



DokumentID  
1396558

Sida  
1(17)  
Datum  
2013-05-24

Handläggare  
Patrik Sellin  
Lena Zetterström Evins  
Kastriot Spahiu  
Christina Greis  
Dahlberg

Ärende

Er referens  
SSM2011-2426-4.7.2.i

Ert datum  
2013-02-11  
Kvalitetssäkrad datum

Strålsäkerhetsmyndigheten  
Att: Ansi Gerhardsson  
171 16 Stockholm

Kvalitetssäkrad av  
Allan Hedin  
Helene Åhsberg  
Godkänd av  
Martin Sjölund

2013-12-19  
2013-12-20  
Godkänd datum  
2013-12-20

Kommentar  
Granskning, se SKBdoc 1387259

## Svar till SSM på begäran om komplettering rörande löslighetsberäkningar

Strålsäkerhetsmyndigheten, SSM, har i skrivelse till Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB, daterad 2013-02-11, begärt komplettering av ansökan om slutförvaring av använt kärnbränsle angående löslighetsberäkningar på sex punkter.

- 1. SSM efterlyser en tydligare motivering kring hur inverkan av grundvattenkemisk variabilitet, osäkerhet och långsiktig utveckling har beaktats vid beräkning av löslighetsgränser för radionuklider.*
- 2. SSM efterlyser en redovisning kring osäkerhetsintervall för termodynamiska data.*
- 3. SSM anser att det behövs en utökad redovisning som motiverar isotoputspädning av Ag-108m.*
- 4. SSM anser att det behövs ytterligare redovisning kring SKB:s hantering av fosfatkoncentration i samband med löslighetsberäkningar.*
- 5. SSM anser att vissa kompletteringar behövs kring SKB:s hantering av temperaturkorrektioner i samband med löslighetsberäkningar.*
- 6. SSM anser att SKB bör ytterligare motivera användningen av medfällning med radium och barium i sina löslighetsberäkningar.*

Nedan redovisas SSM:s frågeställningar samt SKB:s svar på respektive frågeställning. Nedanstående svar från SKB är en uppdatering av det svar som gavs i juni 2013. Svaren på fråga 4-6 har tillkommit i denna version. Svaren på övriga frågor är oförändrade. SKB anser nu att samtliga frågor i kompletteringen är besvarade.

### Svensk Kärnbränslehantering AB

Box 250, 101 24 Stockholm  
Besöksadress Blekholmstorget 30  
Telefon 08-459 84 00 Fax 08-579 386 10  
www.skb.se  
556175-2014 Säte Stockholm

**1. SSM efterlyser en tydligare motivering kring hur inverkan av grundvattenkemisk variabilitet, osäkerhet och långsiktig utveckling har beaktats vid beräkning av löslighetsgränser för radionuklider.**

SSM anser att SKB behöver förtydliga hur variabilitet i grundvattenkemi beaktas och motiveras i sina löslighetsberäkningar (se bl.a. SSM: s konsultgranskningar av Trivedi 2012 respektive Baldwin och Hicks 2012). Duro m.fl. (2006) redovisade deterministiska löslighetsberäkningar som explicit visar inverkan av grundvattnets redox-tillstånd. SKB:s nuvarande analys baseras på probabilistiska beräkningar med hjälp av beräkningsverktyget *simple functions* (Grivé m.fl. 2010). SKB har tidigare redovisat ett dokument som ger viss information kring hanteringen av variation av pH och dominerade komponenter i grundvatten (SKB dokument 1343625) men dock ingen ytterligare information kring hanteringen av grundvattnets redox-tillstånd. SKB hanterar grundvattnets redox i sin nya analys genom en antagen kemisk jämvikt med korrosionsprodukterna magnetit och goëtit som låser redox så att variation för samtliga fall enbart avspeglar samvariation med pH (*Simple functions version B*). SSM efterlyser i förhållande till den befintliga motiveringen (SKB, 2010a, sid 97; Duro m.fl., 2006, sid 16) ett tydligare underlag som visar att denna konceptuella modell är tillämplig för samtliga fall i vilka löslighetsgränser beaktas.

Stadierna i kapselns utveckling efter olika typer av hypotetiska kapselskador och exponeringstider upp till en miljon år för en korroderande insats är av intresse. En eventuell inverkan kopplat till variation av omgivande grundvattnets redox (Salas m.fl. 2010, Sidborn m.fl. 2010) respektive bufferten bör också belysas. Så som SKB själva påpekar har redox en stor påverkan på lösligheten av redox-känsliga nuklider (SKB, 2010a, sid 66).

**SKB:s svar** (svar lämnat i juni 2013)

Den kortfattade beskrivning av hantering av redox i relation till korrosion av järninsatsen som ges i processrapporten (SKB 2010a, s 67–68 samt s 97) återger inte korrekt den hantering som har gjorts i SR-Site. Detta kommer att korrigeras i ett erratum. Se Bilaga 1 för en beskrivning av den korrekta hanteringen. I SR-Site tillämpas löslighetsgränser för de förhållanden som råder inuti kapseln. Den stora mängden järn i kapseln förväntas buffra redox under hela den tidsperiod som analysen omfattar. För att beräkna det Eh som uppstår på denna buffring används pH i grundvattnet och jämvikten mellan magnetit och götit. Valet av denna metod för att beräkna redoxpotentialen i kapseln beskrivs och motiveras närmare i Bilaga 1. Redoxpotentialen hos de omgivande grundvattnen påverkar därmed inte resultaten av beräkningarna av löslighetsgränserna. I sammanhanget är det också värt att påpeka att löslighetsgränser inte tillgodoräknas i det scenario som ger det dominerande bidraget till den beräknade risken i SR-Site, nämligen erosions/korrosionsscenarioet.

Beträffande variation av andra grundvattenkemiska variabler som är helt oberoende av redox och påverkar löslighetsberäkningarna, konstaterar SSM att SKB valt att enbart beakta osäkerheter kopplade till termodynamiska data och därmed uteslutit en påverkan från grundvattenkemins tidsberoende eller rumsliga variation. SKB utgår istället från en genomsnittlig sammansättning baserade på fyra olika grundvattentyper (SKB, 2010b, sid 283). SSM konstaterar att även om osäkerheter i termodynamiska data kan vara mera betydande finns fortfarande en stor variabilitet av löslighetsgränser för vissa

*radionuklider beroende på varierande grundvattensammansättning både inom och mellan olika grundvattentyper (SKB, 2010b, sid 276- 280). SSM efterlyser en motivering samt analys av denna förenklings betydelse.*

Det här synes vara en missuppfattning. SKB utgår inte från en genomsnittlig grundvattensammansättning baserad på fyra olika grundvattentyper utan varje grundvattentyp är representerad med sina respektive variabiliteter vid löslighetsberäkningarna (SKB 2010b, Appendix F). Vidare har SKB inte enbart beaktat osäkerheter i termodynamiska data vid löslighetsberäkningar. I studier av lösligheter där dels enbart grundvattensammansättningen, dels enbart termodynamiska data tillåtit variera har SKB konstaterat att termodynamiska data oftast har en större inverkan på löslighetsgränserna än variationer i grundvattensammansättning (SKB 2010b, Appendix F). Som bland annat ett resultat av dessa studier beslutades att ge samma dignitet till samtliga grundvattentyper (SKB 2010b, Appendix F). Detta medför att löslighetsgränserna som användes i radionuklidtransportberäkningarna baserades på 25% från vardera grundvattensammansättning (tempererat, permafrost, glacialt och submerged) (SKB 2010b, Appendix F). Hanteringen sammanfattas också i Greis et al. (2012).

## **2. SSM efterlyser en redovisning kring osäkerhetsintervall för termodynamiska data.**

*I rapporten Grivé m.fl., 2010 (sid 12) beskrivs hanteringen av osäkerhetsintervall för jämviktskonstanter. I första hand används i publikationer angiven precision för mätningar som utgångspunkt för osäkerhetsintervall och i andra hand en viss proportion av intervallet mellan två eller flera oberoende källor. I sista hand om endast en godtagbar referens har hittats utan precisionsangivelse används ett standardintervall som motsvarar en tredjedels log-enhet. SSM har förståelse för svårigheten att entydigt definiera denna typ av osäkerhetsintervall, men anser ändå att det finns en viss risk för inkonsekvenser eftersom de två första kategorierna hanterar olika aspekter på termodynamisk databasosäkerhet. Det är t.ex. möjligt att mätningar som kan göras med hög precision innehåller systematiska fel som skulle beaktas i kategori 2 men däremot inte kategori 1 fallet. SSM anser att det behövs en fördjupad diskussion kring denna problematik och en detaljerad redovisning av några få exempel för att få en förståelse för hur SKB:s metodik i praktiken har tillämpats.*

*Någon form av motivering av standardintervallet behövs också.*

### **SKB:s svar (svar lämnat i juni 2013)**

För att svara på denna fråga ges kompletterande information i Bilaga 2, där en utförlig redovisning och motivering av hanteringen av osäkerheter i termodynamiska data i löslighetsberäkningarna för SR-Site ges. Där ges också, som efterfrågat, ett fåtal exempel på hur metodiken tillämpats.

## **3. SSM anser att det behövs en utökad redovisning som motiverar isotoputspädning av Ag-108m.**

*Dos/risk från radionukliden Ag-108m har stor betydelse för scenarier som involverar tidiga haverier av tekniska barriärer. SKB tar i sin analys hänsyn till att lösligheten för Ag-108m delas med stabilt silver i proportion till förekomsten i den fasta fasen (SKB TR-*

10-50, sid 294). SSM efterlyser en utökad redovisning som stöd för detta antagande med beaktande av eventuella koncentrationsgradienter för Ag-108m i den fasta fasen.

#### **SKB:s svar** (svar lämnat i juni 2013)

För att svara på denna fråga ges kompletterande information i Bilaga 3, samt följande summering. I SR-Site antas upplösningen av styrstavarna, som består av en silverlegering, att ske omedelbart vid vattenkontakt. Detta är ytterst pessimistiskt. I ett sådant (orealistiskt) scenario, skulle löslighetsgränsen hos silver uppnås, och både stabilt och radioaktivt silver skulle falla ut. Hanteringen i SR-Site leder logiskt till att halten Ag-108m i lösning motsvaras av fraktionen Ag-108m av allt silver i kapseln. Anledningen till att denna hantering har antagits är att det saknas vetenskapligt underbyggda experimentella data som är relevanta för de förväntade förvarsförhållandena. Ett lakningsexperiment har nu startats på Studsvik för att åtgärda detta, vilket förhoppningsvis resulterar i att den pessimistiska hanteringen av silver i säkerhetsanalysen kan överges till förmån för en mer realistisk hantering vilken innefattar en relevant korrosionshastighet.

Effekterna av att koncentrationen av Ag-108m är störst nära ytan av styrstaven, har uppskattats till att dos och risk ökar med en faktor 3. Det betyder att dosen som uppstår p g a Ag-108m fortfarande är mer än två storleksordningar lägre än SSM:s riskkriterium. Denna beräkning, och bakgrunden till de antaganden som gjorts, beskrivs utförligare i Bilaga 3.

#### **4. SSM anser att det behövs ytterligare redovisning kring SKB:s hantering av fosfatkoncentration i samband med löslighetsberäkningar.**

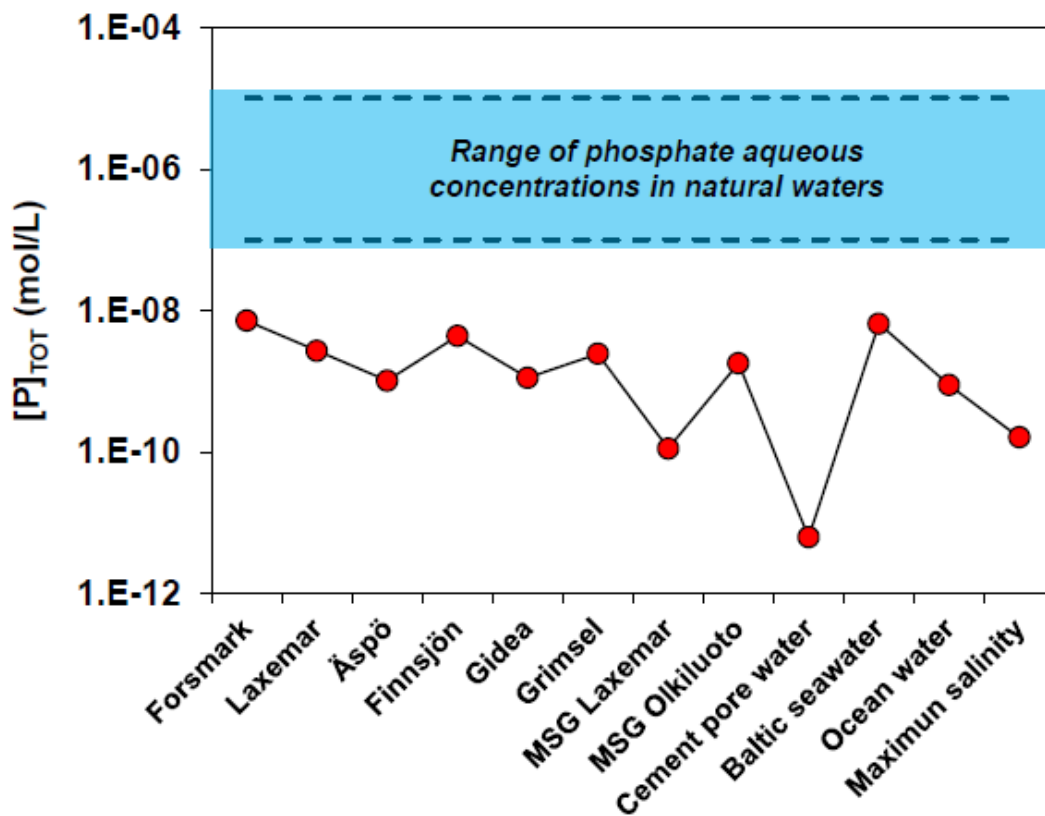
*SKB anger att inverkan av fosfat i grundvatten generellt har uteslutits från löslighetsberäkningarna eftersom det saknas tillförlitliga data från grundvattenprover. SKB anger vidare att det är tveksamt om fasta fosfater kan kontrollera löslighet beroende på massbalansöverväganden vilka dock inte explicit finns redovisade (SKB, 2010c, sid 106). Duro m.fl.(2006) rapporterar att om lösligheten kontrollerades av fasta fosfater med Sm, Pu och Am skulle detta medföra jämviktskoncentrationer som är flera 10- potenser lägre än annars. SSM anser dock att vissa kompletteringar behövs för myndighetens bedömning av SKB:s hantering. Det behöver t.ex. beaktas att fosfat kan bidra till komplexbildning i lösning utan att för den skull en fast löslighetskontrollerande fosfatfas bildas. SKB anger att det saknas data för fosfat men såvitt SSM kan förstå finns åtminstone begränsad data för vissa grundvattenprover från Forsmark (Forsmark\_2\_3\_updated\_Dec30\_2007.xls). Om koncentrationerna ligger under detektionsgränsen för representativa prover bör det kunna visas att koncentrationer under detektionsgräns saknar betydelse för SKB:s beräknade löslighetsgränser.*

#### **SKB:s svar**

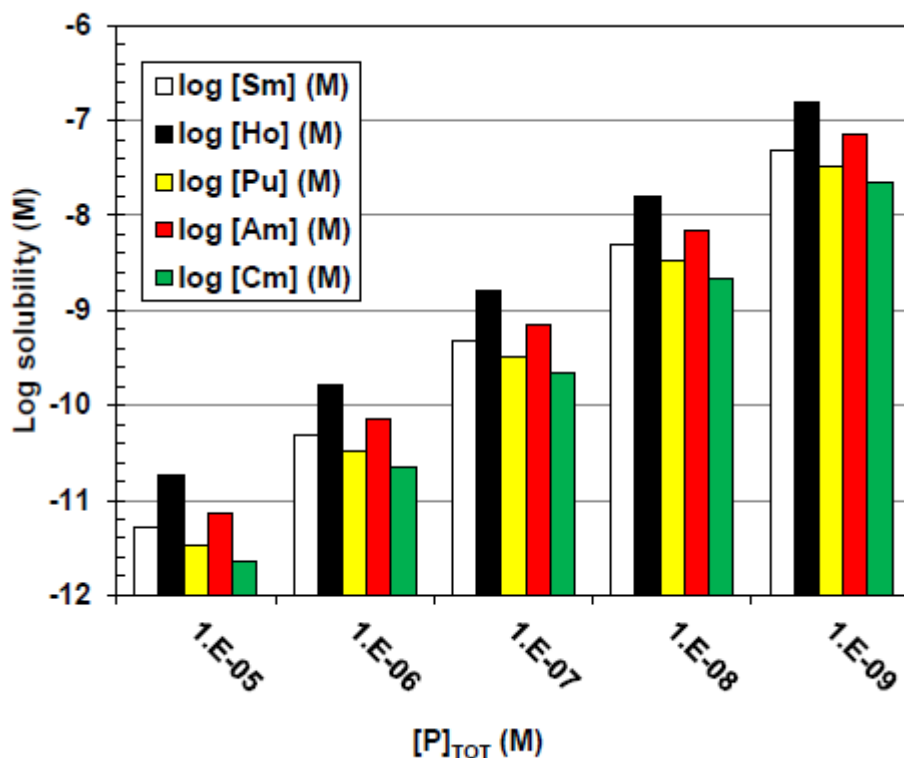
Grivé et al. (2013) har gjort en analys av betydelsen av fosfat i grundvattnet i Forsmark för löslighetsberäkningarna för radionuklider, se bilaga 4. Syftet med analysen var att uppdatera Simple Functions, det analysverktyg som SKB använde för löslighetsbegränsningar i SR-Site, så att även fosfat i grundvattnet kan hanteras. Den uppdaterade versionen har sedan använts av SKB för att utvärdera om inverkan av fosfat på lösligheter har någon betydelse för radionuklidtransporten.

Grivé et al. (2013) har inventerat fosfathalterna i relevanta grundvatten och gjort en litteraturstudie över tillgängliga termodynamiska data för fosfatreaktioner med radionuklider samt för hydrolysis och reaktioner med Ca och Fe. Baserat på detta har de relevanta reaktionerna identifierats och inkluderats i Simple Functions.

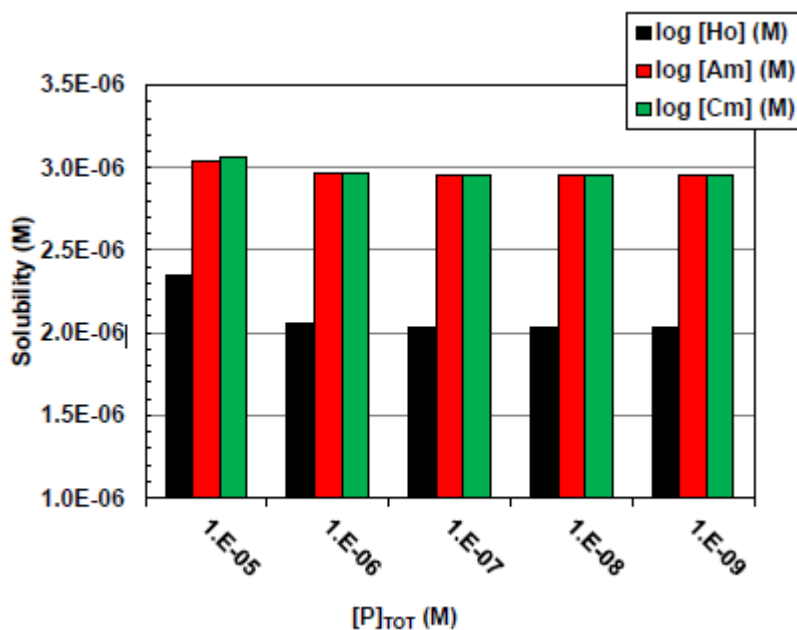
Det visade sig att rapporterade, mätta fosfathalter ligger i intervallet  $10^{-7} - 10^{-5}$  M, vilket är avsevärt högre än de halter som fås med ett antagande om jämvikt med apatit (Figur 1). Figur 2 visar att även låga fosfathalter kan ha stor betydelse för beräknade lösligheter för vissa radioelement. Däremot har löst fosfat mycket liten betydelse för lösligheten av karbonatfaser (Figur 3).



**Figur 1.** Beräknade fosfatkoncentrationer i jämvikt med hydroxiapatit för olika grundvattenförhållanden (röda prickar) Blå rektangel: intervall av experimentellt bestämda fosfathalter i relevanta grundvatten rapporterade i litteraturen.



**Figur 2.** Löslighet av An-Ln(III) fosfater ( $SmPO_4 \cdot H_2O$ ,  $HoPO_4 \cdot H_2O$ ,  $PuPO_4$ ,  $AmPO_4 \cdot xH_2O$ ,  $CmPO_4 \cdot xH_2O$ ) som funktion av fosfathalt i Forsmarkvatten.



**Figur 3.** Löslighet av  $Ho_2(CO_3)_3(s)$ ,  $Am_2(CO_3)_3(s)$  och  $Cm_2(CO_3)_3(s)$  som funktion av fosfathalt i Forsmarkvatten.

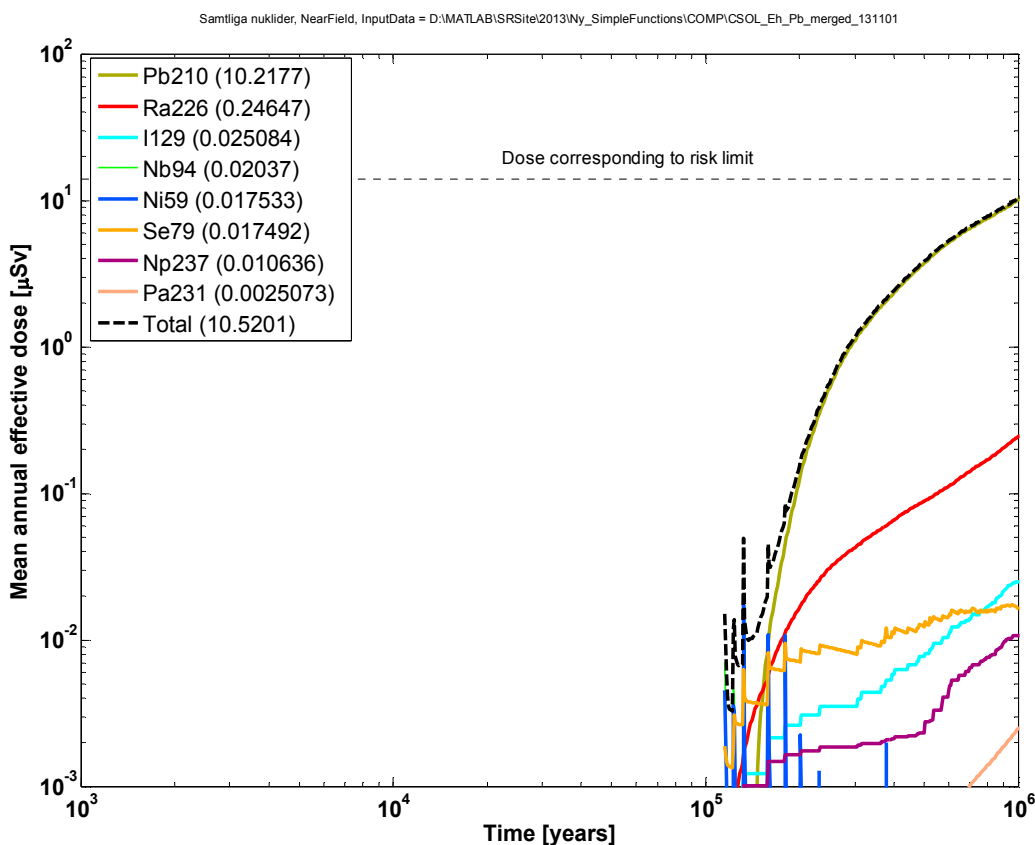
Den uppdaterade versionen av Simple Functions, vilket redovisas i Grivé et al. (2013), har använts av SKB för att beräkna ett set med löslighetsgränser.

Grundvattensammansättningarna som användes som indata till Simple Functions bestod till lika delar av grundvattensammansättningar representativa för tempererade

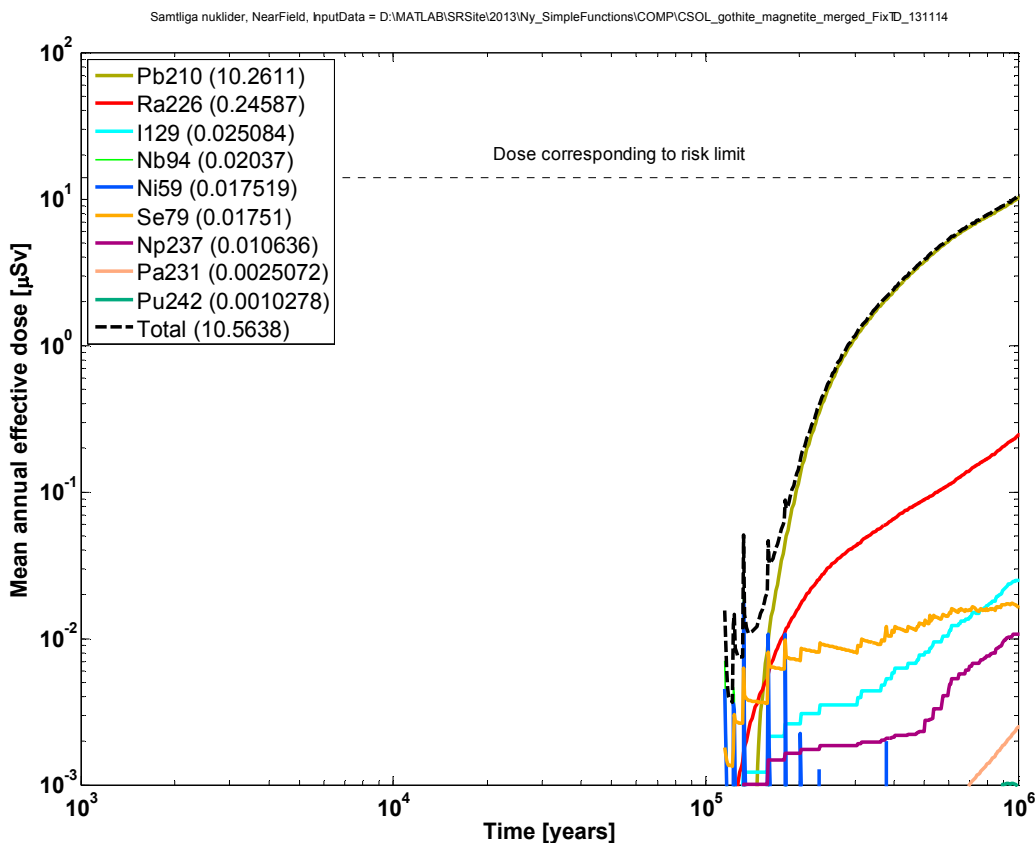
förhållanden, glaciala förhållanden, periglaciala förhållanden och vattentäckta förhållanden. Detta är samma förfarande som i SR-Site och som finns beskrivet i Radionuklidtransportrapporten (SKB 2010b, Appendix F). Det resulterande setet med 6916 löslighetsgränser för respektive nuklid användes som indata till probabilistiska närområdesberäkningar, korrosionsfallet med löslighetsgränser som finns beskrivet i SKB (2010b, avsnitt 4.5.2), se Figur 4.

För att kunna utvärdera vilken effekt fosfat har på lösligheten och i förlängningen dess betydelse för dosen upprepades ovanstående procedur men med en Simple Function-version där fosfat inte hade implementerats, se Figur 5. Endast små skillnader kan ses mellan de resulterande doskurvorna i Figur 4 och Figur 5.

Anledningen till att kurvorna i Figur 5 inte överensstämmer med motsvarande kurvor i Figure 4-18 i SKB (2010b) är att ingen hänsyn till osäkerheter i termodynamiska data har tagits i Figur 5 (detta har inte heller gjorts i Figur 4). Osäkerheterna i termodynamiska data togs inte med i beräkningen för att kunna renodla effekten av fosfathalten.



**Figur 4.** Utsläpp från närområdet uttryckt som medelvärde av årlig effektivdos för en probabilistisk beräkning av korrosionsfallet med löslighetsgränser. Simple Functions-version med fosfat användes vid framtagandet av löslighetsgränserna.



**Figur 5.** Utsläpp från närområdet uttryckt som medelvärde av årlig effektivdos för en probabilistisk beräkning av korrosionsfallet med löslighetsgränser. Simple Functions-version utan fosfat användes vid framtagandet av löslighetsgränserna.

Slutsatsen är att även låga fosfathalter skulle kunna sänka lösligheten för några radionuklider med flera storleksordningar. Att exkludera fosfat från löslighetsberäkningarna är således pessimistiskt. En noggrann jämförelse mellan Figur 4 och Figur 5 visar också att utsläppet av Pu-242 har försvunnit när fosfat är med i beräkningen. De nuklider som dominerar i dosberäkningarna är dock opåverkade av fosfathalten, varför den totala dosen inte påverkas av om fosfat beaktas eller ej.

##### 5. SSM anser att vissa kompletteringar behövs kring SKB:s hantering av temperaturkorrektioner i samband med löslighetsberäkningar.

SKB utgår i sina probabilistiska löslighetsberäkningar från att temperaturen alltid är 25°C, medan den i realiteten inledningsvis kan förväntas vara upp mot 100°C och i samband med kommande istider kan sjunka ner mot någon enstaka plusgrad. SKB:s hantering kan vara icke-konservativ, dels därför att löslighetsgränserna för de flesta radioaktiva ämnen är högre vid högre temperaturer än 25°C, dels därför att det finns enstaka radioelement som visar det omvända förhållandet och då kan förväntas ha högre löslighet i lågtemperaturfallet. Det högre temperaturintervallet upp mot 100°C är i praktiken enbart relevant för hypotetiska fall som involverar tidig förlust av barriärfunktioner (SKB, 2010b, sid 180). I sin bedömning av frågans betydelse hänvisas till att osäkerheter från temperaturkorrektion hursomhelst är mindre än osäkerheter i löslighetsprodukten. SSM anser att SKB bör förtydliga sitt förenklande antagande kring



*temperaturkorrektioner genom överslagsberäkningar som gränssätter effektens storlek både för högtemperatur- och lågtemperaturfallet. Det bör utvärderas om det finns något annat löslighetsbegränsat radioelement som har högre löslighet vid låg temperatur förutom nickel (se SKB, 2010c, sid 106).*

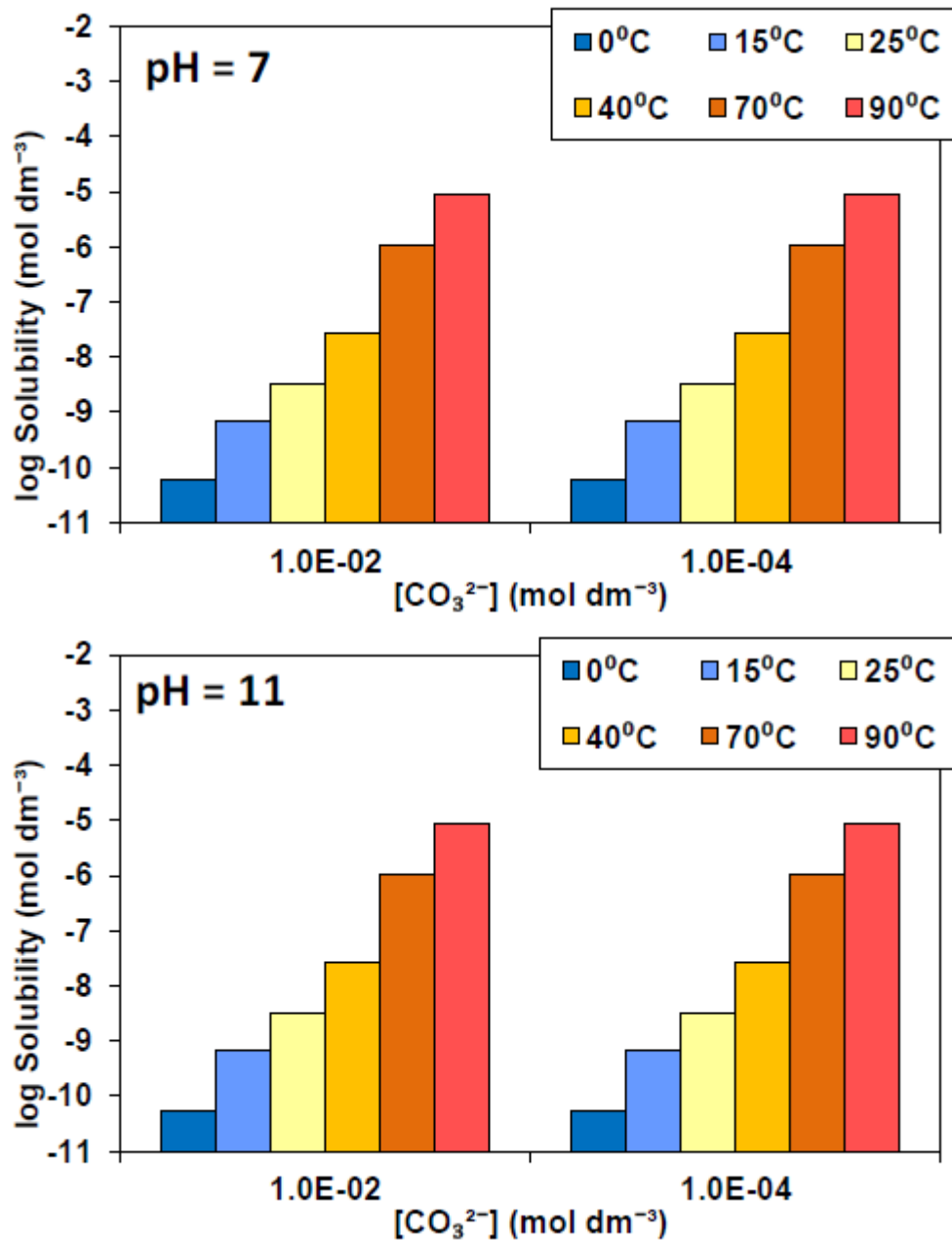
### **SKB:s svar**

Att inkludera temperaturkorrektioner i Simple Functions skulle vara möjligt, men det har inte ansetts som en praktisk lösning. Detta skulle innebära att temperatur som funktion av tid skulle ges som indata och att de beräknade lösligheterna skulle vara tidsberoende. De sammantagna osäkerheterna i framtida temperaturutveckling tillsammans med osäkerheterna i entalpier skulle knappast ge meningsfulla resultat från beräkningarna. Istället har Grivé et al. (bilaga 4, 2013) gjort en analys av lösligheter av utvalda radioelement utgående från en förenklad van 't Hoff-ekvation. Beräkningarna har baserats på:

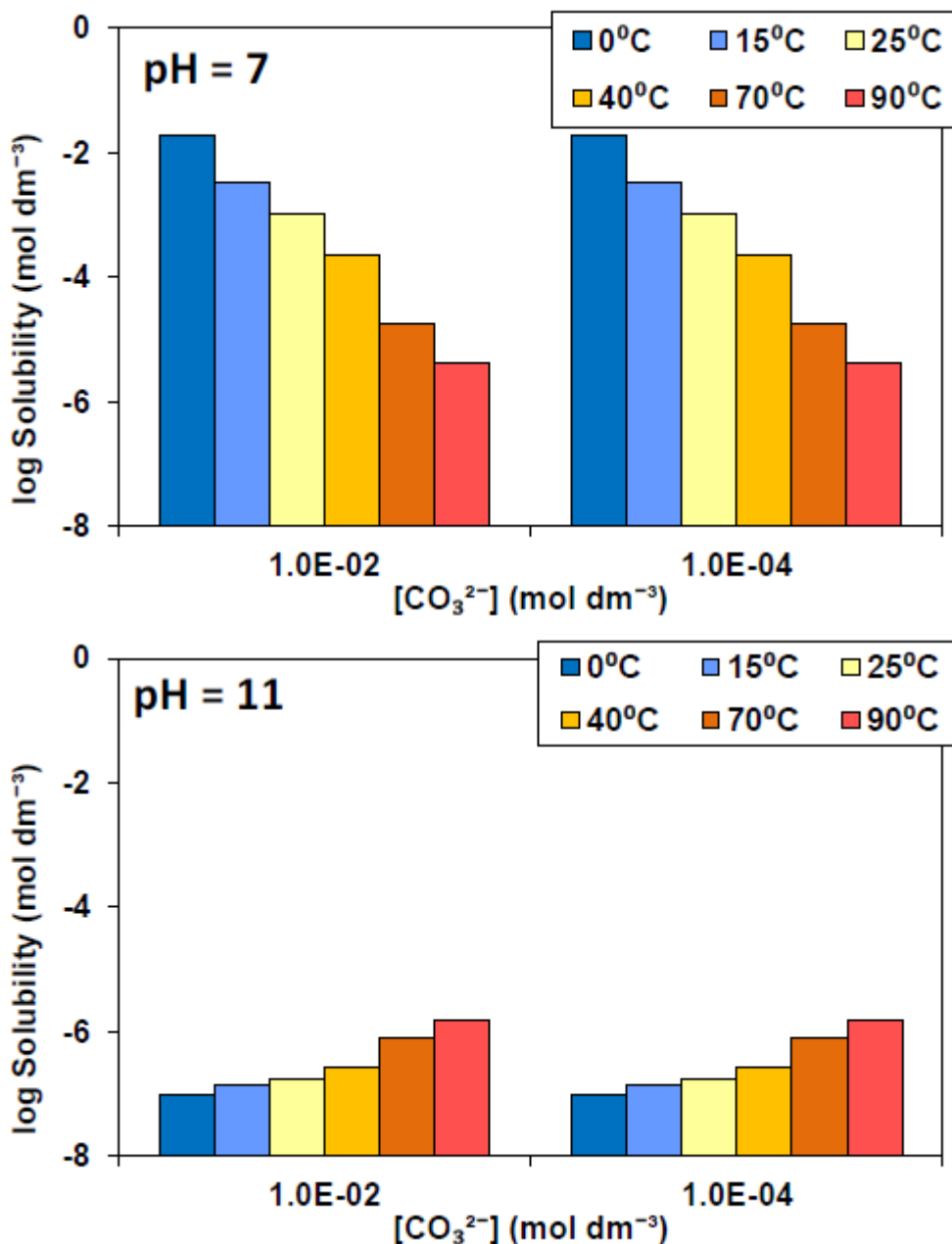
- Ett temperaturintervall på 0-90°C
- pH 7 och pH 11
- Ca-halten är kontrollerad av kalцит, medan karbonathalten är antingen 10 eller 0,1 mM
- Sulfathalten från ett representativt Forsmarkvatten
- Ingen sulfid eller fosfat
- Lösligheterna har beräknats var för sig

Det är viktigt att notera att även om beräkningarna har genomförts från 0 till 90° C, så ska resultat som erhållits under 15° C med van 't Hoff's ekvation betraktas med yttersta försiktighet. För temperaturer under 15° C är van 't Hoff-tillvägagångssätt inte tillräckligt testat.

Resultaten från beräkningarna visar att lösligheten för många radioelement är starkt temperaturberoende och i intervallet 0 till 90° C kan lösligheten skilja sig med mer än två storleksordningar jämfört med värdet vid 25° C. Ett exempel på detta visas i Figur 6. De flesta radioelement visar en mer eller mindre entydigt ökande löslighet med ökande temperatur. Det enda undantaget är nickel, där lösligheten vid pH 7 minskar med ökande temperatur i hela det studerade intervallet (Figur 7).



**Figur 6.** Beräknad löslighet av  $UO_2 \cdot 2H_2O(s)$  som funktion av temperatur för två olika pH och två olika karbonathalter. Redoxförhållandena kontrolleras av jämvikten götit/magnetit.



**Figur 7.** Beräknad löslighet av  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$  som funktion av temperatur för två olika pH och två olika karbonathalter.

För vissa radioelement (t ex Sm, Ho, Np, Pu och Am) gör bristen på tillgängliga entalpidata att skillnaderna i löslighet vid olika temperaturer blir små. Det är dock möjligt att resultaten skulle bli annorlunda med bättre data. För curium saknas entalpidata helt, vilket gör att en analys av löslighetens temperaturberoende blir meningslös. Tilltron till hela analysen är helt beroende på tillgången och kvaliteten på entalpidata.

Slutsatsen är att det är tveksamt att använda lösligheter beräknade för 25°C för tidpunkter när temperaturen i förvaret är avsevärt högre. I SR-Site visades att 25°C nås cirka 3000 år efter förslutning. Vid den tiden finns det ingen risk för kapselbrott som följd av korrosion och sannolikheten för ett skjuvbrott är ytterst lågt. Risken i tidiga skjuvfall domineras av C-14 och där har löslighetsbegränsningen ingen betydelse.

För temperaturer under 25°C är det generellt pessimistiskt att använda lösligheter för 25°C. Det enda undantaget är nickel, men här är lösligheten även vid 25°C så hög att löslighetsbegränsningen saknar betydelse. I intervallet 0-15°C kan det ifrågasättas om van 't Hoff's ekvation är ett korrekt tillvägagångssätt, men alternativ saknas. Det är dock klart att lösligheten i detta temperaturintervall för samtliga intressanta radioelement utom nickel blir lägre än motsvarande lösligheter vid 25 °C.

**6. SSM anser att SKB bör ytterligare motivera användningen av medfällning med radium och barium i sina löslighetsberäkningar.**

SKB beaktar medfällning av radium med barium genom att anta  $RaSO_4(s)$  som löslighetsbegränsande fas med ett förhållande mellan radium och barium som förhåller sig 1:1000, varav kvoten härrör från den maximala förhållandet mellan mängden radium och barium i en kopparkapsel (med viss säkerhetsmarginal för fallet låga sulfathalter; Grandia m.fl., 2008, sid 36 samt SKB, 2010c, sid 108). Betydelsen av processen indikeras av det relativt lägre dosbidraget från radium för fall som inkluderar löslighetsgränser (SKB, 2010b).

SSM anser att SKB behöver inkludera ytterligare underlag för att visa att gynnsamma förhållanden för medfällning upprätthålls i en havererad kopparkapsel under säkerhetsanalysens tidsskala. SSM har identifierat följande frågor som behöver beläggas ytterligare:

- Det framgår inte klart från SKB:s mest detaljerade referens (Grandia m.fl. 2008) om uttransport av barium från en kapsel har beaktats eller inte. Detta fall kan ha störst betydelse vid en tidig kapselskada då det medför längre tid för barium att försvinna från kapselns inandöme.
- Bariums tillgänglighet i bränslematrisen diskuteras inte närmare i Grandia m.fl. (2008) utan frigörelsehastigheten förutsätts utan explicit motivering att vara proportionell med bränsleupplösningshastigheten.
- Effekter av tidpunkt för kapselskada, och variation i bränsleupplösningshastighet diskuteras inte i Grandia m.fl. (2008). Känslighetsanalysen begränsas enbart till variation av sulfathalt.
- Grandia m.fl. (2008) utgår från ATM-104 bränsle eftersom inventariet för barium inte har specificerats för aktuella bränslekategorier. SKB bör motivera detta antagande eftersom "Spahiu, pers. comm." inte är en spårbar referens.
- Grandia m.fl. (2008) refererar till en studie av Ceccarello m.fl. (2004) som anger att strontium kan inhibera upptag av radium i baryt. SKB bör undersöka om denna effekt kan vara betydelsefull med tanke på strontiumhalt i Forsmarkgrundvatten.
- Så som påpekas av Trivedi (2012) bör SKB kommentera det faktum att naturligt radium i omgivande grundvatten förefaller vara korrelerat med kalcium snarare än barium (se Crawford, 2010, sid 125).

**SKB:s svar**

En utförlig redovisning av dessa punkter ges i bilaga 5. Här ges en sammanfattning av de slutsatser som ges i den redovisningen.

a, Redovisning av effekt av potentiell uttransport av barium vid olika tidpunkter.

Ungefär hundra år efter inkapsling har mängden barium stigit från ca 30 mol till ca 50 mol i en kapsel på grund av sönderfall av cesium. Därefter ökar inte mängden barium i bränslet. Radium byggs relativt långsamt upp i bränslet under en mycket längre period på grund av sönderfall av uran. Barium, och det radium som finns i bränslet vid upplösningstillfället, kommer att frigöras från bränslet då vatten kommer in i kapseln, och i närvaro av sulfat bildas en fällning bestående av radiumbariumsulfat inne i kapseln. Vattenlösningen i kapseln kommer då att ha en bariumkoncentration motsvarande löslighetsgränsen för den fasta fasen. Barium (och radium) kan transporteras ut ur kapseln via diffusion, då det relevanta fallet att beakta är det då bentonitleran är på plats, och löslighetsgränser tillämpas.

Transport av barium via diffusion ut ur kapseln kommer endast att ske då koncentrationen av barium är lägre utanför kapseln än inne i kapseln. Det är sannolikt att koncentrationen av barium i porvattnet i den omgivande bentoniten kommer att vara ca  $9 \cdot 10^{-8}$  M (Berner och Curti 2002), medan koncentrationen i kapselvattnet kommer att vara ca  $1 \cdot 10^{-7}$  M (Grandia et al. 2008). Detta tyder på att skillnaderna i koncentration inne och utanför kapseln är mycket små, och att det inte finns någon stark drivkraft för bariumtransport via diffusion. Om grundvatten med låg salinitet, och därmed låga sulfathalter, når förvaret, förväntas koncentrationen av barium och sulfat i bentonitens porvatten att sjunka; detta tar dock viss tid, för sulfat uppskattningsvis ca 15 000 år (Arcos et al. 2006). Detta är jämförbart med tiden för en glacial period (t ex Vidstrand et al. 2007). Effekten på radium/bariumförhållandet i kapselvattnet av en eventuell utdiffusion av barium förväntas dock inte vara signifikant, eftersom det enda som kan öka detta förhållande är radium som frigörs från sekundär urandioxid i kapseln. Det är sannolikt att den sekundära urandioxiden har en viss partikelstorlek, vilket skulle betyda att endast ytskiktet på partiklarna bidrar till frigörelsen av radium från detta material. En antagen partikelstorlek på 1 mm ger  $10^6$  gånger mindre mängd frigjord radium än den mängd som antas i beräkningar i SR-Site. Realistiskt sett bör därmed en minskning av mängden barium i kapseln på grund av eventuell uttransport inte märkbart öka förhållandet mellan barium och radium mer än vad som antas i löslighetsberäkningarna.

b, Bariums tillgänglighet i bränslematrisen.

Från termodynamiska beräkningar förväntas barium bilda barium-zirkonium-oxid eller bariumzirkonat i uranoxidbränsle från lättvattenreaktorer (Kleykamp 1985, 1993). Det är dock enbart i bränslen vilka har utsatts för mycket höga temperaturer (över 1500 °C) som en separat oxidfas med barium har observerats (Thomas et al. 1992). I vanliga LWR-bränslen finns inga observationer av någon separat fas till vilken barium segregerat, utan barium finns utspritt i bränslematrisen. Bariumoxid (BaO) är löslig i urandioxid till 0,58 mol% (Kleykamp 1993). SKB:s långtidslakningsförsök (Forsyth 1997, Zwicky et al. 2011) visar också, med undantag för det första året, att barium frigörs i takt med matrisupplösning. Baserat på detta antas att barium frigörs till omgivande vatten i takt med upplösning av bränslematrisen. Undantaget är den andel av barium som kommer från sönderfall av Cs-137 som sitter utanför bränslematrisen (dvs IRF, ca. 5%), eftersom denna andel släpps omedelbart vid vattenkontakt.

c, Effekter av tidpunkt för kapselskada, och variation i bränsleupplösningshastighet

Tidpunkt för kapselskada påverkar mängden utfälld urandioxid och baryt; se vidare diskussion i punkt a. I SR-Site antas bränsleupplösningshastigheten vara konstant över hela den analyserade tidsperioden.

d, Motivation för antagandet att ATM-104 och svenskt bränsle har jämförbar mängd barium.

Inventariet för ATM-104 är listat i en öppen rapport (PNL 1991) och användes av Grandia et al. (2008) då det svenska inventariet inte fanns tillgängligt. En jämförelse mellan detta inventarium och det inventarium som ges i SR-Site för svenskt bränsle (TR-10-13, SKB 2010d) visar att radium- och bariuminnehåll över tiden i dessa två typer av bränslen är likvärdiga (se Figur 4 i bilaga 5). I SR-Site genomfördes beräkningarna av radium-bariumsammfällning med inventariet för svenskt bränsle (TR-10-52, SKB, 2010c s 107–108).

e, Potentiell effekt av strontium på upptag av radium i baryt.

Att strontium, precis som radium, kan samfälla med barium och bilda baryt med olika mängd strontium och radium, är känt sedan länge (Goldschmidt 1940). Resultaten från de försök som redovisas av Ceccarello et al. (2004) indikerar att höga strontiumhalter kan minska mängden radium som tas upp i den fasta fasen. Det ska dock påpekas att trots den observerade minskningen är det fortfarande en viss mängd radium som tas upp i den fasta fasen. Senare arbeten har visat att (Sr, Ba)-sulfat med flera tiotals procent strontium kan ta upp ansevärliga mängder radium (Gazineau 2005, Rodríguez-Galán et al. 2013, Hedström et al. 2013). Numerisk modellering av (Ba, Sr, Ra)SO<sub>4</sub> indikerar att radium fixeras i denna fas i närzonen av ett förvar för kärnavfall (Shao et al. 2009). Denna översikt av de arbeten som gjorts på senare tid visar att den strontium som finns i kapselvattnet inte nämnvärt bör påverka upptag av radium i baryt.

f, Korrelationer mellan Ca-Ba och Ra-Ba i grundvatten från Forsmark.

Att radium och barium samfäller och bildar (Ra,Ba)SO<sub>4</sub> i naturliga vatten är känt sedan länge (se t ex Grandia et al. 2008 och referenser däri). Att Crawford (2010) observerar att kalcium och barium i grundvattenprov från Forsmark uppvisar en starkare korrelation än radium och barium, strider inte mot slutsatsen att (Ra,Ba)SO<sub>4</sub> är den löslighetsbegränsande fasen i Forsmark. En utförlig diskussion och förklaring av detta ges i Annex I i bilaga 5. De flesta grundvattenprov i Forsmark är i jämvikt med baryt (Figur 10 och 11 i bilaga 5). När en jämvikt mellan en fast lösning och en vattenlösning ställer in sig justeras koncentrationerna i vattenlösningen efter sammansättningen på den fasta fasen. Om den fasta fasen har en varierande sammansättning, kommer detta återspeglas i vattenlösningen (se Fig 8, Annex 1, bilaga 5).

Med vänlig hälsning

**Svensk Kärnbränslehantering AB**  
Avdelning Kärnbränsleprogrammet

Helene Åhsberg  
Projektledare Tillståndsprövning

### **Bilagor**

1. **Evins L Z, 2013.** Treatment of redox in SR-Site solubility calculations. SKBdoc 1396559 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
2. **Grivé M, Idiart A, Colàs A, Duro L, 2013.** Handling of uncertainty in thermodynamic data. Final report. SKBdoc 1396560 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
3. **Evins L Z, 2013.** Treatment of silver in solubility calculations. SKBdoc 1396561 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
4. **Grivé M, García D, Campos I, Idiart A, Duro L, 2013.** Simple Functions Spreadsheet tool: Phosphates update and temperature assessment. Final report. SKBdoc 1415884 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.
5. **Grandia F, 2013.** Reply to comments and questions from SSM concerning Ba-Ra sulphate co-precipitation in canister. SKBdoc 1416537 ver 1.0, Svensk Kärnbränslehantering AB.

### **Referenser**

#### ***Referenser i ansökan***

**Arcos D, Grandia F, Domènech C, 2006.** Geochemical evolution of the near field of a KBS-3 repository. SKB TR-06-16, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**Berner U, Curti E, 2002.** Radium solubilities from SF/HLW wastes using solid solution and co-precipitation models. Internal Report TM-44-02-04, Paul Scherrer Institute, Switzerland.

**Crawford J, 2010.** Bedrock  $K_d$  data and uncertainty assessment for application in SR-Site geosphere transport calculations. SKB R-10-48, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**Grandia F, Merino J, Bruno J, 2008.** Assessment of the radium-barium coprecipitation and its potential influence on the solubility of Ra in the near-field. SKB TR-08-07, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**Goldschmidt B, 1940.** Étude du fractionnement par cristallisation mixte a l'aide des radioelements. Annales de Chimie, Ser. 11, Vol. 13, 161–173.

**Kleykamp H, 1985.** The chemical state of the fission products in oxide fuels. Journal of Nuclear Materials 131, 221–246.

**PNL, 1991.** Characterization of spent fuel approved testing material – ATM-104. Report PNL-5109-104/UC-802, Pacific Northwest Laboratory.

**Shao H, Dmytrieva S V, Kolditz O, Kulik D A, Pfingsten W, Kosakowski G, 2009.** Modeling reactive transport in non-ideal aqueous–solid solution system. Applied Geochemistry 24, 1287–1300.

**SKB, 2010a.** Fuel and canister process report for the safety assessment SR-Site. SKB TR-10-46, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**SKB, 2010b.** Radionuclide transport report for the safety assessment SR-Site. SKB TR-10-50, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**SKB, 2010c.** Data report for the safety assessment SR-Site. SKB TR-10-52, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**SKB 2010d, 2010.** Spent nuclear fuel for disposal in the KBS-3 repository. SKB TR-10-13, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**Thomas L E, Beyer C E, Charlot L A, 1992.** Microstructural analysis of LWR spent fuels at high burnup. Journal of Nuclear Materials 188, 80–89.

**Vidstrand P, Näslund J-O, Hartikainen J, Svensson U, 2007.** Hydrogeological flux scenarios at Forsmark. Generic numerical flow simulations and compilation of climatic information for use in the safety analysis SFR1 SAR-08. SKB R-07-63, Svensk Kärnbränslehantering AB.

### *Övriga referenser*

**Ceccarello S, Black S, Read D, Hodson M E, 2004.** Industrial radioactive barite scale: suppression of radium uptake by introduction of competing ion. Minerals Engineering 17, 323–330.

**Crawford J, 2010.** Bedrock  $K_d$  data and uncertainty assessment for application in SR-Site geosphere transport calculations. SKB R-10-48, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**Forsyth R S, 1997.** Analysis of radioactive corrosion test specimens by means of ICP-MS. Comparison with earlier methods. SKB TR 97-11, Svensk Kärnbränslehantering AB.

**Gazineu M H P, Hazin C A, Godoy J M O, 2005.** Chemical and mineralogical characterization of waste generated in the petroleum industry and its correlation with  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  contents. Radioprotection, Suppl. 1, 40, S753–S758.

**Grandia F, Merino J, Bruno J, 2008.** Assessment of the radium-barium coprecipitation and its potential influence on the solubility of Ra in the near-field. SKB TR-08-07, Svensk Kärnbränslehantering AB.



**Greis C, Sellin P, Grivé M, Duro L, Spahiu K, 2012.** Radioelement solubilities in SR-Site, the influence of variability and uncertainty. I Scientific basis for nuclear waste management XXXVI Warrendale, PA: Materials Research Society. (Materials Research Society Proceedings 1518). doi:10.1557/opl.2013.39

**Hedström H, Ramebäck H, Ekberg C, 2013.** A study of the Arrhenius behavior of the co-precipitation of radium, barium and strontium sulphate. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 298, 847–852.

**Kleykamp H, 1993.** The solubility of selected fission products in  $UO_2$  and  $(U,Pu)O_2$ . Journal of Nuclear Materials 206, 82–86.

**Rodríguez-Galán R M, Carneiro J, Prieto M, 2013.** Uptake of  $Pb^{2+}_{(aq)}$  by barite-celestite solid-solution crystals. Goldschmidt Conference 2013 Abstracts, 2077.

**Zwicky H U, Low J, Ekeröth E, 2011.** Corrosion studies with high burn-up light water reactor fuel. Release of nuclides into simulated groundwater during accumulated contact time of up to two years. SKB TR-11-03, Svensk Kärnbränslehantering AB.

### Revisionsförteckning

Version	Datum	Revideringen omfattar	Utförd av	Kvalitetssäkrad	Godkänd
2.0	Se huvud	Svar på frågorna 4-6 samt bilaga 4-5.	Patrik Sellin	Se sidhuvud	Se sidhuvud
1.0	2013-06-26	Svar på fråga 1-3 samt bilaga 1-3.	Patrik Sellin	Saida Engström, Olle Olsson, Allan Hedin	Anders Ström