

CHALMERS

Koncept december 2008

FoU-Väst

Underhåll av berganläggningar
Beständighet av cementinjektering
December 2008

Gunnar Gustafson, GEO, Chalmers
Magnus Hagström, Kemi, Göteborgs universitet
Zareen Abbas, Kemi, Göteborgs universitet

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA AB
GEOavdelningen
412 96 Göteborg
Besöksadress: Sven Hultins gata 8
Telefon: 031-772 2081 Telefax: 031-18 97 05
Org. Nr: 556479-5598

E-post: gunnar.gustafson@chalmers.se



Innehållsförteckning

CHALMERS	1
Koncept december 2008	1
FoU-Väst	1
Underhåll av berganläggningar	1
December 2008	1
Inledning och slutsatser	4
Grundvattenkemi	4
Mekanisk erosion av injekteringsmedlet	4
Transportprocesser för lakningsprocesser för injektering	4
Kemisk upplösning av cementinjektering	4
Modellering av cementlöslighet i olika vattenmiljöer	5
Beständighet	5
Grundvattenkemi	6
Processer i markzonen	6
Salt grundvatten	8
Påverkan på vattenkemin av vattenuttag och berganläggningar	8
Saltvattenuppträngning	9
Grundvattenbildningsförhållanden i tät stadsbebyggelse	10
Grundvattendata i databaser	12
Berggrundvatten i SGUs databas	12
Alkalinitet – risk för försurning	13
Salt och klorid	14
Norska erfarenheter ⁴	15
Några typvatten	17
Vattenanalyser för typvattnen	18
Grundvattenkvalitet i Stockholm	18
Grundvattenkvalitet i Göteborg	20
Mekanisk erosion av cement	23
Spridning av cementinjektering en bergspricka	23
Frontstabilitet	23
Erosion	23
Transportmekanismer för lakningsprodukter från injektering	25
Gradienter kring tunneln	25
Lakning genom vattenutbyte	26
Diffusion	28

Indikationer på utlakning i byggda tunnlar	30
Nedbrytningsmekanismer.....	32
Omnämnda mekanismer.....	32
Alkali-silikareaktion.....	33
Sulfatangrepp	33
Karbonatisering	33
Dekalcifiering (urlakning).....	34
Kloridpenetrering	34
Experiment och modellering: Översikt	36
Experimentell metodik	36
Satsvisa laktionsförsök	36
Kemiska analyser av vätskefas och fast fas.....	37
Modellering av cementlöslighet i olika vattenmiljöer.....	38
Genomförda experiment.....	39
Provpreparering.....	39
Laktionsförsök	40
Vattenanalyser	41
Resultat från vattenanalyser.	42
Fastfasanalyser	44
Löslighetsmodellering.....	48
Pitzer-ekvationer	48
Mättnadsindex	48
Effekt av pH och jonsammansättning på mineralfasers löslighet	52
Löslighetsdiagram för portlandit.....	52
Löslighetsdiagram för kvarts och amorft kisel.....	55
Slutsatser av kemisk modellering.....	58
Konsekvenser för beständigheten.....	60
Kvarstående frågor	60
Referenser.....	61

Inledning och slutsatser

Följande rapport utgör en analys av beständigheten av silica sol som berginjektering. Arbetet har inriktat sig på förhållandena i storstäder som Stockholm och Göteborg. Injekteringsbeständighet är kopplat till många faktorer: Grundvattnets kvalitet, mekanismerna vid urlakning av injekteringsmedlet i sprickorna, utförandet vid injekteringen och lösligheten hos injekteringen i olika vattenmiljöer. Arbetet har omfattat en analys av samtliga dessa faktorer. En gemensam slutsats av arbetet är att av cementinjektering har mycket god beständighet i den urbergsgeologi och den vattenkemiska miljö som råder. Analyserna i de olika delkapitlen har gett följande slutsatser:

Grundvattenkemi

Berggrundvattnet i storstadsområdena är:

- Svagt alkaliskt
- Välbuffrat
- Hög salthalt (klorid)
- Korrosivt mot stål

Mekanisk erosion av injekteringsmedlet

- Injekteringsutförandet är mycket viktigt för kvaliteten hos all injektering
- Injekteringen bör drivas så långt att cementbruket får tillräcklig inträngning
- Bruket bör ej ha för låg flythållfasthet, τ_0
- Speciellt viktigt för detta är att injekteringstrycket hålls uppe till dess injekteringen bundits till berget

Transportprocesser för lakningsprocesser för injektering

- Vattentrycket utanför injekteringen medför ett litet grundvattenflöde genom injekteringen
- Flödet medför ett utbyte av porvattnet i injekteringen med tiden. Utbytestiden är i normala fall mycket lång
- Transport av alkali från cementinjekteringen till omgivningen sker huvudsakligen med molekylärdiffusion
- Diffusionsprocessen är långsam och efter något år är den mycket liten

Kemisk upplösning av cementinjektering

- Dekalcifiering (urlakning) är den huvudsakliga nedbrytningsprocessen och leder till upplösning av kalcium och ökad permeabilitet
- Lösligheten för kalciummineral ökar vid pH under 9

- Ingen upplösning sker inne i cementstrukturen där porvattenmiljön har ett pH-värde över 12 utan upplösningen är begränsad till gränssytan cement/grundvatten

Modellering av cementlöslighet i olika vattenmiljöer

- Modellering bekräftar att pH-värdet är den dominerande faktorn som styr upplösningen av kalciuminnehållande cementmineral såväl som för amorft kisel och kvarts
- Effekten av joner som Na^+ , K^+ , Mg^{2+} och Cl^- på lösligheten är försumbar

Beständighet

- Mellan cementinjekteringen och dess porvatten uppstår kemisk jämvikt efter kort tid. Det medför att beständighetsproblemet kan översättas i ett diffusionsberäkningsproblem
- Tillgången på cementporvatten är begränsad av cementbruksvolymen
- Avgång av cementporvatten är stor i direkt samband med injekteringen men avtar snabbt
- Utbytet av cementets porvatten är långsam (10-tals år)
- Kisel som lösts upp vid högt pH i gränsskiktet cement/vatten fälls åter ut vid lägre pH vilket ger en tätande effekt i små sprickor
- Analys av diffusionsprocesser i samband med dekalCIFIERING ger en uppskattad övre gräns för inträngning av nedbrytningsfronten med 10 cm på 100 år för en välgjord injektering med cement av god kvalitet

Grundvattenkemi

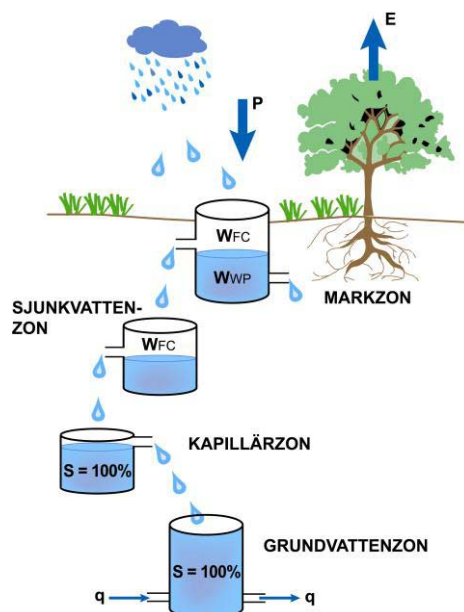
Grundvattnets kemi har betydelse på många sätt i bergbyggandet, både med hänsyn till konstruktioner och till andra byggnadsdelar. Inläckande vatten medverkar till korrosion och andra bekymmer och detta är direkt kopplat till vattenkvaliteten. Genom att vi bygger i berg påverkar vi också vattenomsättningen vilket kan ge förändringar i vattenkvalitet.

I det följande ges först en översikt över grundvattnets bildning och de processer som ger grundvattnet dess karaktär. Nästa avsnitt är en sammanställning av hur grundvattnets sammansättning brukar vara i vanliga hydrogeologiska miljöer. Utgångspunkt har här varit sammanställningar av grundvattenkemiska data som gjorts av Sveriges (SGU) och Norges (NGU) geologiska undersökningar. Grundat på denna analys görs ett försök att kondensera datamaterialet till ett litet antal ”typvatten” som kan användas som utgångspunkt för bedömningar och beräkningar av beständigheten hos injektering. Slutligen redovisas en analys av den hydrogeologiska situationen i Stockholm och Göteborg och den vattenkvalitet man kan förvänta sig i berggrunden där.

För att förstå sammanhangen och för att kunna förutse vad som kan vara viktigt för injekteringens beständighet ett bergprojekt ges här några grundläggande samband mellan grundvattnets bildning och de vattenkemiska processer som ger grundvattnet dess karaktär.

Processer i markzonen

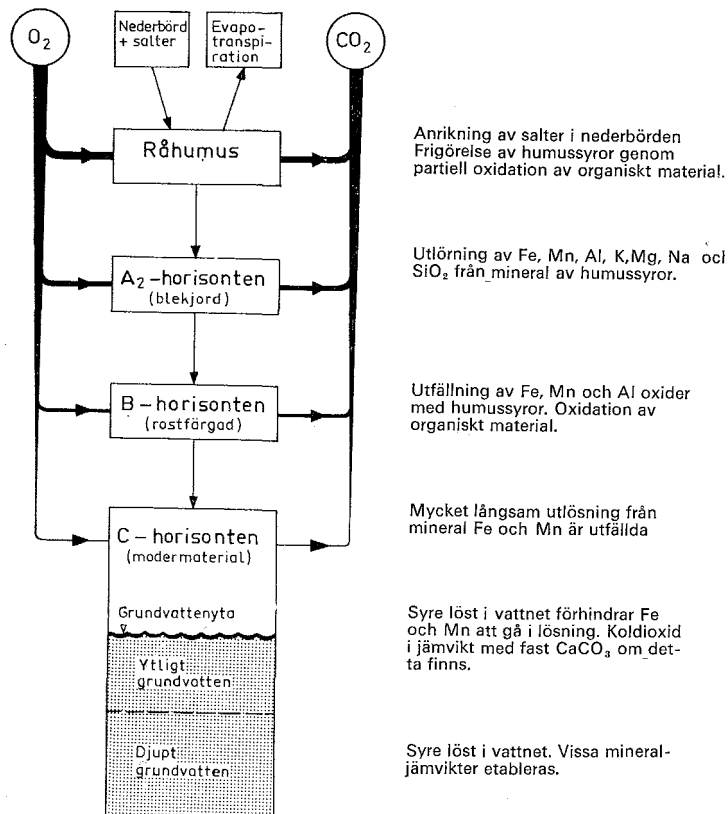
Om vi går ut ifrån Figur 1 finner vi att det är markzonen som avgör när grundvattenbildningen sker. Det är här vi har växtrötter och djur som lever och det är här en mängd biogeokemiska processer äger rum. Markzonen brukar med ett annat ord också kallas jordmånen.



Figur 1. Grundvattenbildningen och markens magasinssystem. P = nederbörd, E = evapotranspiration, w_{FC} = fältkapacitet, w_{WP} = vissningspunkt och S = vattenmättnadsgrad.

Den vanligaste jordmånen i Sverige är Podsol och Figur 2 visar en podsolprofil och dess koppling till grundvattenzonen. I figuren redovisas flera processer som bidrar till utvecklingen av grundvattenkemin. Några kommenteras här.

Nederbörden innehåller salter som anrikas genom avgången av vatten på grund av evapotranspirationen. I Syd- och Mellansverige innebär detta en koncentrationsökning av 2 – 4 gånger. Innehållet i nederbörden är främst vanligt havssalt men luftföroreningar från mänsklig aktivitet bidrar med svavelsyra och kväveoxider. Detta medför en markförsurning, som hade sitt maximum under 1970-talet men utsläppsrening och nedläggning av gammal industri i Östeuropa har förbättrat situationen.

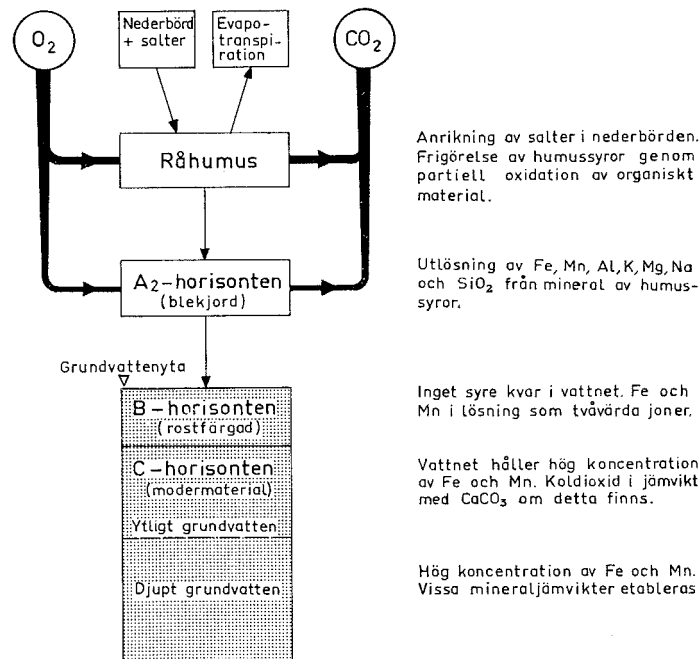


Figur 2. Konceptuell modell över de grundvattenkemiska processerna i en podsolprofil¹.

En viktig process är gasutbytet med atmosfären. Det innebär att syre förs till alla skikten så att en aerob nedbrytning av växt- och djurrester kan ske och att bildad koldioxid kan avgå till atmosfären. En följd är att det finns ett syreöverskott i hela profilen och också i grundvattenmagasinet. Detta gör att järn och mangan inte går i lösning och kan försämra vattenkvaliteten. Humussyror och kolsyran som bildas vid nedbrytningen av organiskt material löser upp och bryter ned mineral i markzonen. Järn och mangan faller ut igen i B-horisonten men kvar blir kalcium, magnesium, natrium och kalium, som ger grundvattnet en god smak och hjälper till att pH-buffra det. Dessa katjoner balanseras av vätekarbonat, sulfat och klorid. Om nederbörden har lågt pH ersätter sulfat och nitrat alkaliniteten i form av vätekarbonat och buffertförmågan minskar, ibland så långt att låga pH också slår igenom i grundvattenzonen. Figur 2 visar en process som ger en utmärkt grundvattenkvalitet.

Om vi har ett område med hög grundvattennivå förändras bilden väsentligt, se Figur 3. Här har man antagit att grundvattennivån ligger strax under blekjordssiktet. Resultatet av detta blir att

gasutbytet med atmosfären i stort sett spärras för de underliggande skikten. Syre kan inte komma in och koldioxid kan inte avgå. Resultatet blir att det syre som finns i vattnet snabbt förbrukas och miljön blir anaerob. Den producerade koldioxiden bildar aggressiv kolsyra. Som en följd av detta stannar järn och mangan i lösning och kolsyran bidrar till att mera går i lösning genom nedbrytning av järnhaltiga mineral. Grundvattnet blir vad man kallar ett "rävvatten" som ger stora problem för vattenbehandling. I tunnlar ser man ofta rostutfällningar som uppkommer när det lösta tvåvärd järnet kommer i kontakt med luftens syre i tunneln. Ett extremfall sker om grundvattennivån står uppe i humusskiktet. Vi får då ett kärr eller en mosse. Det ger en extremt anaerob miljö med upplagring av organiskt material, torv, reduktion av sulfat till sulfid och en bindning av tungmetalljoner.



Figur 3. Konceptuell modell över de grundvattenkemiska processerna i en podsolprofil¹ med hög grundvattennivå.

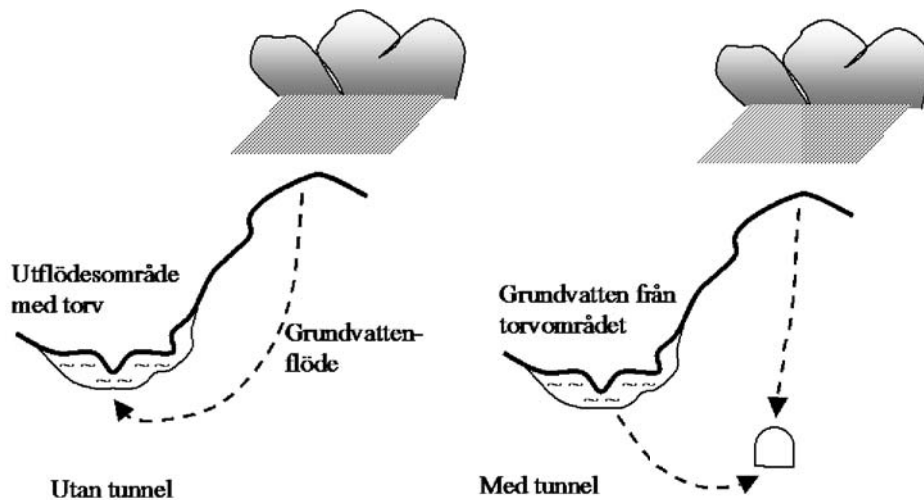
Salt grundvatten

Ett fenomen som har stor betydelse för grundvattenkemin är förekomsten av salt grundvatten på djupa nivåer. Det mesta salta grundvattnet kom dit efter senaste istiden när landet var täckt av hav efter isavsmältningen. Genom att havsvattnet har högre densitet sjönk det ned mot djupet och genom att det är tungt stannar det kvar om grundvattenomsättningen är liten. Det medför att vi ofta har salt grundvatten i kustområden, inom flacka områden som Mälarsänkan och Västgötaslätten samt under de stora sjöarna. Ovanför högsta kustlinjen behöver man inte förvänta sig salt grundvatten annat än på mycket stora djup.

Påverkan på vattenkemin av vattenuttag och berganläggningar

Genom att ta ut grundvatten från brunnar eller genom att bygga tunnlar, berggrum och stora schakter förändrar vi vattenbalans och flödesmönster. Detta påverkar vattenkvaliteten. Det första exemplet visar vad som händer om en tunnel vänder flödet i ett tidigare utflödesområde, se Figur 4.

Innan tunneln byggts bildades grundvatten i höjdområdet och i utflödesområdet i sänkan finns ett torvområde. Grundvattenkvaliteten i detta system var sannolikt utmärkt eftersom det antagligen fanns en mäktig luftad markzon där järn och mangan fälls ut och under denna ett syrehaltigt grundvatten som förmår hålla trevärt järn i grundvattenzonen bundet. Torven i utflödesområdet ger visserligen syrebrist där men eftersom friskt grundvatten kommer underifrån påverkas inte kvaliteten. I torven binds svavel som sulfid genom reduktion av svaveldioxid från nederbörden.

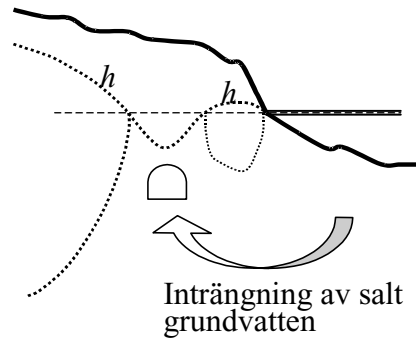


Figur 4. Förändring av grundvattenbildningsområdet vid tunnelbygge.

När tunneln byggs ökar grundvattenbildningen och nya områden blir produktiva. Speciellt gäller att det tidigare torvområdet blir aktivt och den anaeroba miljön medför att järn löses ut som tvåvärt järn i det vatten som strömmar mot tunneln. Vid tunneln blandas detta vatten med det syrehaltiga från tunnelns topp och i tunneln kommer det i kontakt med luftens syre. Resultatet blir de järnutfällningar som man kan se i nästan alla tunnlar som läcker vatten. Vad som kan vara allvarligare är att torven kan dräneras så långt att vattenytan i den sänks. Det medför att sulfiden som lagrats upp i torven oxideras till sulfat (svavelsyra) eftersom luftsyre kommer in i porerna. Detta kan ge en drastisk pH-sänkning i den lilla bäck som antagligen rinner i sänkan. I slutläget kan detta givetvis också innebära en pH-sänkning i grundvattnet med ökad risk för korrosion på cementinjektering och bergbultar som följd. En annan följd är att ett lågt pH drastiskt ökar mobiliteten för de flesta tungmetaller.

Saltvattenuppträngning

I kustbandet och under öar finns som nämnts oftast ett salt grundvatten på större djup. Genom dränering till brunnar eller tunnlar kan detta salta vatten dras upp till högre nivåer (upconing) och ge bräckt vatten i brunnarna och ett korrosivt inläckande vatten i tunnlar. En konceptuell modell av saltvatteninträngning ges i Figur 5.



Figur 5. Saltvatteninträngning (upconing).

För en brunn eller en tunnel finner vi att avsänkning ger en motsvarande höjning av gränsskiktet. Det innebär att en sänkning av grundvattenytan ovanför en tunnel till under havsnivån alltid ger en risk för salt grundvatten om man är nära kusten. Salt grundvatten finns också i slättområdena i Mellansverige och under de stora sjöarna, områden som var täckta av hav efter den senaste nedisningen. Principen med att avsänkning i områden med salt grundvatten på djupet ger risk för saltvattenuppträngning gäller dock överallt.

Grundvattenbildningsförhållanden i tät stadsbebyggelse

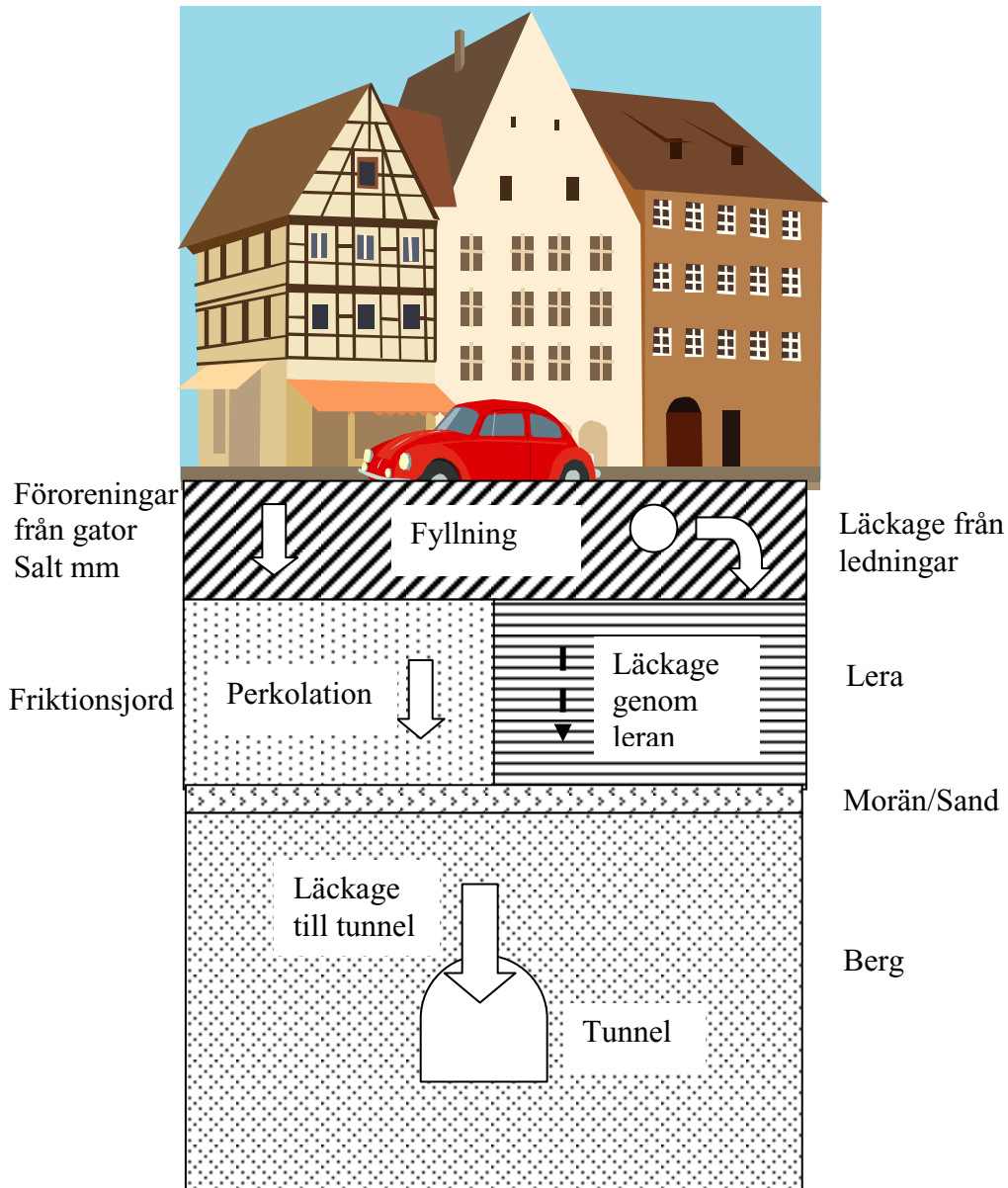
En tät stadsbebyggelse är en mosaik av olika grundvattenbildningsmiljöer förekommer. Ursprungligen har även en stadsmiljö varit naturmark och liknande förhållanden förekommer också i dag i parker och obebyggda områden². Dock har stadsbebyggelsen också medfört stora förändringar i grundvattensystemet som också påverkar grundvattnets sammansättning, se Figur 6. Några viktiga effekter som påverkar grundvattenomsättningen kan nämnas:

Gatan och husen spärar nederbördsinfiltrationen. Emellertid minskas också avdunstningen eftersom det knappast finns någon växtlighet som kan transpirera. Trots att det mesta regnet rinner av som dagvatten är ingen gata helt tät och en viss regnvatteninfiltration förekommer alltid.

Dagvattnet från gator och tak innehåller vägsalt (NaCl) och tungmetaller från däck- och bromsslitage och avgaskatalysatorer. Ofta är också kvävehalten hög på grund av avgasutsläpp och spillning och urin från stadens djur. En del av detta näringsrika vatten infiltrerar till den underliggande fyllningen.

I gatumarken finns en mängd ledningar förlagda. Vatten- och avloppsledningar läcker nästan alltid och detta läckage medför att grundvattnet i fyllningen fylls på. Det läckande avloppsvattnet är näringsrikt och innehåller kväve, fosfor och organiskt material.

Fyllningen under gator och hus består dels av bärlager och fyllnadsmaterial, dels i gamla städer av kulturlager med hög halt av organiskt material, murbruksrester och skrot. Detta gör att man med hjälp av det näringsrika infiltrerade vattnet från gator och ledningar får en mycket aktiv biologisk miljö som medför att koldioxid produceras som i sin tur löser upp murbruk och betong i fyllningen. Resultatet blir ett väl buffrat vatten med mycket hög alkalinitet. Fyllningen utgör därmed en egen grundvattenreservoir med speciell vattenkvalitet och ständig tillförsel av vatten.



Figur 6. Grundvattenbildning i en stad.

Perkolatjon genom friktionsjord ned till grundvattenzonen sker där något tätande lerlager inte finns. Här kan hela infiltrationen gå ned till grundvattenmagasinet. Porositeten i materialet är hög och denna kombination gör att årstidsvariationerna i grundvattennivå blir små. Dessa områden är inte känsliga för grundvattensänkning. Vattenkemiskt händer inte så mycket utan efter en tid får vattnet samma karaktär som i fyllningen.

Läckage genom leran och konsolideringssättningar förekommer där tunnlar och djupa schakter dränerar det ofta tunna lager av friktionsjord som finns under leran. Leran begränsar grundvattenbildningen till de underliggande lagren och leran hindrar många av föroreningarna att nå de underliggande lagren. Med tiden passerar vattentrogna ämnen som klorid också ned till de underliggande lagren men detta kan ofta inte skiljas från salt som funnits där sedan leran sedimenterade i ett forntida hav. Dräneringen av leran medför en portryckssänkning som ofta betyder sättningar.

Grundvattenkvaliteten i berget styrs av förhållandena i jordlagren. I områdena med friktionsjord upp till markytan går processen relativt snabbt och kvaliteten närmar sig så småningom en vattensammansättning som liknar den i fyllningen. På vägen bryts dock det mesta organiska materialet ned och under denna process förbrukas syre. Detta gör att järn och mangan går i lösning. Nitrat och viss mån sulfat reduceras också. Många tungmetaller binds till stor del till markmaterialet. Det som främst går igenom opåverkat NaCl från gatusaltningen. I de lertäckta områdena är processen mycket långsam.

Grundvattendata i databaser

I det följande ges en kort sammanfattning av de grundläggande vattenkemiska egenskaperna hos det grundvatten som kan korrodera och bryta ned cementinjektering. Utgångspunkt har Naturvårdsverkets Bedömningsgrunder för grundvatten³ varit. Denna baserar sig på SGUs databas för grundvattenkvalitetsdata och en stor bearbetning av data i SGUs databas⁴, DGV, gjordes för detta syfte. Vidare finns en publicerad analys från Norge av NGUs databas⁵ för grundvattendata över berggrundvatten som är relaterad till bergart vilket kan vara en viktig fråga för injekteringens beständighet. Vidare har diverse material från konsultutredningar, data från SKBs forskning och förundersökningar bildat bakgrund.

Berggrundvatten i SGUs databas

I SGUs bedömningsgrunder² behandlas 7 miljörelaterade aspekter på grundvattnet:

- Alkalinitet – risk för försurning
- Kväve
- Salt – klorid
- Redox
- Metaller
- Bekämpningsmedel
- Grundvattennivå

Av dessa har alkalinitet – risk för försurning och ökning av sulfathalten samt total salthalt direkt betydelse för cementinjekteringens beständighet. Övriga är sannolikt av mindre intresse. Man kan möjligen lägga till att redox har stor betydelse för beständighet och livslängd för dräner och dränsystem.

Alkalinitet – risk för försurning

I Bedömningsgrunderna redovisas följande tabell för alkalinitet – risk för försurning:

Tabell 1. Effektrelaterad tillståndsklassning² för grundvatten med avseende på alkalinitet (HCO_3^-). Alkalinitetens storlek är ett mått på vattnets förmåga att motstå försurning. De angivna pH-intervallen indikerar vilka pH-värden som råder i akviferen (pH mätt i fält).

Klass	Benämning/ alkalinitet	Alkalinitet (mg/l)	(mekv/l)	pH	Beskrivning
1	Mycket hög halt	>180	>3	>6,5	Tillräcklig alkalinitet för att även i framtiden bibehålla acceptabel pH-nivå
2	Hög halt	60 – 180	1 – 3	>6,0	Tillräcklig alkalinitet för att även i framtiden bibehålla acceptabel pH-nivå
3	Måttlig halt	30 – 60	0,5 – 1,0	5,5 – 7,5	Otillräcklig alkalinitet för att i framtiden ge en stabil och acceptabel pHnivå i område med hög deposition
4	Låg halt	10 – 30	0,2 – 0,5	5,0 – 6,0	Otillräcklig alkalinitet för att ge stabil och acceptabel pH-nivå
5	Mycket låg halt	<10	<0,2	<6	Alkaliniteten ger oacceptabel pH-nivå

En intressant fråga är om det finns några regionala skillnader av betydelse. För denna jämförelse indelades Sverige i ett antal geologiska regioner där man funnit signifikanta skillnader i vattenkvalitet och grundvattenpåverkan.

Tabell 2. Grundvattenregioner i Sverige².

A	Sydsveriges sedimentära berggrundsområde
B	Sydsvenska höglandet
C	Väst- och sydostkusten
D	Mellansveriges sedimentära berggrundsområde
E	Mellansvenska sänkan
F	Upplands kalkpåverkade område
G	Norrlandskusten
H	Sedimentära berggrundsområden i Dalarna och Jämtland
I	Urbergsområden i norrlandsterrängen ovanför högsta kustlinjen

Då variationerna inom varje region kan vara stora är det intressant att se fördelningen mellan olika tillståndsklasser. Detta visas i tabell 3.

Tabell 3. Procentuell fördelning av tillståndsklasser för alkalinitet i de olika typområdena².
Underlag: brunnsanalyser från SGU:s databas, Kristallin berggrund.

Tillståndsklass/ Region	1	2	3	4	5
B	10	55	20	<u>11</u>	<u>3</u>
C	23	59	11	<u>5</u>	<u>2</u>
D	72	24	4	1	0
E	43	48	5	3	1
F	83	16	1	0	0
G	19	67	10	3	1
H	44	51	5	0	0
I	7	62	18	<u>12</u>	<u>1</u>

Som framgår av tabellen (markerat med understrykning) är det urbergsområdena i Sydsverige, B och C, och Norrlandsterrängen över högsta kustlinjen, inlandet i norr från Värmland till Norrbotten, som de sura och försurningskänsliga grundvattnen är främst företrädda. I Sydsverige där försurningsbelastningen är hög förekommer sådana grundvatten även i kustområdena.

Salt och klorid

Tillståndsklassificeringen för kloridhalt redovisas i Tabell 4. Även i detta fall är det av intresse att se i vilka berggrundsregioner grundvatten med höga kloridhalter förekommer. Förhållandet i den kristallina berggrunden i de olika regionerna redovisas i Tabell 5.

Tabell 4. Effektrelaterad tillståndsklassificering för grundvatten med avseende på kloridhalt², mg/l.

Klass	Benämning	Cl (mg/l)	Beskrivning
1	Låg halt	<20	
2	Måttlig halt	20 – 50	
3	Relativt hög halt	50 – 100	
4	Hög halt	100 – 300	Risk för korrosionsangrepp på ledningar
5	Mycket hög halt	>300	Risk för smakförändringar

Tabell 5. Procentuell fördelning av tillståndsklasser för klorid i de olika typområdena².
Underlag: brunnsanalyser från SGU:s databas, Kristallin berggrund.

Tillståndsklass/ Region	1	2	3	4	5
B	72	24	4	0	0
C	38	38	11	<u>7</u>	<u>5</u>
D	48	30	11	<u>9</u>	<u>2</u>
E	61	23	7	<u>6</u>	<u>3</u>
F	51	26	11	<u>8</u>	<u>4</u>
G	73	14	5	<u>5</u>	<u>2</u>
H	89	8	3	0	0
I	93	5	2	0	0

Som Tabell 5 visar är det i kustområdena, C, F och G, som salt grundvatten förekommer. Intressant nog finns också reliket grundvatten i låglandsområdena i Mellansverige, D, E och F. De brunnar som påverkats av vägsaltning och liknande är sannolikt för få för att göra utslag i statistiken. Sammanfattningsvis finner man att de höga kloridhalterna antingen hör samman med ett kustnära läge eller att området är flackt och beläget under högsta kustlinjen, vilket gör att ett reliket saltvatten finns kvar. Något direkt samband med bergartsfördelningen är inte att vänta.

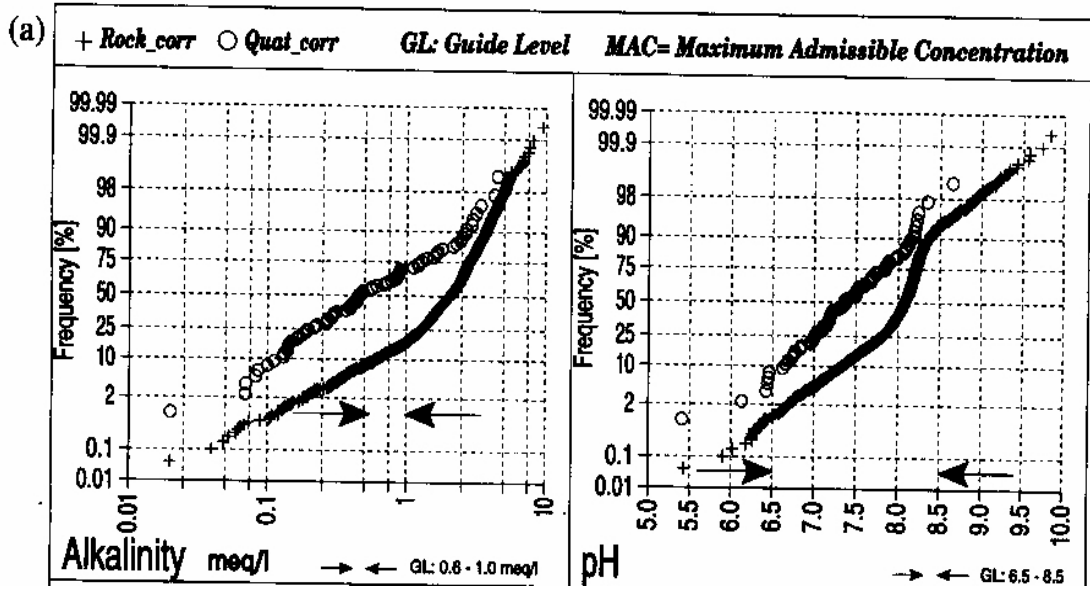
Norska erfarenheter⁴

Den norska databasen har sorterats efter bergart, se Tabell 6. Som framgår finns här en mycket stor variation av bergarter. Denna är sannolikt större än vad vi kan åstadkomma i Sverige. Totalt omfattar databasen 1604 analyser. Intressanta parametrar att jämföra med svenska förhållanden är alkalinitet och pH, se Figur 7. I Figur 8 redovisas pH för berggrundvattnet med hänsyn till bergart. Speciellt har låga pH konstaterats, nedre kvartilvärden, för 85 Late precambrian metasandstones (mainly meta-arkose and quartz schists). Detta motsvarar i stort sett Dalasandstenen i Sverige. Dessa är en serie kvartsitiska sandstenar med få andra mineral än kvarts. Dessa grundvatten är mycket jonfattiga och svagt buffrade. Vidare har låga pH också konstaterats i 88 och 92 som båda är prekambrika graniter och tonaliter. Alltså även i detta fall svårvittrade bergarter med lågt kalciuminnehåll.

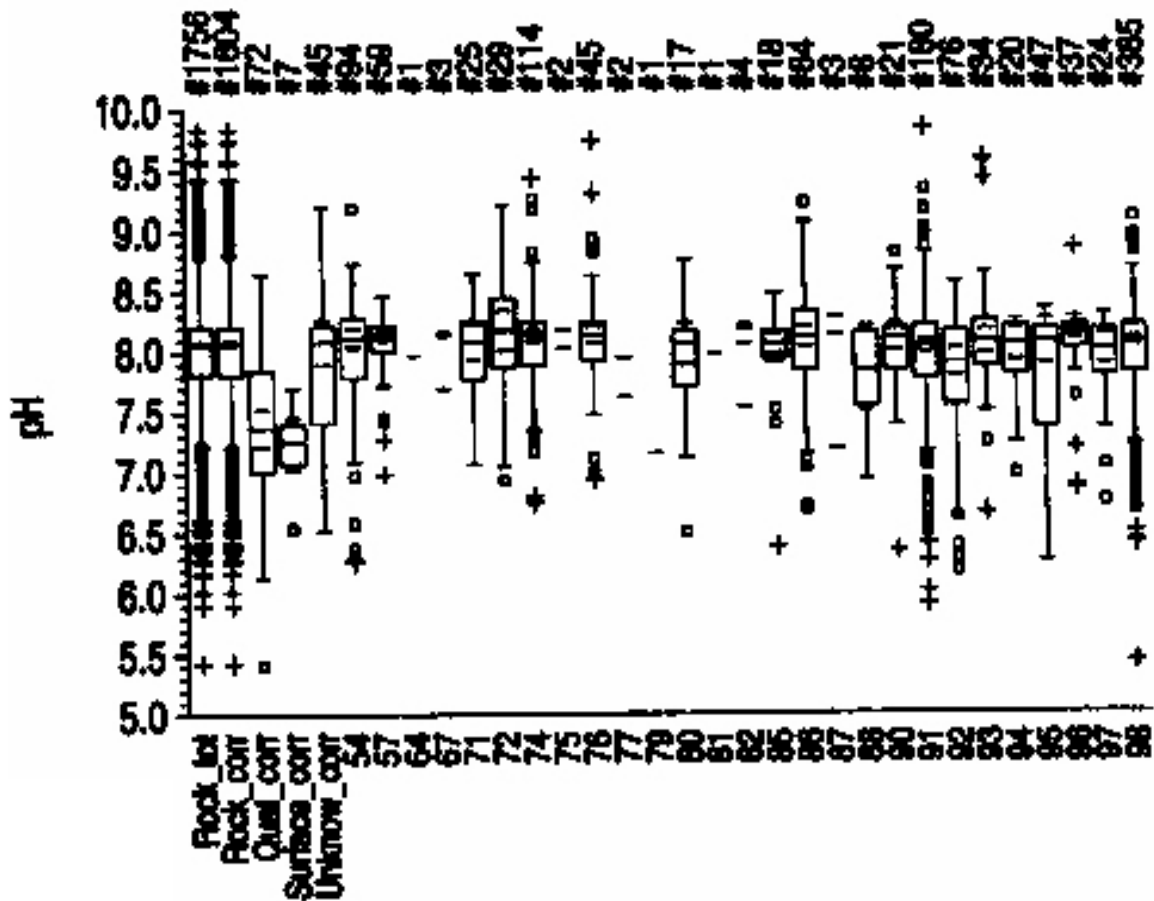
Sammanfattningsvis kan man i det Norska materialet konstatera att bergarten har betydelse och att det är kalkfattiga sediment och sura granitiska bergarter som kan ge beständighetsproblem för cementsinjektering.

Tabell 6. Bergartsindelning i den norska grundvattenkemiska databasen⁴.

Lithological group	Description
71	Intrusive igneous rocks of Permian age (Oslo rift region)
72	Volcanic and some sedimentary rocks of Permo-Carboniferous age (Oslo rift region) Devonian
73	Sedimentary rocks (mostly sandstones and conglomerates)
74	Upper Silurian sandstones
75	Granite to tonalite in the Caledonian orogenic belt
76	Gabbro, diorite and ultramafics in the Caledonian belt
77	Amphibolite (late Proterozoic-Silurian)
78	Cambro-Silurian metasediments (Caledonian belt and Oslo rift area)
79	Cambro-Silurian limestone and marble
80	Cambro-Silurian greenstone, greenschists, amphibolite and metaandesite
81	Late Precambrian-Silurian metarhyolite and metarhyodacite
82	Late Precambrian quartz sandstones
83	Late Precambrian sandstone, meta-argillites and conglomerates
84	Late Precambrian limestone and meta-argillites
85	Late Precambrian metasandstones (mainly meta-arkose and quartz schists)
86	Various Precambrian rocks in the Caledonian nappes
87	Charnoclite to anorthosite in the Caledonian belt
88	Precambrian granite to tonalite
89	Precambrian amphibolite and gneiss
90	Precambrian metasediments, metavolcanics and gneiss
91	Precambrian gneiss, migmatite, foliated granite and amphibolite (NW gneiss region) Autochthonous
92	Precambrian granite to tonalite
93	Autochthonous Precambrian charnockite to anorthosite
94	Autochthonous Precambrian gabbro, amphibolite and ultramafics
95	Precambrian metasandstone, mica schists, conglomerate and gneiss
96	Precambrian metabasalt, meta-andesite and amphibolite
97	Precambrian metarhyolite and metarhyodacite
98	Precambrian gneiss, migmatite, foliated granite and amphibolite



Figur 7. Alkalinitet och pH i den norske grundvattenkvalitetsdatabasen⁴.



Figur 8. pH i olika berggrundvatten i Norge⁴.

Några typvatten

Med utgångspunkt från det ovanstående har några typiska vatten valts ut för att ge underlag för en analys av deras korrosionsbenägenhet mot cementinjektering. Valet har skett för att ge ett konkret underlag och de är tänkta att representera typiska berggrundskemiska miljöer. Av det tidigare framgår att det naturligtvis finns en variation inom de olika grundvattenmiljöerna. Vi har här ändå valt ett vatten i varje kategori som direkt kan användas som utgångspunkt för beständighetsbedömning och stabilitetsberäkningar. De kan sägas representera tre vanliga relevanta grundvattenmiljöer:

1. Grundvatten i Sydsveriges kustområden och den mellansvenska sänkan. Berggrundvatten i Stockholm och Göteborg är också av denna typ. Karakteristiskt för dessa grundvatten är en hög alkalinitet (HCO_3 -halt) och relativt hög halt av klorid (Cl) och sulfat (SO_4). Dominerande katjoner är Natrium och Kalcium. NaCl -innehållet indikerar ett visst marint inflytande. Den här redovisade analysen är från en undersökning för grundvattenförsörjning för ett område på Smådalarö utanför Stockholm⁶. Vattenprovet, R-B1, Rosenön, har valts därför att i den undersökning som det ingick i utfördes provpumpningar med omfattande vattenprovtagning och det valda provet är representativt för dessa förhållanden. Vattananalysen redovisas i Tabell 7.
2. Berggrundvatten i Syd- och Mellansverige ovanför högsta kustlinjen. I dessa områden saknas i stort sett det marina inflytande som ej beror på nederbörd. Det gör att Natrium- och kloridhalterna är låga. Den kristallina berggrunden gör att grundvattnen i regel är ganska svagt buffrade med en alkalinitet av ca 50 mg/l HCO_3 . Där försurningen inte har gått för långt är pH i stort sett neutralt. Denna vattengrupp får representeras av ett vattenprov från förundersökningarna för Hallandsås⁷, H-BP 8, Hallandsås.
3. Berggrundvatten i Svealands och Norrlands inland. I detta område är det marina inslaget obetydligt, vilket medför att Natrium- och Kloridhalter är låga. Det beror dels på att man befinner sig över högsta kustlinjen men också att man befinner sig i regnskugga från fjällkedjan. Den låga medeltemperaturen och en ofta kalkfattig berggrund medför att också hårdhet (Ca och Mg) och också alkaliniteten är låga. Vattentypen är mest extrem i de kvartsitiska sandstenar som finns i Dalarna och längs fjällkedjeranden. Som typvatten används ett grundvatten från Dalasandstenen⁸, D - Br 26. Det är i vatten av denna typ, som det bäst rapporterade fallet av nedbrytning av cementinjektering skett – Suorvadammens tätskärm⁹ 1983. Som ytterligare ett referensvatten ges också en vattenanalys från Suorvamagasinet, SM 8507. Det är visserligen ett ytvatten men dess sammansättning är mycket lik vattnet från Dalasandstenen där analysen är något ofullständig.

Vattenanalyser för typvattnen

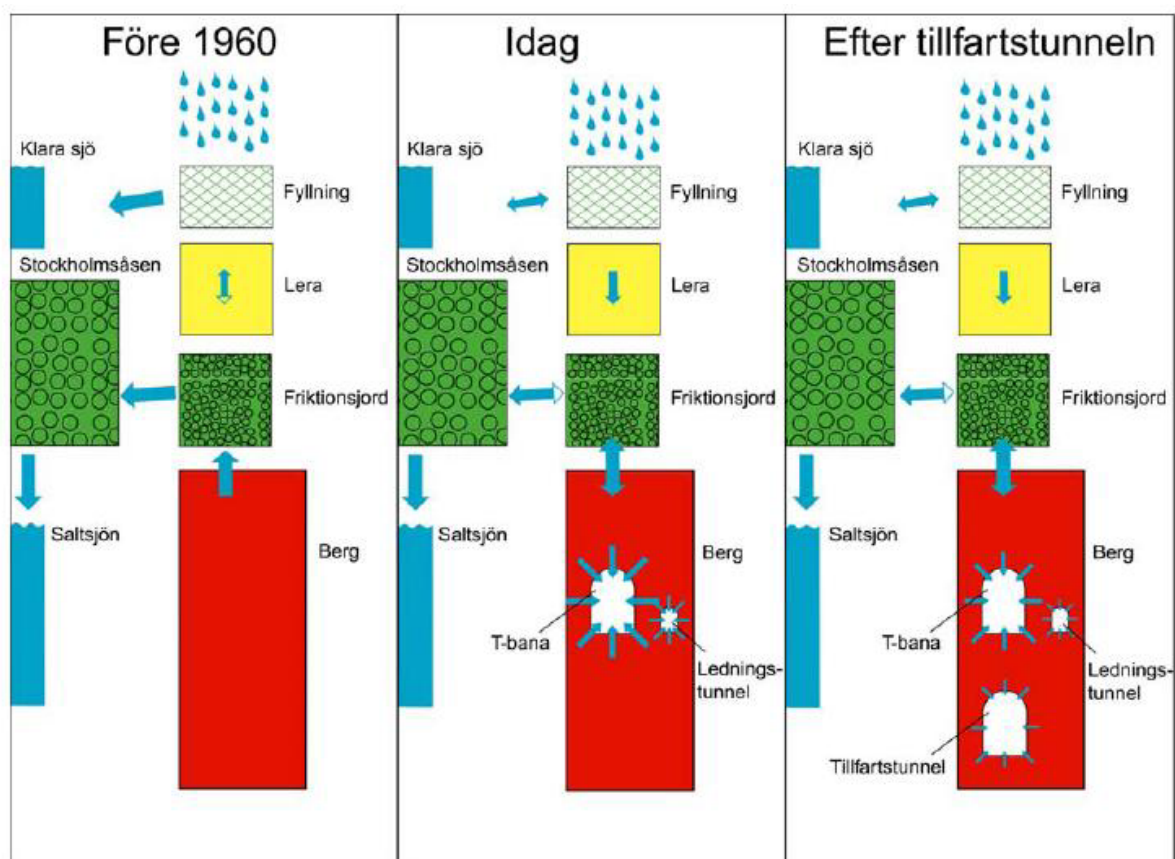
Tabell 7 Typvattnen för bedömning av nedbrytning av injektering.

Provpunkt		R - BH1	H - BP8	D - Br 26	SM 8507
Datum		810126	900328	760317	850704
Tid		13.00	17.00	-	-
Färg	Mg/l Pt	< 5	30	-	-
Grumlighet	FTU	0,25	30	-	-
Bottensats		Ingen	Täml stor	-	-
pH (pot)		7,9	7,2	6,3	7,1
Konduktivitet	mS/m	50	18	9,6	3,6
COD	mg/l	<0,2	<0,2	-	-
Järn, Fe	mg/l	< 0,05	2,2	0,44	0,06
Mangan, Mn	mg/l	0,02	0,25	0,30	<0,05
Fosfat, Po ₄	mg/l	0,03	<0,006	-	-
Ammonium, NH ₄	mg/l	<0,05	0,04	-	-
Nitrit, NO ₂	mg/l	<0,01	0,01	-	-
Nitrat, NO ₃	mg/l	<0,1	<0,02	-	-
Sulfat, SO ₄	mg/l	25	15	-	6
Vätekarbonat, HCO ₃	mg/l	250	66	-	10
Klorid, Cl	mg/l	35	13	2,0	3
Kalcium, Ca	mg/l	51	20	8,8	3
Magnesium, Mg	mg/l	8,7	4,2	0,3	1
Aggressiv kolsyra, CO ₂	mg/l	<1	8	-	4
Kiselsyra, SiO ₂	mg/l	9,4	30	-	-
Fluorid, F	mg/l	0,7	0,56	-	-
Natrium, Na	mg/l	46	8,9	-	1,4
Kalium, K	mg/l	3,9	1,0	-	0,49

Grundvattenkvalitet i Stockholm

Sammanställningar av kvalitetsdata för grundvattnet i Stockholms innerstad har bland annat gjorts för Miljöförvaltningen¹⁰ och för Citybanan¹¹. En schematisk bild som väl beskriver vad som hänt och förväntas hända med grundvattensituationen i Centrala Stockholm har redovisats i tillståndsansökan för Arbetstunnel Torsgatan¹², se Figur 9. Som framgår av figuren finns alla de komponenter som identifierats i avsnittet Grundvattenbildnings-förhållanden i tät stadsbebyggelse närvarande.

Materialet i sammanställningen¹⁰ omfattar provtagningar i 33 kärnborrhål, 3 bergborrade brunnar, 15 grundvattenrör i det undre magasinet och på 28 punkter i befintliga tunnlar. Resultatet redovisas som medelvärden, minimum och maximum för dels allmänkemi, dels för ett antal metalljoner och organiska föroreningar. I Tabell 8 och 9 har de specier som är relevanta för nedbrytning av cement som finns redovisade i analyserna för bergborrade brunnar och kärnborrhål samt tunnelvatten valts ut.



Figur 9. Schematisk bild¹² över hur vattenbalans och flödesriktningar förändrats inom området i och med de stora byggnationerna på 60- och 70-talen och hur de förändras om ytterligare tunnlar byggs.

Tabell 8. Grundvattenanalyser från kärnbrorrhål och bergborrade brunnar i Stockholm.¹⁰

	Enhet	Antal	Min	Medel	Max
pH (pot)		32	6,7	7,4	8,3
Konduktivitet	mS/m	31	40	176	560
TOC	mg/l	26	2,9	11	120
Järn, Fe	mg/l	32	0,009	1,17	11
Mangan, Mn	mg/l	35	<0,01	0,47	4,3
Fosfor, P-tot	mg/l	33	0,007	1,31	26,7
Ammonium, NH ₄	mg/l	32	<0,01	0,47	2,5
Nitrit, NO ₂	mg/l	7	0,03	0,078	0,25
Nitrat, NO ₃	mg/l	31	<0,01	4,95	40
Sulfat, SO ₄	mg/l	32	3,8	106	370
Vätekarbonat, HCO ₃	mg/l	32	97	244	482
Klorid, Cl	mg/l	32	41	380	1600
Fluorid	mg/l	7	0,29	0,70	0,85
Kalcium, Ca	mg/l	35	30	133	420
Magnesium, Mg	mg/l	35	5,1	21,2	169
Natrium, Na	mg/l	35	21,3	189	580
Kalium, K	mg/l	35	3,7	25	250

Tabell 9. Grundvattenanalyser från tunnlar i Stockholm.¹⁰

	Enhet	Antal	Min	Medel	Max
pH (pot)		41	7,3	8,1	8,5
Konduktivitet	mS/m	41	78	136	215
TOC	mg/l	41	3,1	5,5	9
Järn, Fe	mg/l	41	<0,0002	0,015	0,31
Mangan, Mn	mg/l	41	<0,01	0,47	4,3
Fosfor, P-tot	mg/l	40	0,005	0,3	3,8
Ammonium, NH ₄	mg/l	41	0,01	0,20	2,3
Nitrit, NO ₂	mg/l	34	<0,002	0,016	0,33
Nitrat, NO ₃	mg/l	41	<0,1	4,45	15
Sulfat, SO ₄	mg/l	41	15	114	420
Vätekarbonat, HCO ₃	mg/l	41	128	275	518
Klorid, Cl	mg/l	41	40	254	610
Fluorid	mg/l	34	0,43	0,92	1,7
Kalcium, Ca	mg/l	41	27	88	140
Magnesium, Mg	mg/l	41	6,3	17	27
Natrium, Na	mg/l	41	61	163	320
Kalium, K	mg/l	41	8,9	24	48

Som framgår av Tabell 8 och 9 är grundvattnen i Stockholm tydligt påverkade av stadsmiljön. Som utgångspunkt kan man dock ta ett berggrundvatten från Sveriges kustområden som det framgår av Tabell 7 (R-BH 1). Höga halter av natrium och klorid förekommer. Detta orsakas dels av gatusaltning vintertid men också av relict saltvatten från större djup i berget och inläckage från Saltsjön. Vidare medför nedbrytningsprocesser av organiskt material från kulturlager och läckande avloppsledningar att alkaliniteten kan vara hög till mycket hög. Den höga alkaliniteten åtföljs av höga kalciumhalter. Dessa kalciumhalter är inte högre i tunnelvattnen än i bergborrhålen. Man kan därför inte anta att de trots allt ändå höga kalciumhalterna orsakas av urlakning av cement i injektering eller betongkonstruktioner. *pH* är oftast något över 7 och på grund av den höga vätekarbonathalten är vattnen välbuffrade. Ofullständig nedbrytning av organiskt material medför att vattnen ofta har en relativt hög syreförbrukning (TOC) Det innebär att grundvattnet ofta är syrefritt och gör att järn och mangan kan förekomma i höga halter. En slutsats är också att grundvattenmiljön i Stockholms innerstad inom dessa ramar är heterogen och att stora variationer i vattensammansättning förekommer inom korta avstånd. Man kan dock utgå ifrån att grundvattnet i Stockholm har en relativt sett hög salthalt och är korrosivt mot järn.

Grundvattenkvalitet i Göteborg

En sammanställning av grundvattenkvalitet i bergtunnlar i Göteborg har gjorts i ett 10 poängs- arbete för kandidatexamen vid Chalmers våren 2008¹³. Syftet med arbetet var att utifrån provtagningar på inläckande grundvatten och jämförelser med befintliga grundvattenanalyser påbörja en sammanställning av grundvattnets kvalitet i Göteborgs bergtunnlar. En viktig frågeställning är varför grundvattnet ser ut som det gör, och hur dess egenskaper kan påverka beständigheten hos tunnelns injektering och övriga konstruktionsdelar som kommer i kontakt med grundvattnet.

För att undersöka inläckande grundvatten i tunnlar togs vattenprover från två tunnlar i Göteborgsområdet. De tunnlar som undersöktes var den teletunnel som går under centrala Göteborg och den fjärrvärmestunnel som går under Göta älv vid Röda Sten. Vattenproven togs vid mätvallar och från dropp och svagt rinnande läckagevatten på tunnelväggar. Proverna analyserades i det miljökemiska laboratoriet på Institutionen för bygg- och miljöteknik på Chalmers. Grundvattendata från befintliga provtagningar har också erhållits genom kontakt med olika konsultföretag som är eller har varit verksamma vid byggandet respektive driften och underhållet av olika bergtunnlar i Göteborg. Genom att de utfördes som en del av ett kandidatarbete utfördes analyserna endast på de parametrar som bedömdes relevanta för beständigheten för cement och stål. Analyser från tunnlar i centrala Göteborg redovisas i Tabell 9¹³.

Tabell 10. Grundvattenanalyser från tunnlar i centrala Göteborg

	Enhet	min	medel	max
pH (pot)		6,8	7,7	8,3
Konduktivitet	mS/m	81,3	998	4090
Temperatur	°C	11	15,7	20
Järn, Fe	mg/l	0,004	1,9	14,2
Mangan, Mn	mg/l	0,01	0,5	1,49
Sulfat, SO ₄	mg/l	32	106	350
Vätekarbonat, HCO ₃	mg/l	125	225	308
Klorid, Cl	mg/l	150	1613	4500
Kalcium, Ca	mg/l	11,4	161	626
Magnesium, Mg	mg/l	8,9	101	439
Natrium, Na	mg/l	97,6	160	218
Kalium, K	mg/l	5,8	32	122

Liksom i Stockholm finner man att grundvattnet är starkt påverkat av stadsmiljön vilket kanske tydligast märks av den förhöjda temperaturen. Vattnen är svagt alkaliska och har höga salthalter. Dessa höga salthalter visar en marin prägel som dock i allmänhet beror på relik grundvatten av hög ålder. Detta motiveras av att de höga salthalterna förekommer vid tunnarnas lågpunkter som t.ex passagen under Mölndalsån i närheten av Ullevi. Ett undantag är dock fjärrvärmestunneln under Göta Älv som direkt kan påverkas av en saltvattenkil nära älvbotten. I allmänhet har berggrundvattnen i centrala Göteborg högre salthalt än i Stockholm. Tunnelvattnen från centrala Göteborg kan jämföras med det redovisade typvattnet för urbergsområdena i Sydsverige, R-BH1 i Tabell 7. Den viktigaste skillnaden är den markant högre salthalten i göteborgsvattnen. Denna förklaras av det marina inflytandet både från relik havsvatten i lågt belägna områden i staden och till viss del infiltration av vatten från saltvattenkilen i Göta Älvs mynning.

Dessa data står i kontrast till vattenanalyser från borrhål kring Chalmerstunneln¹³, se Tabell 11. Denna tunnel är en spårvägstunnel har ett helt annat topografiskt läge än tunnlar i centrala staden. Den går genom den bergrygg som stadsdelen Johanneberg ligger på och är därmed belägen ovanför de lerfyllda sänkor som utgör dalgångar i staden. Liksom för proven från centrala staden är vattnen svagt alkaliska och vätekarbonaten förhållandevis hög. Detta är sannolikt en påverkan av stadsmiljön. Den stora skillnaden märks på ledningsförmåga och kloridhalt. De är inte anmärkningsvärt höga och någon påverkan av relik saltvatten kan egentligen inte märkas.

Tabell 11. Vattenanalyser från brunnar kring Chalmerstunneln¹³.

		min	medel	max
Konduktivitet	mS/m	30	42	52
pH	-	7,4	7,9	8,4
Al	mg/l	0,01	0,015	0,02
Ca	mg/l	11	25	46
K	mg/l	3,5	5,4	8,3
Mg	mg/l	1,7	4,7	6,9
Mn	mg/l	0,02	0,04	0,1
Na	mg/l	15	54	104
Fe	mg/l	<0,02	<0,02	0,11
HCO ₃	mg/l	119	164	237
Cl	mg/l	12	66	224

I samma undersökning redovisas också data från en brunnsinventering som utförts inför byggandet av en avloppstunnel i Partille öster om Göteborg, se Tabell 12.

Tabell 12. Vattenanalyser från brunnar i Partille¹³.

		min	medel	max
Brunnsdjup	m	22	64	103
Konduktivitet	ms/m	11	20	26
pH	-	6,2	7,2	8,1
Ca+Mg	mg/l	12	27	45
Fe	mg/l	<0,05	4,6	13
Mn	mg/l	<0,02	0,10	0,15
HCO ₃	mg/l	19	73	120

I detta fall är pH lägre liksom vätekarbonathalten. Analyser av kloridhalten var inte tillgängliga men den relativt låga ledningsförmågan indikerar att också kloridhalterna är låga.

Vattensammansättningen kan jämföras med Typvatten H-BP8 i Tabell 7. Detta representerar typiska urbergsvatten från områden över eller nära högsta kustlinjen i Sydsverige. Vattnen från Partille skiljer sig inte i något avseende från detta utan får sägas vara typiska representanter för denne grupp.

Sammanfattningsvis karakteriseras berggrundvattnen i centrala Göteborg av den höga salthalten som till stor del utgörs av NaCl. Vattnen är därför korrosiva. I högre terräng ovanför de lerfyllda sänkorna i staden har grundvattnen samma karaktär som i övriga urbergsområden i Sydsverige. Dock visar sig en påverkan från stadsmiljön i ett i allmänhet högre pH och en något högre vätkarbonathalt.

Mekanisk erosion av cement

En uppenbar fara för beständigheten av cementinjektering är erosion och uppblandning med grundvattnet i samband med injekteringen. Det innebär att cementsuspensionen späds ut och medför att kvaliteten på den stelnade injekteringen försämras och om det går tillräckligt långt stelnar inte injekteringen över huvudtaget. I det följande redovisas hur cementen tränger in i bergsprickorna och vilka mekanismer som är kritiska för att en injektering av god kvalitet skall bli resultatet.

Spridning av cementinjektering en bergsspricka

Spridning av bruket i bergets sprickor beror på brukets egenskaper, sprickornas vidd och injekteringstekniken. De viktigaste bruksparametrarna är flytgränsen, τ_0 , som anger dess styvhet, och inträngningsförmågan, b_{crit} , som anger den minsta sprickvidd, b , det kan tränga in i. Sprickvidden varierar över sprickplanen. Man har funnit¹⁴ att den hydrauliska aperturen, som anger den hydrauliskt effektiva sprickvidden, är en god indikator också för den sprickvidd som bruk måste tränga in i. De viktigaste parametrarna som styrs av injekteringstekniken är injekteringsövertrycket $\Delta p = p_g - p_w$, som är skillnaden mellan injekteringstryck och vattentryck och injekteringstiden. Den maximala inträngningen styrs av när kohesionen mot sprickväggarna balanserar injekteringsövertrycket:

$$I_{max} = \frac{\Delta p}{2\tau_0} \cdot b \quad (1)$$

I praktiken driver man injekteringen inte så långt eftersom inträngningen avstannar med tiden. Med rimliga injekteringstider når man dock 50 – 80 % av maximal inträngning.

Frontstabilitet

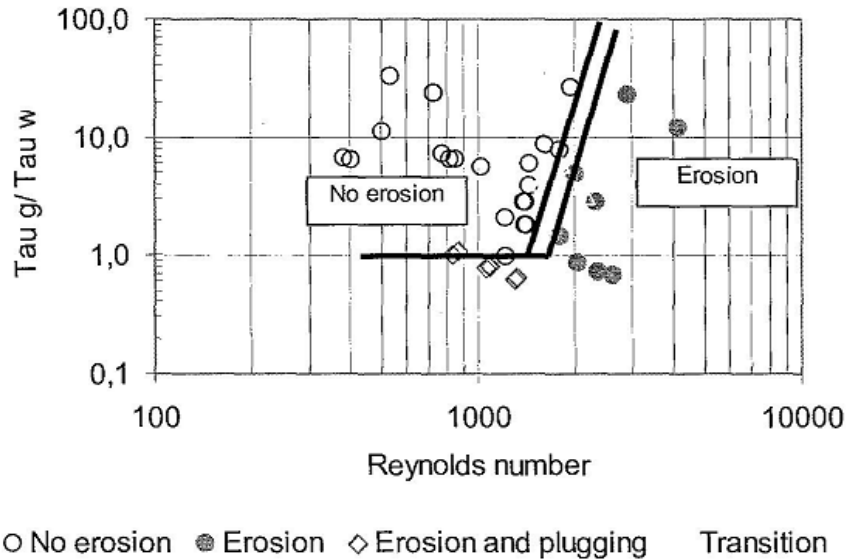
För att undvika utspädning av cementsuspensionen fordras det att det inträngande bruket har en stabil sammanhängande front mot grundvattnet för att den inte ska brytas ned och spås ut. Villkoret för detta ges av det så kallade mobilitetstalet, som i praktiken i detta fall är lika med kvoten mellan viskositeterna av den undanträngda vätskan, vatten, och den undanträngande, injekteringsbruk: $M = \mu_w / \mu_g$. Så länge mobilitetstalet är mindre än ett är fronten stabil¹⁵.

Eftersom injekteringsbruket som regel har högre viskositet än vatten, är fronten stabil så länge den rör sig framåt, dvs. så länge man pumpar in cementbruk i sprickorna. Avbryter man inpumpningen löper man emellertid stor risk att man vänder på flödesriktningen så att vatten letar sig igenom bruket och man får kanaler, *fingering*, och utspädning av bruket innan det härdat. Det är därför mycket viktigt att man inte avbryter en injektering förrän man fått så stor inträngning att kohesionen mellan bruk och sprickvägg är så stor att vattentrycket kan balanseras. Detta villkor måste följas och fordrar att man instruerar och motiverar den personal som gör injekteringen, då det upplevs som en avvikelse mot praxis.

Erosion

Erosion av injekteringsmedlet sker när hastigheten för det förbiströmmande grundvattnet ger en friktion mellan vatten och bruk som är så stor att det transporteras bort med vattnet. Erosion av cementbruk har studerats i laboratorium. Dessa undersökningar har visat att ett turbulent flöde i bergssprickorna ger en stor risk för erosion av injekteringsbruket, medan vid laminärt flöde gradienten måste vara så hög att friktionen för vattnet är större än injekteringsbrukets

flythållfasthet, τ_0 , se Figur 10. Under injektion däremot sker rimligtvis alltid en viss erosion vid inträngningsfronten. Detta saknar emellertid betydelse så länge fronten rör sig framåt, se ovan, men om injektionen upphör (dvs trycket släpps för tidigt) blir erosion genast en faktor att räkna med och om fingering uppstår blir erosionen ett stort problem för härdningen och därmed också för beständigheten.



Figur 10. Resultat av erosionsförsök med cementbruk²¹. Erosionsbenägenhet som funktion av injekteringsbrukets flythållfasthet och Reynoldstal för grundvattenflödet i sprickorna.

Sammanfattningsvis är därmed erosion ett problem endast vid ett dåligt injekteringsutförande. Injektering måste ske vid designövertryck, Δp , som är högre än det vilande vattentrycket och under så lång tid att tillräcklig inträngning nåtts för att undvika fingering och utspädning.

Transportmekanismer för lakningsprodukter från injektering

Genom att en kommunikationstunnel under grundvattennivån har ett lägre tryck än grundvattnet kring den läcker grundvatten in i tunneln. Det innebär att det finns en hydraulisk gradient från berget utanför in mot tunneln.

Lakning av cement som injekterats i bergets sprickor medför att lakprodukterna också transporteras in i tunneln. Grundvattnet som lakar strömmar då antingen genom injekteringsbruket och lakar det direkt eller också transporteras lakprodukterna med diffusion ut till grundvatten som strömmar i ofullständigt injekterade sprickor in till tunneln. Genom att flödet i de oinjekterade sprickorna är mycket snabbare än genom injekteringen kan man begränsa sig till att studera två processer:

1. Flöde genom injekteringen.
2. Diffusion till förbiströmmande grundvatten (som sedan efter kort tid når tunneln).

Gradienter kring tunneln

Läckaget till en tunnel, q [$\text{m}^3/(\text{s}\cdot\text{m})$] kan skattas med följande formel¹⁶:

$$q = \frac{2\pi K_0 H}{\ln(2H/r_t) + (K_0/K_{inj} - 1) \cdot \ln(1+t/r_t) + \xi} \quad (2)$$

Här är H grundvattennivån över tunnelbotten, K_0 och K_{inj} är den hydrauliska konduktiviteten hos berget utanför tunneln och i den injekterade zonen. r_t är tunnelradien och t är tjockleken på den injekterade zonen. ξ är skinfaktorn som summerar alla termer som ger ett inflödesmotstånd till tunneln. För approximativa skattningar av gradienten (tumregler) kommer följande parametervärden att väljas. Som ekvationen är uppbyggd ger de ett rimligt värde på gradienten inom ett ganska brett intervall och kan användas som tumregler för vanliga kommunikationstunnlar. Är kravet på noggrannhet större kan man givetvis använda platsspecifika parametrar:

- $K_0 \gg K_{inj}$
- $H \approx 50$ m och $r_t \approx 5$ m vilket ger $\ln(2H/r_t) \approx 3$
- $t \approx 10$ m vilket ger $\ln(1+t/r_t) \approx 1$
- $\xi \approx 5$ i ett normalt uppsprucket berg

Gradienten omedelbart innanför tunnelväggen kan vi uppskatta genom:

$$-\frac{dh}{dr} = \frac{q}{2\pi K(r) \cdot r} \quad (3)$$

Kombinerar vi Ekvation 1 och 2 får vi:

$$-\frac{dh}{dr}(r) = \frac{H}{r} \cdot \frac{K_0}{K(r)} \cdot \frac{1}{\ln(2H/r_t) + (K_0/K_{inj} - 1) \cdot \ln(1+t/r_t) + \xi} \quad (4)$$

För en oinjekterad tunnel är gradienten som störst omedelbart innanför tunnelväggen. Här gäller $r \approx r_t$ och $K(r) = K_0 = K_{inj}$. Detta ger:

$$-\frac{dh}{dr}(r) = \frac{H}{r_t} \cdot \frac{1}{\ln(2H/r_t) + \xi} \quad (5)$$

Med insatta värden enligt ovan får vi:

$$\boxed{-\frac{dh}{dr}(r_t) \approx \frac{H}{8r_t}} \quad (6)$$

För detta fall är två punkter av intresse; omedelbart innanför tunnelväggen i den injekterade zonen, $r \approx r_t$ och $K_r = K_{inj}$, omedelbart utanför den injekterade zonen, $r = r_t + t$ och $K_r = K_0$.

I den injekterade zonen finner vi:

$$-\frac{dh}{dr}(r_t) = \frac{H}{r_t} \cdot \frac{K_0}{K_{inj}} \cdot \frac{1}{\ln(2H/r_t) + (K_0/K_{inj} - 1) \cdot \ln(1+t/r_t) + \xi} \quad (7)$$

Vilket med angivna värden ovan ger:

$$\boxed{-\frac{dh}{dr}(r_t) \approx \frac{H}{r_t}} \quad (8)$$

Omedelbart utanför den injekterade zonen blir gradienten:

$$-\frac{dh}{dr}(r+t) = \frac{H}{r+t} \cdot \frac{1}{\ln(2H/r_t) + (K_0/K_{inj} - 1) \cdot \ln(1+t/r_t) + \xi} \quad (9)$$

Som med de angivna värdena kan förenklas till:

$$\boxed{-\frac{dh}{dr}(r+t) \approx \frac{H}{r+t} \cdot \frac{K_{inj}}{K_0}} \quad (10)$$

Som vi ser medför injekteringen, om den är väl utförd, att gradienten i den injekterade zonen ökas med nästan en tiopotens, medan den utanför injekteringen minskas med mer än kvoten mellan konduktiviteterna det injekterade och oinjekterade berget. Ofta säger man att denna kvot måste vara mindre än 1/10 för att injekteringen ska ge resultat vilket också givetvis påverkar gradienterna.

Lakning genom vattenutbyte

Injekteringen i bergets sprickor har en liten men mätbar hydraulisk konduktivitet.

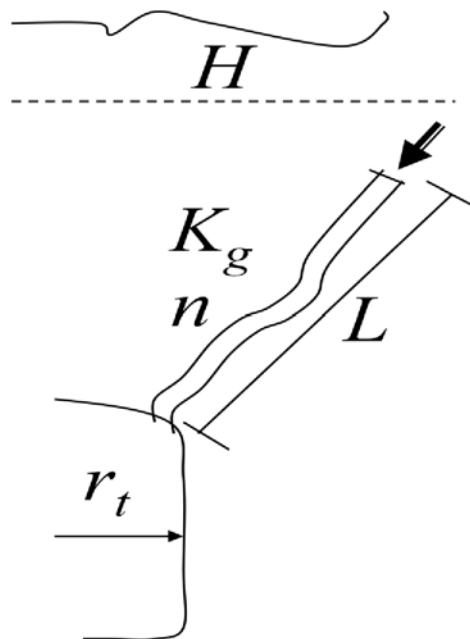
Undersökningar i Stripaprojektet¹⁷ redovisar laboratorievärden omkring $K \approx 10^{-14}$ m/s eller mindre. En modern handbok om inneslutning av avfall¹⁸ anger värden omkring $K \approx 10^{-12}$ m/s. Detta värde är antagligen mer realistiskt då det avser förhållandena i fält.

Grundvattenflödet genom injekteringen kommer att styras av gradienten genom den injekterade zonen och konduktiviteten hos det stelade injekteringsmedlet, se Figur 11. Flödeshastigheten, v , genom injekteringen bestäms av Darcy's lag:

$$v = -\frac{dh}{dr} \cdot \frac{K}{n} \quad (11)$$

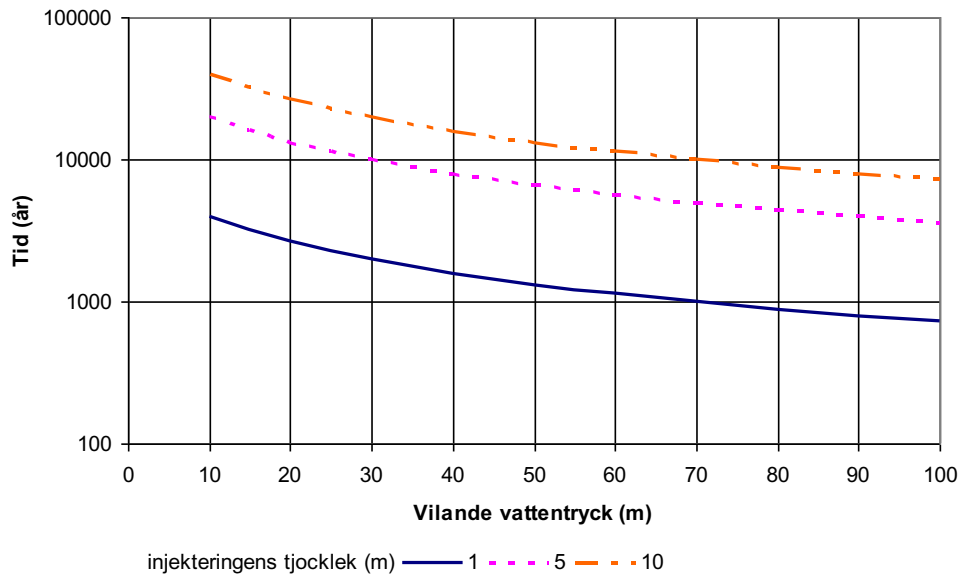
Här är n den härdade injekterings porositet som kan uppskattas till ca 50 %. Flödestiden genom en injekterad zon med tjockleken t som motsvarar längden, L , på en injekterad spricka i Figur 11 blir då:

$$t_{fl} = \frac{L}{v} \quad (12)$$



Figur 11. Urlakning av genomströmning genom injekterad spricka.

Figur 12 visar utbyttestiden (med advektion) för olika vilande vattentryck och tjocklek på den injekterade zonen.

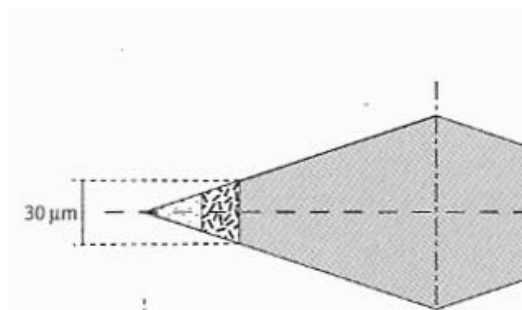


Figur 12. Utbytestid för porvattnet i injekterad cement vid olika vilande vattentryck.

Givetvis är tiderna i Figur 12 mycket ungefärliga men vi ser att för normal tjocklek på den injekterade zonen, $t \approx 5$ m, blir utbytestiden över 1000 år eller mer vid de vilande vattentryck som är aktuella. Urlakning på grund av vattenflöde genom det härdade injekteringsbruket får därför ses som en osannolik orsak till urlakning.

Diffusion

Diffusion av porvatten från cementen kan vara en annan orsak till urlakning. Mekanismen illustreras av Figur 13¹⁹.



Figur 13. Modifierat efter Pusch 1991.

Transporten av porvatten sker från cementen ut till den öppna delen av sprickan med diffusion snarare än genom flöde genom den injekterade cementen. Den vidare transporten sker sedan med ett grundvattenflöde i de öppna kilarna i figur 13.

Diffusionen av urlakade joner från cementen ut till de öppna kilarna styrs både av diffusiviteten i vatten för den jon som avses dels av formationsfaktorn för materialet (cementen) enligt:

$$C/C_0 = \operatorname{erfc}\left(\frac{x'}{2\sqrt{D't}}\right) \quad (13a)$$

$$D' = D_w D^* \quad (13b)$$

Här är C/C_0 den relativa koncentrationen på avståndet x' från en källa/sänka. D' är den effektiva diffusiviteten som är produkten för diffusiviteten i vatten, D_w , och formationsfaktorn D^* . Diffusiviteten i vatten finns publicerat i standardverk²⁰. Värden för några vanliga joner ges i Tabell 13. En intressant följd av Ekvation 13a är att diffusionens längd- och tidsskalor är kopplade till varandra genom uttrycket inom parentesen. Detta medför att om vi är intresserade av processer som verkar under lång tid, t_L , och stor geometrisk skala, x'_L , kan vi studera processerna principiellt i liten skala, x'_l , under kort tid, t_l . Förhållandena mellan skalorna ges av:

$$\left(\frac{x'_L}{2\sqrt{D't_L}}\right) = \left(\frac{x'_l}{2\sqrt{D't_l}}\right)$$

Detta förhållande utnyttjas i det följande för att utforma ett lakningstest som visar vilka nedbrytningsreaktioner som kan inträffa i cementen.

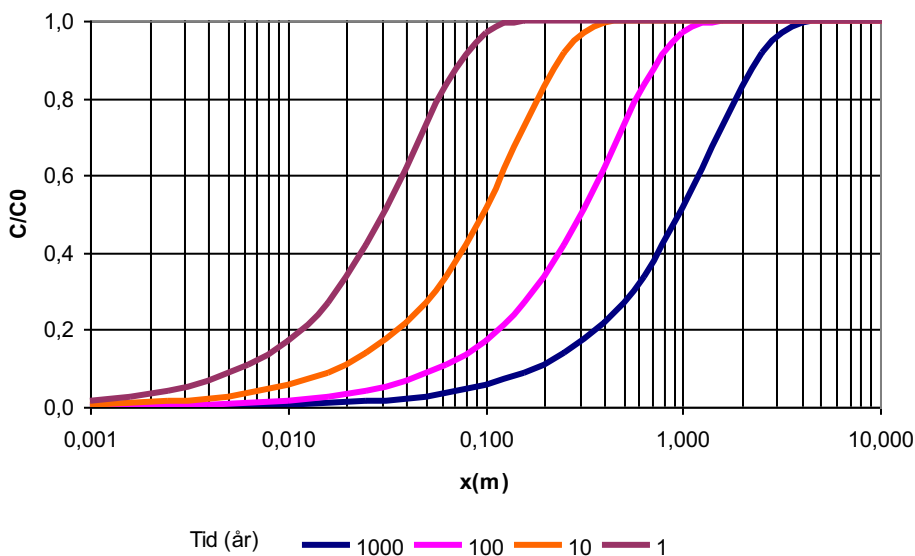
Tabell 13. Diffusiviteten i vatten för några vanliga joner.

Jon	D_w [m^2/s]
H^+	93,1E-10
Na^+	13,3E-10
Ca^{2+}	7,93E-10
HCO_3^-	11,8E-10
Cl^-	20,3E-10
OH^-	52,7E-10

Som framgår av tabellen är klorid-, väte- och hydroxyljonerna lätttrörligare än de övriga.

Formationsfaktor för cementpasta är svårare att finna data för. Den effektiva diffusiviteten för hydroxyljonen har angetts²¹ till $D' \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ vilket skulle medföra en formationsfaktor $D^* \approx 3 \cdot 10^{-3}$.

Diffusionen innebär i detta fall att halten av ett löst ämne (t.ex. hydroxyljonen) i cementens porvatten kommer att vandra ut i det passerande flödet i den öppna delen av sprickan. Den kvarvarande halten på avståndet x' från gränssytan kan då beräknas med Ekvation 12a, se Figur 14.



Figur 14. Diffusion av en jon med $D'=10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ vid vissa tidpunkter.

Som framgår av figuren är koncentrationsgradienten och uttransporten stor men inträngningen liten för korta tider. För långa tider är uttransporten mycket liten. Efter 100 år har diffusionen nått 3-4 m in i det cementinjekterade området. En följd av detta är att en puls med högt pH uppträder direkt efter att injekteringen gjorts och den klingar av inom ett år. Därefter blir processen mycket långsam och transport av joner från cementen mycket långsam.

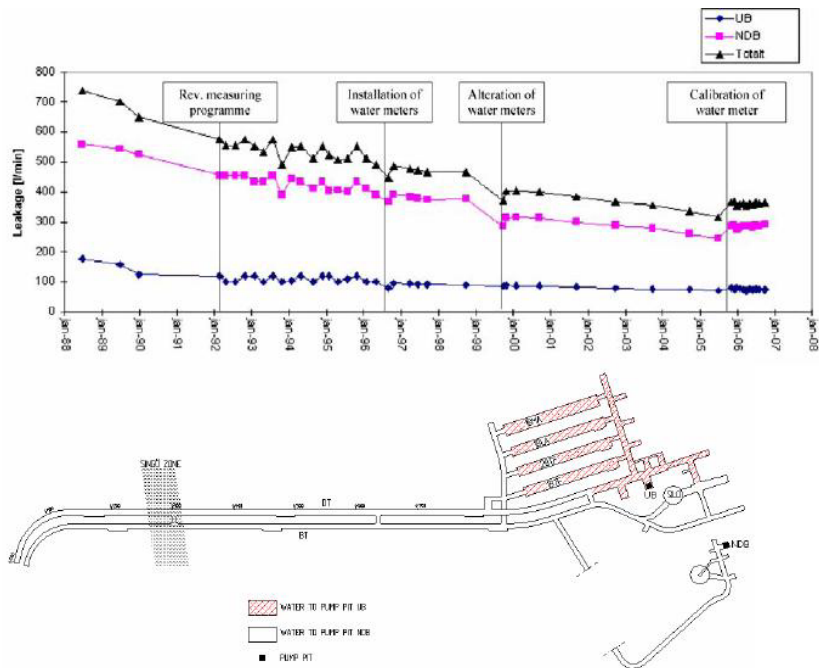
Indikationer på utlakning i byggda tunnlar

Alla som har varit i en injekterad tunnel har sett de droppstenar som bildas i taket ganska snart efter att tunneln byggts. De består av kalk och ursprunget till dem är injekteringen. Det kan därför vara rimligt att anta att de också är indikationer på att injekteringen bryts ned och lakas ut i berget.

I samband med gjutningen av provkroppar för lagningsförsöken avgår en del av vattnet i cementsuspensionen och lägger sig ovanpå den stelade cementpastan. Detta vatten kan antas motsvara porvattnet i cementsuspensionen. Detta cementvatten är starkt alkaliskt, $\text{pH} = 12,8$, och innehåller en hög halt kalciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, samt också en hög halt löst silica, SiO_2 .

På motsvarande sätt avgår vatten från färskt injekteringsbruk. Detta medför att dränagevatten från injekterade tunnlar i samband med injekteringen har högt pH. Mängden begränsas dock av mängden injekteringsbruk. Detta visar sig också genom att pH på läckagevattnet går ned efter en tid och som framgår av Tabell 9 och 10 är läckvattnet endast svagt alkaliskt. Detta har dessutom sannolikt ett samband med det marina inflytandet och påverkan från stadsmiljön. Man kan också konstatera att de droppstenar man ser i tunnarna inte motsvarar mängden injektering.

Om injekteringen skulle brytas ned borde man också se ett ökat inflöde till tunnarna med tiden. Emellertid är snarare det bestående intrycket att inläckaget minskar med tiden. Detta kan också förklaras av andra orsaker. En mätserie från SKBs förvar för låg och medelaktivt radioaktivt avfall i Forsmark, SFR²², som ligger under Östersjön, visar emellertid en tydlig minskning med tiden, se Figur 15.



Figur 15. Inflöden till SFR i Forsmark.

Här kan man inte förklara minskningen av läckaget med en allmän sänkning av grundvattenytan eller liknande orsaker. Den enda rimliga förklaringen är att berget kring anläggningen blivit tätare med tiden. En minskning av inläckaget med tiden har man också funnit vid SKBs Äspölaboratorium vid Oskarshamn.

Det mest kända exemplet där man konstaterat att injekteringsbruk inte finns kvar där det borde vara, och alltså sannolikt lakats ut, är injekterings-skärmen under Suorvadammen⁹. Det som utmärker grundvattnet här är dess jonfattighet. Representanter för denna vattentyp är typvatten SM 8507 i Tabell 7.

Nedbrytningsmekanismer

Cementbaserade material består till stor del av föreningar som är vattenlösliga även om lösligheten i många fall är mycket låg. Cement i kontakt med vatten är termodynamiskt instabilt men upplösningen sker så långsamt att cementstrukturen under rätt förhållanden kan behålla sin integritet i hundratals år. Då cement för spricktätning i de flesta fall kan betraktas som mättat med vatten kan små löslighetsvariationer ge stor effekt på tätningens effektivitet och livslängd^{23,24,25}.

Vanligen använda berginjekteringsmaterial baseras huvudsakligen på samma typ av klinker som används för konstruktionsändamål, i allmänhet portlandcement. Ofta vill man använda mycket finmalda produkter för att erhålla goda flytegenskaper och hög inträngningsförmåga. På grund av sin större tillgängliga yta för reaktion kommer ett finmalt cement att reagera snabbare och intensivare än ett grovmalt vilket kan försvåra inträngningen. Den valda cementsammansättningen blir en kompromiss mellan inträngningsförmåga och härdningshastighet. En bättre överblick av de processer som styr nedbrytning av cement under dessa specifika förhållanden skulle kunna vara till stor hjälp för att formulera en optimal cementblandning för injektering^{19,26,27,28,29,30}.

Den tillgängliga litteraturen på cementbeständighet är i hög grad fokuserad på åldring och nedbrytning av betong och betongstrukturer. En stor del av det genomgångna materialet avhandlar också problemställningar relevanta för tätning av slutförvaringsplatser för använt kärnbränsle och annat radioaktivt avfall. Detta innebär i vissa fall behandling av specifika förhållanden som till exempel tätningens beständighet mot strukturförändringar orsakade av radioaktiv strålning medan andra processer behandlas mer översiktligt. Ett exempel är karbonatisering av cement vilket ibland bortses ifrån på grund av den låga karbonatjonhalten (löst koldioxid) i de djupa grundvatten som är aktuella vid djupförvar.

Omnämnda mekanismer

I litteraturen omnämnda åldringsmekanismer inkluderar främst^{23,31,32}:

- Alkali-silikareaktion, vilken kan leda till försvagning av kristallstrukturen, volymökning och sprickbildning.
- Sulfatangrepp, vilken kan leda till försvagning av kristallstrukturen, volymökning och sprickbildning.
- Karbonatisering, vilket leder till upptag av CaO, utfällning av CaCO₃ och minskad permeabilitet.
- Dekalcifiering (urlakning), vilken leder till upplösning och förlust av kalcium, ökad permeabilitet och potentiellt svåra strukturskador.
- Kloridpenetrering, vilket kan leda till korrosionsangrepp på metalliska armeringselement med påföljande sprickbildning.

Andra nedbrytningsprocesser som kan bedömas ha mindre relevans för denna studie innefattar bland annat:

- Uttorkning med påföljande krympning och sprickbildning.
- Omkristallisation (förändringar av cementets struktur och egenskaper).
- Brand och andra högtemperaturprocesser.
- Andra kemiska angrepp i specifika (främst industriella) miljöer.
- Biologiska processer
- Fysikaliska angrepp (till exempel mekanisk påverkan, vibrationer, frostsador)

Alkali-silikareaktion

Vatten som permeerar det porösa cementet blir kraftigt alkaliskt och i alkali-silikareaktionen reagerar hydroxidjoner i porlösningen med reaktiva kiselfaser på ytan av de aggregerade cementpartiklarna. Reaktionen resulterar dels i upplösning av kalciumsilikater vilket försvagar strukturen och dels i bildning av en kiselgel med större volym än originalsilikaten vilket kan ge upphov till sprickbildning, särskilt i cementmaterial med höga halter av natrium och kalium^{23,33,34}.

För betongkonstruktioner är alkali-silikareaktionen en uppenbar riskfaktor och det eftersöks aktivt metoder för att mäta och karaktärisera alkali-silikareaktioner^{35,36,37}.

För tätning av bergsprickor är emellertid läget något annorlunda. Tunna sprickor medför användande av relativt små mängder injekteringsmedel och den svällande kraften blir för svag för att spränga upp nya sprickor eller utvidga befintliga sprickor. Svällning kan bara ske i befintliga utrymmen och ger snarare upphov till en förbättring av injekteringsmedlets tätande verkan²⁸.

Sulfatangrepp

Portlandcement med hög permeabilitet har låg motståndskraft mot vatten med hög sulfathalt och sulfatangrepp kan medföra dekalcifering och sprickbildning^{23,38}. Litteraturen innehåller många beskrivningar av betongkonstruktioner som skadats av sulfat^{39,40} och som motmedel föreslås bland annat begränsning av halten trikalcialuminat (C_3A) i cementmaterialet^{23,41}. I svenska naturliga grundvatten är sulfathalten i allmänhet alltför låg^{42,43} för att sulfatangrepp ska vara ett allvarligt problem för cementbaserade injekteringsmedel i berg. I likhet med alkali-silikareaktionen har sulfatreaktionen, i den mån den över huvud taget förekommer, snarare en positiv påverkan på tätning av bergsprickor²⁸.

Karbonatisering

Karbonatjoner (löst CO_2) i grundvattnet kan reagera med kalciumjoner i porlösningen och bilda olöslig kalciumkarbonat, $CaCO_3$. Utfällningen av $CaCO_3$ leder i allmänhet till minskad porstorlek och därmed minskad permeabilitet⁴⁴. Reaktionen sänker dock pH i porlösningen vilket löser ut mer kalcium ur cementets kalciumsilikatstruktur och kan så småningom, vid ständig nytillförsel av karbonatjonhaltigt vatten, leda till att strukturen helt töms på kalcium^{23,45,46}. Processen är relativt volymsneutral²⁸ men för betongkonstruktioner kan strukturskador i karbonatiserad cement i samverkan med sänkt pH möjliggöra penetrering och korrosionsattacker på armeringselement från andra ämnen, till exempel klorid- eller sulfatjoner^{23,45,47}.

För cementinjekteringsmedel är omfattningen av karbonatiseringsproblemet något oklar. I miljöer med höga karbonatjonhalter och ständigt flöde av grundvatten kan man tänka sig att dekalcifering blir resultatet. I tät cement med låg permeabilitet skulle detta kunna ge ett ytlager med kalciumkarbonat som sedan skyddar inre delar från ytterligare dekalcifering⁴⁴. Bildad $CaCO_3$ kan dessutom tänkas utfällas nedströms reaktionsplatsen, med ytterligare förbättrad tätning som följd och måttlig karbonatisering kan möjligen vara en fördel för tätning med cementinjekteringsmedel. Den detaljerade karbonatkemin är välkänd⁴⁸ medan kunskaperna om vattenmiljön i cementtätade bergsprickor är sämre²⁸.

Dekalcifiering (urlakning)

De grundläggande processerna som leder till dekalccifiering av cementmaterial är välkända. De flesta komponenterna i portlandcement är mer eller mindre vattenlösliga. Flödande rent vatten, i synnerhet mjukt vatten med låga Ca^{2+} -halter, kan förväntas lösa upp främst kalciumhydroxid, men också kalciumsilikater och alkalihydroxider, samt bryta ner hydratiserade silikat- och aluminatfaser. Kalciumförlusten leder till ökad porositet och därmed ökad permeabilitet och vattentransport genom materialet vilket i sin tur accelererar löslighetsreaktionerna. Urlakning av cement leder i slutänden till att allt som finns kvar av cementstrukturen är en olöslig kiselgel och hydroxider av aluminium och järn, med avsevärd förlust av strukturell styrka^{49,50,23,51,52,53,54,28,55}.

För att motverka urlakning av injekterat material använder man i möjligaste mån en tät cementblandning (låg kvot vatten/cement) för att minimera permeabiliteten. Om vattnet inte kan passera genom cementen måste jontransport och upplösning ske genom diffusion från ytan genom materialet, en betydligt långsammare process som blir allt långsammare allteftersom det olösliga skikt av reaktionsprodukter genom vilket diffusionen måste ske växer i tjocklek^{19,28}. Man har vid undersökningar av gammal betong kunnat bedöma att hastigheten för diffusionsstyrd urlakning avtar med roten ur tiden och att lakningen når ett djup av mindre än 1 cm på 100 år och 2 cm på 1000 år²⁵.

Litteraturen är ganska rik på experimentella data från laborieförsök där enstaka parametrar undersökts. Några exempel på dekalccifieringsstudier ur de allra senaste årgångarna av *Cement and Concrete Research* inkluderar röntgenmikrotomografistudier av porositetsutvecklingen under lakning⁵⁶, mätningar av strukturella volymförändringar⁵⁷, lakningstest av specialbetong i artificiellt grundvatten⁵⁸, strukturförändringsanalyser under syraaccelererade lakningsförsök⁵⁹ och studier av mekaniska egenskaper under kemiskt accelererad lakning (koncentrerad ammoniumnitrat)⁶⁰.

Teoretiska arbeten som till exempel termodynamisk modellering av upplösning av kalciumsilikathydratgel⁶¹, jämviktsberäkningar på hydratiserade faser vid olika fuktighetsgrader⁶², MD-modellering av gränssytor mellan fast fas och vätska⁶³ och beräkningar av diffusion genom cementfasen⁶⁴ förekommer i något blygsammare omfattning.

Gemensamt för många undersökta publikationer är att mer tillförlitliga experimentella och beräknade data på porlösningar saknas och efterfrågas⁶⁵.

Kloridpenetrering

Särskild uppmärksamhet krävs för cement- och betonganvändning i kloridrika miljöer varav de mest uppenbara är miljöer i närhet av havsvatten och vägsalt. Förekomsten av kloridjoner, Cl^- , medför normalt i sig själv ingen påverkan på cementmaterial, men andra typer av angrepp kan öka cementens permeabilitet och på så vis skapa förutsättningar för att kloridjoner ska kunna penetrera djupt in i strukturen. Armeringselement av stål i frisk betong skyddas av ett oxidlager vilket stabiliseras av porlösningens höga pH och förhindrar ytterligare attack. Detta oxidlager kan brytas ner vid låga pH (orsakat av dekalccifiering eller karbonatisering) eller i närvaro av kloridjoner. Rostbildning resulterar i en volymökning som kan orsaka sprickbildning i den omgivande betongen. Sammantagna leder dessa angrepp till att kloridinducerad korrosion av metalliska armeringselement är en av de vanligaste orsakerna till strukturell betongkonstruktioner^{23,66}.

Den avgörande faktorn i kloridangrepp är i allmänhet hastigheten med vilken kloridjonerna kan diffundera in i cementstrukturen, vilket medför att åtgärder som motverkar karbonatisering och dekalcfiering också är de mest effektiva mot kloridpenetrering. Litteraturen avhandlar till stor del praktiska och teoretiska studier av parametrar som styr diffusionshastigheten^{67,68,69,70}, men studier av tillsatser för att inhibera kloridinducerad korrosion förekommer också^{66,71}.

Experiment och modellering: Översikt

Utlakning av komponenter som kalcium, Ca, ur cementmatrisen kan pekats ut som den huvudsakliga orsaken till nedbrytning av cementbaserade injekteringsmedel. Därutöver bör pH i porlösning i kontakt med den fasta cementfasen vara en avgörande parameter för kontroll av cementfasens stabilitet i vattenmiljö.

För att utvärdera stabiliteten hos cement i olika vattenmiljöer kan man studera cementets upplösningsbeteende i olika vattentyper samt vid olika pH. Genom att genomföra experiment vid extrema pH (pH = 2 - 12) har vi utvärderat cementets stabilitet under svårast tänkbara förhållanden. Cementet finfördelades till partikelstorlekar omkring 100 µm för att öka kontaktytan cement/vatten och accelerera de diffusionsprocesser som styr nedbrytningen.

Erhållna experimentella data användes som indata för datormodellering av upplösningsprocesserna för att identifiera de kritiska parametrar som är avgörande för upplösningen av de olika fasta faser som finns närvarande i cementet.

Experimentell metodik

Valet av satsvisa laktionsförsök i detta projekt baserar sig på föreslagna riktlinjer för en europeisk standardmetod för laktionsförsök vid utvärdering av stabilitet hos fasta material^{72, 73}.

Satsvisa laktionsförsök

Ett laktionsförsök har som mål att efterlikna de processer som förekommer i naturliga miljöer i ett laboratorium under accelererade förhållanden. I detta fall ska vi efterlikna de reaktioner som förekommer då injekterad cement i fina sprickor kommer i kontakt med grundvatten. Vi kan således säga att vi med laboratorietester försöker simulera långsiktiga naturliga processer under en kort tid genom att manipulera reaktionsförhållandena. Processerna accelereras selektivt genom att:

- 1) öka kontaktytan cement/grundvatten (genom finfördelning av cementet)
- 2) påverka lösligheten för silikater och karbonater (genom extrem pH)

Laboratieförsöken har genomförts i en klimatkammare tempererad till +7 °C, väl i linje med naturligt förekommande grundvattentemperaturer. Temperaturen är en parameter som vanligen har kraftig effekt på de flesta kemiska processer men vi ville i detta fall särskilt undvika att accelerera försöken med hjälp av förhöjd temperatur. De termodynamiska sambanden är tillräckligt komplexa utan att vi samtidigt ändrar kinetiken med en temperaturhöjning. Om vi inte känner till detaljerna i systemets kinetik (reaktionsordning, elementarreaktioner etc.) på förhand, vilket vi inte kan vara säkra på att vi gör, så kommer vi att tvingas till ganska grova antaganden om temperaturrens inverkan. Ett framtida projekt som kan integrera molekylodynamiksimuleringar med både jämviktsberäkningar och laboratieförsök skulle kunna belysa kinetiken bättre!

Tätningseffektiviteten hos ett injekteringsmedel beror till stor del på medlets förmåga att penetrera fina sprickor och spalter med dimensioner ner mot 100 µm. Nedbrytningen av det injekterade materialet i dessa fina sprickor börjar omedelbart när cementet kommer i kontakt med grundvattenflöde och kommer att styras av vattnets diffusion in i cementet, i kombination med diffusion av cementets olika kemiska komponenter ut ur cementmatrisen. Kontaktytan

cement/vatten kommer på så sätt att förflyttas allt eftersom cementet bryts ner. För att accelerera dessa diffusionsprocesser och öka den aktiva ytan vilket i sin tur leder till en förhöjd lakning av lösliga ämnen ur den fasta cementmatrisen krossades det härdade cementet till partikelstorlekar omkring 100 µm.

De satsvisa lakttesterna utformades för att simulera cementets löslighet vid olika pH-värden och vid olika mängder vatten som kommer i kontakt med cementet. De krossade cementpartiklarna blandades med vatten i förhållandet vätska/cement = 5, det vill säga 50 ml vatten blandades med 10 g krossat cement. Blandningen skakades på så sätt att flaskan vändes med 33 varv per minut under 24 timmar. Skaktid och vattenmängd valdes för att simulera lakning av komponenter i en fast matris under lång tid, till exempel 100 år. Notera särskilt att detta försöksupplägg är i mycket god överensstämmelse med standardtest som redan används i Nederländerna och med stor sannolikhet kommer att ligga till grund för framtida standardlakttest för fasta material i EU.

Vi kan här göra en jämförelse med de tidsskalor vi är intresserade av för injekteringen in situ. Här är längdskalan meter och tidsskalan många år. En beräkning av den tidsskala som lakttesterna motsvarar i meterskala ger:

$$t_L = \left(\frac{x'_L}{x'_l}\right)^2 \cdot t_l = \left(\frac{1}{10^{-4}}\right)^2 \cdot 1 = 10^8 \text{ d} = 2.7 \cdot 10^5 \text{ år}$$

Tidsskalan är så lång att vi på goda grunder kan anta att all nedbrytning vi kan förvänta oss sker under lakttestet med de hydrokemiska betingelser som råder i den. Vi måste dock ta i beaktande att reaktionerna tar en viss tid under försöket. Detta har inte med diffusionsprocessen att göra och gör att den verkliga tidsskalan inte helt motsvarar den långa tid som beräknats ovan. Försöken genomfördes med olika typer av vatten med sammansättning enligt Tabell 14.

Många lösligheter för viktiga cementkomponenter som silikater och karbonater är mycket starkt pH-beroende. En separat serie lakningsförsök genomfördes vid fixerade pH-värden i området pH 2 till 9. pH justerades genom tillsats av syra (salpetersyra, HNO₃ 10M) eller bas (natriumhydroxid, NaOH 10M) till blandningen av cement och vatten. pH-justeringen utfördes kontinuerligt genom hela försökstiden. Dessa försök var speciellt utformade för att simulera cementets upplösningsbeteende vid extrema förhållanden. Cement är ett poröst material och när det kommer i kontakt med vatten kommer lösliga komponenter att frigöras från den fasta matrisen. I porlösningen kan koncentrationen av lösliga specier bli mycket hög. Dessa höga koncentrationer leder till hög jonstyrka och pH-värden som kan vara betydligt högre än i den utvändiga bulkfasen. Den kraftigt koncentrerade lösningen i porvätskan kan förstärka upplösningen av vissa solida faser i cementet och slutligen leda till nedbrytning av materialet.

Kemiska analyser av vätskefas och fast fas

Kontinuerligt under projektets gång analyserades alla lakvatten med avseende på Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, pH, konduktivitet, HCO₃, SO₄, Cl och SiO₂. Flera analysmetoder användes, bland annat jonkromatografi, röntgenfluorescens, ICP-MS och absorptionsspektrometri.

De olika cementens fasta faser före och efter lakning analyserades med röntgendiffraktometri.

Modellering av cementlöslighet i olika vattenmiljöer

Modellering av cementlöslighet har som mål att underlätta förståelsen för vilka faktorer som kontrollerar lösligheten av olika komponenter och slutligen nedbrytningen av cementets fasta matris. För att kunna modellera lösligheten användes de experimentella data som blev resultatet av de lakningsförsök vid olika pH-värden som beskrivits i föregående avsnitt. Experimentella upplösningstester ger översiktlig information om cementets löslighet under olika förhållanden, men det är också av stort värde att känna till vilka fasta faser som löses upp i olika miljöer och vilka eventuella nya faser som kan bildas. Modellering kan ge denna typ av information. Dessutom kan modellering ge oss möjlighet att detaljundersöka effekterna av olika jonspecier på lösligheten, lösningens jonstyrka, etc. Denna typ av information är mycket användbar vid beslutsfattande om nya material. Om en ny typ av cement skall injekteras i en bergfraktur skulle vi kunna göra tidiga gissningar om cementets löslighet enbart genom att känna till sammansättningen av cementet och grundvattnet.

Vid modellering av cementlöslighet krävs noggrant övervägande vid val av den modell som skall användas vid beräkningarna. Som nämnts tidigare kan både jonstyrka och pH nå mycket höga värden i cementets porlösning. Eftersom våra experiment omfattar ett brett pH-område (pH 2-12) kan vi förvänta oss mycket höga jonstyrkor.

En lämplig teoretisk modell för beräkningar med höga jonstyrkor använder så kallade Pitzer-ekvationer för elektrolytlösningar⁷⁴. Genom att använda Pitzer-ekvationer kan vi modellera jon-jon-interaktioner i rena och blandade saltlösningar med jonstyrkor upp till 6 M. För beräkningarna har vi använt ett kommersiellt tillgängligt mjukvarupaket, "The Geochemist's Workbench v.7", som tillåter oss att modellera cementets löslighetsbeteende i närvaro av olika jonspecier i vatten vid höga jonstyrkor. Programpaketet har en omfattande databas vilket är helt nödvändigt vid denna typ av modellering.

Notera att teoretiska beräkningar av lösligheten för fasta faser vid höga jonstyrkor inte har utforskats för cementbaserade material. Därför kommer de data som genereras i detta projekt att ha särskilt nyhetsvärde och användbarhet.

Genomförda experiment

Provpreparering

Ett antal (18 st) provkroppar om ca 400 g för analys av injekteringsbrukets beständighet har gjutits och låtits härda minst 28 dagar under 1 cm vattenspegel. Till detta ändamål har använts portlandcement, IC 30, och vatten, Göteborgs vattenledningsvatten, med vattencementtalet $w/c = 1.0$.

Provkropparna har förvarats under vatten vid 8 °C i väntan på användning.

Före torkning och malning har vattnet ovanpå bruket (täckvatten) filtrerats och hållts av till provflaskor för senare analys. Filter med utfällda kristaller (huvudsakligen CaCO_3) har sparats för röntgendiffraktionsanalys. Avvattnad cementkropp har vägts, torkats 48 h i värmeskåp vid 105 °C och fått svalna 24 h i exsickator före ny vägning. Bruket har krossats med hammare till 5-10 mm diameter och malts i ringkvarn i portioner om ca 50 g ca 5-15 s. Det malda bruket har sedan siktats i rostfri provsikt i fraktioner om < 0.075 mm, 0.075-0.125 mm, 0.125-0.250 mm, 0.250-0.500 mm samt > 0.500 mm. Utbytet i fraktionen 0.075-0.125 mm av en provkropp om ca 400 g före torkning har typiskt varit ca 40 g.

Kommentar 1: Den kvarn som användes till att mala provkropp 1 och 2 visade sig fälla ut järnfilspån i det malda bruket. Samtliga påföljande provkroppar, från provkropp 3 och framåt, har malts med en annan kvarn som inte förorenat proverna.

Kommentar 2: Torkning vid 105 °C är enligt litteraturen ett vanligt preparationssätt som inte påverkar cementbrukets struktur eller kemiska sammansättning.

Lakförsök

För lakförsök har 10 g siktat cementbruk i i fraktionen 0.075-0.125 mm blandats med 50 ml vatten (vattenkvalitet enligt Tabell 14). Blandningen har sedan skakats på så sätt att flaskan vänts med 33 varv per minut under 24 timmar. Samtliga lakförsök har utförts vid 8 °C.

Vatten-cementblandningarna har omedelbart efter avslutat lakförsök filtrerats och vatten- respektive fasta faser har sparats för analys.

Tabell 14. Utförda laktester

Lakprov	Provkropp	Fraktion	Cementmängd	Vattenmängd	Skaktid	Temperatur	Vattentyp
1A	1	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Milli-Q
3A	3	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Milli-Q
3B	3	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Milli-Q
5A	5+6	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Milli-Q
5B	5+6	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Milli-Q
5C	5+6	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	15 mg/L NaCl
5D	5+6	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	35 mg/L NaCl
5E	5+6	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	100 mg/L NaCl
5F	5+6	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	500 mg/L NaCl
7A	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Milli-Q
7B	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Milli-Q
7C	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	48 h	8 °C	Milli-Q
7D	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Synt. R-BH1 (Tabell 7)
7E	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Synt. R-BH1 (Tabell 7)
7F	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	48 h	8 °C	Synt. R-BH1 (Tabell 7)
7G	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Synt. H-BP8 (Tabell 7)
7H	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Synt. H-BP8 (Tabell 7)
7I	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	48 h	8 °C	Synt. H-BP8 (Tabell 7)
8A	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	Milli-Q
8B	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	pH=9
8C	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	pH=8
8D	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	pH=7
8E	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	pH=6
8F	7-10	0.075-0.125 mm	10 g	50 ml	24 h	8 °C	pH=2

Vattenanalyser

Analys av Al och Si med AAS

Ett antal lakvattenprover analyserades med atomabsorptionspektroskopi (AAS) med avseende på Al- och Si-innehåll. Det framkom att koncentrationen av dessa grundämnen var under instrumentets detektionsgräns, vilket senare bekräftades av resultat från ICP-analys. Därför beslutades att AAS-tekniken inte skulle användas för vidare analyser inom detta projekt.

Analys av Al, Ca, Fe, Mg, K, Na m. fl. med ICP

Av sin natur är med Inductively Coupled Plasma (ICP) en metod bäst lämpad för samtidig och automatiserad analys av ett relativt stort antal prover. Metoden erbjuder mycket låga detektionsgränser för metaller med atomvikter från Na och högre. Samtliga vattenprover som produceras inom projektet, både täck- och lakvatten, har analyserats över ett brett spektrum av grundämnen och resultaten visas i Tabell 15-16.

Jonkromatografi

Medan ICP ger detaljerade data om provets ingående grundämnen är jonkromatografi den analysmetod som ger mest detaljerad information om kemisk sammansättning för vattenlösta jonspecier, både katjoner och anjoner. Samtliga vattenprover har analyserats och resultat visas i Tabell 17.

Grundämnesanalys med TXRF

Total Reflexion X-Ray Fluorescence (TXRF) är en snabb och enkel metod att få en uppfattning om vattenprovers grundämnessammansättning. En fördel med TXRF gentemot ICP är att även icke-metaller som Si och Cl kan detekteras. Jämförelser med andra analysmetoder visade dock att osäkerheten i denna metod var alltför stor, se Tabell 18, och TXRF användes inte för huvuddelen av proverna.

Kiselanalys med Hach-instrument

Samtliga prover analyserades med VIS-spektroskopi (molybdatkomplexering, Hach) med avseende på totalhalt löst kisel och resultat visas i Tabell 19. Överensstämmelsen med ICP var relativt god och ett medelvärde för varje prov användes till modelleringen.

Resultat från vattenanalyser.

Tabell 15. Analysresultat från ICP.

		ICP						
		Al (mg/L)	Ba (mg/L)	Ca (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	K (mg/L)
Täckvatten		0.0	1.9	68.5	0.1	0.0	0.0	5035.7
Laktest	MQ-vatten	0.0	2.0	485.9	0.1	0.1	0.0	375.8
Laktest	NaCl 15 mg/L	0.0	3.4	526.6	0.1	0.1	0.0	368.6
Laktest	NaCl 35 mg/L	0.0	3.5	494.3	0.1	0.1	0.0	356.5
Laktest	NaCl 100 mg/L	0.0	3.5	494.9	0.1	0.1	0.0	362.4
Laktest	NaCl 500 mg/L	0.0	3.2	502.1	0.1	0.1	0.0	382.0
Laktest	R-BH1	0.0	2.9	487.1	0.1	0.0	0.0	425.5
Laktest	H-BP8	0.0	3.0	478.8	0.1	0.0	0.0	412.6
Laktest	pH=9	0.0	13.5	32067.2	7.7	0.0	0.0	463.5
Laktest	pH=8	0.0	21.7	41639.6	10.6	0.0	0.0	470.0
Laktest	pH=7	0.0	23.9	42506.1	10.9	0.0	0.0	398.2
Laktest	pH=6	0.0	25.3	43896.8	11.4	0.0	0.0	407.2
Laktest	pH=2	1943.4	29.0	44375.5	3.9	2.2	48.7	495.4

Tabell 16. Analysresultat från ICP.

		ICP						
		Li (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	Ni (mg/L)	Sr (mg/L)	Zn (mg/L)	Si (mg/L)
Täckvatten		5.0	0.2	554.0	0.0	4.4	0.0	0.0
Laktest	MQ-vatten	0.6	0.1	61.1	0.0	5.8	0.0	0.0
Laktest	NaCl 15 mg/L	0.6	0.1	65.7	0.0	6.9	0.0	0.0
Laktest	NaCl 35 mg/L	0.6	0.1	66.1	0.0	7.0	0.0	0.0
Laktest	NaCl 100 mg/L	0.6	0.0	87.6	0.0	7.1	0.0	0.0
Laktest	NaCl 500 mg/L	0.6	0.1	234.8	0.0	7.0	0.0	0.0
Laktest	R-BH1	0.7	0.0	263.5	0.0	7.9	0.0	0.0
Laktest	H-BP8	0.7	0.1	174.0	0.0	7.8	0.0	0.0
Laktest	pH=9	1.2	72.8	72.2	2.5	43.3	0.0	13.0
Laktest	pH=8	1.4	149.0	81.6	3.6	50.3	0.0	15.5
Laktest	pH=7	1.3	457.4	1090.7	3.8	47.6	0.0	13.0
Laktest	pH=6	1.2	399.2	630.1	4.0	49.6	0.0	15.0
Laktest	pH=2	1.4	726.9	76.2	8.7	49.1	8.1	72.5

Tabell 17. Analysresultat från jonkromatografi.

Jonkromatografi								
		Li (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	F (mg/L)	Cl (mg/L)	SO4 (mg/L)
Täckvatten		5.1	532	> 3000	168	1.9	< 1.0	16.2
Laktest	MQ-vatten	< 1.0	57	367	816	4.0	< 1.0	12.6
Laktest	NaCl 15 mg/L	< 1.0	60	377	901	3.9	5.0	14
Laktest	NaCl 35 mg/L	< 1.0	72	383	876	3.4	9.2	13.4
Laktest	NaCl 100 mg/L	< 1.0	95	382	872	3.6	30.5	14
Laktest	NaCl 500 mg/L	n.a.	227.9	364.9	785.1	4.3	261.0	27.1
Laktest	R-BH1	n.a.	242.7	394.7	715.7	4.1	258.3	31.7
Laktest	H-BP8	n.a.	173.0	403.0	729.1	4.8	135.4	28.7
Laktest	pH=9	n.a.	36.9	326.3	> 9000	n.a.	215.1	1256.7
Laktest	pH=8	5.3	20.2	297.3	> 9000	n.a.	ca. 200	1071.1
Laktest	pH=7	6.8	765.6	242.7	> 9000	n.a.	ca. 200	820.5
Laktest	pH=6	7.7	422.9	247.6	> 9000	n.a.	ca. 200	750.3
Laktest	pH=2	11.3	7.9	307.7	> 9000	n.a.	ca. 200	536.6

Tabell 18. Analysresultat från röntgenfluorescens.

Röntgenfluorescens									
		Si (mg/L)	Cl (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Rb (mg/L) Trolig förening	Sr (mg/L)
Täckvatten		378.4	23.6	189.5	32.5	0.3	0.1	10.3	3.4
Laktest	MQ-vatten	326.9	16.5	132.1	254.5	0.1	0.1	0.4	2.3

Tabell 19. Analysresultat från molybdatkomplexering.

Hach (molybdat)		
		Si (mg/L)
Täckvatten		1.8
Laktest	MQ-vatten	0.4
Laktest	NaCl 15 mg/L	0.44
Laktest	NaCl 35 mg/L	0.41
Laktest	NaCl 100 mg/L	0.37
Laktest	NaCl 500 mg/L	0.39
Laktest	R-BH1	0.467
Laktest	H-BP8	0.453
Laktest	pH=9	27.9
Laktest	pH=8	30.1
Laktest	pH=7	25.7
Laktest	pH=6	27.5
Laktest	pH=2	99.5

Fastfasanalyser

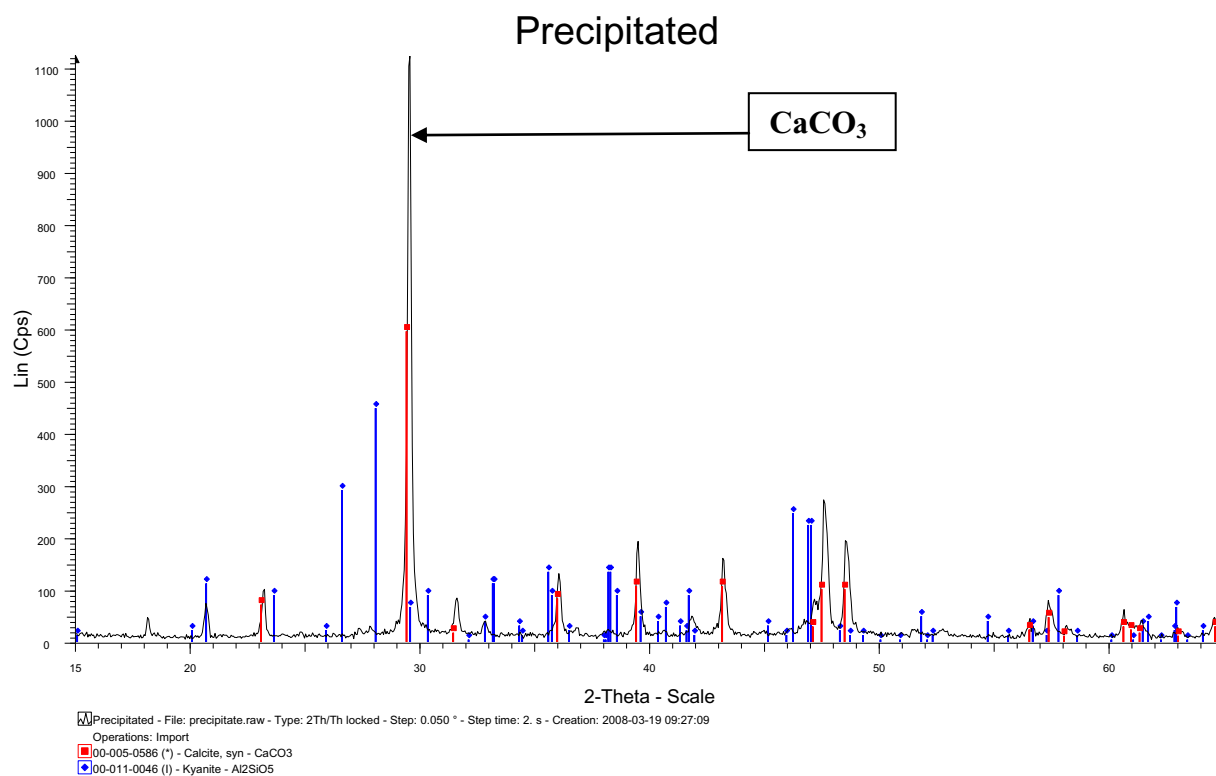
Röntgendiffraktion

Analyser har gjorts på utvalda cementbruk före och efter laktest, samt på insamlade utfällningar från täckvatten. Resultat visas i Tabell 20 och röntgendiffraktogram från cementprover visas i Figur 17-19.

Tabell 20. Resultat från röntgendiffraktion av fasta faser.

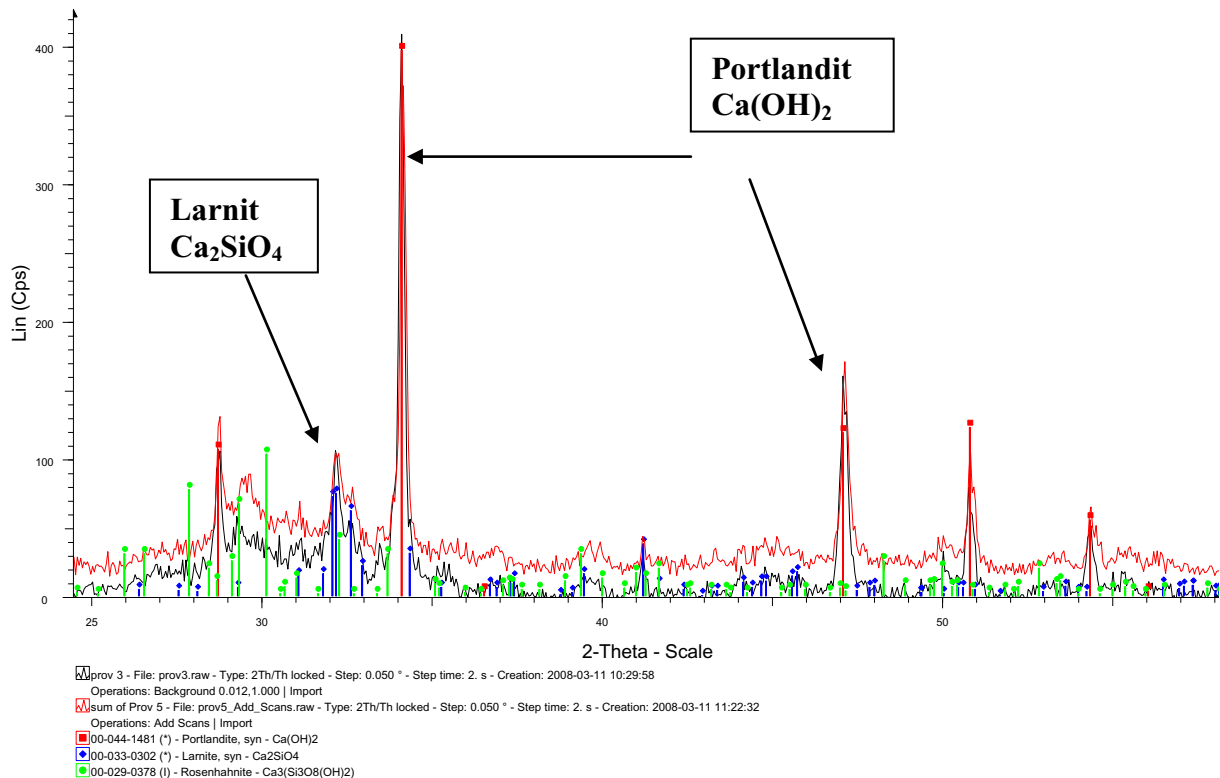
Prov	Kristallina faser
Utfällning från täckvatten	Calcite (CaCO_3) Kyanite (Al_2SiO_5)
Provkropp 2 Fraktion 0.75-0.125 mm före lakning OBS! Eventuellt förorenat med järnfilspån	Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Larnit (Ca_2SiO_4) Okenite ($\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Richterite ($\text{Na}(\text{CaK})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) Potassium aluminium chloride silicate ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{KCl})$) Calcium hydrogen silicate hydroxide hydrate ($\text{Ca}_9(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2)(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Katoite silicatian ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$)
Provkropp 4 Fraktion 0.075-0.125 efter lakning med MilliQ vatten (lakvatten pH=12.4)	Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Larnit (Ca_2SiO_4) Melanterite ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Chlorocalcite (KCaCl_3) Okenite ($\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Sanidine disordered ($\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$)
Cementprov efter laktest vid pH=9	Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Katoite silicatian ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$)
Cementprov efter laktest vid pH=8	Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Katoite silicatian ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) Kvarts SiO_2
Cementprov efter laktest vid pH=7	Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Katoite silicatian ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) Kvarts SiO_2 Grumantite ($\text{Na}(\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH}))\text{H}_2\text{O}$)
Cementprov efter laktest vid pH=6	Hatrurite $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$ Kiseldioxid SiO_2
Cementprov efter laktest vid pH=2	Wollastonite CaSiO_3 Sillimanite Al_2SiO_5 Kiseldioxid SiO_2

Röntgendiffraktionsmönster från filtrerade utfällningar i täckvatten visas i Figur 16. Som väntat består dessa gul-grå-vita kristaller huvudsakligen av CaCO_3 .



Figur 16. Röntgendiffraktogram från filtrerade utfällningar i täckvatten

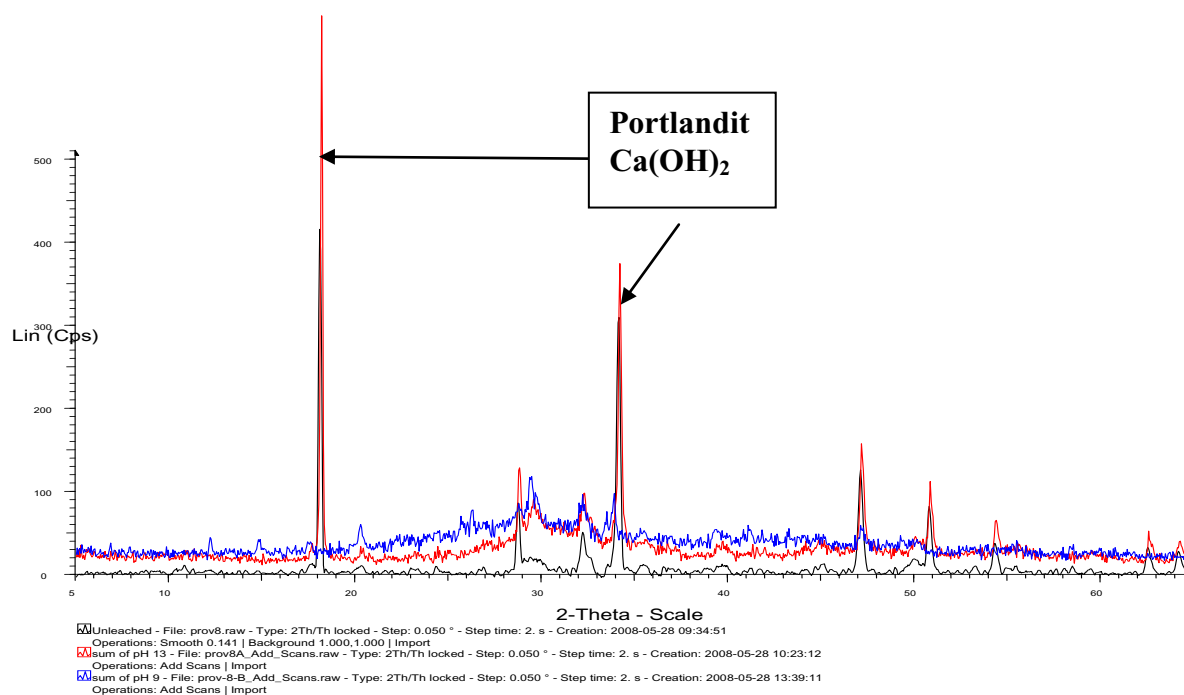
Röntgendiffraktogram från cementprover före och efter lakning med MilliQ-vatten visas i Figur 17. Diffraktionsmönstren visar att det dominanta mineralet i båda proverna är portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)³¹. Andra mineral funna i dessa prover listas i Tabell 20. I litteraturen rapporteras att portlandit är den predomnanta kristallina hydratiserade fasen i cement. Hydratiserad cement innehåller också amorfa material bestående av C-S-H-geler. Ettringit ($[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) är också en viktig fas i hydratiserad cement²³. Våra resultat är helt i linje med vad som rapporterats i litteraturen. Vi kan dra slutsatsen att cementets mineralogi inte ändras nämnvärt av lakning vid höga pH, dvs $\text{pH} > 12$.



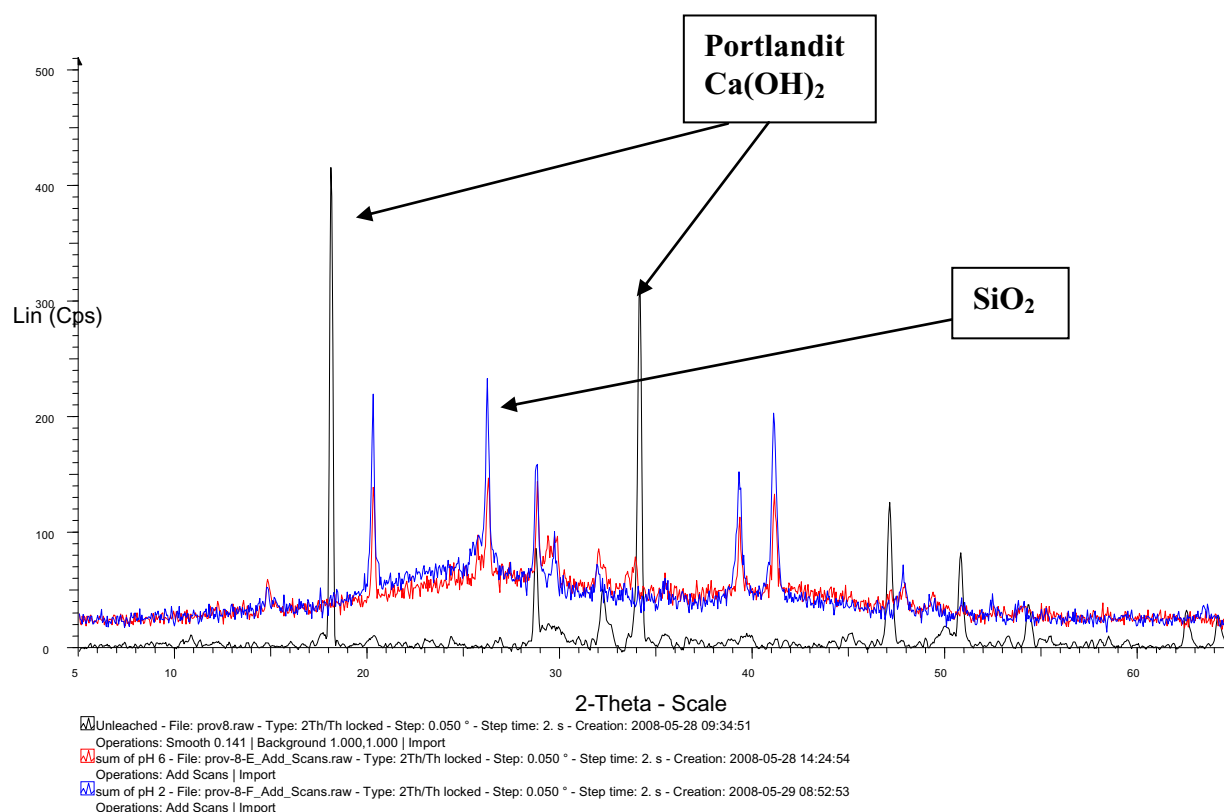
Figur 17. Röntgendiffraktogram av cement före (svart kurva) och efter (röd kurva) lakning med MilliQ-vatten.

I Figur 18 jämförs diffraktogram av det olakade cementet med cement lakat vid pH 12.8 och pH 9, medan Figur 19 visar olakat cement jämfört med cement lakat vid pH 6 och pH 2. Diffraktogrammen visar tydligt att det dominerande mineralet portlandit Ca(OH)_2 börjar försvinna redan vid pH 9 och att det har försvunnit helt vid pH 6 och pH 2. Det är tänkbart att portlandit fortfarande finns kvar i små mängder som inte kan detekteras. Röntgendiffraktion kan bara identifiera faser som finns i minst ca 2% vikt.

Diffraktionsmönstren uppvisar också ett stort antal små toppar som troligen kommer av olika amorfa faser som finns i både lakat och olakat material. Från litteraturen är det välkänt att cement innehåller många amorfa faser. Röntgendiffraktion identifierar endast kristallina faser. För att i detalj undersöka de mineralogiändringar som sker under lakning vid olika pH behövs analys med infrarödspektroskopi eller andra metoder som kan detektera amorfa faser.



Figur 18. Röntgendiffraktogram av cementprover före lakning (svart kurva), efter lakning vid pH 12.8 (röd kurva) och efter lakning vid pH 9 (blå kurva).



Figur 19. Röntgendiffraktogram av cementprover före lakning (svart kurva), efter lakning vid pH 6 (röd kurva) och efter lakning vid pH 2 (blå kurva).

Löslighetsmodellering

Pitzer-ekvationer

Modellering av cement har som mål att underlätta förståelsen för vilka faktorer som kontrollerar lösligheten av olika komponenter och slutligen nedbrytningen av injekterings fasta matris. För att kunna modellera lösligheten har vi använt de experimentella data som blev resultatet av de lakningsförsök vid olika pH-värden som beskrivits i föregående avsnitt. Experimentella upplösningstester ger översiktlig information om lösligheten av kalcium och amorft kisel under olika förhållanden, men det är också av stort värde att känna till vilka fasta faser som löses upp i olika miljöer och vilka eventuella nya faser som kan bildas. Modellering kan ge denna typ av information. Dessutom kan modellering ge oss möjlighet att detaljundersöka effekterna av olika jonspecier på lösligheten, lösningens jonstyrka, etc. Denna typ av information är mycket användbar vid beslutsfattande om nya material. Vid modellering av cementlöslighet krävs noggrant övervägande vid val av den modell som skall användas vid beräkningarna. Som nämnts tidigare kan både jonstyrka och pH nå mycket höga värden i cementets porlösning. Eftersom de experiment vi utför omfattar höga pH-värden (pH upp till 13) kan vi förvänta oss mycket höga jonstyrkor. En lämplig teoretisk modell för beräkningar med höga jonstyrkor använder så kallade Pitzer-ekvationer för elektrolytlösningar⁷⁴. Genom att använda Pitzer-ekvationer kan vi modellera jon-jon-interaktioner i rena och blandade saltlösningar med jonstyrkor upp till 6 M. För beräkningarna används ett kommersiellt tillgängligt mjukvarupaket, ”The Geochemist’s Workbench v.7”, som tillåter oss att modellera löslighetsbeteenden i närvaro av olika jonspecier i vatten vid höga jonstyrkor. Programpaketet har en omfattande databas vilket är helt nödvändigt vid denna typ av modellering. En litteraturstudie har genomförts på modellering av löslighet för olika mineralfaser i hydratiserad cement^{73,75-84}. En allmän slutsats från dessa publikationer är att lösligheten för amorfa faser som C-S-H-geler måste tas i beaktande för att korrekt kunna modellera löslighetsbeteendet hos cement. Löslighetsdata på detta område har nyligen publicerats^{80,81,83}. En annan viktig slutsats från litteraturstudien är att majoriteten av dessa arbeten har utförts vid låga elektrolytkoncentrationer, under 0.1 M. I vårt arbete kan vi modellera lösligheten vid koncentrationer högre än 0.1 M, som de som erhålls från våra experimentella resultat.

Mättnadsindex

Modelleringsresultat har erhållits för lakningsexperiment på portlandcement som genomförts vid varierande kloridkoncentrationer i lakvätskan, Milli-Q-vatten. Mättnadsindex (SI) beräknades för olika mineraler. Ett mättnadsindex är kvoten av aktivitetsprodukten och jämviktskonstanten enligt:

$$SI = \log Q - \log K = \log \frac{Q}{K}$$

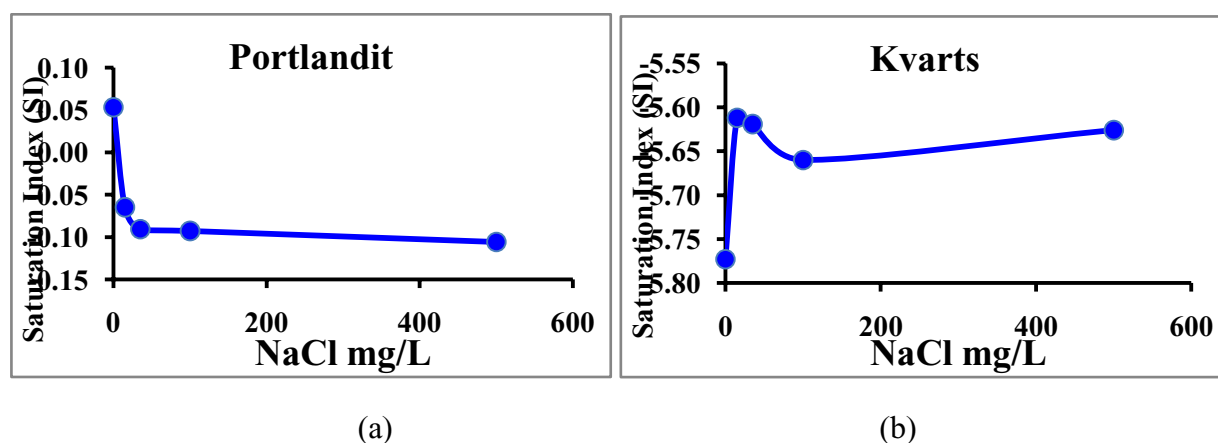
Här är Q aktivitetsprodukten och K jämviktskonstanten. Således har ett undermättat mineral ett negativt SI, ett övermättat mineral ett positivt SI, medan ett mineral vid mättnadspunkten har ett SI lika med noll.

Resultaten för de modellerade lakttesterna visas i Tabell 21 nedan.

Tabell 21. Mättnadsindex (SI) för mineral i olika lakvätskor.

Laktest	pH	Portlandit Ca(OH) ₂	Quartz SiO ₂	Amorf Silica SiO ₂	Gypsum CaSO ₄	Larnite Ca ₂ SiO ₄	Brucite Mg(OH) ₂	Chrysotile Mg ₃ Si ₂ O ₅	Fluorite CaF ₂
Mättnings index SI		SI	SI	SI	SI	SI	SI		
Laktest MilliQ	12.80	0.053	-5.773	-7.058	-2.298	-3.482	2.261	5.007	1.017
Laktest MilliQ+15 mg/L NaCl	12.42	-0.065	-5.612	-6.898	-2.221	-3.560	2.149	4.993	1.045
Laktest MilliQ+35 mg/L NaCl	12.41	-0.091	-5.619	-6.904	-2.255	-3.616	2.151	4.985	0.906
Laktest MilliQ+100 mg/L NaCl	12.41	-0.093	-5.661	-6.947	-2.239	-3.663	2.150	4.897	0.952
Laktest MilliQ+500 mg/L NaCl	12.41	-0.106	-5.626	-6.912	-1.979	-3.654	2.142	4.942	1.094
Laktest Synt vatten R-BH1	12.40	-0.138	-5.516	-6.802	-1.922	-3.607	2.129	5.121	1.032
Laktest Synt vatten H-BP8	12.40	-0.135	-5.532	-6.818	-1.948	-3.618	2.133	5.102	1.176
Laktest konstant pH	9	-5.345	0.283	-1.003	0.159	-8.224	-1.492	5.860	
Laktest konstant pH	8	-7.232	0.745	-0.541	0.107	-11.536	-3.170	1.748	
Laktest konstant pH	7	-9.122	0.722	-0.563	-0.138	-15.537	-4.680	-2.827	
Laktest konstant pH	6	-11.210	0.780	-0.506	-0.048	-19.451	-6.738	-8.885	
Laktest konstant pH	2	-19.960	1.430	0.148	-0.256	-34.786	-14.469	-30.779	

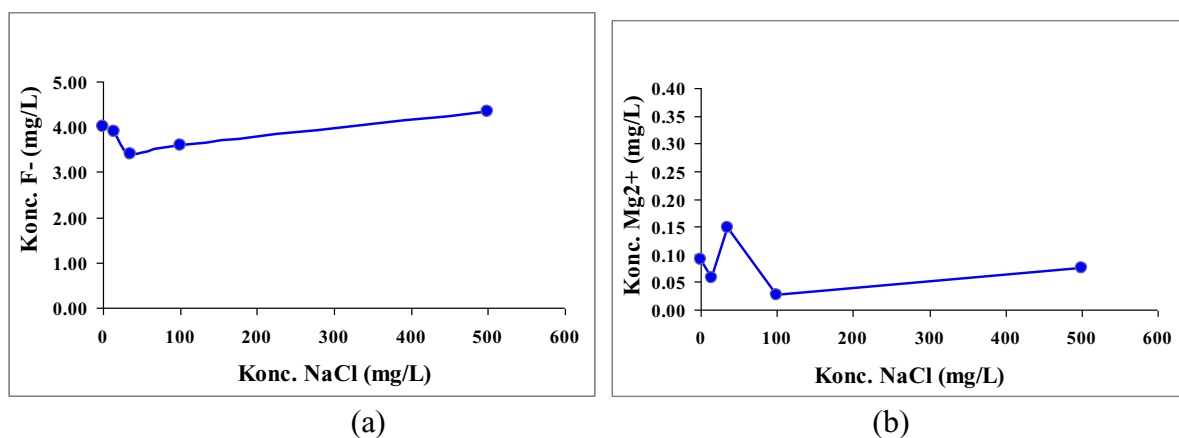
Från resultaten i Tabell 21 kan vi se vissa trender. I Figur 20a och 20b visas SI-värdena för portlandit och kvarts som funktion av ökande koncentration av NaCl. Indata kommer från laktester med MilliQ-vatten (tillsatt NaCl = 0) och med tillsatt NaCl från 15 till 500 mg/L. Vi kan se att SI-värdet för portlandit är positivt i laktest med MilliQ-vatten men svagt negativt i laktester med tillsatt NaCl.



Figur 20. Trender i mättnadsindex för a) portlandit och b) kvarts vid ökande NaCl-koncentration.

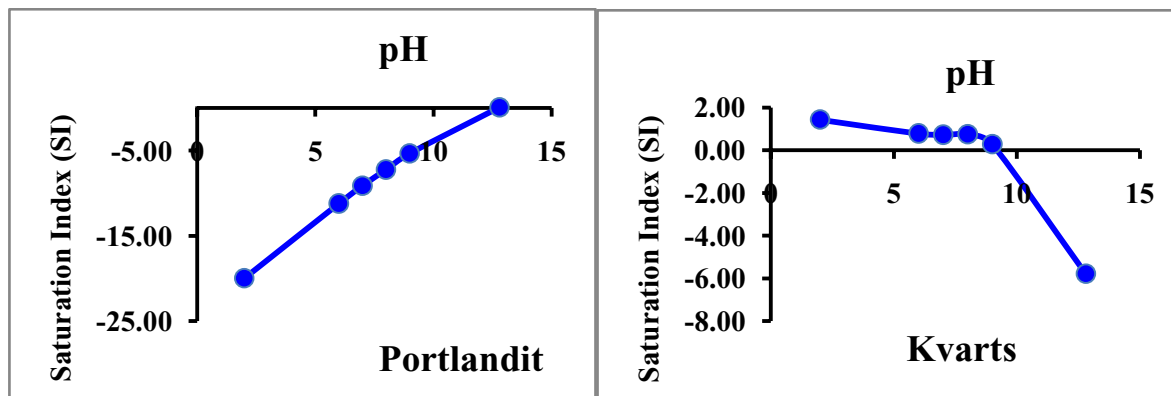
Detta innebär att en närvaro av NaCl ökar lösligheten för portlandit, men att effekten är mycket liten. Man kan också ställa frågan vilken koncentration av NaCl som krävs för att lösa upp portlandit vid pH 12.4 i dessa lakvatten. Vi har beräknat SI-värden för portlandit vid koncentrationer upp till 10000 mg/l NaCl och SI-värdet ändras inte mer än från -0.1 till -0.4. Vi kan dra slutsatsen att NaCl, inte ens i höga koncentrationer, har någon märkbar effekt på lösligheten för portlandit vid pH-värden > 12.

Å andra sidan uppvisar kvarts (Figur 20b) och amorft kisel (Tabell 21) negativa mättnadsindex vilket innebär att de är lösliga i dessa vatten. Magnesiuminnehållande mineral som brucit ($Mg(OH)_2$) och chrysotil ($Mg_3Si_3O_5$) visar positiva SI-värden vid dessa tester. Det medför att dessa faser kan kontrollera Mg-koncentrationen i dessa lösningar. Fluorit (CaF_2) visar också upp positiva mättnadsindex och kan därmed styra fluoridjonkoncentrationen. Detta kan förklara den närmast konstanta koncentrationen av magnesium och fluorid som uppmättes efter laktesterna (Figur 21).



Figur 21. Koncentration av a) fluorid- och b) magnesiumjoner som funktion av NaCl-halt.

Figur 22 visar mättnadsindex för portlandit och kvarts vid olika pH-värden. För portlandit ändras SI-värdet från svagt positivt vid pH 12.8 till mer negativa värden när pH minskar från 9 till 2. Detta säger att portlandit blir mer lösligt när pH minskar. Detta beteende bekräftas av röntgendifraktionsanalys av cement lakat vid olika pH-värden (Figur 18-19). Portlanditen börjar minska vid pH 9 och är helt frånvarande i prover lakade vid pH 6 och 2. Kvarts visar upp ett negativt SI vid pH 12.8 men har positiva värden vid pH 9, 8, 7, 6 och 2. Amorft kisel följer samma trend som kvarts men med svagt negativa värden. Detta innebär att koncentrationen av fritt kisel i cementlakblandningar med pH-värden < 9 troligen styrs av upplösningen av kvarts och amorft kisel. Emellertid är lösligheten för C-S-H-geler en mycket osäker variabel i dessa beräkningar och tillförlitliga löslighetsdata ur litteraturen saknas för dessa faser.



(a)

(b)

Figur 22. Mättnadsindex för a) portlandit och b) kvarts vid varierande pH-värden.

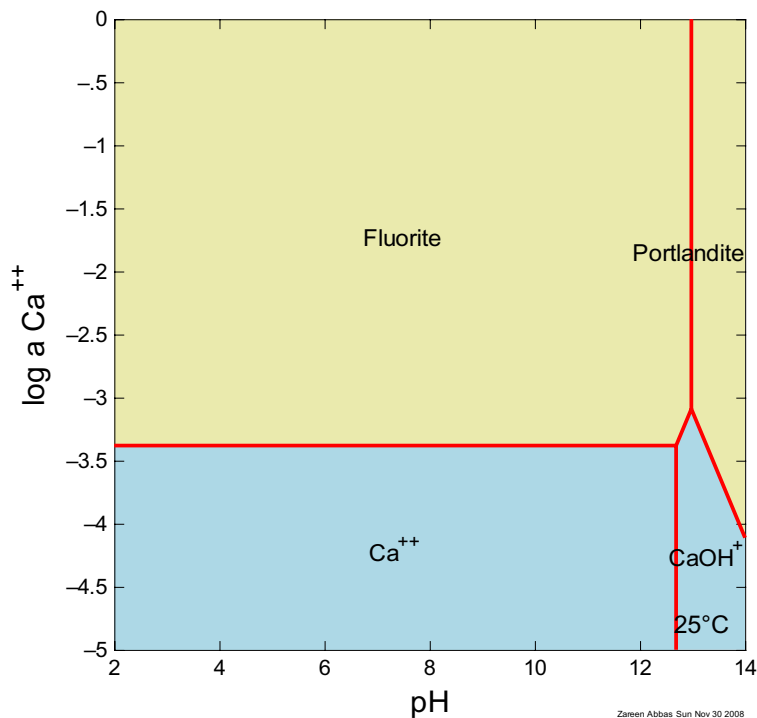
Mineral som brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), chrysotil ($\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_5$) och gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) har negativa mättnadsindex vid pH-värden < 7 och är därför lösliga (Tabell 21). Vid pH 8 och 9 har gips och chrysotil positiva SI-värden och kommer därför att kontrollera halterna av Ca respektive Mg (Tabell 21).

Effekt av pH och jonsammansättning på mineralfasers löslighet

För att ytterligare undersöka effekten av lakvattnets jonsammansättning på lösligheten för cementmineral som portlandit, gips, kvarts och amorft kisel så konstruerades löslighetsdiagram. Jon-jon-växelverknningar i lösningarna beräknades i form av aktiviteter genom att använda Pitzermodellen för joninteraktioner.

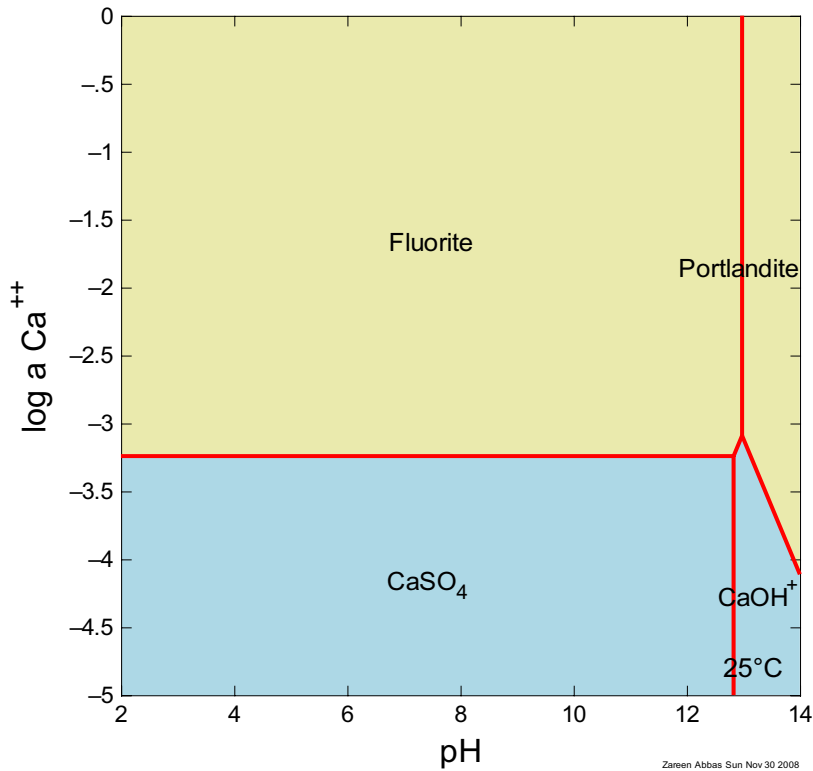
Löslighetsdiagram för portlandit

Lösligheten för portlandit som funktion av pH i en typisk cementlakvattenblandning visas i Figur 23. Lakvattnets sammansättning modellerades i enlighet med laktesterna med MilliQ-vatten. De dominerande jonspecierna i dessa lakvattenblandningar var H^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , F^- , OH^- och SO_4^{2-} . Figur 23 visar tydligt att portlandit är stabilt vid $pH > 12$. I närvaro av fluoridjoner kommer också fluorit (CaF_2) att existera vid $pH < 12.4$.



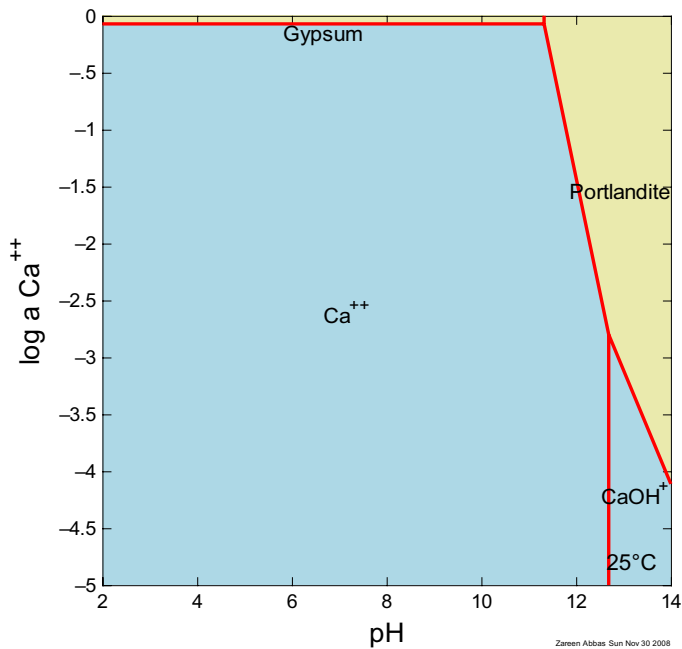
Figur 23. Löslighetsdiagram för portlandit i cementlakvatten.

Effekten av ökande halter av Cl^- , Na^+ och Mg^{2+} på lösligheten för portlandit undersöktes också och befanns vara försumbar. En ökad koncentration av F^- och SO_4^{2-} hade däremot en kraftig effekt på fasdiagrammet. En ökning av fluoridjonhalten leder till att fluorit blir det dominerande mineralet, medan sulfathalter > 2000 mg/L leder till bildning av stabilt CaSO_4 enligt Figur 24 nedan. Lösighetsdiagrammet är mer känsligt för ändringar i halten F^- än i halten SO_4^{2-} . En ökning av fluoridjonhalten från 4 till 25 mg/L leder till att diagrammet helt domineras av fluorit (CaF_2).



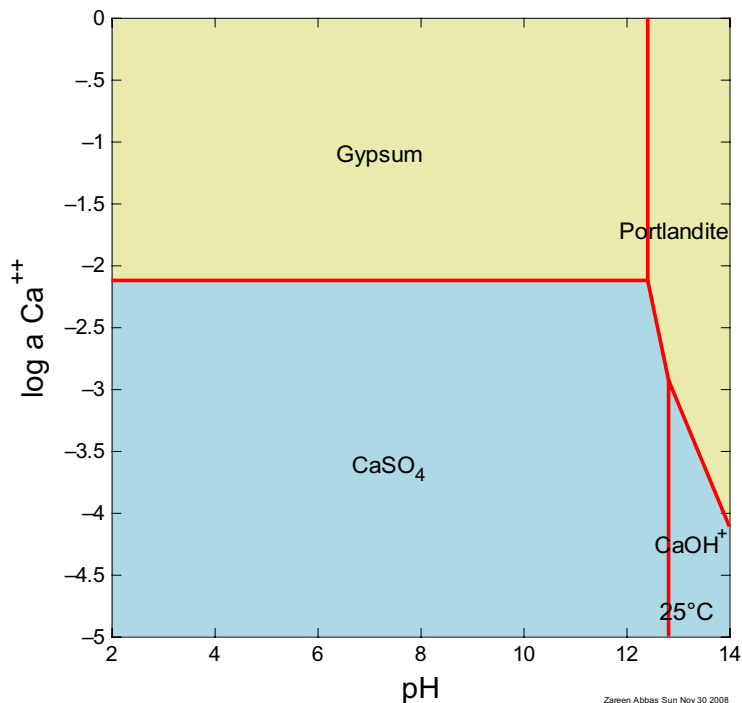
Figur 24. Lösighetsdiagram för portlandit i lakvatten med 2000 mg/L SO_4^{2-} och 4 mg/L F^- .

I frånvaro av fluoridjoner, som uppmätt i lakttesterna vid $\text{pH} < 9$, kommer löslighetsdiagrammet att domineras av lösta kalciumjoner enligt Figur 25.



Figur 25. Lösighetsdiagram för portlandit i cementlaktvatten i frånvaro av fluoridjoner.

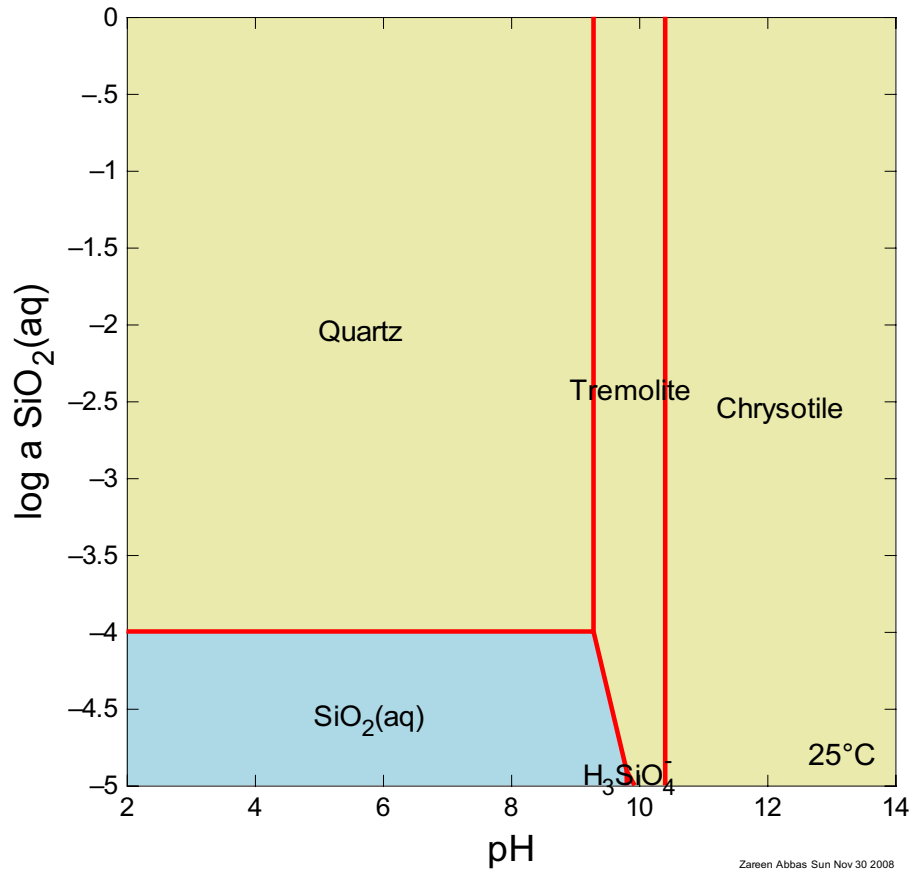
Återigen visade förhöjda halter av Cl^- , Na^+ , K^+ och Mg^{2+} liten eller ingen effekt på lösligheten för portlandit. En höjning av sulfatkoncentrationen till över 2000 mg/L leder däremot till dominans av fasta faser som gips och kalciumsulfat enligt Figur 26 nedan.



Figur 26. Lösighetsdiagram för portlandit i cementlaktvatten i frånvaro av fluorid men med förhöjda halter av SO_4^{2-} .

Löslighetsdiagram för kvarts och amorft kisel

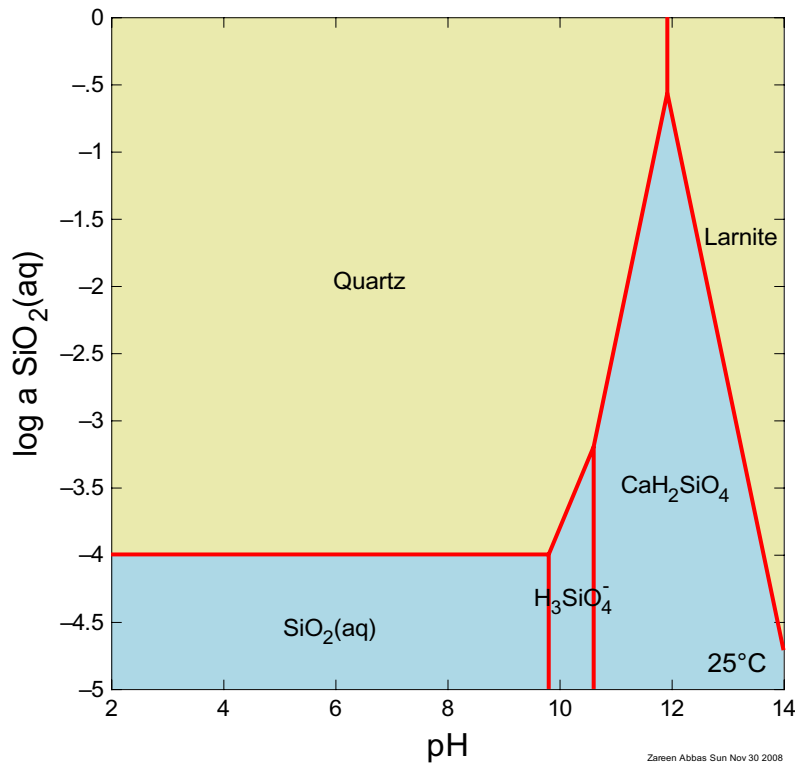
Den modellerade lösligheten för kvarts som funktion av pH i vatten från lakning av cement i MilliQ-vatten visas i Figur 27. Löslighetsdiagrammet visar att den fasta fasen chrysotil ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$) bildas vid $\text{pH} > 10.5$ i närvaro av magnesiumjoner.



Figur 27. Löslighetsdiagram för kvarts i cementlakvatten.

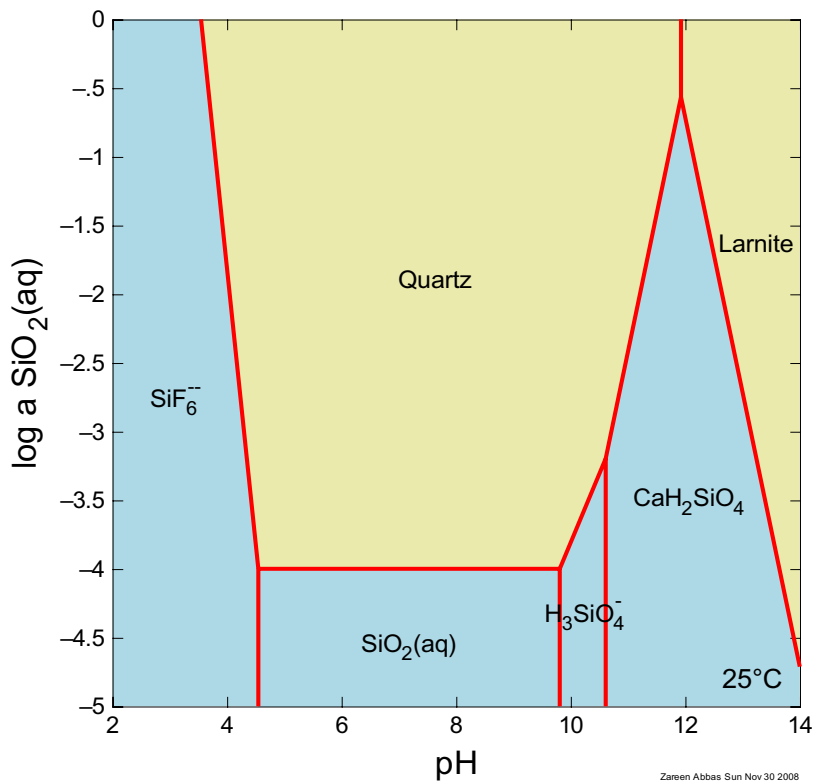
Löslighetsdiagram för amorft kisel beräknades också och visade samma beteende som diagrammet för kvarts i Figur 27.

Kvartslösligheten beräknades också i frånvaro av andra mineralfaser än larnit (Ca_2SiO_4). Detta gjordes eftersom larnit återfanns med röntgendiffraktion i både lakade och olakade cementprover (Tabell 20). Resultatet av dessa beräkningar visas i Figur 28 som tydligt visar att larnit är stabilt endast vid mycket höga pH-värden. Det beräknade mättnadsindexet för larnit (Tabell 21) blir kraftigt negativt vid pH-värden < 9 vilket innebär att detta mineral är lösligt vid dessa pH. Detta bekräftas av röntgendiffraktionsanalys (Tabell 20 och Figur 17-19) där ingen larnit kan detekteras i prover lakade vid $\text{pH} < 9$.



Figur 28. Löslighetsdiagram för kvarts i cementlakvatten där närvaron av mineral med Sr, Mg och Ba undertrycks.

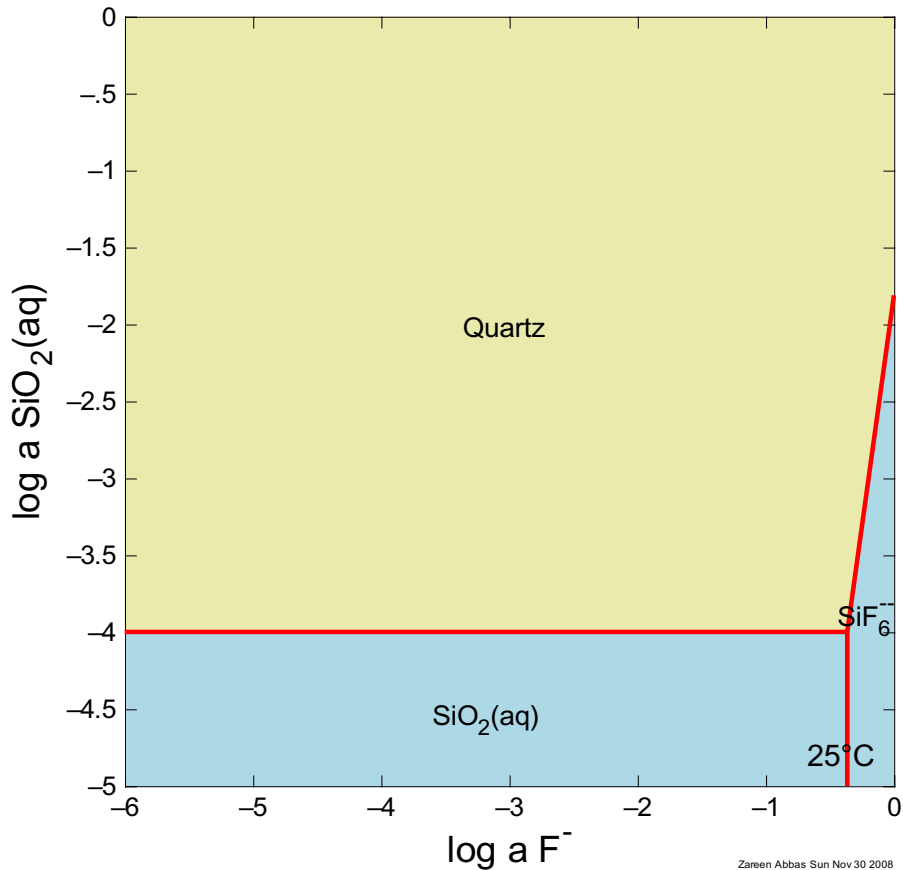
Effekten av fluoridjoner på kvartslösligheten undersöktes också genom att beräkna kvartslösligheten vid olika pH såväl som vid ökande halter av F^- vilket illustreras av Figur 29.



Figur 29. Löslighetsdiagram för kvarts i cementlakvatten i närvaro av fluoridjoner.

Det mest intressanta med diagrammet i Figur 29 är att F^- bara ökar kvartslösligheten vid $pH < 5$. Vid neutrala och basiska pH-värden är effekten av fluoridjonhalten försumbar.

En annan intressant frågeställning är vilken koncentration av F^- som skulle krävas för att lösa upp kvarts i neutrala vatten, dvs $pH 7$. Kvartslösligheten beräknades med avseende på fluoridjonaktivitet (Figur 30). Notera att fluoridjonaktiviteten $\log a = -2.3$ motsvarar koncentrationen $100 \text{ mg/L } F^-$, $\log a = -1.36$ motsvarar $1000 \text{ mg/L } F^-$ och $\log a = -0.43$ motsvarar $10000 \text{ mg/L } F^-$.



Figur 30. Löslighetsdiagram för kvarts vid pH 7 med avseende på fluoridjonaktivitet.

Figur 30 visar att fluoridjonhalten har en försumbar effekt på kvartslösligheten vid pH 7. Det är lösningens pH-värde som styr upplösningen av kvarts. Beräkningar gjordes också för mycket höga pH-värden, med resultat snarlika dem som visas i Figur 30.

Effekterna av Cl^- och SO_4^{2-} på kvartslösligheten undersöktes också och befanns vara försumbara vid både låga och höga pH-värden.

Parallella beräkningar av lösligheten för amorft kisel visade ett upplösningss beteende mycket likt det för kvarts i Figur 28-30.

Slutsatser av kemisk modellering

Några allmänna slutsatser kan dras från modelleringsresultaten.

- Den viktigaste faktorn som bestämmer upplösningen av mineralfaser från cement är lösningens pH-värde.
- Portlandit är den dominerande kristallina fasen i hydratiserad cement.
- Så länge som lösningens $\text{pH} > 12$ ändras cementets mineralogi mycket lite.
- När pH når < 9 ökar upplösningen av portlandit vilket leder till ökad halt av Ca^{2+} -joner.

- e) Effekten av joner som Na^+ , K^+ , Mg^{2+} och Cl^- på portlanditens lösligheten är försumbar.
- f) I närvaro av lösta fluorid- och sulfatjoner kommer fasta faser som fluorit och gips att bildas.
- g) Vid pH-värden < 9 kommer kvarts och amorft kisel att kontrollera koncentrationen löst kisel.
- h) Vid höga pH är både kvarts och amorft kisel lösliga men lösligheten påverkas inte av närvaron av andra joner som fluorid, sulfater, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} och Ca^{2+} .
- i) Effekten av fluoridjoner på lösligheten för kvarts och amorft kisel är signifikant endast vid $\text{pH} < 5$.

Konsekvenser för beständigheteten

Som de kemiska och mineralogiska analyserna visat sker inga effekter på cementens mineralogi så länge pH hos dess porvätska är högre än 12. Detta bekräftas även av den kemiska modelleringen. Man kan därför hävda att så länge inte diffusionen av alkali till omgivningen sänkt porvätskans pH till 12 är injekteringen beständig. Porvätskan i färsk cement har ett pH $\sim 12,8$. För att komma ned till pH 12 måste därför koncentrationen av OH-joner sänkas med $1-1/10^{0,8} = 84\%$. Om initieringen av nedbrytningen kan beskrivas med en diffusionsprocess kan vi därmed föra över beständighetsproblemet till ett fysikaliskt problem. Om detta sker med en diffusionsprocess med den effektiva diffusivitet som ligger till grund för Figur 14 finner vi att det efter 100 år motsvarar en inträngning av nedbrytningsfronten med ca 10 cm.

Inträngningen av injekteringsmedlet i bergsprickorna måste vara så lång att de vattenförande sprickorna mellan injekteringskärmens borrhål fylls med cement. Av detta följer att utbredningen av cementinjekteringen är mycket större än de diffusionslängder vi kan uppskatta. Detta fordrar dock att sprickorna är väl fyllda med cement så att vi inte har kanaler i injekteringen med förbipasserande grundvatten som transporterar bort alkali. Beständigheten kommer därmed att återföras på hur väl injekteringen är utförd. Man måste använda injekteringsmedel med god inträngningsförmåga och inte separerar, man måste undvika erosion av injekteringsmedlet genom tillräckligt lång inträngning, Man måste injektera så att tunneln blir tillräckligt tät. Kvaliteten på utförandet är därmed mycket viktig.

Om man inte har en injektering av god kvalitet ger det förbiströmmande vattnet med pH $\sim 7,5$ en begynnande karbonatisering och slutligen dekalCIFIERING. Tidsförloppen för dessa är inte möjliga att uppskatta. Slutsatsen är dock att ju sämre injekteringen (ju större grundvattenläckaget) är desto fortare går det.

Transporten av kiselhaltigt lakvatten bort från cementinjekteringen leder till utfällning av kiselinnehållande mineral vid lägre pH och medverkar till en tätning av berget. Detta medför en reduktion av vattenflödet genom cementet och därmed en fördröjning av dekalCIFIERINGSprocessen. Det är möjligt att utfällning av silikater i fina sprickor kan förklara den observation av minskat inläckage i SKBs bergrum som visas i Figur 15.

Kvarstående frågor

Arbetet har inte omfattat något fältarbete där prov på injektering av olika ålder tagits i befintliga tunnlar. Analyserna med röntgendiffraktion har visat att nedbrytningen av cementet direkt kan konstateras genom en förändring av dess mineralogi. En provtagning av injektering med korta kärnborrhål i injekterade tunnlar av olika ålder bör därför vara både upplysande och viktig för att bedöma förloppet. Dessa prov, kombinerade med röntgendiffraktionsanalys, skulle också kunna verifiera omfattningen av utfällning av silikatmineral i närheten av cementinjektering. Analysmetodiken bör i princip följa den som använts i denna undersökning.

Data för diffusiviteten hos cementpasta som publicerats gäller av naturliga skäl pasta av god kvalitet. Vi vet att separering och utspädning av injekteringsmedel skar i samband med injekteringsprocessen men egenskaperna hos "dålig" cementpasta är inte kända. En undersökning av dessa egenskaper kommer att ge upplysning om systemets känslighet. Dessa analyser bör kopplas till analyserna av prov från befintliga tunnlar.

En integrering av molekylodynamiksimuleringar med både jämviktsberäkningar och laborieförsök skulle kunna belysa upplösningsreaktionernas kinetik (elementarreaktioner, reaktionsordning, temperaturberoende etc.).

Referenser

- ¹ Eriksson E, Kuhnakasem V, 1970: Grundvattnets kemi, Grundvatten, redigerad av Erik Eriksson, Yngve Gustafsson och Kaj Nilsson, Norstedts, Stockholm.
- ² Hultén A, 1997: Grundvatten i urban miljö. Grundvattnets nivåvariationer i de övre marklagren i Göteborg. Lic-upsats, Publ A 85, Geol. Inst., Chalmers tekniska högskola.
- ³ Naturvårdsverket, 1999: Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Grundvatten. Naturvårdsverket, Rapport 4915.
- ⁴ SGU: DGV – databas för grundvattenförekomster och vattentäkter, Hemsida:
<http://www.sgu.se/sgu/sv/miljo/miljomal/DGV.html>
- ⁵ Banks D, Frengstad B, Midtgård A K, Krog J R, Strand T, 1998: The chemistry of Norwegian groundwaters: I. The distribution of radon, major and minor elements in 1604 crystalline groundwaters. *The Science of the Environment*, 222(1998)71-91, Elsevier.
- ⁶ Viak AB: Kursgården Rosenöns vattenförsörjning, Utvärdering av provpumpningar på Smådalarö. Uppdrag: 4912.2898.
- ⁷ Banverket: Skottorp – Förslöv, Ny Järnväg, Förfrågningsunderlag Primärdata – Berg. Februari 1991.
- ⁸ Mannberg B, Nilsson H, 1977: Hydrogeologisk undersökning av Dalasandsten i Sälenområdet, Dalarna. Chalmers, Geol. Inst. Publ. B97.
- ⁹ Alenmo J, Johansson N, Bronner N 1988: Urlakning av cementinjektering – Modellförsök med anledning av suorvaläckaget 1983. Vattenfall, Vattenkraft, Utveckling & Miljö U(B) 1988/18.
- ¹⁰ SWECO VIAK 2004: Grundvatten i Stockholm 2004, Miljöförvaltningen i Stockholms stad.
- ¹¹ Banverket (Golder Associates AB) 2005: Citybanan i Stockholm, Geohydrologi, Sammanställning av vattenkemiska provtagningar. Granskningshandling 2007-12-20.
- ¹² Banverket (WSP) 2006: Citybanan i Stockholm, PM Geohydrologi, Arbetstunnel Torsgatan.
- ¹³ Almfelt S, Hansson J, Lersten J 2008: Grundvattenkvalitet i bergtunnlar i Göteborg – provtagning och analys med fokus på beständighet hos cementinjekteringar, stål och betong. Kandidatarbete BMTX01-21. Institutionen för bygg- och miljöteknik, Avdelningen för geologi och geoteknik, CHALMERS TEKNISK HÖGSKOLA, Göteborg.
- ¹⁴ Fransson, Å. Characterisation of a fractured rock mass for a grouting field test. *Tunnelling and Underground Space Technology*, Vol. 16, No. 4, pp. 331-339, 2001. <http://www.sciencedirect.com/science/journal/08867798/>.
- ¹⁵ Gustafson G, Stille H 1996: Prediction of groutability from grout properties and hydrogeological data. *Tunneling and underground space technology*, vol 11:3, pp 325-332.
- ¹⁶ Gunnar Gustafson, 2005: Skin factor and grouting of rock tunnels, Geologiska institutionen, Chalmers tekniska högskola. TN 2005-11-30.
- ¹⁷ Onofrei M, Pusch R, Gray M, Börgesson L, Karnland O, Shenton B, Walker B 1992: Final Rreport of the rock sealing project – Sealing properties of cement based grout materials. Stripa Project TR 98-28, SKB, Stockholm.
- ¹⁸ National Research Council, 2007: Assessment of the Performance of Engineered Waste Containment Barriers. National Research Council, National Academies Press, ISBN 0309108098, 9780309108096.
- ¹⁹ Pusch, R. 1991: *Executive summary and general conclusions of the rock sealing project*. Stripa Project TR 92-27. Svensk Kärnbränslehantering AB.
- ²⁰ Domenico P AS, Schwartz F W 1990: Physical and chemical hydrogeology. John Wiley & Sons.
- ²¹ Chatterji S 199: Evidence of variable diffusivity of ions in saturated cementitious materials. *Cement and concrete research* 29 (1999) 595-598.
- ¹⁹ Bodén, A. (red), Eklund, D., Eriksson, M., Fransson, Å., Hansson, P., Lagerblad, B., Lindblom, U. och Wilén, P. (2001) *Översikt av resultat från SKB:s FoU inom injekteringsteknik för bergtätning åren 1996-2000*. SKB R-01-38. Svensk Kärnbränslehantering AB.
- ²⁰ Lindblom, U., Albino, B. och Ellison, T. (2006) *Underhåll av berganläggningar*. FoU-Väst Rapport 0603. Sveriges Byggindustrier.
- ²¹ Axelsson, M. (2006) *Strength criteria on grouting agents for hard rock*. Licentiate thesis. Chalmers University of Technology, Göteborg.
- ²² Carlsson A, Christiansson R 2007: Construction experiences from underground works at Forsmark, Compilation report. SKB R-07-10.
- ²³ Taylor, H.F.W. 1997: *Cement chemistry 2nd edition*. Thomas Telford Publishing.
- ²⁴ Jackson P.J. 1998: *Portland cement: Classification and manufacture*. Kap. 2 i Hewlett, P.C. (red) (1998) *Lea's chemistry of cement and concret*. John Wiley & Sons, New York.
- ²⁵ Lagerblad, B. 2001: *Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions*. SKB TR-01-27. Svensk Kärnbränslehantering AB.

-
- ²⁶ Onofrei, M., Gray, M., Pusch, R., Börgesson, L., Karnland, O., Shenton, B. och Walker, B. 1992: *Sealing properties of cement-based grout materials*. Stripa Project TR 92-28. Svensk Kärnbränslehantering AB.
- ²⁷ Khayat, K.H. 1998: *Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials – An overview*. Cement and Concrete Composites vol. 20, 171-188.
- ²⁸ Bodén, A. (red), Eklund, D., Eriksson, M., Fransson, Å., Hansson, P., Lagerblad, B., Lindblom, U. och Wilén, P. 2001: *Översikt av resultat från SKB:s FoU inom injekteringsteknik för bergtätning åren 1996-2000*. SKB R-01-38. Svensk Kärnbränslehantering AB.
- ²⁹ Fjällberg, L. och Lagerblad, B. 2003: *Cementbaserade injekteringsmedel – olika typer, cementreaktioner, bindetid och flytförmåga*. CBI Rapport 1:2003. Cement och Betong Institutet.
- ³⁰ Axelsson, M. 2006: *Strength criteria on grouting agents for hard rock*. Licentiate thesis. Chalmers University of Technology, Göteborg
- ³¹ Scrivener, K.L. och Young, J.F. (red) (1997): *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. E & FN Spon, London.
- ³² Faucon, P., Adenot, F., Jacquinet, J.F., Petit, J.C., Cabrillac, R. och Jorda, M. *Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal: Review of physico-chemical mechanisms of water degradation*. Cement and Concrete Research vol. 28, 847-857.
- ³³ Garcia-Diaz, E., Riche, J., Bulteel, D. och Vernet, C. 2006: *Mechanism of damage for the alkali-silica reaction*. Cement and Concrete Research vol. 36, 395-400.
- ³⁴ Peterson, K., Gress, D., Van Dam, T. och Sutter, L. 2006: *Crystallized alkali-silica gel in concrete from the late 1890s*. Cement and Concrete Research vol. 36, 1523-1532.
- ³⁵ Ponce, J.M. och Batic, O.R. 2006: *Different manifestations of the alkali-silica reaction in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate*. Cement and Concrete Research vol. 36, 1148-1156.
- ³⁶ Thomas, M., Fournier, B., Folliard, K., Ideker, J. och Shehata, M. 2006: *Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to alkali-silica reaction in concrete*. Cement and Concrete Research vol. 36, 1842-1856.
- ³⁷ Saint-Pierre, F., Rivard, P. och Ballivy, G. 2007: *Measurement of alkali-silica reaction progression by ultrasonic waves attenuation*. Cement and Concrete Research vol. 37, 948-956.
- ³⁸ Planel, D., Sercombe, J., Le Bescop, P., Adenot, F. och Torrenti, J.-M. 2006: *Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack: kinetics and size effect*. Cement and Concrete Research vol. 36, 137-143.
- ³⁹ Ma, B., Gao, X., Byars, E.A. och Zhou, Q. 2006: *Thaumasite formation in a tunnel of Bapanxia dam in western China*. Cement and Concrete Research vol. 36, 716-722.
- ⁴⁰ Mingyu, H., Fumei, L. och Mingshu, T. 2006: *The thaumasite form of sulfate attack in concrete of Yongan dam*. Cement and Concrete Research vol. 36, 2006-2008.
- ⁴¹ Shanahan, N. och Zayed, A. 2007: *Cement composition and sulfate attack Part I*. Cement and Concrete Research vol. 37, 618-623.
- ⁴² Tunemar, L. (2006) Grundvatten i berg. *Metodik för övervakning av vattenkvalitet samt undersökningsresultat 1981 och 2004*. Rapport 2006:09. Länsstyrelsen i Stockholms län.
- ⁴³ Aastrup, M., Thunholm, B., Johnson, J., Bertills, U. och Bertell, A. 1995: *Grundvattnets kemi i Sverige*. Naturvårdverket Rapport 4415. Naturvårdsverket och Sveriges Geologiska Undersökning via www.sgu.se.
- ⁴⁴ Houst, Y.F. 1997: *Microstructural changes of hydrated cement paste due to carbonation*. Kap. 11 i Scrivener, K.L. och Young, J.F. (red) (1997) *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. E & FN Spon, London.
- ⁴⁵ Eglinton, M. 1998: *Resistance of concrete to destructive agencies*. Kap. 7 i Hewlett, P.C. (red) (1998) *Lea's chemistry of cement and concrete*. John Wiley & Sons, New York.
- ⁴⁶ Sullivan-Green, L., Hime, W. och Dowding, C. 2007: *Accelerated protocol for measurement of carbonation through a crack surface*. Cement and Concrete Research vol. 37, 916-923.
- ⁴⁷ Song, H.-W. och Kwon, S.-J. 2007: *Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure*. Cement and Concrete Research vol. 37, 909-915.

-
- ⁴⁸ Kaufmann, G. och Dreybrodt, W. 2007: *Calcite dissolution kinetics in the system CaCO₃-H₂O-CO₂ at high undersaturation*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 71, 1398-1410.
- ⁴⁹ Onofrei, M., Gray, M. och Roe, L. 1991: *Cement based grouts – Longevity laboratory studies: Leaching behaviour*. Stripa Project TR 91-33. Svensk Kärnbränslehantering AB.
- ⁵⁰ Alcorn S., Coons, W., Christian-Frear, T. och Wallace, M. 1992: *Theoretical investigations of grout seal longevity – Final report*. Stripa Project TR 92-23. Svensk Kärnbränslehantering AB.
- ⁵¹ Carde, C., Francoise, R. och Ollivier, J.-P. 1997: *Microstructural changes and mechanical effects due to the leaching of calcium hydroxide from cement paste*. Kap. 4 i Scrivener, K.L. och Young, J.F. (red) (1997) *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. E & FN Spon, London.
- ⁵² Delagrave, A., Gérard, B. och Marchand, J. 1997: *Modelling the calcium leaching mechanisms in hydrated cement pastes*. Kap. 5 i Scrivener, K.L. och Young, J.F. (red) (1997) *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. E & FN Spon, London.
- ⁵³ van Eijk R.J. och Brouwers H.J.H. 1998: *Study of the relation between hydrated Portland cement composition and leaching resistance*. *Cement and Concrete Research* vol. 28, 815-828.
- ⁵⁴ Thomas J.J. och Jennings H.M. 1998: *Free-energy-based model of chemical equilibria in the CaO–SiO₂-H₂O system*. *Journal of the American Ceramic Society* vol. 81, no. 3, 606-612.
- ⁵⁵ Yang, J. och Wang, E.G. 2006: *Reaction of water on silica surfaces*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* vol. 10, 33-39.
- ⁵⁶ Burlion, N., Bernard, D. och Chen, D. 2006: *X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process*. *Cement and Concrete Research* vol. 36, 346-357.
- ⁵⁷ Chen, J.J., Thomas, J.J. och Jennings, H.M. 2006: *Decalcification shrinkage of cement paste*. *Cement and Concrete Research* vol. 36, 801-809.
- ⁵⁸ Alonso, C., Castellote, M., Llorente, I. och Andrade, C. 2006: *Ground water leaching resistance of high and ultra high performance concretes in relation to the testing convection regime*. *Cement and Concrete Research* vol. 36, 1583-1594.
- ⁵⁹ Hidalgo, A., Petit, S., Domingo, C., Alonso, C. och Andrade, C. 2007: *Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature Part I: Portland cement pastes*. *Cement and Concrete Research* vol. 37, 63-70.
- ⁶⁰ Agostini, F., Lafhaj, Z., Skoczylas, F. och Loodsveldt, H. 2007: *Experimental study of accelerated leaching on hollow cylinders of mortar*. *Cement and Concrete Research* vol. 37, 71-78.
- ⁶¹ Sugiyama, D. och Fujita, T. 2006: *A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates*. *Cement and Concrete Research* vol. 36, 227-237.
- ⁶² Albert, B., Guy, B. och Damidot, D. 2006: *Water chemical potential: A key parameter to determine the thermodynamic stability of some hydrated cement phases in concrete?* *Cement and Concrete Research* vol. 36, 783-790.
- ⁶³ Kalinichev, A.G., Wang, J. och Kirkpatrick, R.J. 2007: *Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineral-water interfaces: Application to cement materials*. *Cement and Concrete Research* vol. 37, 337-347.
- ⁶⁴ Bejaoui, S. och Bary, B. 2007: *Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model*. *Cement and Concrete Research* vol. 37, 469-480.
- ⁶⁵ Constantiner, D. och Diamond, S. 1997: *Pore solution analysis: Are there pressure effects?* Kap. 3 i Scrivener, K.L. och Young, J.F. (red) (1997) *Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems*. E & FN Spon, London.
- ⁶⁶ Ormellese, M., Berra, M., Bolzoni, F. och Pastore, T. 2006: *Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures*. *Cement and Concrete Research* vol. 36, 536-547.
- ⁶⁷ Nokken, M., Boddy, A., Hooton, R.D. och Thomas, M.D.A. 2006: *Time dependent diffusion in concrete – three laboratory studies*. *Cement and Concrete Research* vol. 36, 200-207.
- ⁶⁸ Poupard, O., L'Hostis, V., Catinaud, S. och Petre-Lazar, I. 2006: *Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment*. *Cement and Concrete Research* vol. 36, 504-520.

-
- ⁶⁹ Oh, B.H. och Jang, S.Y. 2007: *Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures*. Cement and Concrete Research vol. 37, 47-53.
- ⁷⁰ Luping, T. och Gulikers, J. 2007: *On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete*. Cement and Concrete Research vol. 37, 589-595.
- ⁷¹ Söylev, T.A., McNally, C. och Richardson, M. 2007: *Effectiveness of amino alcohol-based surface-applied corrosion inhibitors in chloride-contaminated concrete*. Cement and Concrete Research vol. 37, 972-977.
- ⁷² van der Sloot, H.A., van Zomeren, A., Meeussen, J.C.L., Seignette, P. och Bleijerveld, R. 2007: *Test method selection, validation against field data, and predictive modelling for impact evaluation of stabilised waste disposal*. Journal of Hazardous Materials vol. 141, 354-369.
- ⁷³ Garrabrants, A.C., Sanchez, F. och Kosson, D.S. 2004: *Changes in constituent equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation*. Waste Management vol. 24, 19-36.
- ⁷⁴ Pitzer, K.S. (red.) 1992: *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC Press, London.
- ⁷⁵ Dandurand, J.L. och Schott, J. 1987: *New data on the solubility of amorphous silica in organic compound-water solutions and a new model for the thermodynamic behavior of aqueous silica in aqueous complex solutions*. Journal of Solution Chemistry vol. 16, 237-256.
- ⁷⁶ Atkins, M., Glasser, F.P. och Kindness, A. 1992: *Cement hydrate phases - Solubility at 25-degrees-C*. Cement and Concrete Research vol. 22, 241-246.
- ⁷⁷ Atkins, M., Bennett, D.G., Dawes, A.C., Glasser, F.P., Kindness, A. och Read, D. 1992: *A thermodynamic model for blended cements*. Cement and Concrete Research vol. 22, 497-502.
- ⁷⁸ Stronach, S.A. och Glasser, F.P. 1997: *Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO₂-H₂O system at 25 degrees C: Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and CO₃²⁻*. Advances in Cement Research vol. 9, 167-181.
- ⁷⁹ Azaroual, M., Fouillac, C. och Matray, J.M. 1997: *Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions .1. Activity coefficient of aqueous silica from 25 degrees to 250 degrees C, Pitzer's parameterisation*. Chemical Geology vol. 140, 155-165.
- ⁸⁰ Rothstein, D., Thomas, J.J., Christensen, B.J. och Jennings, H.M. 2002: *Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time*. Cement and Concrete Research vol. 32, 1663-1667.
- ⁸¹ Harris, A.W., Manning, M.C., Tearle, W.M. och Tweed, C.J. 2002: *Testing of models of the dissolution of cements - leaching of synthetic CSH gels*. Cement and Concrete Research vol. 32, 731-746.
- ⁸² van der Sloot, H.A. 2002: *Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment*. Waste Management vol. 22, 181-186.
- ⁸³ Baur, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B. och Johnson, C.A. 2004: *Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate*. Cement and Concrete Research vol. 34, 341-348.
- ⁸⁴ Lothenbach, B. och Winnefeld, F. 2006: *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement*. Cement and Concrete Research vol. 36, 209-226.