inom överskådlig tid att bestämmas av jämvikten mellan buffertmineral och grundvatten.

Efter en oxiderande behandling kommer buffertmaterialet att innehålla mycket små mängder sulfider, huvudsakligen i form av pyrit (bil A); dessutom förekommer små mängder magnetit, götit och hematit samt möjligen järn(II)- och järn(III)silikater.

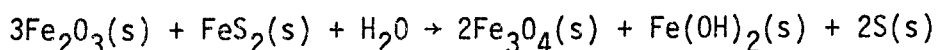
Om buffertmassan initialt innehåller syre, kommer allt järn(II), mangan(II) och all vätesulfid att oxideras. När syret förbrukats genom inträngande grundvatten eller genom tillsats av en syreförbrukande redoxbuffert, kommer redoxpotentialen att bestämmas av redoxparet $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) - \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, eventuellt

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) - \text{Fe}(\text{OH})_2$. Av de följande Pourbaix-diagrammen framgår att redox-potentialen blir ungefär densamma som i systemet berg-grundvatten. Förhållanden är dock annorlunda vid förhöjd temperatur (bil B3, sid 14, fig 5).

Järn(II)sulfid är, om den överhuvud taget förekommer efter den termiska behandlingen av bentoniten, inte termodynamiskt stabil utan omvandlas till pyrit. Denna fas är stabil och oxideras ej av järn(III).



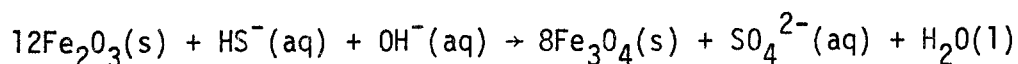
$$\Delta G^0 = -10,4 \text{ kcal}$$



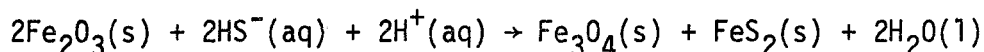
$$\Delta G^0 = 28,2 \text{ kcal}$$

Man kan få en uppfattning om vilka svavelbärande jonslag och fasta faser som bör föreligga i buffertmaterialet med hjälp av standard fria bildningsenergier för de olika species som förekommer i systemet.

Jämviktskoncentrationen vätesulfid kan beräknas ur endera av följande uttryck:



$$\Delta G^0 = -12.75 \text{ kcal}$$



$$\Delta G^0 = -46,9 \text{ kcal}$$

Osäkerheten i ΔG^0 -värdet för den första reaktionen är relativt stor på grund av de stora stökiometriska koefficienterna. Med 0,1 kcal osäkerhet i ΔG^0 för bildning av Fe_2O_3 och Fe_3O_4 blir det maximala felet ± 2 kcal, dvs halten vätesulfid blir $10^{-6,8(\pm 1,4)}$ resp $10^{-8,7}$ mol.

Jämviktshalten vätesulfid vid pH = 8,5 blir för de båda reaktionerna $10^{-6,8}$ M, 0,005 mg/l, respektive $10^{-8,70}$ M.

Det grundvatten som tillförs systemet innehåller järn(II) samt sulfid i halter mindre än 5 mg/l (bil A).

Jämviktsmässigt bör vätesulfid oxideras till pyrit redan om halten vätesulfid i inträngande grundvatten är betydligt lägre än dessa värden. Publicerade analysdata från Forsmark 1 och Finnsjön 2 ger enligt analys vätesulfidhalter som är $1,5 \cdot 10^{-4}$ M resp mindre än $3 \cdot 10^{-6}$ M. Det senare värdet är av samma

(1978-03-30)

storleksordning som det förväntade jämviktsvärdet (se ovan). Flera analyser bör emellertid utföras för att säkerställa resultatet.

När initialt syre i buffertmaterialet förbrukats kommer redoxpotentialen att vara i stort sett densamma som i systemet berg-grundvatten. Halten vätesulfid är fixerad så länge som fasta faser av Fe_2O_3 , Fe_3O_4 och FeS_2 förekommer i systemet. Jämviktskoncentrationen är maximalt $\sim 10^{-6,8}$ M. Pyrit FeS_2 är den enda termodynamiskt stabila järnsulfiden i systemet om man enbart betraktar jämvikter buffert-berg-grundvatten.

SLUTSATSER

Koppar är en relativt ädel metall och har god stabilitet i syre- och sulfid-fritt vatten. Under de förhållanden som råder i avfallsdepån kan följande kemiska processer, som leder till korrosion av koppar, inträffa:

- a. Oxidation av koppar med syre som initialt finns i buffertmaterialet. Hastigheten för processen bestäms av den hastighet, med vilken syre diffunderar till kopparkapseln. Den totala mängden koppar som oxideras bestäms av initialmängden syre. En del av denna syremängd kan dock oskadliggöras genom reaktion med sulfid, järn(II) eller mangan(II) som transporteras in i buffertmaterialet.
- b. Oxidation av koppar under bildning av Cu_2S och H_2 . Processen styrs av totalkoncentrationen lösta sulfidspecies samt den hastighet med vilken dessa transporteras till kopparytan.
- c. På grund av den extremt låga reaktionshastigheten bör man kunna bortse från oxidation av koppar med sulfat och/eller nitrat.
- d. Nedbrytbart organiskt material kan som ett resultat av biologisk aktivitet reducera sulfat till sulfid. Vätesulfid ger enligt b. Cu_2S . Processens omfattning bestäms av mängden nedbrytbart organiskt material samt som i b. av den hastighet med vilken bildad sulfid transporteras till kopparytan.
- e. Fasta redoxpar innehållande Fe(II) och Fe(III) fixerar redoxpotentialen i buffertsystemet till ett värde som ligger lägre än pe-värdet för bildning av Cu_2O . Redoxpotentialen bör ligga nära den som råder i systemet berg-grundvatten.
- f. Den höga initialtemperaturen vid avfallskapseln kommer att öka den termodynamiska stabiliteten hos metallisk koppar.

(1978-03-30)

REFERENSER

1. Buffle, Greter and Hardy: Analyt. Chem. 49 (1977) 216.
2. Brotzen, O: Den kemiska miljön vid ett bergförvar. Kärnbränslecykelns slutsteg. Använt bränsle. KBS-rapport del 2, kap 3. Under utgivning.
3. Pourbaix, M: Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions. Pergamon Press.

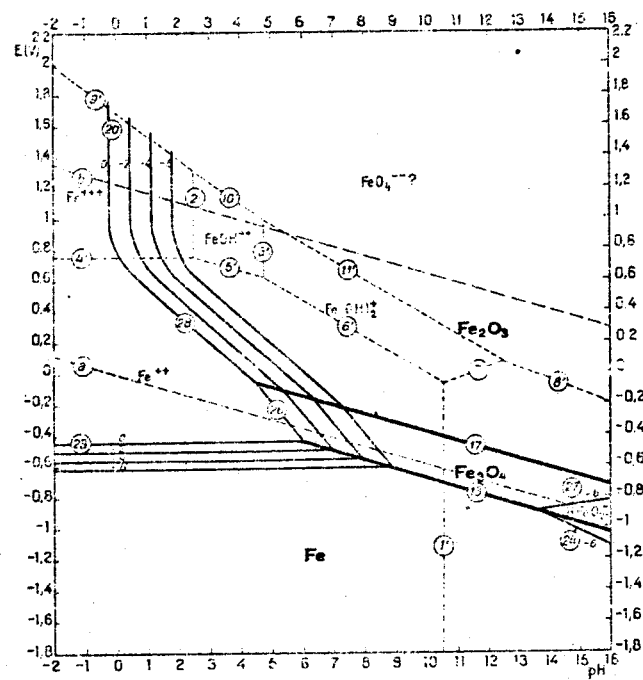


Fig. 4. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water at 25°C (considering as solid substances only Fe, Fe(OH)₂ and Fe(OH)₃).

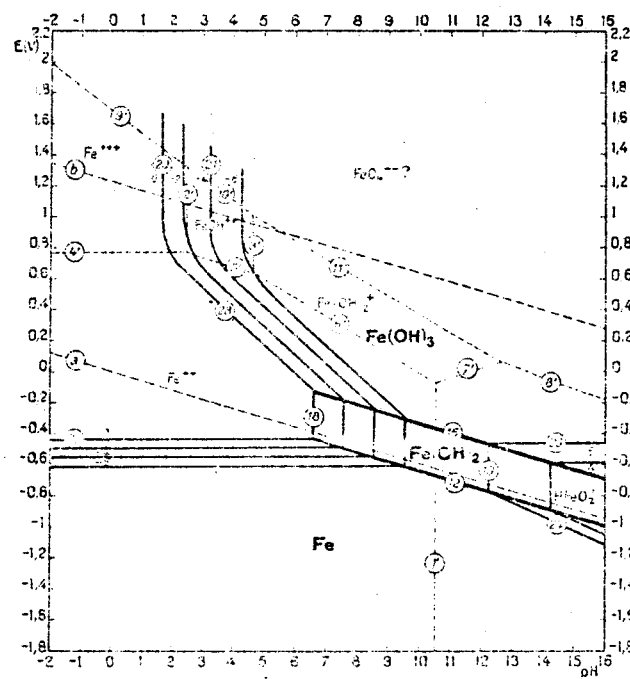


Fig. 5. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water at 25°C (considering as solid substances only Fe, Fe(OH)₂ and Fe(OH)₃).

Fig. 1 Pourbaix-diagram för järn- och vattensystemet vid 25°C [3]

Termodynamiska beräkningar av jämviktskoncentrationer för systemet
 $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^- \text{-CO}_3^{2-} \text{-SO}_4^{2-} \text{-F}^-$ vid olika redoxpotential och temperatur.

Tom Wallin och Derek Lewis

Institutionen för oorganisk kemi, KTH

INLEDNING

I samband med undersökning av olika metallers lämplighet för kapsling av radioaktivt avfall för "slutlig deponering" har KBS(1.) efterfrågat jämviktskoncentrationerna av koppar-species i ett specificerat grundvatten s k "normalvatten" som står i termodynamisk jämvikt med ren kopparmetall.

I föreliggande rapport sammanfattas resultaten av en undersökning av de omfattande termodynamiska data som erfordras för att uppskatta den totala koppar-koncentrationen under jämviktsbetingelser i systemet $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^- \text{-CO}_3^{2-} \text{-SO}_4^{2-} \text{-F}^-$ vid olika temperaturer.

Undersökningen har omfattat följande moment:

1. Litteraturgranskning för definiering av kända koppar-species i fast fas och lösning inom systemet.
2. Framtagning och utvärdering av publicerade kvantitativa termodynamiska data för alla relevanta jämvikter.
3. Beräkningar för uppskattning av jämviktskonstanter för de dominerande molekylslagen vid temperaturer upp till 125°C.
4. Beräkning av aktivitetsförhållanden mellan enskilda species inom systemet vid 25°C och vid olika redoxpotential (relativdiagram-redoxdiagram).
5. Uppskattningar av den totala koppar-koncentration, som uppnås, då ren kopparmetall vid 25°C och 100°C är i termodynamisk jämvikt med "normalvatten", samt vid några rimliga avvikelser från "normalvatten" beträffande pH och $[\text{Cl}^-]$. Jämviktskoncentration anges som funktion av systemets redoxpotential.
6. Diskussion av några faktorer som kan påverka korrosionsprocessen i det verkliga systemet.

FÖRUTSÄTTNINGAR FÖR DE TERMODYNAMISKA BERÄKNINGARNA - SYSTEMDEFINITION

Termodynamiska beräkningar har efterfrågats för ren (olegerad) kopparmetall i jämvikt med s k "normalvatten" i temperaturområdet 20-130 °C. För "normalvatten" har följande sammansättning angivits (1.)

Tabell 1 Data för "normalvatten"

pH	8,5	
$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}$	500 mg/l	14,1 mM
$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{tot}}$	120 "	2,7 "
$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}}$	100 "	1,0 "
$[\text{F}^-]_{\text{tot}}$	1,5 "	0,08 "
$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{tot}}$	0,04 "	0,4 µM
$[\text{O}_2]$	0	

Det har även ansetts angeläget att kontrollera effekterna på kopparhalten om avvikelser motsvarande östersjövatten skulle uppnås varvid pH sjunker till 7,8, $[\text{Cl}^-]$ ökar till ca 115 mM, karbonathalten sjunker till 1,6 mM och sulfathalten ökar till 5,7 mM. Syrgashalten för östersjövatten är 8-14 mg/l.

Det kan ej förutsättas att någon naturlig, lämplig redoxbuffert med tillräcklig buffertkapacitet finns närvarande. Beräkningarna skall därför utföras så att lämplig redoxpotential kan väljas vid eventuell tillsats av redoxbuffertsystem. Det har antagits, att ovan angivna koncentrationer gällt både vid 25°C och 100°C och att trycket varit nära 1 atm.

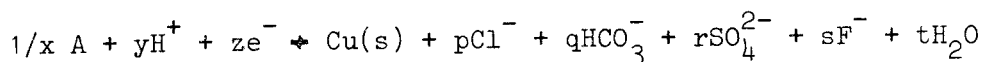
KOPPARBÄRANDE SPECIES OCH TERMODYNAMISKA DATA

Genom litteraturgranskning, huvudsakligen via Stability Constants (2.), har i systemet kända koppar-species sammanställts och relevanta jämviktsdata granskats. Vid utvärderingen av tillgängliga jämviktskonstanter har dessutom olika jämförelser gjorts med utvärderingar i vissa andra tabellverk över termodynamiska data (3., 4., 5., 6.,). Några nyligen publicerade arbeten (7., 8., 9.,) har berört mindre delar av det här aktuella systemet.

Mycket få jämviktsdata har experimentellt bestämts vid högre temperaturer än 25°C. För uppskattning av jämviktskonstanternas temperaturberoende har en särskild utredning gjorts, vilken bifogas i Bilaga B2.

I Tabell 2 sammanfattas relevanta kopparspecies och jämviktskonstanter vid 25°C och 100°C i systemet Cu-H₂O-Cl⁻-CO₃²⁻-SO₄²⁻-F⁻.

Jämviktskonstanterna, log_TK_r, i Tabell 2 har definierats som reduktionskonstanter för bildning av 1 mol Cu(s) och i förekommande fall med förbrukning av H⁺ och bildning av Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ och F⁻.



$$\log_{\text{T}} K_r = zpe + \log \frac{[\text{Cl}^-]^p [\text{HCO}_3^-]^q [\text{SO}_4^{2-}]^r [\text{F}^-]^s}{[\text{H}^+]^y} - \log \frac{a_{\text{A}}^{1/x}}{a_{\text{Cu(s)}}}$$

där x är antalet Cu-atomer i Cu-bärande species A med aktiviteten a_A. Aktiviteten för koppar med oxidationstalet noll, a_{Cu(s)}, har satts lika med ett för ren kopparmetall. $pe \equiv \frac{F}{RT \ln 10} \cdot E_{\text{SHE}}$ där E_{SHE} = redoxpotentialen

relativt normal vätgaselektrod (vid 25°C $pe \approx \frac{E_{\text{SHE}}}{60}$ (mV); vid 100°C

$$pe \approx \frac{E_{\text{SHE}}}{74}).$$

För vissa species som vid granskning av data vid 25°C bedömts ge försumbara bidrag till den totala kopparkoncentrationen har omräkningar till högre temperatur ej genomförts.

Följande protolyskonstanter har använts:

	log _T K	
	25°C	100°C
H ⁺ + OH ⁻ ⇌ H ₂ O	14,00	12,3
H ⁺ + CO ₃ ²⁻ ⇌ HCO ₃ ⁻	10,329	10,26
H ⁺ + HCO ₃ ⁻ ⇌ H ₂ CO ₃	6,352	5,97

Tabell 2. Relevanta species och reduktionskonstanter (se text) i systemet $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{F}^-$ vid 25°C och 100°C .

	Species	$\log_{10} K_r$	
		25°C	100°C
<u>Lösta</u>	Cu^+	8,76	7,66
	Cu^{2+}	11,44	10,72
	$\text{Cu}(\text{OH})^+$	19,44	15,90
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	26,5	21,42
	$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	39,2	32,3
	$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	51,05	-
	$1/2\text{Cu}_2(\text{OH})_4^{4+}$	16,62	14,82
	CuCl	6,06	4,93
	CuCl_2^-	3,26	1,98
	CuCl_3^{2-}	3,06	3,42
	$1/2\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$	2,21	3,57
	CuCl_4^-	11,04	-
	CuCO_3	15,04	11,58
	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	22,27	16,44
	CuSO_4	9,08	-
	CuF^+	10,14	-
<u>Fasta</u>	$1/2\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	7,96	7,65
	$\text{CuO}(\text{s})$	19,06	16,00
	$\text{CuO}(\text{H}_2\text{O})(\text{s})$	20,08	17,80
	$\text{CuO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{s})$	20,74	-
	$\text{CuCl}(\text{s})$	2,03	1,49
	$\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}(\text{s})$	15,14	13,06
	$\text{CuCO}_3(\text{s})$	12,14	16,38
	$1/3\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_2)_2(\text{s})$	12,34	10,56
	$\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,25}(\text{s})$	15,69	-
	$1/3\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4(\text{s})$	14,37	-
	$1/2\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$	14,02	12,00

KONCENTRATIONSFÖRHÅLLANDEN

I Figur 1 återges aktivitetsförhållandena mellan olika Cu-bärande species som funktion av redoxpotentialen, pe . Det logaritmiska diagrammet har uppritats med de koncentrationer, som angivits för "normalvatten". Som referens för aktivitetsförhållande användes aktiviteten av koppar, $a_{Cu(s)}$

I Figur 2 återfinns motsvarande diagram för jämvikterna vid $100^{\circ}C$. En del mindre dominerande species har ej medtagits i detta.

I den del av diagrammen, där ren koppar är beständig ($a_{Cu(s)}=1$), kan således koncentrationen ($\log[CuY_z]$) för alla enkärniga species direkt erhållas vid olika redoxpotential. För flerkärniga komplex, Cu_xY_z , avläses i stället $\log[Cu_xY_z]^{1/x}$. Läget för en del fasta faser, som ej är stabila vid jämvikt med de koncentrationer, som föreligger i "normalvatten", har även markerats.

Diagrammet är avsett att utnyttjas kvantitativt huvudsakligen endast i den del, där $Cu(s)$ är stabil, men kan även ge en uppfattning om vad som kan ske om redoxpotentialen förskjuts utanför detta område eller vid mindre förskjutningar i vattnets sammansättning.

Av diagrammen framgår att vid alla redoxpotentialer lägre än -100 mV förekommer inga koppar-species med högre koncentration än 10^{-6} M ($\sim 0,05$ mg Cu/l). Koppar(I)kloridkomplexen dominerar i hela området under -100 mV vid $25^{\circ}C$, medan hydrolys- och karbonatkomplexen får betydelse över -150 mV vid $100^{\circ}C$ vid "normalvattnets" pH-värde.

I Figur 3 har den totala koncentrationen av lösta koppar-species avsatts som funktion av redoxpotentialen vid $25^{\circ}C$ och $100^{\circ}C$. Dessutom har de värden inlagts, som skulle erhållas om kloridhalten ökades med en tiopotens (till 141 mM = 5000 mg/ml) och om pH ökades med en enhet till $9,5$. Vid pH = $9,5$ är ej $Cu(s)$ stabil över ca -100 mV. En pH-sänkning skulle endast medföra en minskning av den totala kopparkoncentrationen vid $100^{\circ}C$ och E-värden över -150 mV. (Effekten på ev. redoxbuffertsystem behandlas ej här).

DISKUSSION

Det kan finnas anledning att här i korthet räkna upp några faktorer, som kan tänkas påverka bedömningen av koppars termodynamiska stabilitet.

1. Föreliggande undersökning är behäftad med viss osäkerhet framför allt p g a :
 - a) Antagandet att kvantitativa data varit publicerade för alla relevanta Cu-species. Kopparjämvikter är emellertid jämförelsevis väl studerade.
 - b) Praktiskt taget alla experimentella bestämningar av jämviktskonstanter har utförts vid avsevärt högre Cu-koncentrationer, varför extrapolationer varit nödvändiga.
 - c) Omräkningen till högre temperatur än 25° medför en osäkerhet, som i allmänhet kunnat uppskattas till $\pm 0,5$ log-enheter (se Bilaga B2) men praktiska mätningar saknas nästan helt.
I de fall då konstanterna för högre T varit särskilt osäkra (t ex $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^-$ och CuCO_3) har dock det från korrosionssynpunkt minst gynnsamma värdet utnyttjats.
 - d) Osäkerheten i totalkoncentrationen av koppar torde vara avsevärt mindre än $\pm 0,5$ log-enheter vid 25°C och ca ± 1 log-enhet vid 100°C .
2. Föreliggande termodynamiska beräkningar baseras endast på den på sid 3 angivna systembeskrivningen. Således förutsättes:
 - a) Inga andra molekyllslag som kan bilda komplex med koppar t ex biologiska nedbrytningsprodukter
 - b) Inga kväveföreningar (t ex NO_3^- , humussyror) finns närvarande som ev. skulle kunna bilda NH_3 med allvarliga konsekvenser för koppar.
 - c) Inga biokemiska förlopp (bakteriella).
 - d) Data gäller för mycket ren Cu(s).

Vid diskussion av korrosionen av koppar med utgångspunkt från föreliggande termodynamiska data måste utöver ovan nämnda begränsningar även kinetiska överväganden samt bl a följande moment uppmärksammas:

- a) Risk för korrosionströmmar p g a temperaturgradienter i systemet
- b) Risk för lokalelement om koppar är oren eller i kontakt med vissa andra rena metaller eller legeringar

- c) Risk att omgivande medium (gel?) ej kan behandlas med de jämviktskonstanter som gäller i vattenlösningar.
- d) Ingen strålningseffekt (H_2O_2 -bildning) eller ljuspåverkan.

En ev tillsats av redoxbuffert bör föregås av en termodynamisk analys av det nya system, som då kan väntas uppkomma.

Experimentella undersökningar måste göras i de verkliga system, som kan bli aktuella. De termodynamiska beräkningarna torde kunna utgöra ett väsentligt underlag för en sådan försöksplanering.

REFERENSER

1. Hannerz, K., "Dissolution of copper in ground water in the presence of a temperature gradient" ASEA-ATOM. Meddelande 770406.
2. Sillén, L.G. and Martell, A.E., Stability Constants of Metal Ion Complexes, The Chemical Society, London, Spec.Publ.No. 17, 1964 and No. 25, 1971
3. Latimer, W.M., The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd ed. Prentice Hall, New Jersey, 1952
4. Baes, C.F. and Mesmer, R.E., The Hydrolysis of Cations, Wiley N.Y. 1976
5. Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966
6. Smith, R.M. and Martell A.E., Critical Stability Constants Volume 4 Plenum Press. N.Y. 1976
7. Pourbaix, M., J. Electrochem. Soc. 123 260(1976)
8. Richard D.T. The Chemistry of Copper in Natural Aqueous Solutions, Almqvist & Wiksell, Ekenäs 1970
9. Linkson, P.B., Nobbs, D.M. and Lake, I.A., Proceedings of Symposium on Advances in Extractive Metallurgy. April 1977, p. 111, The Institution of Mining and Metallurgy, London 1977.

Figur 1

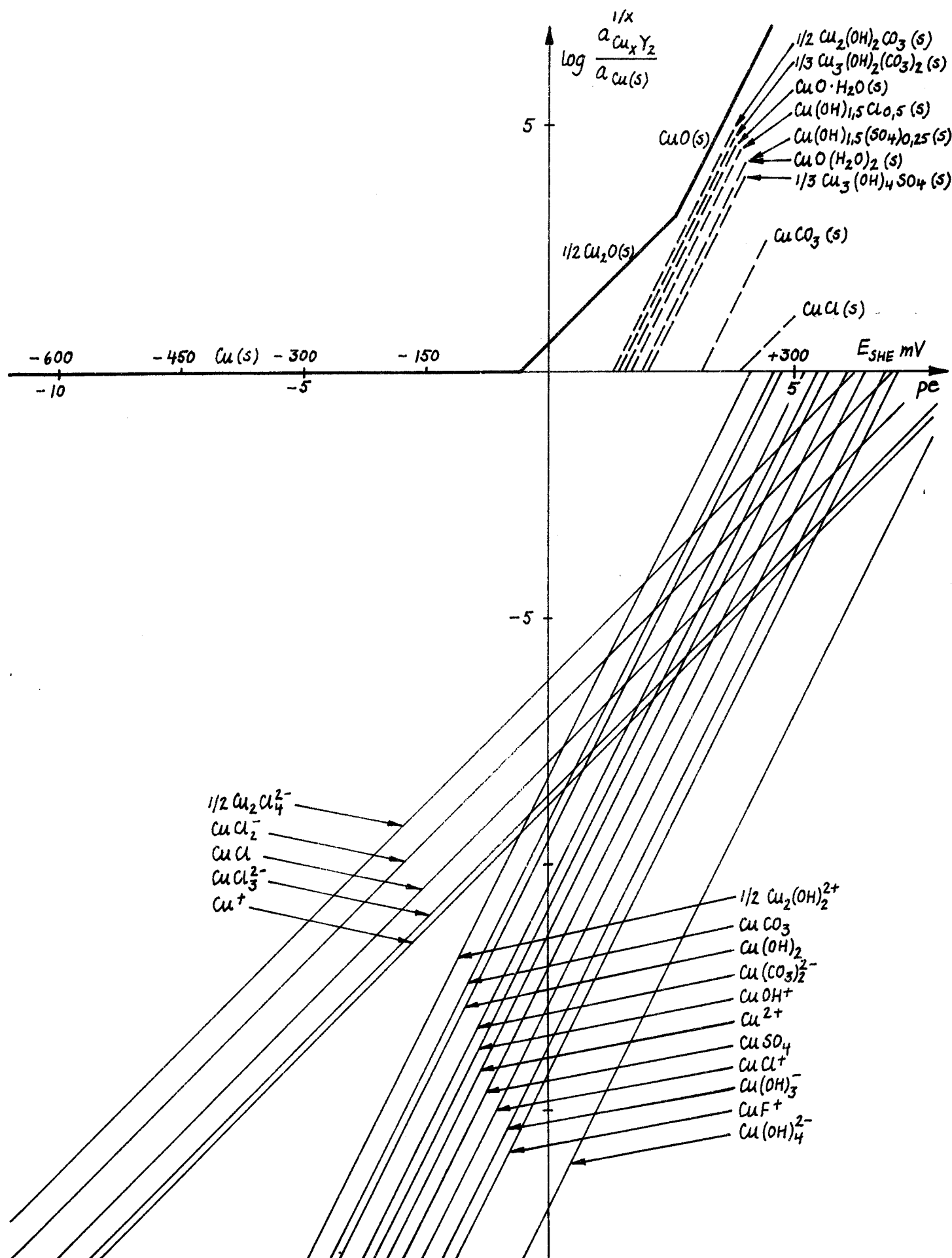
Redoxdiagrammet för systemet

 $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^--\text{CO}_3^{2-}-\text{SO}_4^{2-}-\text{F}$ "Normalvatten" vid 25°C

KBS-rapport

770516

TW/DL



Figur 2

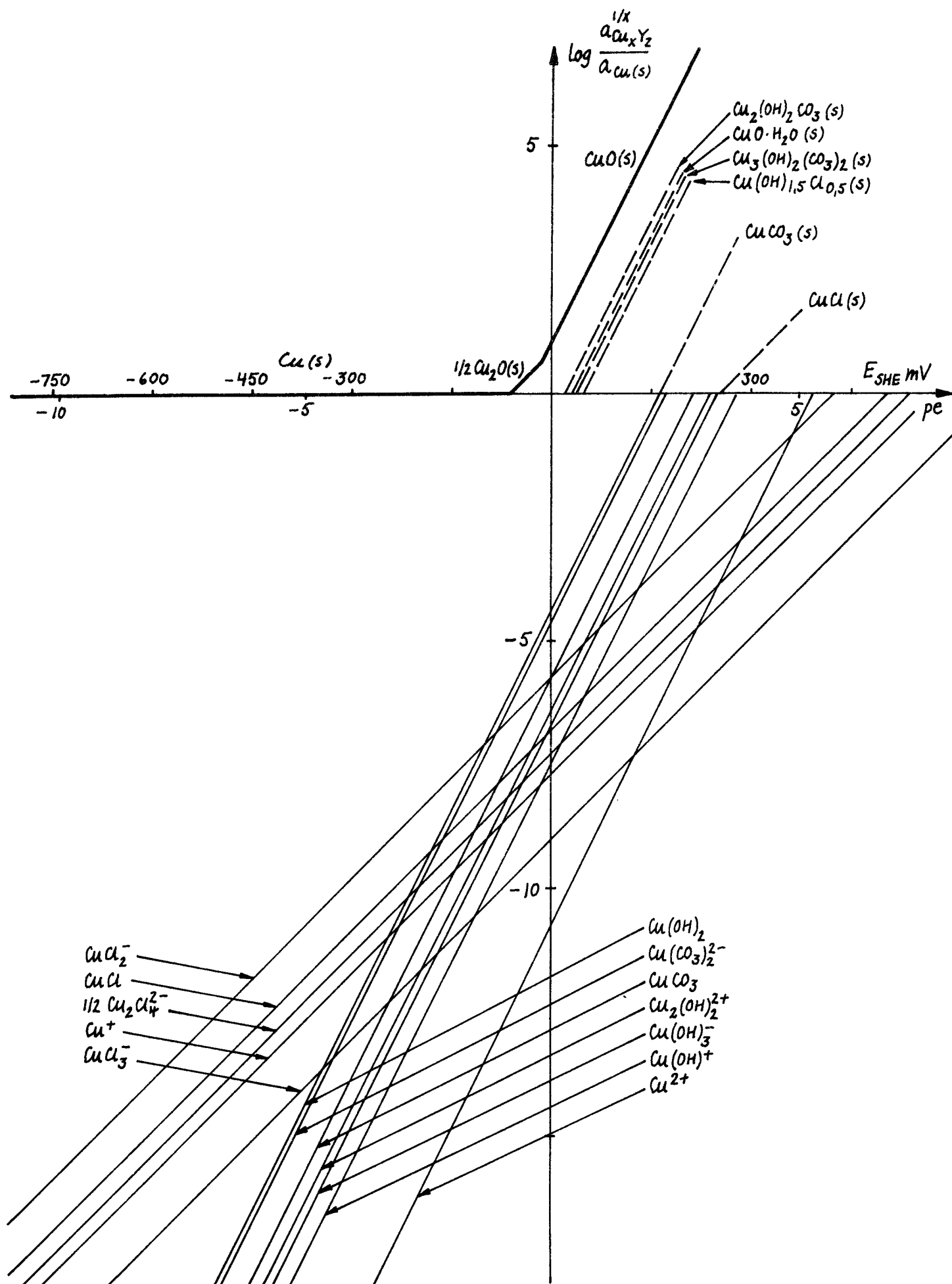
Redoxdiagrammet för systemet

 $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^--\text{CO}_3^{2-}$ "Normalvatten" vid 100°C

KBS-rapport

770516

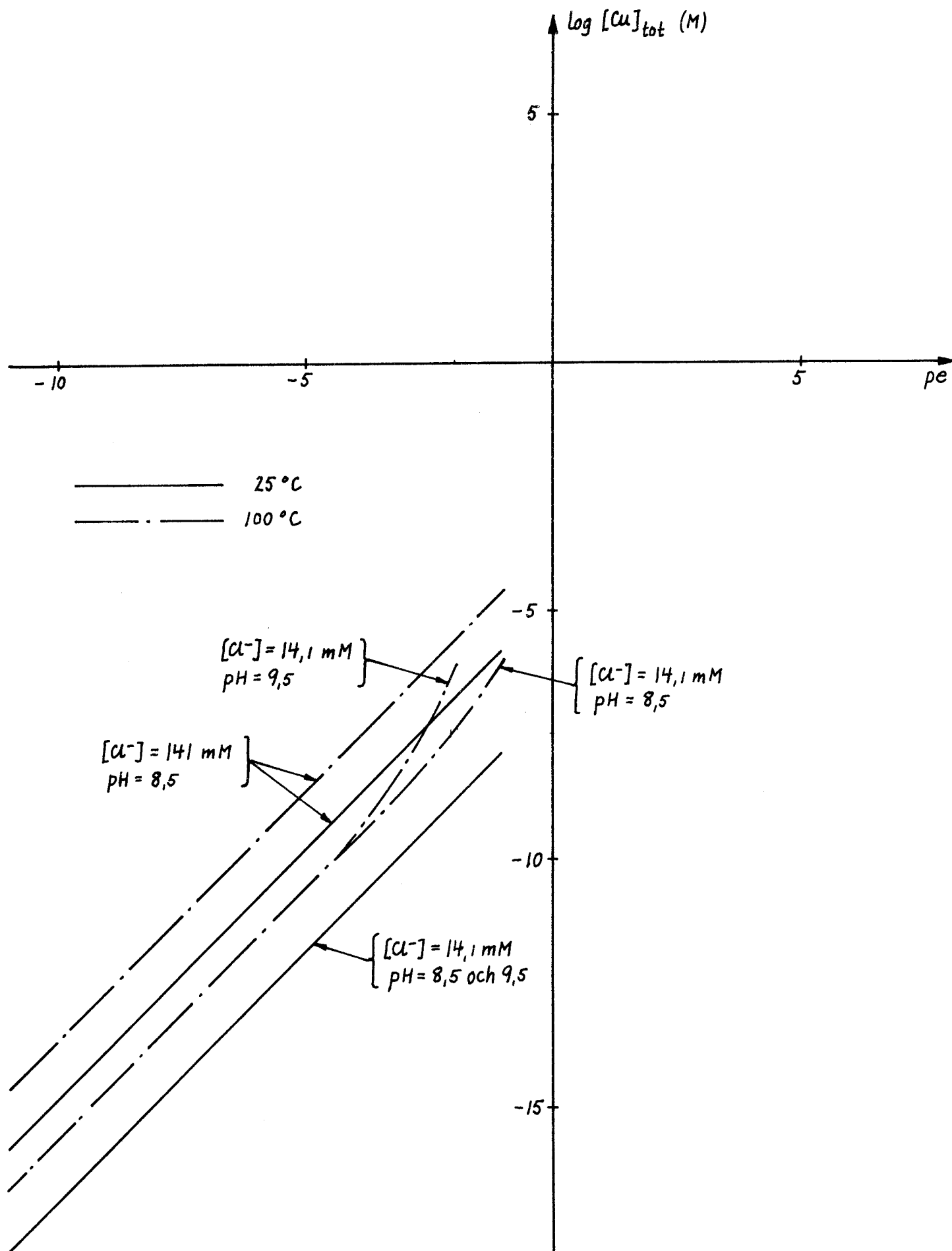
TW/DL



Figur 3

Totala Koppar-koncentrationen
för "normalvatten" i termodyna-
misk jämvikt med kopparmetall
vid olika T, pH och $[Cl^-]$.

KBS-rapport 11
770516
TW/DL



Titel och författare

Termodynamiken för systemet $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-}$ vid förhöjda temperaturer - En förundersökning

Org enh och nr

AE - MS-142

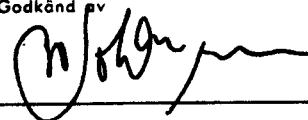
Antal ex/Antal sid

/ 9

Datum

1977-05-11

Godkänd av



Derek Lewis

Utsändes till

CF
FB

1 ex
2 ex

SAMMANFATTNING

En uppskattning av värden på jämviktskonstanterna för några förlopp i systemet $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-}$ vid temperaturer upp till 125°C har efterfrågats i samband med en KBS-utredning. Föreliggande rapport sammanfattar resultaten för de väsentligaste av dessa förlopp erhållna med den metod som beskrivits i en tidigare rapport beträffande termodynamiken av redox-förlopp i vatten vid förhöjda temperaturer.

1 INLEDNING

En preliminär undersökning av systemet $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}$ vid förhöjda temperaturer har avrapporterats i samband med ett arbete om de termodynamiska förutsättningarna för det s k neutrala kör-sättet i ångkraftanläggningar (1). I samband med frågan om den termodynamiska stabiliteten av koppar i kontakt med naturliga vatten har denna undersökning nu utvidgats till att även omfatta reaktioner med klorid- och karbonatjon.

2 TERMODYNAMISKA GRUNDDATA

Mycket få jämviktsdata för kopparjoner och kopparföreningar i vatten över 25°C är tillgängliga. I synnerhet är föga känt om entropin för kopparjoner, även vid 25°C . Således fattas experimentella värden på den egenskap som är avgörande för förändringen av jämviktskonstanten med temperaturen.

I denna undersökning har de data som saknats uppskattats genom tillämpning av empiriska formler, t ex ekvationerna för entropin av enkla joner som framtagits av Latimer och hans medarbetare (2). Dessa formler är i flertalet fall grundade på många tillförlitliga experimentella mätningar. De uppskattade värden som här anges för entropin av kopparföreningar måste emellertid betraktas som mycket osäkra så länge som ingen av dem har experimentellt bekräftats.

Tabell 1 sammanfattar de data som används här.

3 RESULTAT

Värden på jämviktskonstanterna beräknade med TEMCON-programmet (3) för valda förlopp i kopparsystemet vid 50, 75, 100 och 125°C sammanfattas i tabell 2. Härvid har värden för motsvarande förlopp vid 25°C återfunna i standarduppslagsverk (4) utnyttjats.

Pourbaix diagram, $\text{pe}(\text{pH})_T$, som illustrerar stabiliteten av de olika kopparspecies i jämvikt med rent vatten vid 50°C och 150°C ges i figurerna 1 och 2.

Felgränserna uppskattas vara $\pm 0,5$ log-enheter där annat ej anges.

1977-05-11

4 REFERENSER

- 1 LEWIS D
Några termodynamiska aspekter av det s k neutrala
körsättet i ångkraftanläggningar
TPM-MK-540, 1974-01-04
- 2 LATIMER W M
The oxidation states of the elements and their
potentials in aqueous solutions
Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, NJ, 1952
- 3 LEWIS D
Studies of redox equilibria at elevated temperatures
I. The estimation of equilibrium constants and
standard potentials for aqueous systems up to
374°C
Ark Kemi 32 (1971), p 385
- 4 SILLÉN L G
Stability constants of metal-ion complexes.
Section I. Inorganic Ligands
The Chemical Society, London, 1964

1977-05-11

Tabell 1. Termodynamiska grunddata för systemet Cu - H₂O - Cl⁻ - CO₃²⁻

Species	$-\Delta_{298} G^{\circ}_f$ cal/mol x 10 ⁻³	$-\Delta_{298} H^{\circ}_f$ cal/mol x 10 ⁻³	$298 S^{\circ}$ cal/mol deg.	a	b x 10 ³	c x 10 ⁻⁴
H ₂ O (l)	56,7	68,3	16,7	18,03	0	0
H ⁺	-	0	- 5,0	0	92,25	0
Cu (s)	0	0	7,96	5,4	1,5	0
Cu(OH) ₂ (s)	85,3	106,1	19,0	(9,3)	(4,8)	0
Cu ₂ O (s)	33,3	39,8	24,1	14,9	5,7	0
CuO (s)	30,4	37,1	10,4	9,3	4,8	0
CuCl (s)	28,4	32,2	21,9	15,4	12,0	0
Cu ₂ (OH) ₃ Cl (s)	-	-	(43)	(30)	(40)	0
CuCO ₃ (s)	123,8	142,2	21	(10)	(30)	0
Cu(OH) ₂ CO ₃ (s)	-	-	(42)	(25)	(60)	0
Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ (s)	-	-	(64)	(35)	(90)	0
Cu ⁺	12,0	-12,4	-11,3	0	152	0
Cu ²⁺	15,5	-15,4	-33,6	0	188	0
Cu(OH) ⁺	23,3	-25,7	8,1	0	119	0
Cu(OH) ₂	-	-	(42)	(9)	(5)	0
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	(78)	-72,6	-17,8	0	162	0
HCuO ₂ ⁻	(50)	-55,9	19,7	0	-177	0
CuCl	-	-	(18)	(6)	(19)	0
CuCl ₂ ⁻	-	-	(53)	0	(-175)	0
CuCl ₃ ²⁻	-	-	(41)	0	(-175)	0
Cu ₂ Cl ₄ ²⁻	-	-	(-10)	0	(-172)	0
Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	250,5	-	(57)	0	(851)	0
CuCO ₃	119,9	-	(45)	(10)	(30)	0
H ₂ CO ₃	-	-	(40)	(28)	(2)	0
HCO ₃ ⁻	140,3	165,2	27,7	0	-87,4	0
CO ₃ ²⁻	126,2	161,6	- 2,7	0	-456	0

Tabell 2. Uppskattade värden på jämviktskonstanterna för
förlöpp i systemet $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-}$ vid
över 25°C

$t^\circ\text{C}$	50	75	100	125
	$\log_T k$			
(Cu1) $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu(s)}$	8,4	8,0	7,7	7,3
(Cu2) $\frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{H}^+ = \text{Cu}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,1	0,0	0,0	-0,1
(Cu3) $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	2,8	3,0	3,1	3,1
(Cu4) $\text{Cu(OH)}^+ + \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	6,6	5,8	5,2	4,6
(Cu5) $\text{Cu(OH)}_2^0 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	13,3	11,9	10,7	9,7
(Cu6A) $\text{Cu(OH)}_2\text{(s)} + 2 \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	8,4	7,7	7,1	6,6
(Cu6B) $\text{CuO(s)} + 2 \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	6,6	5,9	5,3	4,8
(Cu7A) $\text{Cu(OH)}_2\text{(s)} + \text{H}^+ = \text{Cu(OH)}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,8	1,8	1,9	2,0
(Cu7B) $\text{CuO(s)} + \text{H}^+ = \text{Cu(OH)}^+$	0,0 ₅	0,0 ₉	0,1	0,1
(Cu8A) $\text{Cu(OH)}_2\text{(s)} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O(s)} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	11,1	10,7	10,3	9,9
(Cu8B) $\text{CuO(s)} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	9,8	9,2	8,8	8,4

Tabell 2 (forts)

t °C	50	75	100	125
	log _T k			
(Cu9A)	$\text{HCuO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Cu(OH)}_2 (\text{s})$			
	16,3	15,3	14,5	13,7
(Cu9B)	$\text{HCuO}_2^- + \text{H}^+ = \text{CuO(s)} + \text{H}_2\text{O}$			
	18,1	17,1	16,2	15,6
(Cu10)	$\frac{1}{2} \text{HCuO}_2^- + \frac{3}{2} \text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O}$			
	17,9	17,0	16,1	15,4
(Cu11)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2 \text{H}^+ = 2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$			
	9,4	8,8	8,2	7,8
(CuCl1)	$\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^0$			
	2,6 ₉	2,7 ₀	2,7 ₃	2,7 ₆
(CuCl2)	$\text{Cu}^+ + 2 \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$			
	5,6 ₀	5,6 ₃	5,6 ₈	5,7 ₃
(CuCl3)	$\text{Cu}^+ + 3 \text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^{2-}$			
	4,6	4,4	4,2	4,1 ₇
(CuCl4)	$\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuCl(s)}$			
	6,5	6,3	6,2	6,1
(CuCl5)	$\text{CuCl(s)} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$			
	-0,9	-0,7	-0,5	-0,4
(CuCl6)	$\text{CuCl(s)} + 2 \text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^{2-}$			
	-1,8	-1,9	-1,9	-1,9
(CuCl7)	$2 \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl(s)} + 3 \text{H}^+$			
	-6,4	-5,5	-4,7	-4,0
(CuCl8)	$2 \text{Cu}^+ + 4 \text{Cl}^- = \text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$			
	11,1	9,5	8,2	7,1

Tabell 2 (forts)

$t^{\circ}\text{C}$	50	75	100	125
	$\log_T k$			
(C4)	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$			
	6,2	6,0 ₅	6,0	5,9
(C5)	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$			
	10,1 ₉	10,1 ₇	10,2 ₆	10,4 ₄
(CuL1)	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3^0$			
	7,5	8,5	9,4-8,8	10,3-9,4
(CuL2)	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-} = \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$			
	11,2	12,8-11,6	14,8-12,2	17,1-12,8
(CuL3)	$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CuCO}_3(\text{s})$			
	9,9	10,3	10,7	11,2-10,3
(CuL4)	$2 \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+$			
	6,1	6,9	7,7	8,5-7,8
(CuL5)	$3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+$			
	18,9	19,9	21,0-20,0	22,2-20,5

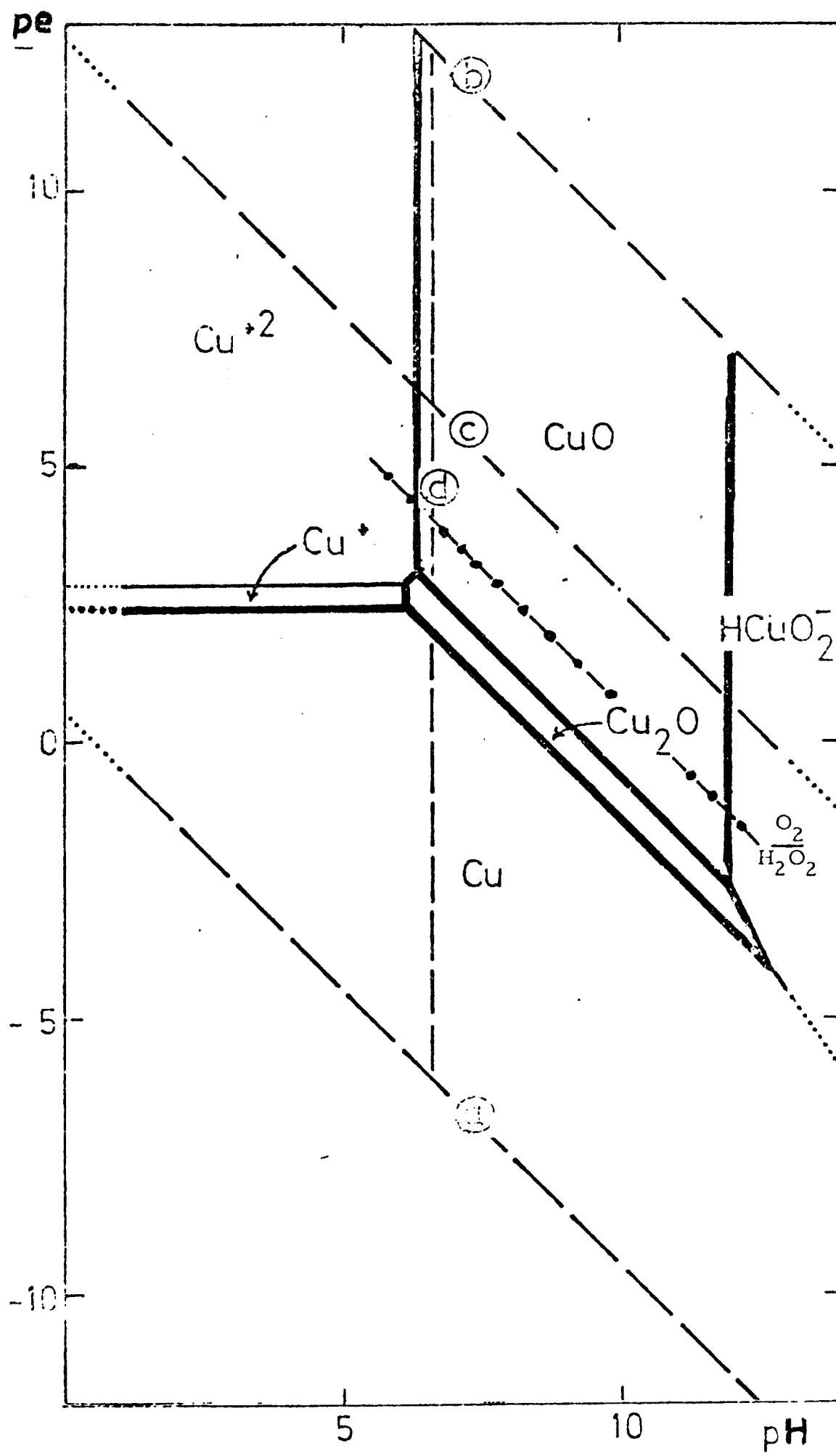


Fig. 1. $pe(pH)_T$ diagram för koppar - vatten systemet vid 50°C , 1 atö.

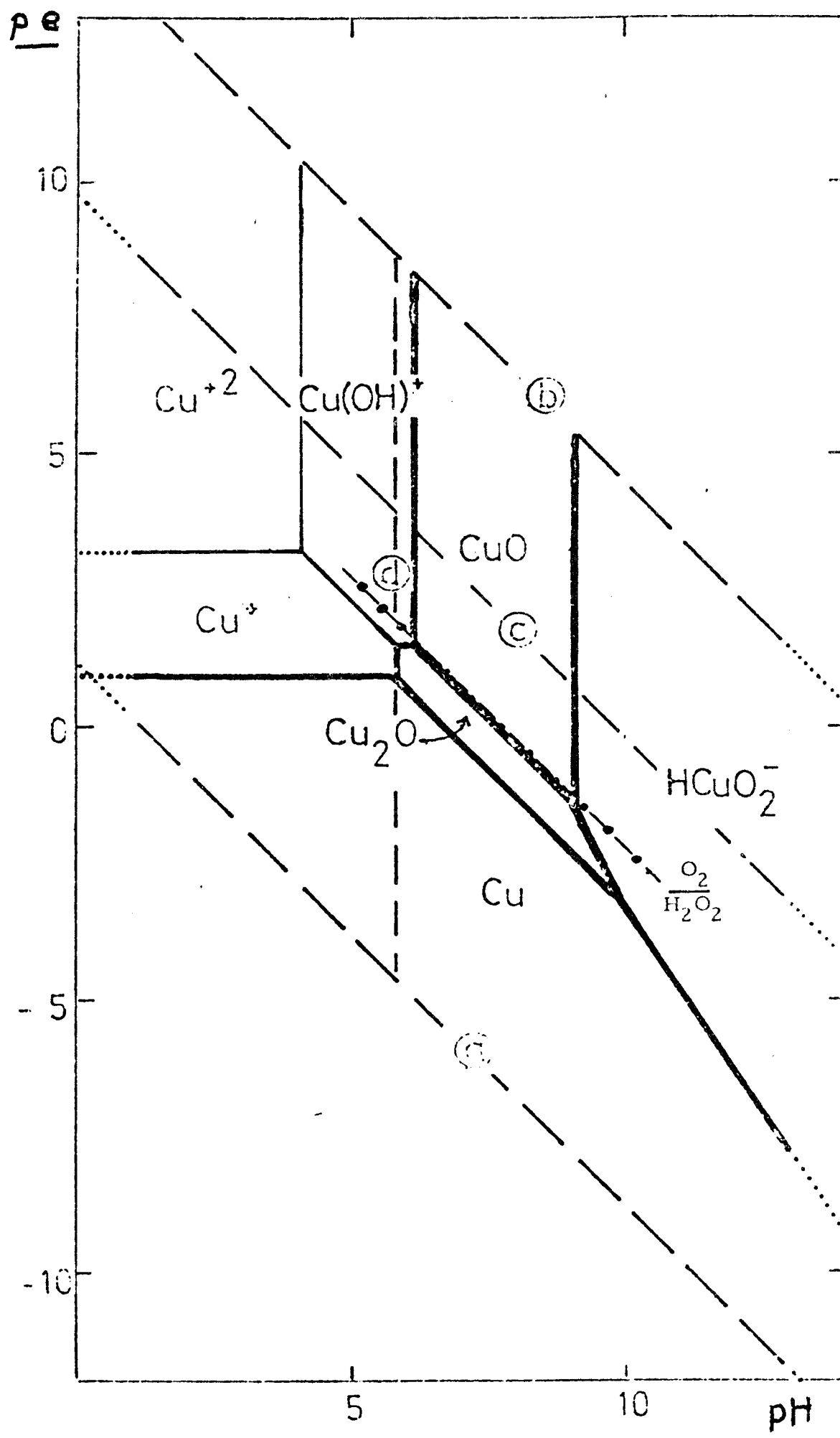


Fig. 2 $pe(pH)_T$ diagram för koppar - vatten systemet vid 150°C , 5 atö.

TERMODYNAMISKA BERÄKNINGAR AV JÄMVIKTSKONCENTRATIONERNA FÖR SYSTEMET
 $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^- \text{-CO}_3^{2-} \text{-SO}_4^{2-} \text{-HS}^- \text{-F}^-$ VID OLIKA REDOXPOTENTIAL OCH TEMPERATUR

Ingmar Grenthe och Tom Wallin
 Institutionen för oorganisk kemi
 Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm

Svavelbärande species och termodynamiska data

Reduktionen av svavel(VI) kan ske till flera olika lägre oxidationstal. Redoxjämvikterna är starkt pH-beroende. Dessa förhållanden komplicerar den termodynamiska behandlingen av systemet. För att få en uppfattning om huvudreaktionen/reaktionerna har redoxdiagram konstruerats. Dessa gäller för pH = 8,5 (Figur 1a), pH = 7,5 (Figur 1b) och pH = 9,5 (Figur 1c). Diagrammen har beräknats med hjälp av de reduktionskonstanter som återfinns i Tabell 1 [1-4].

Tabell 1. Relevanta species och reduktionskonstanter i svavelsystemet vid 25°C.

Reaktion	$\log_T K_r$
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 31,3
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S(s)} + 8\text{OH}^-$	- 75,7
$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 8\text{OH}^-$	-100,6
$2\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^-$	-101,2
$\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HS}^- + 9\text{OH}^-$	- 92,9
$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{S(s)} + \frac{1}{2}\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + \frac{1}{2}\text{HS}^-$	- 8,56
$\text{CuCl}_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + 2\text{Cl}^-$	3,26
$\text{CuS(s)} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + \text{HS}^-$	- 33,4

Vid konstruktionen av redoxdiagrammet för svavelsystemet har $[\text{SO}_4^{2-}]$ använts som referens. Ekvationerna för de räta linjerna är vid pH = 8,5:

$$\log \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = -31,3 - 2\text{pe} - 2\text{pH} + 2\text{pK}_w = -20,3 - 2\text{pe}$$

(1978-03-29)

$$\log \frac{a_{S(s)}}{[SO_4^{2-}]} = -31,7 - 6pe \quad ; \quad \log \frac{[S_2O_4^{2-}]^{\frac{1}{2}}}{[SO_4^{2-}]} = -28,3 - 3pe$$

$$\log \frac{[S_2O_3^{2-}]^{\frac{1}{2}}}{[SO_4^{2-}]} = -23,1 - 4pe \quad ; \quad \log \frac{[HS^-]}{[SO_4^{2-}]} = -43,4 - 8pe$$

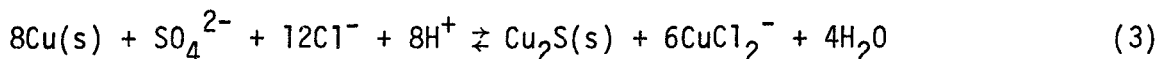
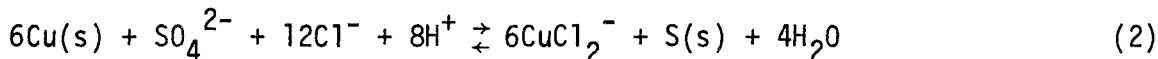
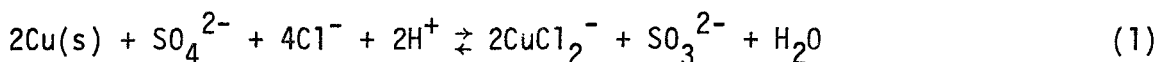
Koppar-svavelsystemet, systemdefinition, termodynamiska data

Samma förutsättningar som i Bil B 1 gäller för beräkningarna. I Figur 2 visas redoxdiagrammet för koppar i "normalvatten" med pH = 8,5, pCl = 1,85, $pSO_4^{2-} = 3$, T = 25°C. Till vänster om linjen för $1/2Cu_2S(s)$ är koppar(I)-sulfid termodynamiskt stabil, till höger om linjen är metallisk koppar stabil.

Jämviktskonstanten för reaktionen:

$2Cu(s) + SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow Cu_2S(s) + 4H_2O$ är vid 25°C $\log K_r = 50$.
Vid 100°C har konstanten enligt Vannerberg [5] värdet $\log K_r = 28$, d v s existensområdet för metallisk koppar har ökats mot lägre pe-värden med stigande temperatur (Figur 2b).

Oxidation av koppar kan också ske genom exempelvis följande reaktioner:



Vid samtliga redoxprocesser, även de där fasta sulfidiska kopparfaser bildas, erhålles $CuCl_2^-$ i lösning, eftersom detta partikelslag enligt Figur 2 är helt dominerande under de förhållanden som råder i "normalvatten".

Av Figur 1a framgår att reduktionen av SO_4^{2-} till SO_3^{2-} dominerar vid $pe > -3$, kvoten $[SO_3^{2-}]/[SO_4^{2-}]$ är $< 10^{-14,5}$, d v s mängden koppar som oxideras av SO_4^{2-} är helt försumbar.

Vid $pe < -3$ kan SO_4^{2-} reduceras till fritt svavel eller vätesulfid. Reduktion till tiosulfat dominerar inte i det aktuella pe-området.

Jämviktskoncentrationen $CuCl_2^-$ kan beräknas för de tre ovanstående huvudreaktionerna. Resultaten är bara användbara i de halt- och pe-områden där

respektive reaktion dominerar.

För (1) är:

$$\frac{[SO_3^{2-}][CuCl_2^-]^2}{[SO_4^{2-}][Cl^-]^4[H^+]^2} = 10^{-9,8}$$

Enligt redoxdiagrammet bör reduktionen av SO_4^{2-} vara obetydlig, varför

$$[SO_4^{2-}] = 10^{-3}, \text{ pH} = 8,5, \text{ pCl} = 1,85$$

$$[CuCl_2^-] = 2[SO_3^{2-}] = x$$

$$\text{d v s } 1/2x^3 = 10^{-9,8} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4} \cdot 1,85 \cdot 10^{-2 \cdot 8,5} = 10^{-37,20}$$

$$x = 10^{-36,9/3} = 10^{-12,3}$$

Oxidationen av koppar är helt försumbar.

För (2) är:

$$\frac{[CuCl_2^-]^6}{[SO_4^{2-}][Cl^-]^{12}[H^+]^8} = 10^{16,7}$$

$$[CuCl_2^-] = x$$

$$x^6 = 10^{16,7} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-12 \cdot 1,85} \cdot 10^{-8 \cdot 8,5} = 10^{-76,5}$$

$$x = 10^{-12,75}$$

Även i detta fall är oxidation av koppar med sulfat försumbar.

För (3) är:

$$\frac{[CuCl_2^-]^6}{[SO_4^{2-}][Cl^-]^{12}[H^+]^8} = 10^{30,66} \quad ; \quad x^6 = 10^{-62,5} \quad ; \quad x = 10^{-10,4}$$

Oxidationen är försumbar

Det mest ogynnsamma fallet för en oxidation av koppar med sulfat inträffar vid en kombination av hög kloridhalt och lågt pH.

För en lösning med $\text{pCl} = 0,85$, $\text{pH} = 7,5$ blir halten $CuCl_2^-$ beräknad enligt (3):

$$x^6 = 10^{30,7} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-12 \cdot 0,85} \cdot 10^{-8 \cdot 6,5} = 10^{-42,5}$$

$$x = 10^{-7,1}$$

pCl = 0,85 svarar mot kloridhalten i Östersjövatten och det är inte troligt att denna halt kommer att överskridas om avfallsdepån förlägges till Sveriges ostkust. pH i grundvattnet bör inte tillåtas sjunka under 7. Med tanke på sammansättningen hos grundvatten och buffertmaterial i avfallsdepåns tunnelsystem bör systemets buffertkapacitet vara tillräckligt stor för att förhindra en pH-sänkning.

Möjligheten av en pH-sänkning genom pyritoxidation behöver inte beaktas, dels är mängden syre mycket låg, dels är buffertkapaciteten i systemet hög.

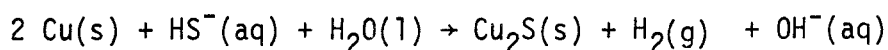
Den mängd koppar som försvinner genom oxidation med sulfatjon kan beräknas på samma sätt som oxidationen med syre.

Vid pCl = 0,85, pH = 7,5 är jämviktskoncentrationen $\text{CuCl}_2^- = 10^{-7,1}$ M. Den ursprungliga sulfatkoncentrationen har reducerats med $(10^{-7,1})/6$ M, d v s varje m^3 vatten kan maximalt oxidera ungefär 6,4 mg koppar. Som jämförelse kan nämnas att varje m^3 vatten med syrehalten 10 ppm kan oxidera max 80 g koppar.

Reaktionerna (1) - (3) leder alltså inte till någon påtaglig oxidation av metallisk koppar under de förhållanden som kan förväntas råda i "normalvatten". Man kan emellertid förvänta sig en viss oxidation som troligen leder till en ytbeläggning av sulfidiska kopparfaser.

Oxidation av metallisk koppar med sulfat är försumbar om den inte leder till bildning av Cu_2S (se sid 3). Denna process är endast termodynamiskt möjlig vid låga pe-värden ($\text{pe} < -3,5$ vid 25°C).

Koppar kan också oxideras av vatten och vätesulfid under bildning av Cu_2S och vätgas.



$$\Delta G^0 = -4,38 \text{ kcal} \quad T = 25^\circ\text{C}$$

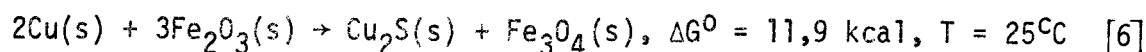
Vid pH = 8,5 och jämvikt är kvoten $P_{\text{H}_2}/[\text{HS}^-] = 10^{8,7}$

d v s vätesulfid i grundvatten ger i stort sett en ekvivalent mängd koppar(I)-sulfid. Mängden bildad Cu_2S bestämmes av flödes hastigheten i systemet, av koncentrationen vätesulfid i vattenfasen samt av diffusions hastigheten för HS^- .

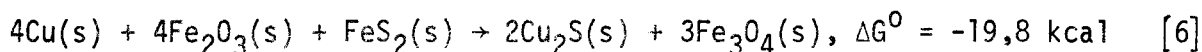
Koppar-järn-systemet; möjliga reaktioner med buffertmaterialet

I buffertmaterialet är ett antal olika reaktioner mellan koppar samt järn och sulfidbärande species möjliga.

Redoxpotentialen i systemet bör vara så låg att inga oxidiska kopparfaser bildas. Detta framgår av Figur 2a och 2b samt av ΔG^0 för följande process:

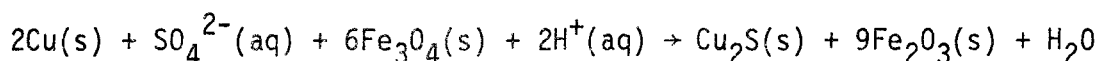


Bildning av Cu_2S kan också ske genom exempelvis följande reaktion:



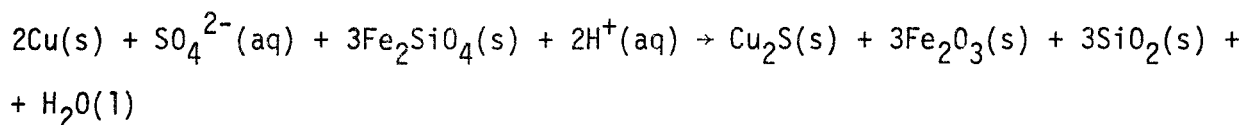
Samtliga järnbärande faser förekommer i buffertmaterialet eller bildas genom inverkan av grundvatten.

Redoxpotentialen i buffertmaterialet kan bli så låg att oxidation av koppar med sulfat blir termodynamiskt möjligt, t ex enligt följande:

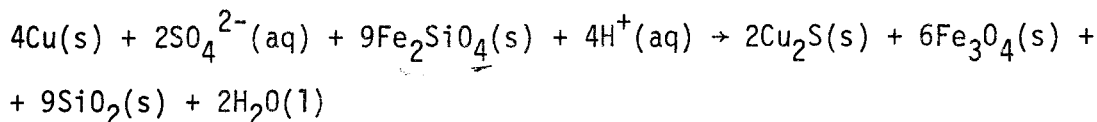


$$\Delta G^0 = -40,8 \text{ kcal} \quad [6]$$

Järn(II) kan förekomma som silikat och följande förlopp är också termodynamiskt möjliga:



$$\Delta G^0 = -55,0 \text{ kcal} \quad [6]$$



$$\Delta G^0 = -127,0 \text{ kcal} \quad [6]$$

Den sista reaktionen är möjligen huvudförlopp. Vid de betingelser som råder i bufferten, dvs pH = 8,5, pHS = 6,8±1,4, pSO₄ = 3, är $\Delta G = -75 \text{ kcal}$, reaktionen är spontan åt höger, d v s SO_4^{2-} oxiderar koppar under bildning av Cu_2S . ΔG^0 -värdena avser i samtliga fall temperaturen 25°C. [6]

Det finns flera geologiska belägg för att sulfatjonen är stabil i starkt reducerande miljö, t ex förekomster av gips på stora djup. Orsaken till

detta är förekomsten av en mycket stark kinetisk hämning för oxidationsprocessen. Denna innebär att den hastighet med vilken sulfatjon oxiderar koppar är mycket låg. Den mängd koppar som oxideras av sulfat bör därför vara försumbar även under tidsperioder som uppgår till hundratusentals år.

En översikt av de dominerande species i systemen koppar - svavel - vatten, respektive koppar - järn - svavel - vatten, visas i följande Pourbaixdiagram (fig 3,4), hämtade från P. Duby [7]. Dessa data hänför sig till en temperatur av 25°C och aktiviteten 1 (ett) hos alla deltagande species. Förhållandena i buffertmaterialet är sådana att bildning av Cu_5FeS_4 inte ter sig sannolik.

Ferreira [8] har sammanställt redoxdata för systemen Fe-S- H_2O och Cu-S- H_2O vid temperaturerna 25°C, 100°C och 150°C (fig 5, 6).

Figur 5 visar $E_h = f(\text{pH})$ i Fe-S- H_2O -systemet vid 100°C. Vid pH = 8,5 bör redoxpotentialen bestämmas av de fasta faserna Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - FeS_2 , d v s $E_h \sim -0,4$ V. Figur 6 visar att man vid denna temperatur ligger inom stabilitetsområdet för Cu_2S . Halten svavelbärande jonslag är 0,1 M, d v s mycket högre än i grundvattnet i avfallsförvaret. Enligt relativdiagrammet Figur 2b befinner vi oss inom stabilitetsområdet för metallisk koppar, då sulfathalten är 100 mg/l, 10^{-3} M.

Den initialt höga temperaturen i förvaret ökar snarast stabiliteten hos kopparkapseln.

REFERENSER

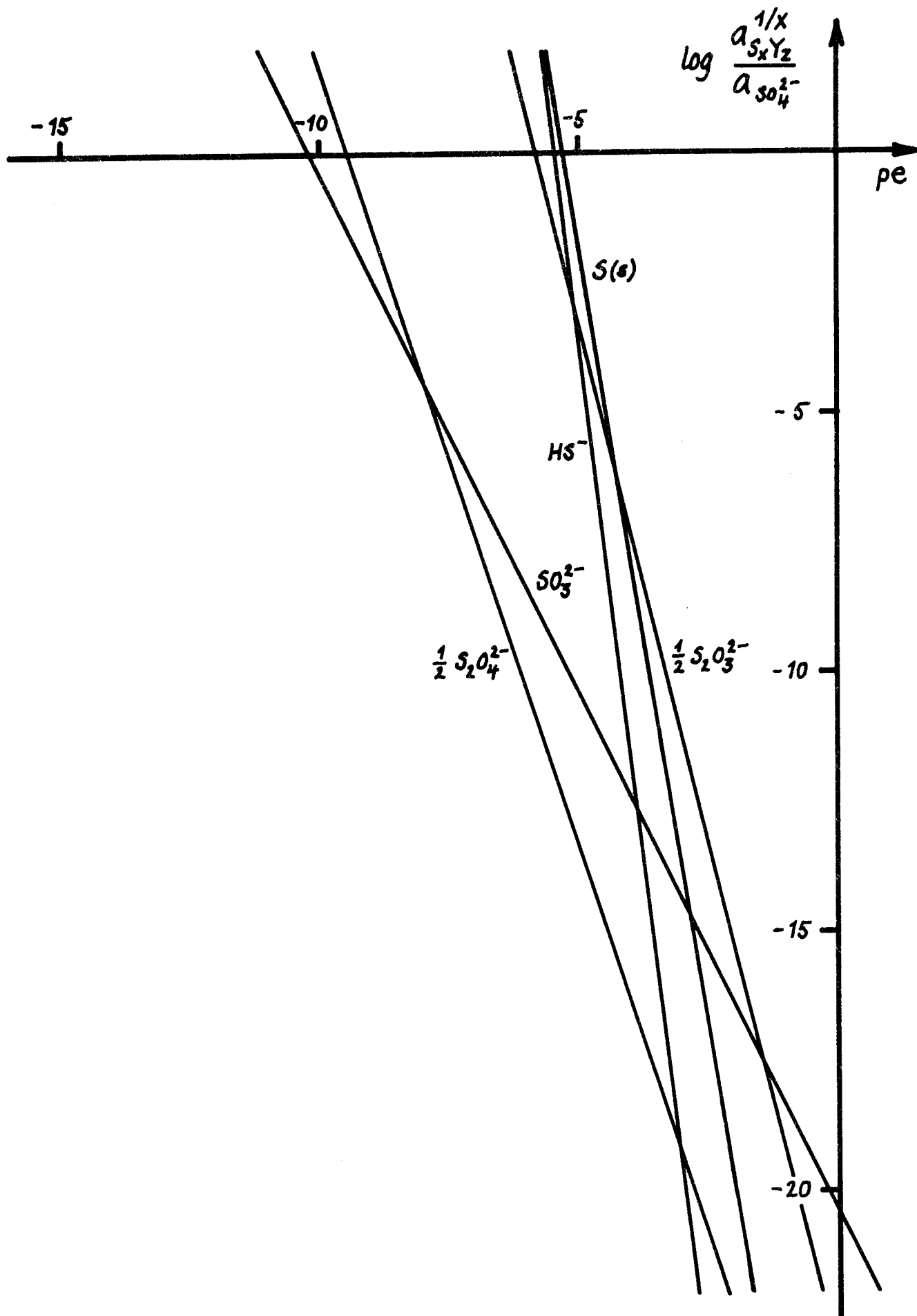
1. Sillen, L.G. and Martell, A.F: Stability Constants of Metal Ion Complexes. The Chemical Society, London, Spec. Publ. No 17, 1964, and No 25, 1971.
2. Latimer, W.M: The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd Ed. Prentice Hall, New Jersey, 1952.
3. Pourbaix, M: Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966.
4. Richard, D.T: The Chemistry of Copper in Natural Aqueous Solutions. Almqvist & Wiksell, Ekerön 1970.
5. Vannerberg, N.G. and Vannerberg, M: Redoxbuffertssystem lämpliga vid kopparkapsling av radioaktivt material. Rapport till KBS 1978.

6. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. U S Department of Commerce. National Bureau of Standards, 1969.
7. Duby, P: The Thermodynamic Properties of Aqueous Inorganic Copper Systems. Incra Series on the Metallurgy of Copper, International Copper Research Association Inc, 1977.
8. Ferreira, R.C.H: High-temperature E-pH diagrams for the systems S-H₂O, Cu-S-H₂O and Fe-S-H₂O, in "Leaching and reduction in hydrometallurgy". Ed. Burkin A.R. The Institute of Mining and Metallurgy 1975.

Figur 1a.

REDOXDIAGRAM FÖR SVAVELSYSTEMET
vid $\text{pH} = 8,5$, $T = 25^\circ\text{C}$

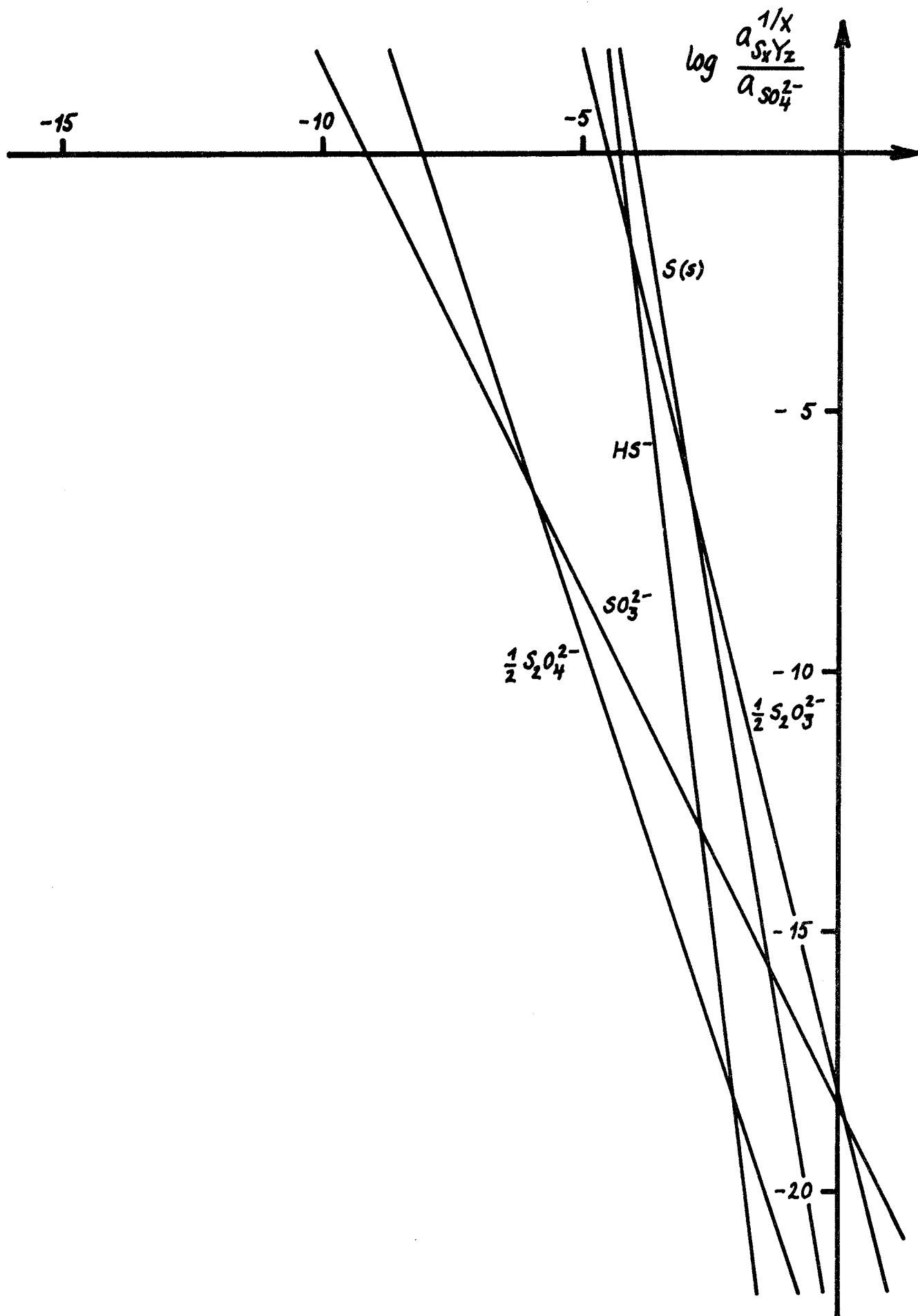
KBS-rapport
770725



Figur 1b.

REDOXDIAGRAM FÖR SVAVELSYSTEMET
vid $\text{pH} = 7,5$, $T = 25^\circ\text{C}$

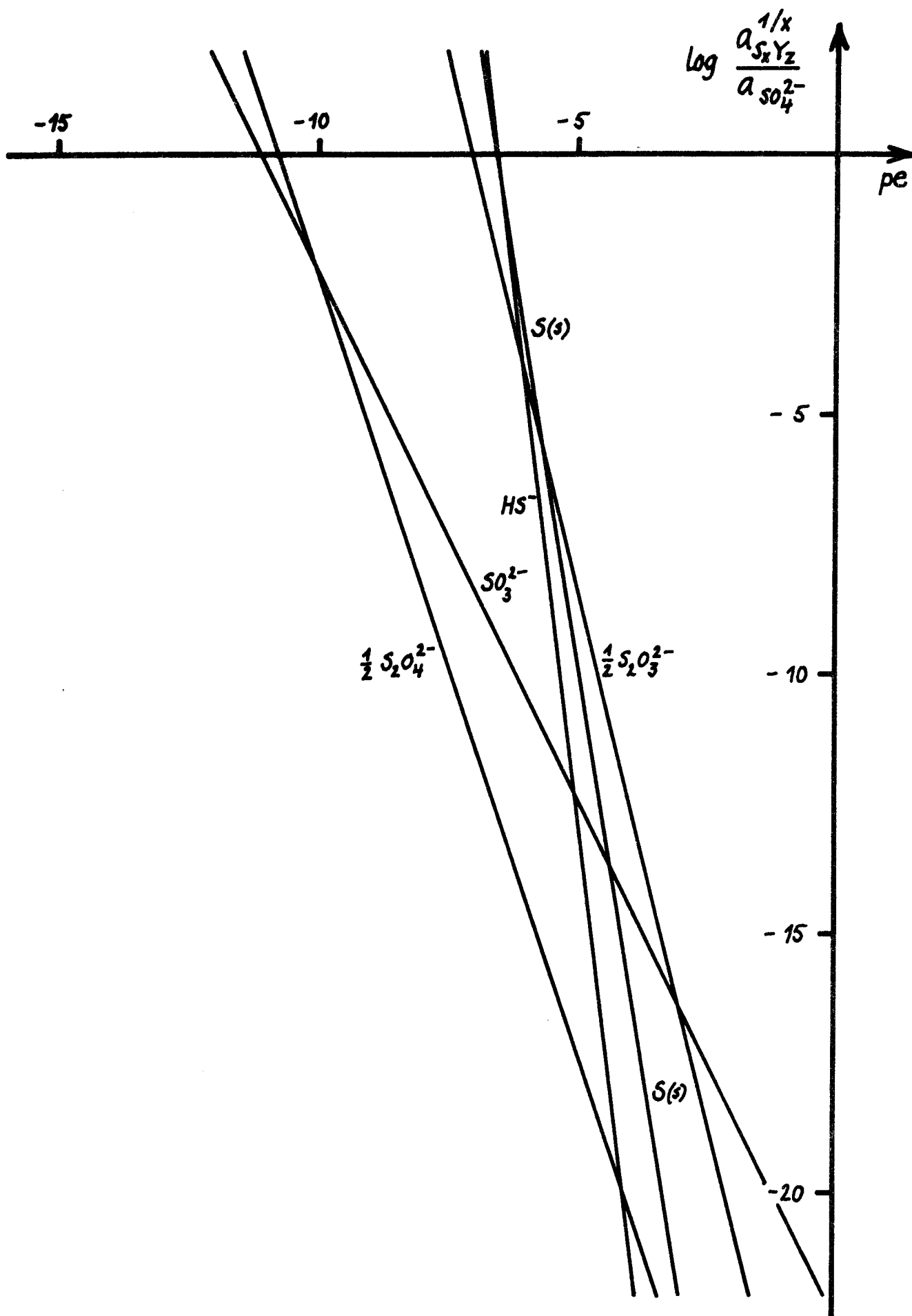
KBS-rapport
770725



Figur 1c.

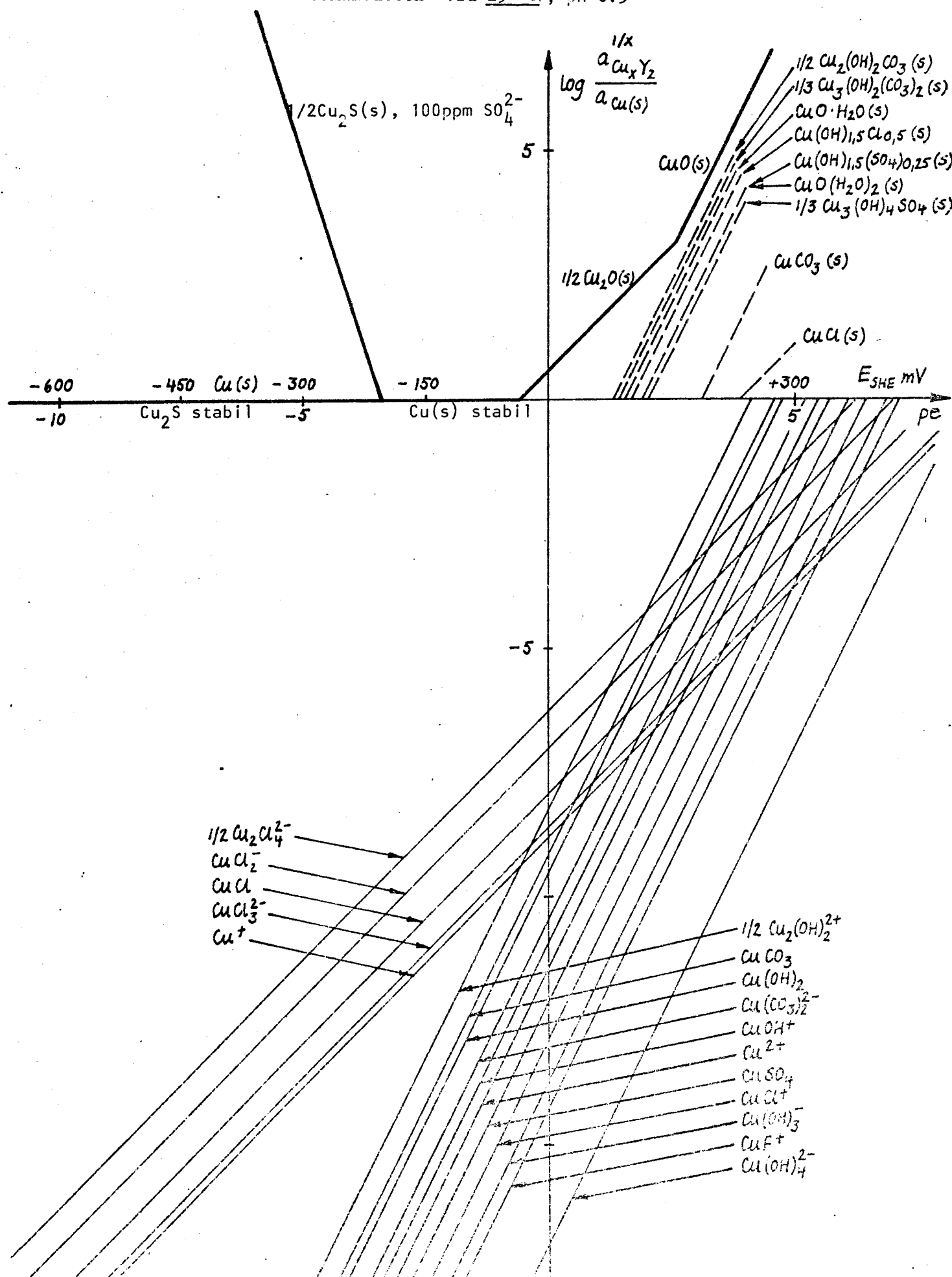
REDOXDIAGRAM FÖR SVAVELSYSTEMET
vid $\text{pH} = 9,5$, $T = 25^\circ\text{C}$

KBS-rapport
770725



Figur 2a

Redoxdiagrammet för systemet
 $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{F}$
 "Normalvatten" vid 25°C , $\text{pH}=8.5$

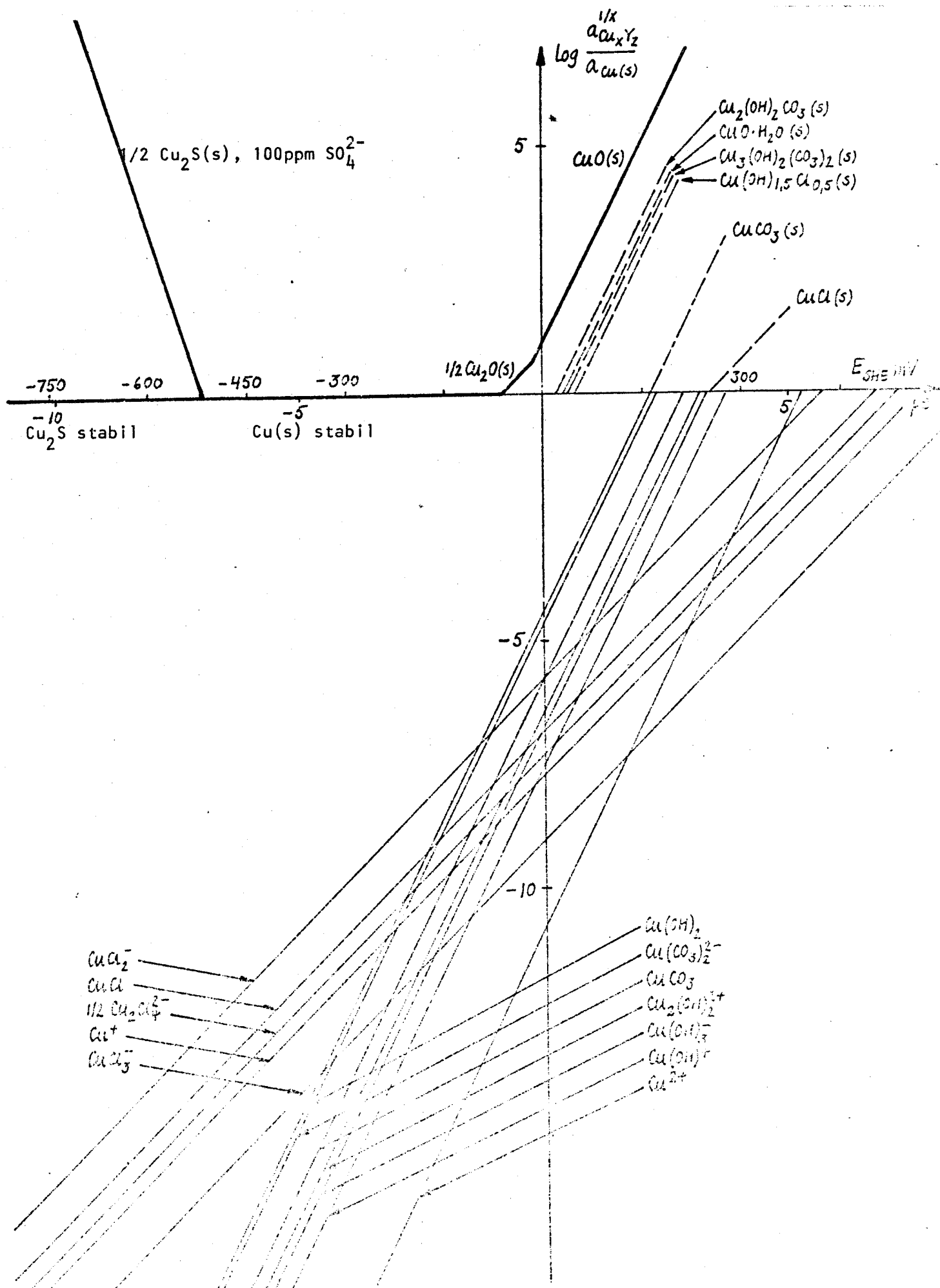


Figur 2b

Redoxdiagrammet för systemet

$\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^--\text{CO}_3^{2-}$

"Normalvatten" vid 100°C , $\text{pH}=8.5$



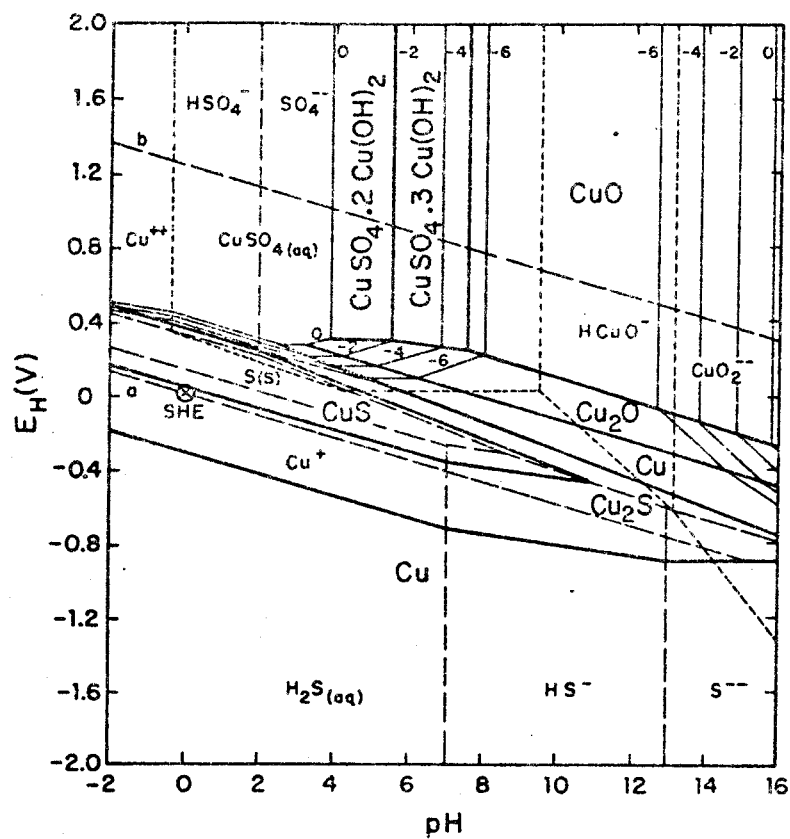


Fig. 3 Potential-pH equilibrium diagram for the copper-sulfur-water system at 25°C, for unit activities of the sulfur ligands. [7]

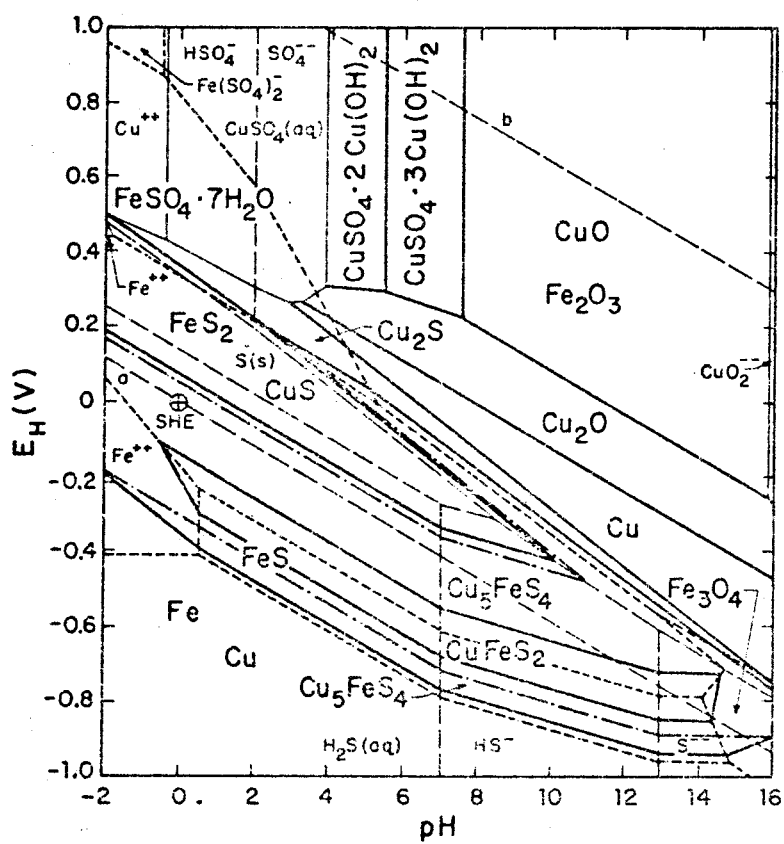


Fig. 4 Potential-pH equilibrium diagram for the copper-iron-sulfur-water system at 25°C, for unit activities of all dissolved species. [7]

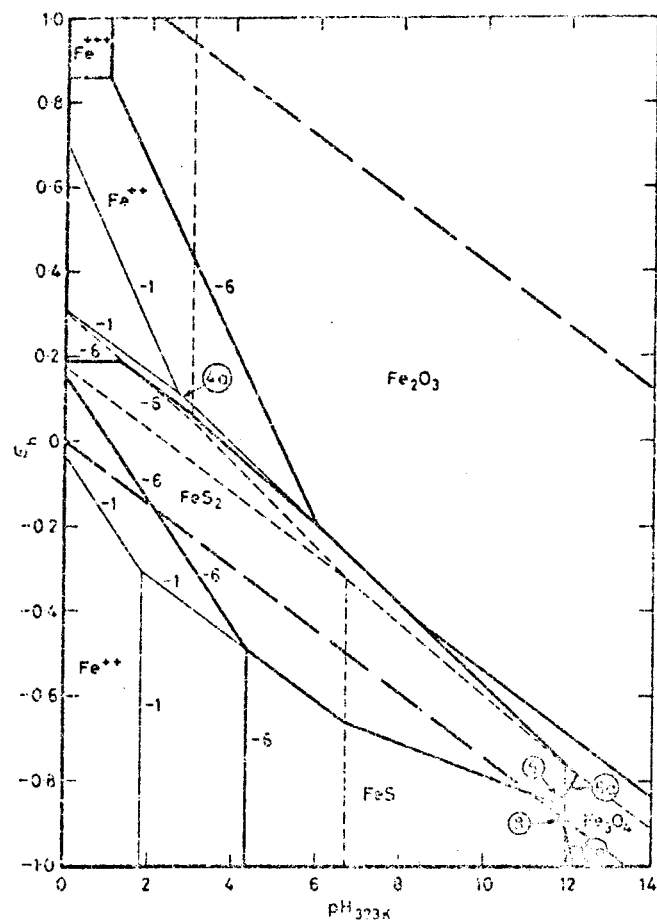


Fig. 5 Equilibrium diagram for iron oxides and sulphides in water at 373K and 1 atm pressure. Activities of iron ions, 10^{-1} and 10^{-6} M; sulphur-containing ions, 10^{-1} M

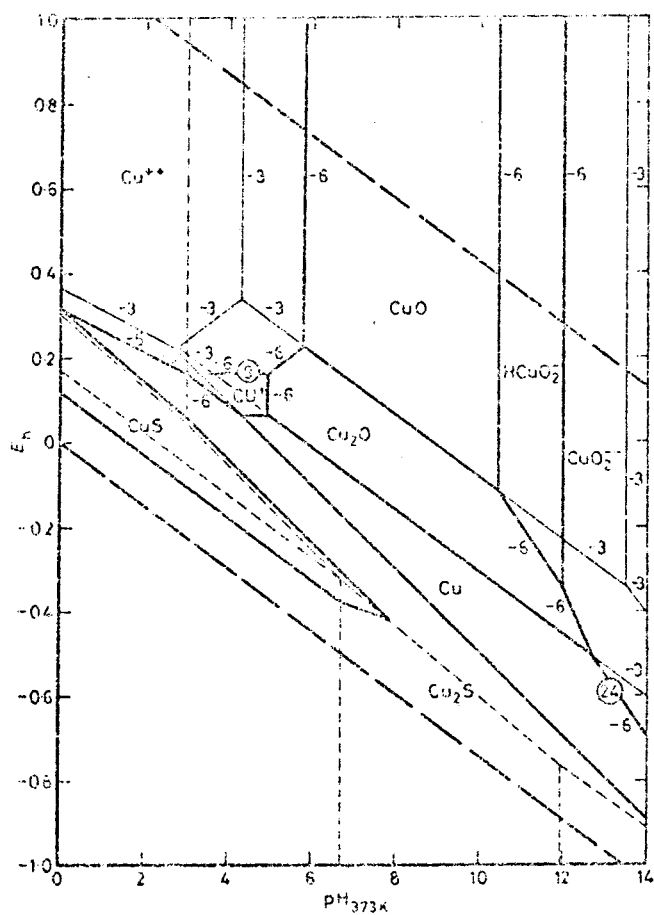


Fig. 6 Equilibrium diagram for copper oxides and sulphides in water at 373K and 1 atm pressure. Activities of copper-containing ions, 10^{-3} and 10^{-6} M; sulphur-containing ions, 10^{-1} M

TERMODYNAMISKA FÖRUTSÄTTNINGAR FÖR OXIDATION AV KOPPAR MED NITRAT - SYSTEMDEFINITION

Ingmar Grenthe och Tom Wallin
Institutionen för oorganisk kemi
Kungl Tekniska Högskolan

Förutsättningar

- Systemet - Ren Cu(s) + NO_3^- + katalysator (ev bakterier); ingen redoxbuffert; normalvatten, $\text{pH} = 7,5 - 9,5$; $t = 25^\circ\text{C}$.
- Termodynamik - Inga reaktionshämmningar - vilka normalt har avgörande betydelse för de flesta redoxprocesser i N-systemet.
- Radiolys - Ingen hänsyn till radiolys; en sådan kan dock i vissa fall tänkas underlätta jämviktsinställning.
- Reservation - På grund av svårigheterna att åstadkomma jämvikt i verkliga system, tillhör kvävejämvikterna i vattenlösning de mindre säkert bestämda (trots sin stora tekniska betydelse); alltså stor osäkerhet i jämviktskonstanterna.
- Enheter - För lösta species: mol/liter (M)
För gasformiga species: atm.

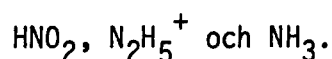
Kvävebärande species och termodynamiska data (Figur 1)

I NO_3^- har kväve oxidationstalet V och kan tänkas bli reducerat till något eller några av oxidationstalen ned till -III (NH_4^+). Vid uppritande av redoxdiagrammet har huvudsakligen dominerande species medtagits och då protolysjämvikter förekommit har endast det jon- eller molekylslag som dominerar vid $\text{pH} = 8,5$ inlagts.

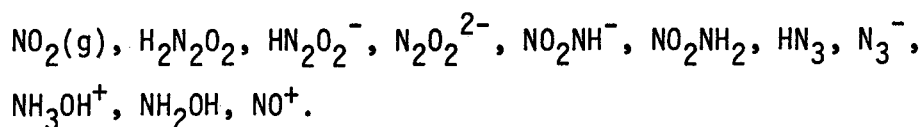
Tabell 1. Species och jämviktskonstanter för bildning av $\frac{1}{2} \text{N}_2 (\text{g})$ [1,2,3]

	$\log_{298} K$
NO_3^-	105,2
NO_2^-	76,9
$\text{NO} (\text{g})$	56,7
$\frac{1}{2} \text{N}_2\text{O}(\text{g})$	26,7
$\frac{1}{2} \text{N}_2\text{H}_4$	11,7
NH_4^+	-13,9

Följande viktiga protolysprodukter har ej inlagts:



Följande mindre dominerande species har bedömts ej påverka huvudfrågan och därför ej inritats:



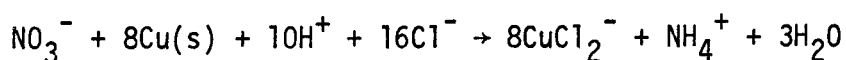
Löslighetsjämvikterna för NO , N_2O och N_2 har ej markerats, vilket dock ej förändrar nedanstående slutsatser.

Möjliga effekter av NO_3^-

Av redoxdiagrammen för koppar och kväve framgår att under förutsättning att termodynamisk jämvikt uppnås kan tre olika möjligheter särskiljas vid $\text{pH} = 8,5$.

1. Så små mängder NO_3^- att NH_4^+ dominerar

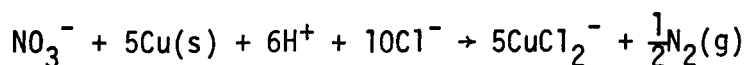
Huvudförlopp:



I detta pe-område ($\text{pe} < -7$) är jämviktshalten av $\text{CuCl}_2^- < 10^{-13,5}$. Således en försumbar kopparoxidation.

2. Kvävgas blir huvudprodukt men tillräckligt med NO_3^- finns ej för att $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ skall bildas

Huvudförlopp:

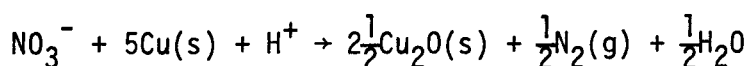


$$-7 < \text{pe} < -1, [\text{CuCl}_2^-] < 10^{-8}$$

∴ Obetydlig oxidation av $\text{Cu}(\text{s})$.

3. Kvävgas blir huvudprodukt och tillräckligt med NO_3^- för $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ -bildning

Huvudförlopp:



$$\text{pe} = -0,94, [\text{CuCl}_2^-] \approx 10^{-8}, \text{erforderlig } [\text{NO}_3^-] > 10^{-8}/5$$

All $[\text{NO}_3^-] > 10^{-8}/5 \approx 2 \cdot 10^{-9}$ ger $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ -bildning och således förbrukning av Cu-mängd motsvarande $5 \times [\text{NO}_3^-]$.

Bildning av koppar(I)oxid inträffar redan vid mycket låga halter (nitrat + nitrit). Halterna i "normalvatten" bör rimligtvis vara mycket låga, enligt analysdata (bil A) mindre än 2,5 mg/l. Totalkoncentration och vattenflöde avgör hur mycket koppar som oxideras.

Beräkningen visar att oxidation av koppar med nitrat är termodynamiskt möjlig. Reaktionshastigheten är, liksom i fallet sulfat, extremt låg. Man kan därför bortse från nitrat/nitrit som tänkbara oxidanter för koppar.

REFERENSER

1. Sillén, L.G. and Martell, A.E: Stability Constants of Metal Ion Complexes. The Chemical Society, London, Spec. Publ. No 17, 1964, and No 25, 1971.
2. Latimer, W.M: The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions. 2nd Ed. Prentice Hall, New Jersey, 1952.
3. Pourbaix, M: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966.

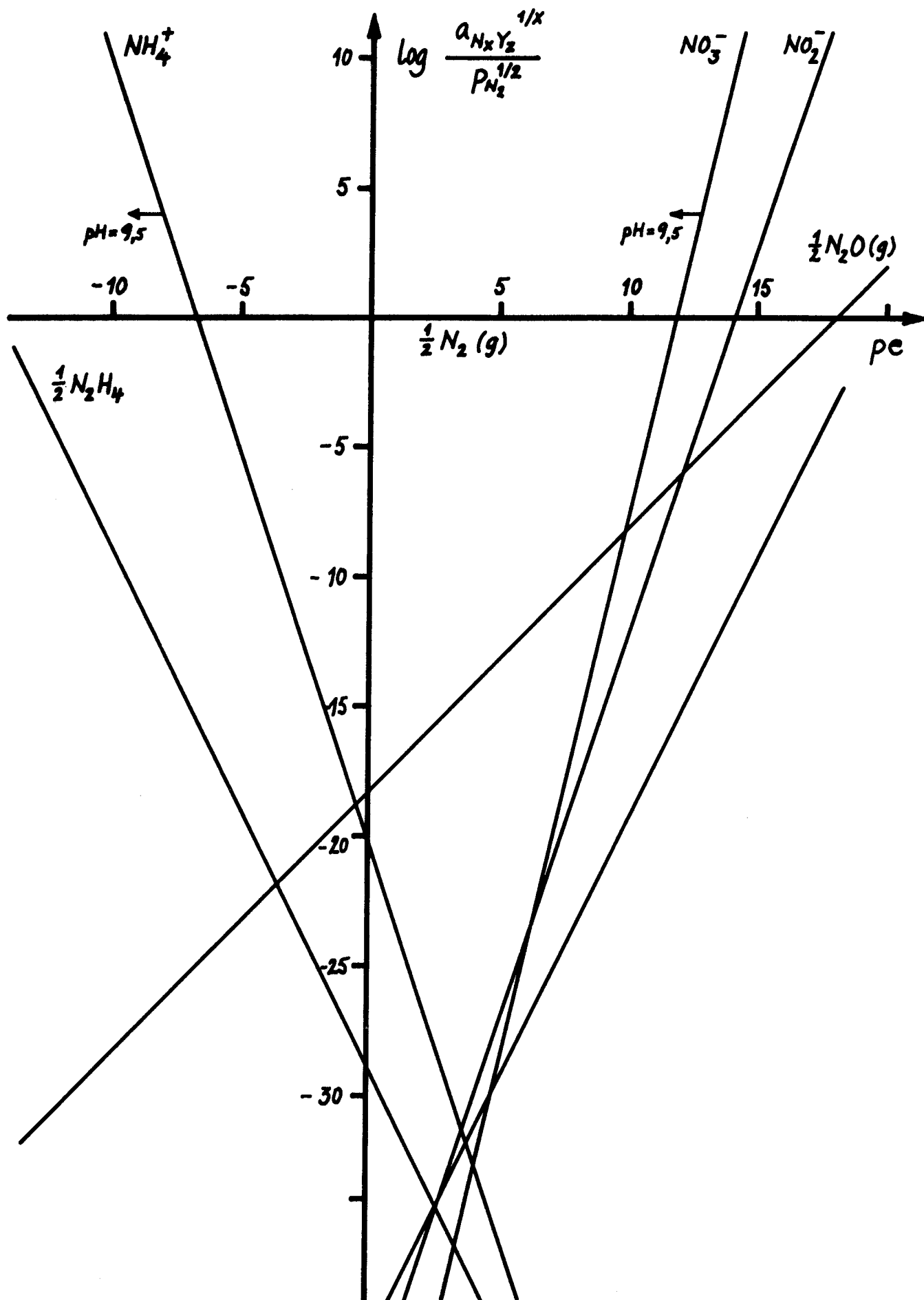
Figur 7.

REDOXDIAGRAMMET FÖR KVÄVE

(dominerande species)

$T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8,5$ (9,5) "Normalvatten"

KBS-rapport
770725



Bestämning av redoxpotential i grundvatten från Stripa och Finnsjön.

Ingmar Grenthe

Institutionen för oorganisk kemi, KTH.

Inledning. Ur redoxpotentialen i ett system kan man ofta på ett enkelt sätt avgöra om allmän korrosion av metalliska material är möjlig eller ej. Detta förhållande illustreras i ett sk relativdiagram för koppar i ett akvatiskt system med ungefär samma typsammansättning som de här undersökta grundvattnen. Bilaga B1, sid 9. Av diagrammet framgår, att metallisk koppar inte är stabil vid redoxpotentialer större än ungefär -45 mV.

Redoxpotentialen i de flesta grundvatten bestämmes av mineraljämvikter av olika slag t ex oxidiska faser och silikater av järn(II) och järn(III). Oftast brukar man med hjälp av standard fria bildningsenergin ΔG_j^0 beräkna redoxpotentialen i aktuella system [2,3]. Det är självfallet av stort värde, om denna kan verifieras genom direkta experimentella bestämningar. Mätningar av detta slag kompliceras emellertid ofta av den relativt låga redoxbuffertkapaciteten i systemen, ibland förekommer också lösliga sulfider, som kan "förgifta" de använda redoxelektroderna.

I denna rapport redovisas resultaten av redoxpotentialmätningar i vatten från Stripa och Finnsjön. Proverna har tagits från ungefär 400 m djup och fyllts på flaskor med gummipropp

för att förhindra kontakt med syre. Provtagningssteknik och provflaskor har utvecklats av Orrje & Co.

Mätmetod. Redoxpotentialen beräknas ur den mätta cellspänningen i ett galvaniskt element, där den ena halvcellen utgöres av provtagningsflaskan med elektrod och den andra av en yttre referenselektrod. De båda halvcellerna är förbundna med en saltbro. Elementets uppbyggnad framgår av Figur 1.

Som referenselektrod användes en silverelektrod i 10 mM AgClO_4 lösning. Två olika typer av redoxelektroder provades, en platinaelektrod, som fanns monterad i provtagningsflaskan vid provtagningsstillfället, och en guldelektrod. Denna utgjordes av en nålformad massiv guldstav, som efter provtagningen pressades genom gummiproppen. Den del av saltbron, som anslöts till vattenprovet utgjordes av ett nålformat kapillärrör, som också kunde pressas genom gummiproppen.

Resultat.

Vid mätningar med platinaelektroden erhöles en halvcellpotential av 225 mV mot normalvätgaselektrod hos grundvatten från Stripaområdet, detta svarar mot ett p_e -värde av 3,8 d v s inom korrosionsområdet för koppar. Analyser, [Bil A], av samma vatten visar på förekomster av Fe(II) och Mn(II) samt också lösta(?) sulfider. Fe(II) och Mn(II) kan vid aktuella pH inte förekomma vid den mätta redoxpotentialen. Det finns alltså anledning att anta att den mätta potentialen inte representerar systemets redoxpotential. En möjlig förklaring kan vara, att närvarande sulfider "förgiftar" platinaelektroden.

Enligt Rennerfeldt från Orrje fungerar guldelektroder betydligt bättre än platinaelektroder i sulfidhaltiga lösningar.

I en ny förösksserie ersattes platinaelektroden därför med en guldelektrod. De mätta emk-värdena och de beräknade halvcell-potentialerna framgår av Tabell 1.

Tabell 1. Emk-värden och halvcellpotential mot normalvätgaselektroden för grundvatten från Stripa och Finnsjön.

Prov nr	Lokal	Mätt emk/mV	Halvcell potential/mV
7	Stripa	-834	-152
8	Stripa	-713	-31
18	Stripa	-855	-173
19	Finnsjön	-873	-191
21	Stripa	-892	-210
14	Stripa	-707	-26
20	Finnsjön	-839	-157
24	Stripa	-821	-140

En stabil potential, ± 2 mV, erhöles efter ungefär en halvtimme. Stabiliteten kontrollerades under en tolvtimmarsperiod.

Två av mätresultaten avviker relativt kraftigt från de övriga. Innan resultaten diskuteras måste man säkerställa, att den mätta potentialen påverkas av halten syre i systemet. Detta gjordes genom att tillföra 5 ml luft med en injektionsspruta till den vänstra halvcellen. Om allt syre löser sig svarar den tillförda mängden mot ungefär 3,5 ppm syre. Mätresultaten framgår av Tabell 2.

Tabell 2. Mätt emk och halvcellpotentialer i grundvatten från Stripa, lösning 24, som syrsatts genom injektion av luft.

ml	Mätt	Halvcell
luft	emk/mV	potential/mV
0	-821	-140
5	-670	+12
15	-498	+184

Försöket visar, att tillförsel av en oxidant höjer den mätta emk. Detta antyder att den använda guldelektrodens potential är ett mått på systemets redoxpotential.

De avvikande redoxpotentialerna i prov 8 och 14 kan tänkas bero på att syre kommit in i systemet vid provtagningen. Dessa lösningar har betydligt lägre halter av järn(II) och mangan(II) än Finnsjövattnet. Redoxbuffertkapaciteten är således låg och vattnet är mera känsligt för en förorening med syre än vattnet från Finnsjön.

Om vi bortser från dessa två prov är medelvärdet av redoxpotentialen i djupgrundvatten från både Stripa och Finnsjön $-0,17 \pm 0,04$ V, d v s mätdata ligger inom det intervall $0,25 \pm 0,10$ V, som erhållits av Brotzen vid en termodynamisk modellberäkning. Ungefär samma resultat erhålles ur Pourbaix diagrammet i Bilaga B sid 8.

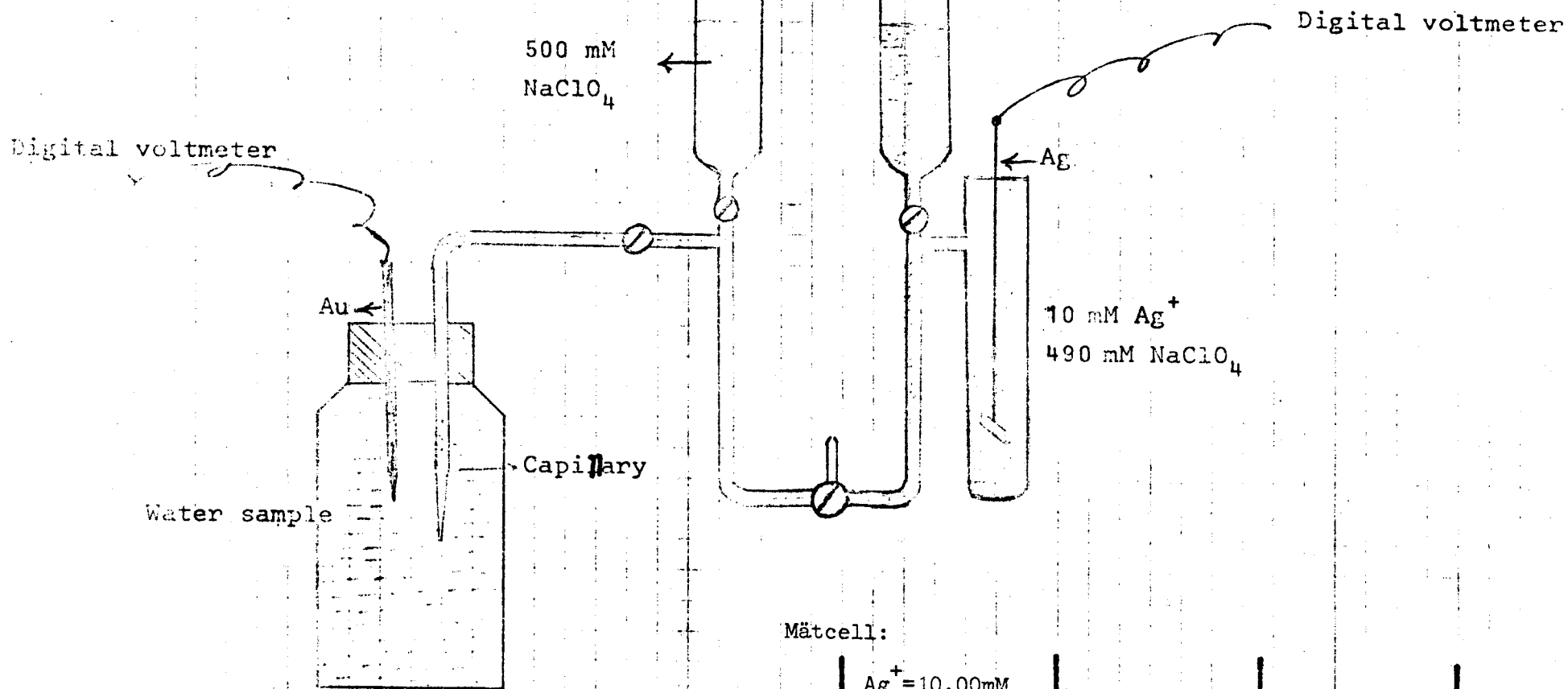
Slutsats

De funna resultaten visar, dels att meningsfulla redoxpotentialer kan bestämmas experimentellt i grundvatten, dels att termodynamiska modellberäkningar ger en tillräckligt god beskrivning av verkliga system för att kunna utgöra grund för bedömning av systemens egenskaper.

Referenser.

1. Wallin, T. och Lewis, D. Termodynamiska beräkningar för systemet $\text{Cu-H}_2\text{O-Cl}^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{F}^-$ vid olika redoxpotential och temperatur. KBS-rapport, Korrosionsinstitutet Bilaga B1.
2. Brotzen, O. Den kemiska miljön vid ett bergförvar. Kärnbränslecykelns slutsteg. Använt bränsle. KBS-rapport del 2, kap.3 under utgivning.
3. Grenthe, I. Termodynamiska synpunkter på kopparkapsling och korrosionsmiljö i avfallsförvar. KBS-rapport, Korrosionsinstitutet Bilaga B.

FIGUR 2.



Mätcell:

Ag,

Ag⁺ = 10.00mM
 Na⁺ = 490.0mM
 ClO₄⁻ = 500mM

NaClO₄ = 500mM

Grundvatten

Au(s)

GEOLOGISKT KÄNDA PROCESSER FÖR REDUKTION AV SULFAT
TILL SULFID

Rolf Hallberg
Geologiska Institutionen
Stockholms Universitet

I Bakteriell sulfatreduktion

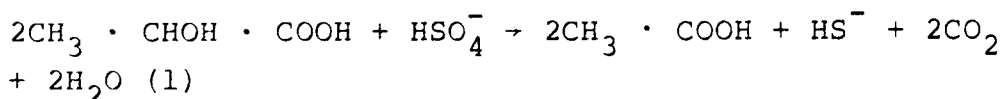
De mikrobiologiska aktiviteterna är de mest betydelsefulla i svavlets kretslopp. Utan dessa organismers medverkan skulle det mesta svavlet förekomma som sulfat, vilket är den mest stabila formen av svavel, med hänsyn till rent kemiska processer.

Svavelföreningar i naturen uppvisar oxidationstal för svavel från -2 till +6. Ett flertal bakteriella processer deltar i reduktion och oxidation av dessa föreningar. De *oxiderande* processerna utföres av *autotrofa* bakterier, dvs bakterier som endast behöver koldioxid som kolkälla för att bygga upp sina celler. De *reducerande* processerna utföres av *heterotrofa* bakterier, dvs bakterier som för att bygga upp sin egen cellmassa måste använda sig av *organiska* föreningar.

Sulfatet i havsvatten är den stora, mest lättillgängliga svavelkällan, och det är också i havsbottenarna som en stor del av svavelomsättningen sker.

De viktigaste svavelreducerande bakterierna tillhör släktena *Desulfovibrio* och *Desulfotomaculum*. De reducerar sulfat till svavelväte när de bryter ner (oxiderar) organiskt material. Dessa bakterier kräver en syrefri miljö (de är anaeroba). Man finner dem i nära nog alla syrefria miljöer, men främst i marina sediment. De är heterotrofa, dvs beroende av organiska ämnen som de bryter ner och använder som kolkälla för att bygga upp sitt eget cellmaterial.

Den bakteriella reduktionen av sulfat sker exempelvis med mjölksyra enligt formel;



Formeln angavs av Baars (1930) och har senare verifierats med experiment bl a av Ghose (1965). För bildning av en mol sulfid krävs således 2 moler mjölksyra.

Reaktionens kinetik i naturlig miljö har studerats av Bågander (1977). Reaktionens kinetik kan anses vara av 0:e ordningen ned till en sulfatkoncentration av ca 2mM. Under denna koncentration fortlöper reaktionen enligt 1:a ordningen med $k_1 = 0.89 \times 10^{-2}$ /dag med avseende på sulfat. Det som framförallt begränsar bakteriernas aktivitet i grundvatten i berg är dock tillgången på nedbrytbart organiskt material. Bakterierna föredrar organiska molekyler med 3 till 4 kolatomer. Dessa bakterier är emellertid också kända i samband med oljeförekomster varför de sannolikt kan tillgodogöra sig organiskt material med betydligt vidare kolatomspektrum.

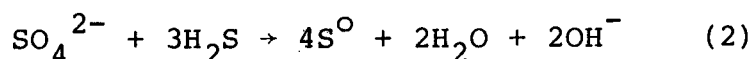
Optimala pH-värden för processen är ~ 7.5. De tolererar pH-värden mellan ca 3 och 10.

Salthaltstoleranserna är från sött vatten till mättad saltlösning. Bakteriernas aktivitet avtar i allmänhet drastiskt vid temperaturer över 60°C, men ZoBell (1963) har rapporterat några stammar som överlever upp till 104°C.

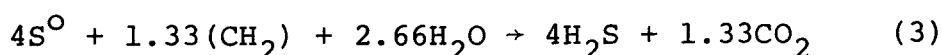
Resultatet av processen är en bildning av sulfidjoner. I naturlig miljö binds dessa framförallt till den vanligaste förekommande tungmetalljonen, vilken är järn. Järnsulfiden som bildas är ett förstadium till den stabila fasen pyrit (FeS_2). Den första järnsulfiden har en löslighetsprodukt som är $10^{-16.4}$ vid 25°C (Lindström och Bågander, MS), vilket är ett betydligt högre värde än för den stabila fasen.

II Icke-biologisk sulfatreduktion med organiskt material

Det är termodynamiskt möjligt att reducera sulfat med hjälp av organiskt material utan att bakterier katalyserar processen (Boström, 1967, Thorstenson, 1970). För att denna reaktion skall äga rum krävs dock temperaturer på över 80°C (Orr, 1974). Enligt Goldhaber och Kaplan (1974) "this reaction is known not to take place at earth surface temperatures and pressures, except when biologically mediated". Orr har studerat processen i samband med oljefyndigheter där man funnit stora mängder H₂S vilka har samma förhållanden mellan S³⁴/S³² som närvarande sulfatlösning. Detta tyder på att någon biologisk reduktion av sulfat till sulfid ej ägt rum. De H₂S mängder som bildats har dessutom varit så höga att de skulle vara toxiska för sulfatreducerande bakterier. Mekanismen för processen skulle vara att vid högre temperaturer (minst 80°C) först en reaktion mellan H₂S och SO₄²⁻ skulle äga rum, vilken ger elementärt svavel och/eller polysulfider.



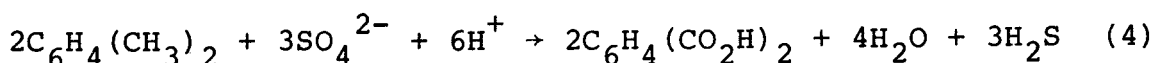
Det elementära svavlet skall sedan snabbt oxidera och dehydrogenera organiskt material samt övergå till H₂S.



H₂S katalyserar såväl som produceras i reaktionen.

Processen kan därför anses vara autokatalytisk.

Toland (1960) har visat att reduktion av sulfat äger rum med hjälp av ett flertal organiska ämnen, inklusive mättade kolväten. Reaktionen är mycket snabb om H₂S finns närvarande och temperaturen är 300 - 350°C. Exempelvis överfördes m-xylen till isoftalsyra till 100 % vid 325°C på 60 min.

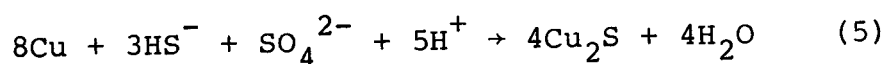


Reaktionshastigheten gynnas kraftigt av höga H_2S tryck.

Den lägre temperaturgränsen för reaktionen grundar sig på förmodade temperaturer vid de oljefyndigheter där denna typ av H_2S påträffats. Orr har inte kunnat påvisa reaktionen vid försök i laboratoriet vid temperaturer mellan 80° och 120°C . Det är därför troligt att den nedre temperaturgränsen för reaktionen skall sättas högre än 80°C .

III Oorganisk sulfatreduktion

Termodynamiskt kan man också tänka sig en helt oorganisk reaktion som leder till reduktion av sulfat vid samtidig närvaro av sulfid (se bil. B).



Denna reaktion har ej påvisats äga rum i naturen. En källa för sulfat skulle vara bl.a. den gips som finns i buffermaterialet (bentoniten). Tvärtom har man vid odling av sulfatreducerande bakterier vid närvaro av höga mängder sulfid fått en gipsbildning då CaCO_3 använts som pH buffert. Den sulfat som övergått till fast fas i form av gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ har sedan ej gått i lösning (ex. Hallberg, 1967). Den enda oorganiska källan för sulfid som geologerna känner till är vulkaniska gaser.

IV Maximal mängd sulfid bildad genom bakteriell sulfatreduktion

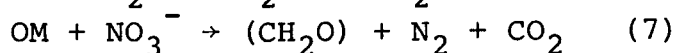
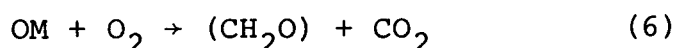
Enligt vad som sagts ovan är den begränsande faktorn för sulfatreducerande bakterier tillgången på nedbrytbart organiskt material. Vilka typer av organiskt material dessa bakterier kan använda i sin metabolism kan vi till att börja med bortse från och istället anta att de kan tillgodogöra sig den totala mängden organiskt material på deponeringsplatsen för kapseln. På så sätt erhåller

vi ett max-värde på denna typ av korrosion och kan där-
 efter reservera oss på grund av det organiska materialets
 sammansättning, vilken inte kommer tillåta ett totalt ut-
 nyttjande.

På deponeringsplatsen kommer att finnas tre typer av or-
 ganiskt material;

- A. organiskt material deponerat med buffertmaterialet
- B. organiskt material som tillförs via grundvattnet
- C. organiskt material som nybildas på grund av andra
 mikrobiologiska processer.

Typ A och B kan brytas ned av andra bakterier än sulfat-
 reducerande bakterier. Detta kräver närvaro av O_2 eller
 NO_3^- .



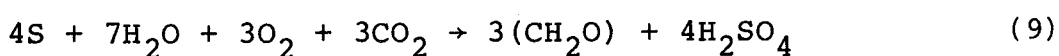
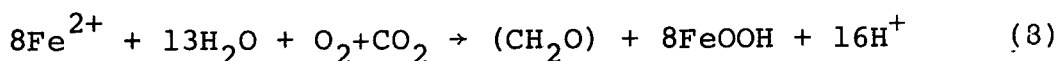
OM = organiskt material

CH_2O = nybildad biomassa

Formlerna är ej stökiometriskt riktiga men visar principen.

Genom dessa processer förbrukas en del av det organiska
 materialet som övergår i CO_2 . Skall vi emellertid maxi-
 mera möjligheterna för sulfatreduktion måste vi bortse
 från reaktioner typ 6 och 7.

Det nybildade organiska materialet, typ C, begränsas av
 den tillgängliga mängden O_2 . O_2 kommer att konsumeras
 i reaktion 6 men om vi åter skall eftersträva maximala
 möjliga sulfatreduktion skall vi anse att allt syre
 finnes tillgängligt för reaktioner av typ;



Reaktion 8 buffras i naturen vid ca pH6 under det att

reaktion 9 ger upphov till mycket låga pH-värden, ca 1-2. Elementärt svavel finnes ej närvarande men reaktionen förlöper lika bra med sulfid i jonform eller som mineral. Enligt analyser från Forsmark skall grundvattnet hålla 5ppm svavel som sulfid. Den begränsande faktorn för reaktionerna 8 och 9 är således ej mängden Fe^{2+} eller S^{2-} utan mängden O_2 . Detta O_2 kan dock korrodera direkt med Cu utan omväg via bakterier. Värden på detta har framtagits på annat håll (se bil. D). Eftersom dessa reaktioner ger större korrosionsangrepp på kopparn än via nybildning av organiskt material har det senare ej medtagits vid beräkningar av sulfidkorrosion.

Den bakteriella reduktionen av sulfat sker exempelvis med mjölksyra enligt formel (1). För bildning av en mol sulfid krävs således 2 moler mjölksyra. Efter värmebehandling av bentoniten kan allt nedbrytbart organiskt material anses ha oxiderats bort. Dvs organiskt material typ A bortgår. Likaså bortgår typ C eftersom högre värden erhålles vid direkt korrosion med O_2 . Kvarstår typ B som tillförs via grundvattnet. En konservativ beräkning skall då baseras på maximalt COD-värde, vilket motsvarar 13 mg/l av organiskt material (OM). Följande ekvivalensförhållanden erhålles;

13 mg OM $\leftrightarrow$ 0.144 mmol mjölksyra $\leftrightarrow$ 0.072 mmol sulfid $\leftrightarrow$
 $\leftrightarrow$ 2.4 mg HS^- $\leftrightarrow$ 9 mg Cu

Summering:

Det finns geologisk evidens för sulfatreduktion till sulfid endast vid närvaro av organiskt material. Denna reaktion katalyseras av bakterier men kan förmodas ske utan bakteriell medverkan om temperaturen är över 80°C och H_2S finns tillgängligt för autokatalys av reaktionen.

För minsta möjliga korrosion gäller således att begränsa och kontrollera mängderna av organiskt material och oxygen.

REFERENSER

- Baars, J.K., 1930, Over sulfaatreductie door bacterien, Diss. (Delft). (in Ghose, 1955).
- Boström, K., 1967, Some pH controlling redox reactions in natural waters. In Equilibrium Concepts in Natural Water Systems. A symposium sponsored by DAWC, Am. Chem. Soc. Publ., Washington, D.C., 344 pp.
- Bågander, L.E., 1977, Sulfur fluxes at the sediment-water interface - an in situ study of closed systems, Eh and pH. Dept. of Geology, Univ. of Stockholm, Microbial Geochemistry, Publication No. 1 (Ph.D thesis).
- Ghose, T.K., 1955, The influence of short-chain fatty acids, vitamins and some other factors on the sulphate-reduction in lactate cultures of *Desulphovibrio Desulfuricans* (Beijerinck). Kluyver and van Niel. Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, Vol XVII p. 265-347.
- Goldhaber, M.B. and Kaplan, I.R., 1974, The sulfur cycle, In E.D. Goldberg, ed., The Sea Vol. 5: John Wiley and Sons, Inc., p. 569-655.
- Hallberg, R.O., 1967, Notes on microbial formation of iron sulfide, 7th International Sed. Congress, Reading, England, 3pp.
- Lindström, M. and Bågander, L.E., In situ determination of the solubility product for freshly precipitated $\text{FeS}_{(\text{amorph})}$ (Manuscript submitted to Geochim, Cosmochim. Acta)
- Orr, W.L., 1974, Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation - Study of Big Horn Basin paleozoic oils. Am. Ass. Pet. Geol. Bull. V. 58, No 11, p 2295 - 2318.

- Thorstenson, D.C., 1970, Equilibrium distribution of small organic molecules in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34.
- Toland, W.G., 1960, Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate, *Jour, Am. Chem. Soc*, V. 82, p. 1911 - 1916.

BERÄKNING AV MÄNGDEN OXIDANTER I AVFALLSFÖRVAR MED KOPPARKAPSEL

1. FÖRUTSÄTTNINGAR

Förvaret har det utseende som angivits av KBS enligt fig 1. Kopparkapslar har placerats i vertikala hål som omgivits av kompakterad bentonit. Tunnlarna innehåller en sand-bentonit-blandning.

Den kompakterade bentoniten som omger kapseln har följande data:

Torr skrymdensitet	ca 1,8 t/m ³ (in situ)
Porositet	33 %
Vattenkvot	10 %
Permeabilitet	<10 ⁻¹² m/s
Diffusionskonstant (vid 50°C, halveras vid 25°C):	
för metalljoner	ca 4 · 10 ⁻¹¹ m ² /s
för syre och anjoner t ex S ²⁻ , SO ₄ ²⁻	8 · 10 ⁻¹¹ m ² /s.

Kvartssand (85 %) - bentonit (15 %)-blandningen som fyller tunnlarna har följande data:

Torr skrymdensitet	ca 1,6 t/m ³
Porositet	42 %
Vattenkvot	ca 15 %
Permeabilitet	ca 10 ⁻¹⁰ m/s
Diffusionskonstant (vid 50°C, halveras vid 25°C):	
för metalljoner	2 · 10 ⁻¹⁰ m ² /s
för syre och anjoner t ex S ²⁻ , SO ₄ ²⁻	4 · 10 ⁻¹⁰ m ² /s.

Bentonitens innehåll av ur korrosionssynpunkt intressanta ämnen anges vara följande efter en värmebehandling vid 425 - 500°C:

Fe ²⁺	~0,1 %
Fe ³⁺	2,7 %
S	<200 mg/kg (som pyrit, FeS ₂)

SO ₄ ²⁻	0,3 - 0,7 %
OM (organiskt material)	<200 mg/kg.

För grundvattnet har angivits följande sammansättning:

	Sannolikt intervall	Maxvärde ^{x)}
Fe ²⁺	0,5 - 15 mg/l	30 mg/l
SO ₄ ²⁻	1 - 15 "	50 "
HS ⁻	<0,1 - 1 "	5 "
O ₂	<0,01 - 0,07 "	0,1 "
OM	5 - 10 "	13 "

^{x)} Maxvärde med 95 % konfidens.

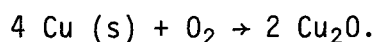
Grundvattnets flöde i berget kring förvaret förutsätts vara 0,2 l/m², år. För beräkning av intransport av oxidanter med grundvatten till tunnel och deponeringshål har antagits en modell där sprickorna ligger tätare än normalt i berg av aktuellt slag. I enlighet med Neretnieks (1) har sprickor med 1 m avstånd och 0,1 mm vidd antagits föreligga.

Volymen av den bentonit, som omger kapseln i det vertikala hålet, är 10 m³ och bentonitens massa 18 ton. Volymen av den tunneldel, som befinner sig närmast över varje deponeringshål, utgör 80 m³ motsvarande 128 ton sand-bentonit-blandning, fig 2.

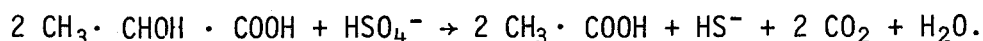
2. KEMISKA REAKTIONER

En utredning av möjliga reaktioner mellan å ena sidan olika komponenter i grundvatten och buffertmassa, å andra sidan kopparkapseln, finns behandlade i en utredning av Grenthe (bil B). Effekten av bakteriell verksamhet på tänkbara reaktioner med koppars i kapseln har beskrivits av Hallberg (bil C). Följande typer av reaktioner har beaktats vid beräkning av oxidanttillförseln.

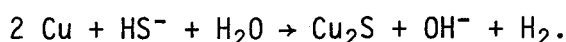
Koppars reaktion med syre:



Bildning av sulfid ur organiskt material genom medverkan av bakterier:



Koppars reaktion med sulfid i närvaro av oxidanter:



Ehuru ett flertal andra tänkbara reaktioner kan inträffa ger dessa reaktioner maximalt angrepp på kopparen och representerar en konservativ utvärdering.

För beräkningarna av maximala angreppet på kopparkapseln som funktion av tiden fordras således en beräkning av tillförseln av syre och sulfid till kapseln. Sulfidinnehållet omfattar därvid även det som bildats bakteriellt vid närvaro av organiskt material.

3. DIFFUSIONSBERÄKNINGAR

3.1 Allmänt

En bestämning av den mängd koppar som maximalt kan oxideras kan göras genom en beräkning av transporten av oxidanter fram till kapseln, varvid även tillförseln via grundvattnet beaktas.

Permeabiliteten hos kompakterad bentonit är så låg (10^{-12} m/s) att transporten av oxidanter genom bentoniten domineras av diffusionen. Sand-bentonitblandningen har högre permeabilitet (10^{-10} m/s). Även diffusionen sker här snabbare (5 ggr) än i bentoniten. Vid de masstransportberäkningar som utförts har konservativt antagits att all transport av ämnen i tunnelns buffertmassa sker så snabbt att de olika ämnena är homogent fördelade i bufferten. Transporten begränsas därför endast av diffusion från tunneln ned till kapseln, fig 2.

De här redovisade diffusionsberäkningarna är approximativa, då i allmänhet förenklade modeller använts. Modellerna är emellertid valda så att oxidanttillförseln inte har underskattats.

3.2 Diffusion i deponeringshålet

Transporten av oxidanter, som är närvarande i bentoniten i deponeringshålet illustreras i fig 3. Koncentrationen (C) av oxidanter kommer att minska med tiden ($t_1 \rightarrow t_4$) genom reaktion med kapselytan, där koncentrationen av oxidanter antas vara 0. Utgående från Ficks lag II kan man för initialskeppet av diffusionen ange följande för ett fall med plan geometri (2):

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

där erf är den sk felfunktionen (error function) som finns utvärderad i tabellform. Om avståndet x sättes lika med avståndet från kapselytan, dvs $x = 0,35$ m vid bergväggen och diffusionskonstanten $D = 8 \cdot 10^{-11}$ m²/s kan koncentrationen i valfri punkt utvärderas som funktion av tiden. Då koncentrationen $C = 0,5 C_0$ eller 50 % av den ursprungliga koncentrationen för en punkt halvvägs mellan

bergvägg och kapsel (t_3 i fig 3) har ungefär halva mängden oxidanter i deponering hålet förbrukats. Då är uttrycket inom parentes enligt nämnda tabell = 0,48 eller

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0,48$$

$$\frac{0,175}{2\sqrt{8 \cdot 10^{-11} \cdot t}} = 0,48$$

$t = 3,8 \cdot 10^8$ s vilket motsvarar 12 år.

Approximativt kommer alltså mängden oxidanter i bufferten runt kapseln att ha nedgått till hälften efter 12 år (jfr kurvan t_3 , fig 3).

Resterande koncentration av oxidanter minskar exponentiellt enligt uttrycket

$$C = C_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau} \right]$$

där τ kan sättas lika med halveringstiden $/\tau \approx 12$ år/ (5). Med en sådan approximation beräknas tiden som krävs för att nedbringa koncentrationen till 1 % av den ursprungliga invid bergväggen ($x = 0,35$) till 60 år.

3.3 Diffusion från sprickor i berget genom buffertmassan

En beräkning av diffusionen från sprickor i berget genom bufferten till kapseln har utförts av Neretnieks (1). Dessa beräkningar har använts i utvärderingen av oxidanttillförseln varvid antagits att sprickorna ej varit fyllda med bentonit.

Neretnieks utnyttjar en modell enligt fig 4. Sprickor med ett mellanrum S förekommer i berget omkring förvaret. Kapseln med radien r_1 befinner sig i deponeringshålet med radien r_2 , fyllt med bentonit. Sprickorna i berget har fyllts med bentonit ut till radien r_3 .

Runt detta förvar uppstår enligt Neretnieks tre diffusionsbarriärer representerade av koncentrationsskillnaderna ΔC_1 , över buffertmassan ($r_2 - r_1$), ΔC_2 över bentonitfyllda sprickor ($r_3 - r_2$) och ΔC_3 över den "film" av grundvatten som omger förvaret.

Diffusionen genom dessa tre barriärer representeras av tre ekvationer:

$$J = \frac{2}{S} \delta \pi L \frac{r_1}{\Delta r_1} D_1 \Delta C_1$$

$$J = \frac{2 b}{S} 2 \pi L \frac{\bar{r}_2}{\Delta r_2} D_2 \Delta C_2$$

$$J = \frac{2 b}{S} 2 \pi L r_3 k_V \Delta C_3.$$

2δ är den ekvivalenta medelbredden hos en fiktiv diffusionszon i buffertmassan från sprickan till kapseln (jfr fig 4).

$2 b$ är sprickornas vidd (0,1 mm)

L är kapselns längd

$\bar{r}$ är radiens logaritmiska medelvärde

k_V är filmöverföringskoefficienten vars värde kan bestämmas enl Bird et al (4). Neretnieks finner $k_V = 1,0 \cdot 10^{-8}$ m/s.

Den största barriären finner Neretnieks vara de bentonitfyllda sprickorna. Denna barriär har ej beaktats vid här utförda beräkningar. "Vattenfilmen" runt förvaringshålet utgör en barriär som är 10 gånger så svårgenomtränglig som buffertmassan. Neretnieks finner syretransporten vara $22 \cdot 10^{-6}$ g/år, m vid en syrehalt av 0,1 mg/l i grundvattnet.

3.4 Diffusion från tunnel ned i deponeringshål

Vid diffusion av oxidanter från tunneln ned i deponeringshålet kan antas att halten oxidanter i tunneln är konstant och att koncentrationen vid kapselns överdel är noll. Då föreligger en konstant koncentrationsgradient och diffusionen följer Ficks första lag

$$J = - A D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

där arean A är deponeringshålets tvärsnittsarea och diffusionsavståndet Δx är 2,5 m (fig 2). Med gällande värden fås

$$J = 0,71 \cdot D \Delta C.$$

Förvaret kan enligt förutsättningarna förses med ett lock av koppar. Passagen av oxidanter från tunneln kan beräknas approximativt på följande sätt. Vid passagen ned i deponeringshålet passerar oxidanterna spalten mellan berg och kopparlock. Troligen kommer huvuddelen därvid att reagera med kopparlocket. Här antages emellertid konservativt att så icke sker utan att oxidanten kan diffundera förbi locket och vidare ned mot kapseln, fig 5.

Man får tre steg i masstransporten som kan beskrivas på följande sätt.

Diffusion i spalten mellan locket och berget enligt

$$J_1 = - AD \frac{\Delta C_1}{\Delta x} = - \frac{1,5 \pi 0,01}{0,1} \cdot D \Delta C_1 = - 0,47 D \Delta C_1.$$

Efter passagen genom spalten sprider sig oxidanterna radiellt i en kvarts cirkel i planet genom deponeringshålets centrumlinje.

$$J_2 = - \frac{\pi}{2} L D \frac{\Delta C_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}} = - \frac{1,5 \pi^2}{2 \ln \frac{0,7}{0,005}} D \Delta C_2 = - 1,50 D \Delta C_2$$

där

L = längden på spalten mellan berg och lock

2 r₁ = bredden på spalten mellan berg och lock

r₂ = den radiella diffusionszonens största radie, dvs lockets radie
(jfr fig 5).

Slutligen sker en likformig diffusion ned mot kapseln

$$J_3 = - AD \frac{\Delta C_3}{\Delta x} = - \frac{0,75^2 \cdot \pi}{2,0} \cdot D \Delta C_3 = - 0,88 \cdot D \Delta C_3.$$

Sammanlagt gäller för diffusionen

$$J = J_1 = J_2 = J_3$$

och

$$\Delta C = \Delta C_1 + \Delta C_2 + \Delta C_3.$$

Man får

$$\Delta C = 1,80 \cdot \Delta C_1$$

och

$$J = - \frac{0,47}{1,80} D \Delta C = - 0,26 \cdot D \cdot \Delta C.$$

Vid närvaro av lock blir diffusionen således 2,7 gånger lägre än om locket saknats.

4. TILLFÖRSEL AV SYRE TILL KAPSELN

4.1 Syre i grundvatten

Halten syre i grundvattnet har i förutsättningarna angivits till 0,1 mg/l. En beräkning av mängden intransporterat syre från grundvattnet omfattar dels det som förs in via sprickor runt deponeringshålet, dels det som diffunderar ned från tunneln mot kopparkapseln.

Det från sprickorna indiffunderade syret (se 3.3) blir enligt Neretnieks beräkning utan bentonit i sprickorna $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ g O}_2/\text{år}$, m kapsel. För hela kapseln erhålles $11 \cdot 10^{-5} \text{ g O}_2/\text{år}$ motsvarande $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ g Cu/år}$.

Det via tunneln indiffunderade syret (se 3.4) blir enligt angivna beräkningsmetoder per kapsel $7,1 \cdot 10^{-5} \text{ g O}_2/\text{år}$ motsvarande $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ g Cu/år}$,

4.2 Radiolyssyre

Totala halten genom radiolys bildade oxidanter ("radiolyssyret") har av K Lundgren (4) beräknats teoretiskt motsvara högst

20 g Cu efter 10^4 år

60 g Cu efter 10^5 år

400 g Cu efter 10^6 år.

4.3 Initialt syre efter deponering

Under deponeringen exponeras förvaret för syre från luften. Efter förslutning finns syre kvar huvudsakligen i buffertmassan i de porer som finns mellan bentonitkornen.

Efter förslutningen kommer grundvatten långsamt (under loppet av 1000 år) att fylla bentoniten. Efter det bentonitens porer vattenfyllda antas syret vara löst i vattnet. Detta syre kan tänkas förbrukas genom oxidation av närvarande och indiffunderande ämnen, såsom sulfid, järn (II), mangan (II) och organiskt material. Konservativt kan man dock anta att allt syre ger upphov till oxidation av kopparkapslarna.

Bentonitens luftinnehåll har uppgift vara ca en m^3 (1 atm, 0°C) per deponeringshål. Den totala mängden syre löst i porvatten blir 300 g per deponeringshål vilket motsvarar en oxidation av 2,4 kg koppar. Såsom visats vid diffusionsberäkningarna

är huvuddelen av syret förbrukat efter 60 år, under förutsättning att en reaktion med kapseln inträffar. Detta innebär att syret i stort sett förbrukas medan förvaret långsamt fylls med vatten.

Om tunneln är fylld med en sand - bentonit-blandning, som enligt uppgift innehåller 25 m³ (1 atm, 0°C) luft per deponeringshål motsvarar syremängden där oxidation av 60 kg koppar. Eftersom desoxidationsmedel (järn(II) - fosfat) inblandats i buffertmassan i tunneln kommer emellertid detta syre att förbrukas av desoxidationsmedlet.

Det kan vara av intresse att studera vad som händer om syret i tunneln mot förmodan ej skulle reduceras. Syret får antas diffundera ned mot kapseln och oxidera denna. Om inget kopparlock finns i deponeringshålet sker denna diffusion så att hälften av syret nått kopparkapselns övre ände inom en tid av ca 32 000 år och därvid oxiderat högst 30 kg Cu. Efter en tid av 75 000 år har 90 % av syret nått kopparkapselns övre ände och oxiderat högst 54 kg koppar.

Om förvaret förses med ett lock av koppar kommer de nämnda tiderna att förlängas till 85 000 år respektive 200 000 år.

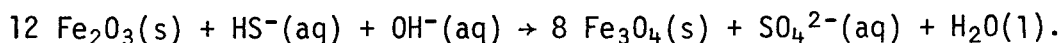
Den mängd syre som når kopparkapseln kommer emellertid att reduceras genom grundvattnets strömning genom tunnelns buffertmassa. Med en strömning av 0.1 l/m², år och en homogen genomströmning av tunneln skulle vattnet bytas ut på ca 14 000 år. Även om man måste förutsätta att genomströmningen är ringa och inhomogen sker en reduktion av totala mängden syre, särskilt om deponeringshålet är försett med lock.

Ytterligare en reduktion av detta initiala syre sker genom att det i deponeringshålet möter sulfid, som diffunderat in via bergssprickor med grundvatten.

5. TILLFÖRSEL AV SULFID TILL KAPSELN

5.1 Allmänt

Enligt Grenthe (1) regleras sulfidhalten i grundvattnet av reaktionen



Vid pH 8,5 blir $[HS^-] = 10^{-6,8}$ M, vilket motsvarar 0,005 mg S/l i grundvattnet. De högre halter 5 mg S/l) som angivits i bilaga A och som satts som övre gräns för grundvattnets sulfidhalt torde därför härröra från kolloidalt eller molekylärt förekommande sulfid. Även den ytterligare mängd sulfid som antas kunna bildas genom reduktion av sulfat med hjälp av bakterier måste för att kunna bidra till reaktionen finnas i kolloidal eller molekylär form. 13 mg/l organiskt material kan enligt Hallberg (bilaga C) ge en sulfidhalt av högst 2 mg S/l. Grundvattnets maximala sulfidhalt kan därför sättas till 7 mg S/l.

Diffusionen av sulfid i kolloidal form genom bentonit blir givetvis mycket långsammare än diffusionen av sulfidjoner, minst två tiopotenser. Här skall dock konservativt antas att sulfiden har samma diffusionskoefficient som HS^- .

5.2 Sulfid i grundvattnet

Tillförseln av sulfid från grundvatten via bergssprickor runt deponeringshålet har beräknats enligt den modell som utarbetats av Neretnieks (jfr 3.3). Därvid har antagits att bentonit ej har fyllt sprickorna runt förvaret. Med ovan redovisade antaganden av en halt sulfid i grundvattnet av 7 mg S/l och samma diffusionskoefficienter som för sulfidjoner erhålles en total intransport av sulfid på $1,5 \cdot 10^{-3}$ g S/år, m kapsel eller $7,7 \cdot 10^{-3}$ g S/år och kapsel vilket motsvarar reaktion med högst 31 mg Cu/år.

Den sulfid som på detta sätt diffunderar mot kapseln kommer emellertid att träffa en kopparyta som tidigare oxiderats av syre. Den kommer därför att möta ett grundvatten som intill kapseln står i jämvikt med kopparoxiden. Vid rådande redoxpotential kommer i första hand sulfiden att oxideras till sulfat innan angrepp på kopparen sker. Denna fördröjning av angreppet har emellertid ej beaktats i denna beräkning.

Sulfid i tunneln kan diffundera ned mot kapseln. Halten sulfid i tunnelns grundvatten antas efter en tid stabiliseras vid maximalt 7 mg S/l. Beräkning av den mängd sulfid som högst kan nå kapseln sker såsom anges i avsnitt 3.4 och ger till resultat $4,9 \cdot 10^{-3}$ g S/år varvid diffusionen av kolloidal eller molekylär sulfid konservativt antas ske med diffusionskoefficienten 8 $\cdot 10^{-11}$ m²/s. Detta motsvarar en reaktion med högst 19 mg koppar per år, varvid angreppet dock får antas koncentrerat till kapselns övre ände. Vid närvaro av lock i förvaringshålet minskas angreppet till högst 7 mg koppar per år.

5.3 Sulfid i buffert

Sulfid föreligger i bentoniten efter värmebehandling som pyrit, FeS_2 , i en halt motsvarande 200 mg S/kg. Lösligheten för pyrit i grundvatten är mycket låg. Löslighetsprodukten torde vara $<10^{-16} \text{ M}^2$ (bil B). Eftersom grundvattnet antagits vara mättat med sulfidjoner kan pyrit ej gå i lösning och därigenom bidra till angreppet på kopparkapseln. Tvärtom sker utfällning av järnsulfid i bufferten, något som dock ej beaktats vid denna beräkning.

Den mängd pyrit som maximalt föreligger i bentoniten i deponeringshålet innehåller totalt 3.6 kg S, vilket motsvarar reaktion med högst 14,4 kg koppar.

Den mängd pyrit som finns i buffertmassan i tunneln är ungefär densamma som i deponeringshålet. Inte heller denna kan emellertid bidra till korrosionen på kopparkapseln.

Mängden organiskt material i bentoniten efter värmebehandling har angivits till $<200 \text{ mg/kg}$. Detta organiska material torde vara svårt att bryta ned men konservativt kan antas att det via bakterier kan bidra till nedbrytning av sulfat. Därvid kan högst bildas 36 mg S/kg bentonit. Den i ett deponeringshål närvarande mängden bentonit (18 ton) innehåller därför organiskt material motsvarande bildning av högst 640 g S. Detta svavel kan reagera med högst 2,6 kg Cu.

Mängden organiskt material i bentoniten i anslutande tunneldel utgör maximalt 25,6 kg. Organiskt material kan via bakteriell sulfidbildning svara för reaktion med högst 2,8 kg Cu. Sulfid som kan bildas bakteriellt transporteras till kapseln på samma sätt som antagits för sulfid från grundvattnet.

6. TERMODIFFUSION AV KOPPARJONER

Kring det kapslade avfallet kommer på grund av värmeutvecklingen att i den omgivande bufferten uppstå en temperaturgradient som är relativt stor i början, ca 50°C mellan kapsel och bergvägg, men som efter tusen år minskat till några få grader. Denna temperaturgradient kan tänkas ge upphov till en diffusion av koppar från kapseln ut mot bergväggen, eftersom koppar-I-jonernas löslighet är temperaturberoende. Om enkel stationär diffusion antas från en tänkt plan kapselvägg (12 m^2) till bergväggen ($\Delta x = 0,35 \text{ m}$) kan Ficks lag 1 användas:

$$J = -AD \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

där vid ca 50°C $\Delta C = 10^{-7} \text{ mol/l H}_2\text{O} = 10^{-4} \text{ mol/m}^3 \text{ H}_2\text{O} = 10^{-5} \cdot \text{mol/m}^3 \text{ bentonit}$

$$J = -12 \cdot 4 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{10^{-5}}{0,35} \text{ mol/s}$$

$$J = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol/s motsvarande } 0,03 \text{ mg Cu/år.}$$

Denna diffusion av kopparjoner kan ske endast under den speciella förutsättningen att en elektronledande kontakt upprätthålls mellan kapsel och koppar utfälld vid bergväggen. Om sådan kontakt saknas begränsas diffusionen av koppar-II-jonernas mycket låga löslighet (10^{-16} M) och diffusionen blir helt försumbar.

7. SAMMANFATTNING

I tabell 1 redovisas den största mängd reaktanter som kan transporteras in till och reagera med kapseln. Beräkningarna är konservativt genomförda. Troligen kommer ett angrepp på kapseln att begränsas till en lätt oxidation från initialsyre. Reaktionen med sulfid blir sannolikt obetydlig beroende på flera orsaker.

Halten sulfid i grundvattnet är troligen mycket lägre än vad som antagits. Om en högre halt skulle föreligga kolloidalt transporteras den långsammare. Troligen reagerar den med olika joner i bufferten och når då ej kapseln.

REFERENSER

1. Neretnieks, I: Transport of oxidants and radionuclides through a clay barrier. Rapport Kemisk apparatteknik, KTH 1978-02-20.
2. Shewmon, P G: Diffusion in Solids. Mc Graw-Hill Book Co, 1963, p 11 - 15.
3. Shewmon, P G: Diffusion in Solids. Mc Graw-Hill Book Co, 1963, p 19 - 23.
4. Lundgren, K: Deponerad strålningsenergi utanför kopparkapsel med utbrända bränslestavar. ASEA-Atom Rapport RF 77-404 (1977-09-26).

Tabell 1. Den största mängd koppar som per kapsel kan reagera med syre respektive sulfid. Mängden i kg som funktion av tiden

Hastighetsbestämmande reaktant	Mängd koppar som maximalt kan reagera med tillförd reaktant, kg			
	10 ³ år	10 ⁴ år	10 ⁵ år	10 ⁶ år
<u>Syre:</u>				
Initialt i dep hål	2,4	2,4	2,4	2,4
från tunnel	0	0	0	0
Grundvatten via sprickor	0	0	0,09	0,9
via tunnel	0	0	0,06	0,6
Radiolys	0	0	0,1	0,4
Summa, syrereaktion	2,4	2,4	2,7	4,3
<u>Sulfid:</u>				
Initialt i dep hål	0	2,6	2,6	2,6
från tunnel	0	0,3	2,8	2,8
Grundvatten via sprickor	0	0,3	3,1	31
via tunnel	0	0,2	1,9	19
Summa, sulfidreaktion	0	3,4	10,4	55,4

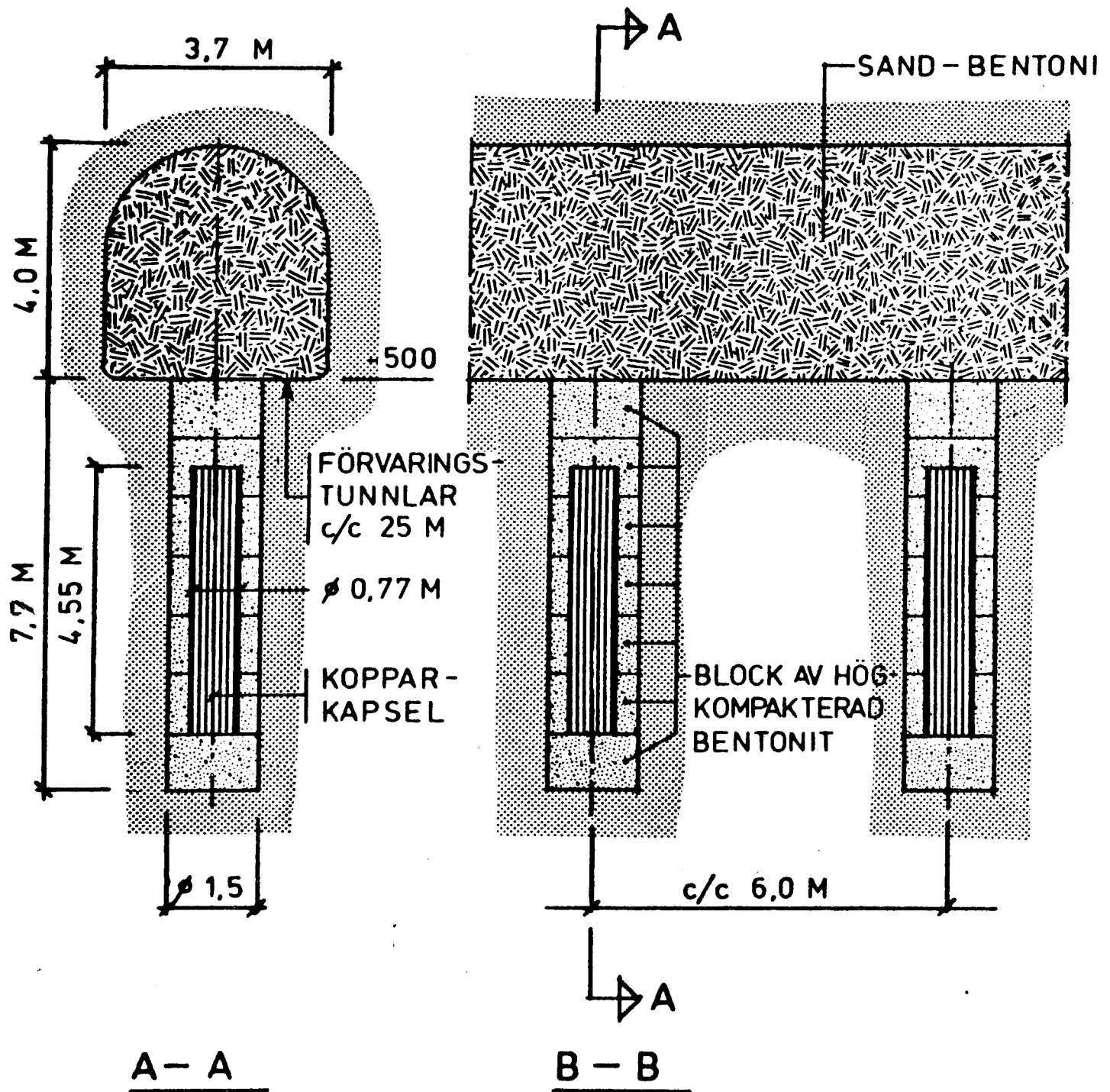


Fig 1 SLUTFÖRVAR FÖR ANVÄNT BRÄNSLE

BUFFERMATERIAL AV HÖGKOMPAKTERAD BENTONIT I DEPONERINGSHÅL SAMT AV SAND (ca 85%) OCH BENTONIT (ca 15%) I TUNNLAR

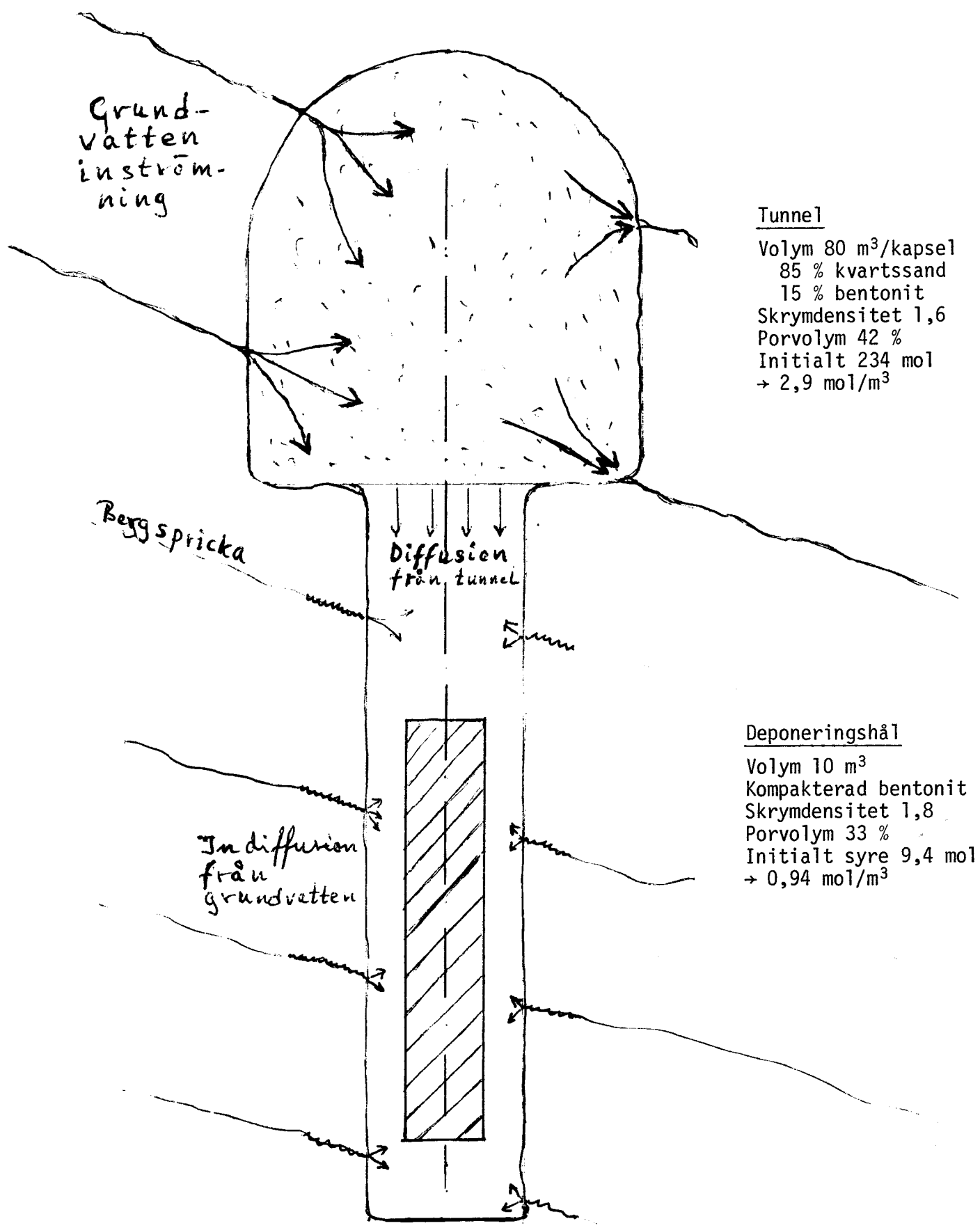


Fig 2. Förutsättningar beträffande förvaret vid beräkning av tillförsel av oxidanter

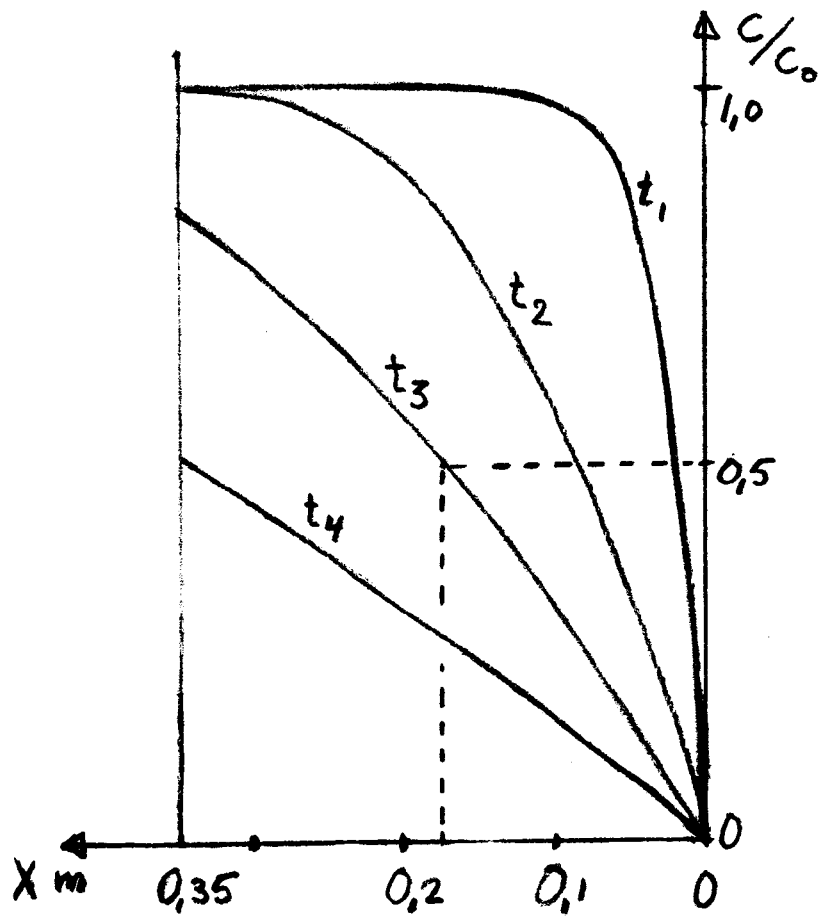
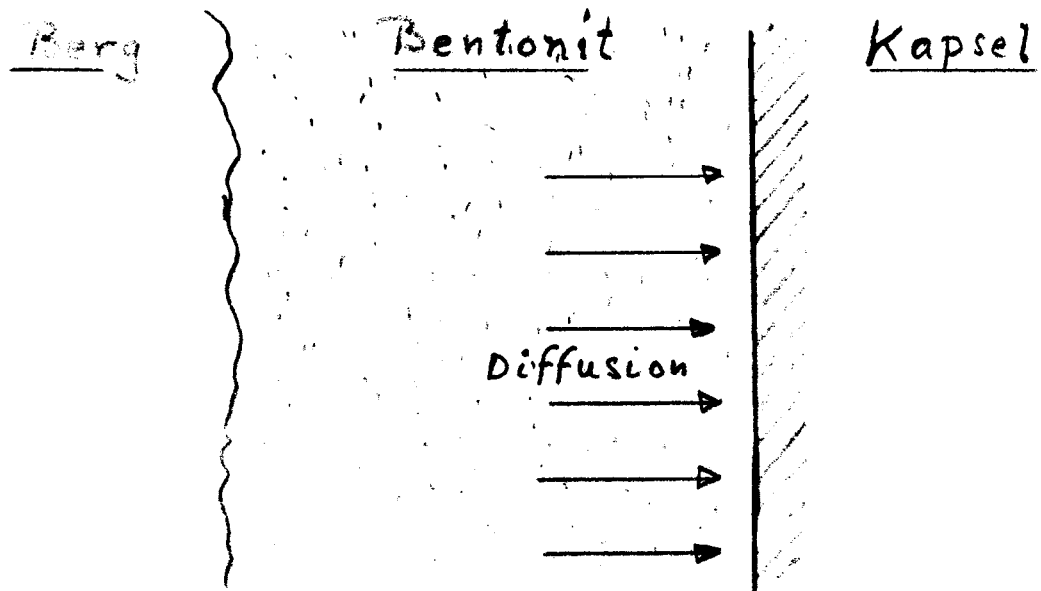


Fig 3. Diffusion av initial oxidant till kapsel.
Relativa koncentrationens förändring med tiden (t_1 - t_4).

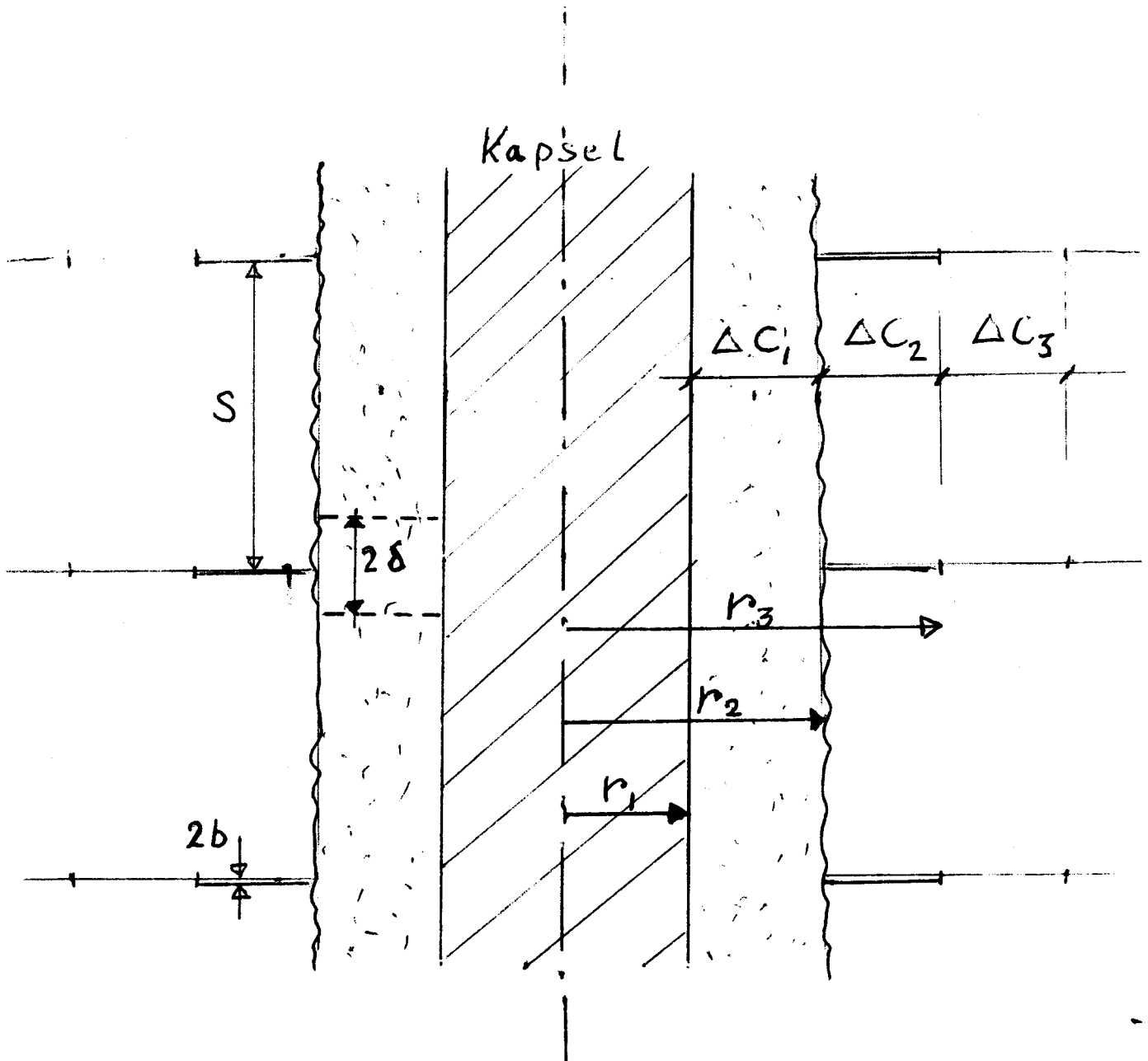


Fig.4 Modell för diffusionsberäkningar enligt Neretnieks (1).

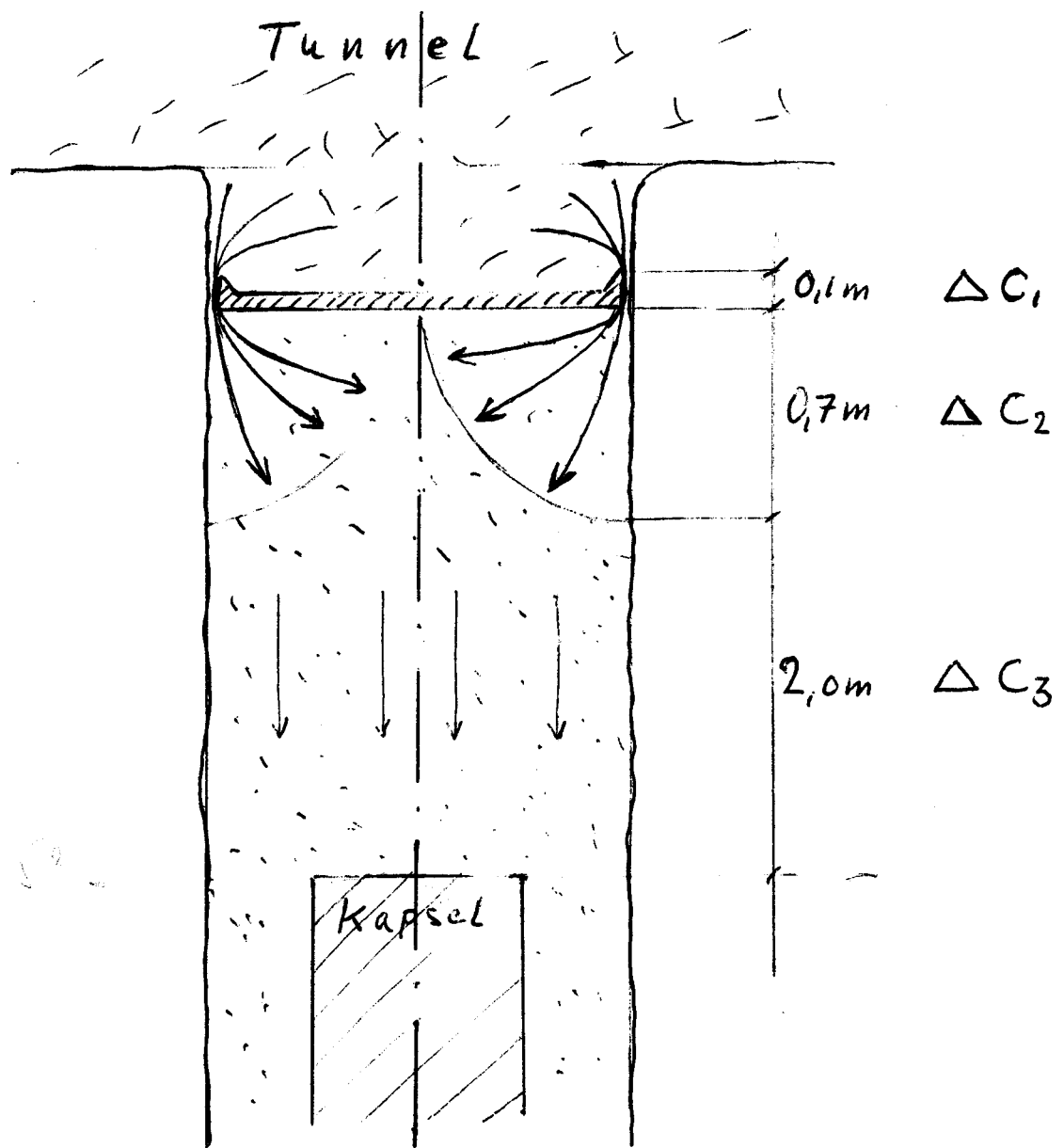


Fig 5 Diffusion från tunnel
förbi lock och till kapsel.

STATISTISK UTVÄRDERING AV KOPPARS KORROSION I JORD UR FÖRSÖK UTFÖRDA
AV DENISON OCH ROMANOFF

Vid den pågående utredningen om beständigheten hos kopparkapslar för kärnbränsleavfall har vissa erfarenheter från undersökningar av Denison och Romanoff utnyttjats.

1. UTFÖRDA KORROSIONSFÖRSÖK

I en stort upplagd undersökning i USA studerades olika metallers korrosion i jord. Exponeringsprovning startades på 1920-talet i ett stort antal olika typer av jord spridda över hela USA. Exponeringen sträckte sig över en period på 14 år. Dessa undersökningar har genomförts av NBS, National Bureau of Standards, och har beskrivits i en rapport av Romanoff (1).

I undersökningen ingick bl a provningar av koppar och kopparlegeringar, vilka även redovisats i en särskild rapport av Denison och Romanoff (2).

De jordar i vilka exponering utfördes beskrivs i tabell 1. Resultaten av korrosionsförsöken är sammanfattade i tabell 2.

I rapporten utnyttjades det empiriska uttrycket

$$P = kt^n \quad /1/$$

i ett försök att beskriva frättdjupets (P) tidsberoende. Exponenten n och konstanten k utvärderades för såväl allmän korrosion som gropfrätning. I tabell 3 har en sammanställning av resultaten i leror och lerjordar gjorts. Här har inte medtagits resultat i jordarter av särpräglad sammansättning. Vid utvärdering av korrosionshastigheten enligt det exponentiella uttrycket logaritmerades detta och en linjär anpassning till försöksvärdena gjordes, som framgår av fig 1. Såsom skall visas senare, medför en sådan anpassning en överbetoning av korrosionsangreppet efter två års exponering.

Som underlag för utvärderingen utnyttjades fyra olika kopparkvaliteter, varav två var legerade med låga halter kisel. Spridningen hos de individuella mätvärdena på uppmätt frättdjup var stor, vilket framgår av fig. 2. Små angrepp var angivna som "< 6 mils" eller som rå yta. Till följd härav blir spridningen hos värdena på k och n i det empiriska uttrycket relativt stor.

2. KORROSIONENS BEROENDE AV JORDTYP

Korrosionsangreppen varierar enligt undersökningen starkt från jord till jord. Man anger i rapporten att samband skulle föreligga mellan olika egenskaper hos jordarna och korrosionsangreppets omfattning. Med undantag för extrema jordar och jordar med hög kloridhalt synes det emellertid svårt att finna samband mellan korrosionen och jordarnas sammansättning, pH-värde, luftning och temperatur.

Ett försök att med hjälp av s k pattern recognition söka påvisa ev samband mellan jordarnas egenskaper och korrosionen har utförts. Korrelationen mellan korrosionsangreppet på koppar och samtliga angivna jordegenskaper har bearbetats för 30 jordar med hjälp av datorprogram vid Umeå Universitet (bil E1). Inga signifikanta samband har dock kunnat påvisas i materialet.

3. JORDKORROSIONENS TIDSBEROENDE

Denison och Romanoff (2) uttryckte frättdjupets tidsberoende med det empiriska uttrycket $P = kt^n$. Man har diskuterat möjligheten att utnyttja detta uttryck för att beräkna angreppet på koppar efter mycket lång tid. Eftersom spridningen hos k och n är stor (tabell 3) synes emellertid osäkerheten vid en sådan extrapolation bli oacceptabel.

I den rapporterade utvärderingen anges värden på exponenten n , vilka varierar mellan 0,12 och 0,57 för "normala" jordar med utpräglad tendens att orsaka gropfrätning (hög gropfrättningsfaktor). Med dessa värden på exponenten n kommer frätgroparnas tillväxt på djupet att avta med tiden. Av fig 1 och 2 och de mätvärden på maximifrättdjupet vilka anges i ref (2) framgår att ökningen av maximifrättdjupet efter 5,4 års exponering är ringa; i allmänhet ligger den inom den normala spridningen hos försöksvärdena. Detta tyder på att gropfrätningen avstannar snabbare än vad de angivna värdena på exponenten innebär, d v s även exponenten har ett med tiden avtagande värde. En trolig orsak till att Denisons och Romanoffs (2) utvärdering av exponenten givit högre värden än man skulle förvänta sig kan vara att den linjära utvärderingen av det logaritmerade uttrycket ger en för hög viktning av det ofta ej mätbara angreppet efter två års exponering. En annan orsak kan vara att gropfrätning uppstår först efter en viss inkubationstid. En inkubationstid t_0 kan införas i uttrycket för gropfrätningen, som då blir

$$P = k (t - t_0)^n \quad /2/$$

För att närmare studera dessa förhållanden gjordes en anpassning av de erhållna mätvärdena på frätdjupet till det empiriska uttrycket /1/ genom linjär regression efter logaritmering. Exponenten n beräknades för ett antal jordar dels med mätvärden från alla fem exponeringstiderna, dels sedan mätvärdena för två års exponering uteslutits (4 värden). Såsom framgår av tabell 4 minskar exponenten n i samtliga fall där två-årsvärdet utesluts. Detta visar entydigt att n -värdena i själva verket är lägre än vad som beräknats av Denison och Romanoff (2).

På försök prövades också att införa en inkubationstid i det empiriska uttrycket i enlighet med formel /2/. Inkubationstiden antogs vara 1 år. Av tabell 4 framgår att exponenten n i samtliga fall minskar även med denna modifiering och att korrelationen samtidigt förbättras. Uppenbarligen börjar gropfrätningen på koppar i jord först efter en viss inkubationstid och har sedan en stark tendens att avta med tiden.

För att mera korrekt utvärdera försöksresultaten har slutligen en behandling i dator med minsta kvadratmetoden utförts vid FOA (se bil E 2). Därvid har bearbetning gjorts såväl med oviktade som viktade värden från olika exponeringstider samt med och utan inkubationstid, t_0 . Resultaten har sammanfattats i tabell 5. Liksom tidigare framkommer en entydig tendens till lägre värden på exponenten vid förbättrad anpassning. Inkubationstiden t_0 blir i de flesta fall omkring 2 år.

4. GROPFÄTNINGSFAKTORN

Tendensen till gropfrätning uttrycks med gropfrättningsfaktorn (P_f), som är förhållandet mellan maximifrätdjup och medelfrätning. Vid gropfrätning brukar förloppet normalt vara sådant att efter en viss inkubationstid enstaka gropar bildas, som växer på djupet (hög gropfrättningsfaktor). Tillväxten av dessa på djupet avstannar emellertid så småningom och nya gropar initieras. Detta medför att gropfrättningsfaktorn minskar med tiden.

I Denison och Romanoffs undersökning av jordkorrosion på koppar har gropfrättningsfaktorn utvärderats och befunnits vara högst 24 (tabell 2 och 3). Det är emellertid möjligt att ur föreliggande data få information om gropfrättningsfaktorns förändring med tiden genom att jämföra hastigheten hos den allmänna korrosionen med hastigheten hos gropfrätningen. Är den förra störst kommer den med tiden att bli dominerande och gropfrättningsfaktorn

kommer då att minska. Förloppet belyses av följande härledning:

$$P_f = \frac{P_{\max}}{P_{\text{med}}} = \frac{k \cdot t^n}{k' \cdot t^u} = \frac{k}{k'} \cdot t^{n-u}$$

Om $u > n$ minskar gropfrättningsfaktorn med tiden. I tabell 3 har $(n - u)$ angivits för de nio jordarna; medelvärdet av n och u har använts. I sju av fallen är skillnaden negativ, d v s gropfrättningsfaktorn minskar med tiden. Om hänsyn tages till spridningen i exponenterna blir fyra av skillnaderna fortfarande signifikant negativa, en signifikant positiv, medan övriga blir obestämda. Såsom tidigare visats minskar exponenten n med tiden. Detta gäller inte exponenten u , vilket kan visas genom beräkningar analoga dem som utförts för exponenten n . Detta förhållande framgår även av fig 1. Detta gör att $n-u$ blir negativt i högre grad än vad som framgår av Denisons och Romanoffs originalvärden (jfr tabell 3). De erhållna resultaten tyder således på att gropfrättningsfaktorn minskar med tiden. I varje fall finns ej evidens för det omvända förhållandet.

5. SLUTSATSER

Mätresultaten från jordkorrosionsförsöken på koppar i olika typer av jord i USA kan uttryckas genom en exponentialfunktion $P = k \cdot t^n$. Det föreligger en klar tendens mot lägre värden på n vid förbättrad anpassning. De låga värden på n som erhållits innebär att frätgroparnas tillväxthastighet på djupet avtar starkt med tiden. Spridningen hos erhållna mätvärden är dock för stor för att en extrapolation till mycket långa tider skall vara möjlig.

Jordkorrosionsförsöken på koppar visar även att gropfrättningsfaktorn i exponeringens inledningsskede ej överstiger 25 och av allt att döma minskar med tiden, vilket innebär att en gropfrättningsfaktor på 25 måste betraktas som konservativ.

REFERENSER

1. Romanoff, M: Underground Corrosion, NBS, PB 168350 (April 1957) Clearinghouse.
2. Denison, I & Romanoff, M: Soil-Corrosion studies 1946 and 1948: Copper Alloys, Lead and Zinc. Journ. of Research NBS, Vol 44 (March 1950). p 259.

Tabell 1. Data för jordar använda vid försök av Denison-Romanoff (2)

No.	Soil Type	Location	Aeration ^a	Moisture equivalent	Apparent specific gravity	Resistivity at 60° F (15.6° C)	pH	Total acidity ^b (milligram equivalents per 100 g of soil)	Sulfide content ^c	Composition of water extract-milligram equivalents per 100 g of soil						
										Na+K as Na	Ca	Mg	CO ₂	HCO ₃	Cl	SO ₄
51	Acadia clay.....	Spindletop, Tex....	P	47.1	2.07	190	6.2	13.2	+	10.27	15.55	5.03	0.00	0.56	5.75	22.00
53	Cecil clay loam.....	Atlanta, Ga.....	G	33.7	1.00	17,800	4.8	5.1	-							
55	Hagerstown loam.....	Loch Raven, Md....	G	32.0	1.49	5,210	5.8	10.9	-							
56	Lake Charles clay..	El Vista, Tex.....	VP	28.7	2.03	406	7.1	5.1	+	3.12	0.69	0.47	.00	.80	1.59	3.04
58	Muck.....	New Orleans, La....	P	57.8	1.43	712	4.8	15.0	++	2.03	2.23	1.29	.00	.00	0.47	2.54
59	Carlisle muck.....	Kalamazoo, Mich....	VP	43.6		1,660	5.6	12.6	+++	1.03	3.08	2.70	.00	.00	3.47	1.04
60	Rifle peat.....	Plymouth, Ohio.....	P	43.4	1.28	218	2.6	297.4	+++	2.91	10.95	2.86	.00	.00	0.00	56.70
61	Sharkey clay.....	New Orleans, La....	P	30.8	1.78	943	6.8	4.9	+	0.73	0.68	0.33	.00	.71	.10	0.91
62	Susquehanna clay..	Meridian, Miss.....	F	34.6	1.79	6,920	4.5	12.0	-							
63	Tidal marsh.....	Charleston, S. C....	VP	46.7	1.47	84	6.9	14.6	+++	33.60	6.85	4.00	.00	.00	12.70	36.60
64	Docas clay.....	Cholame, Calif.....	P	41.1	1.88	62	7.5	A	-	28.10	2.29	0.76	.00	.89	28.80	0.26
65	Chino silt loam.....	Wilmington, Calif..	G	26.4	1.41	148	8.0	A	-	7.65	12.40	2.20	.00	1.30	6.05	16.90
66	Mohave fine gravelly loam.	Phoenix, Ariz.....	F	16.5	1.79	232	8.0	A	-	6.55	0.51	0.18	.00	0.73	2.77	2.97
67	Cinders.....	Milwaukee, Wis.....	VP			455	7.6	A	++	0.77	3.03	.53	.00	.55	0.08	2.89
70	Merced silt loam....	Buttonwillow Calif..	F	24.7	1.60	278	9.4	A	-	8.38	0.38	.22	.02	1.87	1.12	5.57

^a Aeration of soils: G, good; F, fair; P, poor; VP, very poor.

^b A indicates absence of acidity because of alkaline reaction.

^c -, Sulfides absent; +, sulfides present in low concentration; ++, sulfides present in moderate concentration; +++, sulfides present in high concentration

Tabell 2. Angrepp på koppar som funktion av tiden enligt utvärdering av Denison och Romanoff (2)

Soil		Aeration	Penetration												Pitting factor ^b	
			Average						Maximum							
No.	Type		<i>P_T</i> =14 yr	<i>σP_T</i> =14 yr	<i>k'</i>	<i>σk'</i>	<i>u</i>	<i>σu</i>	<i>P_T</i> =14 yr	<i>σP_T</i> =14 yr	<i>k</i>	<i>σk</i>	<i>n</i>	<i>σn</i>	Copper	Plain iron and steel
		<i>Mils</i>	<i>Mils</i>	<i>Mils</i>	<i>Mils</i>			<i>Mils</i>	<i>Mils</i>	<i>Mils</i>	<i>Mils</i>					
65	Chino silt loam.....	Good.....	1.0	0.4	1.59	1.35	-0.18	0.40	16.0	4.3	3.51	1.8	0.57	0.26	16.0	5.3
51	Acadia clay.....	Poor.....	0.8	.3	0.63	0.45	.10	.36	4.7	0.7	1.73	0.46	.38	.14	5.9	-----
55	Hagerstown loam.....	Good.....	.3	.02	.17	.02	.26	.04	7.2	.8	4.74	.96	.16	.10	24.0	15.8
59	Carlisle muck.....	Very poor.....	.3	.05	.11	.07	.36	.28	5.0	.5	2.35	.97	.26	.17	16.7	5.7
53	Cecil clay loam.....	Good.....	.5	.03	.15	.02	.45	.06	7.8	.9	2.69	.60	.40	.11	15.6	11.8
66	Mohave fine gravelly loam.	Fair.....	.9	.2	.26	.12	.45	.22	10.1	.9	7.43	1.6	.12	.11	11.2	4.5
67	Cinders.....	Very poor.....	15.1	8.6	4.40	5.4	.47	.52	64.7	21	31.7	21.0	.27	.32	4.3	-----
62	Susquehanna clay..	Fair.....	0.8	0.03	0.19	0.02	.54	.04	9.6	2.8	4.04	1.00	.33	.12	12.0	7.8
64	Docas clay.....	do.....	4.7	.9	.84	.29	.67	.17	15.1	7.1	7.04	2.0	.29	.14	3.2	1.6
61	Sharkey clay.....	Poor.....	1.0	.2	.14	.04	.09	.07	15.4	3.1	3.60	1.08	.55	.15	15.4	6.4
60	Rifle peat.....	do.....	8.6	5.8	.88	1.30	.86	.60	31.2	14.6	3.00	2.86	.89	.43	3.6	2.0
63	Tidal marsh.....	Very poor.....	9.9	.03	.95	0.05	.88	.03	11.2	2.6	1.83	0.88	.68	.23	1.1	6.8
56	Lake Charles clay..	Poor.....	1.2	.2	.10	.03	.96	.16	4.9	1.0	1.68	.72	.37	.19	4.1	4.1
58	Muck.....	do.....	4.9	1.6	.09	.06	1.52	.31	19.0	3.0	1.28	.40	1.02	.16	3.9	6.0

^a $P = k(k') T^{\sigma}$, where P = average or maximum penetration at the time, T .

^b Pitting factor = $\frac{\text{maximum penetration}}{\text{average penetration}}$

Tabell 3. Utdrag ur Denisons och Romanoffs tabell över kopparkorrosion i jord (2).

Jord nr	Luft- ning ^{xx)}	pH	Total surhet mekv per 100g lera	Medel- frätning ^{x)} µm	Maximi- frätdjup ^{x)} µm	För medelfrätning		För max-frätdjup		P _f	(n - u)
						k'	u	k	n		
65	G	8,0	A1k	25±10	406±109	40,3	-0,18±0,40	89,1	0,57±0,26	16,0	0,75
51	P	6,2	13,2	20±8	119± 18	16,0	0,10±0,36	43,9	0,38±0,14	5,9	0,28
55	G	5,8	10,9	8±0,5	183± 20	2,5	0,96±0,16	120,4	0,16±0,10	24,0	-0,10
53	G	<u>4,8</u>	5,1	15±0,8	198± 23	3,8	0,45±0,06	68,3	0,40±0,11	15,6	-0,05
66	F	8,0	A1k	23±5	257± 23	6,6	0,45±0,22	188,7	0,12±0,11	11,2	-0,33
62	F	<u>4,5</u>	12,0	20±0,8	244± 71	4,8	0,54±0,04	102,6	0,33±0,12	12,0	-0,21
64	P	7,5	A1k	120±23	384±180	21,3	0,67±0,17	178,8	0,29±0,14	3,2	-0,38
61	P	6,8	4,9	25±5	391± 80	3,6	0,69±0,07	91,4	0,55±0,15	15,4	-0,14
56	VP	7,1	5,4	30±5	125± 25	4,3	0,96±0,04	47,8	0,37±0,19	4,1	-0,59

x) Beräknad vid 14 års exponering

xx) G = good
 F = fair
 P = poor
 VP = very poor

4. TILLFÖRSEL AV SYRE TILL KAPSELN

4.1 Syre i grundvatten

Halten syre i grundvattnet har i förutsättningarna angivits till 0,1 mg/l. En beräkning av mängden intransporterat syre från grundvattnet omfattar dels det som förs in via sprickor runt deponeringshålet, dels det som diffunderar ned från tunneln mot kopparkapseln.

Det från sprickorna indiffunderade syret (se 3.3) blir enligt Neretnieks beräkning utan bentonit i sprickorna $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ g O}_2/\text{år}$, m kapsel. För hela kapseln erhålles $11 \cdot 10^{-5} \text{ g O}_2/\text{år}$ motsvarande $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ g Cu/år}$.

Det via tunneln indiffunderade syret (se 3.4) blir enligt angivna beräkningsmetoder per kapsel $7,1 \cdot 10^{-5} \text{ g O}_2/\text{år}$ motsvarande $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ g Cu/år}$,

4.2 Radiolyssyre

Totala halten genom radiolys bildade oxidanter ("radiolyssyret") har av K Lundgren (4) beräknats teoretiskt motsvara högst

20 g Cu efter 10^4 år
60 g Cu efter 10^5 år
400 g Cu efter 10^6 år.

4.3 Initialt syre efter deponering

Under deponeringen exponeras förvaret för syre från luften. Efter förslutning finns syre kvar huvudsakligen i buffertmassan i de porer som finns mellan bentonitkornen.

Efter förslutningen kommer grundvatten långsamt (under loppet av 1000 år) att fylla bentoniten. Efter det bentonitens porer vattenfyllets antas syret vara löst i vattnet. Detta syre kan tänkas förbrukas genom oxidation av närvarande och indiffunderande ämnen, såsom sulfid, järn (II), mangan (II) och organiskt material. Konservativt kan man dock anta att allt syre ger upphov till oxidation av kopparkapslarna.

Bentonitens luftinnehåll har uppgift vara ca en m^3 (1 atm, 0°C) per deponeringshål. Den totala mängden syre löst i porvatten blir 300 g per deponeringshål vilket motsvarar en oxidation av 2,4 kg koppar. Såsom visats vid diffusionsberäkningarna

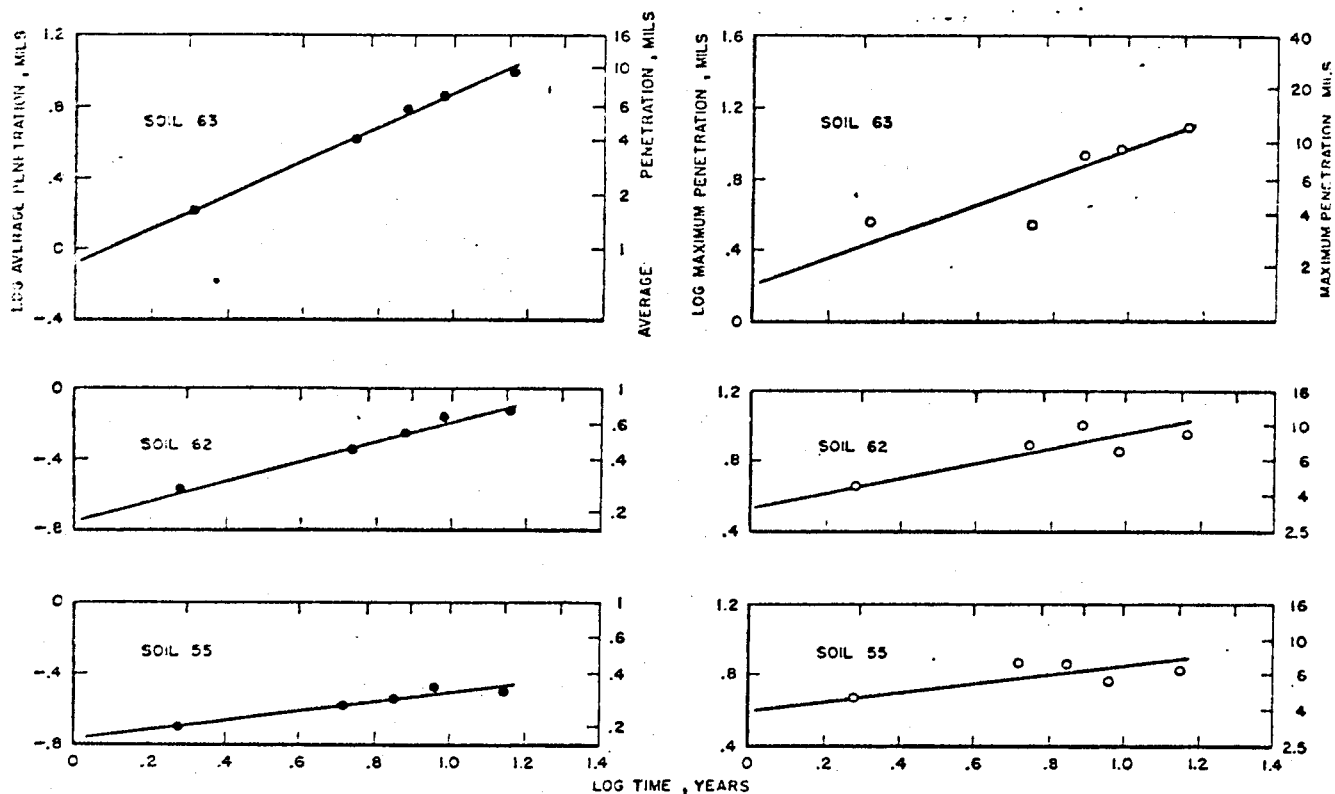


Fig 1. Medelfrätning och maximifrätdjup för koppar i olika jordar med logaritmiska koordinater (2).
 ● Medelfrätning ○ Maximifrätdjup

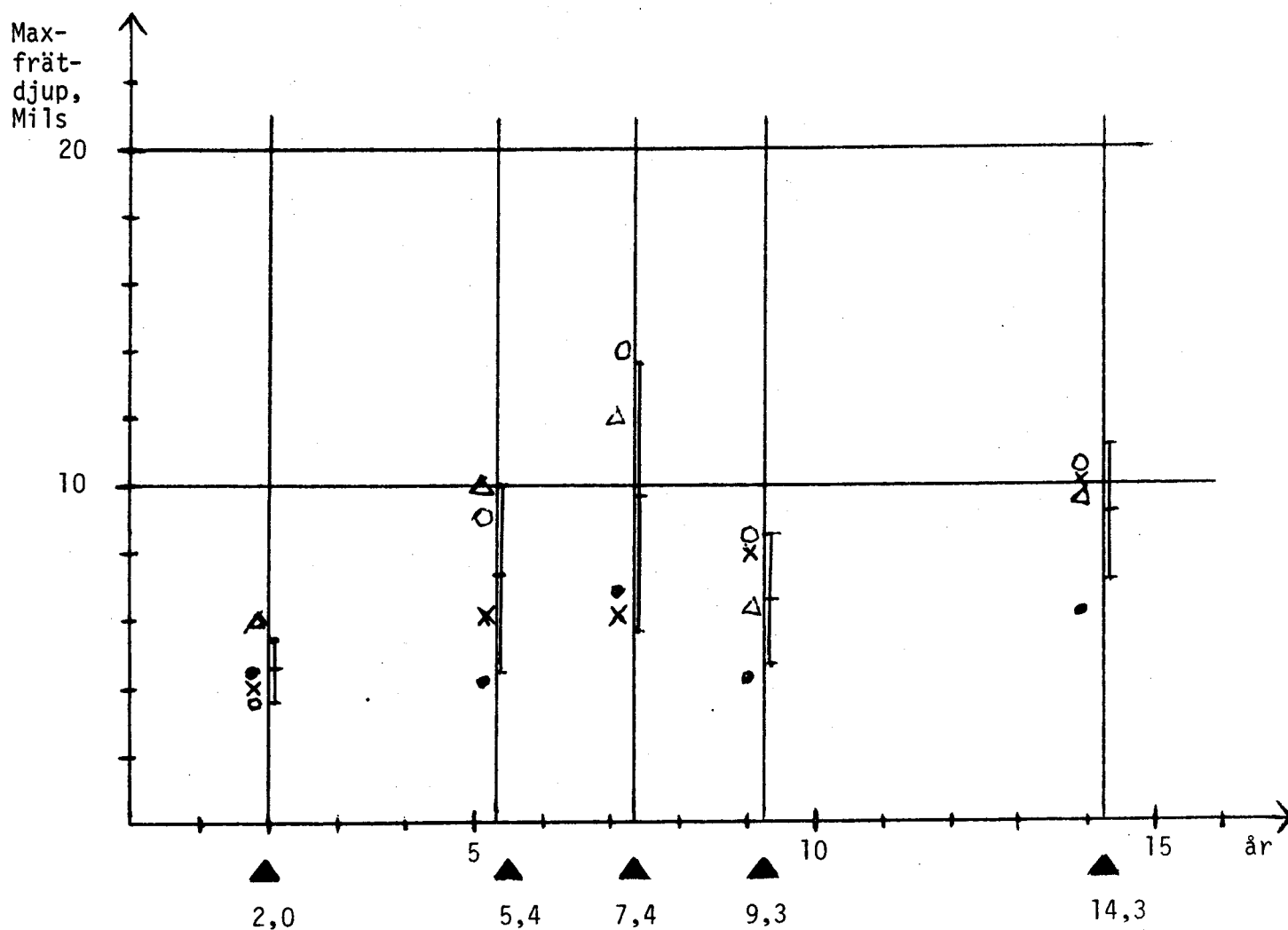


Fig 2. Uppmätt maximifrätdjup hos fyra olika kopparkvaliteter i jord nr 62 enl (2).

Rapport rörande analysen av korrosionsdata för koppar i olika jordar

Svante Wold, Kemometrigruppen, Umeå Universitet, 22 mars 1978.

Litteraturdata (Denison & Romanoff NBS RP2077, Vol 44, March 1950) rörande experiment där koppar-prover låtits korrodera under lång tid, ca 20 år, i olika jordar i USA har analyserats med hjälp av SIMCA analogi-analys.

Varje jord karakteriserades av Denison & Romanoff med hjälp av ca 15 variabler, t.ex. resistivitet, pH, förekomst av Na, Ca, Cl etc. I en första analys studerades skillnaderna i dessa variabler mellan två klasser av jordar; jordar där snabb korrosion noterades för kopparen och jordar där långsam korrosion noterades. Inga skillnader mellan dessa två klasser erhöles, varken i enskilda variabler eller i kombinationer av variablerna.

Jordarna klassificerades därefter på geologisk grund av en geolog på FOA. En analogi-analys gjordes sedan av var och en av de tre geologiska jordklasserna för att se om de karakteristiska variablerna (samma 15) uppvisade någon systematisk variation inom varje klass. Resultatet var även här negativt.

Eftersom inget karakteristiskt mönster erhöles för de 15 variablerna inom någon jord-klass, är det ingen idé att försöka relatera jord-variablerna ytterligare till kopparens observerade korrosionshastighet.

Slutsatsen av data-analysen är att de studerade jordarna utgör en alldeles för disparat grupp för att möjliggöra slutsatser om samband mellan jord-karakteristika och kopparkorrosion. Om liknande studier skall göras i framtiden, bör man alltså välja en så homogen grupp av jordar som möjligt, en grupp bestående av minst 10 jordar av mycket likartad karaktär, och i dessa jordar låta ett antal, säg tre, kopparprover korrodera. Varje jord bör karakteriseras så noggrant som möjligt, dvs med ett stort antal variabler, och dessa variabler bör också mätas på nytt då och då, säg vid samma tillfällen som kopparns korrosion mäts.

UPPSKATTNING AV KOPPARS KORROSION I JORD UTIFRÅN ETT AMERIKANSKT FÖRSÖK

Uppgift

Uppskatta med statistiska metoder koppars korrosion i jord under lång tid utifrån ett försök som gjorts i USA. Detta avser flera kopparkvaliteter i olika jordar under knappt 15 års tid.

Ett vanligt prediktionsförfarande

Ett vanligt förfarande i en situation som den antydda är att ansätta en funktion $f(t;p)$ för att beskriva tidsberoendet (här för korrosion). Bokstaven t står för tid, och p är en eller flera parametrar. Dessa beror till exempel av jordens sammansättning, och de kan vara tidsberoende.

Parametrarna p skattas med hjälp av observerade värden. Detta kan göras på olika sätt, till exempel genom minsta kvadratmetoden. Om mätvärdena är olika osäkra, så kan man använda en viktad anpassning, varvid vikterna bör vara omvänt proportionella mot de individuella varianserna. Man erhåller skattade parametervärden, p^* .

Korrosionen vid en tidpunkt T kan skattas med $f(T;p^*)$. Denna skattning är behäftad med en viss osäkerhet. I de ursprungliga observationerna finns både mätfel och slumpmässiga variationer mellan individer. De fortplantar sig via p^* till prediktionen $f(T;p^*)$. Därtill är den funktion man väljer naturligtvis bara en approximativ beskrivning.

Försöksdata

De försöksresultat som skall utnyttjas avser gropfrätning. Man har mätningar för fyra kopparkvaliteter (A, C, D, N) och för sju jordar (65, 66, 61, 53, 55, 62, 56). De har utförts vid fem olika tidpunkter (2.0, 5.4, 7.4, 9.3, 14.3 år - med undantag för jord 61 där 2.0 ersatts av 1.0). I allmänhet har man ett medelvärde av två individer. Om värdet på gropfrätningen är lägre än 6 anges bara detta.

Om man för varje tidpunkt och jord rangordnar de fyra kopparkvaliteterna, så finner man, att D har en tendens att ligga högt, medan A och C ligger lågt. Skillnaderna är dock inte stora med avseende på dessa

ranger. Om man i stället betraktar medelvärdena av de fyra kopparkvaliteternas resultat och rangordnar dem med avseende på jordar, så finner man med bara ett par undantag samma resultat för alla tidpunkter. Med början nedifrån kan man skriva 56, 53, 55, 62, 61, 66, 65. Det kan således vara lämpligt att behandla jordarna var för sig, medan man bör kunna använda en för kopparkvaliteter gemensam funktion.

Det är anmärkningsvärt att observationerna för samtliga jordar ligger lägre vid den fjärde tidpunkten än vid den tredje. Det tyder på att mätförfarandet inte varit detsamma vid alla tidpunkterna, utan skilt sig vid åtminstone ett tillfälle.

Hur bör en anpassning göras? Små värden är svåra att mäta, medan man kan vänta sig att de individuella variationerna ökar med tiden. Tidigare har man använt logaritmerade värden (för att få linjära funktioner - jämför nedan). Det medför att observationer vid tidiga tidpunkter får förhållandevis stor betydelse.

Ett par funktionsansatser

I en artikel, där dessa försök beskrivs, används en funktion av typen $f(t;p) = kt^n$ för att beskriva korrosionens tidsberoende (både för allmänkorrosion och för gropfrätning som studeras här). Man har således två parametrar, k och n , som generellt beror av jordtyp och kopparkvalitet.

Funktionen f är inte helt lämplig, eftersom man kan vänta sig en viss inkubationstid innan frätningen börjar. Man kan i stället ansätta till exempel

$$f(t;p) = \begin{cases} k(t-t_0)^n & \text{då } t > t_0 \\ 0 & \text{då } t \leq t_0 \end{cases}$$

Man får då en funktion med tre parametrar att anpassa, vilket är mycket i förhållande till datamängden.

Den sistnämnda funktionen har nackdelen att vara identiskt noll ända fram till t_0 . Ytterligare en möjlighet är att avstå från att ansätta en funktion för låga t -värden. Man kan till exempel utesluta mätvärdena vid

den första tidpunkten (där det dessutom finns många icke mätbara värden) och använda ett av de båda tidigare givna funktionsuttrycken från tiden 5.4 år och framåt.

Några anpassningsförsök

De uppmätta värdena på gropfrätning har anpassats på några olika sätt till de ovan beskrivna funktionerna. Det har gjorts på en dator (DEC 10) med hjälp av ett program (MLAB) för minsta kvadratanpassningar. Försöksresultaten har använts såsom logaritmerade grundvärden, logaritmerade medelvärden, grundvärden, medelvärden, och medelvärden med vikter i förhållande till variationerna för de fyra kopparkvaliteterna. Det största antalet försök har gjorts för jordarna 65 och 53, som haft höga n -värden vid tidigare gjorda anpassningar. En del av resultaten presenteras nedan.

När en inkubationstid t_0 inkluderades i funktionen f , så blev skattningen bara undantagsvis mindre än 2 år, vilket är första tidpunkt för mätning. Två sådana fall finns i tabellen.

När värdena vid tiden 2 år uteslöts, så prövades funktionen f både med och utan en inkubationstid t_0 . Resultaten blev därvid väsentligt olika i flera fall. För jord 62 och med viktade medelvärden, till exempel, blev $n^* = 0.2$ då t_0 förutsattes vara noll, medan n^* blev 0.7 då t_0 inkluderas. Inkubationstiden t_0 blev i detta fall negativ, -18 år.

Parameterskattningarna skall bli desamma då man använder oviktade medelvärden som då man använder grundvärden. Det visade sig emellertid för jord 65, bland annat, att de standardavvikelser i skattade värden som MLAB producerar skiljer sig kraftigt åt (till exempel 0.2 i stället för 0.4 och 0.6 i stället för 0.1 för parametrarna n respektive t_0). Det betyder att grundvärdena fördelar sig på ett annat sätt än vad modellen bakom anpassningarna förutsätter.

Diskussion

Det har beskrivits ovan hur man kan ansätta en funktion $f(t;p)$ med parametrar p , skatta dessa till p^* med hjälp av mätvärden och använda $f(t;p^*)$ för prediktion. Resultaten då denna metod användes för gropfrätningssdata var emellertid nedslående.

Det största bekymret är val av funktion f . Man har fem mättillfällen. Värdena ligger tämligen lågt vid det första och ganska jämnt vid samtliga övriga. Dock är värdena vid näst sista tidpunkten genomgående låga. Mätvärdena kan således inte användas för att styrka en på teoretiska grunder vald funktion.

Vid en prediktion bör också de individuella variationerna beaktas. De kan förväntas öka med tiden, men graden är svår att uppskatta ur de begränsade försöksresultaten.

Slutsats

Utifrån föreliggande mätresultat för gropfrätning och med de funktionsansatser som gjorts förefaller det tämligen omöjligt att statistiskt dra slutsatser om kopparkorrosionen i jord under lång tid.

Jord	Anpassning med medelvärden					
	oviktad			viktad		
	k	n	t_o	k	n	t_o
65	6.3	0.31	-	3.9	0.46	-
	10.	0.12	2.0	9.9	0.11	2.0
66	8.0	0.07	-	8.3	0.03	-
	8.5	0.05	2.2	8.5	0.04	2.3
61	3.8	0.54	-	3.1	0.55	-
	4.2	0.51	0.2	x)		
53	3.5	0.28	-	3.5	0.33	-
	5.2	0.13	2.0	5.2	0.12	2.0
62	6.1	0.33	-	3.6	0.33	-
	6.3	0.14	2.1	5.1	0.20	1.5

x) svårighet med konvergens, t_o negativ

Tabell Parameterskattningar som erhållits med medelvärden av kopparkvaliteter, dels utan och med vikter vid anpassningen och dels utan och med en inkubationstid t_o i funktionen f .

Särskilt yttrande

av

Professor Gösta Wranglén
Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm 70

över

"Koppar som kapslingsmaterial för icke upparbetat kärnbränsleavfall - bedömning ur korrosionssynpunkt"
(rapport från Korrosionsinstitutets referensgrupp för kapslingsmaterial för kärnbränsleavfall)

Sammanfattning

1. Enligt en sedan länge vägledande princip i den internationella debatten om kärnbränsleavfallet bör avfallets farlighet på längre sikt, nämligen efter avklingning av klyvningsprodukterna, inte tillåtas överskrida farligheten hos den uranmalm, från vilken avfallet ursprungligen härrör. På grund härav har franska och amerikanska forskare funnit det vara "oundgängligen nödvändigt" att även ur konventionellt högaktivt avfall från upparbetning, varvid 99.5 % av plutoniet i det använda bränslet redan avskiljts, ytterligare separera plutonium så att endast 0.01-0.05 % av ursprunglig plutoniummängd återstår.
2. Direktdeponering av använt bränsle innebär att man låter allt plutonium gå i avfallet. På grund härav kommer det att dröja 10 miljoner år innan farlighetsindex för det använda bränslet sjunker till ett värde, som motsvarar 30 %-ig uranmalm, och som därför är 1000 ggr högre än för Ranstadsmalm med 0.03 % uran.
3. Direktdeponering av använt kärnbränsle innebär även risk för s.k. kriticitetsolyckor med hänsyn till de stora mängder plutonium som lagras. Efter ett kapslingsbrott kan uran utlösas av karbonathaltigt grundvatten och plutonium anrikas, så att en okontrollerad kärnreaktion inträffar, som snabbt leder till nya kapslingsbrott och spridning av stora mängder radioaktivt material från avfallslagret. Risken för kriticitet består under ca 100.000 år.

4. De förhållanden, som råder i en deponeringsanläggning med avseende på bergets sprickighet och vattenföring, samt grundvattnets sammansättning, strömningshastighet och strömningsriktning vid deponeringstillfället kan icke beräknas bli bestående för all framtid, i all synnerhet icke under nästa istid, som enligt geologisk expertis kan befaras redan inom 1000-10.000 år.
5. Enligt förutsättningar, som hydrogeologisk expertis funnit rimliga i samband med en framtida nedisning, kan en kopparkapsel i kontakt med svavelhaltigt vatten på några tusen år omvandlas till kopparsulfid, som är den termodynamiskt stabila form, i vilken koppar i regel förekommer i berggrunden.
6. Kopparcylinrar för kapsling av utbränt, icke upparbetat kärnbränsle kan därför icke garanteras en mycket lång livslängd, 100.000-tals år och därutöver. Under inga omständigheter kan en så lång livslängd anses "helt säker". Förutsägelser som sträcker sig utöver nästa istid torde över huvud taget vara helt meningslösa.
7. Direktdeponering av använt kärnbränsle synes på grund härav vara en moraliskt oansvarig åtgärd gentemot kommande generationer och mot framtida jordiskt liv över huvud taget.
8. Det torde ankomma på oss, nu levande generationer, att omhändertaga och förstöra vårt eget långlivade radioaktiva avfall av typen plutonium och andra transuraner. Detta synes kunna ske via upparbetning av använt kärnbränsle under avskiljning av transuraner samt användning av dessa som nytt bränsle i brytareaktorer. Lagringsproblemet begränsas därigenom till en lagring av klyvningsprodukter under förhållandevis kort tid, 500-1000 år, något som torde vara möjligt även ur korrosionsteknisk synpunkt.

1. Livslängdskrav på kapslingen

a) Med hänsyn till avfallets toxicitet (farlighetsindex)

Inga preciserade krav på viss livslängd för kapslingsmaterial för de två alternativen använt bränsle resp. förglasat avfall har angivits som ledning för referensgruppens bedömning. Emellertid kan sådana livslängdskrav härledas ur en princip, som sedan länge varit vägledande i den internationella debatten om kärnavfallet. Denna innebär, att avfallets farlighet på längre sikt, nämligen efter avklingning av klyvningsprodukterna, inte bör tillåtas överskrida farligheten hos den uranmalm, från vilken avfallet ursprungligen härrör. Det har härvid varit fråga om förglasat avfall med låg transuranhalt, härrörande från konventionell upparbetning, kompletterad med efterföljande separation av transuraner. Även svenska kärnkraftstekniker (1,2), bland dem ledaren för kapslingsgruppen inom KBS-projektet (2) har anslutit sig till denna princip. Ett sådant på en jämförelse med uranmalmen baserat säkerhetskrav har den stora fördelen att vara väldefinierat och entydigt, något som däremot inte kan sägas om den inom KBS-projektet praktiserade riskanalys (eller säkerhetsanalys) som tidigare använts i det amerikanska rymdprogrammet liksom för kärnreaktorer. Riskanalys torde vara av värde när det gäller jämförelse mellan likartade system eller konstruktioner under relativt korta skeenden. Att göra uppskattningar av absoluta risker under de långa tider det här är fråga om är uppenbarligen mycket vanskligt. Resultaten visar sig kunna variera med flera tiopotenser alltefter de antaganden som görs.

En jämförelse mellan farligheten för använt bränsle och uran i malm framgår av fig. 1, hämtad från en KBS-rapport (3), som visar hur farlighetsindex för använt bränsle avklingar med tiden, varvid man väljer index för 1 ton uran i malm som enhet. Av detta diagram kan man få den uppfattningen, att det använda bränslets farlighet redan efter ca 30.000 år sjunkit till malmens nivå. Emellertid är detta grovt missvisande, eftersom man därvid räknar med 100 %-ig uranmalm medan de flesta uranförekomster innehåller endast 0.2-0.3 % uran och t.ex. Ranstad-

malmen endast 0.03 % uran. Vid en jämförelse mellan använt bränsle och 100 %-ig malm har man tagit hänsyn endast till kärnenergiverksamhetens koncentrerings av radioaktivitet i tiden, däremot inte till den koncentrerings av aktivitet i rummet, som är ett resultat av ett flertal anrikningsprocesser vid bränslets framställning.

Det hävdas ibland att endast totalmängden aktivitet skulle vara av betydelse för farligheten, däremot inte dess utspädning. Man antar då att utspädning endast innebär att ett större antal individer utsätts för strålning av svagare intensitet, varvid produkten dosantal $\times$ dosstyrken blir konstant. Det är lätt att med några exempel visa att detta resonemang är felaktigt.

Ex. 1. Relativ farlighet hos arsenik i berggrunden och i ren form.

Den svenska berggrunden innehåller ca 5 g arsenik per m^3 . Ned till 1 km djup finns sålunda för varje m^2 av markytan 5000 g arsenik, vilken om den renframställs är tillräcklig för att döda 1000 människor. I berggrunden är arseniken däremot alldeles ofarlig. Eftersom den där föreligger i stor utspädning och i olöslig form, är det nämligen fysiskt omöjligt att erhålla dödlig eller överhuvudtaget skadlig dos.

Ex. 2. Avfall (s.k. tailings) från uranframställning.

På motsvarande sätt förhåller det sig med uran och andra radioaktiva material. Medan t.ex. Ranstadmalmen, där den ligger, kan anses ofarlig, är detta icke fallet med det därut framställda uranet. Ett exempel härpå är det s.k. tailingsproblemet. Tailings är avfall från uranframställningen, där utanhalten är kanske 100 till 1000 ggr högre än i malmen och vidare föreligger i löslig och exponerad form.

Ex. 3. Oskadliggörande av högaktivt avfall genom utspädning.

En metod för oskadliggörande av högaktivt avfall, som föreslagits, är utspädning i betong eller lera (4). Oavsett att erforderliga kvantiteter material blir alltför stora, visar detta att utspädningen ingalunda saknar betydelse för farligheten.

Betydelsen av radioaktivitetens koncentrerings i rummet understrykes starkt i ett nyligen publicerat arbete av franska geologer (5), varur följande må citeras: "Effekten av den geo-

logiska deponeringen är att koncentrera 3530 ton naturligt radioaktivt material i omkring 0.26 ton glas. En enorm utspädning är nödvändig för att möta säkerhetskraven. Så skulle t.ex. 1/30 av Frankrikes grundvattenreserver erfordras för att späda ut den samlade mängden avfall, som produceras i landet upp till år 2000. - Den höga koncentrationen av radioaktivt material i en förvaringsanläggning gör varje jämförelse med naturlig radioaktivitet oacceptabel tills hundra tusentals år har förflutit, varvid det radioaktiva sönderfallet har reducerat denna koncentration till markens naturliga nivå." I detta sammanhang kritiserar den amerikanske kärnfysikern B.L. Cohen, som bortsett från koncentrationseffekten och som vidare är cynisk nog att beräkna det antal människoliv, som räddas under 1 miljon år (!) på grund av att uranmängden i världen minskas genom uranklyvningen i kärnreaktorer (6).

I andra utländska beräkningar av farlighetsindex för avfall och malm har hänsyn tagits till uranets stora utspädning i malmen. Ett exempel härpå ger figur 2 enligt Bond, Claiborne & Leuze (7). Medan farlighetsindex för det högaktiva avfallet, räknat som volym vatten av maximalt tillåtlig koncentration per volym avfall, sjunkit till farlighetsindex för 100 %-ig uranmalm efter ca 5000 år, visar det sig å andra sidan att farlighetsindex för avfallet aldrig, och inte ens efter utspädning med den 10-faldiga mängden glas, sjunker till farlighetsindex för 0.2 %-ig uranmalm. Eftersom en effektiv inkapsling för all framtid icke kan garanteras, drar författarna härav slutsatsen, att det är nödvändigt att ur avfallet separera de tunga nukliderna U, Np, Pu, Am och Cm. Med kravet att farlighetsindex för det outspädda avfallet efter avklingning av klyvningsprodukterna inte bör överstiga farlighetsindex för 3%-ig uranmalm, finner man följande separationsgrader:

99.9% för uran, americium och curium

95.0% för neptunium

99.95% för plutonium.

Till liknande resultat kommer man i en fransk undersökning, publicerad för ett år sedan (8). Ur urlakningshastigheten för franskt avfallsglas kombinerad med maximalt tillåtlig koncentration (MPC) för olika nuklider har man framräknat ett acceptabelt farlighetsindex för avfallsglas, uppgående till $3 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{m}^3$ glas. Såsom av figur 3 framgår, har konventionellt avfallsglas

avklingat till detta värde först efter 10^7 år. Härav dras återigen slutsatsen att det är nödvändigt att separera transuranerna från det högaktiva avfallet, så att den ovannämnda gränsen nås redan efter 1000 år, som är en rimlig livslängd för en effektiv inkapsling. Följande separationsgrader framräknas:

99.5% för americium och curium

95.0% för neptunium

99.99% för plutonium.

I båda dessa undersökningar dras sålunda slutsatsen, att deponering av konventionellt högaktivt avfallsglas icke är möjligt, eftersom kapslingsmaterialen icke har tillräcklig livslängd. Utvägen blir då att avskilja långlivade nuklider, framförallt transuranerna. En sådan avskiljning betecknas i den franska rapporten som "oundgängligen nödvändig".

Denna franska inställning är av särskilt intresse med hänsyn till föreliggande upparbetningsavtal, som innebär att det är franskt avfallsglas, som kommer att slutlagras i Sverige. Att man i ett så kärnkraftsvänligt land som Frankrike har en så sträng inställning i avfallsfrågorna, att man ur avfallet vill avlägsna 99.99% av plutoniet, får de svenska planerna på att låta allt plutonium gå i avfallet att verka särskilt heroiska. Ännu för ett par år sedan ansåg även svenska kärnkrafttekniker att direktdeponering av använt bränsle var "helt oacceptabelt" inte bara ur energisynpunkt utan även med hänsyn till säkerhetskraven (ref. 1, sid. 93).

Om man emellertid vill försöka direktdeponera använt kärnbränsle utan avskiljning av plutonium och andra transuraner, så måste man tydligen, med bibehållande av ovannämnda krav, tillse att det använda bränslet hålles effektivt inkapslat tills dess giftighet nedgått till den ursprungligen använda uranmalmens. En blick på fig. 1 visar att detta aldrig kommer att bli fallet. Medan malmen kan antas ha hållit 0.3% uran (för Ranstadmalmen gäller 0.03%), har farlighetsindex för det använda bränslet ännu efter 10 miljoner år sjunkit endast till ett värde motsvarande 30%-ig malm. Ännu efter 10 miljoner år är farlighetsindex för det använda bränslet 100-1000 gånger större än för den malm, ur vilken det framställdes.

b) Med hänsyn till risken för kriticitet

När det gäller direktdeponerat använt bränsle har man icke den extra säkerhetsbarriär i form av svårlöslighet, som kan erhållas med förglasat avfall. Följande citat ur Aka-utredningens betänkande, del II (10), sid. 115-116 belyser detta:

"Vid oxidation upplöses uranet i naturen effektivt av karbonathaltigt grundvatten, under bildandet av uranyl-karbonat-komplex. - Man har uppmätt uranhalter upp till 1800 µg per ton i grundvatten i rikligt vattenförande berggrund från trakten av Masugnsbyn i Norrbotten, där en enda källa (7.2 m³ vatten per timme) beräknas fälla ut över 6 kg uran per år."

Starkt oxiderande betingelser till följd av radiolys erhålles automatiskt vid ett brott på kapslingen. Grundvatten innehåller normalt höga karbonathalter. För Forsmarksvatten från 450 m djup anges sålunda 400 ppm HCO_3^- , vilket är ca 10 ggr högre än i ytvatten. Härtill kommer, att den alkaliskt reagerande lera (bentonit), som förutsättes omge kapseln, innehåller ca 2 % organisk substans, som radiolytiskt kommer att oxideras till karbonat. Karbonatlösningar användes f.ö. för att laka ut uran ur uranmalmer. De rikaste uranmalmerna i naturen synes t.o.m. ha bildats genom utfällning ur karbonatlösningar, som upptagit uran vid passage genom uranhaltig berggrund. Vid en utlösning av uranet, som utgör huvudmassan (95%) av det utbrända bränslet, torde plutonium och övriga transuraner (sammanlagt ca 1 %) komma att återstå som ett svårlösligt slam. Under sådana omständigheter föreligger uppenbar risk för att plutonium skall ansamlas i tillräcklig mängd för att framkalla en kärnreaktion. Redan 0.5 kg klyvbart plutonium är tillräckligt härför (11). En lämplig moderator, vatten, finns ju alltid till hands. Risken för sådana kriticitetsolyckor vid direktdeponering av använt kärnbränsle påpekades av Aka-utredningen (9): "Slutförvaring av använt bränsle ställer dock större krav bland annat genom risken för kriticitet med klyvbart plutonium närvarande." Även vid upparbetningsalternativet påpekade Aka-utredningen risken för kriticitetsolyckor under lagringen: "Det skulle medföra särskilda problem om man i något läge skulle tvingas föra större mängder plutonium till avfallet. I så fall måste riskerna för kriticitet vid lagring under mycket långa tider utredas noga" (ref. 10, sid. 99). Direktdeponering av använt bränsle innebär ju att allt plutonium föres till avfallet. Emellertid skulle en kärnreaktion mitt i ett avfallslager innebära en

katastrof med oöverskådliga konsekvenser. Man får då räkna med nya kapselbrott i snabb följd och risk för spridning av stora mängder radioaktivt material.

Varje kopparkapsel enligt KBS-projektet direktdeponering avses innehålla 1.42 ton uran som utbränt bränsle. Detta innehåller 0.7 % eller ca 10 kg plutonium -239. Den tid, som krävs för att detta skall ha avklingat till 0.5 kg, uppgår till ca 100.000 år. Redan detta är en tidrymd, som med säkerhet innefattar en eller flera nya istider och därmed oöverskådliga förhållanden i avfallslagret.

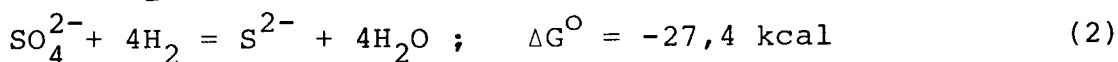
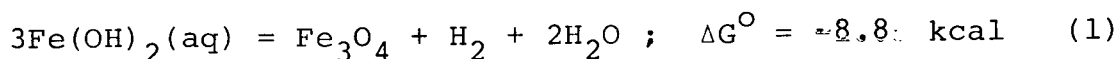
2. Termodynamiska aspekter på koppars förhållande i berggrunden.

Koppar förefaller i och för sig vara ett lovande kapslingsmaterial. Det rör sig ju om ett duktilt material, som icke är utsatt för sprickbildning och som vidare hör till de ädlare bland metallerna. I själva verket är koppar den ädlaste av de vanliga konstruktionsmetallerna. Aka-utredningen utgick ifrån att koppar är termodynamiskt stabil i det syrefria grundvatten, som man har att räkna med på stora djup. Även inom KBS-projektet har denna uppfattning ibland gjorts gällande. Man har därvid bl.a. anfört, att koppar förekommer i gedigen form i naturen. En närmare analys visar emellertid, att koppar icke är termodynamiskt stabil i syrefritt djupgrundvatten, om, såsom ofta är fallet, vattnet innehåller sulfidjoner

Om vi först betraktar det geologiska argumentet, kan vi konstatera, att av världens nu kända kopparförekomster 90 % utgöres av sulfider, 9 % av oxider medan gedigen koppar (huvudsakligen vid Lake Superior i USA) svarar för mindre än 1 %. Det är tydligen endast under speciella förutsättningar, som metallisk koppar är termodynamiskt stabil i berggrunden. På ytan är kopparmalmen vid Lake Superior för övrigt starkt omvandlad. Det är vidare att märka, att under speciella och gynnsamma omständigheter (som väl isolerade inneslutningar i andra mineral och bergarter) förekommer ett stort antal metaller i gedigen form i naturen, varav flera är oädlare än koppar. Bland de senare redovisar och avbildar Encyclopedia of Minerals (12) antimon, arsenik, bly och vismut (både terrestriellt och meteoriskt), nickel, tenn och vismut samt t.o.m. zink. Man måste räkna med att många ursprungliga förekomster av gedigna metaller förstörts och att endast de som haft en särskilt gynnsam miljö överlevt. Emellertid torde det inte vara möjligt att

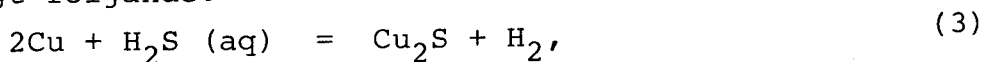
med tekniska åtgärder säkerställa en sådan gynnsam miljö under en tidrymd, som omfattar en eller flera istider.

Det är allmänt känt, att jordens innandöme är svavelhaltigt. Vulkanerna (liksom helvetet!) har ju alltid förbundits med svavel och svavelångor. Det visar sig också att djupgrundvatten ofta är svavelvätehaltigt (och därmed också syrefritt). Många s.k. hälso-brunnar med svavelvätehaltigt vatten är exempel härpå. Svavelvätet torde ibland bildas genom att sulfidmineral i de övre, syrerika och oxiderande jordlagren vittrar under bildning av sulfat, varefter sulfatet på sin väg nedåt reduceras till sulfid. Detta kan t.ex. tänkas ske enligt reaktionsföljden:



Betr. den första reaktionen, den s.k. Schikorrns reaktion¹, är det känt, att den katalyseras av koppar medan den andra reaktionen företrädesvis sker bakteriellt.

Svavelvätehaltigt vatten kan nu reagera direkt med koppar enligt följande:

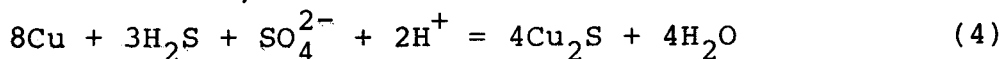


$$\Delta G_{\text{reakt.}}^\circ = -14,1 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_{\text{mol}}^\circ = -14,1 \text{ kcal/mol Cu}_2\text{S}$$

Överslagsberäkningar visar, att ΔG° är negativt även vid ifrågakommande H_2S -koncentrationer och vätgastryck.

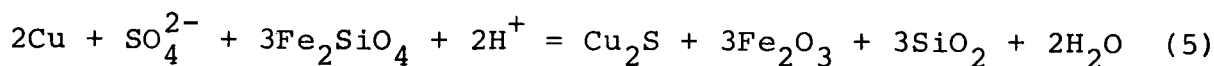
Enl. ekv. (3) är vätejoner oxidant. Därjämte kan uppskrivas ett flertal reaktioner med andra oxidanter (sulfatjoner, järnoxider etc.) som leder till bildning av Cu_2S . Några sådana, angivna av Professor Grenthe, är



$$\Delta G_{\text{reakt}}^\circ = -112,4 \text{ kcal}$$

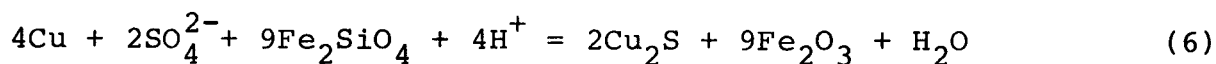
$$\Delta G_{\text{mol}}^\circ = -28,1 \text{ kcal/mol Cu}_2\text{S}$$

¹) Schikorrns reaktion är orsak till den vätgasbildning, som sker i värmeledningssystem och som nödvändiggör s.k. "luftning" av radiatorer, varvid svarta magnetitpartiklar samt en karakteristisk lukt av kolväten iakttas. I fallet förglasat avfall kan Schikorrns reaktion befaras leda till förstöring av titankapseln på grund av väteförsprödning.



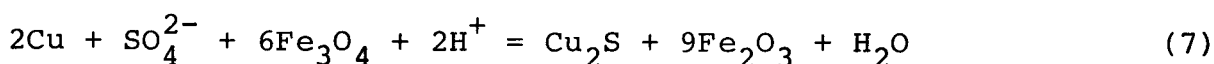
$$\Delta G_{\text{reakt}}^{\circ} = -55.0 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_{\text{mol}}^{\circ} = 55.0 \text{ kcal/mol Cu}_2\text{S}$$



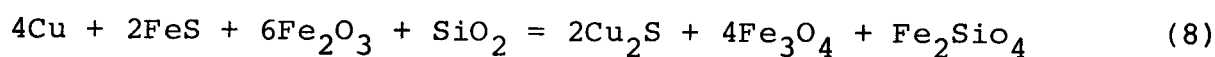
$$\Delta G_{\text{reakt}}^{\circ} = -127.0 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_{\text{mol}}^{\circ} = -63.5 \text{ kcal/mol Cu}_2\text{S}$$



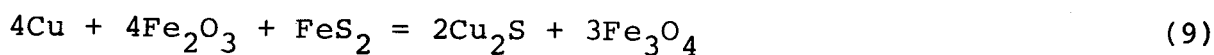
$$\Delta G_{\text{reakt}}^{\circ} = -40.8 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_{\text{mol}}^{\circ} = -40.8 \text{ kcal/mol Cu}_2\text{S}$$



$$\Delta G_{\text{reakt}}^{\circ} = -4.4 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_{\text{mol}}^{\circ} = -12.4 \text{ kcal/mol Cu}_2\text{S}$$



$$\Delta G_{\text{reakt}}^{\circ} = -21.4 \text{ kcal}$$

$$\Delta G_{\text{mol}}^{\circ} = -10.7 \text{ kcal/mol Cu}_2\text{S}$$

Dessa reaktioner torde fortgå elektrokemiskt. Av stort intresse i sammanhanget är att reaktioner, som omfattar sulfider, brukar vara snabba. Svavelväte och sulfidjoner är nämligen mycket verksamma katalysatorer för elektrokemiska processer, såväl anodiska som katodiska. Metallsulfider har en hög elektrisk ledningsförmåga, är elektrokemiskt ädla och visar låg överspänning för elektrokemiska processer. Väteöverspänningen på metallsulfider är ofta lika låg som på platina. Dessa förhållanden förklarar den starkt skadliga effekt som sulfidslaggar och svavelföreningar har på korrosionsegenskaperna hos metalliska material.

I figur 4 har sammanställts ett antal elektrodreaktioner, som belyser koppars stabilitet i grundvatten innehållande sulfat och/eller sulfid.

I diagrammet har förutom aktuella elektrodreaktioner för koppar medtagits jämvikten mellan sulfid- och sulfatjoner samt en jämvikt mellan oxider av två- och trevärt järn, som i allmänhet synes bestämma redoxpotentialen i jord. I syrefria jordar stabiliseras sulfidjoner och därmed Cu_2S . Under mindre starkt reducerande förhållanden, så att svavel föreligger som sulfat, stabiliseras metallisk koppar. Metallurgiskt motsvaras detta av att man vid lagom avpassad oxidation av Cu_2S erhåller metallisk koppar enligt



Förutom vid mycket starkt reducerande förhållanden är koppar i närvaro av systemet $\text{S}^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ stabil endast i ett snävt potentialområde mellan -0.20 V och $+0.06$ V. Att genom tillsats av en redoxbuffert söka stabilisera potentialen inom detta område torde vara fruktlöst, eftersom den naturliga redoxbufferten Fe(II)oxid/Fe(III)oxid i det långa loppet lär ta överhanden och stabilisera potentialen inom existensområdet för S^{2-} -joner och därmed för Cu_2S .

3. Litteraturuppgifter om koppars förhållande i sulfidhaltiga lösningar

Ovanstående termodynamiska betraktelser över koppars förhållande i sulfidhaltiga lösningar bekräftas av uppgifter om koppars korrosion i sådana lösningar, hämtade ur gängse korrosionshandböcker:

Shreir, Corrosion, I (13):

4:54: Hydrogen sulphide accelerates corrosion of most copper-base materials.

4:48: Pitting is most likely to occur in polluted in-shore waters, particularly when hydrogen sulphide is present. In such contaminated waters non-protective sulphide scales are formed and these tend to stimulate attack.

La Que & Copson, Corrosion Resistance of Metals and Alloys (14):

Copper is rapidly blackened in contact with moist hydrogen sulphide and sulfide salts. Generally, sulfide coatings are not protective, but in solutions low in sulfur such as gasoline, the attack is confined to tarnishing of the copper. Advantage is taken of the tarnishing of copper to determine the sulfur content of gasolines.

F. Ritter, Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe (15):

Kupfer Schwefelwasser - Starker Angriff
stoff - feucht.

4. Betydelsen av långsamma och okända materialförstööringsprocesser samt frånvaron av provningsresultat.

Det långa tidsperspektivet vid slutlagring av kärnbränsleavfall skapar problem, som tidigare är okända i tekniska sammanhang. De erforderliga långa tiderna medför stor osäkerhet vid extrapolation av provningar och erfarenheter under korta tider. Naturvetenskapens hela historia visar, att den vetenskapliga utvecklingen i regel börjar med vissa i praktiken gjorda iakttagelser, som man därefter sökt förklara, i början (under antiken) på rent spekulativ väg, sedermera (efter det vetenskapliga genombrottet under nya tiden) genom ett systematiskt experimentellt arbete, som efter hand underlättats av en allt större teoretisk förståelse av vissa grundläggande fenomen. Härigenom har man i många fall lärt sig behärska de processer och undvika de svårigheter, som utgjorde upprinnelsen till forskningsarbetet. Denna naturliga utvecklingsprocess sätts i detta fall ur spel av tidsfaktorn. Även inom t.ex. den teknologiskt mycket avancerade rymdverksamheten har man kunnat arbeta med både simulering och praktiska försök, varur slutsatser kunnat dragas för det fortsatta arbetet. Emellertid finns inga möjligheter att simulera eller praktiskt utprova effekten av tidrymder långt bortom mänsklig erfarenhet. Det faller på sin egen orimlighet, att man vid val av material och konstruktion för avfallskapslar skulle kunna ta hänsyn till processer, vars natur är okänd, men vars existens man icke har rätt att utesluta. Man måste nämligen räkna med förekomsten av hittills okända åldrings- och materialförstööringsprocesser. Man kan inte utesluta att en kapsel efter något tusental år börjar förstöras av en långsamt verkande åldringsprocess XYZ, vars natur på grund av de nödvändiga långa försökstiderna, kanske klarläggs först långt senare.

Frånvaron av provningsresultat och praktiska erfarenheter medför emellertid att även i och för sig väl kända fenomen och processer lätt förbises. Sålunda förbisåg Aka-utredningen (9,10) helt radiolyseffekten, som senare har visat sig vara av fundamental betydelse för hela deponeringstekniken och är orsaken till att

man för använt bränsle arbetar med en vägg tjocklek på kopparcylindern på 200 mm. För förglasat avfall föreslås ursprungligen en titankapsel med ett "inre strålskydd" av 250 mm stål, som i den slutligen föreslagna versionen kom att ersättas av 100 mm bly. Med sådana vägg tjocklekar reduceras genomträngande strålning och därmed radiolyseffekter till försumbara nivåer.

5. Betydelsen av nästa istid (glaciation) för korrosionsmiljön.

Inom KBS-projektet räknar man med att miljön omkring kapslarna förblir oförändrad för all framtid i vad avser t.ex. grundvattnets sammansättning och strömningshastighet. Med hänsyn till de uttalanden som gjorts av geologisk expertis beträffande möjliga konsekvenser av nästa nedisning måste emellertid postulatet om korrosionsmiljöns invarians starkt ifrågasättas.

Professorn i geodesi vid KTH, Arne Bjerhammar gör i sitt remissyttrande (16) över AKA-utredningen följande bedömning: "Sett i ett längre perspektiv måste man också räkna med att den skandinaviska halvön på nytt blir föremål för en nedisning och härvid kan mycket stora skador på de yttra delarna av våra bergmassiv bli följden. I en konservativ bedömning skulle tidsfristen vara cirka 10.000 år men nyare forskning utesluter ej möjligheten att en andra istid skulle vara i antågande redan inom 1.000 år. - Även om landisen endast skalar av några tiotal meter av de yttre bergmassiven får man likväl räkna med risken av betydande skador på behållarna. I värsta fall samlas större delen av det radioaktiva avfallet i en "Baltisk issjö" med mycket begränsad volym."

Kvartärgeologen, Docent Nils-Axel Mörner, Stockholms Universitet, hävdar mycket bestämt, att inga extrapolationer eller prognoser kan utsträckas längre än till nästa istid. Ur hans av KBS beställda rapport "Rörelser och instabilitet i den svenska berggrunden" (17) citeras följande utdrag.

Utdrag ur "Förord" till KBS-rapport 18 (N-A Mörner, ref. 17).

"En gång kastade man skräp i skogen och trodde att skogen dölde allt och att ingen skada skedde. Senare släppte man ut avlopp och kemikalier i sjöar, floder och hav och trodde att det försvann i denna "enorma" recipient - nu kostar det miljoner varje år att försöka återskapa bättre limniska och marina miljöer. Nu står

vi inför beslutet att stoppa radioaktivt kärnbränsleavfall i berget under förespeglingen att berget är "stabilt". Principen att gömma och glömma går vidare fast med allt ohyggligare material: från skräp i skogen via avföring och kemikalier i floder, sjöar och hav, till radioaktivt avfall i berg. Självfallet är det vanvettigt att stoppa kärnbränsleavfall i kapslar i berget, sluta till och tro att inget händer med kapslarna under kommande århundraden och årtusenden." -

"Att det i grunden är vanvett att stoppa radioaktivt avfall i berget - för att gömma och glömma - framstår helt klart. Emellertid lever vi ju i en värld som i hög grad tycks styrd av vanvett. Jag skall därför ge en saklig geologisk bedömning av det svenska urberget och dess rörelser under de senaste 20.000 åren, vilken kan tjäna som underlag för kommande bedömning av förutsättningarna för förvaring av kärnbränsleavfall i berggrunden."

Utdrag ur kap. "A: Bakgrund" i KBS-rapport 18 (B-A Mörner, ref. 17).

"AKA-utredningen ger en mycket dålig, för att inte säga oförskämt dålig, bild av det svenska urberget, dess rörelser och förutsättningar som förvaringsplats för kärnbränsleavfall. Redan efter några månader efter dess slutförande tvingas man ju sammankalla experter för separata bedömningar (varav en är denna rapport).

Man påstår att den svenska berggrunden "sedan flera hundra miljoner år varit stabil" (SOU 1976:30, s. 62) och använder sedan denna förmenta stabilitet som argument på en mängd platser i utredningen. Man konstaterar t.ex. vad gäller grundvattenflödet i berget att "berggrundens stabilitet gör att det inte kommer att förändra sig i avgörande grad under förvaringstiden" (op. cit., s. 64). Man konstaterar också att "denna stabilitet utgör därför grundförutsättningen för en tillsynsfri slutförvaring i berg" (op.cit., s. 63).

Men är verkligen berggrunden stabil? Och hur mycket instabilitet kan man tolerera? Som geolog måste jag konstatera att något stabilt berg inte existerar och att den svenska berggrundens stabilitet är en myt som omgående måste avlivas. Vi måste i stället tala om berggrundens instabilitet, där det svenska urberget dock generellt är mycket mindre instabilt än t.ex. det circumpacifiska-mediterrana tektoniska bältet.

Framtidsprognoser och extrapolerade medelvärden ges vanligen för kommande 100.000 år eller 1 milj. år i såväl AKA-utredningen som i Seismisk riksanalys. Detta är grovt osakligt.

Inga idag uppmätta processer kan extrapoleras in i framtiden längre än till nästa istid, vilken antingen redan börjat (ca. 500 f.Kr.) eller under alla omständigheter är ett faktum om 20.000 år. Prognoser över längre perioder måste utgå (de tjänar bara till att lura dem som skall bedöma frågan)."

Utdrag ur kap. "G: Paleoklimat och framtida klimat" i KBS-rapport 18 (N-A Mörner, ref. 17).

"Vi vet att den paleoklimatiska utvecklingen följt regelbundna växlingar mellan kallare och varmare skeden. Varje skede varade i ca. 10.000-12.000 år. Den sista interglacialen började ca. 130.000 BP^x och slutade antingen ca. 118.000 BP eller ca. 96.000 BP. Därom tvistar paleoklimatologerna. Allt beror på vad som egentligen hände under perioden 118.000-107.000 BP - var det en full glaciation eller bara ett något kallare skede? Detta har avgörande betydelse för våra framtidsprognoser eftersom vi uppenbarligen sedan 500 f.Kr. befinner oss i motsvarande klimatcykel; d.v.s. antingen är vi redan (sedan 2500 år) på väg mot ett nytt glaciationsskede (detta anser majoriteten amerikanska forskare) eller så börjar denna glaciation först om ca. 18.000-20.000 år (detta anser jag personligen efter att ha analyserat jordens kanske finaste klimatindikator, en 19 m borrhärna från en sjö i Frankrike). Helt klart är emellertid att vi i bästa fall har en glaciation om 20.000 år.

Vid denna framtida glaciation måste alla prognoser stoppa. Då kommer alla effekter från isavsmältningsskedet (förkastningar, uppsprickning, seismisk aktivitet) att repeteras och alla stressfaktorer kommer att mångdubblas. Under ett sådant skede kan kärnavfallskapslar inte förvaras i berget - den saken är helt klar."

Utdrag (in extenso) ur kap. "H: Summering" i KBS-rapport 18 (N-A Mörner, ref. 17).

- (1) Det svenska urberget är på inget sätt "stabilt". Som alla andra berggrunder är den instabil.
- (2) Den svenska berggrunden har ett gammalt och rikt tektono-geodynamiskt arv.
- (3) Den totala landhöjningen är ca. 830 m, varav 725 m orsakats av den paraboliska, rent glacial-isostatiska faktorn, vilken dog ut för ca. 2000-3000 år sedan (astenosfären återtog sitt ursprungliga läge).
- (4) Den maximala momentana landhöjningshastigheten nådde 50-5 cm under ett kort skede omkring deglaciationen eller slutet av Yngre Dryas Stadialen.

^x) BP = år före nuvarande tid (Before Present)

- (5) Den linjära faktorn i landhöjningen torde inducerats för ca. 8000 år sedan och orsakats av en global cyklisk geoid-förändring. Därvid bildades strandlinjeknätet i västkustprofilen.
- (6) Landhöjningsregelbundenheter i form av strandlinjeknän och isobasoregelbundenheter har identifierats med hjälp av fornstrandlinjer och geodetiska data. De är som regel alla knutna till större förkastningslinjer och berggrundssömmar.
- (7) Förkastning, uppsprickning och seismisk aktivitet har visat sig vara knuten till deglaciationsskedet (den maximala landhöjningsintensiteten) och vara tämligen vanligen förekommande.
- (8) Stora förkastningar är som regel knutna till gamla svaghetszoner. Små förkastningar liksom uppsprickningen av berggrundsytan är däremot helt oberoende av dessa.
- (9) Blockrika ändmoräner och blockrik terräng registrerar paleoseismisk aktivitet - (sådana områden måste därför uteslutas som alternativ för berggrundsförvaring av kärnbränsleavfall).
- (10) Inga extrapolationer (av nu uppmätta medeltal t.ex. för seismiska aktiviteten) och framtidsprognoser kan göras längre än till nästa istid.
- (11) Nästa istid är antingen redan i sin inledningsfas eller kommer som bäst att börja om 20.000 år.
- (12) Vid en ny istid kommer alla deglaciationstidens seismiska och neotektoniska effekter att återupprepas.
- (13) Vid en glaciation kan kärnbränsleavfall inte förvaras i berggrunden.
- (14) Den linjära faktorn torde vid varje cyklisk vändpunkt vara kopplad till likartade effekter som dem vilka registrerats för tiden omkring 8000 BP (och kanske även dem knutna till topparna i landhöjningsintensiteten).
- (15) Om man lyckas hitta en urbergspall inom ett område med jämn landhöjning, regelbundna strandlinjer, avsaknad av recenta jordskalv, vars berggrundsyta uppvisar föga uppsprickning och inga förkastningar, och där omgivningarna visar normala moränformer och normal moränsammansättning, så måste detta område ändå värderas med utgångspunkt av vad som kommer att hända och kan komma att hända i samband med nästa istid och i samband med gravitativa cykliska förändringar i den pågående linjära landhöjningen."

Beträffande den sprickbildning i berget som kan beräknas inträffa efter en nedisning citeras följande ur ett uttalande av Professor Nils Hast (18):

"Under den sista isperioden och sannolikt vid flera tidigare blev berggrunden belastad med 3000 m is. Därigenom kom berget att belastas med enormt högt horisontellt tryck. När isen smälte kunde berget icke längre överföra detta utan krossades."

Professor Hast (18) anför vidare:

"Jag tror icke att det går att finna sprickfritt berg i den svenska berggrunden. Skulle ett sådant område påträffas, måste jag avråda från att göra bergrum där. Berget har helt enkelt ännu inte spruckit men trycket i berget är högre än normalt och det kommer förr eller senare att spricka sönder."

Trots att KBS-projektet beställt Docent Mörners bedömning (17), är det med bestörtning man konstaterar, att alla de invändningar han reser mot bergrumsförvaring av radioaktivt avfall med hänsyn till följderna av en framtida nedisning icke med en rad omnämnas, än mindre bemötes i KBS' rapport om "Förglasat avfall från upparbetning" (19). Man uppehåller sig i stället vid den perifera frågan, huruvida återhämtningen efter inlandsisens nedpressning allttjämt pågår (Bjerhammar) eller om den nu pågående landhöjningen har andra orsaker (Mörner). Ehuru några andra auktoriteter beträffande effekterna av nästa nedisning icke åberopas, kommer man ändå till slutsatsen, att en ytterligare nedisning inte kan störa ett djupt liggande bergförvar. Beträffande förglasat avfall utsträcker prognoserna 200.000 år fram i tiden. Förmodligen avser man att för använt, icke upparbetat bränsle sträcka sig än längre.

6. Grundvattenströmning omkring avfallskapslarna.^x

Allmänt gäller, att de beräkningar över grundvattnets strömning i och omkring en deponeringsanläggning, som genomförts inom KBS-projektets ram, måste betecknas som mycket osäkra. Kunskaperna redan om nuvarande vattengenomsläpplighet och sprickvolym på så stort djup som 500 m är mycket begränsade, varför redan de ostörda förhållandena är svårbedömda. Härtill kommer att strömningen störs av tunnelsystemet och, under en övergångstid, av den förhöjda temperaturen. Slutligen, och framför allt, tillkommer de oförutsebara förhållandena under nästa nedisning.

^x) Detta aysnitt har utan anmärkning granskats av Institutionen för Kulturteknik, KTH (Prefekt: Professor Yngve Gustafsson).

I de modeller, som använts för beräkningar, har vidare förutsatts, att permeabiliteten har ett lågt konstant värde eller att den avtar starkt med ökande djup. Inverkan av enskilda vattengenomsläppliga zoner, som svarar för en stor del av flödet i berggrundens djupare delar, kan därför inte åskådliggöras med de använda modellerna. Detta är en uppenbar brist, då man vet att rikligt vattenförande zoner har påträffats i svenska gruvor ned till 900 m djup. Det synes vidare föreligga en motsättning mellan olika beräkningar. Medan J Stokes (20) förutsätter att lokalt infiltrerat vatten kan tränga ned till djup av tusentals m, räknar U Lindblom et al (21) med endast ett par hundra meters nedträngning. Stokes (ref. 20, s. 10) anför vidare att det "inte är möjligt att dra bestämda slutsatser om strömningarna i enskilda punkter" och att "genomströmningstiderna för angränsade punkter kan variera över flera storleksordningar". Att under sådana omständigheter göra några förutsägelser om förhållandena i förvaret under och efter en ny nedisning torde vara alldeles ogörligt. Man torde därför icke kunna bortse ifrån, trots alla försiktighetsmått, att förvaret efter en ny istid kan komma att stå i kontakt med en starkt vattenförande s.k. krosszon.

I detta sammanhang må citeras vissa utdrag ur ett amerikanskt arbete, som presenterades vid den specialsession över "Underjordslagring av kärnavfall", som hölls i samband med "Rockstore 77"-konferensen i Stockholm i sept. 1977, nämligen "Lagring av radioaktivt avfall i lerskiffer och i kristallint berg" av P A Witherspoon, J E Gale och N G W Cock, Avdelningen för Geoteknik, University of California, Berkely, Ca, USA (22). (Huvudförfattaren, Professor P A Witherspoon var tillsammans med Professor Bo Lindell, Statens Strålskyddsinstitut ordförande vid nämnda specialsession).

"Vi måste kunna bestämma hastigheten och omfattningen för grundvattnets strömning genom en viss bergmassa. Därutöver måste vi kunna bedöma hur bergmassan reagerar på den termiska belastning, som alstras av avfallets radioaktiva sönderfall. Det är möjligt att höga termiska belastningar kombinerat med de termomekaniska spänningarna drastiskt kan ändra strömningsförhållandena i bergmassan".

"Olyckligtvis innehåller nästan allt berg sprickor ned till djup större än 1000 m. Dessa sprickor (förkastningar, förskjuvningar, kontakt- och vittringszoner) kommer att utgöra de huvudsakliga transportvägar längs vilka radioaktivt material kan nå biosfären.

De olika sprickor, som måste beaktas vid lagring av radioaktivt avfall inkluderar

- a) sprickor, relaterade till tidigare spänningar i berget
- b) sprickor, alstrade under utsprängningen av förvaret
- c) sprickor, alstrade genom spänningsavlastning efter utsprängningen av förvaret
- d) sprickor, alstrade av termo-mekaniska spänningar på grund av avfallets värmeutveckling
- e) sprickor, alstrade av framtida förhållanden, såsom isbelastning och större tektoniska störningar.

Det är viktigt att vi blir istånd att påvisa och uppskatta de faktorer som kontrollerar vattenflödet genom sådana diskontinuiteter i berget."

Rapporten avslutas icke med några slutsatser utan med ett antal frågor, som synes ge vid handen, att förhållandena ingalunda är så klarlagda, som KBS-rapporterna ibland kan ge intryck av.

Osäkerheten, för att inte säga godtyckligheten, i de inom KBS-projektet presenterade strömningsberäkningarna framgår också vid en jämförelse mellan slutresultat av projektet "Förglasat avfall från upparbetning" och en motsvarande fransk undersökning (5) Medan den svenska studien kommer fram till en maximal dosbelastning efter 200.000 år på helt ofarlig nivå, finner man i den franska undersökningen (500 m djup och vid permeabiliteten 10^{-8} m/s) ett maximum efter 20.000 år, varvid koncentrationerna av plutonium-239 och jod-129 i marknivån uppgår till flera hundra gånger maximalt tillåtlig koncentration (MPC). Medan resultatet för plutonium-239 kan förklaras med olika fördröjningsfaktorer (1100 i den svenska undersökningen, 1 i den franska), är detta inte fallet för jod-129, där båda undersökningarna räknar med fördröjningsfaktorn = 1. Skillnaden beror enligt Docent O. Brotzen (23) på att man i den franska undersökningen tänkt sig att uppströmning kan förekomma medan man inom KBS-projektet endast räknar med nedåtströmmande vatten inom en förvaringsanläggning. Men även om man har nedströmning vid prospekterings- eller t.o.m. deponeringstillfället, hur vet man att förhållandena är desamma om 1000 år eller i samband med en ny istid?

Inom KBS-projektet räknar man med två olika permeabilitetsvärden, nämligen för

Tätt berg	$k = 10^{-9} \text{ m/s}$
Krosszon	$k = 10^{-5} \text{ m/s.}$

Det första värdet är anmärkningsvärt lågt. Stokes räknar sålunda med medelvärden omkring 10^{-7} m/s för 500 m djup.

I det följande räknas vidare med ytterligare ett värde, nämligen för

Otätt berg	$k = 10^{-6} \text{ m/s.}$
------------	----------------------------

Om hydrauliska gradienten (grundvattenytans lutning) antas vara 0.05^x , fås i de tre fallen följande flödestätheter

Tätt berg	$q=5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{m}^2, \text{ s}$	$=1.5 \text{ l/m}^2, \text{ år}$
Otätt berg	$q=5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2, \text{ s}$	$=15000 \text{ l/m}^2, \text{ år}$
Krosszon	$q=5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2, \text{ s}$	$=15000 \text{ l/m}^2, \text{ år.}$

För uppskattning av risken för kapslingsbrott i de ogynnsammast belägna borrhålen synes det icke vara rättvisande att räkna med den genomsnittliga permeabiliteten för tätt berg. Med hänsyn till lokala variationer torde man för särskilt utsatta kapslar böra räkna med högre värden. I varje fall under och efter en kommande istid torde lokalt höga permeabiliteter motsvarande krosszon icke kunna uteslutas (alldeles fränsett eventuella mekaniska skador på kapslarna). Man har dock att räkna med en nedpressning av berggrunden på ca 1000 m (motsvarande landhöjningen efter sista istiden). Tunnelsystemet torde därvid kunna dels tryckas ihop, dels verka som brottanvisningar. Vid höga värden på permeabiliteten får man vidare räkna med att buffertmaterialet (lera) efter hand dispergeras och förs bort.

Under de första 1000 åren måste också beaktas inverkan av kapslarnas värmeutveckling på strömningen i borrhålen och deras närmaste omgivning. Även om uppvärmningens inverkan på grundvattnets strömning i stort, t.ex. i vad avser effekter vid markytan, är liten, torde detta inte vara fallet med den lokala strömningen omkring varje avfallskapsel. Under de första århundradena torde denna termiskt alstrade strömning lokalt kunna dominera(22).

x)

enligt ref. 19, s. 84

7. Tillförsel av oxidanter.

För att angrepp på kopparn skall ske, krävs tillförsel av oxidanter. På avsett djup, 500 m, torde syrahalten vara försumbart låg, ca 10 ppb. Vid den nu förutsedda tjocka kapselväggen kommer mängden radiolyssyre vidare att vara försumbar. Ett oxidantsystem som aldrig torde kunna uteslutas är däremot systemet $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$. Även om man förlägger avfallsförvaret till ett område med idag låg sulfidhalt i vattnet, torde man icke kunna utesluta inbrott av vatten med hög sulfidhalt i framtiden, t.ex. i samband med en nedisning.

I en rapport av Jan Rennerfelt (24) vid Ingenjörfirman Orrje & Co AB återfinns i bilaga 3 följande grundvattenanalyser.

Sulfid- och sulfathalt i djupgrundvatten

	Forsmark I	Forsmark II	Grundvattenanalys	
	450 m	450 m	urberg, sannolik analys	
	26.9.77	5.10.77	Intervall	Max.värde
SO_4^{2-} ppm	10	9	20-40	100
HS^- ppm	5	5	<0.2-5	10

Beräkningarna begränsas till reaktion (3) på sid. 9, varvid H_2S kan motsvaras av en ekvivalent mängd FeS . 10 mg HS^- förmår enligt reaktion (3) överföra 40 mg Cu till Cu_2S . Räknet på de ovan antagna k-värdena för otätt berg och krosszon fås följande uppställning

Flödestätheter, tillförda svavelmängder och oxiderade mängder koppar för otätt berg och krosszon vid 10 ppm HS^- i grundvattnet. Hydraulisk gradient = 0.05.

	Permeabilitet k m/s	Flödestäthet $\text{m}^3/\text{m}^2, \text{år}$	Tillförd mängd svavel $\text{g}/\text{m}^2, \text{år}$	Oxiderad mängd koppar $\text{g}/\text{m}^2, \text{år}$	Oxiderad mängd koppar på 1000 år på 10.000 år	
					kg/m^2	kg/m^2
Otätt berg	10^{-6}	1.5	15	60	60	600
Krosszon (under nedisning)	10^{-5}	15	150	600	600	6.000

Kopparkapseln har en vikt av 15 ton. Dess ytteryta är ca 12 m^2 och kopparviken per m^2 sålunda ca 1250 kg. Redan vid permeabiliteten 10^{-6} m/s skulle kopparkapseln sålunda kunna vara genomfräkt efter ca 20.000 år och vid den högsta permeabiliteten kanske redan efter några tusen år, eventuellt räknat från början av en framtida nedisning. Under en nedisning torde man icke heller kunna utesluta inbrott av fossilt saltvatten med ännu högre sulfidhalt.

8. Slutsatser.

På grund av vad ovan anförts bestrides att kopparcylindrar för kapsling av utbränt, icke upparbetat kärnbränsle kan garanteras en mycket lång livslängd, 100.000-tals år och därutöver. Under inga omständigheter kan en så lång livslängd anses "helt säker". Förutsägelser, som sträcker sig utöver nästa istid, som enligt geologisk expertis kan befaras redan efter 1000-10.000 år, torde över huvud taget vara helt meningslösa.

Direktdeponering av använt, icke upparbetat kärnbränsle synes på grund härav vara en moraliskt oansvarig åtgärd gentemot kommande generationer och mot framtida jordiskt liv överhuvudtaget. I själva verket bör det ankomma på oss, nu levande generationer, att omhänderta och förstöra vårt eget långlivade radioaktiva avfall av typen plutonium och andra transuraner. Detta synes kunna ske genom upparbetning av använt kärnbränsle med efterföljande avskiljning av transuraner samt användning av dessa som nytt bränsle i brytareaktorer. Lagringsproblemet kan därigenom begränsas till en lagring av klyvningsprodukter under överskådlig, förhållandevis kort tid, 500-1000 år, varvid geologiska förändringar som en ny istid inte behöver tagas med i beräkningen. Helt säker inkapsling under så kort tid torde kunna garanteras, t.ex. vid övervakad lagring i torra berggrum över grundvattennivån, då korrosionsproblemen praktiskt taget elimineras.

- Exponeringsvägarna till människan.
- Befolkningens konsumtion av vatten och livsmedel som kan ha nåtts av radioaktiva ämnen från slutförvaret.

I kapitel 6 redovisas en analys av slutlagringen med hänsyn till här nämnda faktorer.

Farlighetsindex för använt bränsle och högaktivt avfall

Eftersom farlighetsindex, på grund av att den är lätt att beräkna, fått en stor publicitet ges i figur 3-8 och 3-9 potentiella farlighetsindex för använt bränsle resp högaktivt avfall. Skalan är relaterad till den uranmalmsmängd som motsvarar 1 ton bränsle.

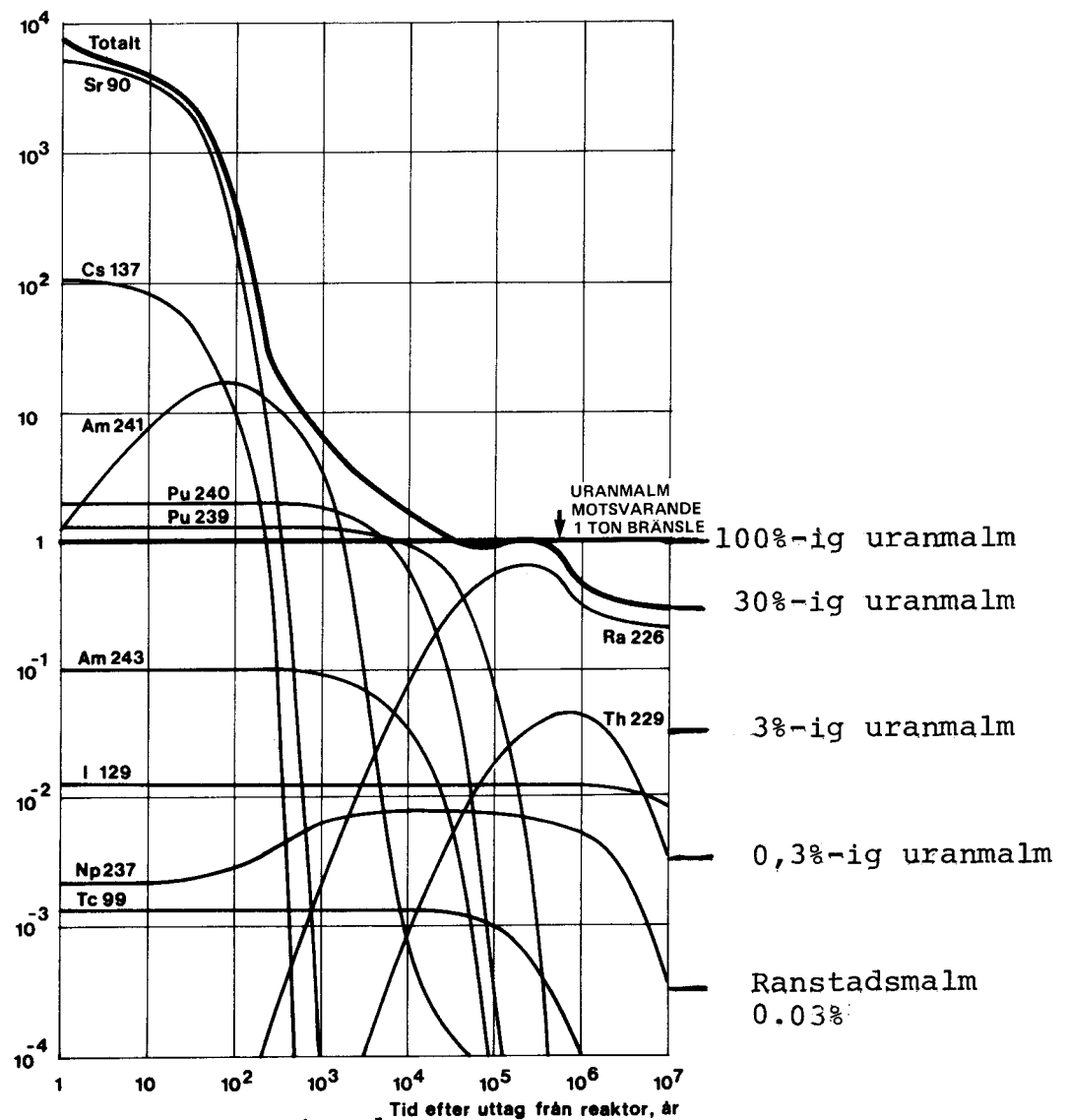


Fig. 1

Figur 3-8. Potentiellt farlighetsindex för olika nuklider i 1 ton använt bränsle i relation till den mängd uranmalm som motsvarar 1 ton bränsle. Den reella farligheten påverkas också av ämnens spridningsvägar till människan (se kapitel 6). Bränslet har en utbränning av 33 000 MWd(t)/tU, en effektäthet av 34,4 MW(t)/tU och en anrikning av 3,1% uran-235.

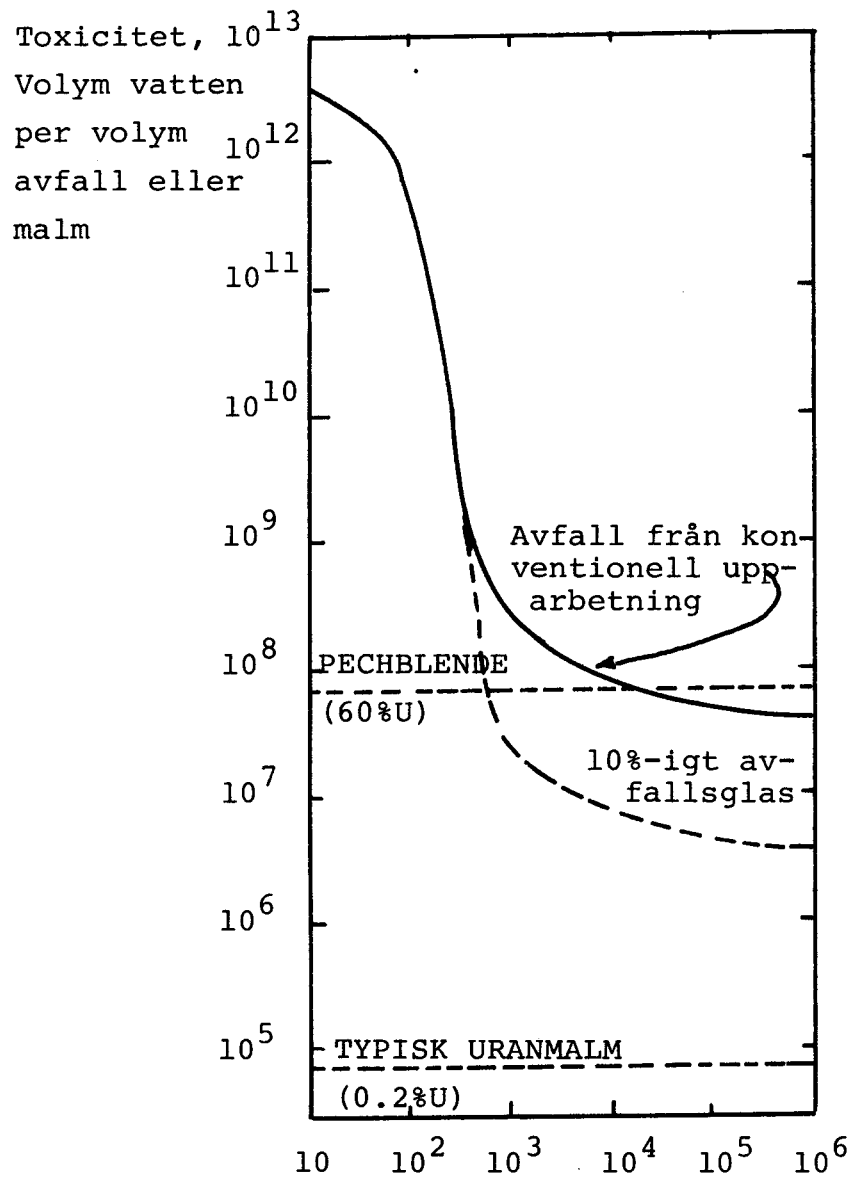


Fig. 2. Tid i år

Toxicitet för högaktivt avfall i jämförelse
 med uranmalm enligt W.D. Bond, H.C. Claiborne
 & R.E. Leuze, Nuclear Technology 24 (1974) 362.

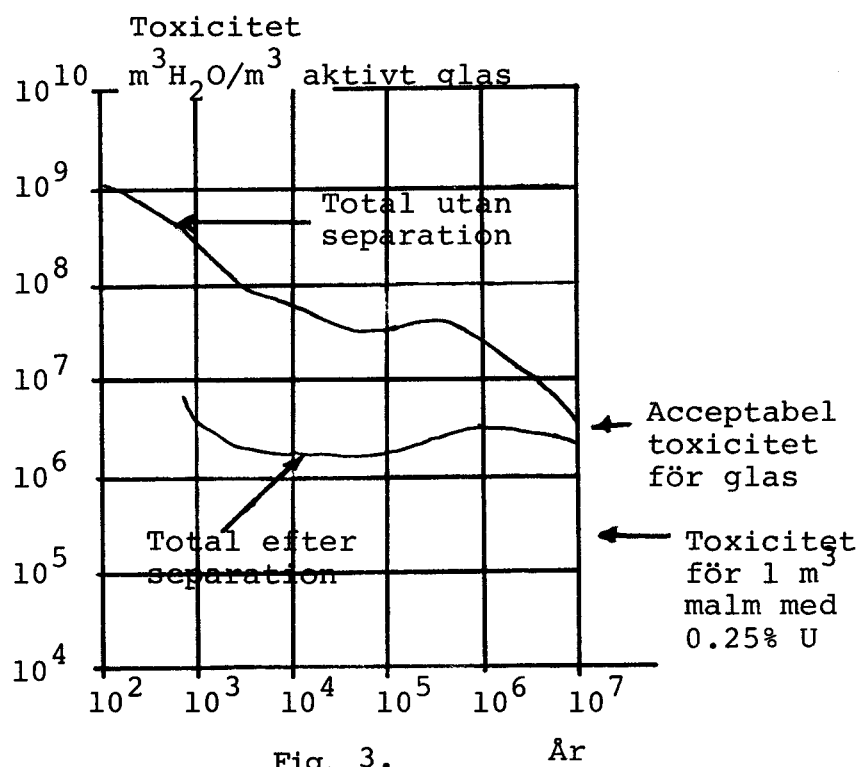
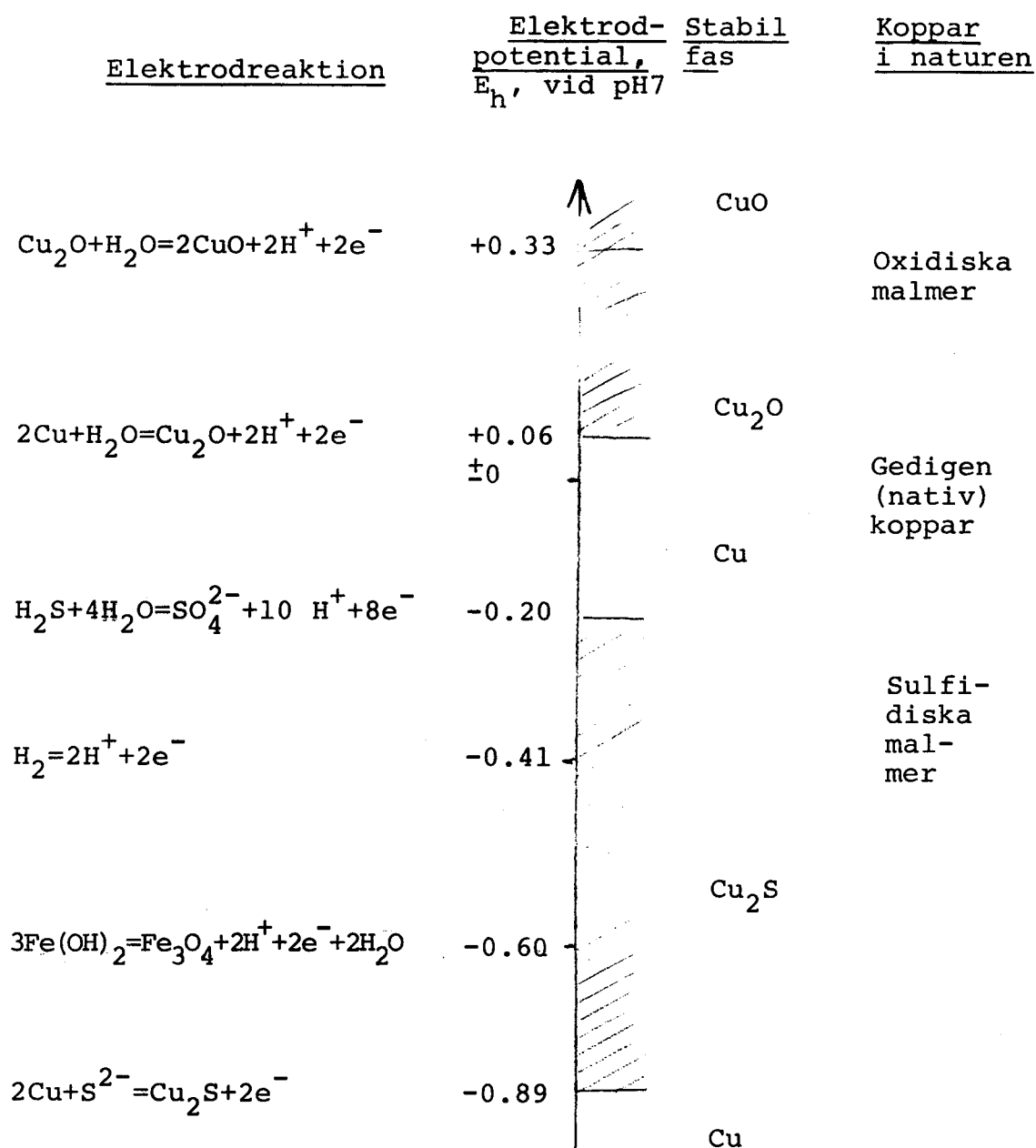


Fig. 3. Toxicitetsindex för högaktivt avfalls-
glas i jämförelse med uranmalm enligt
B.Guillaume, B.I.S.T., CEA, No.217, Sept.
1976, p.31.



Figur 4. Potentialdiagram, illustrerande koppars stabilitetsförhållanden i sulfathaltigt vatten vid pH 7. Förutom vid mycket negativa potentialer är metallisk koppar stabil i ett potentialområde mellan existensområdena för Cu₂O och Cu₂S. I sulfidhaltigt grundvatten angrips koppar under bildning av koppar (I) sulfid, Cu₂S. Streckade partier i diagrammet betecknar korrosion.

Referenser

1. P. Isberg, Svensk Kärnkraft, Natur och Kultur 1976, sid. 95.
2. K. Hannerz, Kärnkraftens radioaktiva avfall, 2:dra upplagan, ASEA-ATOM, sid. 7.
3. Kärnbränslecykelns slutsteg. Förglasat avfall från upparbetning, del IV, Säkerhetsanalys, fig. 3-8, sid. 28.
4. K.H. Puechl, The nuclear waste problem in perspective, Nuclear Engineering International, Nov. 1975, p. 950.
5. G. de Marsily, E. Ledoux, A. Barbreau & J. Margat, Nuclear waste disposal: Can the geologist guarantee isolation? Science 197, No. 4303, p. 519, Aug. 5, 1977.
6. B.L. Cohen, High-level radioactive waste from light-water reactors, Reviews of Modern Physics 49 (1977) 1.
7. W.D. Bond, H.C. Claiborne & R.E. Leuze, Methods for the removal of actinides from high-level wastes, Nuclear Technology 24 (1974) 362.
8. G. Guillaume, Problèmes posés par la présence d'éléments transuraniens dans les déchets du retraitement de combustible nucléaires, Bulletin d'Information Scientifiques et Techniques, No. 217, Sept. 1976, p. 31. Commissariat à l'Énergie Atomique.
9. Använt kärnbränsle och radioaktivt avfall, Del I, Statens Offentliga utredningar (SOU) 1976:30, Liber Förlag 1976, s. 35.
10. Använt kärnbränsle och radioaktivt avfall, Del II, Statens Offentliga Utredningar (SOU) 1976:31, Liber Förlag 1976, s. 115-116.
11. J. Rydberg, Introduktion till Kärnkemin, Natur och Kultur 1967, s. 253.
12. W.L. Roberts, G.R. Rapp & J. Weber, Encyclopedia of Minerals, Van Nostrand Reinholds Co., New York 1974.
13. L.L. Shreir, Corrosion, Vol. 1, Metal/Environment Reactions, Newnes-Butterworths, London-Boston 1976.
14. F.L. LaQue & H.R. Copson, Corrosion Resistance of Metals and Alloys, p. 564, Reinhold Publishing Corp., New York 1963.

15. F. Ritter, Korrosionstabellen Metallischer Werkstoffe, p. 246, Springer-Verlag, Wien 1958.
16. A. Bjerhammar, Remissutlåtande över Aka-utredningen, 18.10.1976
17. Nils-Axel Mörner, Rörelser och instabilitet i den svenska berggrunden, KBS Teknisk Rapport nr 18, sept. 1977.
18. N.Hast, Uttalande inför TV-debatt i "Studio S" den 17.12.1976.
19. Kärnbränslecykelns slutsteg. Förglasat avfall från upparbetning, del II, Geologi, s. 55.
20. Lars Y. Nilsson, John Stokes & Roger Thunvik, Teoretiska studier av grundvattenrörelser, KBS Teknisk Rapport nr 47, okt. 1977.
21. U. Lindblom et al, Groundwater movements around a repository, Final Report, KBS Teknisk Rapport nr 54:06, okt. 1977.
22. P.A. Witherspoon, J.E. Gale & N.G.W. Cook, Radioactive storage in argillaceous and crystalline rock masses, Rockstore 77, Stockholm, Sept. 1977, p. 363.
23. O. Brotzen, Diskussionsinlägg vid KBS-seminariet i Stockholm den 15.12.1977.
24. Jan Rennerfelt, Sammansättning av grundvatten på större djup i granitisk berggrund, KBS Teknisk Rapport nr 36, 7.11.1977.

G.W. 15.3.1978

FÖRTECKNING ÖVER KBS TEKNISKA RAPPORTER

- 01 Källstyrkor i utbränt bränsle och högaktivt avfall från en
PWR beräknade med ORIGEN
Nils Kjellbert
AB Atomenergi 77-04-05
- 02 PM angående värmeledningstal hos jordmaterial
Sven Knutsson
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-04-15
- 03 Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans
Arvid Jacobsson
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-05-27
- 04 Deponering av högaktivt avfall i tunnlar med buffertsubstans
Arvid Jacobsson
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-06-01
- 05 Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg
av radioaktivt avfall, Rapport 1
Roland Blomqvist
AB Atomenergi 77-03-17
- 06 Groundwater movements around a repository, Phase 1, State of
the art and detailed study plan
Ulf Lindblom
Hagconsult AB 77-02-28
- 07 Resteffekt studier för KBS
Del 1 Litteraturgenomgång
Del 2 Beräkningar
Kim Ekberg
Nils Kjellbert
Göran Olsson
AB Atomenergi 77-04-19
- 08 Utlakning av franskt, engelskt och kanadensiskt glas med
högaktivt avfall
Göran Blomqvist
AB Atomenergi 77-05-20

- 09 Diffusion of soluble materials in a fluid filling a porous medium
Hans Häggblom
AB Atomenergi 77-03-24
- 10 Translation and development of the BNWL-Geosphere Model
Bertil Grundfelt
Kemakta Konsult AB 77-02-05
- 11 Utredning rörande titans lämplighet som korrosionshårdig kapsling för kärnbränsleavfall
Sture Henriksson
AB Atomenergi 77-04-18
- 12 Bedömning av egenskaper och funktion hos betong i samband med slutlig förvaring av kärnbränsleavfall i berg
Sven G Bergström
Göran Fagerlund
Lars Rombén
Cement- och Betonginstitutet 77-06-22
- 13 Urlakning av använt kärnbränsle (bestrålad uranoxid) vid direktdeponering
Ragnar Gelin
AB Atomenergi 77-06-08
- 14 Influence of cementation on the deformation properties of bentonite/quartz buffer substance
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 77-06-20
- 15 Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall
Rapport 2
Roland Blomquist
AB Atomenergi 77-05-17
- 16 Översikt av utländska riskanalyser samt planer och projekt rörande slutförvaring
Åke Hultgren
AB Atomenergi augusti 1977
- 17 The gravity field in Fennoscandia and postglacial crustal movements
Arne Bjerhammar
Stockholm augusti 1977
- 18 Rörelser och instabilitet i den svenska berggrunden
Nils-Axel Mörner
Stockholms Universitet augusti 1977
- 19 Studier av neotektonisk aktivitet i mellersta och norra Sverige, flygbildsgenomgång och geofysisk tolkning av recenta förkastningar
Robert Lagerbäck
Herbert Henkel
Sveriges Geologiska Undersökning september 1977

- 20 Tektonisk analys av södra Sverige, Vättern - Norra Skåne
Kennert Röshoff
Erik Lagerlund
Lunds Universitet och Högskolan Luleå september 1977
- 21 Earthquakes of Sweden 1891 - 1957, 1963 - 1972
Ota Kulhánek
Rutger Wahlström
Uppsala Universitet september 1977
- 22 The influence of rock movement on the stress/strain
situation in tunnels or bore holes with radioactive con-
sistors embedded in a bentonite/quartz buffer mass
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1977-08-22
- 23 Water uptake in a bentonite buffer mass
A model study
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1977-08-22
- 24 Beräkning av utlakning av vissa fissionsprodukter och akti-
nider från en cylinder av franskt glas
Göran Blomqvist
AB Atomenergi 1977-07-27
- 25 Blekinge kustgnejs, Geologi och hydrogeologi
Ingemar Larsson KTH
Tom Lundgren SGI
Ulf Wiklander SGU
Stockholm, augusti 1977
- 26 Bedömning av risken för fördröjt brott i titan
Kjell Pettersson
AB Atomenergi 1977-08-25
- 27 A short review of the formation, stability and cementing
properties of natural zeolites
Arvid Jacobsson
Högskolan i Luleå 1977-10-03
- 28 Värmeledningsförsök på buffertsubstans av bentonit/pitesilt
Sven Knutsson
Högskolan i Luleå 1977-09-20
- 29 Deformationer i sprickigt berg
Ove Stephansson
Högskolan i Luleå 1977-09-28
- 30 Retardation of escaping nuclides from a final depository
Ivars Neretnieks
Kungliga Tekniska Högskolan Stockholm 1977-09-14
- 31 Bedömning av korrosionsbeständigheten hos material avsedda
för kapsling av kärnbränsleavfall. Lägesrapport 1977-09-27
samt kompletterande yttranden.
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp

- 32 Long term mineralogical properties of bentonite/quartz
buffer substance
Preliminär rapport november 1977
Slutrapport februari 1978
Roland Pusch
Arvid Jacobsson
Högskolan i Luleå
- 33 Required physical and mechanical properties of buffer masses
Roland Pusch
Högskolan Luleå 1977-10-19
- 34 Tillverkning av bly-titan kapsel
Folke Sandelin AB
VBB
ASEA-Kabel
Institutet för metallforskning
Stockholm november 1977
- 35 Project for the handling and storage of vitrified high-level
waste
Saint Gobain Techniques Nouvelles October, 1977
- 36 Sammansättning av grundvatten på större djup i granitisk
berggrund
Jan Rennerfelt
Orrje & Co, Stockholm 1977-11-07
- 37 Hantering av buffertmaterial av bentonit och kvarts
Hans Fagerström, VBB
Björn Lundahl, Stabilator
Stockholm oktober 1977
- 38 Utformning av bergrumsanläggningar
Arne Finné, KBS
Alf Engelbrektson, VBB
Stockholm december 1977
- 39 Konstruktionsstudier, direktdeponering
ASEA-ATOM
VBB
Västerås
- 40 Ekologisk transport och stråldoser från grundvattenburna
radioaktiva ämnen
Ronny Bergman
Ulla Bergström
Sverker Evans
AB Atomenergi
- 41 Säkerhet och strålskydd inom kärnkraftområdet.
Lagar, normer och bedömningsgrunder
Christina Gyllander
Siegfried F Johnson
Stig Rolandson
AB Atomenergi och ASEA-ATOM

- 42 Säkerhet vid hantering, lagring och transport av använt
 kärnbränsle och förglasat högaktivt avfall
 Ann Margret Ericsson
 Kemakta november 1977
- 43 Transport av radioaktiva ämnen med grundvatten från
 ett bergförvar
 Bertil Grundfelt
 Kemakta november 1977
- 44 Beständighet hos borsilikatglas
 Tibor Lakatos
 Glasteknisk Utveckling AB
- 45 Beräkning av temperaturer i ett envånings slutförvar i berg
 för förglasat radioaktivt avfall Rapport 3
 Roland Blomquist
 AB Atomenergi 1977-10-19
- 46 Temperaturberäkningar för använt bränsle
 Taivo Tarandi
 VBB
- 47 Teoretiska studier av grundvattenrörelser
 Preliminär rapport oktober 1977
 Slutrapport februari 1978
 Lars Y Nilsson
 John Stokes
 Roger Thunvik
 Inst för kulturteknik KTH
- 48 The mechanical properties of the rocks in Stripa,
 Kråkemåla, Finnsjön and Blekinge
 Graham Swan
 Högskolan i Luleå 1977-09-14
- 49 Bergspänningsmätningar i Stripa gruva
 Hans Carlsson
 Högskolan i Luleå 1977-08-29
- 50 Läckningsförsök med högaktivt franskt glas i Studsvik
 Göran Blomqvist
 AB Atomenergi november 1977
- 51 Seismotectonic risk modelling for nuclear waste disposal
 in the Swedish bedrock
 F Ringdal
 H Gjövystdal
 E S Hysebye
 Royal Norwegian Council for scientific and industrial
 research
- 52 Calculations of nuclide migration in rock and porous media,
 penetrated by water
 H Häggblom
 AB Atomenergi 1977-09-14

- 53 Mätning av diffusionshastighet för silver i lera-sand-blandning
Bert Allard
Heino Kipatsi
Chalmers tekniska högskola 1977-10-15
- 54 Groundwater movements around a repository
- 54:01 Geological and geotechnical conditions
Håkan Stille
Anthony Burgess
Ulf E Lindblom
Hagconsult AB september 1977
- 54:02 Thermal analyses
Part 1 Conduction heat transfer
Part 2 Advective heat transfer
Joe L Ratigan
Hagconsult AB september 1977
- 54:03 Regional groundwater flow analyses
Part 1 Initial conditions
Part 2 Long term residual conditions
Anthony Burgess
Hagconsult AB oktober 1977
- 54:04 Rock mechanics analyses
Joe L Ratigan
Hagconsult AB september 1977
- 54:05 Repository domain groundwater flow analyses
Part 1 Permeability perturbations
Part 2 Inflow to repository
Part 3 Thermally induced flow
Joe L Ratigan
Anthony S Burgess
Edward L Skiba
Robin Charlwood
- 54:06 Final report
Ulf Lindblom et al
Hagconsult AB oktober 1977
- 55 Sorption av långlivade radionuklider i lera och berg
Del 1 Bestämning av fördelningskoefficienter
Del 2 Litteraturgenomgång
Bert Allard
Heino Kipatsi
Jan Rydberg
Chalmers tekniska högskola 1977-10-10
- 56 Radiolys av utfyllnadsmaterial
Bert Allard
Heino Kipatsi
Jan Rydberg
Chalmers tekniska högskola 1977-10-15

- 57 Stråldoser vid haveri under sjötransport av kärnbränsle
Anders Appelgren
Ulla Bergström
Lennart Devell
AB Atomenergi 1978-01-09
- 58 Strålrisker och högsta tillåtliga stråldoser för människan
Gunnar Walinder
FOA 4 november 1977
- 59 Tectonic lineaments in the Baltic from Gävle to Simrishamn
Tom Flodén
Stockholms Universitet 1977-12-15
- 60 Förarbeten för platsval, berggrundsundersökningar
Sören Scherman
- Berggrundvattenförhållande i Finnsjöområdets nordöstra del
Carl-Erik Klockars
Ove Persson
Sveriges Geologiska Undersökning januari 1978
- 61 Permeabilitetsbestämningar
Anders Hult
Gunnar Gidlund
Ulf Thoregren
- Geofysisk borrhålsmätning
Kurt-Åke Magnusson
Oscar Duran
Sveriges Geologiska Undersökning januari 1978
- 62 Analyser och åldersbestämningar av grundvatten på stora djup
Gunnar Gidlund
Sveriges Geologiska Undersökning 1978-02-14
- 63 Geologisk och hydrogeologisk grunddokumentation av
Stripa försöksstation
Andrei Olkiewicz
Kenth Hansson
Karl-Erik Almén
Gunnar Gidlund
Sveriges Geologiska Undersökning februari 1978
- 64 Spänningsmätningar i Skandinavisk berggrund - förutsättningar,
resultat och tolkning
Sten G A Bergman
Stockholm november 1977
- 65 Säkerhetsanalys av inkapslingsprocesser
Göran Carleson
AB Atomenergi 1978-01-27
- 66 Några synpunkter på mekanisk säkerhet hos kapsel för
kärnbränsleavfall
Fred Nilsson
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm februari 1978

- 67 Mätning av galvanisk korrosion mellan titan och bly samt
mätning av titans korrosionspotential under γ -bestrålning.
3 st tekniska PM.
Sture Henrikson
Stefan Poturaj
Maths Åsberg
Derek Lewis
AB Atomenergi januari-februari 1978
- 68 Degraderingsmekanismer vid bassänglagring och hantering av
utbränt kraftreaktorbränsle
Gunnar Vesterlund
Torsten Olsson
ASEA-ATOM 1978-01-18
- 69 A three-dimensional method for calculating the hydraulic
gradient in porous and cracked media
Hans Häggblom
AB Atomenergi 1978-01-26
- 70 Lakning av bestrålat UO_2 -bränsle
Ulla-Britt Eklund
Ronald Forsyth
AB Atomenergi 1978-02-24
- 71 Bergspricktätning med bentonit
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1977-11-16
- 72 Värmeledningsförsök på buffertsubstans av kompakterad
bentonit
Sven Knutsson
Högskolan i Luleå 1977-11-18
- 73 Self-injection of highly compacted bentonite into rock
joints
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1978-02-25
- 74 Highly compacted Na bentonite as buffer substance
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1978-02-25
- 75 Small-scale bentonite injection test on rock
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1978-03-02
- 76 Experimental determination of the stress/strain situation in
a sheared tunnel model with canister
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1978-03-02
- 77 Nuklidvandring från ett bergförvar för utbränt bränsle
Bertil Grundfelt
Kemakta konsult AB, Stockholm
- 78 Bedömning av radiolys i grundvatten
Hilbert Christenssen
AB Atomenergi 1978-02-17

- 79 Transport of oxidants and radionuclides through a clay barrier
Ivars Neretnieks
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-02-20
- 80 Utdiffusion av svårlösliga nuklider ur kapsel efter kapselgenombrott
Karin Andersson
Ivars Neretnieks
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-03-07
- 81 Tillverkning av kopparkapsel
Kåre Hannerz
Stefan Sehlstedt
Bengt Lönnnerberg
Liberth Karlson
Gunnar Nilsson
ASEA, ASEA-ATOM
- 82 Hantering och slutförvaring av aktiva metalldelar
Bengt Lönnnerberg
Alf Engelbrektsson
Ivars Neretnieks
ASEA-ATOM, VBB, KTH
- 83 Hantering av avfallskapslar i slutförvaret
Alf Engelbrektsson
VBB
- 84 Tillverkning och hantering av bentonitblock
Alf Engelbrektsson
Ulf Odebo
ASEA, VBB
- 85 Beräkning av krypkastigheten hos ett blyhölje innehållande en glaskropp under inverkan av tyngdkraften
Anders Samuelsson

Förändring av krypegenskaperna hos ett blyhölje som följt av en mekanisk skada
Göran Eklund
Institutet för Metallforskning september 1977 - april 1978
- 86 Diffusivitetmätningar av metan och väte i våt lera
Ivars Neretnieks
Christina Skagius
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-01-09
- 87 Diffusivitetmätningar i våt lera Na-lignosulfonat, Sr^{2+} , Cs^{+}
Ivars Neretnieks
Christina Skagius
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-03-16

- 88 Ground water chemistry at depth in granites and gneisses
Gunnar Jacks
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm april 1978
- 89 Inverkan av glaciation på en deponeringsanläggning
belägen i urberg 500 m under markytan
Roland Pusch
Högskolan i Luleå 1978-03-16
- 90 Koppar som kapslingsmaterial för icke upparbetat
kärnbränsleavfall - bedömning ur korrosionssynpunkt
Lägesrapport 1978-03-31
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp