

Minican resultatöversikt juni 2011

Sammanställt från arbetsmaterial

- 1 SKBModelCanisterProgressReport Dec2010_Issue1
- 2 2011-04-27 MINICAN microbe report

*Claes Taxén
Siren Bortelid Moen
Kjell Andersson*

1

Översikt över utförda analyser och mätningar.

Utförd analys eller mätning	Detaljer	Källdokument
Vattenanalyser	Ett flertal analyser med olika inriktning 2007-2010	2 (1)
Lösta gaser i vattnet	Vätgas, ev. från korrosion samt andra gaser som bakterier kan utnyttja eller utsöndra	2 (1)
Mikrobiell analys	Totalt antal celler samt några specifika typer av bakterier	2 (1)
Tryckmätningar	Hydrodynamiskt tryck i försök 1-3 och försök 5.	1
Töjningsivare	Mäter deformation av minikapseln i försök 1 och försök 4	1
Elektrokemiska potentialer	Mätningar på guld, platina, på kuponger av koppar och av gjutjärn samt på minikapseln	1
Elektrokemisk mätning av korrosionshastigheter	Mätningar på koppar och på gjutjärn	1
Koppartråd resistansmätning	Endast i försök 2 och 5, ger ett oberoende mått på kopparkorrosion	1

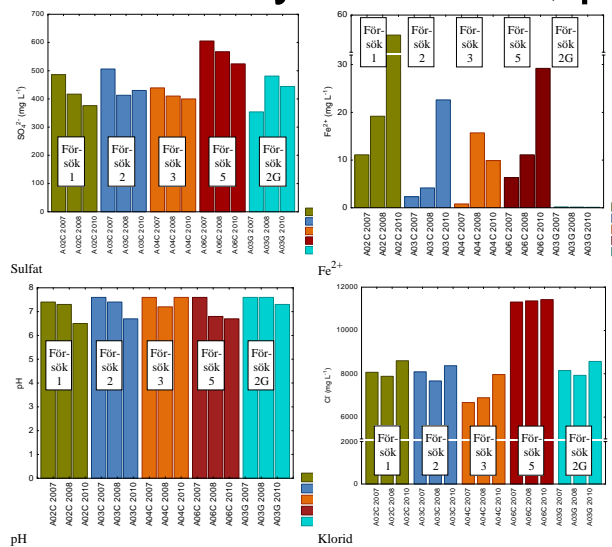
2

Struktur

- Vattenanalyser
 - Salter
 - Lösta gaser
- Bakterier
 - Olika typer
 - Slutsatser(2)
- Korrosion
 - Potentialer
 - Elektrokemisk uppskattning av hastighet
 - Korrosionshastighet för Cu från förändring av tråddresistans.
 - Slutsatser(1)
- Förslag till övergripande slutsatser

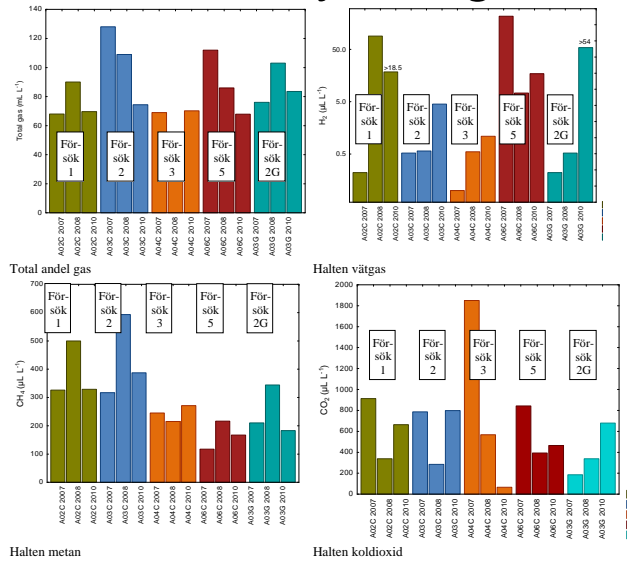
3

Vattenanalyser-salter, pH



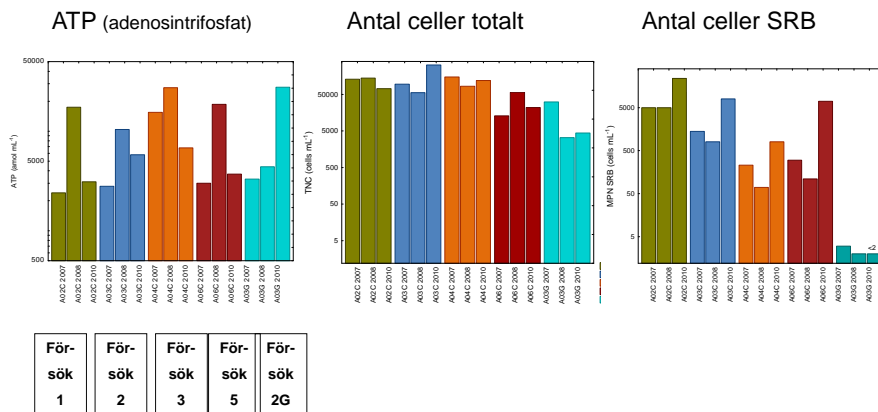
4

Vattenanalyser- gaser



5

Bakterier



6

Slutsatser-bakterier (2)

- succession i den mikrobiella populationen i Minican-försöken från en komplex population med autotrofa (CHAB) och acetogena (AA) samt sulfatreducerande (SRB) bakterier 2007 till populationer med högre antal SRB och nästan inga AA eller CHAB
- tillväxt-främjande effekt av bentonit i Minican-försöken, möjligen har bentonit utgjort en god källa till kol och energi för underjordiska bakterier som kan använda organiskt kol. Detta har tidigare observerats i prototyp-förvaret. År 2007 under denna förmodade degradering av bentoniten var halten koldioxid hög. Den höga koldioxidhalten korrelerade med en hög förekomst av acetogena autotrofa bakterier (AA) vid denna tidpunkt.
- korrosion av järn verkade korrelera med höga populationer sulfatreducerande bakterier (SRB). Koncentrationen tvåvärt järn hade ökat 2010 jämfört med 2008 i alla Minican-försök utom försök 3. Försök 1 och 5 som hade de högsta halterna tvåvärt järn hade också de högsta antalen SRB, 33% respektive 32%, av de totala antalen celler. Detta tyder på ett klart samband mellan korrosion av järn och aktiviteten av SRB.
- Mikrobiell sulfatreduktion har minskat sulfathalten i Minican- inte möjligt att kvantifiera den sulfidgenererande processen eller beräkna hastigheten för sulfidproduktion endast utgående från försvinnandet av sulfat.
- Data från ett provtagningsstillfälle per år 2007, 2008 och 2010 där en begränsad mängd vatten fanns att tillgå. Variationen i uppmätta parametrar var svår att fastställa eftersom det inte fanns nog vatten för upprepade prov.

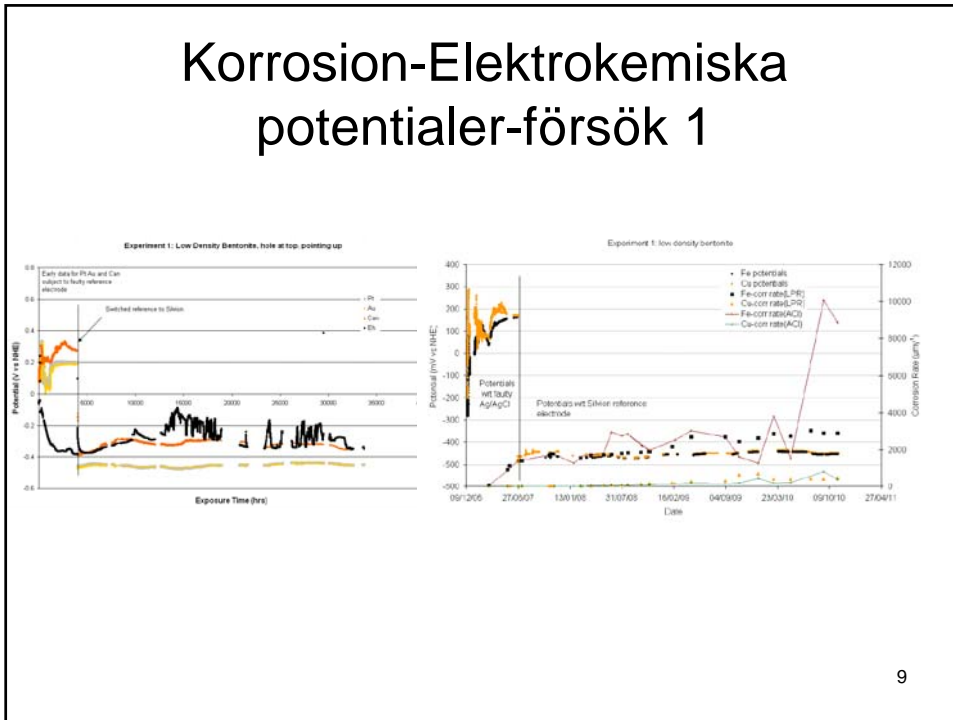
7

Korrosion-Sammanställning av Elektrokemiska potentialer

Försök	Koppar Kupong (mV NHE)	Koppar Kapsel (mV NHE)	Gjutjärn Kupong (mV NHE)	Guld (mV NHE)	Platina (mV NHE)
1	-450	-350	-450	-450	-450
2	-430	-400	-450	-400	-400
3	-420	-380	-440	-410	-410
4	-280	-120	- - -	-100	-350
5	-400	-400	-480	-400	-380

8

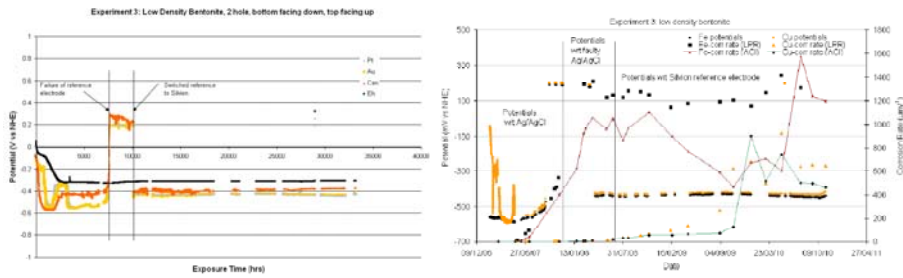
Korrosion-Elektrokemiska potentialer-försök 1



Korrosion-Elektrokemiska potentialer-försök 2

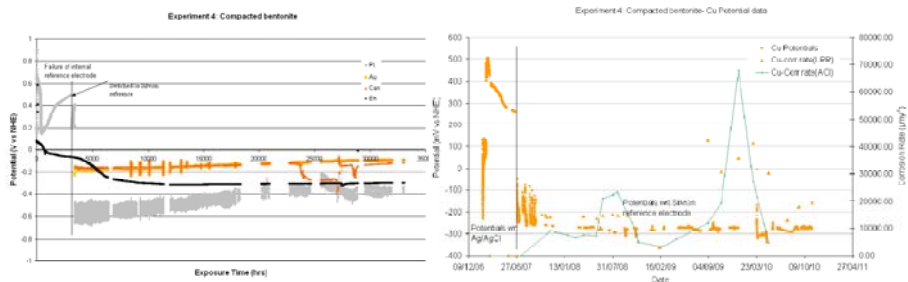


Korrosion-Elektrokemiska potentialer-försök 3



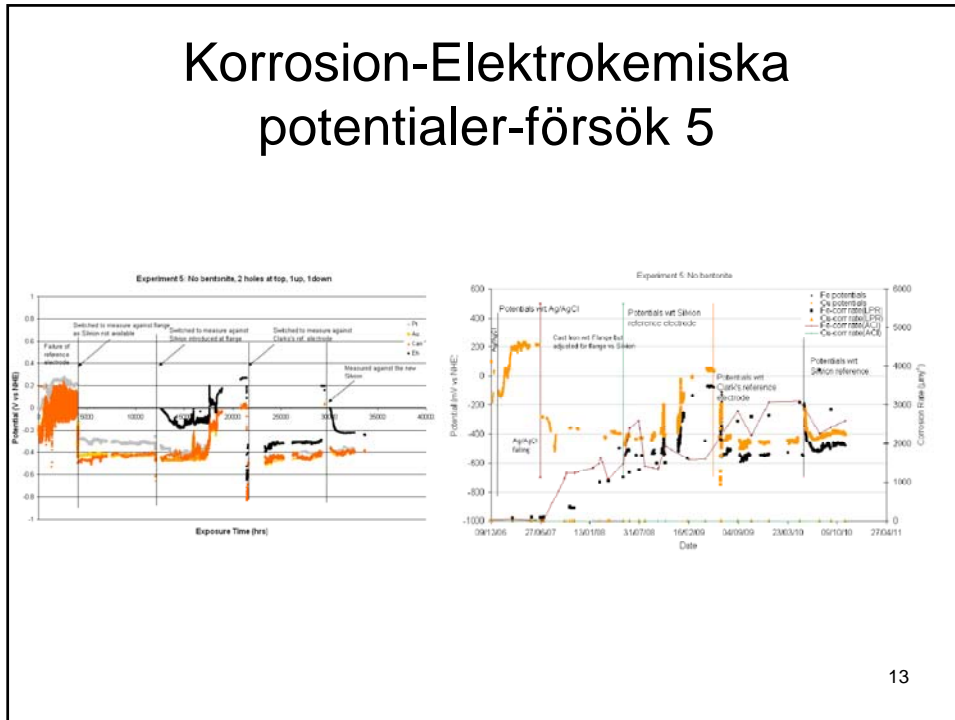
11

Korrosion-Elektrokemiska potentialer-försök 4

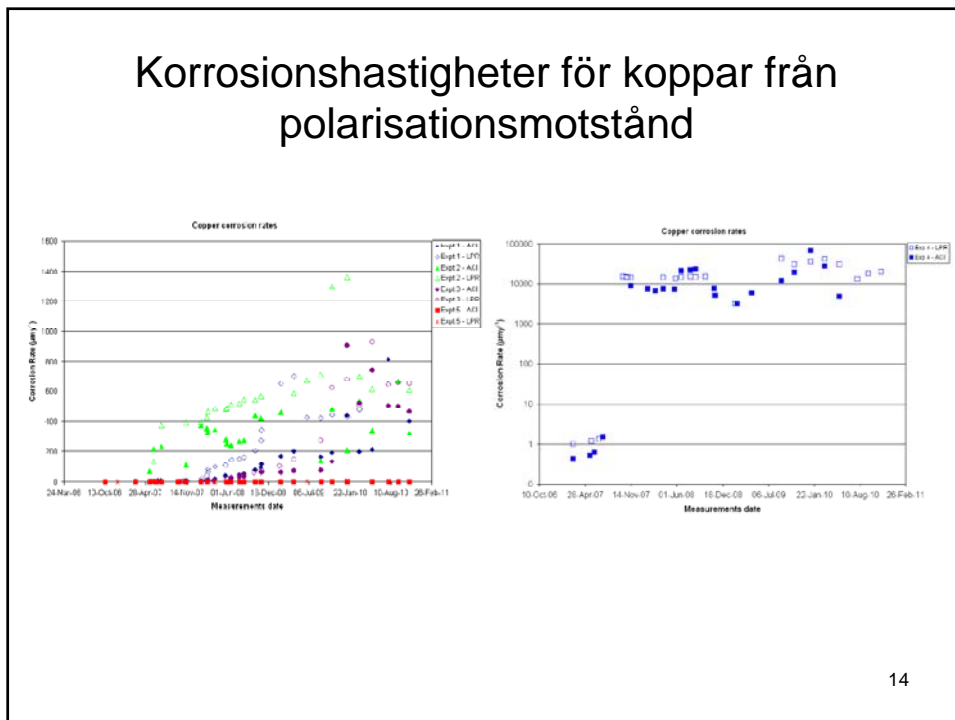


12

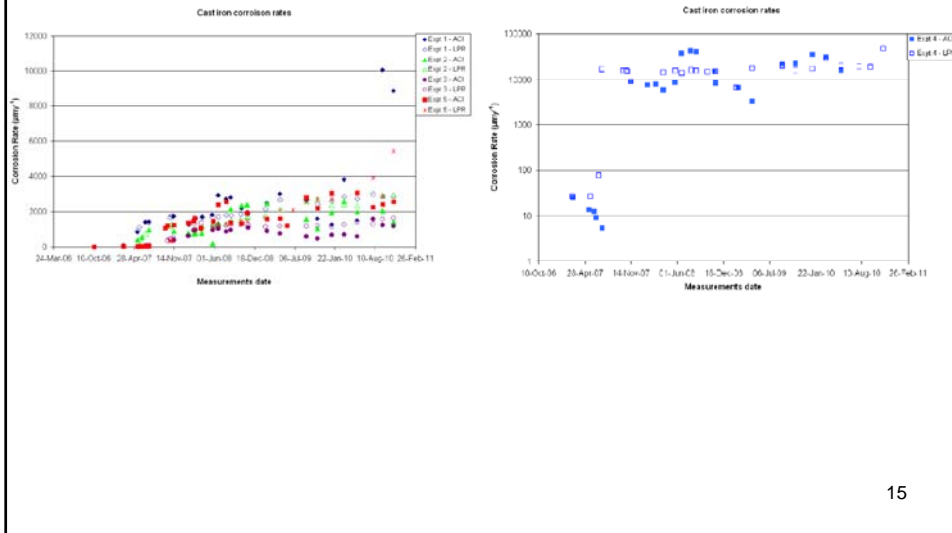
Korrosion-Elektrokemiska potentialer-försök 5



Korrosionshastigheter för koppar från polarisationsmotstånd

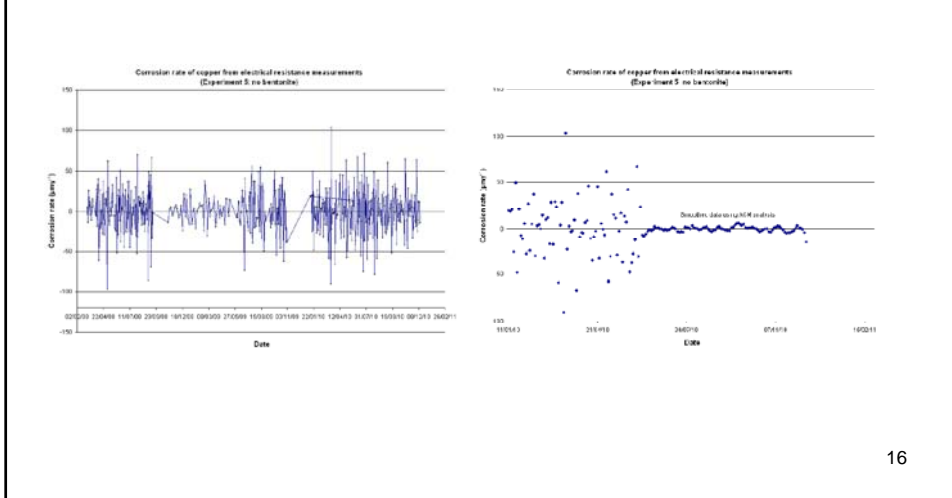


Korrosionshastigheter för gjutjärn från polarisationsmotstånd



15

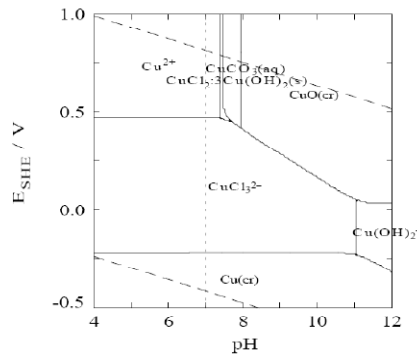
Korrosionshastigheter för koppar från förändring i trådresistans-försök 5



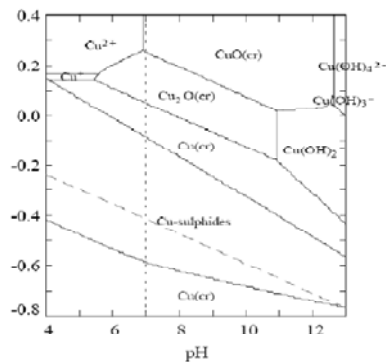
16

Underlag för tolkning av mätresultat

$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{tot}} = 2 \text{ mmol/kg}$ och
 $[\text{Cl}]_{\text{tot}} = 1.7 \text{ mol/kg}$ vid 25°C .
 $[\text{Cu}]_{\text{tot}} = 10^{-6} \text{ mol/kg}$.



$[\text{HS-}]_{\text{tot}} = 0.2 \text{ mmol/kg}$



Beakta punkten för uppmätta förhållanden: (pH 7.0, E=-0,4V)

17

Slutsatser-korrosion (1)

- Vattenanalyser har visat att det finns skillnader i sammansättning mellan vattnet i stödburarna och vattnet utanför, i borrhålen- förklaras av förhöjd korrosion av järn och mikrobiell aktivitet innanför stödburarna.
- Mikrobiell analys har visat att SRB (sulfatreducerande bakterier) är aktiva i borrhålen där experimenten utförs.
- Mätningar av Eh (redox potentialen) har visat att förhållandena blev reducerande efter en period av några tusen timmar
- Korrosionspotentialerna för koppar- och gjutjärnselektrodena i experimenten med låg densitet bentonit (experiment 1 till 3) överensstämmer med bildning av kopparsulfid och järnsulfid som korrosionsprodukter.
- Elektrokemiskt uppmätta korrosionshastigheter har accelererat både för koppar och för järn.
- Korrosionshastigheten för koppar i kompakterad bentonit (experiment 4) var till en början omkring $1 \mu\text{m}/\text{år}$ men det verkar som om senare mätningar inte är giltiga, möjligen för att svälltrycket som bentoniten utövat har brutit de elektriska förbindelserna.
- Höga korrosionshastigheter har uppmätts för koppar i bentonit med låg densitet - testförhållanden inte är direkt jämförbara med det föreslagna förvarets förhållanden. Det verkar som bentonit med låg densitet gynnar mikrobiell aktivitet, aktiviteten hos SRB i synnerhet, och att detta har lett till en ökning av den uppmätta korrosionshastigheten. Men, korrosionshastigheterna som mäts genom tråd-resistans-metoden i bentonit med låg densitet och i ursprungligt grundvattnet är avsevärt lägre ($<1 \mu\text{m}/\text{år}$).
- Experiment 3 måste tas upp för analys för att bekräfta de fjärrmätningar av korrosionshastigheter som hittills gjorts med elektrokemiska metoder

18

Förslag till övergripande slutsatser

- Sulfatreducerande bakterier (SRB) finns i oförändrat eller ökande antal i korrosionsmiljön för minican-försök 1, 2, 3 och 5. Sulfat finns i relativt höga koncentrationer vilket torde medföra att bakterierna producerar sulfid. Hastigheten för sulfidproduktionen kan inte bedömas.
- De andra studerade bakterierna (CHAB och AA) tycks inte vara aktiva i den miljö som uppstår.
- Korrosionspotentialen för koppar ligger högre i försök 4, kompakterad bentonit än i försök 1, 2 och 3 där bentonit endast finns i stödburen och inte i kontakt med metallen. Guld antar också en hög potential i försök 4. En förklaring kan vara att miljön som uppstår i kompakterad bentonit inte blivit reducerande, genom sulfidbildning, utan endast icke-oxiderande när tidigare löst luftsyre konsumerats. En bidragande förklaring kan vara att insatsen inte väts och att produktionen av vätgas därmed blivit lägre.
- Varken gjutjärn eller koppar är stabila i sulfidmiljö. Korrosion till järnsulfid respektive kopparsulfid kan förväntas. Vid de uppmätta korrosionspotentialerna för koppar så tycks kopparsulfid vara den enda möjliga korrosionsprodukten.

19

Forts.

- Potentialen för en korroderande metall är vanligtvis avsevärt lägre än potentialen för en ädel metall som inte korroderar, i samma miljö. Kopparkuponger och kopparkapseln antar i samtliga försök en potential som ligger nära eller är högre än potentialen för guld och för platina. Detta tyder på att samma elektrokemiska processer som styr potentialen för de icke-korroderande ädelmetallerna guld och platina styr potentialen för koppar. De processer som styr korrosionspotentialen torde vara desamma som styr polarisationsmotståndet som alltså inte tycks ha någon direkt koppling till korrosionshastigheten.
- Hastigheten hos korrosionsprocesserna är okänd. Det tycks inte meningsfullt att använda polarisationsmotståndet som indikation på korrosion utan bara på att det finns ett elektronutbyte vid metallytorna. Det föreslås att man fortsättningsvis helt bortser från data för polarisationsmotstånd när det gäller att uppskatta korrosionshastighet.
- Tråd-resistans-mätningar tyder på en korrosionshastighet hos koppartråden som ligger mellan -5 och +5 μm per år.
- Gjutjärn antar systematiskt en något lägre potential än koppar. Dock är det endast i försök 5 som skillnaden kan sägas vara signifikant. En högre korrosionshastighet för gjutjärn än för koppar skulle förklara skillnaden.
- Ingen effekt av antal hål i kopparkapseln eller hålens orientering framträder av gjorda mätningar.

20

Övrigt

- Data från tråd-resistans för koppar redovisas endast som korrosionshastighet. Det föreslås att Serco ges i uppdrag att presentera resultaten också i form av korrosion som funktion av tid.
- Resultat av impedansmätningarna av tveksam kvalitet. Det föreslås att Serco ges i uppdrag att använda annan utrustning än den de använt hittills. Alternativt kan annan part ges i uppdrag att utföra mätningar av AC-impedans parallellt med Serco.