



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Löslighet hos grusmaterial i vatten av olika temperatur och sammansättning

Laboratorieprov för värmelagring

Tommy Claesson
Gunnar Gustafson
Bo Ronge

*K
GND*

INSTITUTET FÖR BYGGDOKUMENTATION	
Accnr	Plac <i>ser</i>

R96:1983

LÖSLIGHET HOS GRUSMATERIAL I VATTEN AV
OLIKA TEMPERATUR OCH SAMMANSÄTTNING

Laboratorieprov för värmelagring

Tommy Claesson
Gunnar Gustafson
Bo Ronge

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag
791768-2 från Statens råd för byggnadsforskning
till VIAK AB, Göteborg.

I Byggeforskningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

R96:1983

ISBN 91-540-3977-0
Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm
LiberTryck Stockholm 1983

F Ö R O R D	5
1. INLEDNING - PROBLEMSTÄLLNINGAR	6
1.1 Lagringsteknik	6
1.2 Vattenkvalitetsproblem	7
2. LÖSLIGHET AV MINERAL OCH BERGARTER	8
2.1 Reaktioner mellan berg och vatten	9
2.2 Kvarts	14
2.3 Fältsoat	16
2.4 Glimmer	20
2.5 Amfibol	21
2.6 Pyroxen	21
3. FÖRSÖKSMETODIK	23
3.1 Autoklaver	23
3.2 Provstorlek	24
3.3 Lakvätska	25
3.4 Försöksuppläggning	26
4. FÖRSÖKSMATERIAL	28
4.1 Petrografiska undersökningar av försöksmaterialet	28
4.2 Porfyrgrus från Dalarna	29
4.3 Urbergsgrus från Bohuslän	32
4.4 Kambrosilurgrus från Västergötland	34
5. GRUSMATERIALETS PÅVERKAN PÅ UPPVÄRMT VATTEN	35
5.1 Försök med varierad temperatur i intervallet, 50-150°C..	37
5.2 Försök med gasmättade vattenprov - O ₂ , CO ₂ och H ₂ S	50
5.3 Saltvattens inverkan på lösligheten	55
6. UTLAKNINGSFÖRSÖK MED BETONG	57
7. SAMMANFATTNING OCH SLUTSATSER	64
8. REFERENSER	67

FÖRORD

För närvarande pågår ett omfattande forskningsarbete för att utröna möjligheterna att lagra värme i jord och berg enligt olika tekniska lösningar. Hittills har emellertid det största arbetet lagts just vid tekniska problem som värmeförluster, in- och utlagring av värme m m. Samverkan mellan värmebäraren och den geologiska miljön har hittills endast studerats för värmelager i berg. Följande rapport avser att belysa den kemiska samverkan mellan uppvärmt vatten och olika naturliga grusmaterial. Vidare har även hetvattens inverkan på betong studerats.

Arbetet har genomförts i samarbete mellan VIAK AB, Göteborg, och Geologiska Institutionen, Chalmers Tekniska Högskola.

Göteborg i december 1982

Tommy Claesson
Gunnar Gustafson
Bo Ronge

1. INLEDNING - PROBLEMSTÄLLNINGAR

Vid värmelagring och värmeutvinning ur grundvattenmagasin har hittills det största intresset ägnats åt de rent fysikaliska problemställningarna, t ex de grundvattenrörelser som orsakas och de temperaturförändringar och värmeförluster som erhålles.

Grundvattnets kemiska sammansättning är väl känd i olika geologiska miljöer. Data från flera tusen vattentäkter finns tillgängliga och så länge man arbetar vid normala grundvattentemperaturer kan dessa data utnyttjas för att förutsäga den vattenkemiska utvecklingen.

Vid värmelagring i grundvattenmagasin kommer emellertid temperaturen hos både grundvatten och akvifermaterial att höjas och en ökad utlösning av ämnen från olika mineral kan förväntas. Följande arbete utgör en laboratoriestudie av lösligheten vid förhöjda vattentemperaturer. Syftet är att ge ett underlag för bedömning av vattenkvalitetsförändringar vid lagring av värme i grundvattenmagasin.

1.1 Lagringsteknik

De vanligast visade systemlösningarna för värmelagring i grundvattenmagasin förutsätter ett utnyttjande av ett system av brunnen för in- och utlagring av vattnet, se figur 1.1.

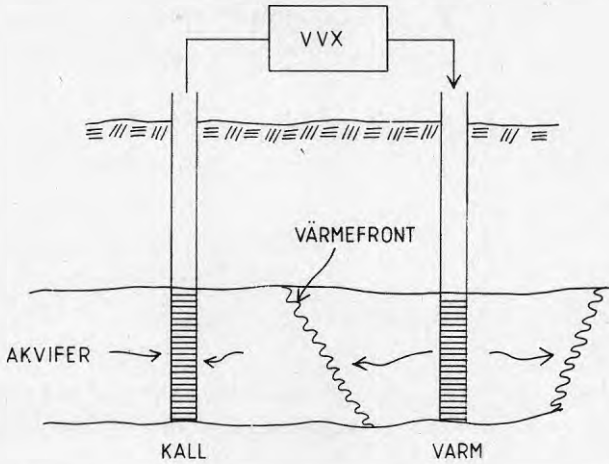


Fig 1.1 Värmelagring med tvåbrunnssystem

Normalt använder man en varm brunn, där värmets avlagras och en kall brunn där infiltrationsvattnet tas ifrån. När värmets åter skall utvinnas vänder man flödet och pumpar upp det varma vattnet, som får gå till en värmeväxlare. Efter värmeväxlaren återinjekteras det kylda vattnet i den kalla brunnen.

1.2 Vattenkvalitetsproblem

I den uppvärmda zonen kommer vattnet att lösa ut olika mineralbeståndsdelar från akvifermaterialiet. På grund av temperatur- och tryckförändringar har dessa möjlighet att återfalla ut i brunnar och värmeväxlare. Detta skapar igensättningar, som kan äventyra anläggningens drift. Det är därför av stor vikt att problemets omfattning kan förutsägas.

I denna studie har därför olika vanligt förekommande grustyper testats i laboratorium med avseende på löslighet i

varmt vatten. Som utgångspunkt har ett normalt ytvatten använts, men tillsats av olika gaser och utlakning vid olika salthalt har också studerats.

I studien ingår också en orienterande studie av lösigheten hos betong. Detta är ett vanligt bygnadsmaterial och kommer sannolikt också till användning vid värmelagringsanläggningar. Betongen är tillverkad av ett av de provade grusmaterialen, varför en direkt jämförelse av resultaten är möjlig.

2. LÖSLIGHET AV MINERAL OCH BERGARTER

I samband med att vatten eller vattenånga under förhöjda temperaturer får reagera med en bergart sker hydrotermala omvandlingar. Dessa reaktioner förorsakar en omvandling av jordarter och bergarter ingående mineral så att joner utlakas i vattenångfasen eller omvandlas till nya mineral, vilka då utgör en mineralfas, som är stabil i denna vattenrika omvandlingsmiljö. Mineralen kan exempelvis bestå av olika former av kvarts eller utgöras av lermineral. De nybildade mineralfaserna kan variera mycket i sin sammansättning, beroende på under vilka tryck och temperaturbetingelser omvandlingarna skett. I områden med aktiv vulkanism strömmar grundvatten ner till partier med upphettad berggrund som utgör rester av en på djupet steltnad smälta. Detta steltnande men fortfarande varma berggrundparti har vid avkylningen spruckit sönder, vilket medför att vatten tillåts cirkulera och uppvärmas i spricksystemen. I samband med vattenfasens upphettning startar genast reaktioner mellan vattenfas och bergartens mineral.

2.1 Reaktionen mellan berg och vatten

Litteraturdata från senare års publicerade vetenskapliga skrifter inom ämnesområdet pekar mot synnerligt komplexa kemiska reaktioner mellan bergarter och hetvatten. Att exempelvis ur erhållna lakningsdata från rena mineralfaser sammanställa dessa till data för en bergart eller jordart låter sig i dagsläget ej genomföras. Mineralen sammanverkar på ett så komplext sätt, att lakningen av ett visst jonslag i vissa fall hämmas och i ett annat fall förstärks. Vidare inverkar de vittringsprodukter som bildas på de i vattenfasen erhållna jämvikterna, något som ej kan simuleras i ett försök med en enda mineralfas.

Detta innebär, att man i dagsläget för olika bergarter och jordarter måste ta fram empiriska data på respektive bergarts eller grussammansättnings jonutlakningsegenskaper. Reaktionshastigheterna för jonutlakningen ökar med ökande temperatur och tryck samt är beroende av vattenfasens primära jonkoncentration. Höga, primära jonkoncentrationer i vattnet medför kraftiga omvandlingsprocesser enligt Ronge, Bernhardsson (1974); Ellis Mahon (1977), Ronge, Claesson (1979). Omvandlingsprocesserna kan vidare påskyndas av cirkulerande vattenfaser i öppna system. Andra faktorer, som påverkar omvandlingarna är reaktionstiden, mineralsammansättning, aktiv mineralyta gentemot vattnet och i vattenfasen lösta gaser som exempelvis CO_2 .

Om ett vatten-bergsystem tillåts utveckla jämvikt för ett speciellt P-T intervall kan enligt Ellis och Mahon (1977) följande katjoner påträffas i det reagerade vattnet: Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 och SiO_2 i temperaturer över 200°C . Detta har även befunnits gälla i temperaturer ned till 50°C enligt Ronge, Claesson (1982). Den enda avvikelser som iakttagits är att mängden totalt utlakade joner är betydligt lägre vid 50°C än vid temperaturer över 100°C .

Kiselutlakningen ur bergarter, mineral och även jordarter sker i stort utan påverkan av i vattnet lösta salter. Styrande faktorer för utlakning är i stort temperatur och tryck enligt Ellis & Mahon (1977). Till viss del kan pH vara en styrande faktor, då reaktionen sker vid pH-värden över 8.5 enligt Pickering (1962) Se figur 2.1.

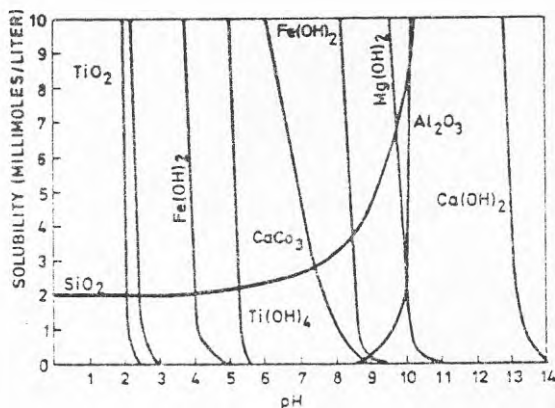


Fig 2.1 Relativ löslighet vid olika pH-värden för några specier (Pickering 1962)

I geotermala områden med uppströmmande hetvatten erhålles mer komplexa reaktioner beroende på att kiseljämvikterna i vattenfasen ändras med typ av kiselstående förening (figur 2.2). Här uppträder kiselstående föreningar som amorft SiO_2 , cristobalit och kalcedon liksom ren kvarts. I föreliggande undersökning av olika grusmaterial uppträder kisel som ren kvarts eller i mineralen fältspat och glimmer. Inget av övriga i figur 2.2 redovisade föreningar har funnits med primärt eller har bildats sekundärt i mätbar omfattning.

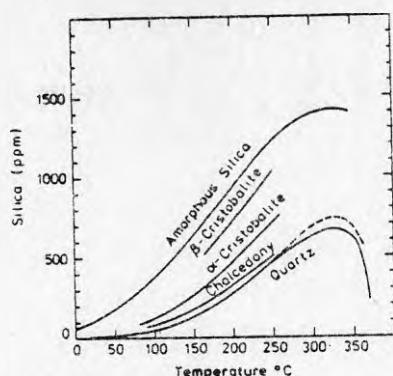


Fig 2.2 Lösligheten i vatten för olika former av kisel vid olika temperaturer (Fournier, 1973)

Natriums och kaliums reaktioner vad gäller utlakning från mineralfaserna till vattenfasen är beroende på tryck och temperatur. Natrium är det mest temperaturberoende elementet enligt Ellis, Mahon (1977). Vidare är natrium även starkt beroende på vattenfasens ursprungssammansättning så tillvida, att utlakningseffekten ökar med en ökande jonkoncentration. Vid extrema saltkoncentrationer verkar dock utlakningen att blockeras, Ronge, Claesson (1982). Det har under dessa omständigheter även kunnat konstateras att natrium absorberas till bergarter från vattenfasen, vilket även observerats för kalium. Kalium är dock för normala saltkoncentrationer i stort sett oberoende av vattnets jonkoncentration, vilket även var fallet med kiselutlakningen. Lösligheten för kalcium är kraftigt temperaturberoende. Ökas temperaturen minskar lösligheten. För pH under 5.5 är lösligheten för kalcit hög enligt Pickering (1962). Jämvikten mineralfas - vittringsprodukter - vattenfas förändras med i första hand tryck och temperatur, men även av vätejonskoncentrationen enligt Garrels & Christ (1965).

Enligt Ronge, Claesson (1982) tillföres ej Fe, Mg och Mn vattenfasen utan adderas hela tiden till en nybildad vittringshud. Dessa element förekommer i låga koncentrationer i primärvattnet och har efter upphettning absorberats i den vittringshud, som bildas runt gruskornen. Denna upptagning sker i första hand på mineral som hornblende, pyroxen och ingående fältspatfaser.

Reaktionerna med dessa element omfattar alltså dels en direkt upptagning från provvattnet, dels en direkt omvandling av den mineralfas, som upptagningen sker på, vilket visar sig som en kraftig djupvittring på exponerad mineralyta.

Upptagning av Fe, Mg och Mn till vittringshuden är starkt temperaturberoende och upptagningshastigheten ökar kraftigt med temperaturen. Exempelvis sker på mindre än fyra timmar en total upptagning av dessa jonslag på hornblendeytor vid en vattentemperatur av 150°C. Dessutom är upptagningen beroende av mineralsammansättningen så tillvida, att sura bergarter har ett långsamt upptag, medan basiska bergarter som gabbro har extremt snabba upptagnings- och bindningsförlopp.

För vätejonskoncentrationer mellan $10^{-6.8}$ och $10^{-7.6}$ har det ej kunnat tillföras vattenfasen några Fe-, Mg- och Mn-joner enligt Ronge, Claesson (1982). Däremot kan man för högre vätejonskoncentrationer i vattenfasen erhålla Mn och Fe i lösning, Pickering (1962); (figur 2.1).

Aluminiumsilikaternas reaktioner med vattenfasen i ett hetvattensystem är beroende av i första hand vattenfasens vätejonskoncentration enligt Pickering (1962), (figur 2.1). Vid vätejonskoncentrationer lägre än 10^{-5} tillföres vattenfasen aluminium i form av lösta joner. Över detta värde erhålles en olöslig restprodukt på aluminiumsilikatmineralens yta.

Mineralens löslighet är som redan nämnts beroende av i huvudsak följande faktorer: temperaturen och trycket i det reagerande systemet, initialvattnets totala joninnehåll och vätejonskoncentrationen samt mineralens kemiska sammansättning. Tabell 2.1 nedan visar de vanliga bergartsbildande och mineralens kemiska sammansättning.

Tabell 2.1. De vanligaste bergartsbildande mineralernas kemiska sammansättning - Litteraturdata enl (Deer, Howie and Zussman 1972)

	K-feld spar	Albite	Labra- dorite	Bio- tite	Musco- vite	Augite	Horn- blende
SiO ₂	64.20	68.05	54.01	37.17	45.24	49.68	44.99
TiO ₂	-	0.01	0.05	3.14	0.01	0.56	1.46
Al ₂ O ₃	19.10	19.73	29.28	14.60	36.85	0.78	11.21
Fe ₂ O ₃	-	0.10	0.05	3.75	0.09	3.29	3.33
FeO	-	-	0.10	26.85	0.02	18.15	13.17
MnO	-	-	-	0.06	0.12	0.59	0.31
MgO	-	tr	0.02	4.23	0.08	16.19	10.41
CaO	0.34	0.05	11.09	0.17	-	9.90	12.11
Na ₂ O	2.60	11.69	4.77	0.15	0.69	0.65	0.97
K ₂ O	12.76	0.18	0.42	8.25	10.08	0.15	0.76
H ₂ O	0.72	0.13	0.25	1.35	4.58	0.10	1.52
Total	100.12	99.94	100.15	100.57	100.24	100.04	100.41

2.2 Kwarts

Kwarts i dess olika kristallina former är troligtvis det mest undersökta mineralet i hetvattensammanhang. Att detta material undersökts så ingående kan förklaras med att det alltid uppträder i löst form i hetvattenlösningar och är mycket vanligt förekommande i berggrunden. En annan bidragande orsak är dessutom att kvarts sammansättningsmässigt är enkelt uppbyggt till skillnad från andra vanliga bergartsbildande mineral.

Kvartens uppträdande i vattenlösningar vid höga temperaturer är välkänd genom arbeten bl a av Morey och Hesselgesser (1951), Kennedy (1950), Hitchen (1945).

Krauskopf (1956) startade lågtemperaturundersökningar i temperaturintervallet 22 - 950 C och kom bl a fram till att amorf SiO_2 utbildar ett jämviktsläge vid 105 - 120 ppm i vattenfasen vid rumstemperatur. Han har även visat, att reaktionshastigheten är så låg vid rumstemperatur, att över- och undermättnad kan existera i lösningen under lång tid. Vidare att lösligheten ej är pH-beroende i intervallet pH 2-9.

Senare undersökningar av bl a van Lier et al. (1960) har emellertid visat, att SiO_2 har en väldefinierad löslighet även vid temperaturer under 100° C och vidare att saltvattnets inverkan på lösligheten är mycket låg.

Enligt Hürd et al (1969) är en annan avgörande faktor för lösligheten den aktiva yta, som kvartsen har mot den reagerande vattenfasen. Denna kan påverkas av sådana faktorer som inre spänningar i mineralet, vilka förorsakar mikrosprickbildningar i ytskiktet, med ökande aktiv yta som följd. Varje ökning av aktiv yta kommer att medföra en ökad utlakningshastighet.

Enligt Morey et al (1962) indikerar de låga utlakningshastigheterna för kvarts vid låga temperaturer, att utlakningshastigheten kan vara diffusionskontrollerad. Fördelningen av spänningar i det fasta gittret samt mängden amorft material på ytan är ej direkt löslighetskontrollerade men har en påtaglig effekt på utlakningsförloppet.

Enligt Ronge, Claesson (1982) är kvartsens löslighet starkt temperaturberoende, se figur 2.3. Lösligheten vid 50°C är ca 1.0 ppm och vid 150°C mellan 120 och 130 ppm.



Fig 2.3 Utlakning av SiO₂ från ren kvarts vid olika temperaturer. Ronge, Claesson (1982)

2.3 Fältspat

Det har varit allmänt accepterat, att en skyddande vittringshud bildas vid reaktion mellan vattenfas och mineral. Denna vittringshud anses styra utlakningen och således även fältspaternas vittring. Denna typ av reaktionsstyrning påpekades av Correns och von Engelhardt (1938), vilket senare har använts av bl a Wollast (1967), Helgesson (1971), Paces (1973) och Busenberg och Clemency (1976) för att förklara resultaten i sina undersökningar.

Helgesson (1971), har föreslagit en mekanism för massöverföring från ett aluminiumsilikatgitter till en reagerande vattenfas. Detta förlopp kan beskrivas som en enkel parabolisk funktion. Det hastighetsreglerande steget vid både höga och låga temperaturer antas vara diffusion av material till lösningen från det reagerande mineralet genom ett eller flera ytlager av intermediära reaktionsprodukter. Avsättningen av reaktionsprodukterna kan då beskrivas som reversibla, kemiska reaktioner.

Enligt Wollast (1967), är utlösningen av kisel och aluminium starkt pH-beroende. Utlösningen förefaller vara diffusionskontrollerad. Kisel och aluminium diffunderar genom ett amorft omvandlat och hydratiserat aluminiumsilikatskikt. I en begränsad lösningsvolym avtager diffusionen och därmed upplösningen av mineralet när aluminiumkoncentrationen når ett bestämt maximivärde. Denna koncentration motsvarar lösligheten för $\text{Al}(\text{OH})_3$. Även kiselkoncentrationen tenderar att nå ett konstant maximivärde. Maximivärdena för aluminium och kisel är olika för olika pH-värden.

Paces (1973) har visat efter studier av albit i granitiska bergarter, att det sker ett metalljon-vätejonbyte i mineralytorna och en viss bit in i gittret. Denna utbytesreaktion

är hastighetskontrollerad av diffusionen genom ett instabilt residuallager på själva mineralytan. Detta skikts tjocklek är beroende av temperatur, pH, etc i den reagerande vattenfasen. Skiktet hos albit består av kisel och aluminiumoxid-tetraedrar, där natrium har ersatts med vätejoner. Vid utlösningen av aluminium och kisel sker en total nedbrytning av residuallagret.

Enligt Busenberg och Clemency (1976) kan följande sekvens av processer förväntas vid vittring av fältspater:

1. Ett initialt jonbyte varande ungefär någon minut, under vilket katjonerna på ytan blir ersatta av vätejoner.
2. Ett icke-paraboliskt steg, varande upp till fyra dygn med ett frigörande av katjoner och kiselsyra till lösningen.
3. Ett diffusionskontrollerat steg, som varar cirka tre veckor.
4. Ett steady-state tillstånd, karakteriserat av ett mycket långsamt frigörande av katjoner och kiselsyra.

Avtagande utlösningshastighet beror på, att det nybildade mineralskiktet, som måste penetreras genom diffusion, blir allt tjockare. Kinetiken för utlösningen av katjoner, kisel och aluminium till en lösning kontrolleras av faktorer såsom:

- kristall- och ytkemi liksom ytstruktur
- ytans elektriska egenskaper
- kemiska sammansättningen, inklusive pH, hos vattenlösningen.

Det skikt, som bildas runt plagioklas, motsvarar kryptokristallin kaolin med ett Si/Al-förhållande på ca 1. För kalifältspat är detta förhållande ca 2, motsvarande kryptokristallin illit.

Baserande sig på teoretiska beräkningar föreslår Petrovič et al (1976) att om en vittringshud bildas, så är egenskaperna hos denna hud ej sådana att den kan begränsa jonutlakningen från underliggande opåverkade mineralfas.

Laboratorieförsök av Lagache (1976) visar, att denna teori är riktig och visar att beroende på sin porositet kan vittringshuden ej styra jonutlakningen. Resultaten skulle istället peka mot att det är den aktiva vattenfasens mätnadsgrad, som styr utlakningen.

Undersökningar av Berner och Holdren (1977), Nixon (1979) och Holdren och Berner (1979) stöder Petrovič och Lagache teorier.

Nixon (1979) visar vidare, att plagioklasen avger katjoner från betydligt sörre djup i gittret än kalifältspaten, beroende på att de mindre Na^+ och Ca^{++} lättare kan passera genom gittret än den större K^+ -jonen i kalifältspaten. Holdren och Berner (1979) visar, att så snart Al^{+++} -jonen gått i lösning, bildas en utfällning av aluminiumhydroxid på mineralfasen, vilket förhindrar att högre koncentrationer bygges upp i vattenfasen. Aluminiumhydroxidskiktet förhindrar ej diffusion av mindre joner från mineralfasen till vattenfasen.

Enligt Ronge, Claesson (1982) bildas vittringshud på reagerande fältspat men att denna har en hämmande effekt på den fortsatta jonutlösningen kan ej påvisas. Det är snarast så att mätnadsgraden i det reagerade vattnet styr den fortsatta jonutlakningen.

Följande jämviktskoncentrationer i ppm erhölls i vattenfasen enligt Ronge, Claesson (1982), Tabell 2.2.

Tabell 2.2 Jämviktskoncentrationer i vattenfasen (ppm) för olika fältspater.

a) Kalifältspat

Oxid	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C
SiO ₂	-	6.0	14.0	27.0	36.0
Na ₂ O	0.5	1.4	2.6	5.8	6.9
K ₂ O	-	-	2.5	5.0	6.0
Al ₂ O ₃	0.3	1.3	2.4	3.5	4.3

b) Albit

Oxid	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C
SiO ₂	-	18.0	38.0	65.0	87.0
Na ₂ O	3	6.0	11.3	21.0	28.0
K ₂ O	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	0.6	1.0	1.8	2.0

c) Labrador

Oxid	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C
SiO ₂	6.0	18.0	24.0	50.0	66.0
Na ₂ O	2.5	3.0	5.0	10.0	10.5
K ₂ O	17.0	12.0	13.5	14.5	11.7
Al ₂ O ₃	0.3	1.0	1.5	1.22	1.32
CaO	-	-	-	-	-

2.4 Glimmer

Enligt Marshall (1962) börjar vittring av glimmer och fältspat med en serie ytreaktioner, i vilka de metalliska kationerna i mineralet (Na, K, Ca, Mg) går i lösning. Detta sker i utbyte mot vätejoner eller andra kationer i lösningen.

Kapoor (1972) har genom röntgendiffraktionsundersökningar av podsolors vittringsprodukter visat, att dessa innehåller stora mängder glimmer, både dioktaedriska (t ex muskovit) och trioktaedriska (t ex biotit). Ökad grad av vittring leder till ett tilltagande sönderfall av biotit, medan muskoviten förblir mindre påverkad. Vid glimmernedbrytningen frigöres kalium, som verkar inhiberande på upplösningen av övriga glimmertyper.

Enligt Lin och Clemency (1980) är det hastighetsbestämmande steget vid glimmervittring nedbrytningen av tetraediska strukturelement. Dessa leder till en utlösning av kisel och aluminium. Aluminium kommer att falla ut som gibbsit. Det kvarvarande skelettet av det tetraediska lagret kommer att verka som en barriär, vilken bromsar utlösningen av kationer från oktaedriska skikt och från interstitiala positioner. Det initiala frigörandet av kisel avtar allt eftersom kiselaktiviteten i lösningen ökar.

Enligt Ronge, Claesson (1982) är den totala jonutlakningen från biotit mycket låg, med halter under 8 ppm vid 150°C. Muskovit uppvisar något högre totalvärden med 80 ppm vid motsvarande temperatur. Vid låga temperaturer är totalutlakningen emellertid under 1 ppm. Det som framförallt styr totalutlakningshalten för glimmer är SiO₂-utlakningen som är kraftigast för muskovit.

2.5 Amphibol

Enligt Ronge, Claesson (1982) är de joner som återfinns i vattenfasen efter reaktion med hornblende SiO_2 och CaO samt i initialskedet även Na_2O och K_2O . Av dessa inställer sig de två sistnämnde ej i jämvikt med vattenfasen utan avtager successivt mot noll.

Magnesium, som är ett dominerande element i hornblende vid sidan av järn, upptages från den primära vattenfasen vid alla temperaturer utom 50°C . Det binds upp i den vittringshud som bildas på mineralet. Upptagningen är mycket effektiv så tillvida, att vattenfasen förlorar allt magnesium ned till "detection limit". Dessa värden ligger under 0,001 ppm för magnesium och 0,003 för järn, tabell 2.3.

Tabell 2.3 Jämviktskoncentration i vattenfasen (ppm) för hornblende

Oxid	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C
SiO_2	5.6	22.5	44.5	90.0	120.0
Na_2O	X	X	X	X	X
K_2O	X	X	X	X	X
CaO	4.0	12.0	12.5	12.5	15.0
MgO	0.3	X	X	X	X

där X betyder att upptagning sker från initial vattenfas.

2.6 Pyroxen

Upplösningen av wollastonit CaSiO_3 i vatten har studerats av Bailey och Reesman (1971). Sönderfallet sker via en vätejonattack. Hastigheten för kalcium- och kiselinväxten i lös-

ningen regleras av diffusionen genom en vattenfilm på mineralkornen. Kalciumgradienten genom filmen är starkt pH-beroende och ökar med avtagande pH. Efter en tid nås ett mättnadsläge, där pH och kalciumhalten förblir konstanta.

Upplösningen av enstatit ($Mg_2Si_2O_6$) m fl mineral sker via tre delprocesser enligt Luce et al. (1972). Först sker en snabb jonbytesreaktion. Efterföljande utlösning av magnesium och kisel är diffusionskontrollerad. Magnesium utbyts mot vätejoner och går i lösning fortare än kisel. Den tredje processen motsvarar en långsam och fullständig upplösning av ytskiktet.

Siever och Woodford (1979) studerade lösligheten av hypersten ($(Mg,Fe)_2Si_2O_6$, fayalit (Fe_2SiO_4) och basalt vid varierande pH. Upplösningen sker snabbt under en initialperiod (några dygn) och avtar sedan i hastighet. Efter ett initialt utbyte av katjoner mot vätejoner följer en inkongruent upplösning av silikatstrukturen. Utlöst Fe^{++} oxideras i närvaro av luft och faller ut som (Fe(III)-hydroxider, vilka kommer att täcka mineralytorna och förhindra vidare upplösning samt absorbera joner från lösningen. Detta förklarar den snabbare upplösningen under icke oxiderande betingelser.

Enligt Ronge, Claesson (1982) domineras jonutlakningen för augit av kisel och kalcium. Natrium och kalium återfinns i vattenfasen under jonutlakningens inledning, men avtar kraftigt efter några veckor.

3. FÖRSÖKSMETODIK

Undersökningen av grusmaterials påverkan av hetvatten och dess kemiska egenskaper visavi vattenfasen har genomförts i enlighet med de försöksuppställningar som finns redovisade i Ronge, Claesson 82 -Slutrapport för projektet BeFo-72. Kortfattat har försöken genomförts enligt följande.

3.1 Autoklaver

Provmaterialet har autoklaverats i speciella tefloninklädda aluminiumautoklaver enligt figur 3.1. Autoklaverna rymmer totalt 200 kubikcentimeter varav grusmaterialet utgör 105 kubikcentimeter. Vattenfasen upptar cirka 75 kubikcentimeter och resterande utrymme utgör ångfas.

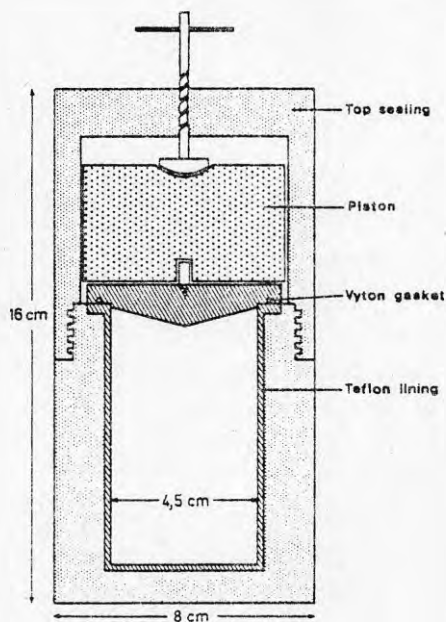


Fig 3.1 Autoklav

3.2 Provstorlek

Provmaterialet utgöres av fraktionen 4-8 mm. Den aktiva provytan kan beräknas på följande vis:

$$\text{Mediankornets yta } A_s = \pi D_u \cdot D_ö$$

D_u under fraktionsgräns

$D_ö$ övre fraktionsgräns

$$\text{Mediankornets volym } V_s = \frac{\pi}{6} \cdot (D_u \cdot D_ö)^{3/2}$$

$$\text{Antalet korn } n = \frac{W}{\rho \cdot V_s}$$

W provets vikt

ρ materialets densitet

$$\text{Provets yta } A = n \cdot A_s = \frac{6 \cdot W}{\rho (D_u \cdot D_ö)}^{1/2}$$

Den invägda provmängden har varierats med hänsyn till de olika grusmaterialens densitet. Vikten för varje prov har varit ca 120 g, vilket medför en yta av 440 cm².

Den framtagna aktiva ytan för grusproverna är ca tre gånger så stor som i försöksserierna i projekt BeFo-72. Detta medför att de utlakade halterna kan förväntas vara något högre än vad som erhållits i detta projekt.

Eftersom det i föreliggande rapport rör sig om framräknade ytor är ytavvikelser troliga. Enligt figur 3.2 medför en mindre ytavvikelse endast mycket små variationer i jonutlakningen.

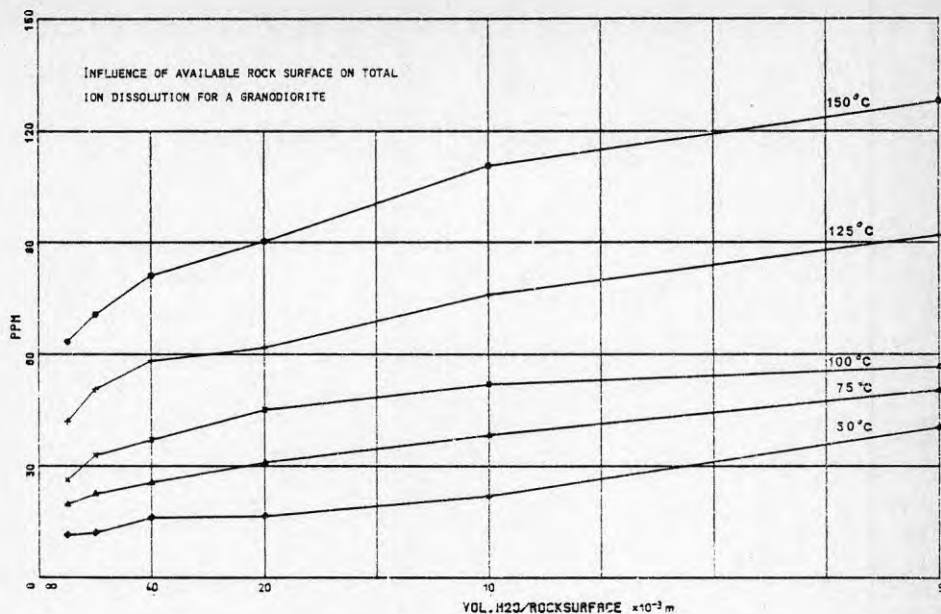


Fig 3.2 Aktiva ytans inverkan på jonutlakningen för en granodiorit. Ronge, Claesson (1982).

3.3 Lakvätska

Vattenfasen utgöres liksom i projektet BeFo-72 av Göteborgs Stads vattenledningsvatten tabell 3.1, vilket motsvarar i sammansättning ett normalt svenskt ytvatten. Dessutom har vissa försök genomförts med detta vatten plus en tillsats av olika gaser som O₂, CO₂ och H₂S i mättad form. Slutligen har några försök genomförts med användande av så kallat "normalvatten" dvs oceanvatten med hög salinitet och väldefinierad sammansättning (tabell 3.1).

Tabell 3.1 Huvudsaklig kemisk sammansättning av oceanvat-
ten samt Göteborgs stads vattenledningsvatten

	Ocean water	City water
Cl^-	19.8 ⁰ /oo	12.0 ppm
SO_4^{2-}	2.8 ⁰ /oo	32.0 ppm
HCO_3^-	0.1 ⁰ /oo	14.0 ppm
Mg^{2+}	1.3 ⁰ /oo	1.8 ppm
Ca^{2+}	0.4 ⁰ /oo	14.4 ppm
K^+	0.4 ⁰ /oo	1.2 ppm
Na^+	11.0 ⁰ /oo	10.0 ppm
SiO_2	<1.0 ppm	<2.0 ppm
Al^{3+}	<0.1 ppm	<0.1 ppm

3.4 Försöksuppläggning

Autoklaverna har upphettats i värmeskåp till önskad försöks-
temperatur. Tiden för dessa upphettningar har följt följande
mönster:

1. Upphettning under en vecka följt av vattenanalys
och byte av provvatten.
2. Upphettning under fyra veckor med efterföljande
vattenanalys och byte av provvatten.
3. Upprepning av förfarandet under punkt 2 tills dess
att hela försöksprogrammet genomförts. Vid varje
tillfälle för vattenbyte har materialet inspekterats
för studier av eventuella utfällningar eller påväxt-
er. Vattenanalyserna har utförts av Vattentekniska
Laboratoriet AB, Stockholm.

Försök med reproducerbarhet har inte utförts i denna undersökning beroende på att det inom projektet BeFo-72 genomfördes en ingående studie. Denna omfattade olika bergarter från sura kvartsrika till basiska led. Sammansättningen hos grusmaterialet motsvarar i stort en granit och i figur 3.3 redovisas reproducerbarheten hos metoden för motsvarande bergart. De problem med fördröjd Ca-utlakning som iakttagits i tidigare undersökningar är inte att förvänta i samband med provningen av grusmaterialen. Detta trots att ett visst innehåll av kambrosilurmaterial förekommer i ett av proven i form av kalksten. Den fördröjning av kalciumutlakningen som tidigare konstaterats gäller enbart silikatbundet kalcium.

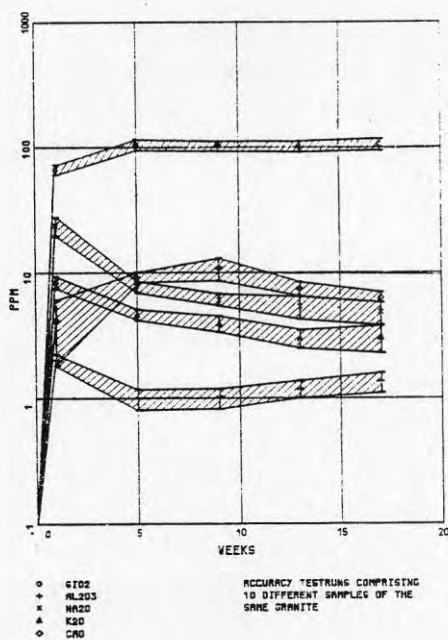


Fig 3.3 Jonutlakning av 10 prov från samma granit vid 150°C. De skuggade områdena visar provens standardavvikelser. Ronge, Claesson (1982).

4. FÖRSÖKSMATERIAL

Denna undersökning avser att visa samverkan mellan grusmaterial och grundvatten vid förhöjda temperaturer. Då antalet testade material är begränsat är materialvalet viktigt för att ge ett representativt resultat. Följande tre testmaterial har valts.

1) Grus från Badelundaåsen vid Amsberg, Borlänge.

Detta material kan anses representera de stora mellansvenska åsarna. Det har dock en relativt hög andel lokala bergarter, älvdalporfyr. Kallas i undersökningen för porfyrgrus från Dalarna.

2) Grus från Hällungen, Stenungsund.

Detta material bör vara relativt typiskt för västsverige med en hög andel av de för detta område vanliga gnejserna. Kallas i undersökningen för urbergsgrus från Bohuslän.

3) Grus från Blidsberg, Ulricehamn.

Materialet representerar grusåsarna i de centrala delarna av Västergötland med en hög andel sedimentära bergarter. Kallas i undersökningen för kambrosilurgrus från Västergötland.

4.1 Petrografiska undersökningar av försöksmaterialet

Inom denna undersökning har tre grusmaterial uttagits av vad som framgår ovan. De har innan försöken igångsattes undersökts med avseende på sin sammansättning vad gäller ingående mineral och bergartsfragment. Dessutom har deras densitet bestämts.

Undersökningen har utförts på så sätt att grusmaterial av fraktionen 4-8 mm inbakats i plastmassa varefter tio olika tunnslip framställts av det ingjutna materialet. Tunnslipen mikroskopierades och den volymmässiga fördelningen av respektive bergart och mineral bestämdes med hjälp av point-counting, omfattande 1000 punktbestämningar per tunnslip.

4.2 Porfyrgrus från Dalarna

Största delen av materialet består av röd porfyr. Porfyrens mellanmassa är mycket finkornig och optiskt omöjlig att bestämma. Det finns dock porfyrmaterial som har en grövre mellanmassa bestående dominant av kvarts. Porfyroblasterna utgöres av plagioklas.

Porfyrgruset är det material som procentuellt för mest malm-mineral. Den andra huvudbeståndsdelen utgöres av granit. Granitkornen består av till lika stor del plagioklas som kalifältspat förutom kvarts och glimmermineral. Plagioklasen är kraftigt sericitomvandlad. Huvuddelen av biotit och hornblende sitter också bundna i dessa korn.

Kvartsit, kvartsitisk sandsten och sandsten förekommer också relativt rikligt. Sandstenen är ibland rödfärgad p g a järnutfällningar och den består nästan uteslutande av kvarts. Glimmerrika bergarter och amfiboliter utgör en mindre andel. Enstaka fältspatkorn och kvartskorn hittas också. Vissa korn är kraftigt vittrade varför det ibland har varit svårt att bestämma mineralinnehållet. Särskilt yttrar sig detta i sericitomvandling av fältspaterna och kloritisering av ferromagnesiumrika mineral.

Resultat från pointcounting av porfyrgrus från Dalarna framgår av nedanstående tabell 4.1.

Tabell 4.1 Mineralsammansättningen i porfyrgrus från Dalarna

	medelvärde										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Porfyr	44.2	47.0	36.7	49.8	34.8	55.4	44.5	49.7	34.6	48.2	44.4
Kvarts	29.9	25.6	38.5	24.2	35.8	32.0	23.5	24.8	37.4	29.0	30.2
Kfsp	11.5	7.7	3.3	7.7	9.5	2.4	10.6	5.5	8.8	5.7	7.3
Plagioklas	9.1	14.8	17.3	6.6	14.3	5.0	9.6	6.8	14.4	10.9	10.9
Biotit	1.3	3.3	2.6	5.0	2.0	3.4	2.1	1.5	1.8	1.1	2.4
Hornblende	0.2	0.2	1.2	1.2	0.9	1.0	4.0	0.4	2.2	1.8	1.3
Malm	0.3	0.6	-	2.6	0.7	0.2	2.7	3.1	0.4	1.7	1.2
Kalcit	3.4	-	-	-	-	-	2.2	8.0	-	0.2	1.3
Klorit	0.4	0.8	0.4	2.9	2.0	0.6	0.8	0.2	0.4	0.4	1.0
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

En direkt bedömning av grusmaterialet 4-8 mm gjordes för att bestämma den procentuella bergartsfördelningen, tabell 4.2.

Tabell 4.2 Bergartssammansättningen i porfyrgrus från Dalarna

Porfyr	47.6 %
Kvartsit, sandsten	12.1 %
Granitmaterial	32.9 %
Glimmerrika ba., amfibolit	4.0 %
Fältspat och kvartskorn	2.2 %
Kalkstenar	<u>1.2 %</u>
	100.0 %

Med hjälp av volymsberäkningen och mineralens kända densiteter kunde grusets densitet beräknas, tabell 4.3.

Tabell 4.3 Densitetsberäkning av porfyrgrus från Dalarna.

	volym	densitet	vikt	
Porfyr	0.444	2.55	1.13	
Kvarts	0.302	2.65	0.80	
Kfsp	0.073	2.56	0.19	
Plagioklas	0.109	2.65	0.29	
Biotit	0.024	3.00	0.07	
Hornblende	0.013	3.20	0.04	
Malm	0.012	5.18	0.06	
Kalcit	0.013	2.71	0.04	
Klorit	0.010	2.70	0.03	
	1.000		2.65	= grusets densitet

Sex densitetsbestämningar gjordes direkt på grusmaterialet och resultaten redovisas i tabell 4.4.

Tabell 4.4 Densitetsbestämningar på porfyrgrus från Dalarna.

Bestämt värde	2.65
	2.64
	2.65
	2.65
	2.67
	<u>2.66</u>
Medelvärde	2.65

4.3 Urbergsgrus från Bohuslän

Huvuddelen av detta grusprov består av gnejsmaterial, som till övervägande del är plagioklasrik men kalifältspat förekommer. Plagioklasen är bitvis kraftigt sericitomvandlad. Hornblende och biotit uppvisar kloritomvandling.

Diabas återfinns i mindre mängd. De pyroxenmineral som påträffats i undersökningen sitter bundna i denna. Diabasfragmenten är även en rika på malmineral.

Sandsten och kvartsit utgör en mindre andel av provet.

Korn kan hittas som nästan uteslutande utgörs av hornblende.

Resultat från point counting av urbergsgrus från Bohuslän framgår av tabell 4.5.

Tabell 4.5 Mineralsammansättningen i urbergsgrus från Bohuslän

	medelvärde										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Kvarts	39.2	50.5	47.7	28.1	39.3	42.0	37.9	38.0	43.0	42.1	40.8
Plagioklas	33.0	28.6	28.4	44.4	31.4	28.3	28.2	39.5	29.0	36.3	32.7
Kalifältspat	8.9	13.5	8.7	12.4	16.6	15.2	17.9	6.1	10.8	11.3	12.1
Biotit	3.3	5.8	8.1	3.0	6.8	6.0	11.4	4.9	7.3	5.5	6.2
Hornblende	7.6	0.6	4.8	1.8	1.0	1.5	0.5	7.4	4.4	1.1	3.1
Klorit	3.5	0.8	0.8	5.9	3.8	4.3	2.7	2.2	2.3	1.6	2.8
Pyroxen	2.9	-	0.7	4.4	0.9	1.9	1.0	1.1	2.9	1.2	1.7
Muskovit	0.7	0.2	0.7	-	0.2	0.2	0.3	0.5	0.1	0.5	0.3
Malm	0.9	-	0.1	-	-	0.6	0.1	0.3	0.2	0.4	0.3
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

En bergartsbedömning gjordes av slipen. Fördelningen redovisas i tabell 4.6.

Tabell 4.6 Bergartssammansättningen i urbergsgrus från Bohuslän.

Gnejsmtr	90 %
Diabas	4 %
Sandsten, kvartsit	4 %
Glimmerrika ba., amfibolit	<u>2 %</u>
	100 %

Med hjälp av volymsberäkningen och mineralens kända densiteter har grusets densitet beräknats enligt tabell 4.7.

Tabell 4.7 Densitetsberäkning av urbergsgrus från Bohuslän.

	volym	densitet	vikt	
Kvarts	0.408	2.65	1.08	
Plagioklas	0.327	2.65	0.87	
Kalifält- spat	0.121	2.56	0.31	
Biotit	0.062	3.00	0.19	
Hornblende	0.031	3.20	0.10	
Klorit	0.028	2.70	0.08	
Pyroxen	0.017	3.20	0.05	
Muskovit	0.003	2.82	0.01	
Malm	0.003	5.18	0.01	
	1.000		2.70	= grusets densitet

Grusets densitet togs även fram genom vägning dels i luft, dels i vatten enligt gängse metod. Sju mätningar utfördes och redovisas i tabell 4.8.

Tabell 4.8 Densitetsbestämning av urbergsgrus från Bohuslän.

Bestämt värde	2.69
	2.69
	2.71
	2.70
	2.71
	2.70
	<u>2.69</u>
Medelvärde	2.70

4.4 Kambrosilurgrus från Västergötland

Detta material består till stora delar av en tät mörk skiffer, s k alunskiffer. Lerskiffer, som är ljusare och även innehåller kvartskorn, förekommer också. På grund av sin finkornighet kunde skiffermaterialet ej mineralbestämmas, varför en speciell densitetsbestämning fick utföras. En ljus grå kalksten är vanligt förekommande, men även röda varianter uppträder.

Sandsten förekommer också. Den består nästan uteslutande av kvarts men även kalifältspat finns i vissa korn. Biotit sitter ofta mellan kvartskornen.

Granitmaterialet är övervägande kalifältspatrikt. Plagioklasen är sericitomvandlad. Den innehåller också biotit och hornblende.

Diabas förekommer sparsamt. Den innehåller plagioklas, pyroxen och biotit.

Resultat från pointcounting av kambrosilurgrus från Västergötland framgår av tabell 4.9.

Tabell 4.9 Mineralsammansättningen i kambrosilurgrus från Västergötland.

	medelvärde										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Kalcit	23.5	48.1	28.4	24.0	35.4	11.0	33.1	26.5	37.1	41.9	30.9
Skiffer	37.2	15.8	33.4	22.9	12.7	28.8	19.8	27.6	21.9	12.8	23.3
Kvarts	23.9	17.5	15.7	27.8	33.4	43.1	24.1	22.2	22.8	33.0	26.4
Plagioklas	0.4	9.2	7.6	6.4	1.9	4.4	8.4	10.5	4.0	1.0	5.4
Kalifält- spat	11.7	1.9	10.9	11.8	12.9	5.4	6.9	7.2	8.3	8.1	8.5
Biotit	2.9	0.7	1.3	4.7	3.0	4.7	2.1	3.3	4.7	1.4	2.9
Hornblende	0.2	0.1	0.1	0.7	0.2	0.2	1.5	-	0.1	0.2	0.3
Pyroxen	-	4.4	2.4	0.2	0.1	0.3	3.7	2.3	0.7	0.4	1.5
Malm	0.2	2.3	0.2	1.5	0.4	2.1	0.4	0.4	0.4	0.2	0.8
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

En direkt bedömning av grusmaterial 4-8 mm gjordes för att bestämma den procentuella bergartsfördelningen. 400 korn bestämdes och resultatet redovisas i tabell 4.10.

Tabell 4.10 Bergartssammansättningen i kambrosilurgrus från Västergötland.

Skiffer	27.0 %
Kalksten	27.6 %
Sandsten	22.3 %
Granit, gnejsmtrl	19.3 %
Diabas och övrigt	3.8 %

Med hjälp av volymsberäkningen och mineralens kända densitet kunde grusets densitet bestämmas. Resultatet redovisas i tabell 4.11.

Tabell 4.11 Densitetsbestämning av kambrosilurgrus från Västergötland.

	volym	densitet	vikt	
Kalcit	0.309	2.71	0.84	
Skiffer	0.233	1.83	0.43	
Kvarts	0.264	2.65	0.70	
Plagioklas	0.054	2.65	0.14	
Kalifältspat	0.085	2.56	0.22	
Biotit	0.029	3.00	0.09	
Hornblende	0.003	3.20	0.01	
Pyroxen	0.015	3.20	0.05	
Malm	0.008	5.18	0.04	
	1.000	5.18	2.52	= grusets densitet

På materialet utfördes sex densitetsbestämningar, se tabell 4.12.

Tabell 4.12 Densitetsbestämningen av kambrosilurgrus från Västergötland.

Bestämt värde	2.54
	2.54
	2.52
	2.54
	2.54
	<u>2.54</u>
Medelvärde	2.54

5. GRUSMATERIALETS PÅVERKAN PÅ UPPVÄRMT VATTEN

De tre grusmaterialen som uttagits har ingått i olika försöksserier där sådana parametrar som temperatur, vattenkvalitet och i vattenfasen ingående lösta gaser varierats. I projektets inledning avsågs även en pH-värdesvariation som en ytterligare försöksparameter. Det har emellertid visat sig att det inte är möjligt att hålla ett förutbestämt pH-värde i de slutna autoklavsystemen, då mineral och bergarter hela tiden tager upp vätejoner och därmed höjer pH-värdet till 7.5 - 8.0. För att kunna genomföra försök med konstanthållet pH-värde krävs en vattencirkulerande testcell med doseringsmöjligheter för inblandning av syra eller, om man vill vara på den basiska sidan, en hydroxid.

5.1 Försök med varierad temperatur i intervallet, 50-150°C

Som framgår av kapitel 4 har de tre olika grusmaterialen en kraftigt varierad sammansättning rent mineralogiskt. Detta innebär att variationer i lakvattensammansättningen kan förväntas. De specier som tillföres vattenfasen från grusmaterialet utgöres av: kisel, aluminium, natrium, kalium och kalcium, Vad gäller järn och magnesium deltar dessa visserligen i lakningsreaktionerna, men de bindes direkt upp i den vittringshud som bildas på mineralkornen och förekommer enbart i vissa fall som spår i vattenfasen. I vissa fall förlorar den primära vattenfasen helt sitt innehåll av dessa specier medförande att koncentrationen efter vatten-mineralreaktionen är lägre eller lika med ursprungshalterna. I vissa fall uppträder inte aluminium i vattenfasen, vilket kan förklaras med att uppbyggnaden av vittringshud troligtvis sker stegvis. Aluminiumkoncentrationen i lakvattnet är

starkt temperaturberoende, medförande att det vid 150° C-nivån sker en kraftig tillväxt av vittringshuden, vilket i sin tur innebär en låg Al-koncentration i vattenfasen. Vid övriga temperaturer är koncentrationen Al i vattenfasen högre med en sämre utbildad vittringshud på mineralkornen som följd. Detta fenomen kan förklaras med att det behövs en viss energinivå för att dels utlakning av aluminium skall ske men också att bildningen av vittringshuden skall äga rum Pickering (1962).

Då av skäl som ovan angivits, variation med avseende på pH ej kunnat genomföras inom ramen för detta projekt, finns inga löslighetsdata tillgängliga annat än i intervallet mellan pH 7 och 8.

5.1.1 Porfyrgrus från Dalarna

I kapitel 4 finns en sammanställning över grusprovets mineralogiska sammansättning. Vidare finns en uppskattning av ingående bergartsfragmentens fördelning då dessa kunnat identifieras.

Porfyrgruset från Dalarna domineras av porfyrmaterial, vilket utgör cirka 50 % av totala volymen. Övriga ingående bergarter i fallande ordning är granit, sandsten, glimmerrik gnejs och amfibolit samt kalksten. Detta prov är alltså dominerat av silikatmineral, vilka i porfyren är mycket fin-korniga och utgör den dominerande mellanmassan i bergarten. Mineralen utgöres av i huvudsak kvarts och fältspater och underordnat kalcit. Detta senare mineral härrör från den sedimentära berggrunden i området varifrån provet uttagits.

I figur 5.1 finns en uppställning av utlakningsresultaten under 33 veckor för de specier som kunnat detekteras i vattenfasen. Jämför man dessa resultat med Ronge, Claesson

(1982) finner man stora likheter med granit, dock med det undantaget att kalciumvärdet helt och hållet aviker från denna undersökning. Det senare beroende på att porfyrgruset innehåller cirka 2 % kalцит vilken gått i lösning med en tillförsel till lakvattnet av kalcium som följt. Porfyrgruset ger till lakningsvattnet ett tillskott av kalcium som är cirka 10 gånger så stort i jämförelse med en granit. Det är alltså av stor vikt att noggrannt kontrollera kalkinnehållet i grusmaterialet i lagringssammanhang då små mängder kalk kan ge stort tillskott av kalcium till vattenfasen.

I den primära vattenfasen låg pH-värdet före försökets genomförande på 6.5 medan det efter utfört försök ligger på 8.4. Detta resultat överensstämmer ej med resultaten från granit, där pH ligger kring 7.4 efter försökets genomförande. Porfyrgrusets pH motsvarar ett lakningsförsök med gabbro om man ser till erhållet pH-värde. Det höga värdet kan dock förklaras med att provet innehåller kalk.

I figurerna 5.1 b-f redovisas de olika speciernas förekomst i vattenfasen efter försökens genomförande satta i relation till reaktionstemperaturen. Härav kan utläsas att det totala tillskottet av specier till vattenfasen ligger mellan 250 och 90 ppm för temperaturer mellan 150°C ned till 50°C. Största tillskottet erhålles från kisel, vilket också uppvisar det största temperaturberoendet. Figur 5.1 b-c.

Ett likartat temperaturberoende visar natrium med halter varierande mellan 50 och 20 ppm i ovan angivet temperaturintervall. Figur 5.1 d. Kalium och kalcium visar inget temperaturberoende som är mätbart, då kurvorna för respektive temperaturnivå ligger inom spridningsintervallet för respektive specie. Kalciumhalterna ligger kring en nivå på 50 ppm (5 ppm granit) och för kalium på 3-4 ppm (granit 4 ppm). Figur 5.1 e och f.

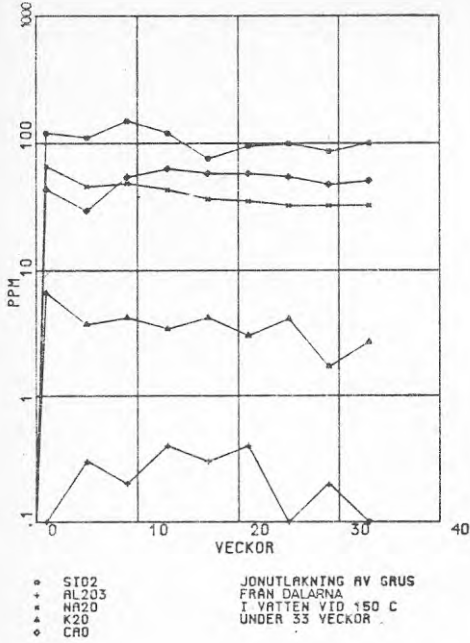


Fig 5.1a

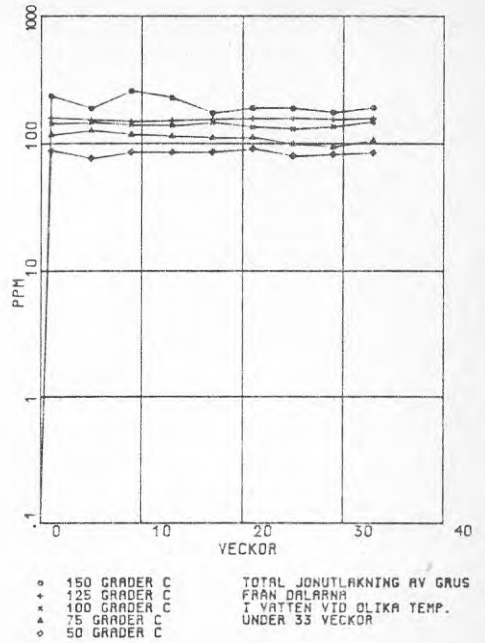


Fig 5.1b

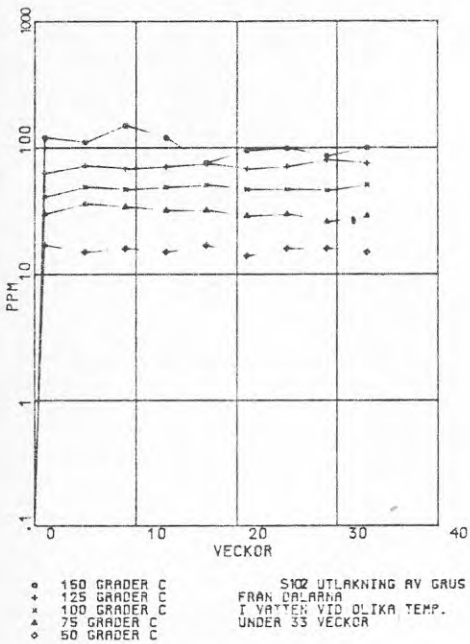


Fig 5.1c

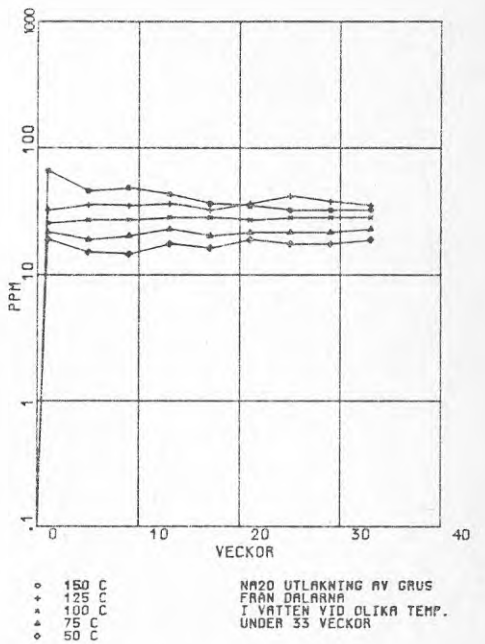


Fig 5.1d

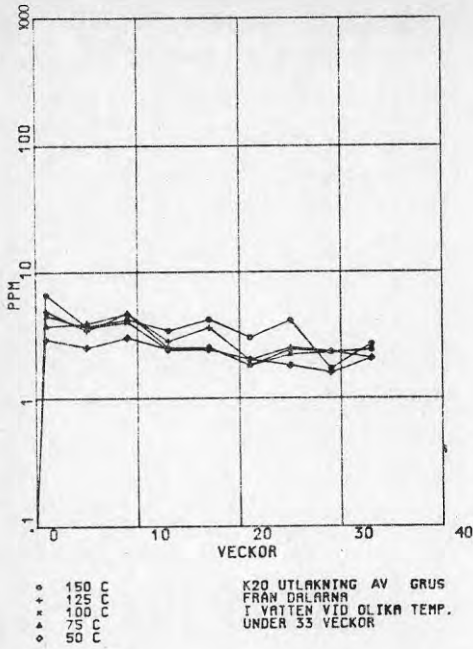


Fig 5.1e

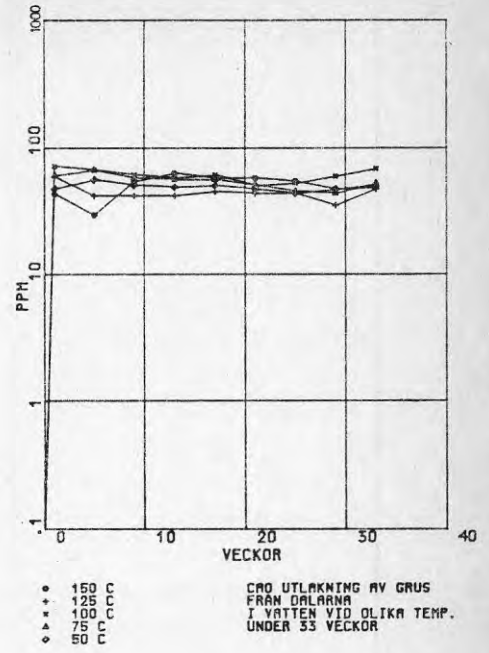


Fig 5.1f

5.1.2 Urbergsgrus från Bohuslän

En sammanställning över detta grusprovs mineralogiska sammansättning finns redovisad i kapitel 4. Det helt dominerande bergartsfragmentet i provet utgörs av en plagioklasrik gnejs som upptar 90 vol% av provet. Övriga 10 % fördelas mellan diabas, sandsten och amfibolit. Mineralogiskt domineras provet av kvarts och natriumfältspat, vilket även är karakteristiskt för den granodioritdominerande berggrunden i området varifrån grusmaterialet uttagits. Övrig mineralfördelning i provet framgår av tabell 4.5.

De specier som lakas ut ur detta grusmaterial finns uppställda i figur 5.2a. Undersökningen som pågått under en period av 33 veckor uppvisar jämförbara resultat med en granodioritutlakning enligt Ronge, Claesson (1982). En avvikelse från granodioritundersökningen är att det för grusmaterialet ej erhållits detekterbara halter Ca i vattenfasen. Kalciumutlakningen från granodioriten är emellertid fördröjd på grund av en upptagning av kalcium från vattenfasen under de inledande veckorna av hetvattenpåverkan. Under de 33 veckor som provserien med grusmaterial pågått har hela tiden en upptagning av kalcium från vattenfasen till mineralytorna kunnat konstaterats. Detta faktum pekar på att en fördröjd utlakning i framtiden ej kan uteslutas utan snarare förutspås. En alternativ förklaring till kalciumupptaget och den fördröjda utlakningen, som borde ägt rum ej senare än efter 16 veckor kan vara att grusmaterialets kalcium redan upptagits av grundvattnet som cirkulerat i gruset. Detta skulle innebära att kalcium plundrats i de yttre gitterskikten och är svårtillgängligt för upptagning i hetvattnet. Genom att betingelserna ändras radikalt från en lågtemperaturmiljö i grundvattnet till en högre temperatur sker i stället ett upptag från lakvattenfasen till plagioklasens yta och in-

byggnad i vittringshuden. Man kan naturligtvis invända att reaktionshastigheten för en utlakning i grundvattenmiljö är mycket låg. Här får man då emellertid hålla i minnet att förloppet kunnat ske under årtusenden och att plagioklasen är natriumrik vilket innebär att kalcium delvis sitter lösare bundet i gittret. Detta fenomen har även kunnat beläggas i Ronge, Claesson (1982) som varande fallet med kalium i plagioklas och kalcium i kalifältspat.

Av övriga utlakade specier dominerar SiO_2 följd av Na_2O , som visar något högre halter i lakvattnet från grusmaterialet än från granodioriten. K_2O och Al_2O_3 uppträder lika i de båda proven.

Det primära reaktiva vattnet i vilket grusmaterialet upphettades hade ett uppmätt pH-värde av 6.5, medan detta värde var ca 7.5 efter varje 4-veckorsperiod. Denna pH-ökning av en enhet överensstämmer också med vad som registrerats för granodioritprovet; Ronge, Claesson (1982).

Reaktionstemperaturens påverkan på respektive jonslags utlakningsnivå kan utläsas ur figurerna 5.2 b-e. Totala halten utlakade joner varierar mellan 160 ppm för en reaktionstemperatur av 150°C och 40 ppm för vattentemperaturen 50°C , vilket framgår av fig 5.2b. De uppmätta värdena för utlakningen av SiO_2 och Na_2O uppvisar stort temperaturberoende, vilket ej registrerats för K_2O -utlakningen, se fig 5.2c-e. Utlakningen av K_2O faller inom de felgränser som redovisats i kapitlet om försökens reproducerbarhet.

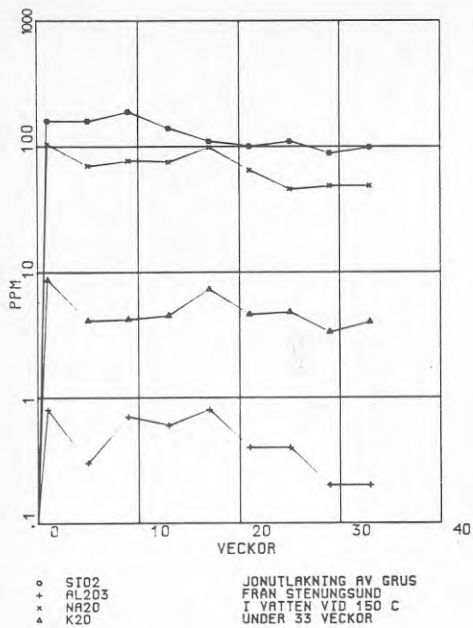


Fig 5.2a

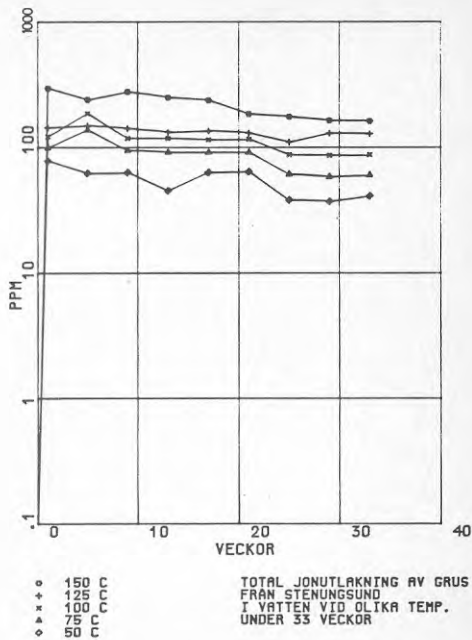


Fig 5.2b

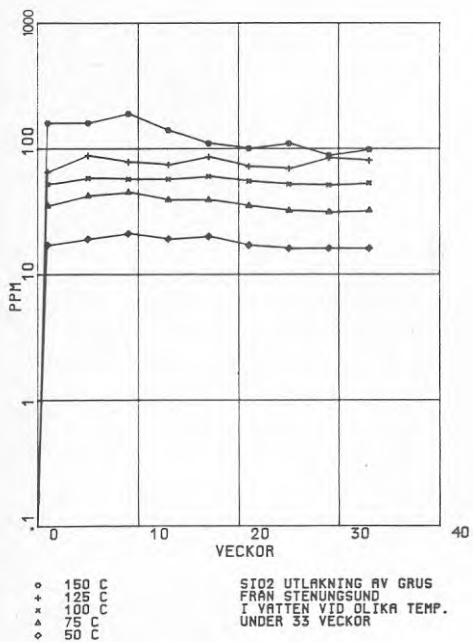


Fig 5.2c

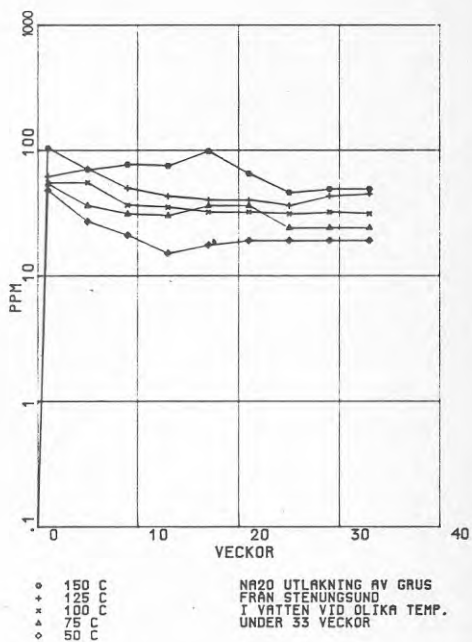


Fig 5.2d

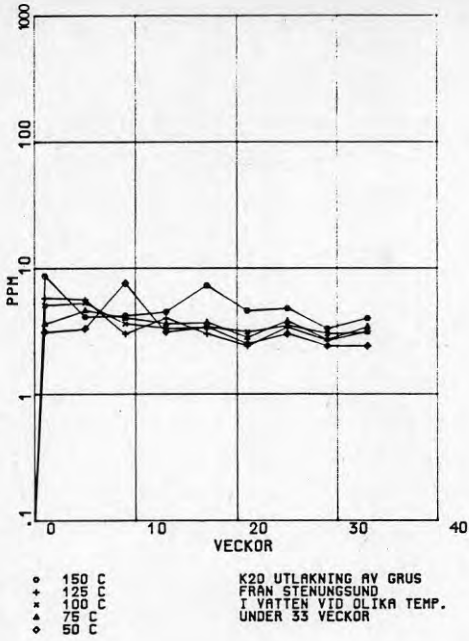


Fig 5.2e

5.1.3 Kambrosilurgrus från Västergötland

I beskrivningen av detta provmaterial, vilket är redovisat i kapitel 4, framgår det att ingen bergartstyp ensam dominerar i samma grad som fallet var för de övriga proven. Den lika fördelningen av skiffer, kalksten, sandsten och gnejsmaterial medför att det är svårt att göra en enkel jämförelse med någon enstaka bergart från undersökningen Ronge, Claesson (1982). Mineralogiskt domineras provet av kalcit, kvarts och fältspat, vilket framgår av tabell 4.9. Utlakningen från detta grusprov visar en totalutlakning som inledningsvis ligger på 450 ppm och successivt avtager för att stabiliseras kring ett värde av 200 ppm. Detta totalutlakningsvärde är synnerligen högt i jämförelse med resultaten i Ronge, Claesson (1982) och övriga grusprov i denna undersökning. Förklaringen till det höga värdet kan hänföras till specierna natrium och kalcium som båda visar extremvärden kring 100 ppm. Tidigare hetvattenförsök med mineral och bergarter har som högst nått 20 ppm för dessa element. Halterna av kalium och aluminium visar värden som överensstämmer med tidigare utförda försök, figur 5.3 a. Temperaturberoendet för de i vattenfasen erhållna specierna visar motsvarande tendenser som i de båda föregående grusproven. Figur 5.3 b-f:

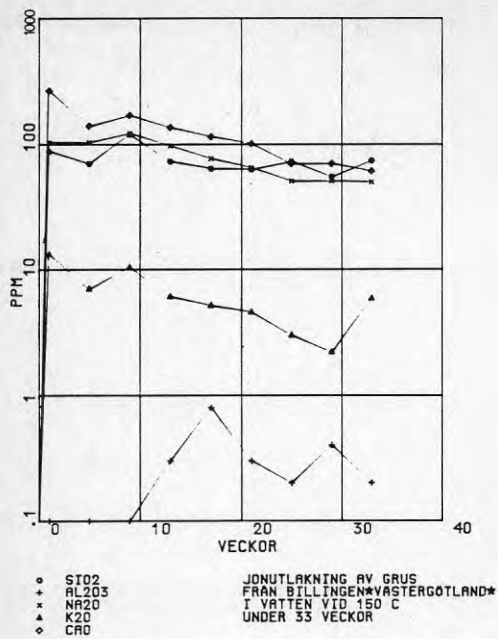


Fig 5.3a

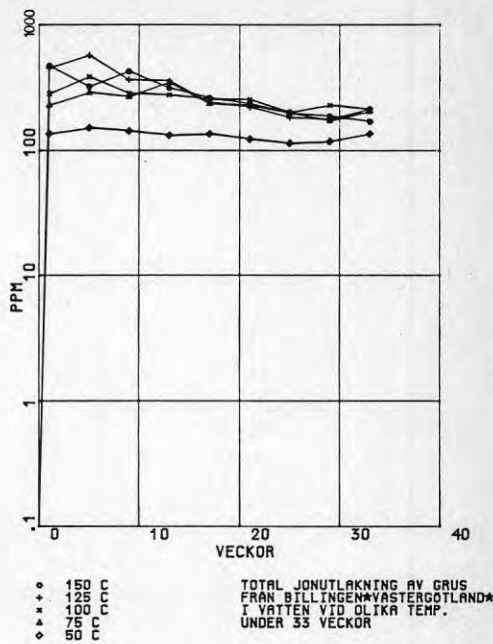


Fig 5.3b

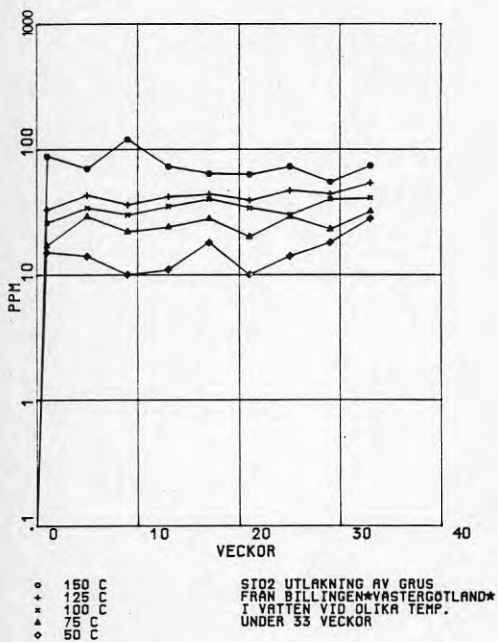


Fig 5.3c

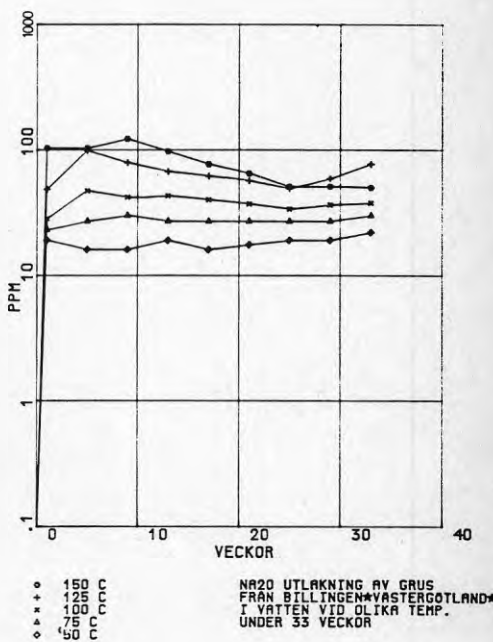
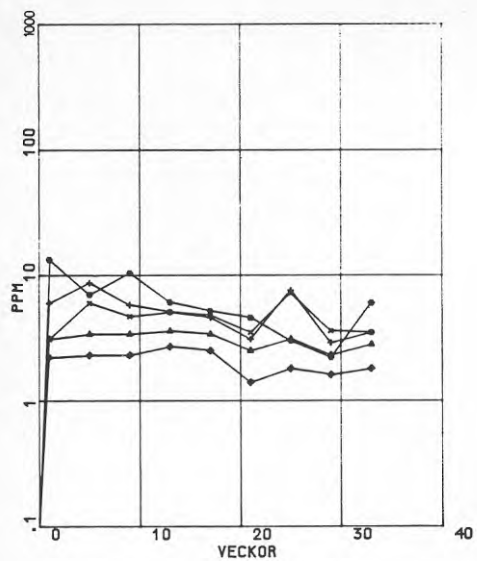


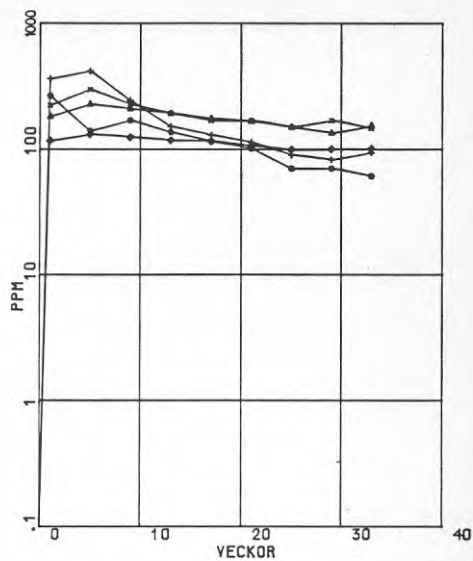
Fig 5.3d



○ 150 C
 + 125 C
 × 100 C
 △ 75 C
 ◊ 50 C

K20 UTLAKNING AV GRUS
 FRÅN BILLINGEN*VÄSTERGÖTLAND*
 I VATTEN VID OLIKA TEMP.
 UNDER 33 VECKOR

Fig 5.3e



○ 150 C
 + 125 C
 × 100 C
 △ 75 C
 ◊ 50 C

CA0 UTLAKNING AV GRUS
 FRÅN BILLINGEN*VÄSTERGÖTLAND*
 I VATTEN VID OLIKA TEMP.
 UNDER 33 VECKOR

Fig 5.3f

5.1.4 Sammanfattning av testresultaten från grusmaterialet

De resultat som erhållits i denna undersökning visar en god överensstämmelse med de tidigare undersökningar som utförts av Ronge, Claesson (1982) avseende rena silikatbergarter och mineral. Den totala halten utlakade joner från de olika grusmaterialen visar storleksordningar, som motsvarar de utlakningsdata som erhållits vid testning av bergarter med motsvarande kemisk sammansättning. Det förekommer naturligtvis lokala variationer, vilka kan bero på det faktum att reaktionsytan för grusmaterialet är beräknad med utgångspunkt från siktdata och ansättande av att materialet är kubiskt.

Vidare förekommer det i undersökningen av Ronge, Claesson (1982) inga bergarter som exakt motsvarar den kemiska och mineralogiska sammansättningen hos grusmaterialen. Det bör noteras att överensstämmelsen mellan föreliggande undersökning och den av Ronge Claesson (1982) avseende bergmaterial är sämst vid låga reaktionstemperaturer. Utlakningshalterna för grusmaterialen uppvisar genomgående högre nivåer vid låga temperaturer än motsvarande lågtemperaturreaktioner för bergarterna. En orsak torde vara den större reaktionsytan för grusmaterialen.

Det är fullt klart visat i föreliggande undersökning att då sedimentära bergarter som sandstenar skiffrar och karbonatstenar blandas med rena silikatbergarter sker förändringar i utlakningskemin. Dessa visar på i huvudsak utlakning av natrium och kalcium. Denna utlakning kommer sannolikt att förorsaka utfällningsproblem i värmeväxlare och rörledningar i ett uppvärmningssystem.

Detta visar dessutom att man bör ytterligare undersöka de sedimentära bergarternas egenskaper i hetvattenssammanhang.

Det är i det komplexa systemet med olika typer av bergarter som uppträder i grusprovet från Västergötland, ej klarlagt vilken mekanism som givit de höga halterna av natrium och kalcium.

5.2 Försök med gasmättade vattenprov - O_2 , CO_2 och H_2S

För att erhålla en bild av hur ovan beskrivna grus-vatten-system fungerar, då det till vattenfasen tillförts gasfaser, har en parallellserie utförts där syrgas, koldioxid och svavelväte varit lösta i vattnet. Prepareringsförfarandet i detta fall innebar att de nämnda gaserna, under 1 timma, tilläts strömma igenom vattenfasen för att erhålla mättade lösningar. Denna vattenfas överfördes sedan till autoklaverna för upphettning till $150^{\circ}C$ tillsammans med grusproverna. Dessa gaser utvaldes då de är vanligt förekommande och deltagar naturligt i de reaktioner som sker mellan vatten-berg-mineralfas. Genom gasernas dissociation erhöles på primärvattnet sett lägre pH-värde än tidigare prov visade, se tabell 5.1.

Tabell 5.1 Uppmätta pH-värden i lakvatten i närvaro av gaser

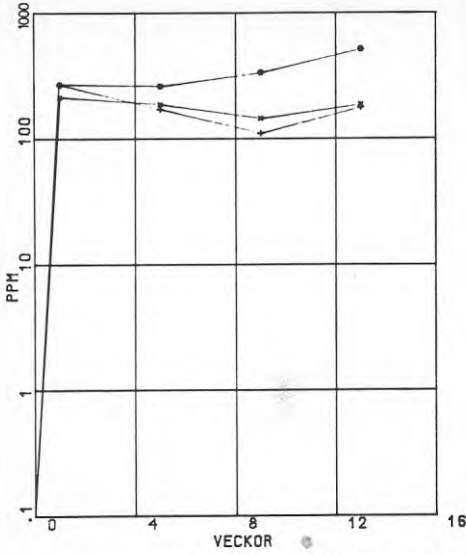
Gas	pH Primärvatten	pH Efter upphettning
O_2	pH 7.5	pH 8
CO_2	pH 5.4	pH 7.5
H_2S	pH 5.0	pH 8.0

Av figurerna 5.4 a-d, 5.5 a-d och 5.6 a-d framgår utlakningsresultaten för respektive gasfas. Några markanta skillnader i utlakning för det rena urbergsgruset kan ej spåras i jämförelse med gasfria utlakningsprov. Problemen

uppstår emellertid genast då det till silikatmineral och bergarter tillsättes material av sedimentärt ursprung med mer eller mindre höga koncentrationer av karbonater. Figur 5.6 a-d. Den totala jonutlakningen för detta prov tillsatt med H_2S eller CO_2 samt i viss mån O_2 höjs till nivåer på 700-400 respektive 300 ppm. Detta motsvarar en ökning på 6 gånger för H_2S , och 2 gånger för de båda övriga.

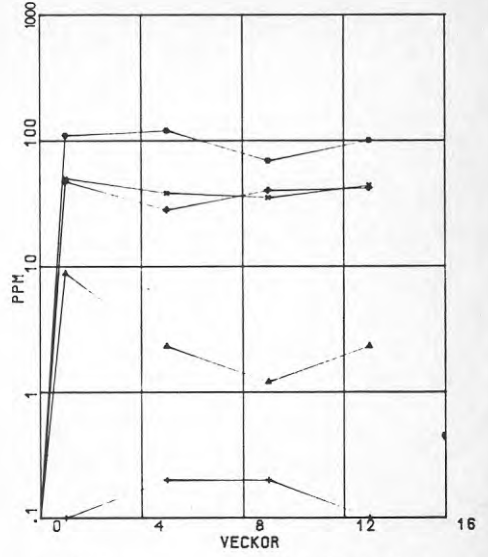
Dessa kraftiga förändringar beror i huvudsak på anomal kalciumutlakning vilket gäller för alla gasfaser. Natriumhalterna visar något förhöjda halter medan övriga utlakade specier visar med tidigare försök jämförbara värden. Kiselhalterna i vattenfasen är överlag något lägre än för jämförbara prov utan gasinblandning.

Resultaten från lakningarna med gasmättat primärvatten och olika grusmaterial pekar på att lösligheten påverkas och då speciellt i närvaron av karbonatförande sedimentära bergarter. Föreliggande resultat får emellertid ses som vägledande i det eventuella fortsatta undersökningsarbetet, då speciellt med sedimentära bergarter och deras mineral. Autoklavering måste ske på enkla bergartsprov och mineralprov för att kunna fastlägga reaktionerna mellan gasmättad vattenfas och mineral/bergart. Att dra några långtgående slutsatser av försök med grusmaterialen med sina komplexa sedimentbergartssammansättningar låter sig ej göras, då nödvändiga basdata saknas enligt ovan.



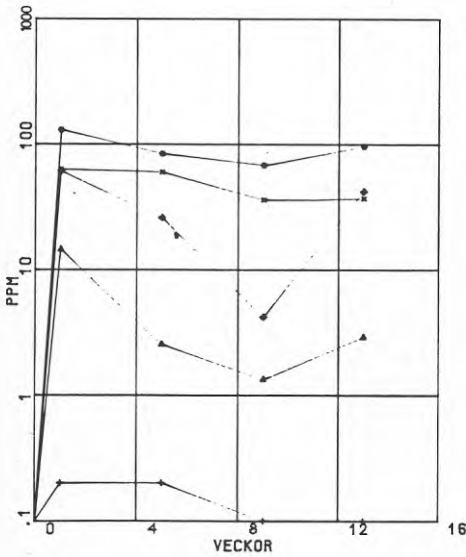
• H2S
+ CO2
x O2
TOTAL JONUTLAKNING AV GRUS
FRAN DALARNA
I VATTEN MATTADE MED OLIKA GASER
VID 150 C

Fig 5.4a



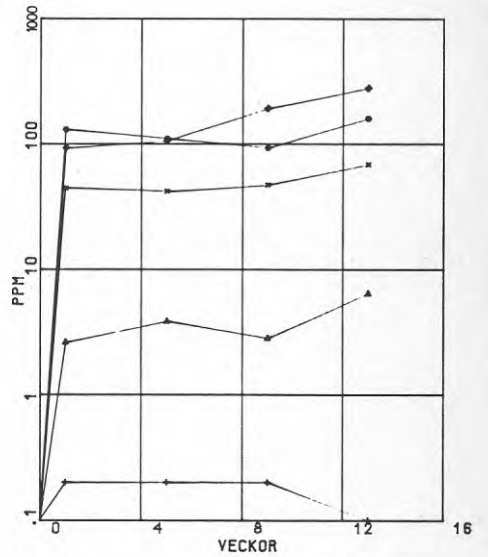
• SiO2
+ AL2O3
x NA2O
▲ K2O
◊ CAO
JONUTLAKNING AV GRUS
FRAN DALARNA
I O2 MATTAT VATTEN
VID 150 C

Fig 5.4b



• SiO2
+ AL2O3
x NA2O
▲ K2O
◊ CAO
JONUTLAKNING AV GRUS
FRAN DALARNA
I CO2 MATTAT VATTEN
VID 150 C

Fig 5.4c



• SiO2
+ AL2O3
x NA2O
▲ K2O
◊ CAO
JONUTLAKNING AV GRUS
FRAN DALARNA
I H2S MATTAT VATTEN
VID 150 C

Fig 5.4d

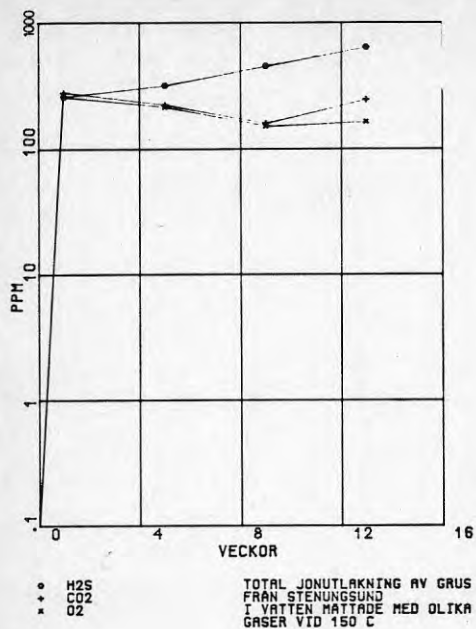


Fig 5.5a

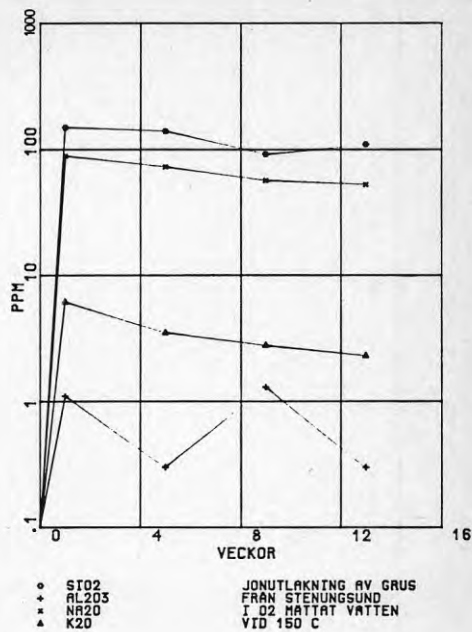


Fig 5.5b

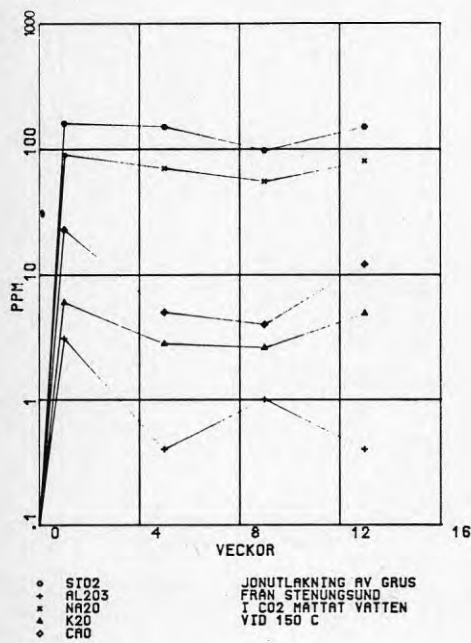


Fig 5.5c

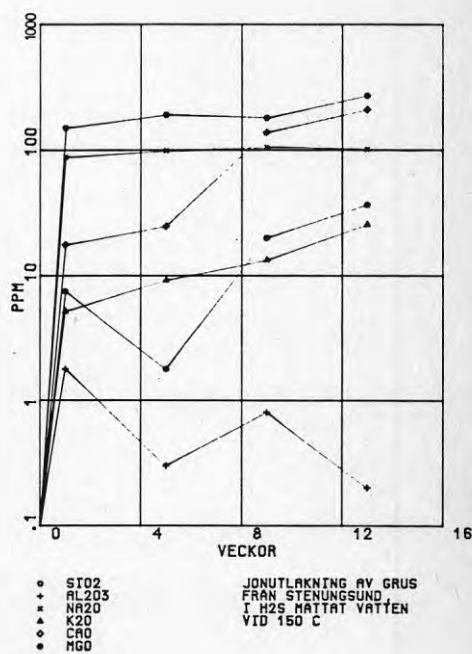
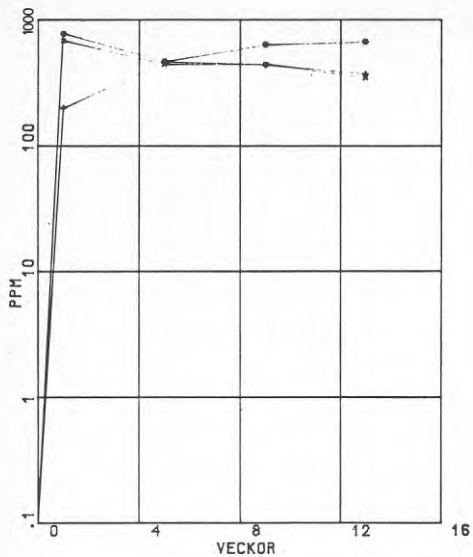
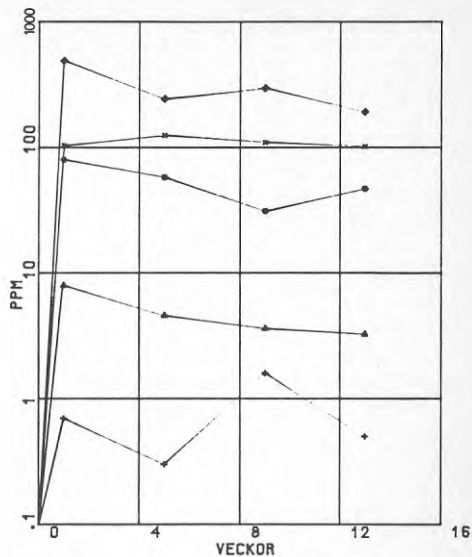


Fig 5.5d



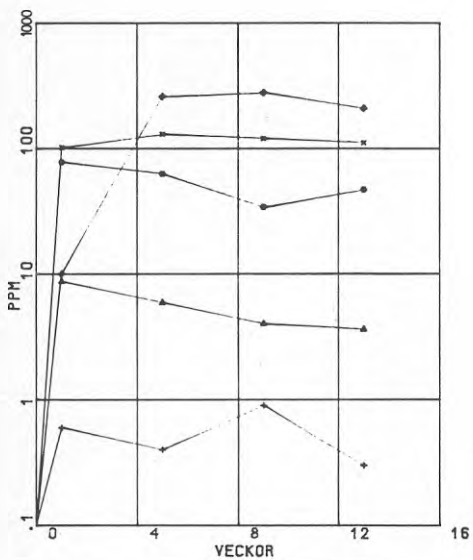
○ H2S
 × CO2
 * O2
 TOTAL JONUTLAKNING AV GRUS
 FRÅN BILLINGEN*VÄSTERGÖTLAND*
 I VATTEN HÅTTAT MED OLIKA
 GASER VID 150 C

Fig 5.6a



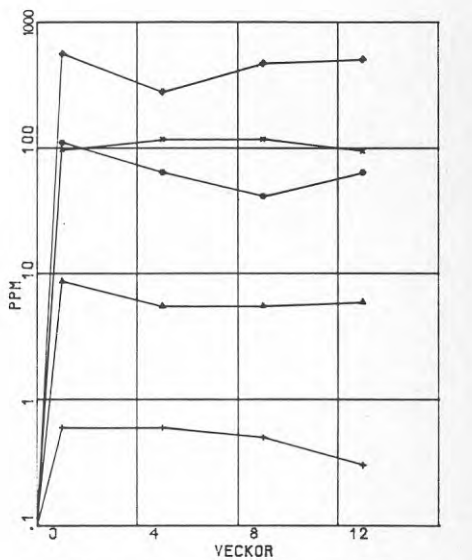
○ SiO2
 × AL2O3
 * NA2O
 ◆ K2O
 ◊ CAO
 JONUTLAKNING AV GRUS
 FRÅN BILLINGEN*VÄSTERGÖTLAND*
 I O2 HÅTTAT VATTEN
 VID 150 C

Fig 5.6b



○ SiO2
 × AL2O3
 * NA2O
 ◆ K2O
 ◊ CAO
 JONUTLAKNING AV GRUS
 FRÅN BILLINGEN*VÄSTERGÖTLAND*
 I CO2 HÅTTAT VATTEN
 VID 150 C

Fig 5.6c



○ SiO2
 × AL2O3
 * NA2O
 ◆ K2O
 ◊ CAO
 JONUTLAKNING AV GRUS
 FRÅN BILLINGEN*VÄSTERGÖTLAND*
 I H2S HÅTTAT VATTEN
 VID 150 C

Fig 5.6d

5.3 Saltvattnets inverkan på lösligheten

Saltvattens utlakande effekt på mineralen ingående i en bergart har visats i de inledande försöken inom projektet Ronge, Claesson (1979), Claesson, Ronge (1980) samt Ronge, Claesson (1982). I dessa försök användes Stockholmsgranit och oceanvatten utspätt med destillerat vatten så att en salinitet motsvarande den i Östersjön erhöles. Resultaten visade en kraftig förhöjning av utlakningen men proportionerna mellan utlakade element följde ej de som erhöles för ytvatten eller destillerat vatten. För att komplettera dessa försök har en serie utförts på grusmaterialen med saltvatten med olika salinitetsnivåer, 10-20-36 o/oo. Resultaten redovisas i figur 5.7 a-c.

Resultaten som framgår i figur 5.7 a-c är i stort direkt jämförbara med de resultat som erhöles av Ronge Claesson (1982) för silikatbergarter av olika sammansättning. Enda undantaget är den utlakning som sker av kalcium ur de karbonatförande sedimentbergarterna.

Generellt gäller att med ökande salinitet ökar natriums och kalciums utlakning till vattenfasen. Övriga i vattenfasen identifierade specier följer de trender som uppställts för ytvatten. Järn och magnesium upptages från vattenfasen och bildar en rostfärgad utfällning på mineralkornen. Upptagningen för magnesium sker dock ej fullständigt från vattenfasen utan är fortfarande i detekterbara koncentrationer. För de högre salinitetkoncentrationerna sker även en upptagning av Na och K till mineralen/ytorna från vattenfasen.

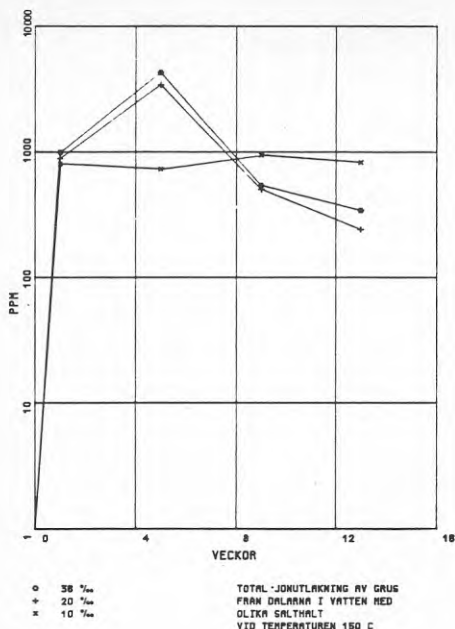


Fig 5.7a

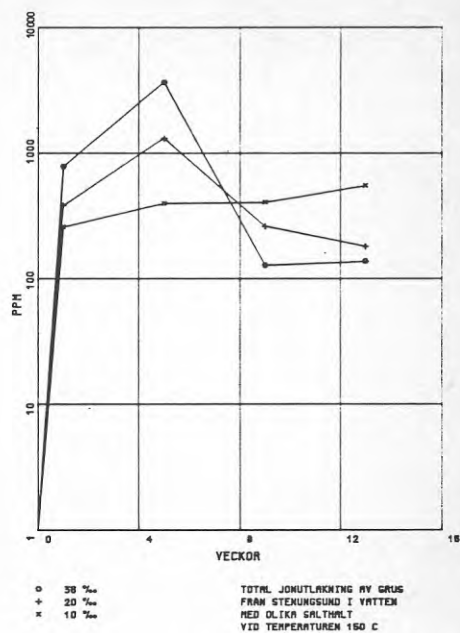


Fig 5.7b

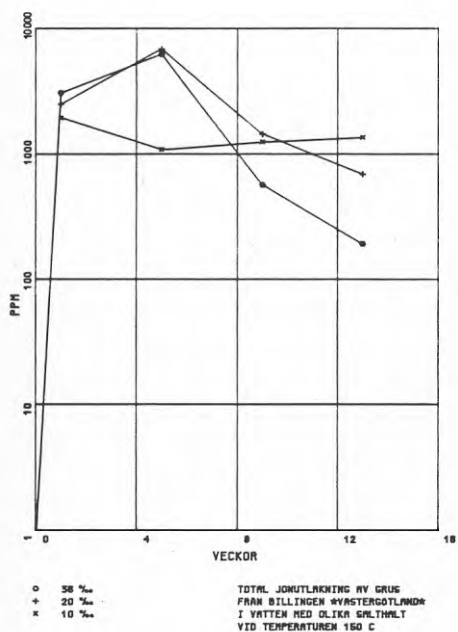


Fig 5.7c

6. UTLAKNINGSFÖRSÖK MED BETONG

För att erhålla data på vad som händer då betong bringas att reagera med hett vatten har grusmaterialet från Stenungsund, Bohuslän använts till att framställa ett betongprov (K-400). Detta prov sågades upp i stavar med hjälp av en diamantsåg och prover om 150 cm^2 uttogs för autoklivering. Vattenfasen i dessa försök omfattade 75 cm^3 . Proven utfördes sedan enligt den rutin som redovisas i inledningen och har omfattat totalt 33 veckor. Proven har undersökts vid olika temperaturnivåer mellan 50°C - 150°C . Resultaten av dessa försök framgår av figur 6.1 a-f. Dessa resultat visar att det under de första veckornas autoklivering sker en kraftig utlakning av natrium och kalium samt kisel. Halter upp till 2000 ppm har uppmätts som dock efter ca 25 veckor stabiliserar sig med värden kring 100 ppm. Detta gäller alla specier som kunnat analyseras i vattenfasen efter autokliveringen dvs kisel, natrium, kalium och kalcium. Av dessa är kiselutlakningen kraftigast temperaturberoende. Övriga specier visar vissa tendenser till temperaturberoende, men kurv bilden är så komplex att några definitiva slutsatser ej kan dragas. Det förefaller dock som om de första veckornas kraftiga utlakning stabiliserar och en viss temperaturberoende jämvikt börjar utbildas. Tillsats av gasmättad vattenfas förändrar i stort ej resultaten från försöken med vanligt vatten figur 6.2 a-d. Då endast ett prov undersökts kan värdena i figur 6.1 a-f endast användas som vägledande. Reaktionen betong-saltvatten framgår av figur 6.3 a-c.

Alla de autoklaverade betongproven visar vid en makroskopisk inspektion klara förändringar av ytstrukturen och tillväxt av sekundära föreningar kan konstateras på ytan. De prov som varit utsatta för etthundrafemtigraderstemperaturen visar omvandling även inne i provet och det förefaller även som om proven utvidgats volymsmässigt. Det kan konsta-

teras att hållfastheten för provstavarna från detta försök är klart försämrade. Beroende på att de provstavar som använts i autoklaverna är små har normerade hållfasthetsmätningar emellertid ej kunnat utföras.

Provstavarna från övriga reaktionstemperaturer uppvisar ett betydligt friskare och mindre omvandlat utseende, vilket även delvis stöds av en lägre jonutlakningshalt i vattnet. Troligtvis kommer dock prov från de lägre temperaturnivåerna att med tiden uppnå samma grad av omvandling som 150°C med de undersökningar som utförts på rena bergmaterial, Ronge, Claesson (1982), där reaktionstiden varit hela 105 veckor, så är det ej möjligt att på nuvarande stadium förutsäga vilken tidsrymd som krävs för en total omvandling av betongproven.

Ser man till det kemiska händelseförloppet då betong får reagera med upphettat vatten så utlakas alkali och kisel-dioxid. Dessa reaktioner är starkt pH-beroende och styrs av det höga pH-värdet i betongens porvatten. De utlakade specierna kommer såväl från cementdelen som från ballastmaterialet. Det kan förväntas att cementdelens alkaliinnehåll relativt snabbt förbrukas i initialskedet av reaktionen. Då reaktionen fortsätter utlakas alkali och kiseldioxid ur ballastmaterialet. Reaktionsförloppet är mest aktivt under initialskedet, se figurerna 6.1 för att sedan sjunka, vilket beror på att det under reaktionens gång sker en utjämning av porvattnets pH-värde mot reaktionsvattnet i autoklaven. För att minimera dessa på betongen destruktiva reaktioner bör följande saker eftersträvas:

- Vid framställning av betong för hetvattenändamål bör cement med ett lågt alkaliinnehåll användas.
- Ett ballastmaterial, som uppvisar lägsta möjliga kiselinnehåll samtidigt med lågt eller inget alkaliinnehåll, bör användas.

Av ovanstående två punkter torde punkt ett vara svår att uppfylla om svensk cement skall användas. Den kalkstensråvara som används i kvarvarande svensk cementindustri håller höga halter av alkali. Punkt två kan uppfyllas då det inom det svenska urberget finns bergarter med sådan kvalitet att de uppfyller de uppställda kraven. Problemet kommer här i stället att ligga på kostnadssidan vad gäller framtagning av materialet samt transport till förbrukningsorterna.

I sammanhanget krävs ytterligare tester på dessa bergarters övriga ingående specier och deras reaktioner i samband med cement och förhöjda temperaturer. Av vad som är känt från tidigare lakförsök med bergarter av denna typ kan man dock förvänta sig att de mycket väl även skall kunna fungera som ballastmaterial av inert karaktär.

Ser man till de erhållna resultaten redovisade i diagrammen sker en markant förändring i jonutlakningen någonstans mellan 100 och 125°C. Denna temperaturgräns visar sig även kritisk för betongens mekaniska förändring. Det är därför sannolikt att energilagring med betongkonstruktioner i lågtemperaturområdet, dvs under 50°C kommer att vara mindre problemfyllda ur betongsynpunkt än högtemperaturlagren. Det krävs dock fortfarande stora forskningsinsatser med avseende på betongens mekaniska och kemiska egenskaper vid olika temperaturnivåer för att få klarhet i dess uppträdande i samband med hetvattenlagring.

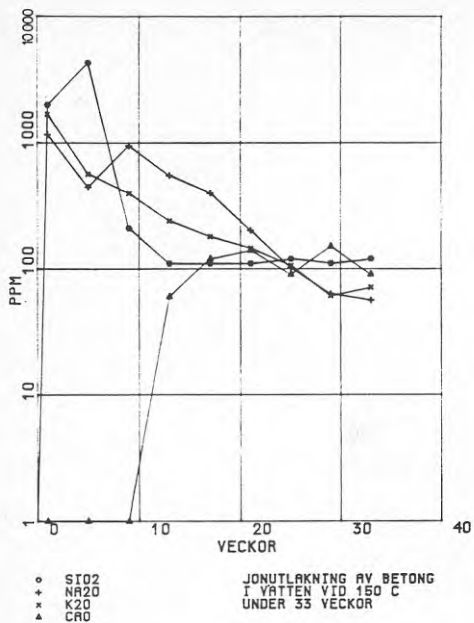


Fig 6.1a

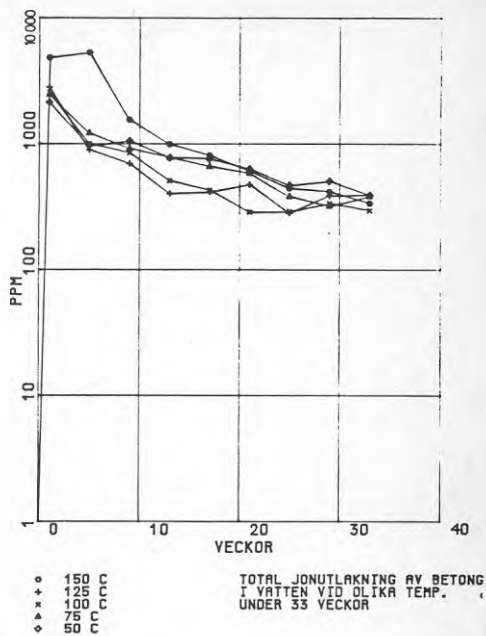


Fig 6.1b

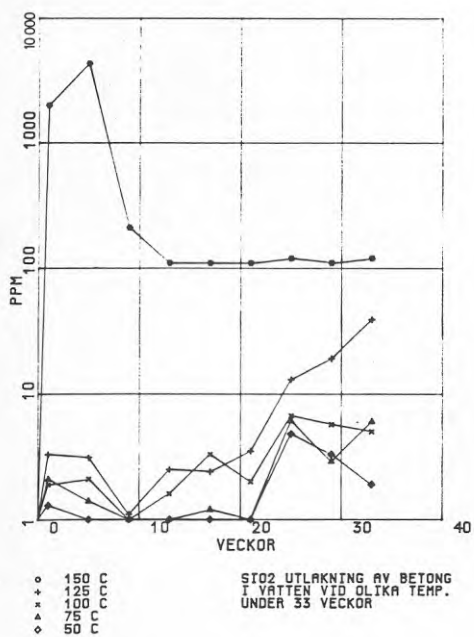
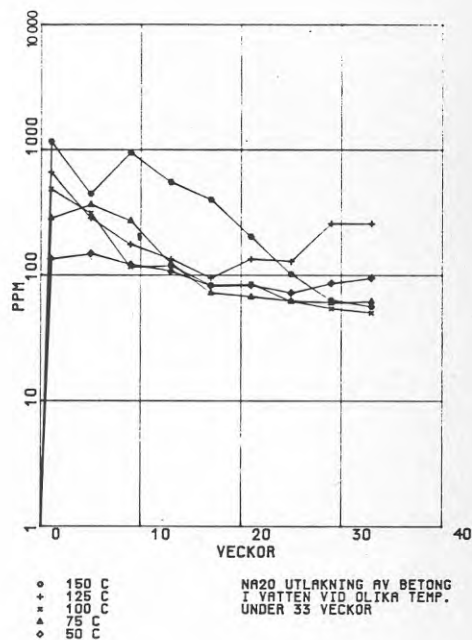


Fig 6.1c



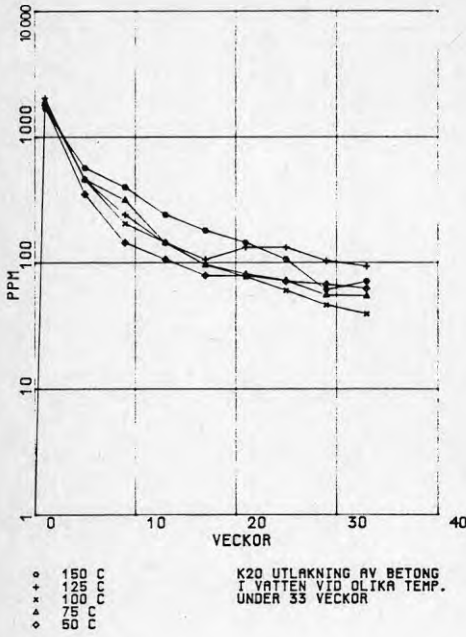


Fig 6.1e

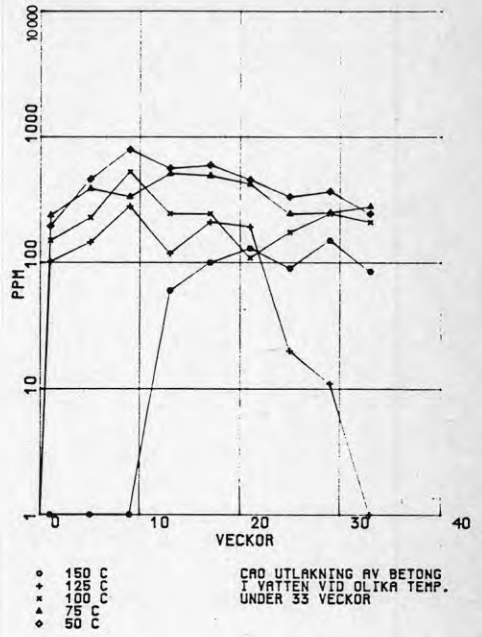


Fig 6.1f

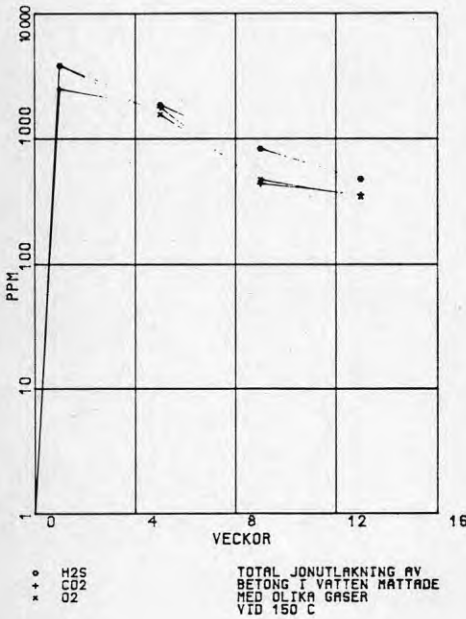
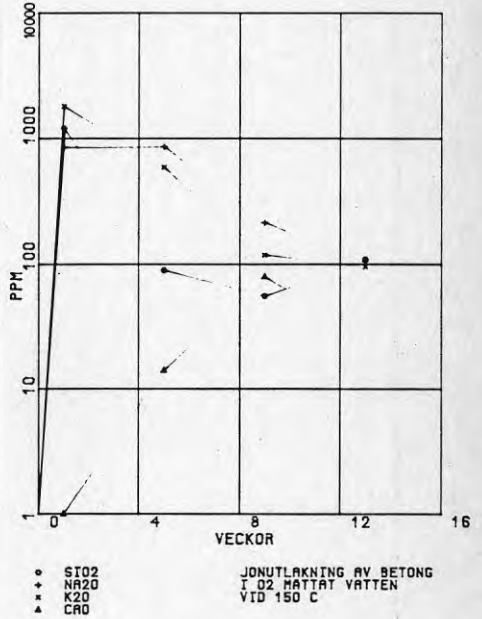


Fig 6.2a



g 6.2b

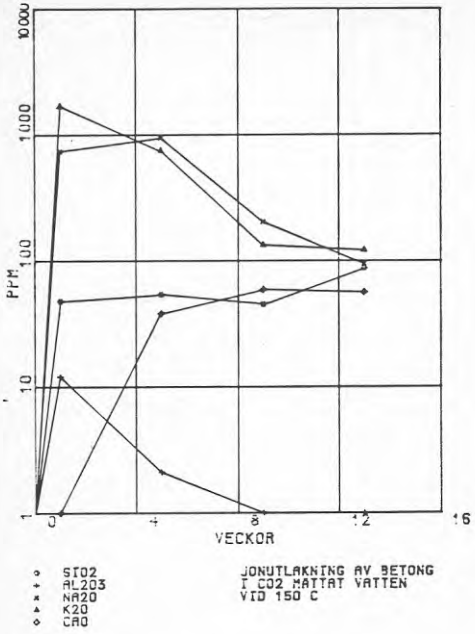


Fig 6.2c

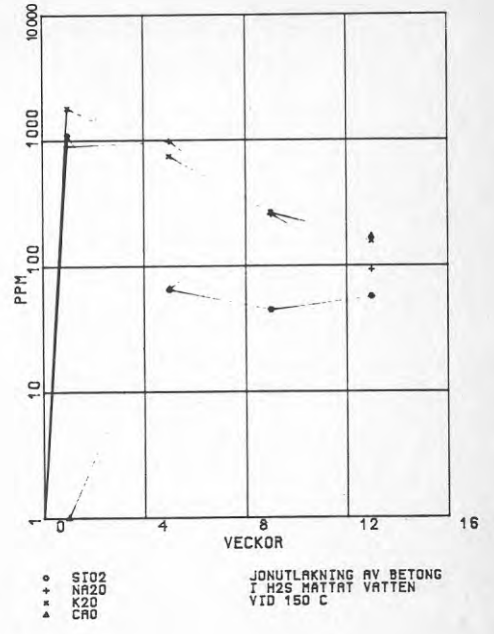


Fig 6.2 d

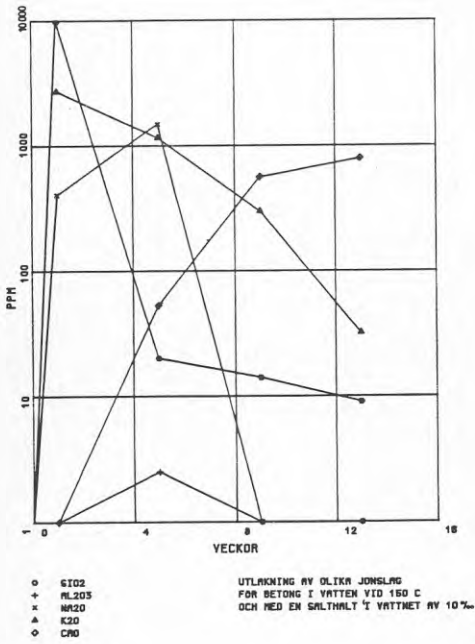


Fig 6.3a

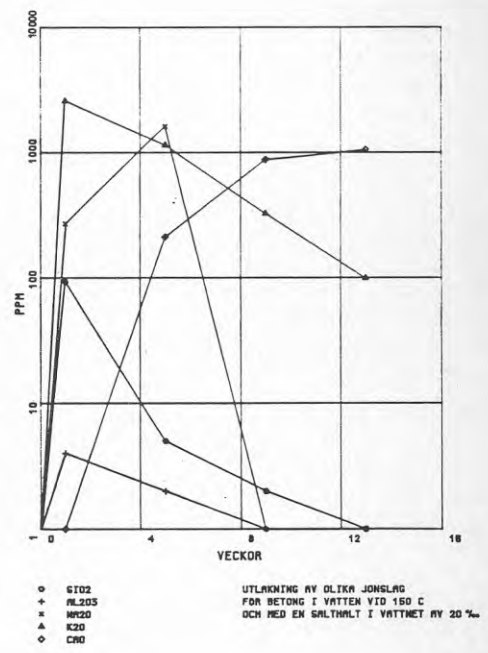


Fig 6.3b

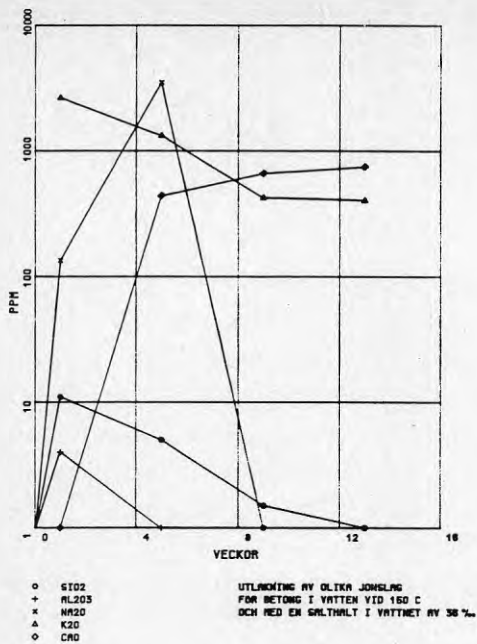


Fig 6.3c

7. SAMMANFATTNING OCH SLUTSATSER

Denna studie vill ge en uppfattning om vilka vattenkemiska problem som kommer att uppstå på grund av reaktionen mellan hett vatten och grusmaterial vid värmelagring i naturliga grundvattenmagasin.

För att studera dessa effekter har tre grusmaterial utvalts på grund av sina olika mineralogiska egenskaper. De tre grusmaterialen är porfyrgrus från Dalarna, urbergsgrus från Bohuslän samt kambrosilurgrus från Västergötland. Grusmaterialen har fått reagera med olika upphettade vattenkvaliteter i autoklaver. Autoklaveringarna har utförts först under en vecka, därefter under fyra veckorsperioder i totalt 33 veckor. Efter varje upphettningsperiod har vattenkemisk analys utförts varefter nytt vatten tillatts och reaktionen fått fortsätta.

Göteborgs stads vattenledningsvatten har använts dels utan tillsatser dels med tillsats av O_2 , CO_2 samt H_2S . En reaktionsserie med saltvatten, så kallat "normalvatten", har även utförts för att studera salinitetens inverkan på jonutlakningen.

Den jonutlakning som kunnat detekteras under denna undersökning genomförande kan i initialskedet tillskrivas ett vätekatjonbyte. De yttliga löst bundna katjonerna på mineralytorna ersätts med vätejoner från vattenfasen. Denna reaktion medför en snabb pH-höjning samtidigt som halten lösta joner i vattenfasen snabbt ökar. Då reaktionen fortsätter kommer reaktionshastigheten successivt att minska och ett stationärt tillstånd kommer att utbildas. Detta tillstånd, vilket representeras med horisontella utvecklingar i jonutlakningsdiagrammen, motsvarar ett tillstånd där mängden utlakade joner uppvägs av mängden utfällda komplex. Jonkoncentration-

en ökar alltså inte men reaktionerna fortsätter att äga rum. Jämvikt utbildas således mellan mineralytan och vattenfasen. Ersätts det "mättade" vattnet med nytt kommer emellertid samma jämviktstillstånd att inställa sig för det nytillförda vattnet. Detta innebär att vid värmelagring i naturliga grundvattenmagasin, där vattnet är i ständig långsam rörelse, dessa reaktioner kommer att fortgå kontinuerligt.

Resultaten från undersökningen visar att jonutlakningen är beroende på grusmaterial, temperatur samt vattenkvalitet. Förekommer inblandning av kalksten samt övriga sedimentära bergarter i grusmaterialet ökar jonutlakningsjämvikten markant. Detta framgår av att jonutlakningen från kambrosilurgruset är dubbelt så hög som från de två övriga testade materialen. Temperaturberoendet visar sig i undersökningen genom att jonutlakningen är 3-4 gånger högre vid 150°C än vid 50°C. Utlakningens temperaturberoende visar sig kraftigast mellan 100 och 125°C medan det för de lägre reaktionstemperaturerna endast sker en långsam ökning av jonutlakningen vid moderat höjning av temperaturen. Vattenkvalitetens inverkan studerades med hjälp av saltvatten, samt även med en inblandning av O_2 , CO_2 och H_2S i vattenledningsvattnet. Ökad salinitet i reaktionsvattnet medför en ökad utlakning av natrium och kalcium. Övriga joner påverkas ej av saltvatteninblandning. Jonutlakningen orsakad av vatten som mättats med ovannämnda gaser är kraftigt förhöjd gentemot normalt vattenledningsvatten. H_2S -mättat vatten orsakar en 6-faldig ökning av totala jonutlakningen och CO_2 - samt O_2 -mättat vatten orsakar en dubblering. Dessa kraftiga förändringar beror i huvudsak på onormal kalciumutlakning. Natriumhalterna visar något förhöjda halter medan övriga utlakade specier visar normala halter med jämförbara prov utan gasinblandning.

Försök med jonutlakning från betong har även utförts i denna undersökning. Dessa försök visar att då betong får reagera med hett vatten sker i initialskedet en kraftig jonutlakning. Utlakade kiselhalter över 2000 ppm har uppmätts, samtidigt med att reaktionsvattnets pH-värde stigit till nästan 13. Efter ca 30 veckors reaktion har dock de utlakade halterna sjunkit till totalt 200 ppm och pH-värdet till 9. Utlakningshastigheten från betong är generellt kraftigt temperaturberoende och kraftigast av de enskilda specierna är temperaturberoendet för kisel. De betongstavar som varit utsatta för 150-gradigt vatten visar omvandling långt in i provet och det förefaller även som om proven utvidgats. Det har även konstaterats att hållfastheten för provstavarna har minskat på grund av reaktionen med hett vatten. Energilager där betongkonstruktioner ingår kommer sannolikt att vara mindre problemfyllda vid låga lagringstemperaturer än vid höga. Det krävs dock fortfarande stora forskningsinsatser med avseende på betongens mekaniska och kemiska egenskaper vid olika temperaturnivåer för att få klarhet i dess uppträdande i samband med hetvattenlagring.

8. REFERENSER

Bailey A and Reesman A L (1971). A survey study of the kinetics of wollastonite dissolution in H_2O-CO_2 and buffered systems at 25 C. *Am. J. Sci.* Vol. 271 No. 5 p. 464-472.

Berner R A, Holdren G R (1977). Mechanism of feldspar weathering: Some observational evidence. *Geology* Vol. 5 No. 6 p. 369-372, 1977.

Busenberg E and Clemency C V (1976). The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO_2 partial pressure, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1976 vol. 40 PP 40-49.

Claesson T J P, Ronge B S H (1980). Water-rock interaction problems when storing and distributing hot water in unlined rock tunnels and caverns. *Proceedings of the International Symposium, Rock Store 80, June 23-27, 1980. Sub Surface Space Volume 2.*

Correns C W and Engelhardt W (1938). Neue untersuchungen über die verwitterung des kalifeldtspates. *Chemie der Erde* Bd. 12 p. 1-22.

Ellis A J, Mahon W A J (1977). *Chemistry and Geothermal system.* Academic press New York, San Fransisco, London 1977.

Fournier R O, Truesdell A H (1973). An empirical Na-K-Ca geothermometer of natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1973 vol. 37 p. 1255-1275.

Garrels R M and Christ C L (1965). *Solutions, minerals and equilibria.* Harper & Row, John Weatherill. New York, Evans-town, London, Tokyo.

- Helgeson H C (1971). Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1971, Vol. 35, pp. 421-469.
- Hitchen C S (1945). The solubility of silicia. *Econ. Geol.* 40 pp. 361-365.
- Holdren G R and Berner R A (1979). Mechanism of feldspar weathering-1. Experimental studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1979. Vol. 43 pp. 1161-1171.
- Hürd D S, Fraley C and Fugate J K (1969). Silicia apparent solubilities and rates of dissolution and precipitation. In Loughnan A "Chemical weathering of silicate Minerals" Elsevier, New York (1969).
- Kappoor B S (1972). Weathering of micaceous minerals. *Nor. Geol. Tidskr.* Vol. 52 No. 4 p. 451-452.
- Kennedy G C (1950). A portion of the system silicia-water. *Econ. Geol.* 45 pp. 629-653.
- Krauskopf K B (1956). Dissolution and precipitation of silicia at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1956 Vol. 10 pp. 1-26.
- Lagache M (1976). New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200°C in CO₂ charged water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1976 Vol. 40 pp. 157-161.
- Lin F C, Clemency C V (1980). The kinetics of dissolution of muscovites at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure. *Proceedings 3rd Int. Symp. on Water-Rock interaction*. Edmonton (1980).

Luce R W, Bartlett R W and Parks G A (1972). Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1972, Vol. 36 pp. 35-50.

Marshall C E (1962). Reactions of feldspars and micas with aqueous solutions. *Econ. Geol.* 57 (1962) p. 1219.

Morey G W and Hesselgesser J M (1951). Solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. *Econ. Geol.* 46, pp. 629-653; *Amer. Soc. Engrs. Trans.*, 73 pp. 865-875.

Morey G W, Fournier R O and Rowe J J (1962). The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25°C to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1962 Vol. 26 pp. 1029-1043.

Nixon R A (1979). Differences in incongruent weathering of plagioclase and microcline - Cation leaching versus precipitates. *Geology* Vol. 7 No. 4 p. 221-224.

Petrovic R, Berner R A and Goldhaber M B (1976). Rate control in dissolution of alkali feldspars - I. Study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1976 Vol. 40 pp. 537-548.

Paces T (1973). Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granite rock. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, Vol. 37, pp. 2461-2663.

Pickering R J (1962). Some leaching experiments on three quartz-free silicate rocks and their contribution to an understanding of laterization. *Economic Geology* Vol. 57 1962 p. 1185-1206.

Ronge B S H, Bernhadsson H (1974). A new application of a teflon-lined decomposition bomb. Atomic absorption newsletter 13 No. 3, 1974.

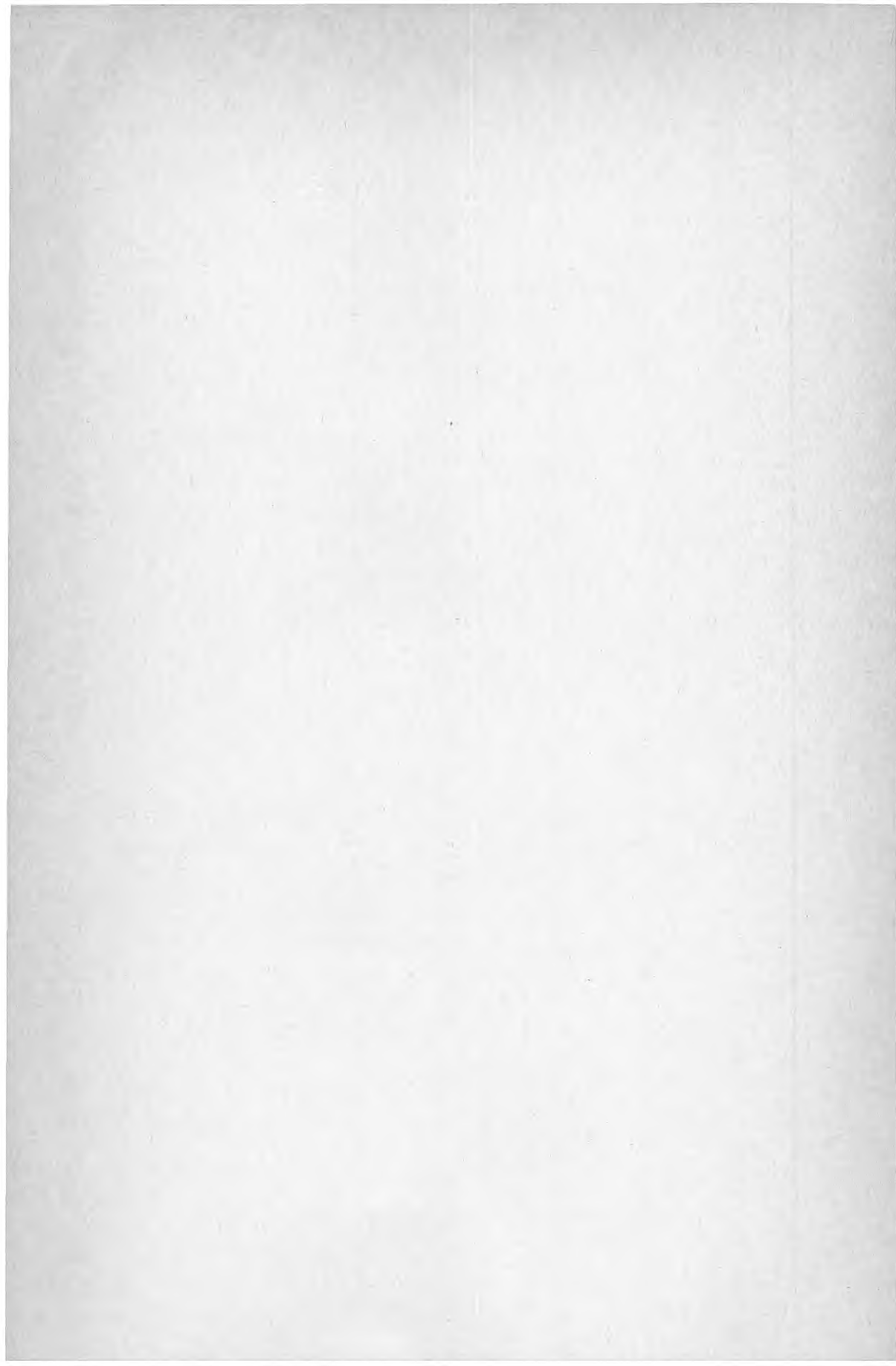
Ronge B S H, Claesson T J P (1979). Varmvattens urlakande effekt på bergmaterial. Autoklavstudier av förändringar i vattenkemin. Hot water rock interaction - a study on uptake of ions from the rock material into the water phase. In paper presented at Rock Mechanics meeting in Stockholm 9 Feb 1979. Swedish Rock Mechanics Research Foundation 1979.

Ronge B, Claesson T (1982). Bergarter och mineralers löslighet i hetvatten. Vattenkemiska förändringar vid värmelagring i berggrum. Water-rock interactions at elevated temperatures. Swedish Rock Engineering Research Foundation - BeFo Nr 72:1/82.

Siever R and Woodford N (1979). Dissolution kinetics and weathering of mafic minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1979 Vol. 43 pp. 717-724.

Van Lier J A, De Bruyn P L and Overbeek J Th G (1960). The solubility of quartz. *J Phys. Chem.* Vol. 64 1960 pp. 1675-1682.

Wollast R (1967). Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1967. Vol. 31 pp. 635-648.



**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag
791768-2 från Statens råd för byggnadsforskning
till VIAK AB, Göteborg.**

R96: 1983

ISBN 91-540-3977-0

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art.nr: 6700796

**Abonnemangsgrupp:
W. Installationer**

**Distribution:
Svensk Byggtjänst, Box 7853
103 99 Stockholm**

Cirka pris: 30 kr exkl moms