

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering

Lars Olof Höglund, Kemakta Konsult AB, 2017-09-15

1 Inledning

SKB har fått frågor från SSM avseende den kemiska modellering av betongdegradering i rapporten R-13-40. I detta PM redovisas svar på två av dessa frågor.

För att undvika eventuella missförstånd redovisas i detta PM förutom de svenska namnen även de engelska benämningarna och beteckningar som anges i de termodynamiska databaserna på olika cementmineral från rapport R-13-40.

2 Omfattning

Detta PM ger svar på SSM:s frågor rörande modellering av betongdegradering i rapport R-13-40. Specifikt avses följande frågor (numrerade 4 respektive 5 i SSMs Begäran om komplettering 2017-02-13, referens SSM2015-725-51):

4. SSM önskar att SKB förtydligar sin beskrivning av växelverkan mellan cement- och betongmaterial och salint grundvatten, i synnerhet med avseende på:
 - a) påverkan av bildning av Friedels salt på pH,
 - b) påverkan av Mg^{2+} i grundvattnen på pH,
 - c) samt valet av beräkningsmodell för aktivitetskoefficienter för species i vattenlösning vid modelleringen av betongdegradering.
5. SSM önskar att SKB förtydligar sin beskrivning av växelverkan mellan cement- och betongmaterial och karbonat i grundvatten, i synnerhet med avseende på potentiell ytarmering av betongsprickor från kalcit och resulterande sänkning av pH i närområdet.

SSM grundar sin kompletteringsbegäran på en granskning av följande delar av SKB:s ansökan:

- TR-14-01
- TR-14-02
- TR-14-03
- TR-14-04
- TR-14-05
- TR-14-07
- TR-14-09
- TR-14-10
- TR-14-11
- TR-14-12
- TR-11-04
- R-11-06

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering

- R-13-38
- R-10-48
- TR-04-18
- TR-12-12
- P-11-25
- R-08-102
- P-11-01
- R-13-40
- R-14-01
- R-14-03
- R-13-16

SSM ger även bakgrund till begärda kompletteringar för respektive punkt:

4. Grundvattnet som används i modelleringen av betonggraderingen [Höglund 2013] har en kloridkoncentration ($[Cl^-]=5000$ mg/L) vid vilken Friedel's salt kan bildas, en process som medför ökat pH [Honda m. fl. 2009]. I Höglunds modellering så är dock inte den kemiska reaktionen som beskriver bildandet av Friedel's salt associerad med ett ökat pH vilket är ovanligt och bör således utförligare motiveras. Vidare beaktas inte Mg^{2+} då påverkan av grundvatten på pH diskuteras i [Höglund 2013] vilket är underligt då $Mg(OH)_2$ har lägre löslighet än portlandit. Detta bör utvecklas och förklaras. Vidare använder Höglund Debye-Hückel-modellen eller Davies-ekvationen vid modellering av aktivitetskoefficienter vilket utförligare bör motiveras då dessa modeller har problem med att adekvat beskriva hur salinitet påverkar löslighet.
5. Höglunds analys av betonglakning exkluderar karboneringseffekter och det är därför oklart om bildning av fasta karbonater som kalcit hindrar betongdegradering genom att armera sprickor och/eller minskar porvatten-pH och sorption. Detta bör diskuteras utförligare.

3 Förtydligande rörande växelverkan mellan cement- och betongmaterial och salint grundvatten

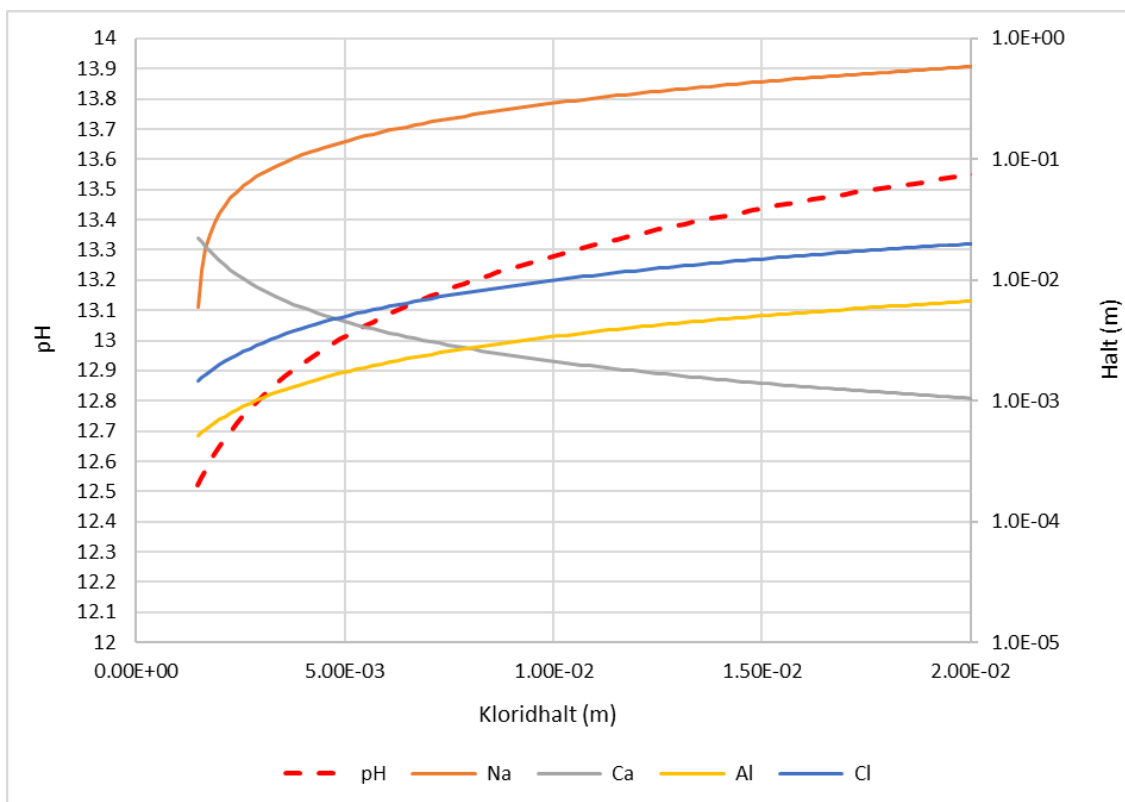
3.1 Fråga 4 a - Påverkan av bildning av Friedel's salt på pH

SSM påpekar att grundvattnet som används i modelleringen av betonggraderingen (Höglund 2013) har en kloridkoncentration ($[Cl^-]=5000$ mg/L) vid vilken Friedel's salt kan bildas, en process som medför ökat pH (Honda m. fl. 2009).

SSM anför vidare att.. ”I Höglunds modellering så är dock inte den kemiska reaktionen som beskriver bildandet av Friedel's salt associerad med ett ökat pH vilket är ovanligt och bör således utförligare motiveras.”

De refererade resultaten av Honda et al. (2009) baseras på studier och experimentella undersökningar av ett kemiskt system bestående av trikalciualuminatsexahydrat (C_3AH_6) och portlandit (CH) vilket bringats att reagera med tillförd natriumklorid. I jämförande syfte har kompletterande beräkningar genomförts med det geokemiska modelleringsverktyget Phreeqc för detta förenklade kemiska reaktionssystem. I dessa kompletterande beräkningar har samma termodynamiska databas använts som i de tidigare redovisade modellberäkningarna (Höglund 2014). Resultaten från de kompletterande beräkningarna redovisas i figur 3-1 nedan. Resultaten överensstämmer väl med de resultat som redovisas av Honda et al. (2009). Jämförelsen visar att de experimentellt observerade kemiska reaktioner beskrivna i Honda et al. (2009) som leder till en höjning av pH vid bildning av Friedel's salt i ett enkelt reaktionssystem (bestående av trikalciualuminatsexahydrat (C_3AH_6) och portlandit (CH) vilket bringats att reagera med tillförd natriumklorid) är korrekt representerade i den använda termodynamiska databasen och kan korrekt återskapas genom modellering med det geokemiska modelleringsverktyget Phreeqc.

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering



Figur 3-1 Resultat från en jämförande modellberäkning för bildning av Friedel's salt i ett enkelt reaktionssystem bestående av trikalcialuminatsexahydrat (C_3AH_6) och portlandit (CH) vilket bringats att reagera med tillförd natriumklorid¹.

Kloridkoncentrationen som använts i den reaktiva transportmodelleringen, för den inledande saltvattenperioden, är som SSM påpekar 5000 mg/L (Höglund 2014). Modelleringsresultaten visar även, som SSM korrekt påpekar, att Friedel's salt kan bildas i växelverkan mellan betong och grundvattnet vid denna kloridhalt. Modelleringsresultaten visar att det sker en bildning av Friedel's salt i betongen under de första cirka 1000 åren, varefter mängden Friedel's salt avtar för att helt försvinna efter cirka 4600 år, se Figure 7-18, Figure 7-21, samt de tvådimensionella illustrationerna avseende Friedel's salt i näst sista kolumnen i Figure 7-24 (Höglund 2014).

I nämnda figurer (7-18, 7-21, samt 7-24) framgår även att bildning och tillbakabildning av Friedel's salt i huvudsak sker i växelverkan med mineralen monokarboaluminat (Monocarboaluminate), kalcit (Calcite) och portlandit (CH), men även att en svag interaktion sker med ettringit (Etrr_GCA).

För att i ytterligare detalj exemplifiera och tydliggöra de olika samverkande kemiska förlopp som modellerats har ett urval av de tidigare resultaten från Höglund (2014) återgivits i en mer detaljerad tidsupplösning, se nedanstående figur 3-2, 3-3, 3-4 och 3-5.

Flera överlagrade kemiska processer som var och en påverkar pH kan urskiljas i förloppet:

- Urlakning av kaliumhydroxid
- Jonbytesreaktioner där kalium (ursprungligen i betongen) byts ut mot natrium (ursprungligen i grundvattnet), följt av natrium och kalium som byts ut mot kalcium (ursprungligen i betongen, se nästa punktsats)

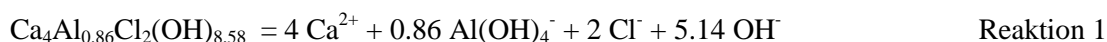
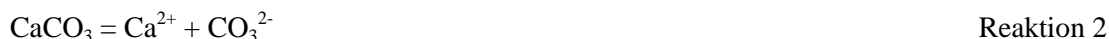
¹ Den enhet som används i modellberäkningarna för halterna av såväl lösta ämnen som olika mineral är m (mol/kg porvatten)

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering

- Ökad löslighet för kalcium då pH minskar till följd av urlakning av kaliumhydroxid, vilket leder till buffring av portlandit (CH), som till viss del löses upp

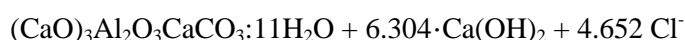
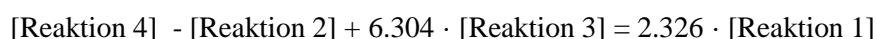
Initialt är kloridhalten i betongporvattnet låg, se figur 3-2, men stiger till följd av inträngning av klorid i betongen från grundvattnet under de första hundra åren till ~0.04 m, där en plattåfas uppnås. Under denna period lakas lättlösligt kalium ut ur betongen till omgivande grundvatten vilket leder till en reduktion av pH i betongporvattnet. Denna pH-sänkning ökar lösligheten av kalcium genom en gradvis upplösning av CH (portlandit). Den ökade kalciumhalten leder till övermättnad av kalcit (Calcite) som börjar fällas ut samtidigt som det sker en upplösning av monokarboaluminat (monocarboaluminate). Upplösningen av monokarboaluminat (monocarboaluminate) frigör karbonatjoner men möjliggör även bildningen av Friedel's salt, se figur 3-5. Även mindre mängder ettringit (ettringite, Etrr_GCA) bildas i samband med dessa reaktioner, men detta bedöms sakna betydelse för den aktuella frågeställningen och diskuteras inte närmare här.

De mer detaljerade mineralreaktioner som äger rum beskrivs nedan med reaktionsformler vilka hämtats från den termodynamiska databas som använts i modelleringen (här redovisade som upplösningsreaktioner):

Friedel's saltKalcit (Calcite)Portlandit (portlandite, CH)²Monokarboaluminat (monocarboaluminate)Ettringit (ettringite, Etrr_GCA)

Vid bildning av 1 mol av Friedel's salt (Reaktion 1) måste 2 mol Cl^- tillföras vilket sker från grundvattnet. Reaktionen kräver även 4 mol kalcium, vilket kan erhållas genom upplösning av monokarboaluminat (Reaktion 4), dock frisätter denna reaktion även 1 mol CO_3^{2-} vilket aktiverar Reaktion 2 där 1 mol kalcium förbrukas genom bildning av kalcit. Kalcium kan då tillföras genom upplösning av portlandit (Reaktion 3). Den initiala halten¹ monokarboaluminat i betongen är 0.242 m och denna har ombildats till 0.558 m Friedel's salt efter 600 år, se figur 3-5. Upplösningen av 1 mol monokarboaluminat frigör även 2 mol $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Aluminium har låg löslighet och uppträder i dessa reaktioner som en konservativ komponent, dvs den ombildas till nya mineral, men stannar kvar i systemet. Av Reaktion 1 och Reaktion 4 framgår att 1 mol monokarboaluminat kan ombildas till $2/0.86 = 2.326$ mol Friedel's salt. Av den initiala halten 0.242 m kan då bildas $0.242 \cdot 2.326 = 0.563$ m Friedel's salt. Detta överensstämmer nära med den mängd på 0.558 m som bildats efter 600 år. Den lilla differensen utgörs av en mindre ändring av mängden ettringit (ettringite, Etrr_GCA) som förbrukar en liten mängd av frisatt aluminium.

En summareaktion kan formuleras baserat på den framräknade stökiometrin:



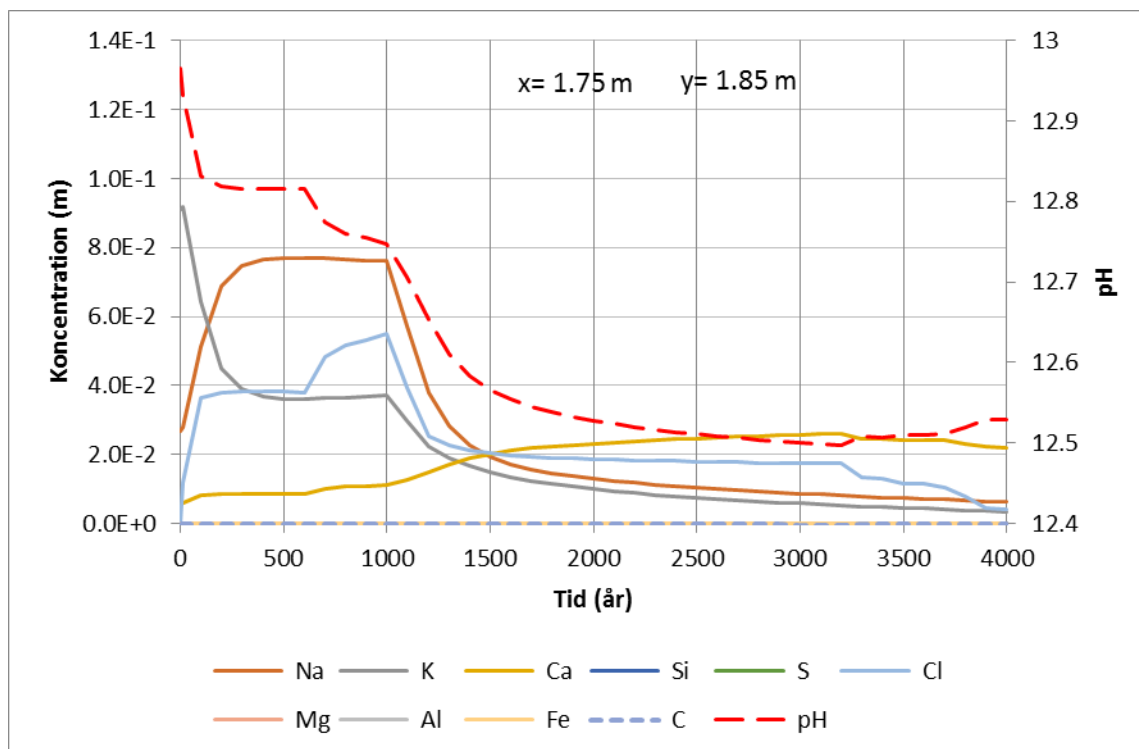
² Reaktionsformeln har här omvandlats från formen $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering

Summaformeln Reaktion 6 visar att den övergripande reaktionen som sker i det modellerade systemet är förknippad med en fastläggning av Cl^- och en lika stor frisättning av OH^- .

Som framgår av den övergripande pH-utvecklingen i betongen, se figur 3-2 och figur 3-3, så minskar pH monotont till följd av utlakningen av alkaliska komponenter till grundvattnet under de första ~3000 åren, dock med en tydlig platå under perioden ~200 – 600 år där pH buffras av ovan redovisade reaktionssystem (Reaktion 1 – Reaktion 4) i samband med bildning av Friedel's salt. Det modellerade förloppet kan således sägas återspegla ett system där en övergripande sänkning av pH under en tid bromsas upp genom buffring av de redovisade reaktionerna vilka leder till bildning av Friedel's salt, snarare än att reaktionerna leder till ett ökat pH.

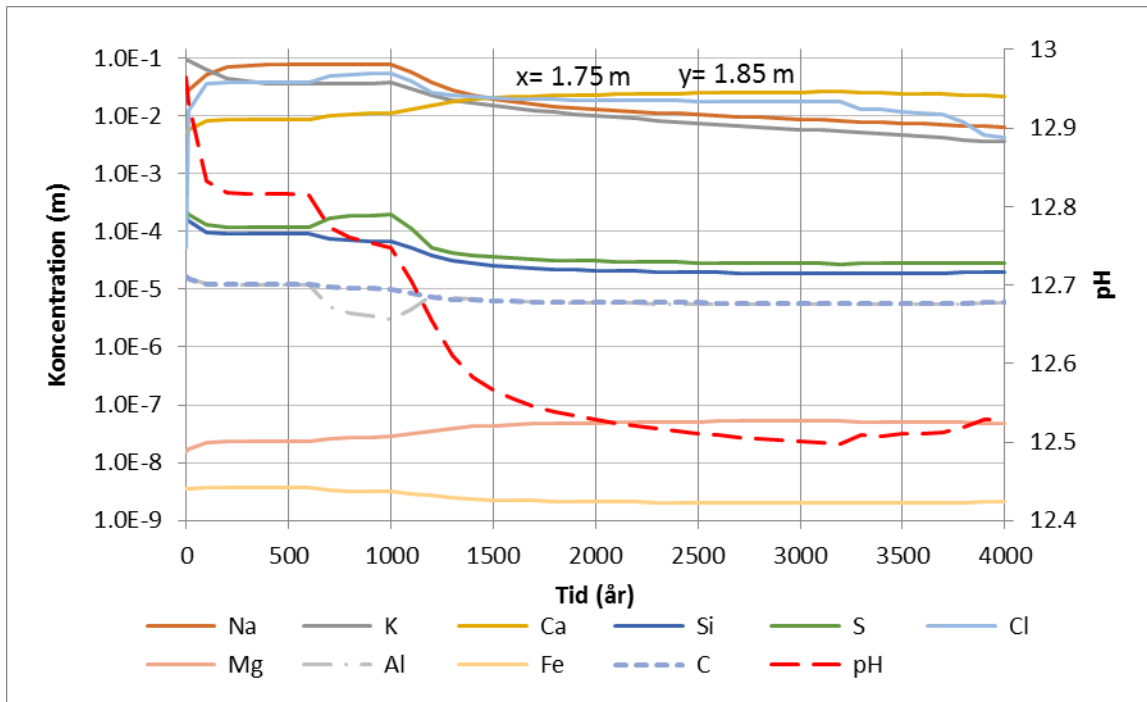
Slutsatsen är att det inte råder någon motsättning mellan de undersökningsresultat som redovisas av Honda et al. (2009) och de modelleringsresultat som redovisas av Höglund (2014). För ett reellt betongsystem måste dock ett mer komplext reaktionssystem beaktas än det förenklade system som studerats av Honda et al. (2009) och som resulterar i en signifikant pH-ökning vid bildning av Friedel's salt. Resultaten för ett sådant mer komplext reaktionssystem (Höglund 2014) visar en pH-utveckling, under den period då Friedel's salt bildas, där pH buffras vid ett konstant värde, men som i övrigt minskar monotont till följd av lakning av alkaliska komponenter till grundvattnet. I jämförande experiment med OPC-cement som får reagera med natriumklorid, finner Honda et al. (2009) att pH är nära konstant under försökstiden med ett pH på 12.8. Detta stämmer väl överens med resultaten för den pH-platåfas som framgår av figur 3-2 under perioden ~200 – 600 år då Friedel's salt bildas (Höglund 2014).



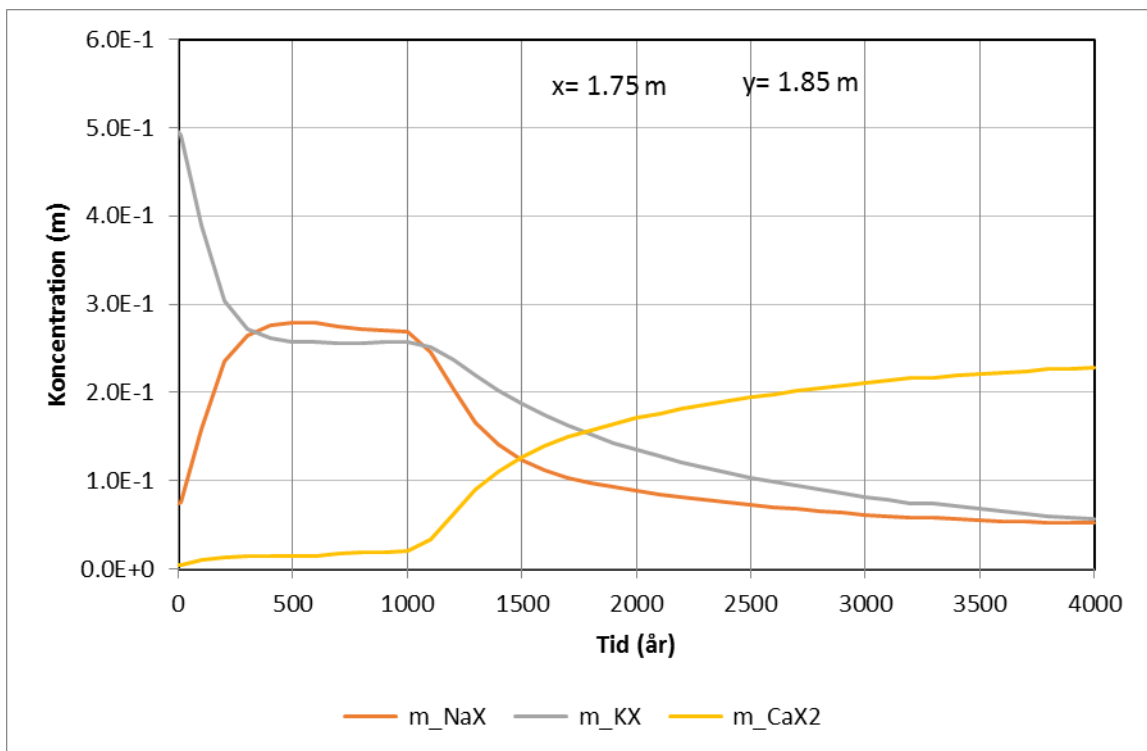
Figur 3-2 Detaljerad redovisning av relevanta kemiska komponenter i betongporvatten i observationspunkt GH³, baserat på Case Large20 (Höglund 2014). Linjär koncentrationsskala. pH redovisas på den högra vertikala axeln.

³ Se Figure 7-3 i Höglund (2014) för orientering om läget för observationspunkt GH

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering

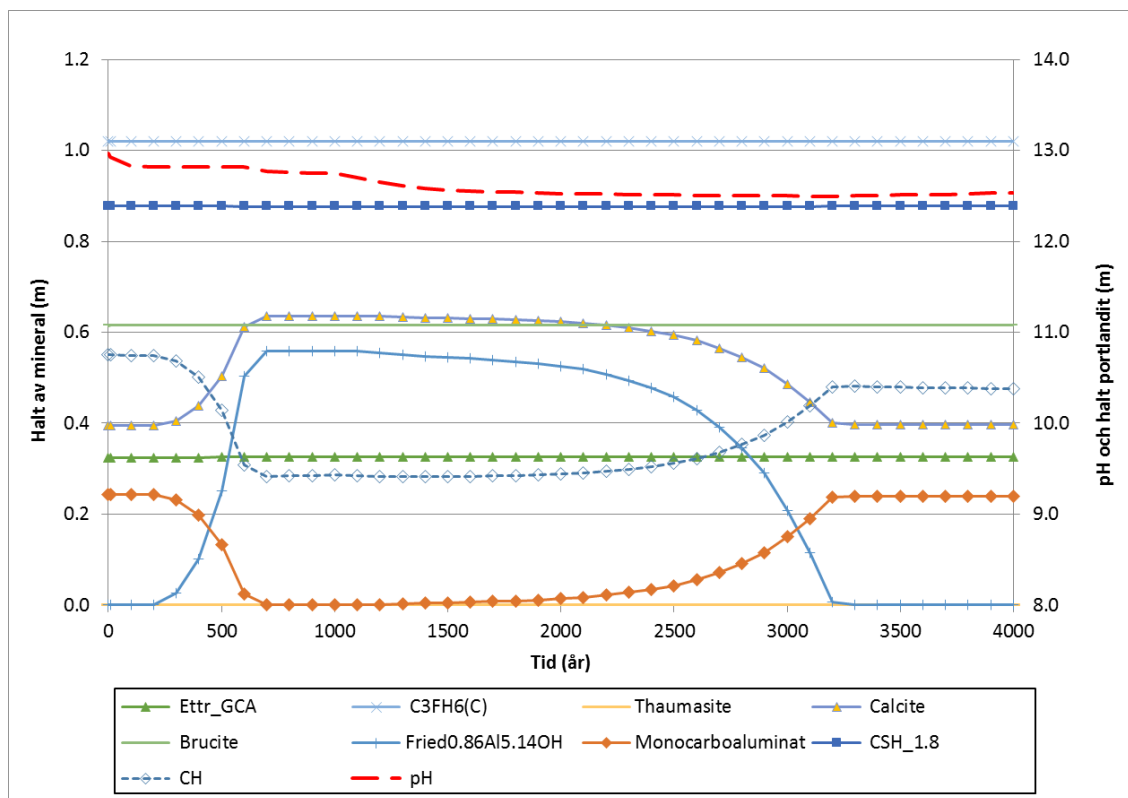


Figur 3-3 Detaljerad redovisning av relevanta kemiska komponenter i betongporvatten i observationspunkt GH⁵, baserat på Case Large20 (Höglund 2014). Logaritmisk koncentrationsskala. pH redovisas på den högra vertikala axeln.



Figur 3-4 Detaljerad redovisning av jonbytesreaktioner i betong i observationspunkt GH⁵, baserat på Case Large20 (Höglund 2014). Linjär koncentrationsskala.

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering



Figur 3-5 Detaljerad redovisning av sammansättning av relevanta mineral i betong i observationspunkt GH⁵, baserat på Case Large20 (Höglund 2014). Linjär skala för halten mineral (enhet mol/kg porvatten). På den högra axeln redovisas pH och halten CH (portlandit) (enhet mol/kg porvatten).

3.2 Fråga 4 b - Påverkan av Mg²⁺ i grundvattnen på pH

Vidare beaktas inte Mg²⁺ då påverkan av grundvatten på pH diskuteras i Höglund (2013) vilket är underligt då Mg(OH)₂ har lägre löslighet än portlandit. Detta bör utvecklas och förklaras.

Magnesium ingår som en beståndsdel i betongen och har beaktats i det kemiska system som modellerats, se avsnitt 2.6 "Cement hydration", Table 2-7 i Höglund (2014). Vilka kemiska komponenter som beaktats i olika modelleringsstudier diskuteras mer generellt i avsnitt 4.1.3 i Höglund (2014). Inverkan av magnesium i grundvattnet beskrivs på flera platser i texten av Höglund (2014) (se exempelvis avsnitt 4.1.6 sid 40). Detaljerade beräkningsförutsättningar för modelleringen redovisas i Appendix H, sid 481-485. Den lägre lösligheten hos brucit (brucite, Mg(OH)₂) diskuteras specifikt i avsnitt 7.4.2, sid 142, under rubriken "Magnesium, iron and mineral reactions involving magnesium and iron" för fallet Large20. Utfällning av brucit på ytan av betong i kontakt med grundvatten diskuteras kort på sid 33.

Den möjliga bildningen av magnesiummineralet hydrotalcit (hydrotalcite, Mg₄Al₂O₇·10H₂O) diskuteras i avsnitt 7.5, sidan 156 för fallet Large10. Där konstateras att brucit under de rådande betingelserna är mer svårslösligt, vidare konstateras att lösligheten av magnesium ökar då pH gradvis sjunker efter ~2000 – 3000 år för att till sist nå den nivå som ges av grundvattnets halt efter ~40 000 år.

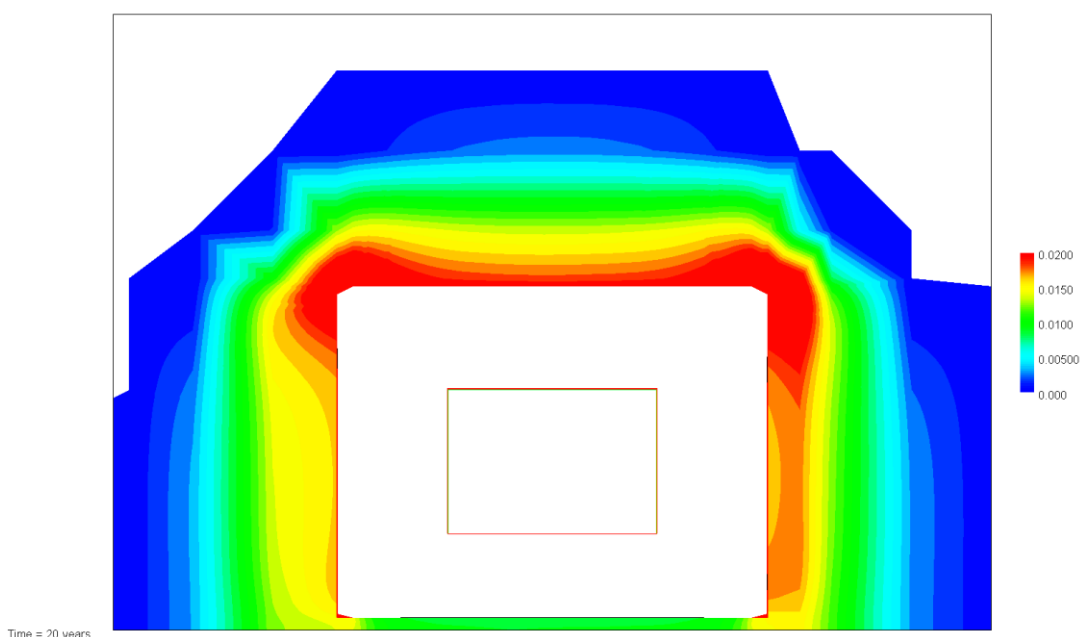
Den alternativa termodynamiska databasen Cemdata-07 har använts i de beräkningar som redovisas för fallet Large8 i Höglund (2014). Bildningen av brucit och olika former av hydrotalcit diskuteras i avsnitt 7.6, sid 172. Här konstateras att med denna databas sker en begränsad tidig utfällning av brucit under de första ~3000 åren, följt av ombildning till hydrotalcit i sekvensen HydrotalciteFe (Mg₄Fe₂(OH)₁₄·3H₂O), HydrotalciteOH (Mg₄Al₂O₇·10H₂O) och HydrotalciteC (Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃·3H₂O). Huvuddelen av magnesium finns kvar i systemet i form av HydrotalciteC efter 40 000 år, se Figure 7-50 i Höglund (2014).

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering

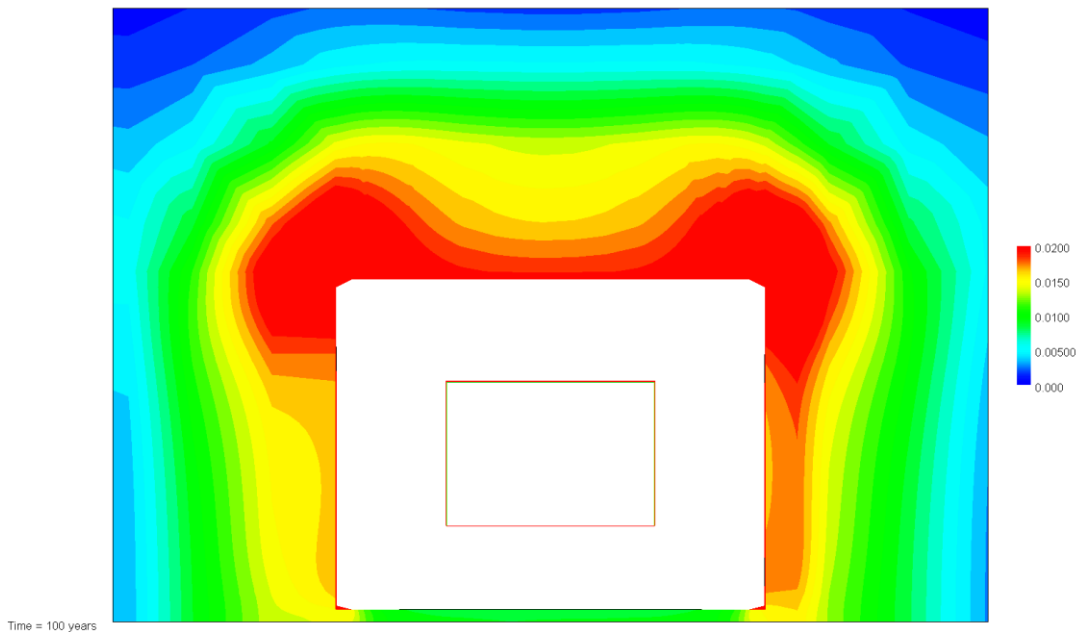
Övriga beräkningsfall diskuteras med avseende på magnesium på sidorna 182-183, 197-198, 207-208, 305-306, 319, samt jämförande kommentarer av de olika beräkningsfallen på sidorna 224-228.

De presenterade modelleringsresultaten visar att magnesiumhalten i inströmmande grundvatten initialt är hög, men att då grundvattnet möter de alkaliska komponenter som lakas ut från betongkonstruktionerna sker en utfällning av brucit. Initialt sker utfällning av brucit invid betongens ytteryta, därefter successivt längre ut i omgivande makadamfyllning runt betongkonstruktionerna i takt med att en alkalisk plym utvecklas runt betongen. I figur 3-6 och figur 3-7 visas i mer detaljerad skala ett utdrag av modelleringsresultat från Höglund (2014) av utfällning av brucit (brucite, $Mg(OH)_2$) efter 20 år respektive efter 100 år. De underliggande modelleringsresultaten är desamma som redovisas i Höglund (2014), Figure 7-25, tredje kolumnen, men här återgivna för ett annat haltintervall för att bättre illustrera utfällningen av brucit i makadamfyllningen kring betongkassunen i 2BMA.

Som framgår av denna redovisning har inverkan på pH, i betongens porvatten och i närområdet runt betongstrukturer i SFR, av magnesium i grundvatten inklusive effekter av utfällning av magnesiumhydroxiden brucit beaktats i de tidigare redovisade modelleringsresultaten (Höglund 2014).



Figur 3-6 Detaljerad redovisning av utfällning av brucit (Brucite, $Mg(OH)_2$) vid tidpunkten 20 år baserad på modelleringsresultat från Höglund (2014). Figuren visar koncentrationen av utfälld brucit i enheten mol/kg porvatten. I syfte att göra redovisningen tydligare har den brucit som redan initialt finns som beståndsdel i betongstrukturen i halter överstigande 0.05 mol/kg porvatten uteslutits (den vita rektangeln som markerar betongkassunen i 2BMA).



Figur 3-7 Detaljerad redovisning av utfällning av brucit (*Brucite*, $Mg(OH)_2$) vid tidpunkten 100 år baserad på modelleringsresultat från Höglund (2014). Figuren visar koncentrationen av utfälld brucit i enheten mol/kg porvatten. I syfte att göra redovisningen tydligare har den brucit som redan initialt finns som beståndsdel i betongstrukturen i halter överstigande 0.05 mol/kg porvatten uteslutits (den vita rektangeln som markerar betongkassunen i 2BMA).

3.3 Fråga 4 c – Fråga rörande valet av beräkningsmodell för aktivitetskoefficienter för species i vattenlösning vid modelleringen av betongdegradering

Vidare använder Höglund Debye-Hückel-modellen eller Davies-ekvationen vid modellering av aktivitetskoefficienter vilket utförligare bör motiveras då dessa modeller har problem med att adekvat beskriva hur salinitet påverkar löslighet.

Olika aktivitetskorrektioner kan användas beroende på vilken jonstyrka som är aktuell för varje enskilt fall. Det är korrekt som SSM påpekar att Debye-Hückel modellen i sin ursprungliga form har ett starkt begränsat giltighetsområde för jonstyrkor mindre än $\sim 0.001 - 0.01$ M. Davies ekvation är giltig upp till en jonstyrka på $\sim 0.3 - 0.5$ M. Debye-Hückel modellen har inte använts i de modelleringsberäkningar som redovisas i Höglund (2014). De högsta jonstyrkor som är aktuella i de presenterade modelleringarna är 0.175 M för grundvatten under den initiala perioden med salint grundvatten, medan jonstyrkan i färskt betongporvatten är 0.128 M. Jonstyrkan sjunker gradvis över tid då salt grundvatten ersätts av grundvatten med lägre salthalt och de mest alkaliska och lättlösliga komponenterna i betongen successivt lakas ut.

De aktivitetskorrektioner som använts för de modelleringsberäkningar som redovisas i Höglund (2014) baseras på aktivitetskoefficienter för respektive löst species som beräknas med utgångspunkt av jonstyrkan i lösningen och tillgången på jonspecifika data i den använda termodynamiska databasen. I den använda beräkningsmodellen Phreeqc genomförs beräkningar i första hand med den så kallade WATEQ extended Debye-Hückel ekvationen (Truesdell and Jones 1974), vilken är giltig upp till en jonstyrka på $\sim 0.3 - 1$ M, men detta kräver att databasen innehåller värden för de två jonspecifika parametrarna a_i^0 och b_i (värden för de båda parametrarna finns angivna för bland annat Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}). Om värden för de jonspecifika parametrarna saknas används istället Davies ekvation. I databasen MinteqCem-2001 (Höglund 2001) saknas de två jonspecifika parametrarna för några oladdade species, aktivitetskorrektionen sker för dessa med ett värde som beräknas till $0.1 \cdot$ jonstyrkan (gäller några oladdade species såsom $MgSO_4$, $CaCO_3$, $NaHCO_3$, H_2CO_3). I de fall där bara den jonspecifika parametern a_i^0 finns

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering

angiven i databasen och värdet för $b_i = 0$ sker beräkningen istället med Extended Debye-Hückel ekvationen, vilken är giltig upp till en jonstyrka på ~ 0.1 M. I databasen MinteqCem-2001 finns ett antal species där värdet för $b_i = 0$ och således aktivitetskorrektions gjorts med Extended Debye-Hückel ekvationen (gäller bland annat Fe^{2+} , Fe^{3+} , CaOH^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CaHCO_3^+ , NaCO_3^- , NaSO_4^- , KSO_4^- , AlO^{2+} , Al(OH)_2^+ , AlSO_4^+ , $\text{Al(SO}_4)_2^{2-}$). För övriga species används istället Davies ekvation som är giltig upp till en jonstyrka på $\sim 0.3 - 0.5$ M.

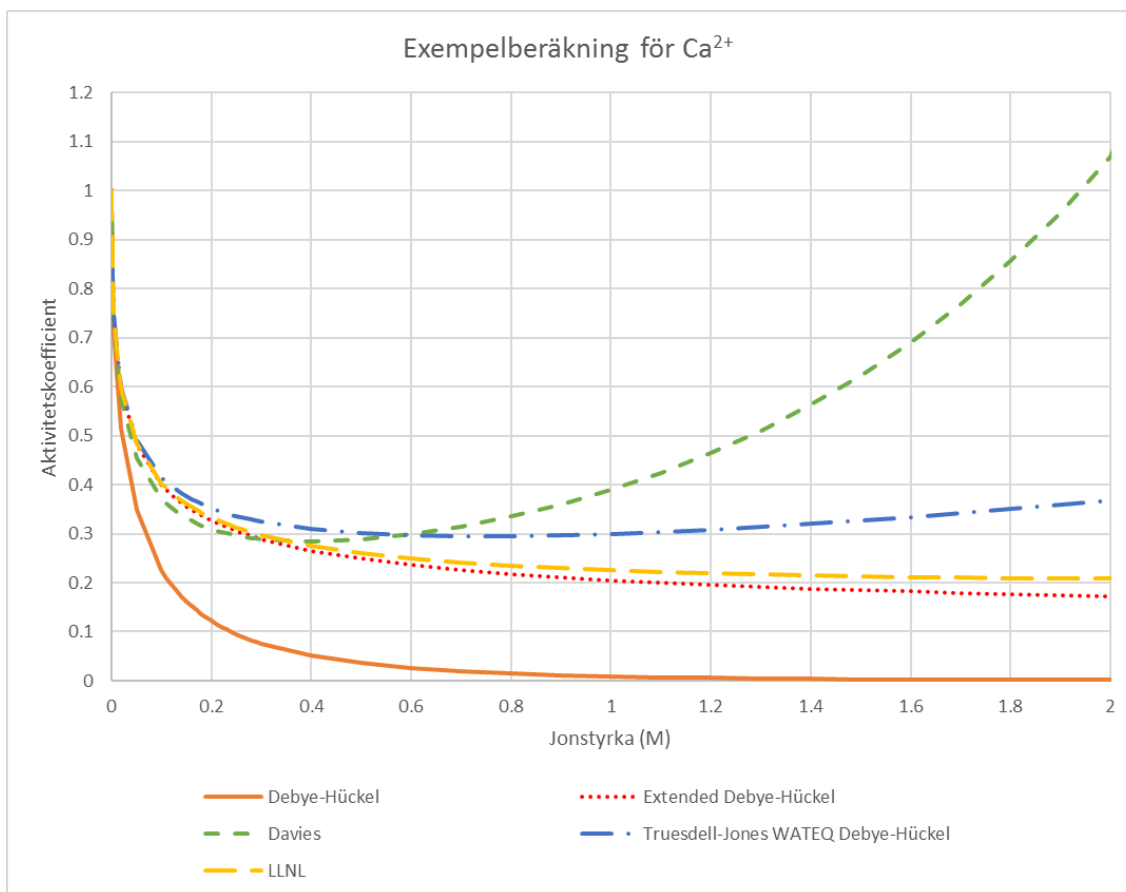
I den alternativa databas som använts i olika variationsfall, Cemdata-07 (Jacques 2009, Jacques et al. 2010, Martens et al. 2010) finns de båda jonspecifika parametrarna angivna för flertalet species och beräkningarna har därmed utförts med aktivitetskorrektioner med WATEQ extended Debye-Hückel ekvationen (Truesdell and Jones 1974).

För att illustrera skillnaden mellan några olika modeller har beräkning av aktivitetskoefficienter genomförts för kalciumjonen (Ca^{2+}) för varierande jonstyrka, resultaten visas i figur 3-8. Dessa jämförande beräkningar har inkluderat även LLNL-modellen i vilken jonstyrkekorrektioner införts med den så kallade B-dot metoden (Daveler and Wolery 1992). Som framgår av figur 3-8 är skillnaden mellan flertalet modeller begränsad för jonstyrkor mindre än 0.2 M, dock noteras generellt ökande skillnader med ökande jonstyrka. Ett undantag utgörs dock av Debye-Hückel modellen som avviker kraftigt från övriga modeller. Vid högre jonstyrkor ($> \sim 0.5$ M) ökar skillnaden mellan olika modeller.

För höga jonstyrkor finns andra metoder framtagna, exempelvis SIT (Specific Ion Interaction Theory) (Grenthe et al. 1997) där parvisa interaktionsparametrar tagits fram för olika jonslag, och den så kallade Pitzer metoden där hänsyn tas till specifika interaktioner mellan flera olika jonslag i lösningen.

Ett antal olika termodynamiska databaser finns att tillgå i format anpassade till programmet Phreeqc, vilket även ingår som subrutin i den reaktiva transportmodellen Phast som använts i den modellering som redovisas i Höglund (2014). Några exempelberäkningar har gjorts med Phreeqc för att indikera skillnaden i beräknade aktivitetskoefficienter för olika databaser vid varierande jonstyrka 0 – 0.2 M. Resultaten redovisas i figur 3-9 för kalciumjon (Ca^{2+}), kaliumjon (K^+), samt de två hydroxidkomplexen CaOH^+ och MgOH^+ . Jämförelsen visar en rimligt god samstämmighet i aktivitetskoefficienter för de olika jonslagen vid jonstyrka 0 – 0.2 M beräknade med de olika databaserna, dock noteras en ökande skillnad mellan de olika beräknade värdena med ökande jonstyrka.

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering



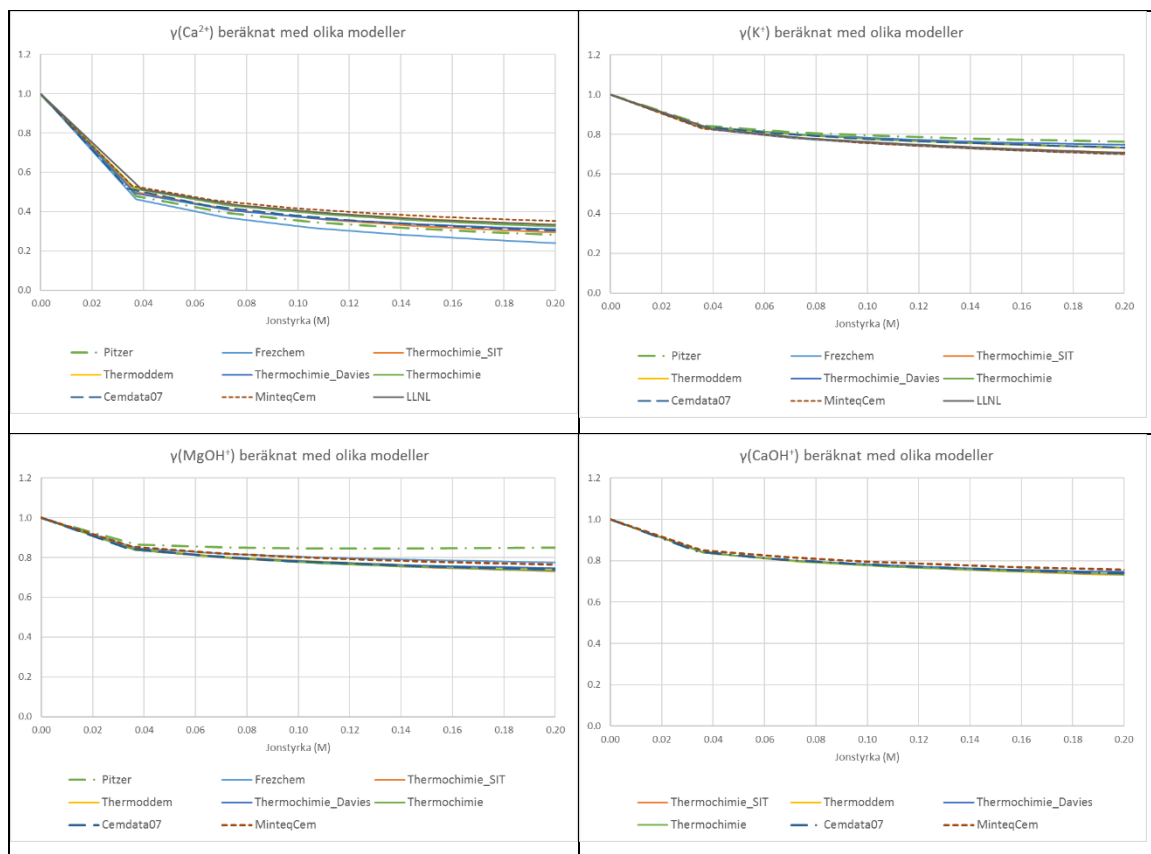
Figur 3-8 Aktivitetskoefficient för kalciumjon (Ca^{2+}) vid jonstyrka 0 – 2 M beräknad med ett urval av modeller.

De olika databaserna använder aktivitetskorrektioner enligt följande:

- MinteqCem – WATEQ extended Debye-Hückel, Extended Debye-Hückel och Davies
- Cemdata07 – WATEQ extended Debye-Hückel
- Thermochimie – LLNL B-dot
- Thermochimie_SIT – Specific ion Interaction Theory
- Thermochimie_Davies – Davies
- Thermoddem – LLNL B-dot
- Frezchem – Pitzer
- Pitzer – Pitzer

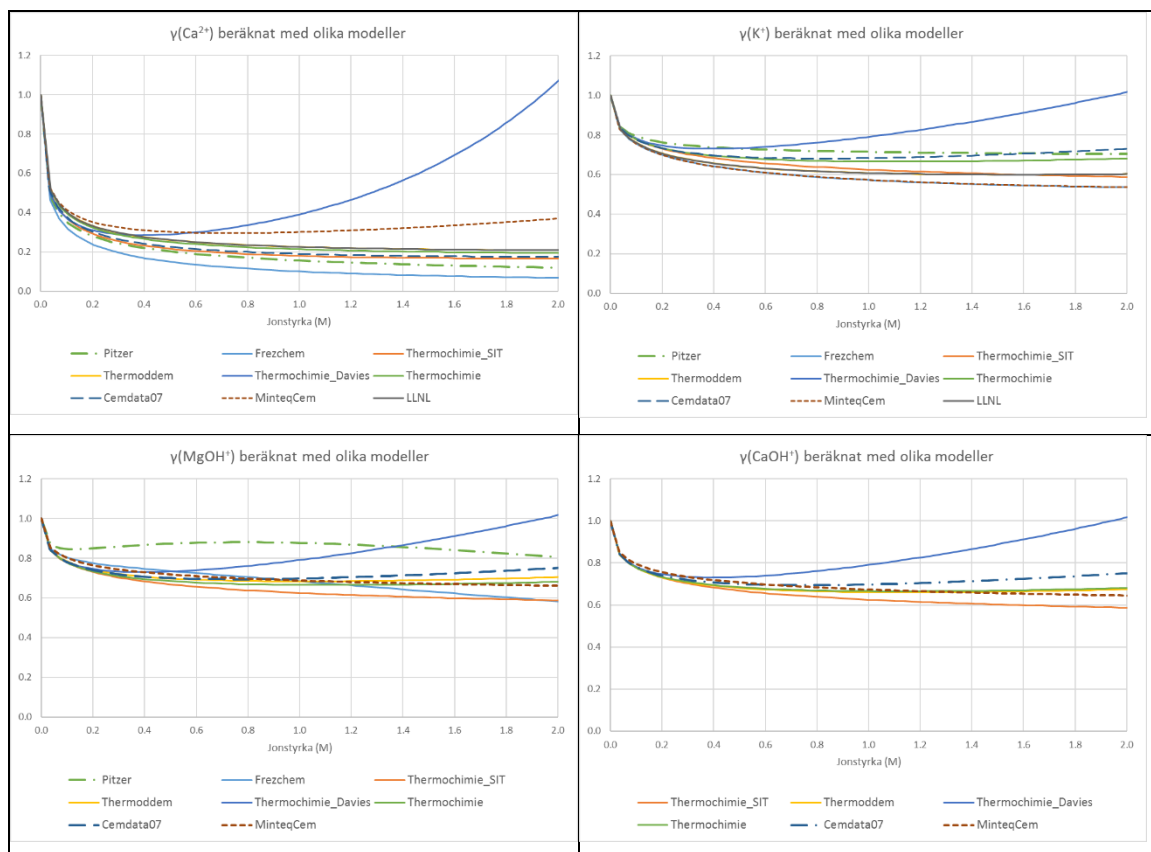
Beräkningarna har även genomförts för högre jonstyrkor 0 – 2 M. Resultaten visar här en större spridning, se figur 3-10. För jonstyrkor $> \sim 0.3$ M börjar avvikelserna öka mellan de olika modellerna.

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering



Figur 3-9 Beräknade aktivitetskoefficienter för Ca^{2+} , K^+ , $CaOH^+$ och $MgOH^+$ för jonstyrkor 0 – 0.2 M. Olika linjer markerar resultat för beräkningar utförda med olika Phreeqc databaser (Pitzer, Frezchem, Thermochemie_SIT, Thermoddem, Thermochemie_Davies, Thermochemie, Cemdata07 samt MinteqCem).

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering



Figur 3-10 Beräknade aktivitetskoefficienter för Ca^{2+} , K^+ , CaOH^+ och MgOH^+ för jonstyrkor 0 – 2 M. Olika linjer markerar resultat för beräkningar utförda med olika Phreeqc databaser (Pitzer, Frezchem, Thermochemie_SIT, Thermoddem, Thermochemie_Davies, Thermochemie, Cemdata07 samt MinteqCem).

Aktivitetskorrektioner används i alla skeden av de geokemiska modellberäkningarna inklusive löslighetsberäkningar för de olika mineral som utgör betong. De studerade mineralen och de olika omvandlingsreaktionerna utgör komplicerade kemiska system med ett stort antal jonslag i lösning. Som visats ovan är inverkan av valet av modell och termodynamisk databas för beräkning av aktivitetskoefficienter av betydelse för resultaten för var och en av de ingående jonslagen. De övergripande resultaten från modelleringen är dock beroende av den sammantagna effekten av de olika jonslagen i lösningen och hur dessa inverkar på lösligheten av en rad olika mineral. Det är därför inte trivialt att entydigt uttyda vilken inverkan aktivitetskoefficienter för enstaka jonslag har för beskrivningen av det kemiska systemet som helhet. I den modellering som presenterats i Höglund (2014) har osäkerheter av detta slag, inklusive osäkerheter som härrör från valda termodynamiska data för olika mineral och antagen mineralsammansättning i betongmaterialet, belysts på ett integralt sätt genom att utföra beräkningar med alternativa termodynamiska databaser och sedan jämföra resultaten för det kemiska systemet som helhet över långa tider. Detta redovisas i Höglund (2014) i avsnitt 7.11, sid 224-228. Resultaten av dessa jämförelser visar att det förvisso finns skillnader i detaljer i resultaten för de olika beräkningsfallen, men att resultaten övergripande uppvisar en robusthet där pH-utveckling och lakning av betongens huvudkomponenter är rimligt väl överensstämmande trots att helt olika termodynamiska databaser och delvis olika modeller för beräkning av aktivitetskoefficienter använts.

Sammanfattningsvis konstateras att Debye-Hückel-modellen inte har använts i de modelleringar som redovisas i Höglund (2014). Jämförande beräkningar med flera alternativa modeller för aktivitetskoefficienter visar, med undantag för Debye-Hückel-modellen, en mycket god samstämmighet för de jonstyrkor som är relevanta för SFR, 0 – 0.2 M. Beräkningar där totalt 8 olika termodynamiska

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering

databaser jämförts visar likaledes en god samstämmighet vad gäller beräknande aktivitetskoefficienter för ett urval av jonslag av relevans för betongsystemen i SFR (Ca^{2+} , K^+ , CaOH^+ och MgOH^+). Det kan därmed konstateras att de presenterade beräkningsresultaten bygger på metoder för aktivitetskorrektioner som bedöms ge en rimligt god uppskattning för de aktuella salthalterna. Vidare konstateras att för bedömning av inverkan av aktivitetskorrektioner för betong – grundvatten – systemet som helhet, vilket är mycket komplext, kan detta svårligen göras enbart baserat på tolkningar av aktivitetskoefficienter för enstaka jonslag. Således bedöms att den samlade effekten av såväl urvalet av olika jonslag som beaktas, valet av modeller och tillgängligheten av termodynamiska data för beräkning av aktivitetskoefficienter för dessa joner, liksom inverkan av vald mineralsammansättning i beräkningarna, måste utvärderas i ett sammanhang för att belysa hur olika salthalter påverkar beräkningsresultaten. Den metod för att belysa osäkerheter av detta slag som redovisas i Höglund (2014) som bygger på jämförelser där alternativa termodynamiska databaser använts i olika scenarioräkningar bedöms vara mest adekvat. De tidigare redovisade resultaten från sådana jämförelser visar att representationen av betong – grundvatten – systemet är robust och att resultaten för de olika beräkningarna är rimligt samstämmiga över långa tider.

4 Fråga 5 – Fråga rörande karboneringseffekter vid modelleringen av betongdegradering

SSM önskar att SKB förtydligar sin beskrivning av växelverkan mellan cement- och betongmaterial och karbonat i grundvatten, i synnerhet med avseende på potentiell ytarmering av betongsprickor från kalcit och resulterande sänkning av pH i närområdet.

SSM anför vidare att Höglunds analys av betonglakning exkluderar karboneringseffekter och det är därför oklart om bildning av fasta karbonater som kalcit hindrar betongdegradering genom att armera sprickor och/eller minskar porvatten-pH och sorption. Detta bör diskuteras utförligare.

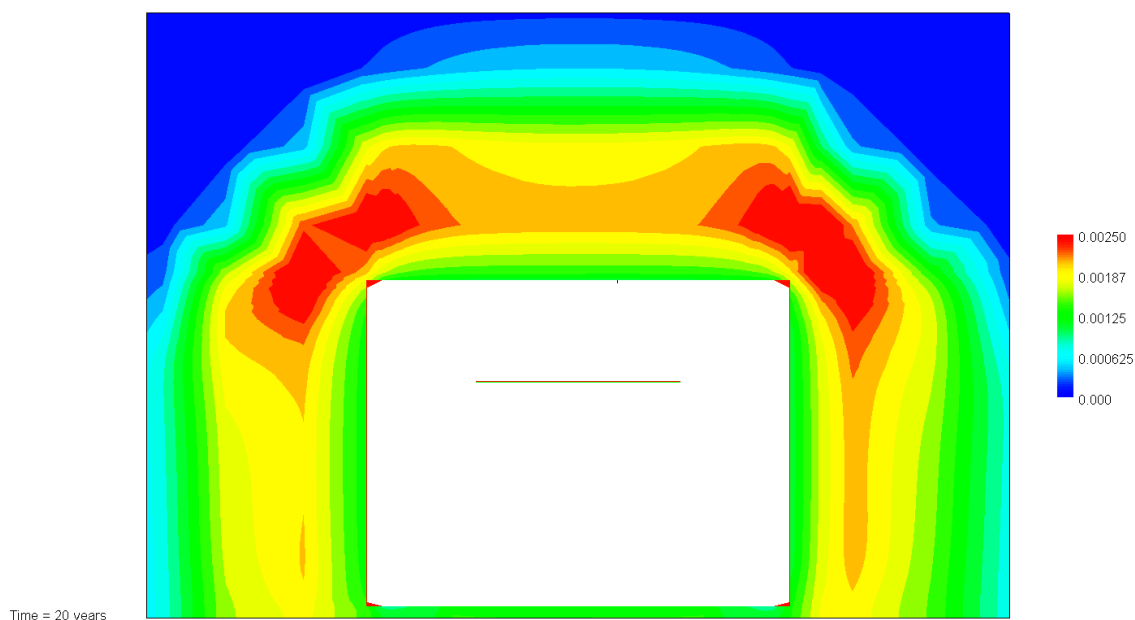
Karbonat ingår som en beståndsdel i betongen och har beaktats i det kemiska system som modellerats, se avsnitt 2.6 ”Cement hydration”, Table 2-7 i Höglund (2014). Vilka kemiska komponenter som beaktats i olika modelleringsstudier diskuteras mer generellt i avsnitt 4.1.3 i Höglund (2014). Frågan om karbonatisering av betongen diskuteras på en övergripande nivå av Höglund (2014) på sid 33-35 utgående från litteraturuppgifter. Inverkan av karbonat i grundvattnet beskrivs på flera platser i texten av Höglund (2014) (se exempelvis avsnitt 4.1.6 sid 40). Detaljerade beräkningsförutsättningar för modelleringen redovisas i Appendix H, sid 481-485. Den initiala karbonathalten har i beräkningarna antagits bestämd av lösligheten av något av de karbonathaltiga mineralen kalcit, monokarboaluminat eller thaumasit. Växelverkan mellan olika karbonatmineral (kalcit (Calcite), monokarboaluminat (monocarboaluminate), thaumasit (thaumasite)) diskuteras specifikt i avsnitt 7.4.2, sid 138-141, under rubriken ”Carbonate, sulphate, chloride, calcite, ettringite, monocarboaluminate, Friedel’s salt and thaumasite” för fallet Large20.

Karbonathalten i inströmmande grundvatten är initialt relativt hög och de presenterade modelleringsresultaten visar att en utfällning av kalcit sker då grundvattnet möter de alkaliska komponenter som lakas ut från betongkonstruktionerna. Initialt fälls kalcit ut invid betongens ytteryta, därefter successivt längre ut i omgivande makadamfyllning runt betongkonstruktionerna i takt med att en alkalisk plym utvecklas runt betongen. I figur 4-1 och figur 4-2 visas i detaljerad skala ett utdrag av modelleringsresultat från Höglund (2014) av utfällning av kalcit efter 20 år respektive efter 100 år. De underliggande modelleringsresultaten är desamma som redovisas i Figure 7-24, fjärde kolumnen (Höglund 2014), men här återgivna för ett annat haltintervall för att bättre illustrera utfällningen av kalcit i makadamfyllningen kring betongkassunen i 2BMA.

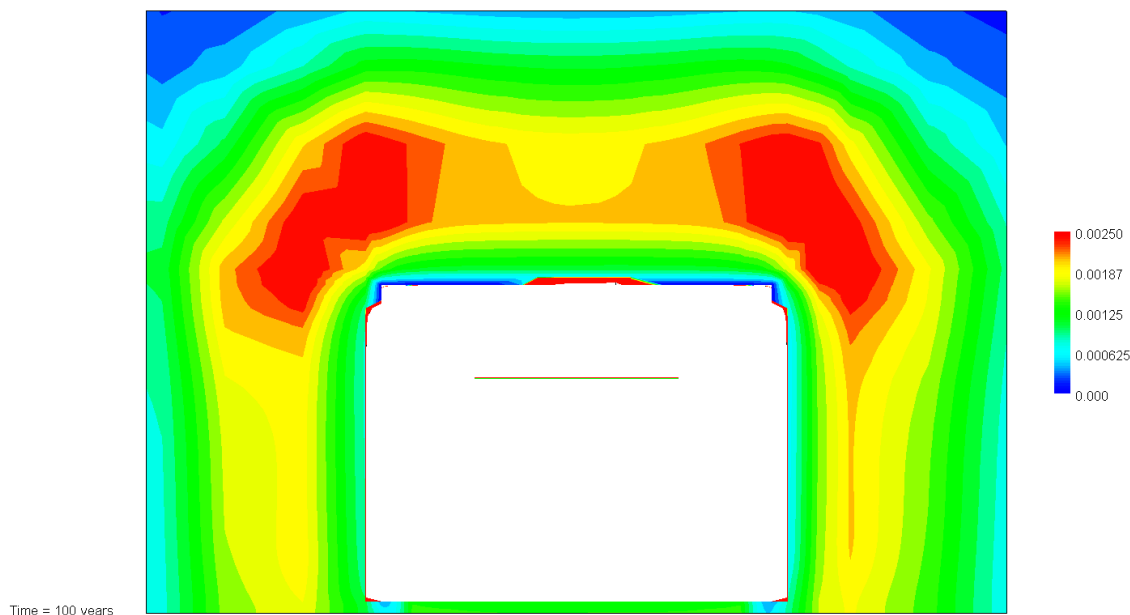
Som framgår av denna redovisning har inverkan av karbonat på pH i betongens porvatten och i grundvatten i närområdet runt betongstrukturer i SFR beaktats i de tidigare redovisade modelleringsresultaten (Höglund 2014). Detta inkluderar även effekter på vattenkemin av utfällning av kalcit och andra karbonathaltiga mineral.

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering

SSM har även ställt frågan om armeringseffekter av utfälld kalcit i befintliga sprickor i betongstrukturerna och om bildning av fasta karbonater, såsom kalcit, hindrar betongdegraderingen. Denna fråga har inte explicit behandlats i Höglund (2014), dock kan några kommentarer lämnas med utgångspunkt från de redovisade modelleringsresultaten. Betongen har ett initialt innehåll av kalcit. Beräkningarna visar enligt beskrivning ovan att utfällning av kalcit huvudsakligen sker med start vid betongens ytteryta i en zon som rör sig genom makadamfyllningen ut mot berget där inflöde antagits ske av grundvatten. Denna utfällningszon antas flytta sig i takt med att en alkalisk plym med förhöjd halt av löst kalcium bildas. I ett tidigt skede, efter ~30 år initieras en mindre ombildning av kalcit vid betongens ytteryta till thaumasit $((\text{CaSiO}_3)_2(\text{CaSO}_4)_2(\text{CaCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{30})$. Detta kan ha betydelse för tolkningen i detta sammanhang. Thaumasit är känt för att bilda expanderande, vitaktiga, mjöliga fällningar som nedsätter betongens mekaniska egenskaper. Det bedöms därför vara en rimlig tolkning att bildningen av thaumasit medverkar till betongdegradering snarare än att skydda betongen mot angrepp. Den kalciumrika alkaliska plymen kommer därefter under perioden fram till ~5 000 – 10 000 år att resultera i att karbonater i inströmmande grundvatten fälls ut i form av kalcit i makadamen. Efter ~10 000 år har utlakningen av kalcium minskat och inströmmande karbonater i grundvattnet når fram till betongstrukturen, dock sker inte en utfällning av kalcit i betongstrukturerna utan istället bildas thaumasit. Från denna tidpunkt sker en signifikant inväxt av thaumasit i betongstrukturerna vilket bedömts leda till degradering.



Figur 4-1 Detaljerad redovisning av utfällning av kalcit (Calcite) vid tidpunkten 20 år baserad på modelleringsresultat från Höglund (2014). Figuren visar koncentrationen av utfälld kalcit i enheten mol/kg porvatten. I syfte att göra redovisningen tydligare har den kalcit som redan initialt finns som beståndsdel i betongstrukturen i halter överstigande 0.02 mol/kg porvatten uteslutits (den vita rektangeln som markerar betongkassunen i 2BMA).



Figur 4-2 Detaljerad redovisning av utfällning av kalcit (Calcite) vid tidpunkten 100 år baserad på modelleringsresultat från Höglund (2014). Figuren visar koncentrationen av utfälld kalcit i enheten mol/kg porvatten. I syfte att göra redovisningen tydligare har den kalcit som redan initialt finns som beståndsdel i betongstrukturen i halter överstigande 0.02 mol/kg porvatten uteslutits (den vita rektangeln som markerar betongkassunen i 2BMA).

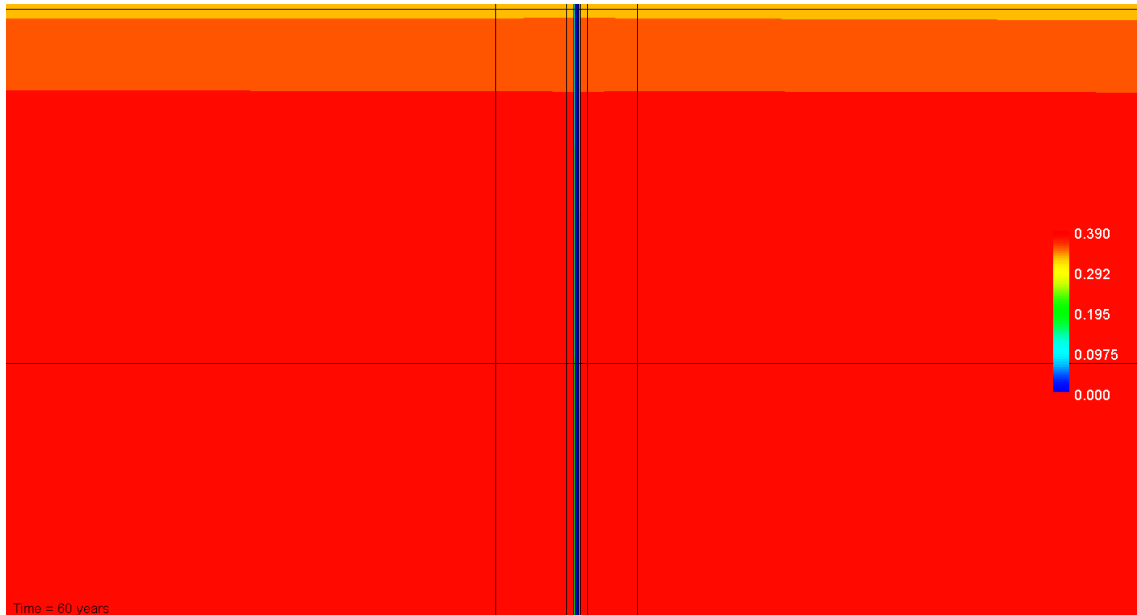
I modelleringen har tunna sprickor inkluderats i modellgeometrin. Beräkningsresultaten är desamma som redovisats för fallet Large20 (2BMA) i Höglund (2014), men återges i figurerna 4-3 – 4-6 i stor uppförstoring kring inloppet till en 0.1 mm spricka i betonglocket. Figur 4-3 och 4-4 visar att modelleringsresultaten inte indikerar någon utfällning av kalcit i sprickan efter 60 respektive 100 år. En gradvis upplösning av kalcit sker från betongytan och inåt i betongstrukturen, vilket tydligt framgår av figur 4-4. Upplösningen av kalcit åtföljs av en bildning av thaumasit, se figur 4-5 och 4-6 som representerar situationen efter 40 respektive 100 år. Inte heller thaumasit tenderar att fällas ut i sprickan i modelleringen. Det ska dock noteras att bildning av thaumasit kan åtföljas av en volymökning av det fasta materialet, något som skulle kunna förväntas leda till att såväl porer som sprickor helt eller delvis fylls igen. Effekterna av volymförändringar i det fasta materialet har dock inte beaktats i den presenterade modelleringen, vilket är ett försiktigt antagande i beräkningar av betongens degraderingshastighet för en situation där igensättning skulle kunna ske. Modelleringsresultaten visar endast en svag inverkan av sprickan, vilket även kan tolkas som att inverkan av en eventuell igenfyllning av en spricka med thaumasit (eller kalcit) kan förväntas ha en begränsad inverkan på degraderingsförloppet. Igensättning av porer bedöms potentiellt ha en större inverkan på den hastighet med vilket degraderingen sker, se dock diskussion om thaumasit i föregående textavsnitt.

Beträffande inverkan av utfällningsreaktioner genom karbonatisering på sorption så har i säkerhetsanalysen valts sorptionsvärden som knutits till olika stadier av degradering i betongstrukturerna, se Table 7-7, 7-8, 7-9 och 7-10 i SKB (2014) för de referensperioder som definierats i SKB (2008). Valet av sorptionsdata reflekterar degraderingsberäkningar presenterade av Gaucher et al. (2005) och Cronstrand (2007), vilka representerar de beaktade degraderingsstadier som beskrivits av Berner (1990):

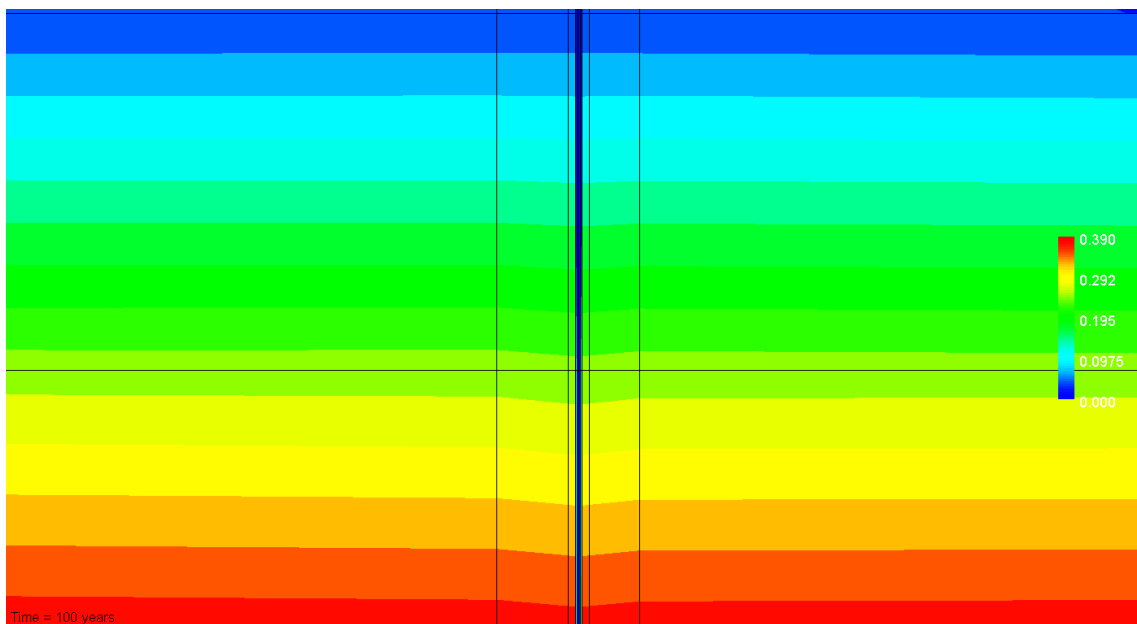
- Steg I Färsk, hydratiserad cement med hög initial halt av alkalihydroxider i porvattnet. Portlandit finns i systemet. Ca/Si-kvot >1.5 i kalcium-silikat-gelen. pH >13.
- Steg II Alkalihydroxiderna har i huvudsak lakats ut. En relativt lång och stabil period där jämvikt med portlandit buffrar systemet. Ca/Si-kvot ~1.5 i kalcium-silikat-gelen. pH ~12.5.

Svar på frågor från SSM rörande kemisk modellering av betongdegradering

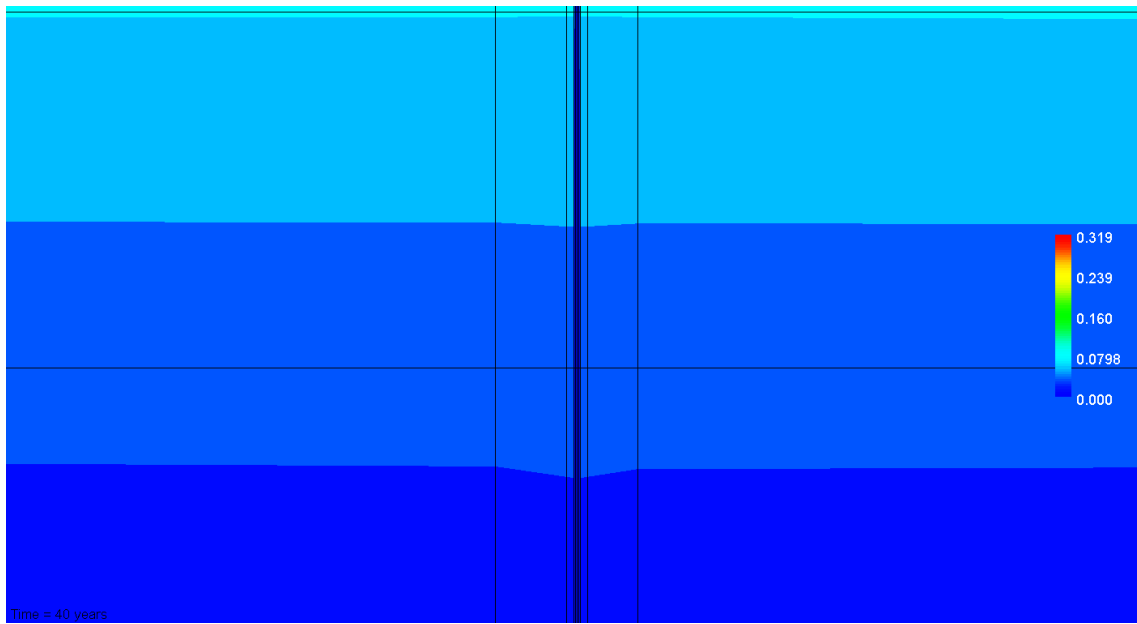
- Steg IIIa Väsentlig utlakning av kalcium har skett. Ingen portlandit återstår. Ca/Si-kvoten minskar gradvis från ~1.5 i kalcium-silikat-gelen. Kalcium-aluminater finns kvar i systemet. pH ~12.
- Steg IIIb Ca/Si-kvoten minskar gradvis från ~1 i kalcium-silikat-gelen. Vid Ca/Si-kvot ~0.8 sker upplösning av kvarvarande kalcium-silikat-gel. Kalcium-aluminater löses upp. I slutet av Steg IIIb har cementmineralen väsentligen försvunnit och endast svårslösliga mineral återstår. pH ~10.5.



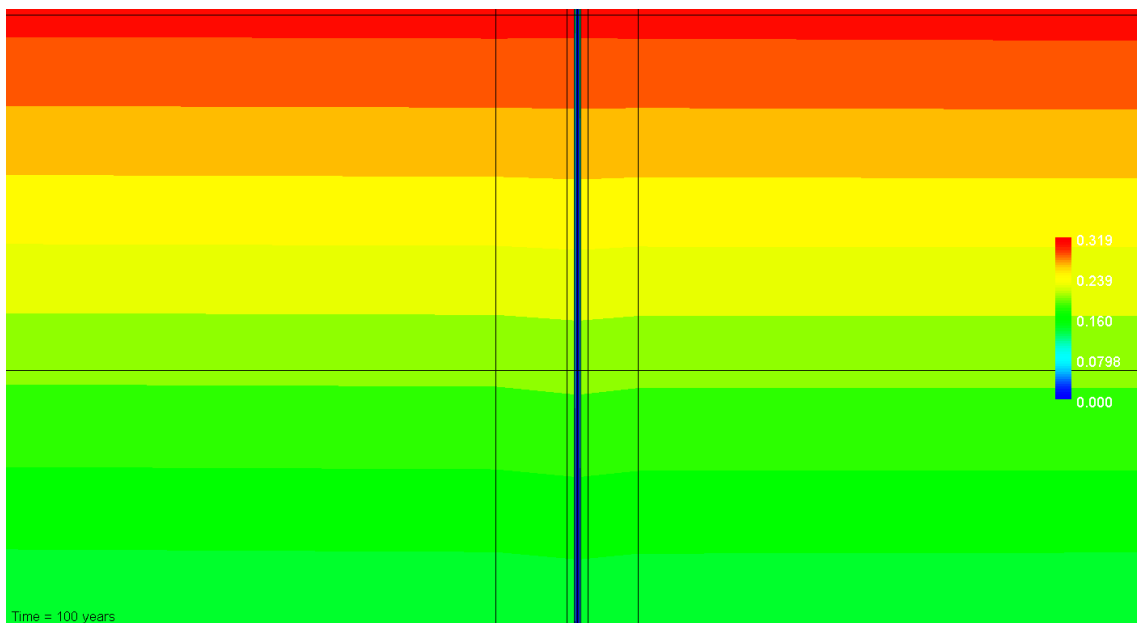
Figur 4-3 Kalcit kring 0.1 mm spricka i betonglocket i 2BMA efter 60 år. Detaljutsnitt ~16 x 9 mm där den svarta horisontella linjen överst i bild utgör gränsen mellan betonglock och makadam. Initialt finns ingen kalcit i sprickan. Ingen indikation på att utfällning av kalcit sker i sprickan.



Figur 4-4 Kalcit kring 0.1 mm spricka i betonglocket i 2BMA efter 100 år. Detaljutsnitt ~16 x 9 mm där den svarta horisontella linjen överst i bild utgör gränsen mellan betonglock och makadam. Upplösning av kalcit från betongytan och inåt i betongstrukturen kan avläsas. En mycket svag effekt av sprickan kan skönjas.



Figur 4-5 Thaumasit kring 0.1 mm spricka i betonglocket i 2BMA efter 40 år. Detaljutsnitt $\sim 16 \times 9$ mm där den svarta horisontella linjen överst i bild utgör gränsen mellan betonglock och makadam. Bildning av thaumasit från betongytan och inåt i betongstrukturen kan avläsas. En mycket svag effekt av sprickan kan skönjas.



Figur 4-6 Thaumasit kring 0.1 mm spricka i betonglocket i 2BMA efter 100 år. Detaljutsnitt $\sim 16 \times 9$ mm där den svarta horisontella linjen överst i bild utgör gränsen mellan betonglock och makadam. Bildning av thaumasit från betongytan och inåt i betongstrukturen kan avläsas. En mycket svag effekt av sprickan kan skönjas.

5 Referenser

- Berner U, 1990.** A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement. PSI Bericht 62, Paul Scherrer Institute, Switzerland.
- Cronstrand P, 2007.** Modelling the long-time stability of the engineered barriers of SFR with respect to climate changes. SKB R-07-51, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Daveler, S.A., and Wolery, T.J., 1992.** EQPT, A data file preprocessor for the EQ3/6 software package—User's guide and related documentation (Version 7.0): Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662 PT II, 89 p.
- Gaucher E, Tournassat C, Nowak C, 2005.** Modelling the geochemical evolution of the multi-barrier system of the Silo of the SFR repository. Final report. SKB R-05-80, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Grenthe I, Plyasunov AV and Spahiu K, 1997.** Estimations of medium effects on thermodynamic data, in Grenthe I and Puigdomenech I, (Eds.), Modelling in aquatic chemistry, chap. IX: Paris, OECD Nuclear Energy Agency, p. 325–426.
- Honda A, Masuda K, Nakanishi H, Fujita H and Negishi K, 2008.** Modeling of pH Elevation Due to the Reaction of Saline Groundwater with Hydrated Ordinary Portland Cement Phases. MRS Proceedings, 1124. doi:10.1557/PROC-1124-Q10-12.
- Höglund L O, 2001.** Project SAFE. Modelling of long-term concrete degradation processes in the Swedish SFR repository. SKB R-01-08, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Höglund L O, 2014.** The impact of concrete degradation on the BMA barrier functions. SKB R-13-40, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Jacques D, 2009.** Benchmarking of the cement model and detrimental chemical reactions including temperature dependent parameters. Project near surface disposal of category A waste at Dessel. NIRAS-MP5-03 DATA-LT(NF) Version 1. NIROND-TR 2008–30 E, ONDRAF/NIRAS, Belgium.
- Jacques D, Wang L, Martens E, Mallants D, 2010.** Modelling chemical degradation of concrete during leaching with rain and soil water types. Cement and Concrete Research 40, 1306–1313.
- Martens E, Jacques D, Van Gerven T, Wang L, Mallants D, 2010.** Geochemical modeling of leaching of Ca, Mg, Al, and Pb from cementitious waste forms. Cement and Concrete Research 40, 1298–1305.
- Pitzer K S, 1991.** Activity coefficients in electrolyte solutions (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press. ISBN 0849354153.
- SKB 2008.** Safety analysis SFR 1. Long-term safety. SKB R-08-130, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- SKB 2014.** Data report for the safety assessment SR-PSU. SKB TR 14-10, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Truesdell A H, Jones B F, 1974.** WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. Journal of Research, U.S. Geological Survey 2, 233–274.