

The background of the slide is a photograph of a rocky coastline. In the foreground, large, dark grey and brown boulders are scattered across the shore. The sea is a deep blue, with white foam from waves crashing against the rocks. In the distance, a small island or headland is visible under a clear, bright blue sky. The overall scene is bright and clear, suggesting a sunny day.

SKB-SSM-möte om
sorption i närområdet för
LOMA-förvar
2020-11-11

- SKB-deltagande i internationella och nationella forskningsprojekt
- Komplexbildarutredningar
- Sorption på korrosionsprodukter
- Framtida aktiviteter

SKB:s organisation kring sorption i närområdet



Avdelning R – Forskning och utveckling

Enhet RS – Forskning och säkerhet efter förslutning

RD, RI, RP

RSK – Kärnavfall

Svante Hedström
Jan Rosdahl
Katrin Ahlford

RSB – Barriärer

RSG – Geosfär

Anna-Maria Jakobsson

RSY – Ytsystem

Övergripande
ämnesområde
ämnestransport

- Eu-finansierat projekt inom EURATOM som SKB var aktiv deltagare i och som avslutades under 2019
 - Fokus på generella processer och fenomen snarare än specifika cementmaterial
 - Resultaten ger ökad förståelse och är en hjälp vid utformning av framtida, mer specifika applikationer
 - Skapades för att besvara återstående frågor avseende långtidseffekter vid användandet av cementmaterial som slutförvarsbarriärer
- Tre delar, varav sorption och diffusion studerades inom en del
- Cement ger högt pH, vilket ofta reducerar lösligheten och därmed även mobiliteten av vissa radionuklider (RN). För anjoniska specier kan det omvända dock ske.
- Fokus på Be, ^{14}C , ^{129}I , ^{36}Cl , ^{79}Se , ^{93}Mo , ^{226}Ra och ^{99}Tc då merparten av dessa främst (men inte uteslutande) föreligger som anjoniska specier under studerade betingelser

- Cementfaser har syntetiserats och karakteriserats, såväl individuella cementmineral som HCP (hydratiserad cement pasta)
 - Inledande löslighetsstudier för att kunna välja koncentrationsnivå och undvika utfällning
 - Retentionsmekanismer vid olika radionuklidkoncentrationer och olika degraderingsfaser hos betong har studerats
 - Fördelningskvoter mellan vätskefas och fast fas bestämda genom experimentella adsorptionsstudier
 - Diffusionsstudier genom cement för att bekräfta retentionerna
 - Utvärdering av resultat pågår
-
- Manuscript for peer review of the results generated in WP2 of the CEBAMA project: *Retention of radionuclides on cementitious systems: main outcome of the CEBAMA project.* (<https://cordis.europa.eu/project/id/662147/results>)

- Fältförsök i Äspölaboratoriet för att studera interaktioner mellan cement och bentonit under slutförvarsliknande förhållanden
- Cementkuts omgiven av bentonit
- Fyra olika typer av bentonit studerades i kombination med standardcement eller låg-pH-cement
- I cementkutsarna gjöts ett urval av ämnen in för att studera deras benägenhet att diffundera in i den omgivande bentoniten, vilka ansågs representativa för metaller som förekommer i låg- och medelaktivt radioaktivt avfall
 - Metallpulver (Fe, Mo, Cr, Ni)
 - Metallklorid (CsCl, SrCl₂, EuCl₃)
- Återtag och analyser av ett experimentpaket utfördes efter 3 år
- Endast Cs har diffunderat vid första återtag
- Kommande år planeras ytterligare återtag



- **Mårtensson P and Kalinowski M, 2019.** Äspö Hard Rock Laboratory, Concrete and Clay
– Retrieval and analysis of experimental package #20. P-19-18, Svensk Kärnbränslehantering AB.

Övergripande, komplexbildarutredningar



- Rena sorptionsstudier är ett relativt moget fält. Närvaron av komplexbildare adderar en dimension till frågan. För deras påverkan på RN-speciering och sorption finns fler kunskapsluckor.
- Utredningar om komplexbildares påverkan på RN ger alltid viss information om sorption i sig, då komplexbildar-fria sorptionsförsök ingår som referens/baslinje.
- Dessa data kan vara direkt tillämpbara, beroende på förhållanden
 - Mängdförhållande HCP–vatten–radionuklider
 - Cementtyp, -sammansättning och -degraderingstillstånd
 - Redoxpotential, temperatur, pH, jonstyrka, osv.

- SKB-finansierat doktorandarbete 2015–2018. Radiokemi, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
 - Mål: förbättrad förståelse för cementmaterials sorption av Pu i när- och frånvaro av komplexbildaren isosackarinsyra (α -ISA)
 - Mycket noga kontrollerade förhållanden m.a.p. bl.a. syrgas. SKB-cement
 - Nya sorptionskoefficienter K_d för Pu(IV) på cement. Höjning av övre gränsvärde
 - Ny SRF-ekvation för ISA och Pu(IV). $SRF = 100.9 \times [ISA] - 9$. Ej längre Th(IV)-analog
 - Fyrvärd Pu(IV) dominerar inom brett redox-intervall. Stabiliseras av ISA
 - Lösliga Ca(II)–Pu(IV)–ISA-komplex sänker Pu-sorptionen redan vid låga [ISA]
 - Över $[ISA] \approx 10^{-3.5}$ M ökar Pu-sorptionen igen. Tillskrivs ISA:s sänkning av ζ -potentialen och sam-sorption med Pu.
 - Tillsättningsordningen har stor påverkan: (Pu + cement) + ISA vs. (Pu + ISA) + cement. Tillskrivs kinetisk inertitet hos komplexen.
-
- **SKB, 2022.** Data report for the safety assessment SR-PSU(PSAR). TR-22-10. Ej fastställd
 - **SKB, 2020.** Assessment of complexing agent concentrations in SFR for SR-PSU (PSAR). Ej fastställd
 - **Tasi A et al. 2020.** Plutonium retention in the isosaccharinate – cement system. Applied Geochemistry, submitted
 - **Tasi A et al. 2018.** Redox behavior and solubility of plutonium under alkaline, reducing conditions. Radiochimica Acta 106, 259-279
 - **Tasi A, 2018.** Solubility, redox and sorption behavior of plutonium in the presence of α -D-isosaccharinic acid and cement under reducing conditions. PhD thesis. Karlsruher Institut für Technologie, Germany.

- SKB-finansierat doktorandarbete 2014–2018. Amphos²¹, KIT, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)
 - Mål: förbättrad förståelse för U, Pu, Tc speciering, och framförallt sorption av Ni(II) i när- och frånvaro av α -ISA, SKB-cement
 - Radioaktivt Ni(II) jonbyter med stabilt Ni i cement. Entropisk drivkraft för utjämning
 - Nya K_d för Ni(II) på cement. Lägsta, högsta värde samt bästa uppskattning
 - pH-känslig löslighet \Rightarrow beror på cementdegraderingstillstånd liksom tidigare
 - Nya stabilitetskonstanter för Ni(OH)ISA, Ni(OH)₂ISA⁻ och Ni(OH)₂ISA²⁻
 - ISA:s påverkan på Ni-sorption är lägre än K_d -osäkerhetsintervallet \Rightarrow antar SRF = 1
 - Tc(IV) stabiliseras i form av hydroxispecier
 - Indikation att U(VI) ej reduceras under SFR-förhållanden
-
- **SKB, 2022.** Data report for the safety assessment SR-PSU(PSAR). TR-22-10. Ej fastställd
 - **SKB, 2020.** Assessment of complexing agent concentrations in SFR for SR-PSU (PSAR). Ej fastställd
 - **González-Siso M R et al., 2018.** Thermodynamic model of Ni(II) solubility, hydrolysis and complex formation with ISA. Radiochimica Acta 106, 31–45.
 - **González-Siso M R, 2018.** Determination of key master variables and radionuclide behavior in the Swedish final repository environment. PhD thesis. Universitat Politècnica de Catalunya, Spain.
 - **Bruno et al., 2018.** Key master variables affecting the mobility of Ni, Pu, Tc and U in the near field of the SFR repository: Main experimental findings and PA implications of the PhD thesis. TR-18-01

EU-projekt CORI



- Work package inom EU-projekt EURAD 2019–2024
- SKB deltar som extern intressent. Kick-off workshop hösten 2019. Digitalt möte 2020 planerat.
- Likt föregångaren Cebama är målet en ökad allmän processförståelse, i kontexten LOMA-förvar. Men här förväntas även vissa hårda data.
- Omfattar många olika cementtyper, degraderingsstillstånd, radionuklider, organiska ligander, mängdförhållanden
- Experimentella försöksuppställningar i tre Tasks
 - Task 2: Nedbrytning av organiskt material med komplexbildningspotential
 - Task 3: Interaktion cement–organiska material
 - Task 4: Komplexbildning med radionuklider och sorptionpåverkan
- Forskningsprojekten finansieras till 50 % från EURAD



- SKB finansierar ett projekt inom CORI till 50 %. Utförs av Radiokemi på KIT.
- Filterhjälpmedel av polyakrylnitril (PAN), deponeras i SFR. Nedbrytningsprodukter visats kunna sänka sorptionen, tillskrivs komplexbildning.
- Effekten varierar dock kraftigt mellan olika studier, bl.a. p.g.a. olikheter i experimentuppställning och -betingelser. SKB utgår från resultaten i Duro et al. (2012) som mest omfattande och aktuella studien: liten effekt.
- Nedbrytningsprodukternas molekylära natur fortfarande inte helt klarlagd
- PAN-nedbrytning över tre år. Strängt kontrollerade förhållanden m.a.p. bl.a. redox, SKB-cement. Karaktärisering med bl.a. NMR och röntgenspektroskopi.
- Förutom komplexbildningsinformation förväntas projektet kunna ge nya eller bekräfta nuvarande K_d -värden för Eu(III), Nd(III), Am(III), Cm(III). Även Pu(III), Pu(IV) och Ni(II) ingår.

Andersson T, Borén H, Allard B, Dario M, Hagberg J, 2004. Degradation of the fiber mass UP2 under conditions simulating processes in a power plant and a concrete repository and complex forming studies of the degradation products. SKBdoc 1026625 ver 1.0

Holgersson S, Dubois I, Börstell L, 2010. Batch experiments of Cs, Co and Eu sorption onto cement with dissolved fibre mass UP2 in the liquid phase. SKB P-11-24.

Duro L, Grivé M, Gaona X, Bruno J, 2012. Study of the effect of the fibre mass UP2 degradation products on radionuclide mobilisation. SKB R-12-15.

Tasdigh H, 2015. Assessment of the impact of fiber mass UP2 degradation products on Ni(III) and Eu(III) sorption onto cement. PhD thesis. Royal Institute of Technology, Sweden.

Nya WAC för komplexbildare



- SKB har just låtit ta fram nya WAC-gränsvärden för komplexbildare. Baserat på inventering hos avfallsproducenterna, djup litteraturgenomgång och termodynamiska specieringsberäkningar i cementporvattenlösning i när- och frånvaro av komplexbildare. Omfattar bl.a.:
 - Cellulosa/ISA, lignin
 - Komplexbildare från rengörings- och hygienprodukter
 - Superplasticerare i betong och plasticerare i plast och gummi
 - Plast, gummi, filterhjälpmedel, bitumen
- Överlag föreslås ökade gränsvärden. Mycket tack vare mer systematisk hänsyn till starka hydrolyseffekter från OH^- och interaktioner med stabilt Ca^{2+}
- Ni(II) framkommer som starkast påverkad av komplexbildare, blir gränssättande
- Komplexbildning inte problem för vissa ämnen som faller som Ca-salter, t.ex. oxalat, citrat. Gränsvärde istället avseende betongdegradering
- Fokus på komplexbildarnas egenskaper och effekter men vissa insikter för sorption även i deras frånvaro. T.ex. tydliggörs RN:s korrelation mellan högt K_d -värde och stark komplexbildarinteraktion.

Keith-Roach M, 2020. Organic materials with the potential for complexation in the SFR repository for short-lived radioactive waste – investigation of new acceptance criteria. SKBdoc XXX ver 1.0.

Hedström S, 2020. Inventering av produkter med komplexbildare hos avfallproducenter. SKBdoc 1904743 ver 1.0.

Nyliga utredningar av komplexbildare

- Kortare, nyliga utredningar kring komplexbildningspotentialen hos organiska ämnen i betong (superplasticerare) och i kokillfärger (aminer och polyamider)
- Motiv: upptäckt förekomst av dessa komplexbildare i kringgjutningsbetong i, respektive färg på, kollin till SFR
- Metod: litteraturstudier, enklare kvantkemiska beräkningar och teoretiska överväganden
- Resultat: gränsvärden etablerade för relevanta superplasticerare (PCE och PNS), samt tri- och tetraminer ⇒ Vissa produkter bytts ut hos avfallsproducenter
- Viss koppling till sorption. T.ex. visar litteraturen på tydliga skillnader om RN tillsätts till flytande betong/cement innan härdning, eller efter att den härdat. Motsvarande gäller tillsats av superplasticerare.

Hedström S, 2019. Komplexbildande flyttillsatsmedel i kringgjutningsbetong i kokiller till SFR. SKBdoc 1870598 ver 1.0.

Hedström S, 2019. Komplexbildande flyttillsatsmedel i kringgjutnings-, solidifierings- och lockgjutningsbruk i kokiller till SFR. SKBdoc 1879757 ver 2.0.

Hedström S, 2020. Komplexbildare från färgen Sigmazinc 109 på plåtkokiller till 1BMA. SKBdoc 1884734 ver 1.0.

Hedström S, 2020. Utvärdering av komplexbildande tri- och tetraminer i rostskyddsfärg. SKBdoc 1892917 ver 1.0

- **Säkerhetsanalyser** – konservativt antas ingen sorption på korrosionsprodukter
- Pågående - förstudie sorption på korrosionsprodukter - fokus SFL
 - Litteraturstudie – resultat sorptionsstudier
 - Beräkningar av K_d för urval av nuklider på järnoxider och hydroxider
 - Am, Eu, Ni, Th, Np, U, Pu, Se och Mo
 - PhreeqC
 - Ytkomplexering (double layer model, innersfär, starka sites, beräknade konstanter)
 - Cementporvatten – pH ~13
 - Jämförelse med sorptionskapacitet på cement

Omhändertagande av återkoppling från SSM



- Sker genom (om)prioritering av både kortare och längre aktiviteter
- Aktiviteterna är fördelade på olika grupper inom enhet RS
 - Bred kompetens och olika ämnesområden
 - Del av verksamhetsplaneringen
- Delar ingår i arbetet med SR-PSU PSAR
 - Kommer redovisas i PSAR
- Mer långsiktiga aktiviteter är en del av FUD
- Kontakter tagna för att stärka den inhemska kompetensen

Vad tänker vi oss framöver?



- Förbättrat kunskapsläge avseende sorption
 - Utifrån behov kopplade till säkerhetsanalysen
 - Mo, Se och Tc
 - Initialt fokus på närområdet
 - Experimentell sorptionsdata
 - Cementfaser, redoxförhållande, karakterisering, ...
 - Fördelning / intervall för sorptionsparametrar
 - Teoretisk modellering
 - Stöd och tolkning av experimentella resultat
 - Kvantkemiska beräkningar
- Revideras fortlöpande