



Öppen

Promemoria (PM)

DokumentID 1416862	Version 1.0	Status Godkänt	Reg nr	Sida 1 (13)
Författare Patrik Sellin			Datum 2013-11-25	
Kvalitetssäkrad av			Kvalitetssäkrad datum	
Godkänd av Allan Hedin			Godkänd datum 2013-12-19	

Interaktion mellan kopparkorrosionsprodukter och bentonit

Detta PM utgör svar på SSM:s begäran om komplettering av ansökan om slutförvaring av använt kärnbränsle och kärnavfall rörande frågor om interaktion mellan kopparkorrosionsprodukter och bentonit. Kompletteringsbegäran består av två delar:

1. Utförlig redovisning av interaktion mellan alla förväntade kopparkorrosionsprodukter och bentonit med avseende på koncentrationer och med vilka mekanismer dessa upptas av bentoniten.
2. Utförlig och kvantitativ redovisning av interaktionens inverkan på mekaniska och hydrauliska egenskaper hos bentoniten i bufferten med avseende på skjuvlastfall, korrosionsberäkningar och förekomst av mikrobiell aktivitet.

1 Bakgrund

Kopparkapseln och bentonitbufferten introducerades båda i KBS-2 (KBS 1978). Där konstaterades det att koppar var termodynamiskt stabil i vatten utan löst syre och att den enda långsiktiga korrosionsmekanismen var bildning av mycket svårslösliga kopparsulfider. Där introducerades också kravet att bentonitbufferten inte fick innehålla något som kunde orsaka korrosion av kapseln.

Interaktion mellan kopparkorrosionsprodukter och bentonit behandlades inte explicit i SR-Site, eftersom koppar och bentonit ses som "kompatibla" material vilket utvecklas i detta svar.

Från termodynamisk synpunkt är lösligheten av metallisk koppar mycket låg under förvaringsförhållanden och mängden kopparjoner som kommer i kontakt med bentoniten har därför ansetts som försumbar. De huvudsakliga korrosionsprodukterna i förvaringsmiljö är kopparsulfider. Dessa har ännu lägre löslighet än den metalliska kopparn och bedöms därför heller inte påverka bentoniten. En del koppar kommer dock att korrodera av syre som är instängt i förvaret med koppar(II)oxider/karbonater som korrosionsprodukter. Dessa har högre löslighet än metallisk koppar och kopparsulfid, men lösligheten är fortfarande låg i jämförelse med de halter av katjoner (Na^+ och Ca^{2+}) som redan finns i bentoniten.

Som SSM påpekar i sin begäran har förhöjda halter av koppar i bentonit observerats i fältförsök. Det finns alltså mekanismer som, i alla fall i ett tidigt skede av förvarets utveckling, kan frigöra löst koppar och göra den tillgänglig för transport in i bentonitbufferten. Reaktion med koppar skulle potentiellt kunna påverka bentonitbufferten på följande sätt:

1. Jonbyte mellan kopparjoner och de ursprungliga laddningskompenserande jonerna. Olika motjoner ger olika egenskaper hos bentoniten. Den största skillnaden fås mellan en- och tvåvärda joner, men även andra egenskaper kan ha betydelse.
2. Utfällning av kopparkorrosionsprodukter i buffertens porsystem. Omfattande utfällningar skulle kunna "cementera" bufferten och förändra dess hydrauliska och mekaniska egenskaper.

3. Reaktion mellan koppar och montmorillonit. Cu(0) eller Cu(I) skulle kunna reducera Fe(III) vilket skulle ge en ökad flakladdning och i slutändan potentiellt även kollaps av montmorillonitstrukturen.

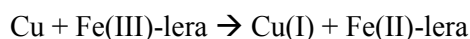
Ingen av dessa processer förväntas dock ske i någon nämnvärd omfattning, vilket diskuteras i följande stycken utifrån resultat och observationer av koppar i bentonit som gjorts inom SKB:s program.

2 LOT

I försökspaketet LOT A2 utsattes kompakterade block av MX-80 bentonit för temperaturer upp till 135°C via en central kopparvärmare under en period av ungefär fem år. Det huvudsakliga syftet med försöket var att studera lerans stabilitet under ogynnsamma förhållanden. Flera forskargrupper var involverade i studierna av testmaterialet och resultaten finns dokumenterade i en omfattande rapport (Karnland et al. 2009). Analyserna av lermaterialet visade att koppar från värmaren hade överförts till leran.

Wersin (2013) har gjort en systematisk genomgång av de resultat som presenterades i Karnland et al. (2009) med strikt fokus på data för koppar. Syftet med den studien var att sammanställa koppardata och att utvärdera dessa med avseende på korrosion av kopparröret. Det är viktigt att poängtera att detta inte var ett ursprungligt syfte med försöket och inga systematiskt framtagna data finns tillgängliga. Dessutom har randvillkoren under försöket påverkats av de komplexa termiska, hydrauliska och mekaniska förhållandena, vilket gör entydiga tolkningar av korrosionsfenomen svåra.

Analys av fem kopparprofiler i leran visade signifikant massförlust från den varma delen av kopparvärmaren, vilket översatt till korrosionsdjup visade medelvärden på $7,16 \pm 3,00 \mu\text{m}$ och ett medianvärde på $8,6 \mu\text{m}$. Koncentrationen av koppar i bentoniten närmast värmaren uppmättes till 1000-4000 ppm för den varma delen och ~ 150 ppm för den kalla delen. Variabiliteten i den varma delen kan delvis förklaras med att provstorleken var olika i de olika laboratorerna. I samtliga tester finns ingen förhöjd kopparkoncentration på ett avstånd av 4 cm från värmaren in i leran. Med förutsättningen att korrosionshastigheten har varit konstant under hela den uppvärmda perioden, blir den resulterande korrosionshastigheten $1,72 \mu\text{m}/\text{år}$ (median). Massbalans och andra omständigheter pekar ut O_2 som den huvudsakliga korrodanten, dock är inventariet av O_2 i den varma delen av paketet mindre än det som motsvarar den frigjorda mängden koppar från värmaren. Om hänsyn tas till hela paketet och med förutsättning att det mesta av initialinventariet av O_2 har reagerat med den varma delen av röret under vattenmättnadsprocessen, så överensstämmer mängden koppar och mängden syre väl. Anoxisk korrosion från HS^- är inte signifikant i ett massbalanshänseende, men det är intressant att notera att kopparrika sulfider har identifierats nära värmaren. En annan möjlig mekanism som kan förklara kopparfrigörelsen är lakning av ett föroxiderat ytlager under vattenmättnaden. En förhöjning av katjonbyteskapaciteten (CEC) i leran nära värmaren har identifierats av en forskargrupp. En möjlig process som skulle kunna leda till detta är reaktionen:



Reduktionen av järn(III) leder till en ökning av flakladdningen och av katjonbyteskapaciteten. Reduktion av strukturellt järn i montmorillonit med koppar är dock en hypotetisk process och det finns inga experimentella data som stöder antagandet. Ökningen av CEC har heller inte bekräftats av de övriga grupperna som studerat materialet.

I den kalla delen av kopparröret har bara en profil analyserats, vilken visade ett betydligt lägre korrosionsdjup av $0,6 \mu\text{m}$. Det finns ett överskott av O_2 jämfört med den massförlusten. Den beräknade korrosionshastigheten ($0,12 \mu\text{m}/\text{år}$) är jämförbar, om än något lägre, än hastigheten som utvärderats från vikt-förlustmätningar på kopparkuponger inbäddade i leran och också i samma område

som korrosionshastigheter från två andra experimentella studier, Kumpulainen et al. (2010) och Kim et al. (2007).

Resultaten av studier av halten koppar i lerfraktionen ($<2 \mu\text{m}$) i bentoniten är relativt skiftande från de olika laboratorierna. Vad som dock är klart är att endast en liten del av den total mängd koppar som finns i bentoniten finns tillgänglig för jonbyte.

Karaktäristiken hos de huvudsakliga kopparfaserna som bildats från korrosionen av kopparröret har inte identifierats. Analogt med de observerade faserna från kopparkupongerna, verkar det rimligt att korrosionsprodukter som kuprit och paratakamit, tillsammans med några kopparsulfider har bildats. En mindre andel av den frigjorda kopparn har sorberats på leran. De analyser som genomförts tyder inte på någon bildning av kopparsilikater. Det finns inget som tyder på montmorillonitomvandling som följd av koppar-lera interaktion.

3 Prototypförvaret

3.1 Bakgrund

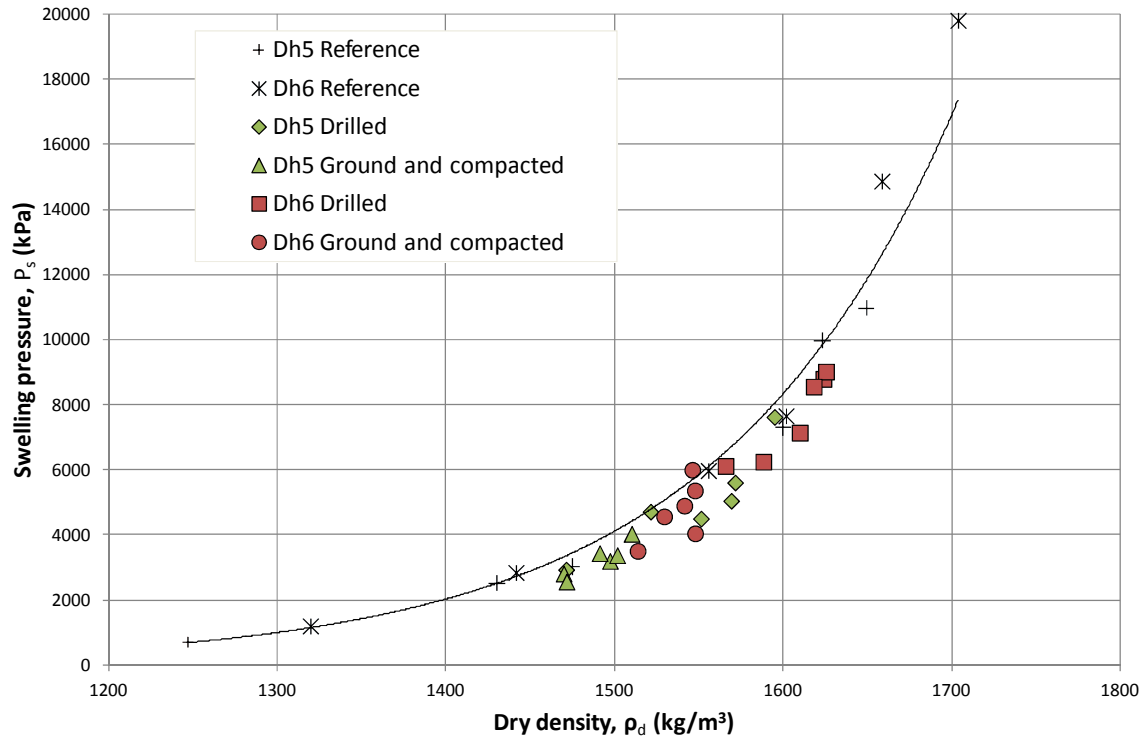
Prototypförvaret är ett fältförsök i Äspölaboratoriet. Det är ett fullskaleförsök av KBS-3 konceptet och simulerar realistiska förvarförhållanden. Ett av syftena med projektet är att testa de tekniska barriärerna, huvudsakligen buffert, återfyllning och plugg, och att utveckla modeller för att kunna förstå och utvärdera barriärernas funktion.

Prototyp-tunneln innehöll sex deponeringshål och var uppdelad i två sektioner, med fyra och två hål, respektive. Varje deponeringshål hade en fullskalig buffert av kompakterad bentonit (MX-80) som omgav en kopparkapsel utrustad med en värmare för att simulera värme från det använda bränslet. De studier som har genomförts avser två buffertar i den yttre delen (deponeringshål 5 och 6), vilka bröts under 2010 - 2011 efter ca 8 år av uppvärmda förhållanden. Studierna syftar till att förbättra förståelsen av den hydro-mekaniska och kemiska funktionen hos en bentonitbuffert vid temperaturer runt $100 \text{ }^\circ\text{C}$ under övergången till vattenmättade förhållanden. Ingen av de två buffertarna var homogent bevätt efter 8 år av vätning och stora variationer i vattenmättnad fanns, både mellan borrhålen, mellan block från samma hål och även inom en och samma sektion av bufferten. Den maximala temperaturen hade aldrig överstigit $\sim 85^\circ\text{C}$ under testperioden och högre temperaturer hade upprätthållits under längre tid i deponeringshål 5 än i deponeringshål 6.

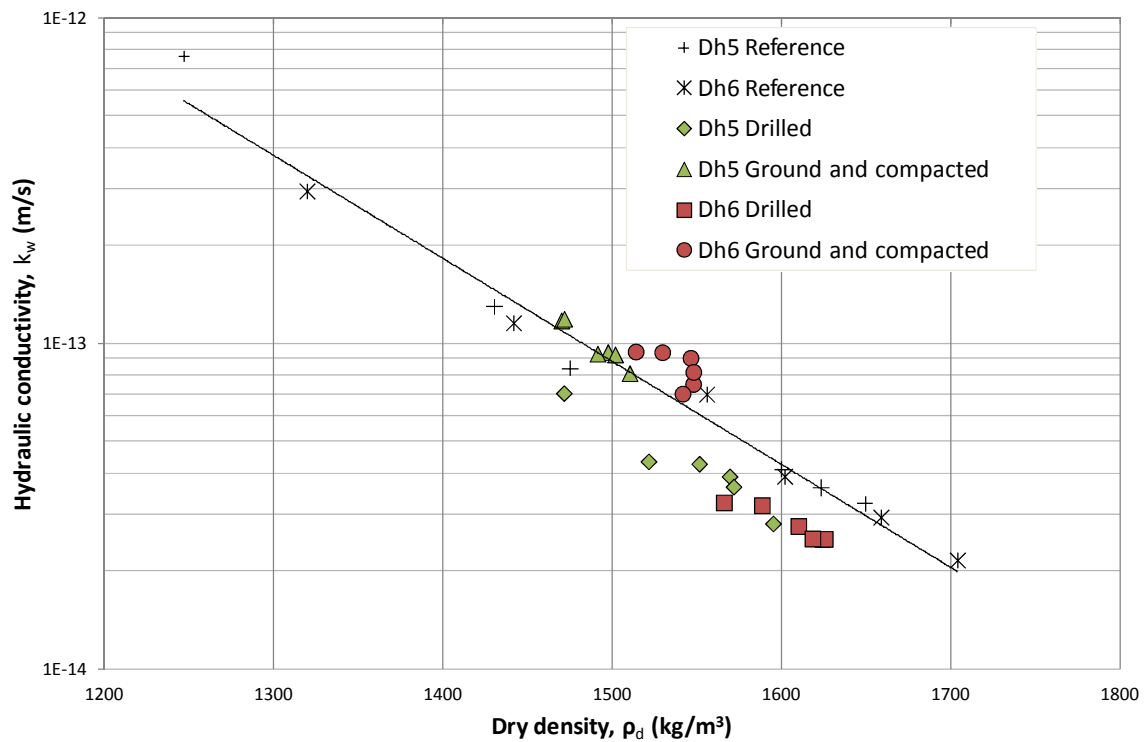
De hydromekaniska, kemiska och mineralogiska egenskaperna hos bufferten och återfyllningen i den yttre sektionen har karaktäriserats och resultaten finns avrapporterade i Olsson et al. (2013). Syftet med Prototypförvaret var inte att studera kopparkorrosion eller interaktioner mellan koppar och bentonit. I avsnitt 3.2-3.6 finns en kort sammanfattning av de resultat som finns och som rör interaktion mellan koppar och bentonit. En del av de observationer angående bentonitens egenskaper som presenteras här behöver därför inte ha något direkt med kopparinteraktion att göra.

3.2 Svälltryck och hydraulisk konduktivitet

Resultaten från mätningarna av svälltryck och hydraulisk konduktivitet i prover från deponeringshål 5 och 6 finns i Figur 1 och Figur 2. I figuren visar kvadrater utborrade prover medan trianglar och cirklar representerar malda och återkompakterade prover. Referensprover anges med svarta kryss. Det finns inga stora variationer i svälltryck mellan referensprover och prover från det fältexponerade materialet, även om det finns en liten tendens att svälltrycket i det fältexponerade materialet är något lägre. Den hydrauliska konduktiviteten i de utborrade proverna tagna från experimentet var något lägre än från referensmaterialet, särskilt vid högre densitet. Det finns därför inget som tyder på att förekomsten av koppar i bentoniten skulle ha påverkat de hydromekaniska egenskaperna.



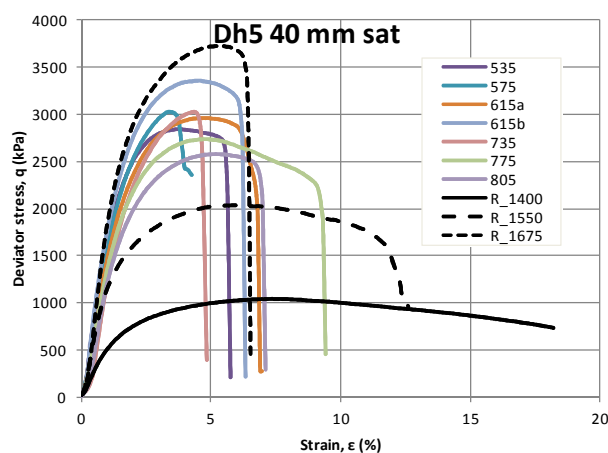
Figur 1 Svälltryck som funktion av torrdensitet hos prover från deponeringshål 5 (grön) och 6 (röd). Svarta punkter visar värden från referensprover. Kurvan är en anpassning av mätta data (Olsson et al. 2013).



Figur 2 Hydraulisk konduktivitet som funktion av torrdensitet hos prover från deponeringshål 5 (grön) och 6 (röd). Svarta punkter visar värden från referensprover (Olsson et al. 2013).

3.3 Skjuvhållfasthet

Enaxliga tryckförsök är en experimentellt enkel metod där prov komprimeras axiellt med en konstant hastighet av last utan radiell inneslutning eller extern radiell spänning. Det cylindriska provet komprimeras till skjuvbrott. Skjuvhållfastheten bestäms på höga prover med en höjd som motsvarar dubbla storleken på diametern för att möjliggöra att skjuvbrott utvecklas utan randeffekter från ändytorna. Ett exempel på resultat finns i Figur 3.



Figur 3 Deviatorspänning som funktion av kompression för höga, mättade prover från deponeringshål 5. Färgerna visar positionen (mm) från kapselns centrum eller den torra densiteten (kg/m^3) hos referensmaterialet (Olsson et al. 2013).

Last vid brott ökar för referensproverna liksom för det fältexponerade materialet med ökande torrdensitet. Även om spridningen i hållfasthet är stor, speciellt vid högre densitet, kan inga stora skillnader i hållfasthet ses mellan referensprover och prover från fältexponerat material. Kompressionen vid brott hos proverna beror på torrdensitet och en högre densitet resulterar i en lägre belastning vid brott, dvs. ett mer sprött beteende. Fältmaterialet var något sprödare än referensexemplaren. Det finns inget som tyder på att förekomsten av koppar i materialet skulle ha påverkat skjuvhållfastheten.

3.4 Jonbyteskapacitet

Prover från den inre delen av bentonitblocken visade sig ha oväntat höga halter av organiskt kol tillsammans med ovanligt höga koncentrationer av Mo, Zn och P. Detta indikerar att det smörjmedel som användes vid blockpressningen har sorberats av bentoniten. Katjonbyteskapaciteten i bulkmaterial såväl som i finfraktion ($<0,5 \mu\text{m}$) bestämdes med jonbyte med koppar(II) trietylentetramin. Resultaten finns sammanställda i Tabell 1. De kursiva värdena i tabellen kommer från prover där totalhalten kol har varit mycket hög (2,5-3%) troligen till följd av smörjmedlet. I dessa prover har en utspädning av materialet skett, men det är också möjligt att kontamineringen kan ha påverkat själva jonbytesbestämningen, vilket gör att dessa värden ska betraktas som mycket osäkra. Ingen signifikant skillnad kan ses bland resten av proverna från block och de variationer som finns verkar vara slumpmässiga och oberoende av läget av provet i bufferten. Detsamma gäller för CEC i $<0,5 \mu\text{m}$ fraktionerna, dvs inga systematiska tendenser kan ses i de två profilerna. Dock är CEC i proverna från block P5R06 (Prototypförvaret hål 5, ring 6) systematiskt lägre än CEC i proverna från block P6R05 (Prototypförvaret hål 6, ring 5). Kemiska liksom XRD-och FTIR-data indikerar att kvartshalten i finfraktionerna av block P5R06 är högre än den för proverna från block P6R05, möjligen på grund av ett otillräckligt fraktioneringsförfarande.

Tabell 1 Katjonbyteskapacitet (CEC) i bulkprover och <0,5 µm fraktioner från blocken P5R05 och P6R05. Kursiva värden representerar kontaminerade prover (Olsson et al. 2013).

Sample id	bulk samples			<0.5 µm		
	CEC-1	CEC-2	CEC-mean	CEC-1	CEC-2	CEC-mean
	meq/100 g			meq/100 g		
P5R06 050A 525	80	79	79	n.d.	n.d.	
P5R06 050A 530	83	83	83	90	91	91
P5R06 050A 545	83	83	83	90	91	90
P5R06 050A 585	83	83	83	91	92	91
P5R06 050A 630	82	82	82	89	90	89
P5R06 050A 725	84	82	83	89	89	89
P5R06 050A 765	83	82	82	89	89	89
P5R06 050A 825	82	83	82	90	90	90
P5R06 R-1	85	85	85	89	90	89
P5R06 R-2	84	84	84	90	90	90
P5R06 R-3	82	82	82	89	89	89
P6R05 165B 525	84	84	84	93	94	93
P6R05 165B 530	81	81	81	93	94	93
P6R05 165B 540	81	81	81	96	98	97
P6R05 165B 575	81	82	81	94	95	95
P6R05 165B 615	82	83	83	95	96	95
P6R05 165B 645	82	84	83	95	95	95
P6R05 165B 735	83	85	84	96	96	96
P6R05 165B 775	83	83	83	95	94	94
P6R05 165B 825	83	82	82	94	94	94
P6R05 R-1	85	86	85	95	96	95
P6R05 R-2	85	85	85	95	95	95
P6R05 R-3	84	84	84	96	95	96

3.4.1 Förekomst av koppar

De utbytbara katjonerna i bentoniten bestämdes genom extraktion i alkoholhaltig ammoniumkloridlösning Data med de katjoner som extraherats med finns i Tabell 2.

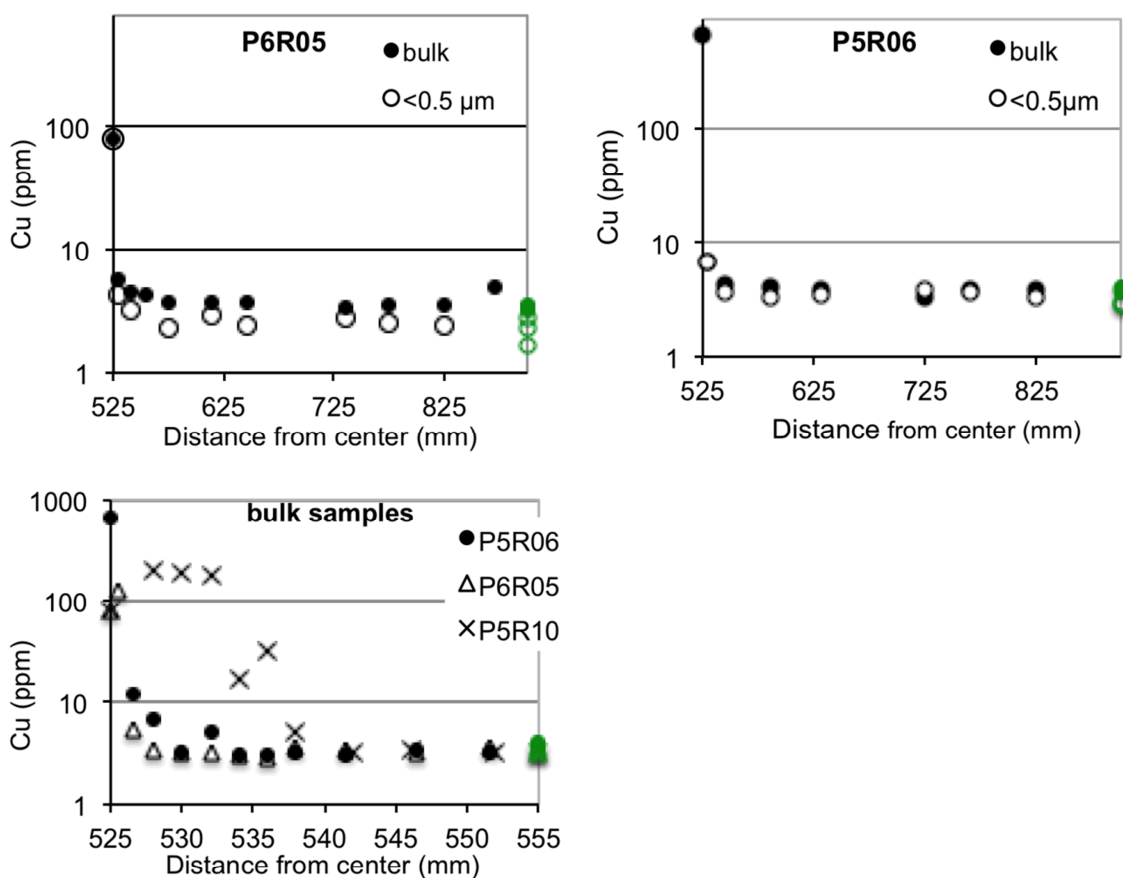
Tabell 2 Jonbytta katjoner, extraherade med NH₄⁺ i en 80% alkohollösning (Olsson et al. 2013).

Sample id	Ca		Cu		K		Mg		Na		Sum	
	meq/100 g	%	meq/100 g	meq/100 g	%	meq/100 g	%	meq/100 g	%	meq/100 g	%	
P5R06 050A 525b	21.9	27	n.d.	1.4	2	5.1	6	51	64	80		
P5R06 050A 530b	21.0	26	n.d.	1.5	2	5.4	7	53	66	81		
P5R06 050A 545b	19.7	25	n.d.	1.6	2	5.2	7	54	67	80		
P5R06 050A 585b	20.8	25	n.d.	1.6	2	5.1	6	54	66	82		
P5R06 050A 630b	21.0	25	n.d.	1.8	2	5.4	7	55	66	83		
P5R06 050A 725b	20.3	25	n.d.	1.7	2	5.8	7	55	66	83		
P5R06 050A 765b	20.3	25	n.d.	1.6	2	5.9	7	55	66	83		
P5R06 050A 825b	20.8	24	n.d.	1.7	2	6.4	8	56	66	85		
P5R06 Rb-1	21.6	25	n.d.	1.7	2	7.0	8	56	65	86		
P5R06 Rb-2	21.8	26	n.d.	1.6	2	6.8	8	55	65	86		
P5R06 Rb-3	21.5	25	n.d.	1.6	2	7.0	8	55	65	85		
P6R05 165B 525b	21.8	27	0.09	1.5	2	6.6	8	51	63	81		
P6R05 165B 530b	19.5	24	0.03	1.7	2	6.7	8	55	66	82		
P6R05 165B 540b	18.5	23	0.01	2.0	2	5.5	7	56	68	82		
P6R05 165B 575b	19.3	23	0.00	2.1	3	6.4	8	56	67	84		
P6R05 165B 615b	19.1	23	0.01	1.9	2	5.5	6	58	69	85		
P6R05 165B 645b	19.2	23	0.02	2.2	3	5.1	6	57	68	83		

P6R05 165B 735b	19.2	22	0.01	1.7	2	5.7	7	59	69	85
P6R05 165B 775b	18.4	22	0.03	1.9	2	5.5	7	59	69	84
P6R05 165B 820b	18.6	23	0.02	1.7	2	6.1	8	54	67	80
P6R05 Rb-1	19.0	23	0.03	1.6	2	8.3	10	53	65	82
P6R05 Rb-2	19.9	23	0.01	1.9	2	9.1	11	54	63	85
P6R05 Rb-3	19.4	23	0.01	2.1	3	8.6	10	53	64	83

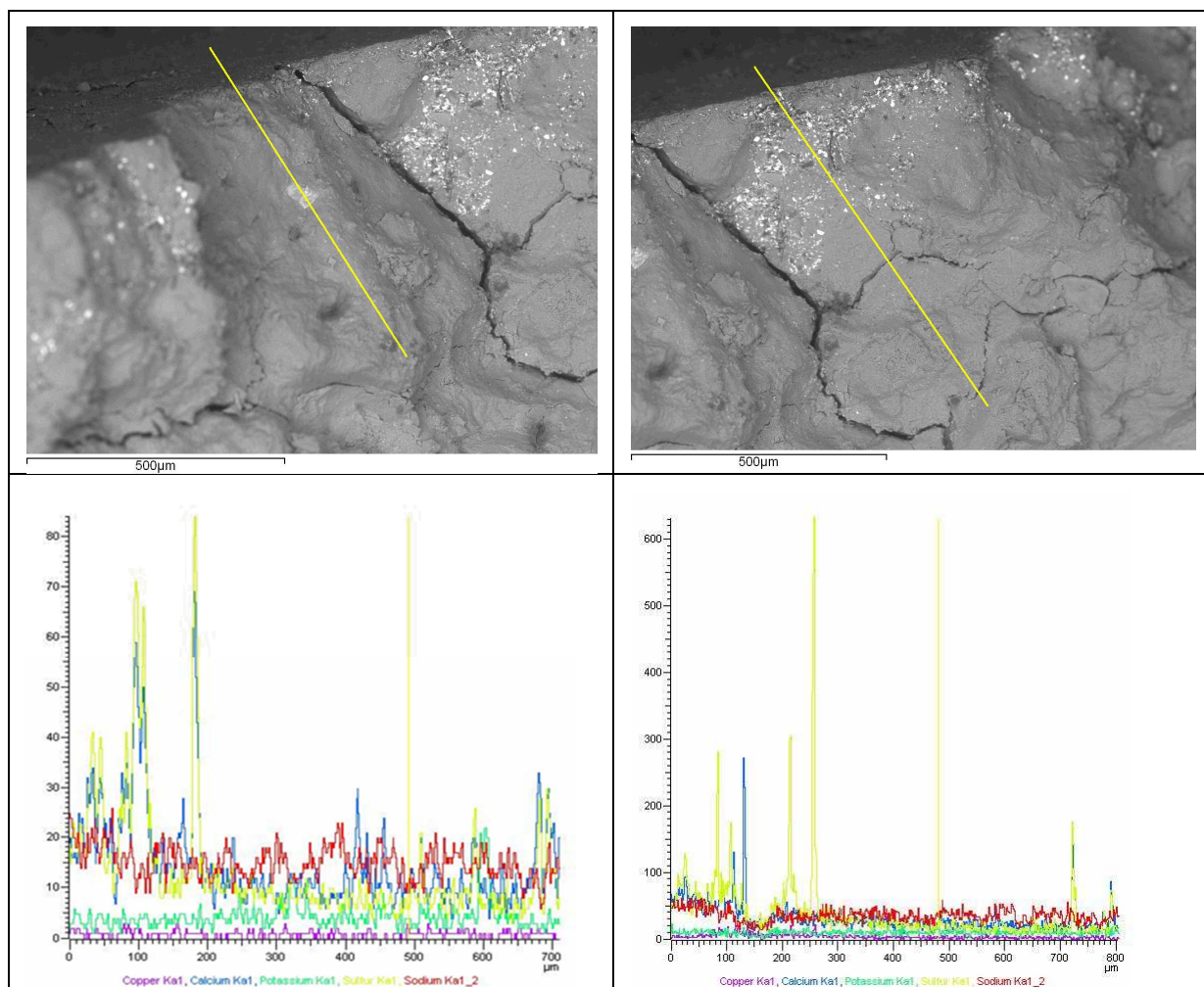
Koppar ingick i analysen av proverna från blocket P6R05, vilket visade att endast i materialet i gränssnittet bentonit/kapsel finns koppar i klart överskott över koncentrationen i referensproverna. Den utvinningsbara mängden Cu var mindre än 0,5% av den totala utbytbara katjonpoolen, och utgjorde cirka en tredjedel av den totalt tillgängliga mängden Cu (80 ppm), vilket tyder på att koppar i bentoniten framförallt föreligger i en form som inte är löslig eller är tillgänglig för katjonbyte.

Den radiella fördelningen av koppar i blocken visar att koppar har trängt in i blocken i kontaktytan med kapseln och att koncentrationerna varierar mellan ~80 och 670 ppm (Figur 4).



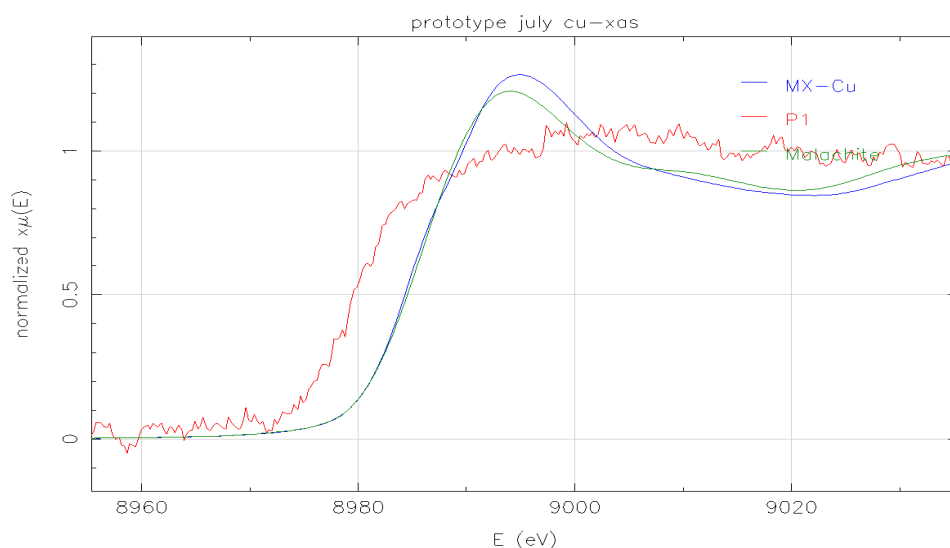
Figur 4 Övre figurer: Radiell fördelning av koppar i bulk och $<0,5 \mu\text{m}$ fraktioner av profiler från block P5R06 050 och block P6R05 165 ($<0,5 \mu\text{m}$ fraktion P5R06 525 saknas). Bulkprover har tagits från både den inre och yttre blockytan av P6R05. Nedre figur: Fördelning av koppar i bulkprov från de innersta 3 cm av block P5R06, P6R05 och P5R10. Referensprover visas i grönt på höger axel (Olsson et al. 2013).

SEM-analyser visade ökade nivåer av koppar på ett avstånd på upp till ca 400 μm i bentoniten i vissa områden (Figur 5 höger). Andra områden, även de i kontaktytan kapsel/bentonit, visade ingen ökning av kopparkoncentrationer jämfört med referensmaterialet (Figur 5, nere till vänster). Koncentrationer mellan 1,1 och 3,4 vikt-% koppar fanns i de innersta positionerna med ett medelvärde på 1,9 vikt-% i de innersta 200 μm . Analyser utförda på material från ett avstånd av 1 mm utanför detta visade ingen ökning jämfört med referensmaterialet.



Figur 5 Back-scatter bilder från den innersta delen av bentonitblock P6R05 165. Den mörka delen i toppen är blockets inneryta. De gula linjerna visar banan för elementscanningen. Diagrammen visar linjenscanningen för några intressanta grundämnen (det vänstra diagrammet representerar den vänstra bilden). Notera den stora skillnaden mellan skalorna på y-axlarna (Olsson et al. 2013).

Koppar fanns huvudsakligen i en olöslig, icke-utbytbar form och enligt Cu K XANES spektra, så fanns koppar inte som Cu(II), utan förmodligen som Cu (0), Cu (I) eller som en kopparsulfid (Figur 6). Detta indikerar att oxidation av koppar med instängt syre inte är den enda reaktionen, eftersom kopparfaserna i så fall skulle domineras av Cu(II). En möjlig förklaring är att koppar har frigjorts med mekanisk nötning när kapseln har rört sig i bufferten under vattenmättnadsprocessen. Det finns idag dock inga klara slutsatser om vilken process som har orsakat frigörelsen av koppar.

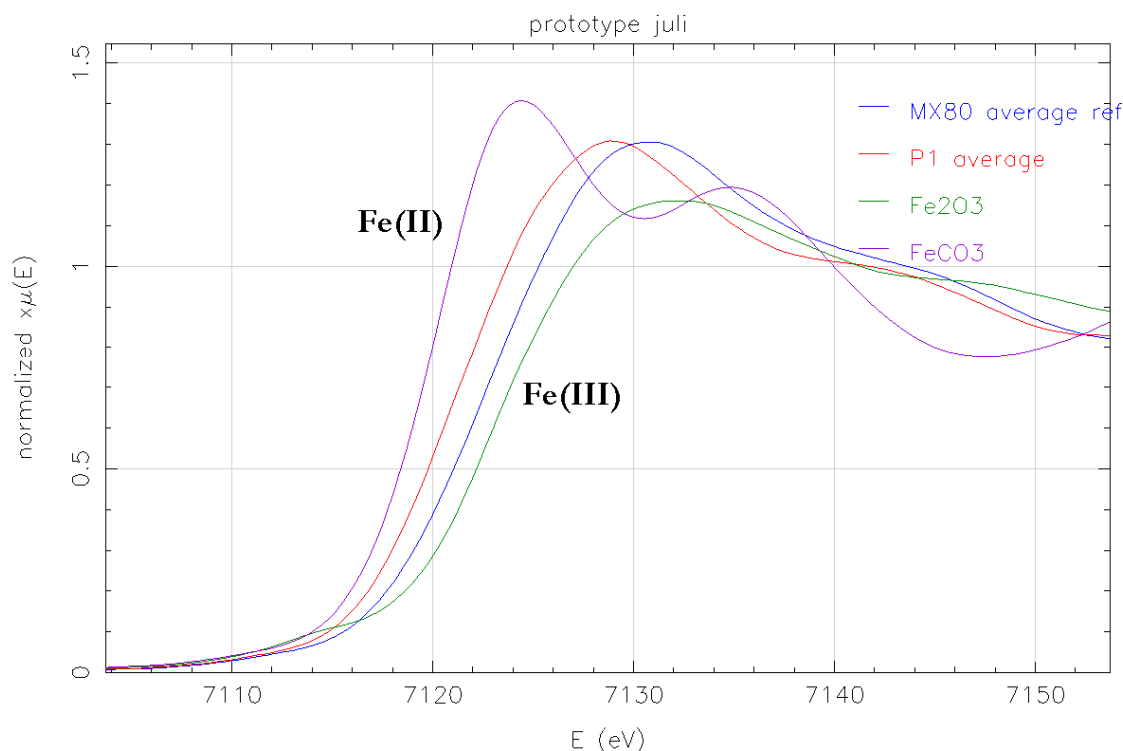


Figur 6 Cu K XANES spektra av ett prov från gränsytan kapsel/bentonit i Prototypförvaret (P1), jonbytt Cu(II)-montmorillonit av Wyomingtyp (MX-Cu) och malakit (Olsson et al. 2013).

3.5 Redoxförhållanden

Resultaten från Mössbauerspektroskopi visar att en del av den Fe(III) som ursprungligen fanns i materialet har reducerats till Fe(II).

XANES-spektra för det innersta provet (0,5 mm från kapseln) och av den ursprungliga MX-80 leran visar att det exponerade provet har en absorptionskant vid en lägre energi jämfört med den ursprungliga leran (Figur 7), vilket innebär att detta prov har ett högre Fe (II)/Fe(total)-förhållande. Både prototypprovet vid 0,5 mm och den ursprungliga leran ligger mellan Fe (II) och Fe (III)-referenser (Figur 7), vilket indikerar att båda proverna är blandningar av Fe (II) och Fe (III). Cu(0) eller Cu(I) skulle kunna reducerat järnet. Det är dock inte troligt att koppar är den enda reduktanten eftersom mängden reducerat järn verkar vara större än mängden frigjord koppar.



Figur 7 Fe K XANES spektra av: Fe (II)-karbonat (FeCO_3 , siderit), P1 (bentonit prov 0,5 mm från kapseln, P6R10 210 525B), MX-80 referensprov och Fe (III)-oxid (hematit, Fe_2O_3). Förändringen i absorptionskurvan återspeglar skillnaden i form av Fe (II) / Fe (III)-förhållandet.

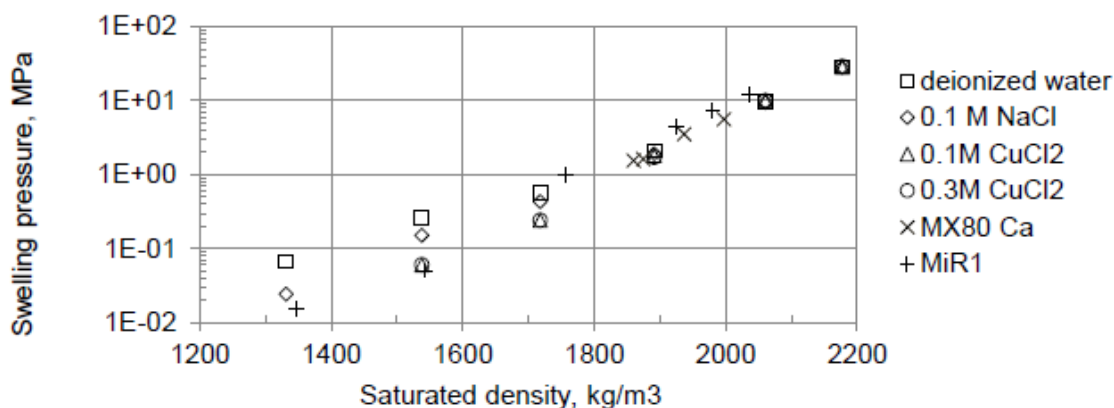
3.6 Montmorillonitstabilitet

FTIR- och XRD-egenskaperna, den beräknade strukturella smektitformeln, och jonbytesegenskaperna hos de reade, Na-konverterade $<0,5 \mu\text{m}$ fraktionerna visade inget som tydde på eventuella strukturförändringar i montmorilloniten. Upplösningen i den tillgängliga XRD-tekniken är dock otillräcklig för att upptäcka subtila strukturella förändringar.

Alla formelberäkningar var dock baserade på antagandet att all magnesium i de kemiska analyserna var i oktaedrisk position i smektiten, och det återstår att fastställa huruvida denna fördelning av magnesium har en verklig strukturell grund, eller om en nybildad fas är sänka för magnesium. Det finns inget som tyder på att reaktioner med koppar ska ha påverkat montmorillonitens mineralogi.

4 Egenskaper hos kopparkonverterad montmorillonit

De fysikalisk-kemiska egenskaperna hos en bentonit bestäms till stor del av typen och laddingen hos den dominerande laddningskompenserande katjonen i det svällande lermineralet (typiskt montmorillonit). Karnland et al. (2013) har studerat betydelsen av ett jonbyte från en ursprunglig Na-montmorillonit till en Cu(II)-montmorillonit. I ett förvar förväntas en ytterst liten omfattning av kopparjonbyte att ske i bentoniten, men studien fokuserade ändå på ett omfattande jonbyte, för att täcka in alla situationer. Resultaten från svälltrycksmätningarna visar att de ursprungliga MX-80 proverna mättade med avjoniserat vatten uppvisar en typisk, nästan exponentiell, ökning av svälltryck som funktion av densitet (Figur 1).



Figur 1 Svälltryck som funktion av densitet vid full vattenmättnad för MX-80 bentonit i kontakt med avjoniserat vatten, respektive NaCl och CuCl₂ lösningar och två kalciumdominerade bentoniter som referens (Karnland et al. 2013).

Jämviktning mot 0,1 M NaCl-lösning resulterade i en generell liten minskning av svälltryck från 100 till 50 kPa. En ytterligare minskning uppmättes vid jämvikt med 0,1 M och 0,3 M CuCl₂ lösningar för prov med låg densitet. Följden blev att inget tryck registreras vid den lägsta densiteten. I de två proverna med de högsta densiteterna, var svälltrycket oförändrat.

Slutsatsen från studien var att koppar(II)jonbyte i en Na-bentonit ger samma effekt på svälltryck och hydraulisk konduktivitet som ett jonbyte till kalcium.

Carlsson (2008) redovisar en experimentell studie av reaktioner mellan utvalda, konstgjorda koppar(II)korrosionsprodukter och bentonit. Slutsatsen från studien är att interaktionen mellan bentonit och korrosionsprodukter kan, i alla fall under jämförbara betingelser, hanteras på samma sätt som interaktion mellan löst koppar och bentonit.

5 Slutsatser

Varken LOT-försöket eller Prototypförvaret var designade för att studera kopparkorrosion eller koppars interaktion med bentonit. Det är därför svårt att dra några fullständiga slutsatser från de resultat som har presenterats. Här följer dock en summering av de observationer som gjorts utgående från frågeställningarna i avsnitt 1.

Jonbyte

Resultaten från studierna i både LOT och Prototypförvaret visar att bara en liten del av den koppar som frigjorts till bentoniten har jonbytt med de ursprungliga laddningskompenserande jonerna. Detta är förväntat eftersom den fria kopparkoncentrationen är låg på grund av låg löslighet hos de bildade kopparfaser. Karnland et al. (2013) har visat att även ett omfattande jonbyte till koppar(II) skulle ha en ytterst begränsad betydelse för buffertens hydromekaniska egenskaper.

Utfällning av fasta faser

Både LOT och Prototypförvaret representerar en mycket tidig period av förvarets utveckling. De korrosionsprodukter som har bildats eller funnits redan vid försökens inledning bedöms därför inte vara representativa för den situation som uppkommer på längre sikt. Det är troligt att det har funnits oxiderad koppar på värmarna redan innan installationen och det har också funnits instängd luft (syre) i buffertblock och hålrum.

I och med att största andelen av den koppar som har frigjorts från kapseln och trängt in i bentoniten inte återfinns i jonbytesposition är det troligt att den har fallit ut som fasta faser. Dessa har dock inte identifierats tydligt, varken i LOT eller i Prototypförvaret. Kopparsulfider har identifierats, men dessa står bara för en underordnad del av det totala kopparinventariet. XANES data från Prototypförvaret indikerar att koppar inte huvudsakligen förekommer i tvåvärd form. Dock är kopparhalten i Prototypprovet extremt låg vilket potentiellt kan påverka jämförelsen. Det finns dock inget som tyder på att de utfällda faserna har haft någon påverkan på bentonitens egenskaper. Svälltryck, hydraulisk konduktivitet och skjuvhållfasthet skiljer sig inte från resultat från tester utan närvaro av en kopparkapsel.

Reaktion mellan koppar och montmorillonit

XANES och Mössbauerdata från Prototypförvaret visar på en reduktion av Fe(III) till Fe(II) i leran. En ökning av flakladdning och CEC bekräftas dock inte av bestämningarna av katjonbyteskapaciteten, där ingen förändring jämfört med referensproverna kunde konstateras. Orsaken kan möjligtvis vara att bestämningen av CEC inte gjordes under anoxiska förhållanden och att processen är reversibel och en återoxidation har skett under mätningarna. Det är oklart vad som har orsakat reduktionen, men det är inte troligt att det bara är koppar som har agerat som reduktionsmedel. Preliminärt är mängden frigjord koppar för låg för att motsvara den reducerade mängden järn.

Inga mineralogiska förändringar av montmorilloniten har kunnat detekteras vare sig i LOT eller i Prototypförvaret.

Sammanfattande svar på begäran på komplettering

Utförlig redovisning av interaktion mellan alla förväntade kopparkorrosionsprodukter och bentonit med avseende på koncentrationer och med vilka mekanismer dessa upptas av bentoniten.

Tillgängliga resultat från LOT och Prototypförvaret indikerar att interaktionen mellan kopparkorrosionsprodukter och bentonit är ytterst begränsad. Jonbyte är av underordnad betydelse. Fasta kopparfaser har konstaterats i bentoniten, i koncentration upp till någon vikts-% i enskilda punkter. Faserna har dock inte identifierats.

Utförlig och kvantitativ redovisning av interaktionens inverkan på mekaniska och hydrauliska egenskaper hos bentoniten i bufferten med avseende på skjuvlastfall, korrosionsberäkningar och förekomst av mikrobiell aktivitet.

Ingen påverkan från kopparkorrosionsprodukter på buffertens hydromekaniska eller mineralogiska egenskaper har konstaterats. Det finns inget som tyder på att korrosionsprodukterna har betydelse i de av SSM omnämnda processerna:

- Bentonitens skjuvhållfasthet, som har betydelse för skjuvlastfallet, bedöms inte påverkas eftersom den totala mängden korrosionsprodukter är mycket låg. Förändringarna i de reologiska egenskaperna hos bufferten i fältförsöken verkar också mest vara relaterad till själva uppvärmningen och inte till utfällningen av sekundära mineral.
- Bentonitens hydrauliska konduktivitet, som har betydelse för bland annat korrosionsberäkningar bedöms inte heller påverkas eftersom kopparkoncentrationerna kommer att vara mycket låga och eftersom även en helt koppar(II)jonbytt bentonit har samma hydromekaniska egenskaper som en kalciumbentonit.
- Inte heller förekomst av mikrobiell aktivitet i bufferten bedöms påverkas av kopparkapseln av samma anledningar som tidigare punkter, koncentrationer av koppar och mängderna av kopparmineral är för låga för att ha någon betydelse för bentonitens svälltryck.

Dessa slutsatser baseras på observationer från relativt kortvariga försök. Dessa försök täcker dock perioder med termiska, hydrauliska och kemiska gradienter, vilka kommer att minska kraftigt i ett långtidsperspektiv. De innehåller också störningar i form av instängt luftsyre och initiala korrosionsprodukter på kopparvärmarna. Det är därför troligt att slutsatserna kommer att vara giltiga i ett långtidsperspektiv då de svårslösliga kopparsulfiderna kommer att vara de dominerade korrosionsprodukterna.

Referenser

- Carlsson T, 2008.** Interactions between copper corrosion products and MX-80 bentonite. Posiva Working Report 2008-46, Posiva Oy, Finland.
- Karnland O, Olsson S, Dueck A, Birgersson M, Nilsson U, Hernan-Håkansson T, Pedersen K, Nilsson S, Eriksen T E, Rosborg B, 2009.** Long term test of buffer material at the Äspö Hard Rock Laboratory, LOT project. Final report on the A2 test parcel. SKB TR-09-29, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Karnland O, Olsson S, Sjöland A, 2013.** Expansion and cation exchange properties of MX-80 bentonite exposed to CuCl_2 solution at room temperature and after heating to 250°C . (submitted to Clays and Clay Minerals, 2013)
- KBS, 1978.** KBS 2 – Kärnbränslecykelns slutsteg. Slutförvaring av använt kärnbränsle, II –Teknisk del. Kärnbränslesäkerhet.
- Kim S S, Chun K S, Kang K C, Baik M H, Kwon S H, Choi J W, 2007.** Estimation of the corrosion thickness of a disposal container for high-level radioactive wastes in a wet bentonite. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 13, 959–964.
- Kumpulainen S, Kiviranta L, Carlsson T, Muurinen A, Svensson D, Sasamoto H, Yui M, Wersin P, Rosch D, 2010.** Long-term alteration of bentonite in the presence of metallic iron. SKB R-10-52, Svensk Kärnbränslehantering AB, Posiva Working Report 2010-71, Posiva Oy, Finland.
- Olsson S, Jensen V, Johannesson L-E, Hansen E, Karnland O, Kumpulainen S, Kiviranta L, Svensson D, Hansen S, Lindén J, 2013.** Prototype Repository. Hydro-mechanical, chemical and mineralogical characterization of the buffer and tunnel backfill material from the outer section of the Prototype Repository. SKB TR-13-21, Svensk Kärnbränslehantering AB
- Wersin P, 2013.** LOT A2 test parcel: Compilation of copper data in the LOT A2 test parcel. SKB TR-13-17, Svensk Kärnbränslehantering AB (under utgivning).