



DokumentID
1346686

Handläggare
Christina Lilja, Ignasi
Puigdomench
Er referens
SSM 2011-2426

Sida
1(8)
Datum
2012-06-11
Ert datum
2012-05-11

Strålsäkerhetsmyndigheten
attn. Ansi Gerhardsson
171 16 Stockholm

Svar till SSM på begäran angående förtydligande information om sulfidhalter och sulfatreduktion

Strålsäkerhetsmyndigheten, SSM, har i skrivelse till Svensk Kärnbränslehantering AB, SKB, daterad 2012-05-11 begärt att SKB förtydligar informationen avseende underlag för SKB:s hantering av sulfidhalter och sulfatreduktion i samband med beräkningar av kopparkapselns livslängd.

Begäran är uppdelad i 3 delfrågor, vilka besvaras nedan.

1) Fördelning av sulfidhalter vid beräkning av kapselns livslängd

”SSM önskar därför att SKB redovisar:

- *En mer fullständig redovisning av beräkningarna för medeltalet kapselbrott baserade på flödes hastigheter för alla deponeringshål i kombination med fördelning av sulfidhalter*
- *ett klagörande kring betydelsen av att diskreta mätvärden för sulfid används direkt i beräkningarna snarare än en sannolikhetsfördelning baserad på mätvärden.”*

Punkt 1

SKB kan förtydliga avsnitt 5.3.5 i SKB TR-10-66 med följande information om beräkningarna av kopparkorrosion i fallet med eroderad buffert:

Beräkningen grundar sig på alla kombinationer av de två diskreta fördelningarna av

1. de 6000 (drygt) deponeringspositionerna med sin egen uppsättning flödesparametrar
2. de 46 sulfidhalterna.

Från den hydrogeologiska modelleringen (DFN) hämtas för varje deponeringsposition parametrarna sprickvidd (fracture aperture, δ), vattenhastighet (water velocity, v) och Darcy hastighet (Darcy velocity, U_0). De två förstnämnda används i beräkningen av erosionstid, dvs tid till advektiva förhållanden (beräknad med ekv. (4-21) i TR-10-66). Korrosionstiden (för genombrott, dvs korrosion av 47 mm koppar i SR-Site, se avsnitt 4.3.4 i TR-10-66) beräknas med Darcy-hastigheten från DFN-modellen och ekvationerna (4-22) till (4-26) och (4-30).

Kapselbrottstiden fås som summan av erosionstid och korrosionstid, och utvärderas för alla sulfidhalter för varje deponeringsposition. Kapselbrottstiden för alla kombinationer av flödesdata och sulfidhalter räknas dock inte ut explicit, utan algoritmen i programmet är

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

gjord så att för varje deponeringsposition (dvs för dess uppsättning flödesparametrar) bestäms antalet datapunkter i sulfidfördelningen för vilka kapselbrott inträffar inom den valda utvärderingstiden (i stort sett alltid 10^6 år i SR-Site). Explicita genombrottsstider beräknas sedan för var och en av dessa sulfidhalter.

Slutligen görs en filtrering av deponeringspositionerna, enligt specifikationerna för beräkningsfallet ifråga. I de flesta beräkningarna tas positioner bort pga både EFPC-kriteriet och T/L-kriteriet (hög transmissivitet kombinerat med en lång skärande spricka), se vidare avsnitt 4.3.6 i TR-10-66.

I huvudsak kan tre typer av resultat tas ut från beräkningen:

- kapselposition och kapselbrottsstid, vilket förs vidare till beräkningar av radionuklidtransport
- medelantalet genomkorroderade kapslar
- om sulfidhalten sätts till ett konstant värde, kan en fördelning av korrosionshastigheter tas ut (som t.ex. figur 5-6 i TR-10-66).

Medelantalet genomkorroderade kapslar beräknas på följande sätt: För varje deponeringsposition som har en genombrottsstid kortare än utvärderingstiden kontrolleras hur många av de 46 sulfidhalterna i fördelningen som ger ett sådant brott, t.ex. 1 av 46, eller 3 av 46 etc. Dessa kvoter summeras, så t.ex. för "base case"-realiseringen för den semikorrelerade DFN-modellen fås (vars resultat visas i tabell 5-4 i TR-10-66):

$$\frac{1}{46} + \frac{1}{46} + \frac{1}{46} + \frac{1}{46} = 0,087$$

Här har alltså fyra deponeringshål haft sådana hydrodata att den högsta sulfidhalten givit kapselgenombrott inom en miljon år efter förslutning, medan inget deponeringshål får genombrott för den näst högsta sulfidhalten. För resultaten i tabell 5-5 i TR-10-66 (realisering r3 för den semikorrelerade DFN-modellen) blir motsvarande summa

$$\frac{4}{46} + \frac{1}{46} + \frac{1}{46} + \frac{1}{46} + \frac{1}{46} = 0,17$$

Fyra sulfidhalter gav här genombrott för ett av deponeringshålen (termen 4/46) medan den högsta sulfidhalten gav genombrott för ytterligare fyra deponeringshål (de fyra termerna 1/46). Det slumpvisa förfarande för att välja sulfidhalt "randomly combined" syftar på att alla sulfidhalter är lika troliga för resp. kapselposition och bråken därför kan summeras för att ge ett medelantal genomkorroderade kapslar.

Eftersom de olika realiseringarna (efter filtrering) ger något olika antal kapselpositioner normeras antalet kapslar till 6000, så t.ex. för basfallet för den semikorrelerade DFN-modellen fås

$$0,087 \cdot \frac{6000}{6304} = 0,083$$

I ett flertal figurer visas sedan det samlade resultatet av 5 eller 10 realiseringar med en specifik DFN-modell, i form av min, max och medel, t.ex. figurerna 5-8, till 5-10 i TR-10-66.

Punkt 2

Diskreta värden för sulfidhalten har använts eftersom man i analysen inte ville tillföra information som inte har sin grund i gjorda observationer eller förståelsen för de fenomen som styr sulfidhalterna. Fördelningen bygger på ett urval av gjorda observationer, som rapporteras i TR-10-39, men det finns inget underlag för att anta någon bestämd form på sannolikhetsfördelningen (t ex normal eller lognormal) och därmed skulle en sådan hantering i analysen inte kunna försvaras. I själva verket motsvarar de diskreta värdena en sannolikhetsfördelning vars fördelningsfunktion ökar i steg vid varje diskret värde, dvs i realiteten har en sannolikhetsfördelning baserad på mätvärden använts.

2) Korrosionsberäkningar för befintlig sulfid och möjlig sulfidbildning i buffert och återfyllning

"I SKB TR-10-66 (sid 31 och 32) redogörs för uppskattad korrosion orsakad av befintlig sulfid samt möjlig bildad sulfid från organiskt material i buffert och återfyllning. Denna del av säkerhetsanalysen baseras på icke triviala koncentrationsprofiler, utarmningsfronter och löslighetsberäkningar m.m. som det inte finns några detaljer om i rapporten. SSM önskar därför att SKB redovisar ett utförligare underlag för resultaten som presenteras i TR-10-66."

Avsnitt 5.3.1 och 5.3.2 i TR-10-66 omfattar beräkningar med massbalans för sulfid i pyrit i bentoniten, utarmning av pyrit genom diffusion i bentoniten i bufferten, diffusion av sulfid från mikrobiell sulfatreduktion i backfill, samt en uppskattning av sulfid från mikrobiell aktivitet i bufferten. Beräkningarna kan förtydligas enligt följande.

Massbalans för sulfid i pyrit i bufferten

För MX-80 är pyrithalten 0,07 vikts% (TR-10-15) vilket med molmassan 119,97 g/mol för FeS₂ och densiteten för torr buffert, 1571 kg/m³, ger mängden sulfid (här skrivet som S)

$$N_s = 0,0007 \frac{\text{g FeS}_2}{\text{g bent}} \cdot \frac{1}{119,97 \frac{\text{g FeS}_2}{\text{mol FeS}_2}} \cdot 2 \frac{\text{mol S}}{\text{mol FeS}_2} \cdot 1,571 \cdot 10^6 \frac{\text{g bent}}{\text{m}^3 \text{ bent}} = 18,33 \frac{\text{mol S}}{\text{m}^3 \text{ bent}}$$

Varje mol sulfid korroderar 2 mol koppar. För beräkningen av korrosion på kapselns mantelyta används:

$$\begin{aligned} \text{bentonitringarnas volym} &= 4,85 \cdot \pi \cdot (0,875^2 - 0,525^2) = 7,466 \text{ m}^3 \\ \text{kapselns mantelyta} &= 4,85 \cdot \pi \cdot 2 \cdot 0,525 = 16,00 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

Med ekvation (3-5) i TR-10-66 fås korrosionsdjupet

$$d = \frac{18,33 \frac{\text{mol S}}{\text{m}^3 \text{ bent}} \cdot 7,466 \text{ m}^3 \text{ bent} \cdot 2 \frac{\text{mol Cu}}{\text{mol S}} \cdot 63,54 \frac{\text{g Cu}}{\text{mol Cu}}}{16,00 \text{ m}^2 \cdot 8,92 \cdot 10^6 \frac{\text{g Cu}}{\text{m}^3}} = 0,0001 \text{ m} = 0,1 \text{ mm}$$

För beräkningen av korrosion på locket används bentonitvolymen $1,5 \cdot \pi \cdot 0,525^2 = 1,30 \text{ m}^3$ och lockytan $\pi \cdot 0,525^2 = 0,866 \text{ m}^2$, vilket på motsvarande sätt ger 0,4 mm. För Ibeco-RWC används 0,5 vikt% i stället för 0,07% i motsvarande beräkningar.

Utarmning av pyrit genom diffusion i bentoniten

Beskrivningen av modellen för en utarmningsfront ges i avsnitt 4-1 i TR-10-66, där ekvation (4-4) ger avståndet som fronten rört sig på tiden t:

$$x(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot D_{e,buffer,HS} \cdot c_{HS;pore}}{c_{HS,buffer}} \cdot t}$$

Mängden korroderad koppar beräknas för en lateral cylindrisk yta till

$$M(t) = H_{Can} \cdot \pi \left[(r_{Can} + x(t))^2 - r_{Can}^2 \right] \cdot 2 \cdot C_{HS}^{Buff}; \quad x(t) \leq d_{Buff}$$

och för en cylinder bentonit ovanpå kapseln (plan geometri)

$$M(t) = \pi \cdot r_{Can}^2 \cdot x(t) \cdot 2 \cdot C_{HS}^{Buff}; \quad x(t) \leq H_{CanTop}$$

vilka återfinns som ekvation 71 respektive 72 i App. D2 i R-04-36, där modellen diskuterats tidigare. Kombinerar ekvation (4-4) med den generella ekvationen för korrosionsdjup (ekvation (3-5) i TR-10-66) fås uttrycken

$$d_{sida} = \frac{M_{Cu}}{\rho_{Cu}} \cdot c_{HS}^{buff} \cdot x(t) \cdot \left(2 + \frac{x(t)}{r_{can}} \right)$$

respektive

$$d_{topp} = 2 \cdot \frac{M_{Cu}}{\rho_{Cu}} \cdot c_{HS}^{buff} \cdot x(t)$$

för korrosion på mantelytan resp. på kapselns lock (ovansidan).

Värden på diffusivitet av sulfid i bentonit och på löslighet av pyrit anges i tabell 5-2 i TR-10-66, med referens till /Ochs and Talerico, 2004; mer specifikt avsnitt 5.3.4/ respektive /Duro et al 2006; mer specifikt kapitel 7/.

Med värden för MX-80 på pyritinnehåll (0.07 vikt%) fås för kapselns mantelyta en utarmningslängd

$$x(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot 3,0 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s} \cdot 1,17 \cdot 10^{-11} \frac{mol S}{dm^3} \cdot 10^3 \frac{dm^3}{m^3}}{18,33 \frac{mol S}{m^3}}} \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 10^6 s = 1,10 \cdot 10^{-3} m$$

Korrosionsdjupet på kapselns sida blir då

$$d = \frac{63,54 \frac{g Cu}{mol Cu}}{8,92 \cdot 10^6 \frac{g Cu}{m^3}} \cdot 18,33 \frac{mol S}{m^3} \cdot 1,10 \cdot 10^{-3} m \cdot \left(2 + \frac{1,10 \cdot 10^{-3} m}{0,525 m} \right) = 2,9 \cdot 10^{-7} m \approx 0,3 \mu m$$

På motsvarande sätt beräknas korrosionsdjupet med andra pyrithalter och för andra diffusiviteter och pyritlösligheter från tabell 5-1 och 5-2 i TR-10-66. För MX-80, med pessimistisk diffusivitet och löslighet när utarmningsfronten genom bufferten efter $7,73 \cdot 10^5$ år (korrigerad från $7,75 \cdot 10^5$ – errata 2012-01 till TR-10-66), sätts denna tid in i stället för 10^6 år.

Diffusion av sulfid från mikrobiell sulfatreduktion i backfill

Med modellen som beskriver en utarmningsfront (på samma sätt som ovan, för diffusion mot locket) beräknas hur långt fronten rör sig på 10^6 år. I ett mer realistiskt fall sattes koncentration sulfid i porerena i backfill till 10^{-5} mol/dm³ och diffusiviteten till $3,0 \cdot 10^{-11}$ m²/s. Koncentrationen totalt i tunnelbackfill, $c_{HS, buff}$, sattes till 13600 mol sulfid per tunnelavsnitt ”tillhörande” varje kapsel, vilket har volymen $4,2 \cdot 5,8 \cdot 6 = 146$ m³ (förenklat till ett rektangulärt tunneltvårsnitt, och med något föråldrade data; 5,8 m i höjd är nu sänkt till 4,8 m). Utarmningsfronten skulle då röra sig

$$x(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot 3,0 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{s} \cdot 10^{-5} \frac{mol S}{dm^3} \cdot 10^3 \frac{dm^3}{m^3}}{\frac{13600 mol S}{146 m^3}}} \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 10^6 s = 0,451 m \approx 0,5 m$$

I det mer pessimistiska fallet används 10^{-4} mol/dm³ (motsvarande knappt den högsta uppmätta sulfidhalten i grundvattnet i Forsmark) och diffusiviteten $1,2 \cdot 10^{-10}$ m²/s (tabell 5-2 i TR-10-66) vilket gav 2,8 m.

Den enkla diffusionsberäkningen för sulfid från backfill görs med Ficks första lag, där diffusionslängden sätts till 2,5 m (buffert och backfill ovanpå kapseln i hålet), och samma pessimistiska värden på diffusivitet ($1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) och koncentrationen i porvattnet ($10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$). Ytan som diffusionen sker över är satt till hålets storlek ($\pi \cdot 0,875^2 = 2,405 \text{ m}^2$), medan korrosionen antas ske på locket och de 10 översta procenten av kapselns sida ($\pi \cdot 0,525^2 + 0,1 \cdot 4,85 \cdot \pi \cdot 2 \cdot 0,525 = 2,466 \text{ m}^2$). Korrosionsdjupet på 10^6 år ges då av

$$d = 1,2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 10^3 \frac{\text{dm}^3}{\text{m}^3}}{2,5 \text{ m}} \cdot 2 \cdot \frac{63,54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{8,92 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}} \cdot \frac{2,405}{2,466} \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 10^6 \text{ s} =$$

$$= 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m} \approx 2 \text{ mm}$$

Beräkningarna av korrosion orsakade av tänkbar sulfidbildning från annat organiskt material än det i bentoniten, från korroderade bergförstärkningar av järn etc utgår från uppgifterna i referensen (Hallbeck 2010) för sulfidmängderna. Dessa omräknas till korrosionsdjup på kapseln med det allmänna uttrycket i ekvation (3-5) i TR-10-66, t.ex. för 350 mol sulfid:

$$d = \frac{350 \text{ mol} \cdot 2 \cdot 63,54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{\pi (2 \cdot 0,525^2 + 4,85 \cdot 2 \cdot 0,525) \text{ m}^2 \cdot 8,92 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}} = 2,8^{-4} \text{ m} \approx 300 \mu\text{m}$$

Uppskattning av mikrobiell aktivitet i bufferten

Den andra ansatsen som görs för att uppskatta korrosion från mikrobiell sulfidproduktion i bufferten hämtar experimentella data från den i TR-10-66 citerade (Masurat et al 2010), vilka plottats i figur 5-1 i TR-10-66. Beräkningen av korrosionshastighet görs där utgående från bildad massa Cu_x^{35}S på kopparytan. Omräkningen till korrosionsdjup vid en bentonitdensitet på $2000 \text{ kg}/\text{m}^3$ görs enligt:

$$d = \frac{0,034 \cdot 10^{-12} \frac{\text{mol}}{\text{mm}^2 \cdot \text{dag}} \cdot 10^6 \frac{\text{mm}^2}{\text{m}^2} \cdot 2 \cdot 63,54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{8,92 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}} \cdot 365 \cdot 10^6 \text{ dag} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ m} \approx 0,18 \text{ mm}$$

På motsvarande sätt fås 2,2 mm korrosion för bentonit med densitet $1800 \text{ kg}/\text{m}^3$ (uppmätt sulfidproduktion $0,42 \cdot 10^{-12} \text{ mol}/\text{mm}^2, \text{ dag}$). Linjär interpolation mellan dessa punkter ger 0,7 mm för bentonitdensitet $1950 \text{ kg}/\text{m}^3$.

Mikrobiellt bildad sulfid i buffert och backfill, och som sedan diffunderar till kapseln summeras därefter som $0,7 \text{ mm} + 2,1 \text{ mm} = 2,8 \text{ mm} < 3 \text{ mm}$.

3) Mikrobiell sulfatreduktion och sulfidbildning i direkt anslutning till kapselytan

”SKB omnämner bildning av en hinna av sulfatreducerande bakterier på kapselytan (biofilm, se sid 111 i SKB TR-10-46) som en riskfaktor i samband med sulfidkorrosion. Sulfatreduktion i en biofilm skulle kunna vara en riskfaktor för deponeringshål med betydande buffererosion och i synnerhet för beräkningsfallet initial advektion för vilket alla deponeringshål påverkas. Såvitt SSM kan förstå har dock denna effekt inte tagits med i riskberäkningarna. Det kan påpekas att sulfidbildning pga. tillförsel av metan beaktades i SKB:s tidigare säkerhetsanalys SR-Can (men inte annat upplöst organiskt material i grundvattnet). I SKB:s senast inlämnade komplettering (SKB dokument id. 1339716) redogörs för ett hypotetiskt fall där all tillförd sulfat omvandlas till sulfid. SSM önskar att SKB utförligare kommenterar sulfidbildning i direkt anslutning till kopparkapseln yta och redovisar skälen för varför detta fall inte bedömts medföra ett ytterligare riskbidrag i samband med korrosionsberäkningar för kapselns livslängd.”

Sulfatreduktionen sker i varierande omfattning i olika delar av geosfären. I kompakterad bentonit är förhållandena inte gynnsamma för bakteriell sulfatreduktion, men om bufferten försvunnit eller tunnats ut t ex p g a bentoniterosion blir det möjligt för mikrober att producera sulfid i deponeringshålet. Mikroberna kan då antingen vara suspenderade i grundvattnet eller i bentoniten, eller befinna sig i biofilmer på mineralytor eller på kopparkapseln.

Sulfidproduktion vid kapselytan är därför möjlig, men det finns inga indikationer på att produktionen vid kapselytan skulle vara mera omfattande än någon annanstans i deponeringshålet eller i vattenförande bergsprickor som skär hålet. Detta styrks av resultat redovisade i R-11-22 (publicerad efter SR-Site) som visar att biofilmstillväxt på kopparytor inte är omfattande.

Processer relaterade till sulfidproduktion förväntas därför inte ske preferentiellt vid kapselytan jämfört med andra volymer och ytor. Dessa processer styrs inte bara av bildningen av sulfid utan också av transport till kapselytan av elektrondonatorer (reduktanter) och elektronacceptorer (sulfat) och av järn(II), samt fällning av sulfider med järn(II) som finns löst i vattnet i deponeringshålet. En lägre sulfidhalt resulterar inte i en ökad hastighet av mikrobiell sulfatreduktion, och även om sulfidhalten närmast kapseln blir noll i SR-Sites modeller pga en snabb reaktion mellan sulfid och kopparmetall, medför detta inte en ökad mikrobiell sulfatreduktion. Reduktanter som kan bidra till sulfatreduktion i grundvatten är främst organiskt kol, och till viss del löst vätgas. Löst metangas skulle i princip kunna fungera som reduktant, men detta har bara visats vara relevant i havssediment där metanogener och sulfatreducerare bildar täta kolonier. Mikrobiell sulfatreduktion med metan har inte kunna påvisas i grundvattensystem. Mängderna reduktanter i grundvattnet finns beskrivna i avsnitt 10.3.7 i SR-Sites huvudrapport TR-11-01. Löst organiskt kol utgör potentiellt den största mängden reduktanter.

Mängden sulfid i grundvattnet som når deponeringshålet återspeglar en jämvikt mellan mikrobiell sulfidbildning och järnsulfidutfällning vid stora bergytor och volymer. I sammanhanget är således den tillgängliga kopparytan och den möjliga mängden sulfid som produceras där jämförelsevis försumbara.

I den komplettering som SKB lämnade 2012-04-16 angående korrosion i rent vatten (SKBdoc 1339716) diskuterades fallet med mikrober på kapselytan för en antagen vätgasproducerande korrosion med en fast korrosionsprodukt. En avgörande skillnad mot den övriga analysen av mikrobiell sulfidproduktion är att reduktanten (vätgasen) då enbart antogs produceras vid kapselns yta. Därigenom finns alltså i den hypotetiska situationen en drivkraft för mikroberna att ansamlas på ytan och förutsättningarna för bildandet av en biofilm är alltså väsentligt annorlunda än i normalfallet som inte inkluderar den vätgasgenererande korrosionsprocessen.

Sammanfattningsvis är sulfidproduktionen i ett deponeringshål försumbar jämfört med produktionen i sprickorna i den omgivande bergsvolymen, och också i jämförelse med den sulfid som tillförs deponeringshålet med det flödande grundvattnet. Därför bedömdes i SR-Site att sulfidbildning vid kapselytan i ett deponeringshål med eroderad bentonit inte medför ett ytterligare riskbidrag i samband med korrosionsberäkningar.

Med vänlig hälsning

Svensk Kärnbränslehantering AB
Kärnbränsleprogrammet

Helene Åhsberg
Projektledare Tillståndsprövning