



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7059

**Langzeit Auslaug- und
Korrosionsexperimente an
zementierten 1:1 Gebinden
in der Schachtanlage Asse
Probennahme und Auswertung 2003**

**B. Kienzler, M. Schlieker, A. Bauer, V. Metz
H. Meyer**
Institut für Nukleare Entsorgung

Oktober 2004

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7059

Langzeit Auslaug- und Korrosionsexperimente an
zementierten 1:1 Gebinden in der
Schachtanlage Asse

Probennahme und Auswertung 2003

Bernhard Kienzler, Martina Schlieker,
Andreas Bauer, Volker Metz

Herbert Meyer⁺

Institut für Nukleare Entsorgung

⁺GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, GmbH
Forschungsbergwerk Asse

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-070590

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht stellt weitere Ergebnisse von Auslaug- und Korrosionsexperimenten mit simulierten zementierten Abfallprodukten vor, die an Gebinden in realer Größe über einen Zeitraum von mehr als 20 Jahren in Salzlösungen bzw. Wasser gewonnen wurden. Gemessen wurden pH-Werte, Dichten und Zusammensetzungen der Lösungen sowie die Freisetzung der Radionuklide Cs, U und Np. Als Indikator für die Zementkorrosion werden Cäsium bzw. Nitrat ausgewertet. Das Korrosionsverhalten und die Freisetzung von Cs und NO_3 aus den Produkten hängt vom Porenvolumen des abgebundenen Zementproduktes und damit vom Wasser / Zement Wert bei der Herstellung ab. Die Freisetzung der Radionuklide wird bewertet und mit Ergebnissen aus Laboruntersuchungen verglichen. Die gemessenen Uran- und Neptunium-Konzentrationen können sehr gut anhand von Modellrechnungen interpretiert werden.

Long-time leaching and corrosion tests on full-scale cemented waste forms in the Asse salt mine. Sampling and analyses 2003

Abstract

The paper presents the follow-up of experimental findings from full-scale leach tests performed on simulated cemented waste forms for more than 20 years in salt brines and water. Measurements cover pH, density, and the composition of leachates as well as the release of radionuclides such as Cs, U and Np. Indicators for waste form corrosion and radionuclide release is Cs and NO_3^- . Corrosion of cemented waste forms depends on the pore volume of the hardened cement which is correlated to the water/cement ratio. The release of radionuclides is evaluated and compared to small-scale laboratory tests. Excellent interpretation of observed concentrations is obtained for uranium and neptunium by comparison with model calculations.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	5
2	Probennahme und Messung	6
3	Ergebnisse und Diskussion	7
3.1	Visuelle Inspektion.....	7
3.2	Dichte der Lösungen.....	9
3.3	Korrosionsfortschritt.....	10
3.3.1	pH Entwicklung	11
3.3.2	Nitrat-Freisetzung	12
3.3.3	Veränderung der Konzentrationen der Hauptkomponenten	13
3.4	Cäsium-Freisetzung.....	17
3.5	Uran-Freisetzung	20
3.6	Neptunium-Freisetzung	23
3.7	Festphasenuntersuchungen	23
3.7.1	Polarisationsmikroskopie	23
3.7.2	Elementanalysen	24
3.7.3	XRD Untersuchungen.....	24
3.7.3.1	Unkorrodierter Zementstein	24
3.7.3.2	Proben aus den 1:1 Experimenten.....	25
4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	28
5	Literatur	30
Anhang A	Methoden	32
Anhang .A.1	Genauigkeit der Chloridmessung	32
Anhang .A.2	Genauigkeit der Kationenbestimmung	32
Anhang B	Daten.....	33
Anhang C	Vorschlag für weitergehende Analysen.....	37

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. I	Charakterisierung und Identifikation der 1:1 Gebinde-Tests im FB Asse	6
Tab. II	Spurenelement-Konzentrationen in der 450 nm gefilterten Fraktion.	17
Tab. III	Messwerte des Systems Zement - Wasser	33
Tab. IV	Messwerte des Systems Zement - NaCl-Lösung	34
Tab. V	Messwerte des Systems Zement - Q-Lösung	35

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 3-1	Verhältnis der Masse an Zementstein zur Masse des Wassers in den korrodierenden Medien.	7
Abb. 3-2	Zwischen 14 und 19 Jahren in Q-Lösung ausgelagerte Zementprodukte	8
Abb. 3-3	In Wasser und NaCl-Lösung ausgelagerte Zementprodukte	9
Abb. 3-4	Gemessene Dichten in Abhängigkeit von der Dauer der Experimente	10
Abb. 3-5	Zeitlicher pH Verlauf in NaCl-Zement-Systemen	11
Abb. 3-6	pH Verlauf mit der Zeit in Q-Lösungs-Zement-Systemen	12
Abb. 3-7	Vergleich der in 2001 und 2003 gemessenen Nitrat-Freisetzung	13
Abb. 3-8	Im Mai 2003 gemessenen Konzentrationen der Hauptkomponenten und des pH-Wertes in den Q-Lösungs-Zement Systemen an den 3 Positionen	14
Abb. 3-9	Zeitlicher Verlauf der gemessenen Mg- und Ca-Konzentrationen an ausgewählten Zement-Q-Lösungs-Proben	15
Abb. 3-10	Ladungsbilanz aller 450 nm filtrierten Proben	16
Abb. 3-11	Im Mai 2003 gemessene Konzentrationen der Hauptkomponenten und der pH-Werte in den NaCl-Lösungs-Zement Systemen an den 3 Positionen	16
Abb. 3-12	Cäsium-Freisetzung aus NaCl-Lösung-Zement Proben	18
Abb. 3-13	Cäsium-Freisetzung aus Q-Lösung-Zement Proben	19
Abb. 3-14	Vergleich zwischen Cäsium- und Nitrat- Freisetzung aus den Q-Lösung-Zement Proben im Mai 2003	19
Abb. 3-15	Urankonzentrationen als Funktion der Zeit in gefilterten Q-Lösungs und NaCl-Systemen.	20
Abb. 3-16	Gemessene Urankonzentration der W/Z = 0.5 Systeme in Abhängigkeit des pH-Wertes.	21
Abb. 3-17	Gemessene Urankonzentrationen im Vergleich zu Löslichkeits- und Sorptionsmessungen bzw. berechneten Löslichkeiten	22
Abb. 3-18	Röntgenbeugungsdiagramme der Feststoffe aus den Proben #9 und #10	26
Abb. 3-19	Im Jahr 2003 entnommenen Feststoffproben aus #33, #34 und #36	27

1 Einleitung

Die Auslaugbeständigkeit wird allgemein als Hauptkriterium für die Bewertung der Qualität von verfestigten radioaktiven Abfällen betrachtet. Wesentliche Eigenschaften von radioaktiven Abfällen hängen vom Herstellungsprozess ab. Bei zementierten radioaktiven Abfällen beeinflusst die Porenstruktur das Auslaug- und Korrosionsverhalten der Produkte sowie die Radionuklidrückhaltung [1, 2]. Um die Eigenschaften der Abfallprodukte von Laborproben auf reale Gebinde zu übertragen und den Einfluss des technischen Zementierungsprozesses zu untersuchen, werden seit 1978 auf der 490-m-Sohle in der SchachanlageASSE Auslaug- und Korrosionsexperimente an zementierten simulierten Abfallprodukten in realer Größe durchgeführt. Die eingesetzten simulierten Abfallblöcke sind mit ^{133}Cs , ^{137}Cs , Natururan und ^{237}Np dotiert. In der Zeit zwischen 1975 und 1990 wurden ebenfalls Auslaug- und Korrosionsexperimente an realen Gebinden im Forschungszentrum Karlsruhe [2, 3] und von CEA [4, 5] in Frankreich durchgeführt. Von CEA wurden 200 L Blöcke untersucht, in denen flüssige und feste Abfälle in Zement oder Bitumen eingebettet und die mit α -, β - und γ -Strahler dotiert waren.

Eine detaillierte Literaturübersicht zu den langjährigen Experimenten an realen zementierten Gebinden in der SchachanlageASSE wurde in einem vorherigen Bericht dargestellt [6]. Die meisten Experimente in anderen Institutionen liefen nur über relativ kurze Zeiten (bis maximal 12 Jahre im Forschungszentrum Karlsruhe). Eine neue Arbeit zeigt Ergebnisse von Betonproben, die 30 Jahre lang im Meerwasser korrodiert und dann bezüglich Druckfestigkeiten, Cl⁻-Profile, Mikrostrukturen und Mineralogie bewertet wurden [7]. Für Portlandzement wird eine geringe Zunahme der Kapillarporenvolumina beobachtet, aber keine wesentliche Beeinträchtigung der Eigenschaften im Beobachtungszeitraum festgestellt. Die gemessenen Elementprofile stimmen in der Tendenz mit früheren experimentellen und theoretischen Ergebnissen von FZK-INE überein [8]. Details können nicht bewertet werden, da bei FZK-INE nur Abfallprodukte zur Verfügung standen. Die Experimente in der SchachanlageASSE laufen inzwischen über einen Zeitraum von teilweise bis zu 25 Jahren. Die Herstellung der Proben, die Art und Eigenschaften der korrodierenden Lösungen (Q-Lösung, an NaCl gesättigte Salzlösung (kurz: NaCl-Lösung) und Leitungswasser) sowie die regelmäßige Auswertung sind in einer Reihe von internen Berichten dokumentiert. Die letzten Probennahme erfolgte im Jahr 1998 durch das Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin (FUB) und in 2001 durch das Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK-INE). Die Ergebnisse der Langzeituntersuchungen bis 1998 wurden veröffentlicht [6, 9-11].

Dieser Bericht stellt die neuesten Ergebnisse vor, die anlässlich der Probennahme durch das Institut für Nukleare Entsorgung im Mai 2003 erzielt wurden. Im Unterschied zur Probennahme 2001 wurden nun auch solche Experimente beprobt, in denen Abfallprodukte mit für radioaktive Abfälle unrealistisch geringem Wasser zu Zement Wert (W/Z) ausgelagert sind. Aus diesen Experimenten werden Aufschlüsse über das Langzeitverhalten von Betonabschirmungen (VBA) erwartet.

2 Probennahme und Messung

Im Mai 2003 wurde von FZK-INE erneut der Fortschritt der Experimente dokumentiert. Wie in der vorhergehenden Kampagne wurden Proben aus unterschiedlichen Positionen in den Auslaugbehältern entnommen, ohne die Lösungen zu durchmischen. Die Bezeichnungen o, m, u beziehen sich auf die Probenpositionen jeweils 30 cm, 60 cm, 90 cm unterhalb des Deckels in den jeweiligen Behältern (o = Oben, m = Mitte, u = Unten). Abweichungen von ca. 10 cm existieren beim Fass #31, da der Deckelrand 10 cm höher liegt. Proben wurden aus unterschiedlichen Höhen in den Behältern abgesaugt. Die Probemenge betrug ca. 150 ml und wurde folgendermaßen aufgeteilt: 50 ml unfiltriert; 50 ml filtriert mit 450 nm, 50 ml filtriert mit 450 nm danach Zugabe von 250 µl 50%-tiger HNO₃.

Tab. I Charakterisierung und Identifikation der 1:1 Gebinde-Tests im FB Asse

Tracer	W/Z	Lösung	Proben	Beginn
-	0,24	Leitungswasser	# 1, #6	1979
Cs	0,24		#13, #14, #15	1979
Cs	0,24	NaCl-Lösung	#10, #11, #12	1979
¹³⁷ Cs	0,32		#23	1981
¹³⁷ Cs	0,43		#30	1984
-	0,29	Q-Lösung	#4	1979
Cs	0,24		#7, #8, #9	1979
Cs	0,32		#20	1980
¹³⁷ Cs	0,32		#21, #22, #24	1981
¹³⁷ Cs	0,43		#28, #29	1984
U _{nat}	0,43		NaCl-Lösung	#27
	0,50	#31, #32		1988
U _{nat} Inventar: 1kg/Probe	0,30, 0,34, 0,50	Q-Lösung	#25, #26	1984
			#33, #34	1989
²³⁷ Np	0,50	NaCl-Lös.	#35	1989
²³⁷ Np	0,50	Q-Lösung	#36	1989

Die Dichte und die pH-Werte wurden unter Tage im Versuchsfeld gemessen. Kationen (Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺) wurden nach entsprechender Verdünnung in FZK-INE mit ICP-AES bestimmt. Für einige Proben konnten Al und Si bestimmt werden. Die Anionenmessung erfolgte mit Ionenchromatographie, die Chlorid-Konzentration durch Titration mit AgNO₃. Auf die Messung der Redoxpotentiale konnte verzichtet werden, da man (spätestens seit den Ergebnissen 2001) nicht mehr von anaeroben Bedingungen ausgehen konnte.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die aktuellen Messdaten werden, soweit möglich, in ihrer zeitlichen Folge aufgezeigt. Die Abb. 3-1 zeigt das für die Auswertungen und Modellrechnungen relevante Verhältnis von Zementsteinmasse zur Masse des Wassers in den korrodierenden Lösungen. Bei dieser Darstellung ist den unterschiedlichen Dichten der Lösungen Rechnung getragen.

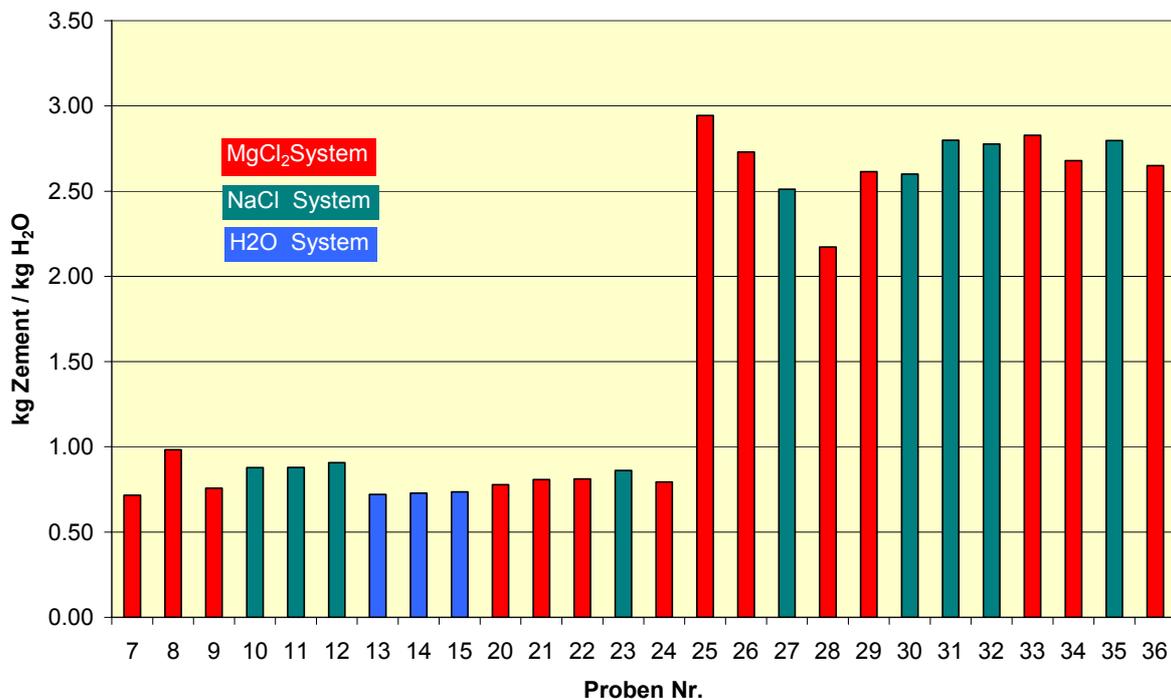


Abb. 3-1 Verhältnis der Masse an Zementstein zur Masse des Wassers in den korrodierenden Medien.

3.1 Visuelle Inspektion

Bei der Probennahme wurden bei einigen Proben die Deckel der Auslaugbehälter geöffnet und die Oberfläche photographiert. In den folgenden Abbildungen sind einige Beispiele gezeigt.



a) #25, Q-Lösung, W/Z = 0.30
Versuchsbeginn: 1984



b) #33, Q-Lösung, W/Z = 0.5
Versuchsbeginn: 1989



c) #34, Q-Lösung, W/Z = 0.50
Versuchsbeginn: 1980



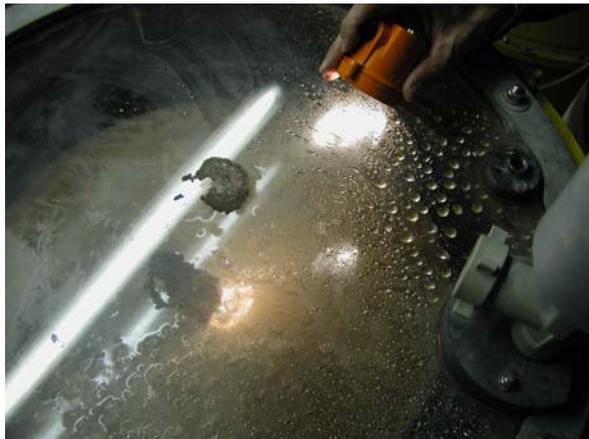
d) #36, Q-Lösung, W/Z = 0.50
Versuchsbeginn: 1989

Abb. 3-2 Zwischen 14 und 19 Jahren in Q-Lösung ausgelagerte Zementprodukte

In der Mitte der Proben erkennt man einzementierte Stahlanker zur Handierung der Probenkörper (siehe auch Abb. 3-3).

Die Abb. 3-2 gibt eine Vorstellung der in Q-Lösung ausgelagerte Proben. Während die Probe #25 (Abb. 3-2a) nach 19 Jahren nur geringe visuelle Veränderungen zeigt, weisen die Proben #33 #34 und #36 (Abb. 3-2b-d) starke Degradationserscheinungen auf. Besonders #34 zeigt ein ausgeprägtes Rissmuster unter den aufgeschwommenen Ausfällungen.

Die Abb. 3-3 zeigt Aufnahmen aus den Wasser- bzw. NaCl-Systemen. Die Aufnahme Abb. 3-3a wurde durch den geschlossenen Plexiglasdeckel des Auslaugbehälters aufgenommen. Insgesamt sind die in Wasser und NaCl-Lösung ausgelagerten Proben kaum mechanisch verändert gegenüber den in Q-Lösung korrodierten Produkten.



a) #14, Wasser, W/Z = 0.24
Versuchsbeginn: 1979



b) #27, NaCl-Lösung, W/Z = 0.43
Versuchsbeginn: 1984



c) #31, NaCl-Lösung, W/Z = 0.50
Versuchsbeginn: 1988



d) #35, NaCl-Lösung, W/Z = 0.50
Versuchsbeginn: 1989

Abb. 3-3 In Wasser und NaCl-Lösung ausgelagerte Zementprodukte

3.2 Dichte der Lösungen

Im Rahmen von Modellrechnungen für Sicherheitsanalysen spielen die Dichten der Lösungen in Kontakt mit den Abfallprodukten eine gewisse Rolle. In der Literatur wurden in Labor-experimenten Dichteabnahmen insbesondere der Q-Lösung im Verlauf der Korrosion von Zementprodukten beschrieben [12]. In der folgenden Abb. 3-4 sind die Dichtemesswerte für die Q- und NaCl-Lösungssysteme von simulierten Abfallprodukten mit $0.3 \leq W/Z \leq 0.5$ aufgetragen. Die Dichte der Lösungen wurde durch FZK-INE mittels eines Pyknometers gemessen. Von der GSF Forschungsbergwerk Asse wurde ein digitales Dichtemessgerät (Biegeschwingermethode) eingesetzt. Zwischen beiden Messverfahren traten Unterschiede im Promillebereich auf.

Für Experimente in NaCl-Lösung deutet sich eine geringfügige Zunahme der Dichte an. Für Q-Lösung ist der Trend nicht offensichtlich. Fasst man alle Datenpunkte zusammen, ergibt sich für die Steigung einer Geraden ein Wert von 0.02 % pro Jahr. Durch die Zusammenfassung vieler Datenpunkte nimmt aber auch die berechnete obere und untere 95%-Wahrscheinlichkeit zu. Man sieht in dieser Abbildung auch, dass die Probe # 35 (NaCl-

Lösungssystem) mindestens 2-mal mit der Probe # 36 verwechselt wurde. (Bei 6.4 Jahren sind die Messwerte von #36 und #35 identisch, bei 10.8 Jahren liegt eindeutig eine Verwechslung vor.)

Die in der Literatur angegebene Dichteänderung der Q-Lösung während der Korrosion von Zementprodukten (siehe [12]) erscheint im Vergleich zu diesen Befunden groß und konnte durch die statistische Auswertung der gemessenen Daten nicht bestätigt werden.

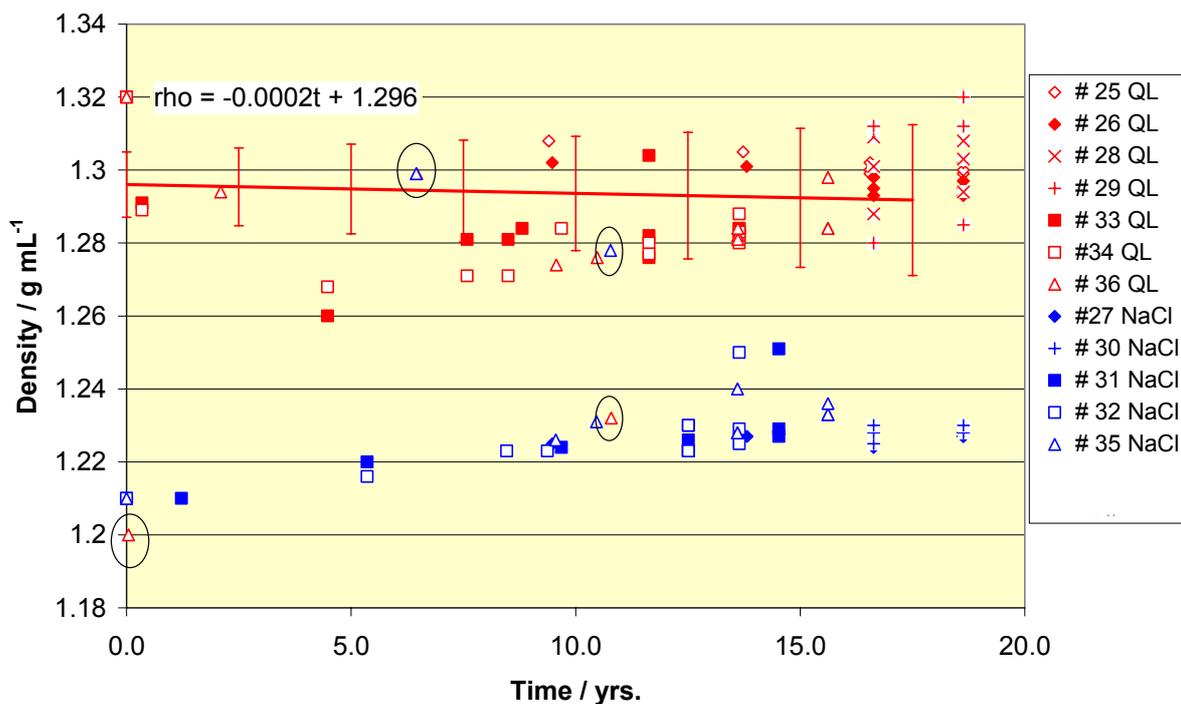


Abb. 3-4 Gemessene Dichten in Abhängigkeit von der Dauer der Experimente

3.3 Korrosionsfortschritt

In Kontakt mit Wasser oder Salzlösungen liegen Konzentrationsgradienten zwischen der äußeren Lösung und der Lösung im Porenraum des Zements vor. Deshalb finden sofort diffusiv kontrollierte Austauschprozesse statt. Sowohl die grundlegende Literatur [13-15] als auch die experimentellen Untersuchungen in INE zeigten, dass das Verhalten von Zementprodukten in Salzlösungen folgenden Mechanismen unterliegt:

- Korrosion durch Auslaugung. Dieser Mechanismus bewirkt, daß Elemente wie Cäsium, die z.T. im Porenwasser gelöst sind, schnell aus dem Zementprodukt mobilisiert werden. Parallel dazu dringen mobile Spezies (Cl⁻) aus der korrodierenden Lösung ein. Die Auslaugung führt zur Auflösung von festem Portlandit (Ca(OH)₂) und damit zur Vergrößerung des inneren Porenraums des Zementprodukts und, im Falle von Wasser oder NaCl-Lösung, zur Erhöhung des pHs der angreifenden Lösung.
- Korrosion durch Austauschreaktionen und Auslaugung leicht löslicher Komponenten, z. B. Calcium-Magnesium Austausch.

- Korrosion durch Treibvorgänge, hervorgerufen durch die Bildung neuer Phasen mit höherem spezifischen Volumen im Zementstein. Diese Art der Korrosion tritt z.B. bei der Einwirkung von Sulfat auf Zement ein (Sulfatreiben).

Mehrere Größen können folglich zur Bewertung des Korrosionsfortschritts herangezogen werden. Diese sind für die hier untersuchten Systeme der leichtlöslichen Komponenten wie

- pH
- Nitrat und
- Cs.

Nach größeren Korrosionsfortschritten sind dann auch Änderungen in den

- Ca, Mg und Sulfat-Konzentrationen zu erwarten.

3.3.1 pH-Entwicklung

Die pH-Entwicklung als Funktion der Zeit verläuft prinzipiell unterschiedlich in den Wasser- und NaCl-Systemen im Vergleich zu den Q-Lösungs-Systemen.

Im NaCl-System erfolgt innerhalb von Monaten ein Anstieg des pH von neutralen Bedingungen auf Messwerte zwischen 11 und 12.5. Wie Abb. 3-5 zeigt, gilt dies unabhängig vom W/Z und dem Verhältnis von Produktmasse zu Volumen des korrodierenden Mediums.

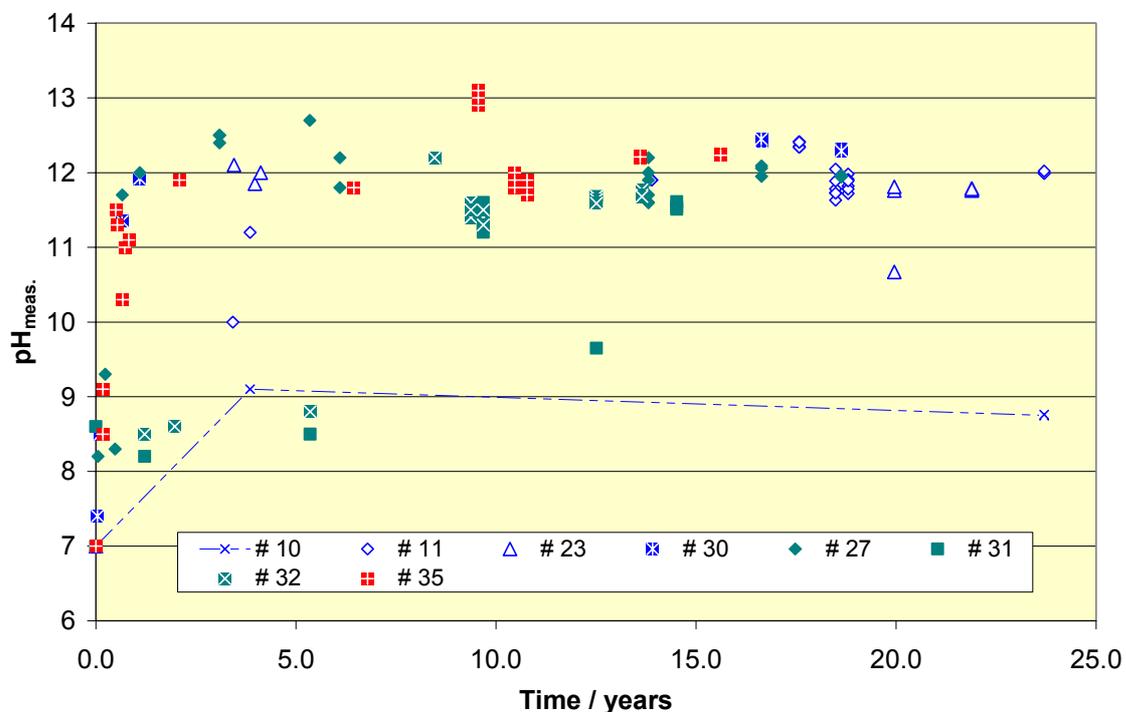


Abb. 3-5 Zeitlicher pH Verlauf in NaCl-Zement-Systemen

Die durch eine Linie charakterisierte Probe (#10) wurde nach einigen Jahren aus der Lösung entnommen, die Lösung (ohne Feststoff) hat sich seither kaum verändert.

In Q-Lösungssystemen macht sich die Pufferung des Systems durch die hohe Magnesium-Konzentration bemerkbar.

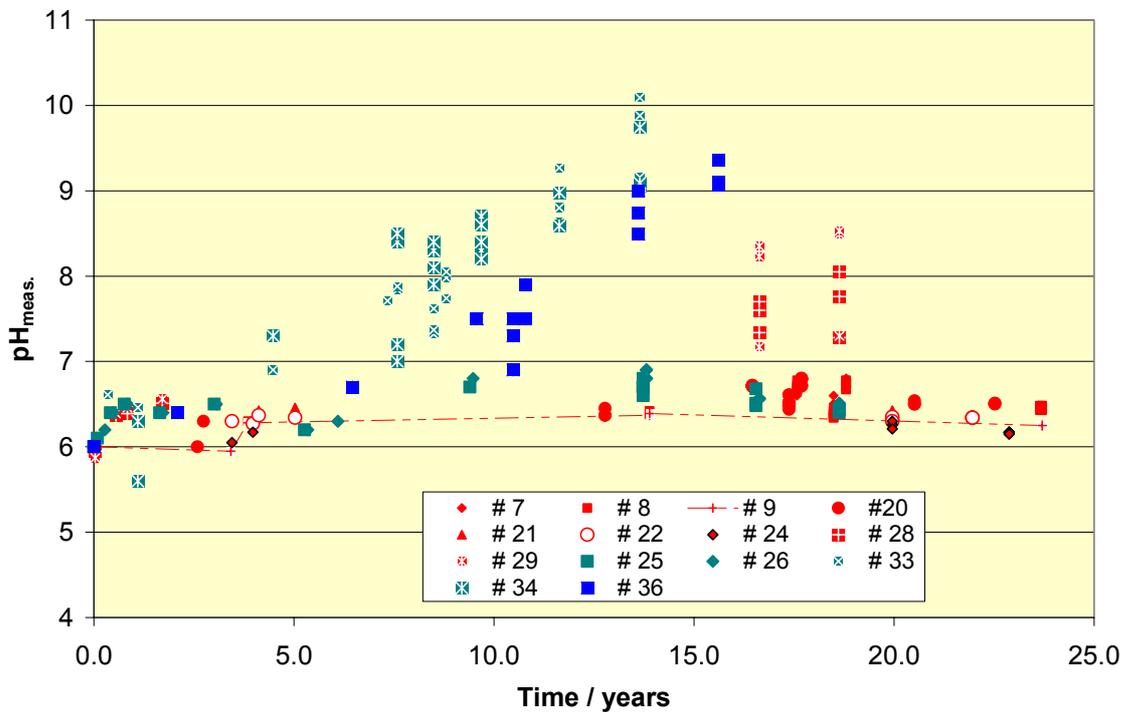


Abb. 3-6 pH Verlauf mit der Zeit in Q-Lösungs-Zement-Systemen

Auch in Abb. 3-6 wurde die durch eine Linie charakterisierte Probe (#9) aus der Lösung entnommen und der pH in dieser Probe blieb über fast 20 Jahre unverändert. Die Proben mit den Bezeichnungen #7 bis #29 weisen einen $W/Z \leq 0.3$ auf. Mit Ausnahme der Proben #28 und #29 wurde bis zur Probennahme in 2003 relativ wenig Magnesium verbraucht, so dass infolge der Pufferung durch das Magnesium die gemessenen pH-Werte zwischen 6 und 7 liegen. Davon abweichend zeigen sich die Proben #33, #34, #36, die die für Abfallprodukte realistische W/Z aufweisen. In diesen Fällen ist das Magnesium der Lösung durch die Ca-Mg Austauschreaktion verbraucht und der pH steigt bis 10 an.

3.3.2 Nitrat-Freisetzung

Nitrat als Indikator für den Korrosionsfortschritt wurde erstmals im Rahmen der Probennahme 2001 gemessen. In Abb. 3-7 sind die relativen freigesetzten Anteile für beide Messkampagnen dargestellt. Die Abbildung zeigt zwar für einige Proben höhere Werte für 2003 gegenüber 2001, jedoch ist die Streuung der Messwerte (für filtrierte Lösungen) zwischen den einzelnen Entnahmepositionen in der gleichen Größenordnung und daher scheint die Zunahme nicht signifikant. Bei der Berechnung des prozentualen Anteils des freigesetzten Nitrats wurde das ursprüngliche Lösungsvolumen in den Auslaugbehältern zu Grunde gelegt.

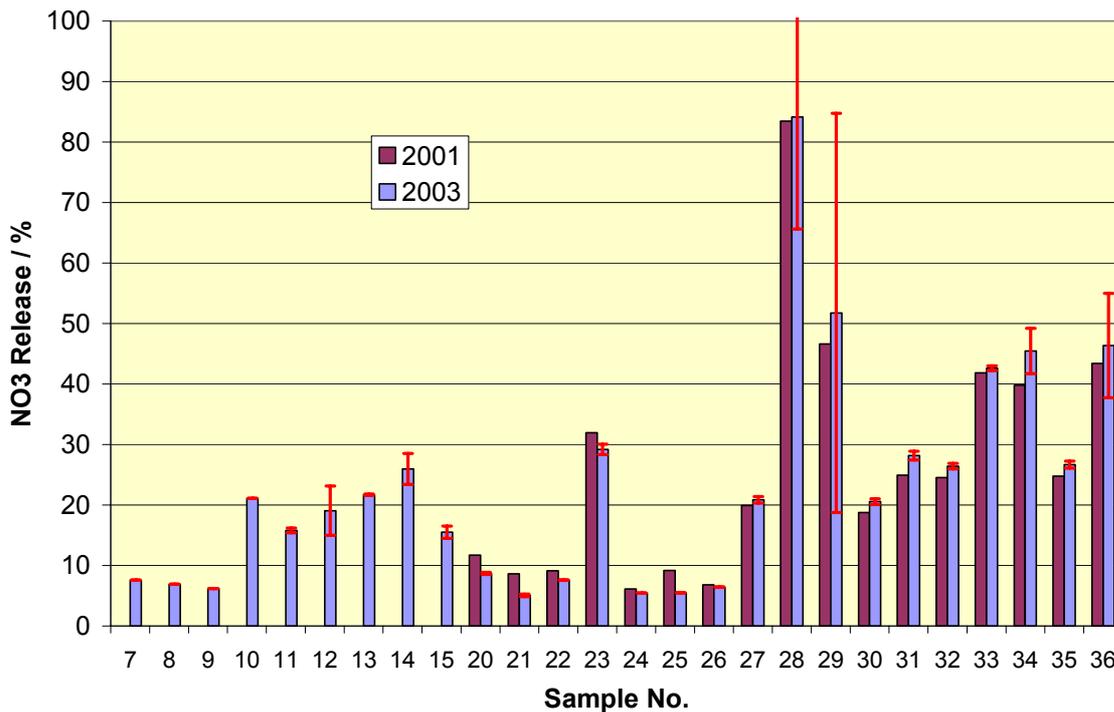


Abb. 3-7 Vergleich der in 2001 und 2003 gemessenen Nitrat-Freisetzung

3.3.3 Veränderung der Konzentrationen der Hauptkomponenten

Die Kationen wurden mittels ICP-AES nach Verdünnen der Proben gemessen. Der Verdünnungsfaktor betrug für die Hauptelemente 100 bzw. 5000. Für Spurenelemente betrug die Verdünnung 1:100. Aufgrund der notwendigen Verdünnungen liegt der gesamte Messfehler der einzelnen Konzentrationen bei ca. 10%.

Die folgenden Abbildungen zeigen die in 2003 gemessenen Konzentrationen der Komponenten Ca, Mg und SO_4 sowie den unkorrigierten pH-Wert der alterierten Lösungen über der Bezeichnung der Experimente. Die Probekörper in den Experimenten #7 bis #15 wurden mit einem W/Z = 0.25, #20 bis #26 mit einen W/Z von 0.32, #27 bis #30 W/Z = 0.43 und die Versuche #31 bis #36 mit W/Z = 0.5 hergestellt. Das Porenvolumen eines Zementproduktes ist proportional zum W/Z. Deshalb sind bei größerem Porenraum schnellere Austauschprozesse zu erwarten, was sich in einer erhöhten Korrosionsgeschwindigkeit und somit einen signifikanten Anstieg des pH-Wertes bemerkbar macht.

Die Abb. 3-8 zeigt die aktuellen Messwerte in den Q-Lösung-Zement Systemen. Der pH-Anstieg (nicht korrigiert) ist die Folge der Verminderung der Mg-Konzentration durch $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Fällung und dem dadurch bewirkten Verlust der pH-Pufferung. Parallel mit der Abnahme der Mg-Konzentration steigt die Ca-Konzentration in den Lösungen. In den Diagrammen ist auch die SO_4^{2-} -Konzentration dargestellt. Sulfat reagiert mit dem Ca des Zements und bildet Reaktionsprodukte wie Gips, Monosulfat oder Ettringit, welche Zementprodukte mechanisch zerstören können.

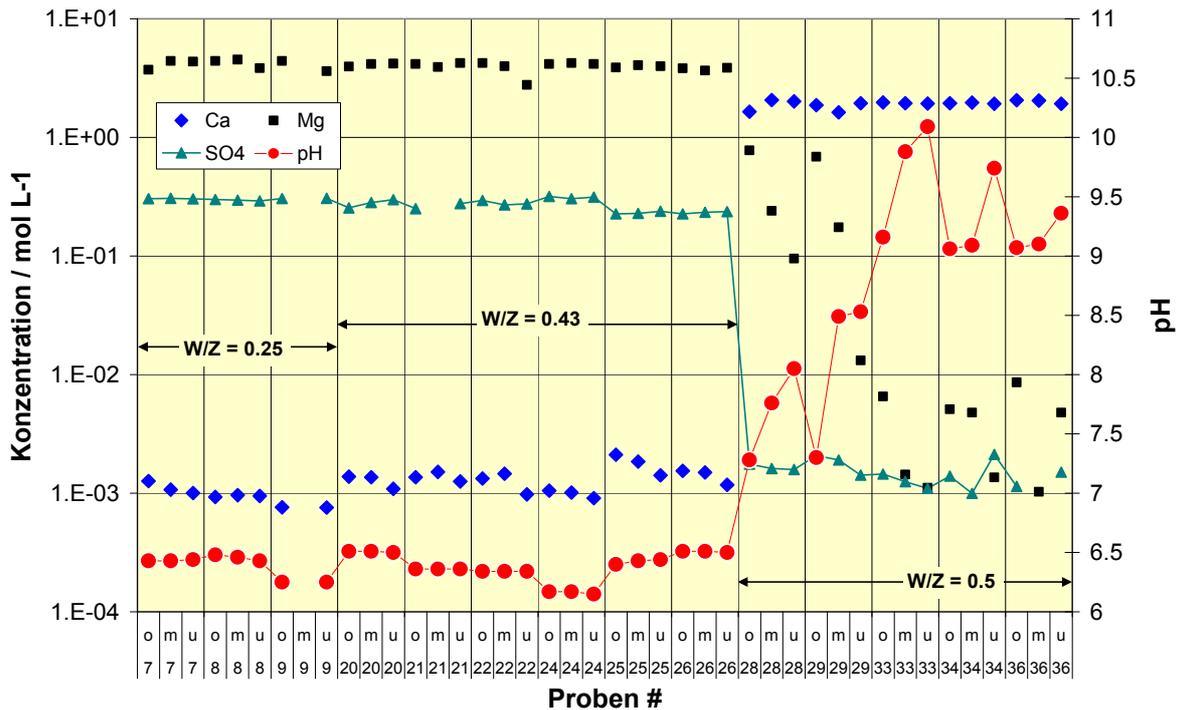


Abb. 3-8 Im Mai 2003 gemessenen Konzentrationen der Hauptkomponenten und des pH-Wertes in den Q-Lösungs-Zement Systemen an den 3 Positionen

Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen der Hauptkomponenten im Q-Lösungs-System (soweit Messwerte vorhanden sind), ist für die Proben #8 mit dem für zementierte Abfallprodukte zu niedrigen $W/Z = 0.25$, für #25 mit $W/Z = 0.32$, für #28 mit $W/Z = 0.43$ sowie für #33 mit $W/Z = 0.50$ in Abb. 3-9 dargestellt. Die Abbildung zeigt, wie auch die vorhergehende Abb. 3-8, dass ein Ca-Mg-Austausch und die damit einhergehende Korrosion der Zementprodukte für Proben mit $W/Z > 0.32$ weitgehend abgelaufen ist. Für die Produkte mit einem $W/Z = 0.43$ fehlen leider frühere Daten. Die Zementprodukte #8 und #25 zeigen kaum eine Veränderung der Lösungskonzentrationen bezüglich der Hauptelemente. Ca bleibt im Bereich einiger mmol L^{-1} , der pH dieser Proben bleibt über den gesamten Zeitraum (23.8 Jahre) unverändert.

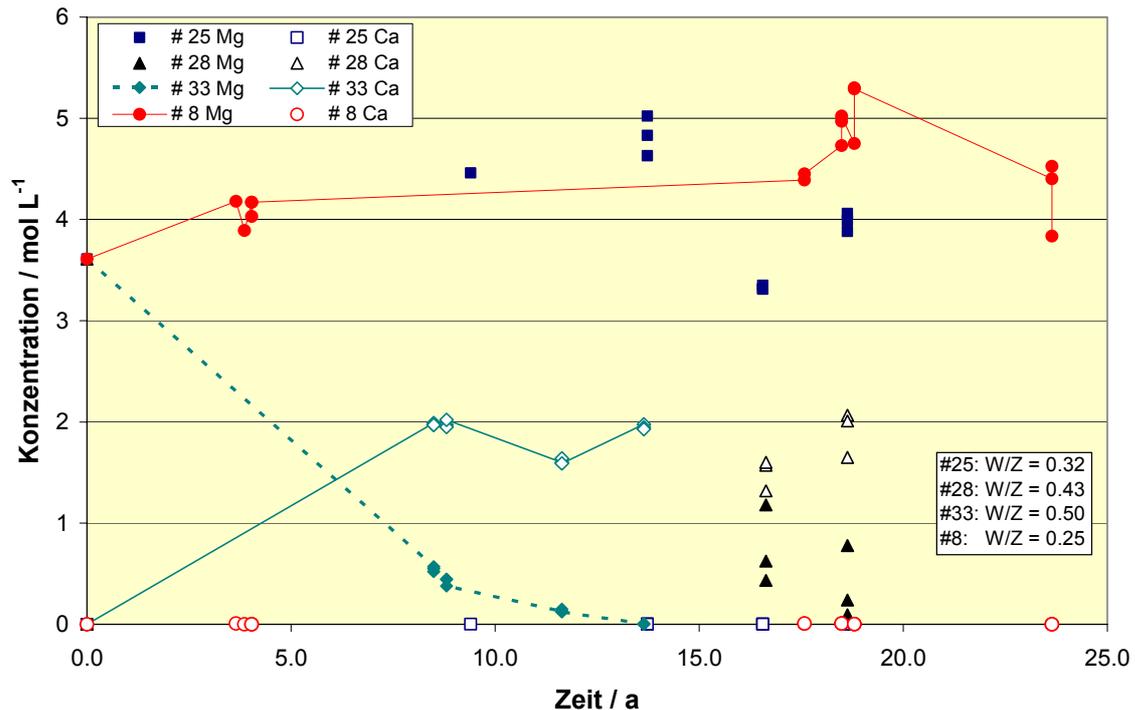


Abb. 3-9 Zeitlicher Verlauf der gemessenen Mg- und Ca-Konzentrationen an ausgewählten Zement-Q-Lösungs-Proben

Die Streuungen in den Konzentrationsverläufen zeigen die Unterschiede zwischen den einzelnen Probennahmenpositionen (o,m,u). Es sind nur solche Daten dargestellt, die unter vergleichbaren Bedingungen gemessen wurden: Nicht gerührt, gefiltert durch 450 nm.

Da im Rahmen dieser Probennahme die Cl-Konzentrationen im Gegensatz zu früheren Messkampagnen nicht aus der Ladungsbilanz berechnet, sondern durch Titration mit AgNO_3 gemessen wurden, kann die Ladungsbilanz als Maß für die Messgenauigkeit herangezogen werden. Der größte Fehler kommt sicherlich durch das für die Elementanalysen notwendige Verdünnen zu Stande. In Abb. 3-10 sind die Ladungsbilanzen aufgetragen. Gelegentlich treten negative Abweichungen, die nicht erklärt werden können, wie z.B. bei den Proben #9, #20 und #29. Positive Abweichungen könnten durch nichtfiltrierbare (450 nm) Feststoffe erklärt werden, welche beim Ansäuern der gewonnenen Proben aufgelöst werden. Die in diesen Feststoffen gebundenen OH^- - bzw. Nitrat-Ionen entziehen sich dem Nachweis. Insgesamt wird der Fehler in der Magnesiumkonzentration im Q-Lösungs-System auf $\pm 10\%$ und in der Natriumkonzentration im NaCl-System auf ebenfalls 10% geschätzt.

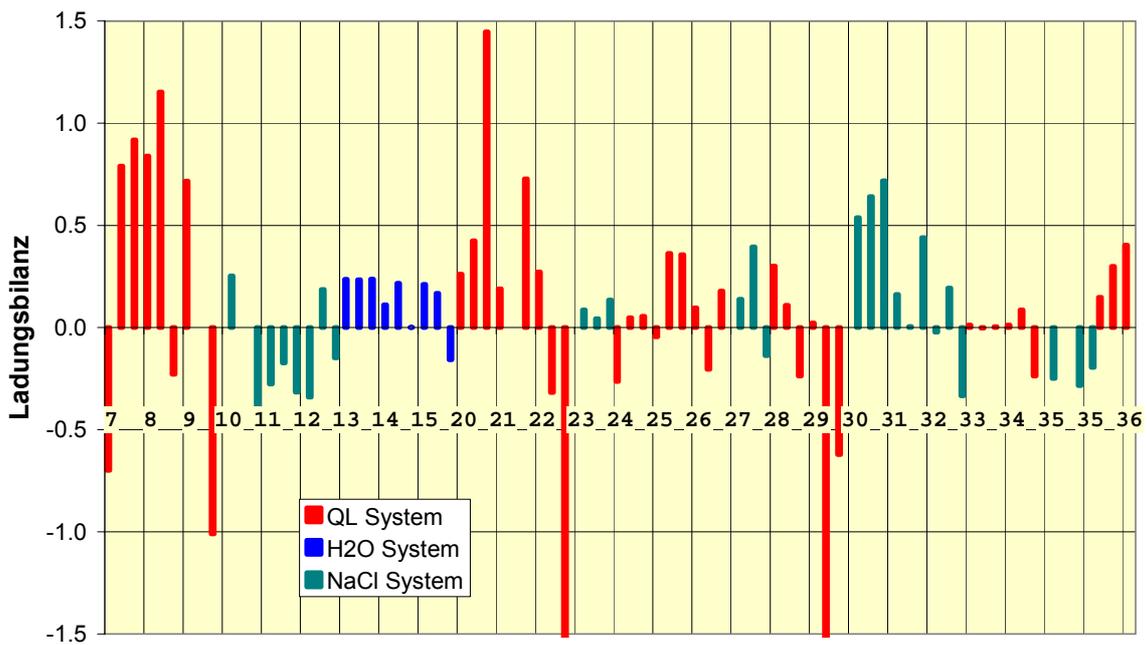


Abb. 3-10 Ladungsbilanz aller 450 nm filtrierten Proben

Wie Abb. 3-11 zeigt, beobachtet man in NaCl-Lösung wie erwartet kaum signifikante Veränderungen der Zusammensetzung der Lösungen.

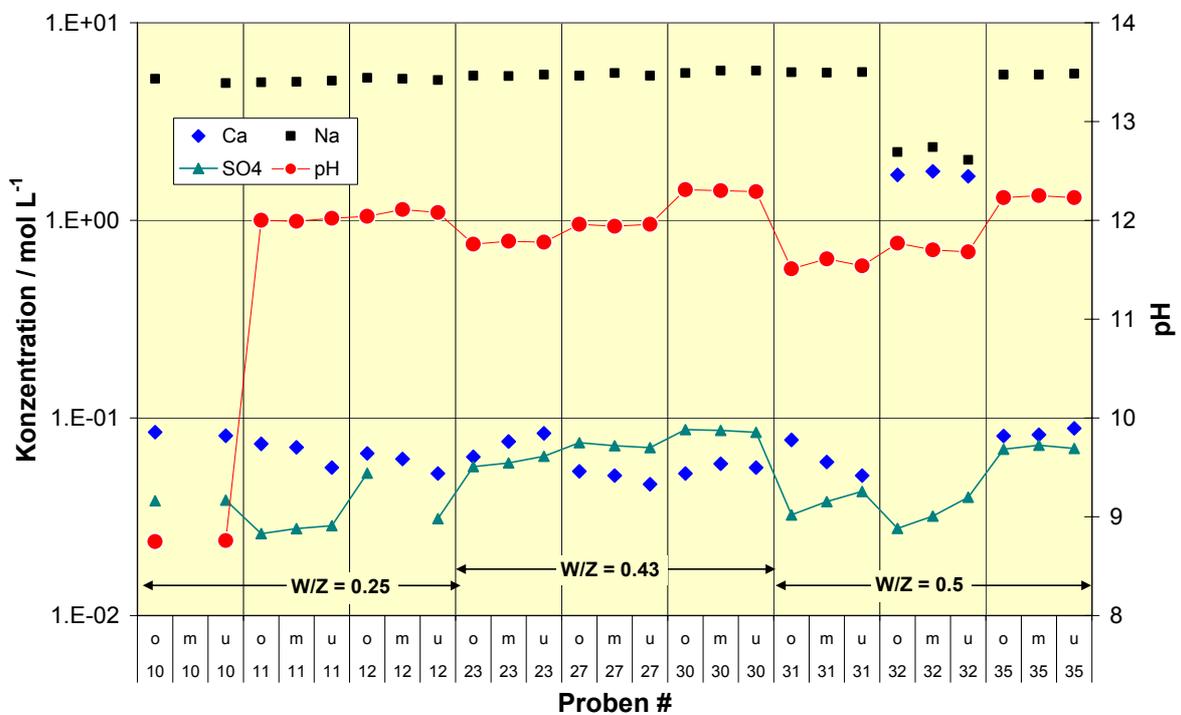


Abb. 3-11 Im Mai 2003 gemessene Konzentrationen der Hauptkomponenten und der pH-Werte in den NaCl-Lösungs-Zement Systemen an den 3 Positionen

Abb. 3-8 zeigt, dass über den betrachteten Zeitraum der W/Z-Wert der Abfallprodukte das Korrosionsgeschehen in Q-Lösung dominant beeinflusst, während im NaCl-System kaum Abhängigkeiten zu beobachten sind (Abb. 3-11).

Die Spurenelemente Si, Fe und Al wurden ebenfalls in den Korrosionslösungen bestimmt. Diese Elemente sind Hauptbestandteile des Zements und werden im Verlauf der Zementkorrosion teilweise oder vollständig in Sekundärphasen eingebaut. Daher ist eine geringe Konzentration in den Lösungen zu erwarten. Die minimalen und maximalen Werte für Aluminium und Si können Tab. II entnommen werden.

Tab. II Spurenelement-Konzentrationen in der 450 nm gefilterten Fraktion.

	Al min mol L ⁻¹	Al max mol L ⁻¹	Si min mol L ⁻¹	Si max mol L ⁻¹
Q-Lösungs-System	1.11E-05	1.60E-03	3.56E-06	1.39E-04
NaCl-System	3.71E-06	1.30E-04	5.38E-05	3.45E-04
Wasser-Zement System	5.78E-04	9.67E-04	9.26E-04	2.31E-03

Die geringste Streuung zwischen minimalen und maximalen Al und Si Konzentrationen findet sich im Wasser-System. Die maximalen Al und Si Konzentrationen im Q-Lösungs-System können für die Zementprodukte mit dem hohen W/Z = 0.5 nachgewiesen werden. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass für zahlreiche Proben keine Spurenkonzentration gemessen werden konnte, d.h. in vielen Proben lagen die Konzentrationen unter der Nachweisgrenze. Bei den 450 nm gefilterten und ungefilterten Fraktionen ergaben sich in allen drei Lösungs-Systemen keine wesentlichen Unterschiede.

3.4 Cäsium-Freisetzung

Da die ursprüngliche Zielrichtung der 1:1 Gebindeuntersuchungen primär auf die Cs-Freisetzung ausgerichtet war, liegen für die mit natürlichem und radioaktivem Cs dotierten Proben zahlreiche Messwerte über die gesamte Versuchsdauer vor. Bereits 2001 wurde festgestellt, dass der zeitliche Verlauf der Cs-Freisetzung in den Parallelproben #28 und #29 vollständig war und fast das gesamte Inventar an ¹³⁷Cs ausgelaugt war. Bis 2001 wurden aus dem Q-Lösungs System (#29) etwa 45% der eingesetzten Cs-Menge freigesetzt, zwei Jahre später betrug der Anteil über 50%. Beide Probekörper wurden am 26.9.1984 in die Lösungen eingesetzt und hatten einen Wasser/Zement Wert von 0.43. In beiden Fällen betrug das Lösungsvolumen ca. 125 Liter, die Masse der Probekörper betrug ca. 322 kg.

Für Probe #30 im NaCl-System waren bis 2001 nur ca. 20% des Cäsiums freigesetzt, bis 2003 änderte sich dieser Anteil nicht. Hierbei setzte sich der bereits früher beobachtete Trend fort, wonach in NaCl-Systemen diffusionskontrollierte Cs-Freisetzung stattfindet, während in Q-Lösungs-Systemen in Abhängigkeit des W/Z-Wertes der Freisetzungsverlauf durch korrosive Veränderung der Zementmatrix beeinflusst ist.

Der Zeitverlauf der prozentualen Cs-Freisetzung ist in den folgenden Abbildungen gezeigt. Abb. 3-12 zeigt die NaCl-Systeme, Abb. 3-13 die Q-Lösungs-Systeme über einen Zeitraum von etwa 24 Jahren. Unabhängig vom W/Z verläuft die Freisetzung in NaCl-Systemen entsprechend eines diffusionskontrollierten Mechanismus. Die Freisetzung aus den Proben mit geringem W/Z beträgt ca. 30% des Inventars, lediglich für das Gebinde #30 mit W/Z = 0.43 liegt die Freisetzung bis 18 Jahre niedriger (bei 20%). Eine geringere Steigung der Freisetzungsrates deutet sich bei dieser Probe bereits nach ca.3 Jahren an.

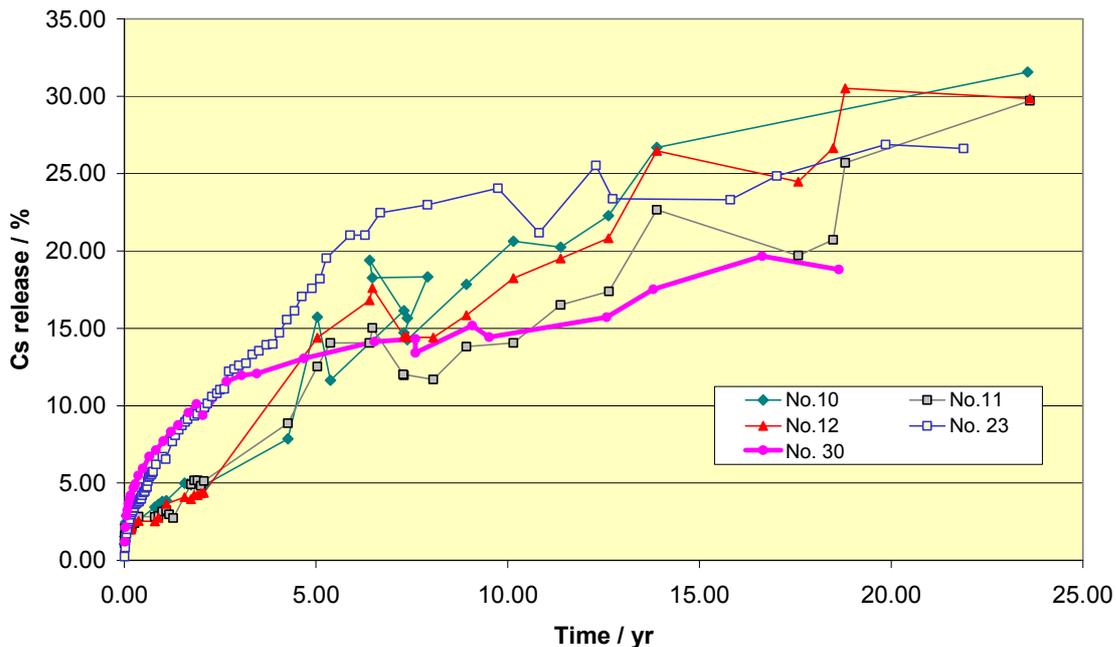


Abb. 3-12 Cäsium-Freisetzung aus NaCl-Lösung-Zement Proben

Der Freisetzungsverlauf in den MgCl₂-haltigen Systemen ist in Abb. 3-13 gezeigt. Hier fallen deutliche Unterschiede im Freisetzungsverlauf der Proben auf. Während aus den Proben #7 - #24 über den gesamten Zeitraum von 24 Jahren zwischen 10 und 20 % des Cäsiums in die Lösung freigesetzt wurden, haben sich die Proben #28 und #29 mechanisch derart verändert, dass das gesamte Inventar mobilisiert wurde. Die damit einhergehende Oberflächenvergrößerung wurde bereits früher an Großproben im Forschungszentrum Karlsruhe festgestellt und die drastische Zunahme der Cs-Freisetzungsrates beobachtet.

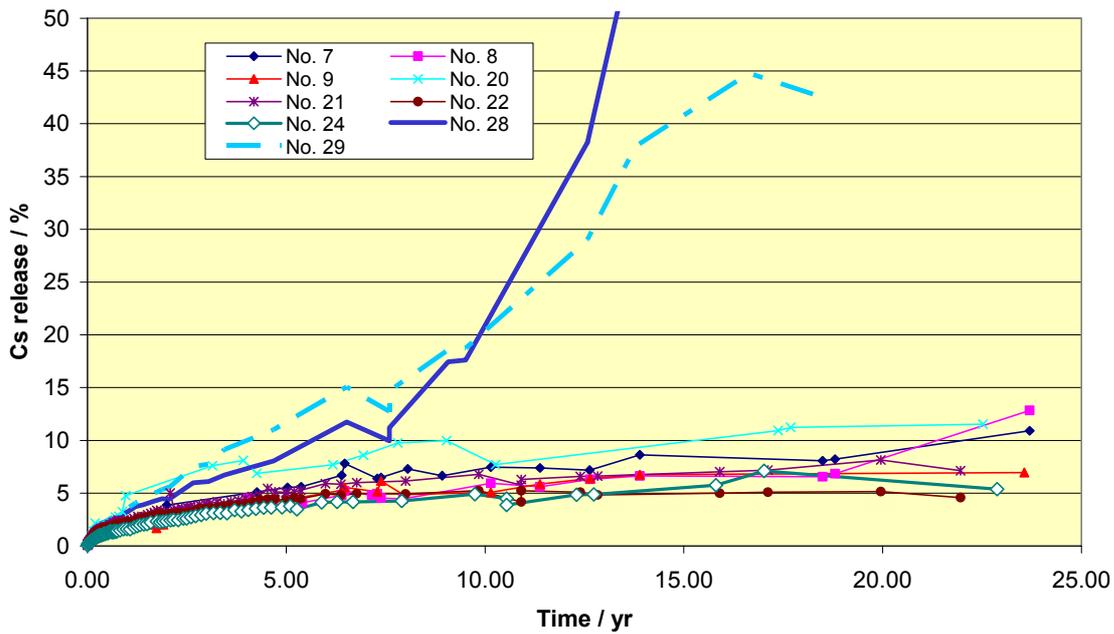


Abb. 3-13 Cäsium-Freisetzung aus Q-Lösung-Zement Proben

Zur Bewertung der Cs-Freisetzung wird diese mit der NO₃-Freisetzung in Abb. 3-14 verglichen.

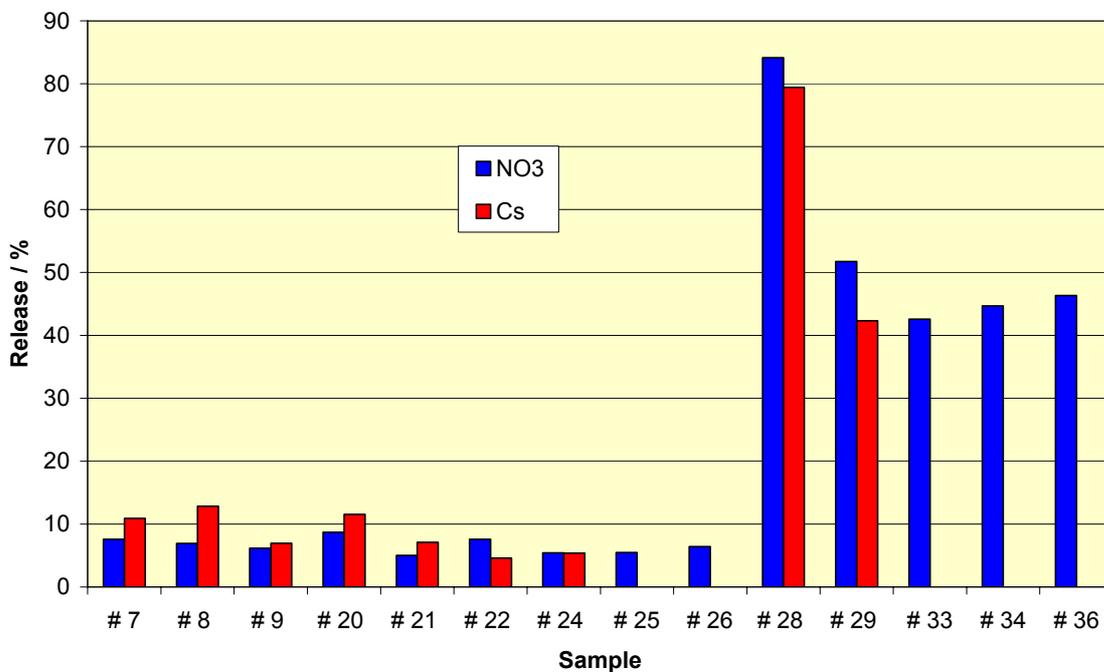


Abb. 3-14 Vergleich zwischen Cäsium- und Nitrat- Freisetzung aus den Q-Lösung-Zement Proben im Mai 2003

In Abb. 3-14 ist auch die NO_3 -Freisetzung aus den mit Uran bzw. Neptunium dotierten Proben eingetragen.

Insgesamt ergibt sich für alle untersuchten Proben ein konsistentes Bild: Die Cs- folgen den NO_3 -Freisetzungen. Bei den Proben mit hohem W/Z, d.h. mit großem Porenraum (#28 - #36), verläuft die Freisetzung schneller. Ob der jeweils freigesetzte Anteil der beiden Spezies - Cs^+ als Kation, NO_3^- als Anion - in den NaCl bzw. Q-Lösungs-Systemen auf die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Viskosität und Dichte der Lösungen zurückzuführen ist, kann vermutet werden, wurde bisher aber nicht überprüft.

Für die NaCl-Systeme mit niedrigem W/Z sind die freigesetzten Cs und Nitrat-Anteile höher als aus vergleichbaren Q-Lösungs-Systemen.

3.5 Uran-Freisetzung

Mit Uran dotierte Proben wurden mit W/Z 0.3, 0.43 und 0.5 hergestellt und korrodieren in beiden Lösungen seit 1984 bzw. 1988/9. In der Abb. 3-15 sind die Ergebnisse aller Messungen als Funktion der Zeit dargestellt. Blaue (offene) Symbole geben die gemessenen U-Konzentrationen in NaCl-Lösung (#27, #31, #32) an, die roten (geschlossenen) Symbole bezeichnen die Konzentrationen der in Q-Lösung ausgelagerten Proben #25, #26, #33 und #34. Es sind jeweils alle Messwerte an den drei Probenentnahme-Positionen aufgetragen.

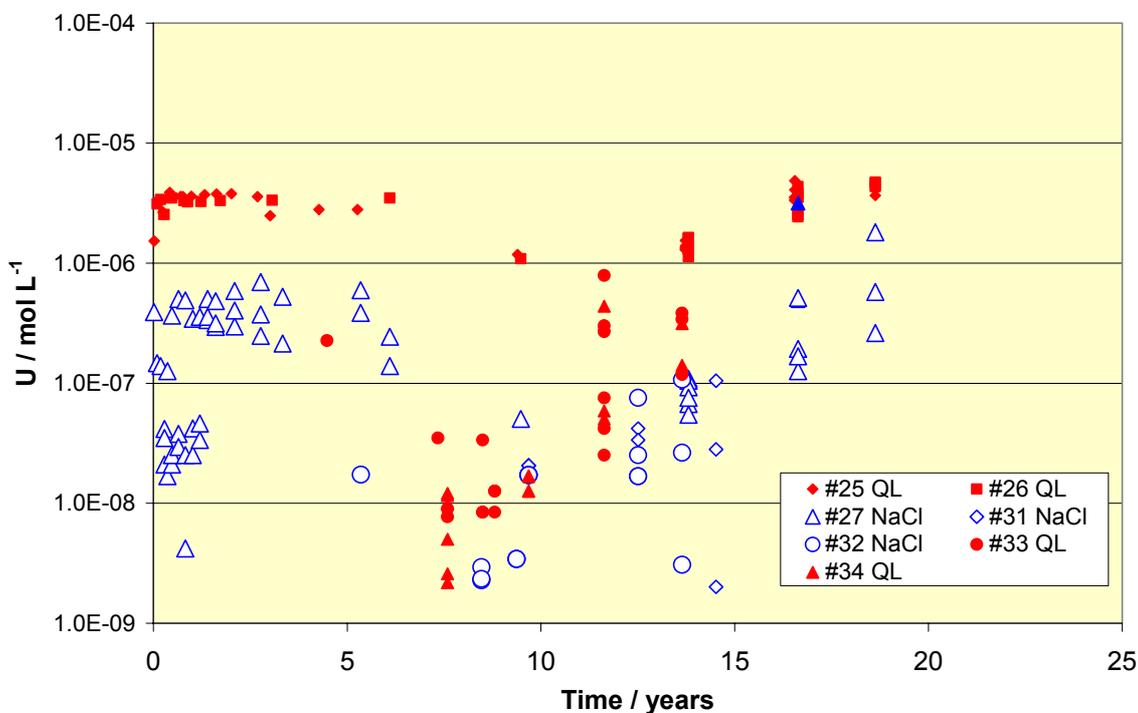


Abb. 3-15 Urankonzentrationen als Funktion der Zeit in gefilterten Q-Lösungen und NaCl-Systemen.

In der Abbildung 3-15 sind die Uran-Konzentrationen aufgetragen, die über 450 nm filtriert waren. Während in den NaCl-Lösungs-Systemen und bei den Proben #25 und #26 keine Unterschiede zwischen den filtrierten und unfiltrierten Proben gefunden wurden, können in den Probenlösungen aus #33 und #34 zwischen 74% und 99% der Gesamtkonzentration an Uran durch 450 nm abfiltriert werden.

Für die Jahre 2001 und 2003 ergaben sich keine Änderungen gegenüber den früheren Befunden wie sie z. B. in [10] dargelegt wurden. Man kann davon ausgehen, dass die Urankonzentration durch die Löslichkeit einer festen Phase wie $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ bestimmt ist. Die Frage warum einige Messwerte der Probennahmekampagnen im Jahr 1994 bzw. 1998 deutlich niedrige Konzentrationen ergaben, konnte nicht geklärt werden. Möglicherweise ist dieser Effekt von der Probennahme abhängig.

Die Nachweisgrenze aller Uranmessungen von den Experimenten #31 bis #34 liegen bei 10^{-8} mol L^{-1} (Abb. 3-16). Diese Nachweisgrenze gilt übereinstimmend für die hohen pH-Werte des NaCl-Systems und diejenigen des Q-Lösungs-Systems. Für die Proben #33 und #34 ergibt sich eine Korrelation der U-Konzentration mit dem pH. Ob Sorption von Uran an kolloidalen (Sorel-)Phasen zum Anstieg der U-Konzentration über dem pH-Wert beitragen ist nicht klar. Die berechnete Steigung der Urankonzentration als Funktion des pH-Wertes ($\log U_{\#34} = 1.18 \text{ pH} - 17.86$) entspricht dem erwarteten Verlauf infolge der Dominanz von Hydrolyse-Spezies im Bereich $7.5 \leq \text{pH} \leq 10$, so dass dieser Anstieg ohne Kolloide erklärt werden kann.

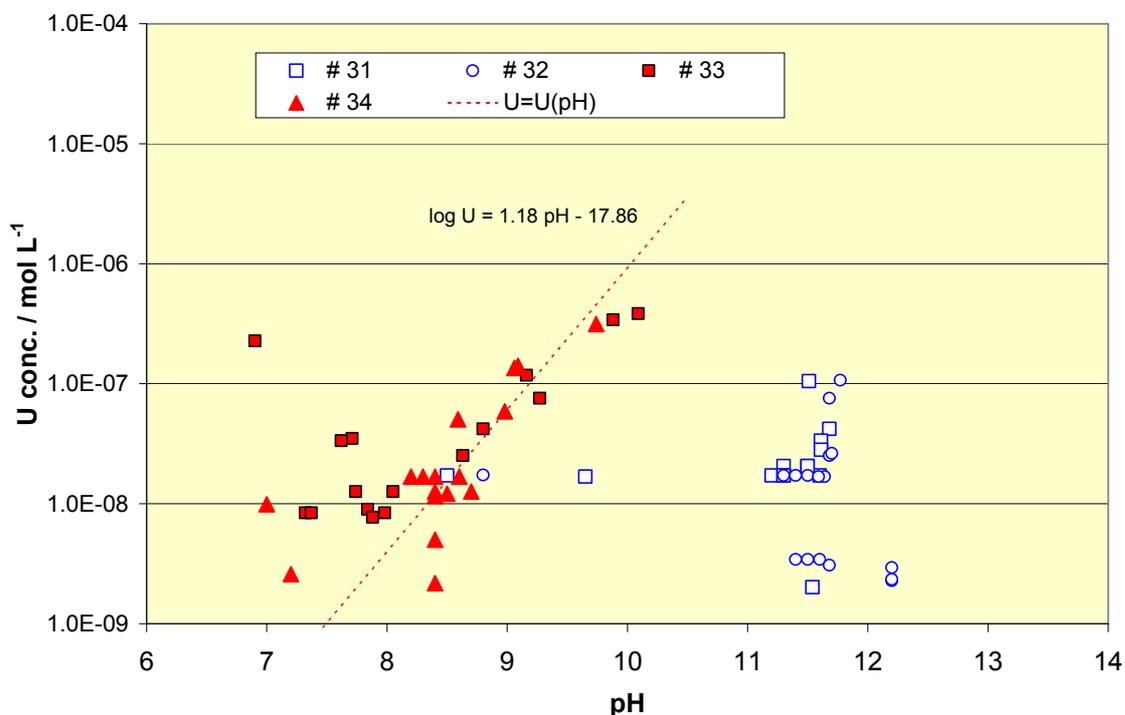


Abb. 3-16 Gemessene Urankonzentration der W/Z = 0.5 Systeme in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Für die Q-Lösungssysteme mit hohem W/Z ergibt sich mit fortschreitender Korrosion der Abfallprodukte eine Zeitabhängigkeit der gemessenen Urankonzentrationen. Zur Interpretation

dieses Befundes sind in der folgenden Abb. 3-17 alle Messdaten der Uran-Zement-Systeme, Urankonzentrationen aus Löslichkeits- und Sorptionsexperimenten im Labor und zusätzlich berechnete Löslichkeiten für die jeweiligen Lösungszusammensetzungen eingetragen. Hierzu wurde die INE Datenbasis verwendet. Eine wichtige Rolle spielt die Korrektur des gemessenen pH zur H^+ Konzentration bzw. zum pH nach der Pitzer Konvention, wie er vom Rechencode EQ3NR geliefert wird. Da sich die Systeme #33 und #34 bei pH ~10 nicht eindeutig im $MgCl_2$ bzw. $NaCl$ Regime befindet, könnte möglicherweise die für einzelne Messpunkte (#34, #34 bei pH ~10) angewandte pH Korrektur nicht korrekt sein und es könnten möglicherweise zu geringe Lösungskonzentrationen berechnet werden. Die Auswirkung der pH-Korrektur zeigt sich sehr deutlich am berechneten Peak der $Na_2U_2O_7$ -Löslichkeitskurve bei pH 12.

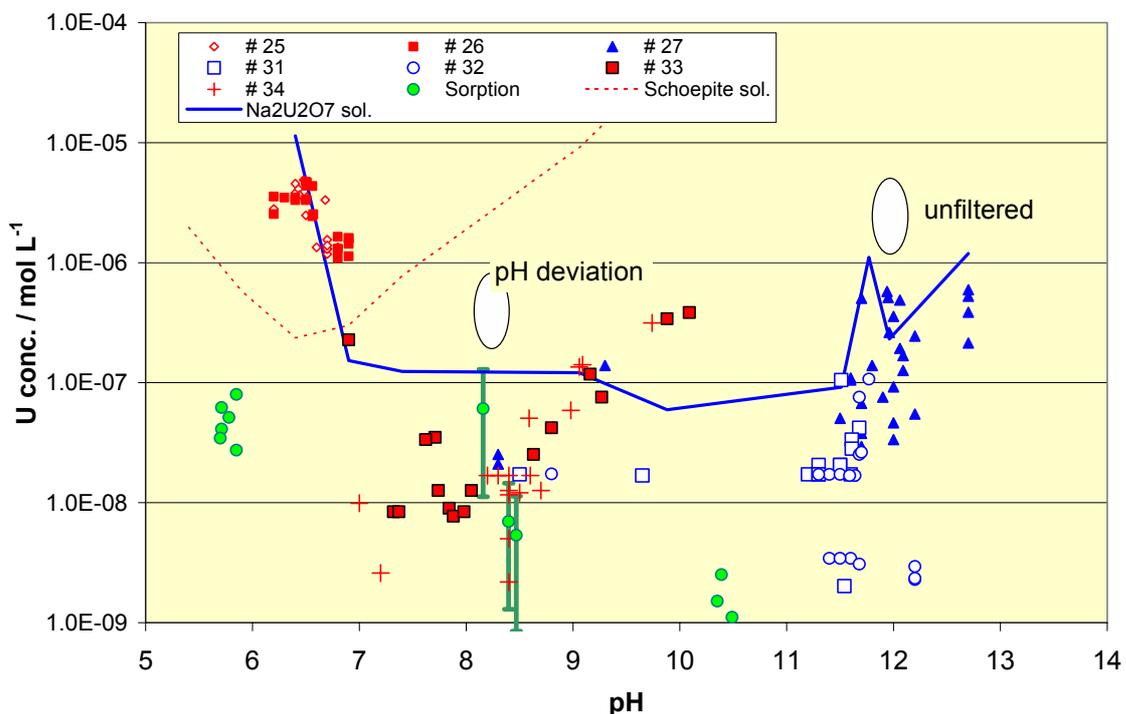


Abb. 3-17 Gemessene Urankonzentrationen im Vergleich zu Löslichkeits- und Sorptionsmessungen bzw. berechneten Löslichkeiten

Die pH Korrekturen wurden folgendermaßen berechnet:[16, 17]

$$pH_{EQ3/6} = pH_{Elektrode} + \Delta pH$$

mit $\Delta pH = A - \log \gamma_{H^+}$

Für $NaCl$ Systeme gilt: $A = -0.0988 + 0.1715 m_{Cl} + 0.0013 \sqrt{m_{Cl}}$

Für Q-Lösungs Systeme: $A = -0.0887 + 0.4549 m_{Cl} + 0.0172 \sqrt{m_{Cl}}$

Mit Ausnahme weniger Punkte beschreibt die Löslichkeitskurve des $Na_2U_2O_7$ die gemessenen U-Konzentrationen in den meisten Fällen. Die Ausreißer könnten allerdings auch wie im Falle einiger pH-Werte (Abb. 3-5 und Abb. 3-6) durch Verwechslung von gefilterten und ungefilterten Proben bzw. durch fehlerhafte Dokumentation zustande gekommen sein.

Die in der Abb. 3-17 dargestellten grünen geschlossenen Punkte entsprechen gemessene U-Konzentrationen aus Sorptionsexperimenten. Bei $\text{pH} \sim 6$ und für $8 \leq \text{pH} \leq 9$ erfolgten die Sorptionsexperimente im Q-Lösungs-Zement System. Der Bereich $10 \leq \text{pH} \leq 11$ charakterisiert Ergebnisse im NaCl-Zement-System. Eine abdeckende pH-Variation im Rahmen der Sorptionsexperimenten in diesen Lösungen wurde nicht durchgeführt.

3.6 Neptunium-Freisetzung

Die ^{237}Np -Konzentration in den Auslaugversuchen #35 und #36 lag bei der Probennahme im Mai 2001 für alle Positionen unterhalb der damaligen Nachweisgrenze von $1.1 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$. Die Messung im Jahre 1998 ergab eine ^{237}Np -Konzentration von $1.8 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ [6]. Im Rahmen der Messkampagne in 2003 wurden in ungefilterten Proben im NaCl-System Konzentrationen zwischen $2.5 \cdot 10^{-11}$ und $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ und im Q-Lösungs-System Werte zwischen $3.8 \cdot 10^{-10}$ und $7.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ermittelt. Im Falle der filtrierten Proben lagen alle Werte im Bereich um $1\text{-}4 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$. Die Nachweisgrenze für diese Messungen liegt z. Zt. bei 0.2 ng L^{-1} , d.h. $1 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$. Somit sind die gemessenen Konzentrationen signifikant über der Nachweisgrenze.

Im FZK-INE wurden Sorptionsexperimente mit V/M zwischen 9 und 100 mL g^{-1} am System Zement-Q-Lösung durchgeführt. Aus diesen Experimenten konnte ein Sorptionskoeffizient durch Anpassung an eine lineare Isotherme zu 1370 mL g^{-1} bestimmt werden [18]. (Ein Vergleich mit einer Freundlich-Isothermen lieferte für Np einen Freundlich-Koeffizienten sehr nahe bei eins.) Der lineare Sorptionskoeffizient (1370 mL g^{-1}) wurde auf die realen Proben #35 und #36 angewandt: Diese beiden Proben waren mit einer gesamten Np Aktivität von $3.7 \cdot 10^6 \text{ Bq}$ (entsprechend 0.14 g oder $6.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) hergestellt worden. Das Masse (Festkörper 335 kg) zu Volumen (Auslauglösung 164 L) Verhältnis in diesen Experimenten beträgt 2 g L^{-1} . Aus der linearen Sorptionsgleichung

$$c = c_0 \cdot \left(K_d \cdot \frac{m}{V} + 1 \right)^{-1}$$

und den Labordaten ergibt sich für #36 eine maximal zu erwartende Konzentration von $1.3 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Die gemessene Konzentration liegt lediglich einen Faktor 2 unter den mit obiger Gleichung und den experimentellen Sorptionsdaten berechneten Wert.

3.7 Festphasenuntersuchungen

3.7.1 Polarisationsmikroskopie

In der Vergangenheit wurden gelegentlich Feststoffe aus den nichtradioaktiven Probenbehältern entnommen. Es wurden 16 Dünnschliffe aus den Probekörpern #9 (reiner Zementstein) nach 10 Jahren in Q-Lösung und von Probekörper #10 im NaCl-System entnommen und polarisationsmikroskopisch untersucht. Es lagen je 8 Dünnschliffe aus verschiedenen Bereichen (unten, Mitte, oben) der Proben #9 und #10 vor. An den Dünnschliffen konnten wegen

der Feinheit der Zementmatrix keine phasenanalytischen Bestimmungen der Minerale durchgeführt werden. Die Dünnschliffe waren mit zahlreichen Rissen durchsetzt. An den Rissen war eine Verfärbung der Zementmatrix zu erkennen. Es war teilweise eine Rissfüllung durch Eindringen und Kristallisation von Salzen bis ins Innere der Poren zu festzustellen. Neben den größeren Rissen existierten auch gefüllte und offene Mikrorisse, die meist radialstrahlig von ungefüllten Poren ausgehen, die auch in der gesamten Matrix zu finden sind. Polarisationsmikroskopisch war eine Veränderung der Zementmatrix zu erkennen. Inwieweit aber eine Auslaugung bestimmter Elemente oder Mineralphasen stattgefunden hatte, war nicht feststellbar.

3.7.2 Elementanalysen

Bei der Probennahme 2001 wurden aus der mit Uran dotierten Probe #27 (W/Z = 0,43), die in NaCl-Lösung seit 1984 ausgelagert wird, von der aufschwimmenden Korrosionsproduktschicht Proben entnommen, aufgelöst und hinsichtlich der Elementzusammensetzung analysiert. Die Messwerte sind in [6] aufgeführt. In der Summe weist der Festkörper neben einer erheblichen Menge an NaCl auch KCl und einen Stoff der Zusammensetzung $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2$ auf. Diese Phase konnte nicht röntgenographisch ausgewertet werden. Nimmt man an, dass der Ladungsausgleich durch OH^- -Ionen gebildet wird, stimmt diese Phase mit ihrer chemischen Zusammensetzung gut mit dem bekannten „Friedel'schem Salz“ (FS) $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ überein. Diese Phase wird in den Korrosionsfortschrittsrechnungen mit $\log K = 72.04$ und der Reaktionsgleichung $\text{FS} + 12\text{H}^+ \leftrightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{Cl}^- + 16\text{H}_2\text{O}$ berücksichtigt [19]. Eine andere Phase, wo in der Ettringit Formel 3 SO_4^{2-} durch 6 Cl^- ersetzt sind, wird zwar in der Literatur erwähnt [20], zu ihre Existenz und $\log K$ wurde nichts publiziert.

3.7.3 XRD Untersuchungen

3.7.3.1 Unkorrodierter Zementstein

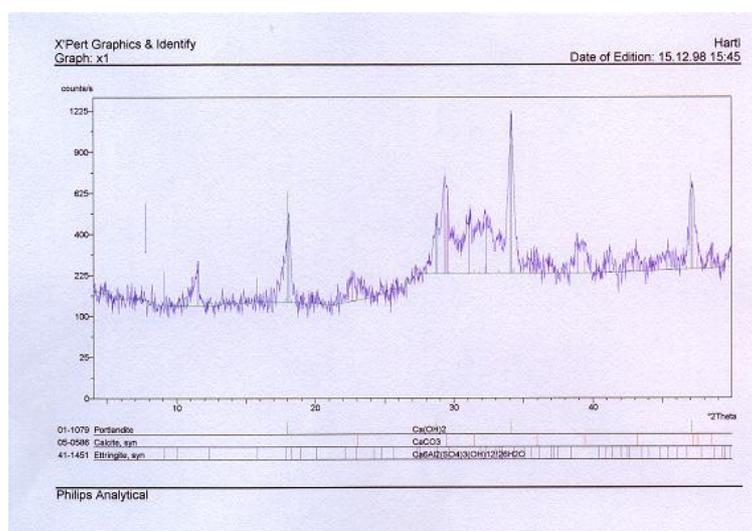
Zur Bewertung der Veränderung des Phasenbestands von Zementstein wurden in FZK-INE XRD-Analysen durchgeführt. Die röntgenographische Untersuchung des unkorrodierten Zementsteins ergab als dominierende Mineralphasen Portlandit, CSH-Phasen, Calcit und Quarz. Die Hauptlinie des Calcits bei 29.4° ist deckungsgleich mit einer Linie eines Calcium-Silikat-Hydrat Gels (CSH-Phase) der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5} \times \text{H}_2\text{O} / 1,5\text{CaO} \times \text{H}_2\text{O}$. Dieses Gel hat eine weitere Linie bei 32° , die im Diffraktogramm zu erkennen ist. Die CSH Phasen im Zement sind generell mit XRD schwer zu charakterisieren, da diese Phasen selten gut kristallisiert vorliegen (daher die Bezeichnung "Gel"). In der JCPDS Datenbank [21] wird diese Phase als "almost amorphous" beschrieben und ist nicht indiziert, d.h. die Röntgenreflexe können keinen Kristallstrukturen zugeordnet werden. Calcit ist eine Spurenkomponente im Zementssystem. Um eine eindeutige Identifizierung der Linie bei 29.4° zu ermöglichen, wurde das Zementssystem hinsichtlich Calcit genauer untersucht.

Zur Herstellung von Portlandzement verwendet man kalk- u. tonhaltige Rohstoffe (Kalkstein, Ton, Kalkmergel und Tonmergel) mit einem CaCO_3 -Gehalt von 75 bis 79 Gew.-%. Dieses Material wird bis zur Sinterung erhitzt, wobei die Karbonate zersetzt werden. CO_2 der Luft kann in feuchter Atmosphäre jedoch nachträglich Karbonate im Zement bilden. Eine EDS-Analyse (Energy Dispersive Spectroscopy) der Zementsteinpartikel zeigte, dass diese aus Kalzium- und Kalziumaluminiumsilikat mit Beimengungen an Eisen, Magnesium und Schwefel bestehen. Das Elementmapping und die Phasenanalyse lieferten ca. 90 % Silikat und einen Anteil von ca. 10 % an Kalziumhydroxid. Der Kalziumcarbonatanteil lag unter 1.0 %.

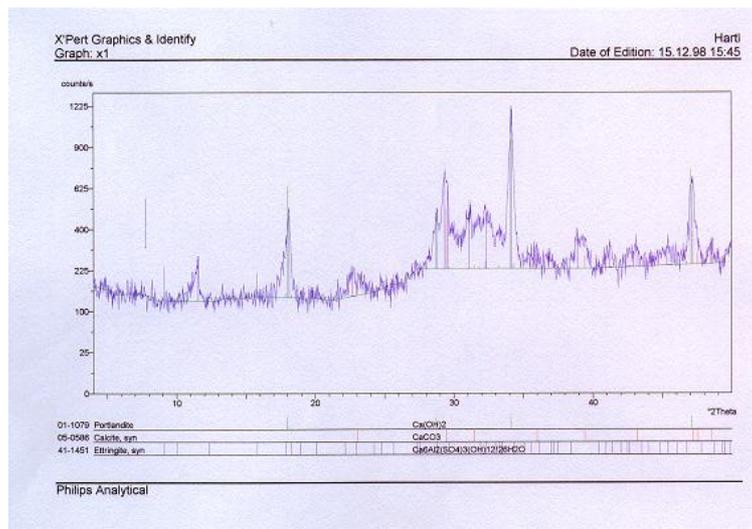
Mittels DTA (Differential Thermo Analyse) wurde der Massenverlust des abgebundenen Zementsteins untersucht. Die Massenverlustkurve als Funktion der Temperatur zeigte bei ca. 105°C die Massenabnahme infolge des Verlusts an freiem Porenwassers. Bis 420°C nahm die Masse linear ab, da das im Porenraum gebundene Wasser freigesetzt wird. Ein starker Massenverlust bis 470°C zeigt die Zersetzung von Portlandit [22]. Im Bereich um 750° werden Zementphasen (z.B. CSH-Phasen) zersetzt. Die Zersetzung von Calcit erfolgt nach Seeberger [22] bei 860°C . Die Massendifferenz zwischen 750° bis 1000°C , die man der maximalen Menge an Carbonat zuordnen kann [22], beträgt demnach auf die Anfangsmasse des Zementsteins bezogen 0.7 Gew.-%. Die gesamte Calcitmasse (Carbonat+Calcium) in dem Zementstein beträgt 1.2 Gew.-%. Daher ist Calcit eine Spurenkomponente und die Linie bei 29.4° im Pulverdiffraktionsmuster der Feststoffproben des Systems Zement-Q-Lösung kann der CSH-Phase zugeordnet werden.

3.7.3.2 Proben aus den 1:1 Experimenten

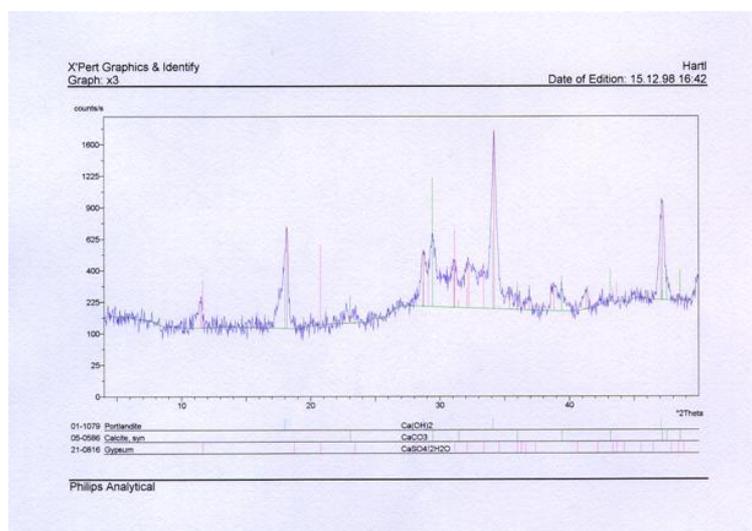
Im Jahr 1998 wurden von FU-Berlin an drei verschiedenen Festkörperproben Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, die aus den Experimenten #9 und #10 gewonnen worden waren.



a) Probe 1



b) Probe 2



c) Probe 3

Abb. 3-18 Röntgenbeugungsdiagramme der Feststoffe aus den Proben #9 und #10

Leider konnten diese Proben nicht den entsprechenden Experimenten zugeordnet werden, da sie mehrere Jahre unbeschriftet in der SchachanlageASSE gelagert waren. Die Abb. 3-18 zeigt die Ergebnisse der XRD Untersuchungen.

Abb. 3-18a zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 1. Es konnten Portlandit, Calcit und Ettringit identifiziert werden. Es wurde von FU Berlin vermutet, dass diese Probe aus dem Probenkörper Nr. 9 (Q-Lauge) stammt. Aus dem Röntgenbeugungsdiagramm Abb. 3-18b von Probe 2 ließ sich nur Portlandit und Calcit identifizieren. Aufgrund des Fehlens von Ettringit (Sulfatanteil) dürfte diese Probe nach Meinung der FU Berlin aus dem Experiment #10 (Cäsium in gesättigter NaCl-Lösung) stammen. Für Probe 3 Abb. 3-18c konnte neben Portlandit und Calcit auch Gips identifiziert werden. Auch hier wird aufgrund des hohen Sulfatanteils im Festkörper geschlossen, dass diese Probe dem Experiment Nr. 9 zu zuordnen ist.

Calcium-Silikat-Hydrat Gel der Zusammensetzung $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5}\times\text{H}_2\text{O}/1.5\text{CaO}\times\text{H}_2\text{O}$ weist neben der 29.4° Linie eine weitere Linie bei 32° auf. In den Analysen von FU Berlin sind für

Probe 1 eine Linie bei 32.3° , für Probe 2 und 3 bei 32.2° vorhanden. Während bei Probe #9 in Q-Lösung bei $\text{pH}_{\text{meas.}} \sim 6$ keine CSH-Phasen erwartet werden, liegt der pH-Wert der Probe #10 bei ~ 9 . In diesem Fall könnten durchaus noch CSH-Phasen existieren. Unter Berücksichtigung der im vorherigen Kapitel ausgeführten Probleme bei der Bestimmung von CSH-Phasen mittels XRD Analysen ist die von FU Berlin identifizierte Calcit-Phase unserer Auffassung nach nicht eindeutig. Leider fehlen Elementanalysen.

Im Rahmen der Probennahme 2003 konnten von den Proben #33, #34 und #36 Feststoffproben von den äußeren Bereichen gewonnen werden, ohne die Proben aus den Lösungen zu nehmen. Bei der Präparation der Proben für die Röntgendiffraktometrie ergab sich ein Problem: Die Mg-O-H-Cl Salze sind sehr variabel in der Zusammensetzung und stark hygroskopisch. Die Aufnahme von Feuchtigkeit führte dazu, dass die Proben während der Messung bei nicht ausreichender Vorbehandlung von dem Probenträger „rutschten“ oder soviel Wasser aufnahmen, dass sie scheinbar röntgen amorph wurden.

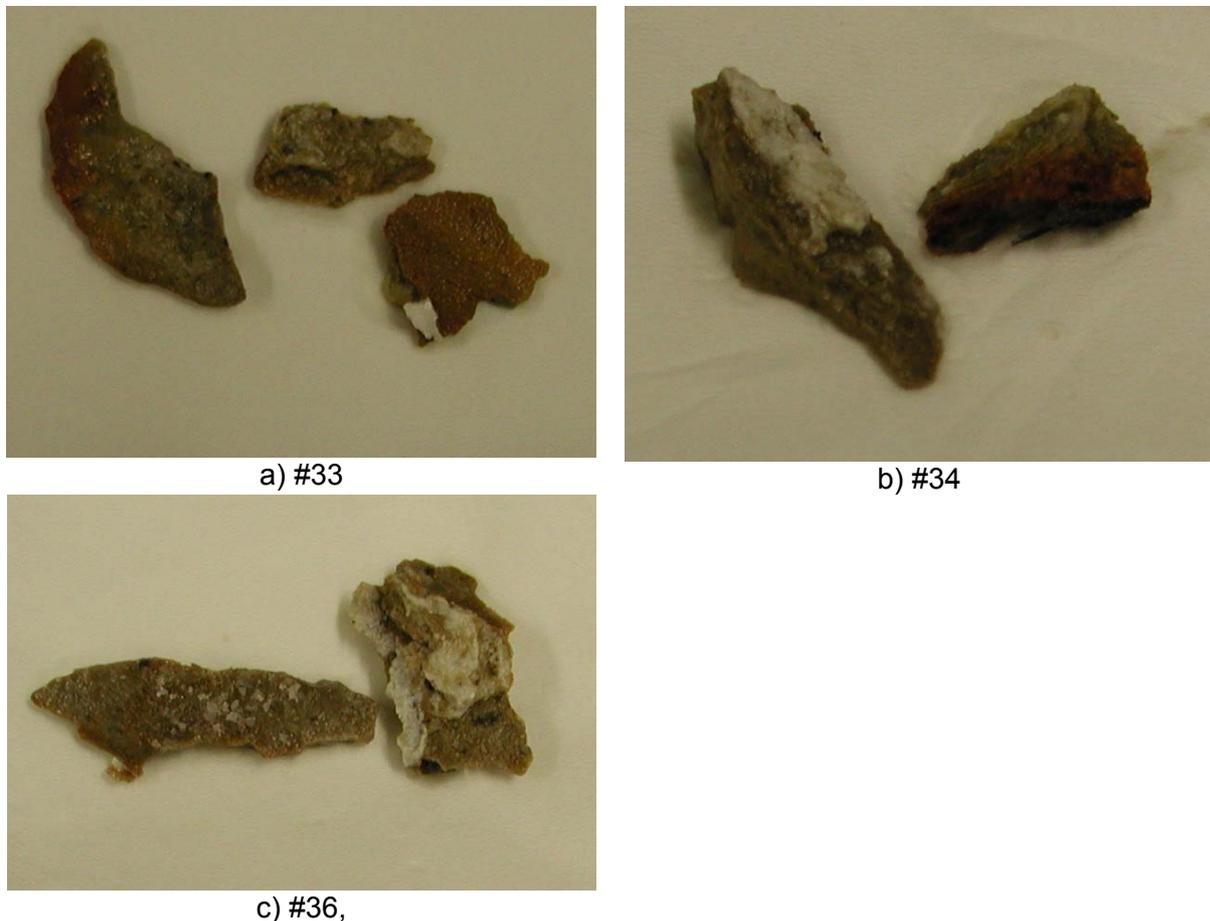


Abb. 3-19 Im Jahr 2003 entnommenen Feststoffproben aus #33, #34 und #36

Um diese Probleme zu umgehen, wurden die Proben mit Ethanol benetzt und gemörsert. Etwa 1 g der gemörserten Probe wurde dann mit 5 ml Ethanol für etwa 5 min gerührt und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wurde abgegossen und erneut 5 ml Ethanol zugegeben. Nach nochmaligem Rühren von 5 Minuten Dauer und anschließender Zentrifugation wurde die Probe im Vakuum-Trockenschrank bei 30°C getrocknet. Proben aus den ver-

schiedenen Probennahme Positionen zeigten in der Phasenanalyse aber keinerlei Unterschiede.

Die Hauptphasen in allen drei Proben sind Gips, Calcit und Mg-Oxychlorid, wobei Gips denn Mineralsbestand dominiert. Für die Probe #34 [W/Z = 0.5, U-dotiert (1kg U_{nat} / Gebinde)] wurde versucht mittels Rietveld-Analyse den Mineralgehalt zu quantifizieren. Der Hauptbestandteil der Probe ist mit etwa 75 % Gips. Mg-Oxychlorid ist etwa zu 12 %, Calcit zu 8 % und Brucit ist mit etwa 1 % vertreten. Einige wenige Röntgen-Reflexe legen die Vermutung nahe Clarkeite $(Na,Ca)(UO_2)O(OH)_{0-1}(H_2O)$ sei in der Probe. Ein zweifelsfreier Nachweis konnte allerdings nicht geführt werden. In der Probe # 33 gab es keinerlei Hinweis auf eine uranhaltige Phase.

Keinerlei Calcium-Silicat-Hydrat Phasen konnten identifiziert werden. Aufgrund des relativ niedrigen pH-Wertes im Q-Lösungs-System sollten auch keine CSH-Phasen stabil sein. Der hohe Anteil an Calcit lässt vermuten, dass ein Austausch mit der Umgebungsluft erfolgte.

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Auswertung der Probennahme vom Mai 2003 liefert folgende Feststellungen:

Auf allen Proben bilden sich Ausfällungsprodukte. Proben mit niedrigem W/Z (≤ 0.3) zeigen auch nach 19 Jahren in Q-Lösung nur geringe sichtbare Veränderungen, während Proben mit W/Z > 0.3 nach 14 Jahren mechanisch stark angegriffen sind. Bei einigen bildeten sich ausgeprägte Rissmuster unter aufgeschwommenen Ausfällungen. Die in Wasser und NaCl-Lösung ausgelagerten Proben sind demgegenüber kaum mechanisch verändert. Im NaCl-System erfolgt innerhalb von Monaten ein Anstieg des pH von neutralen Bedingungen auf Messwerte zwischen 11 und 12.5. Dieser Anstieg ist unabhängig vom W/Z und dem Verhältnis von Produktmasse zum Volumen des korrodierenden Mediums. In Q-Lösungssystemen macht sich die Pufferung des Systems durch die hohe Magnesium-Konzentration bemerkbar. Für Abfallprodukte mit realistischen W/Z ist nach 14 Jahren das Magnesium aus der Lösung durch die Ca-Mg Austauschreaktion verbraucht und der pH steigt bis 10 an.

NaCl-Lösungen weisen nach Kontakt mit zementierten Abfallprodukten eine geringfügige Zunahme der Dichte auf. Für Q-Lösung ist die Dichteänderung nach Kontakt mit Zement nicht signifikant. Statistisch über alle Experimente beträgt die Steigung einer Dichte-Zeit-Geraden 0.02 % pro Jahr.

Nitrat als Indikator für den Korrosionsfortschritt wurde nicht permanent gemessen. Unabhängig vom W/Z verläuft die Freisetzung in NaCl-Systemen diffusionskontrolliert. Der Freisetzungsverlauf in den $MgCl_2$ -haltigen Systemen ist davon verschieden. Durch die mit den Korrosionsprozessen verbundenen mechanischen Zerstörung und Oberflächenvergrößerung erfolgt bereits früh eine Zunahme der Freisetzung. Prinzipiell verläuft die Freisetzung des Anions NO_3^- vergleichbar wie die des Kations Cs^+ .

Die Messung der Haupt- und Spurenkonzentrationen in den Lösungen zeigte keine drastischen Veränderungen gegenüber den vorherigen Probennahmen. Der Einfluss des W/Z auf die Korrosion des Zements in Q-Lösung konnte bestätigt werden.

Die in diesen Experimenten über Zeiten bis fast 24 Jahren gemessenen pH-Werte und Kationenkonzentrationen sind ebenfalls konform mit kurzzeitigen Laborexperimenten (INE, noch nicht publiziert).

Man kann davon ausgehen, dass die Uranlöslichkeit durch die Löslichkeit einer festen Phase wie $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ bestimmt ist. Für die Proben #33 und #34 ergibt sich auch eine Korrelation der U-Konzentration mit dem pH ($\log U_{\#34} = 0.685 \text{ pH} - 13.510$). Zur Interpretation der Uran-Zement-Systeme wurden die Urankonzentrationen aus Löslichkeits- und Sorptionsexperimenten im Labor und zusätzlich berechnete Löslichkeiten für die jeweiligen Lösungszusammensetzungen miteinander verglichen. Es ergab sich bis auf wenige Ausreißer eine gute Approximation der in verschiedenen Experimenten gemessenen U-Konzentrationen - bei den verwendeten U/Zement/Lösungs-Verhältnissen durch die Löslichkeitskurve des $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Die Neptunium-Freisetzung liegt nach 14 Jahre deutlich über der Nachweisgrenze, wobei in ungefilterten Lösungen eine Konzentration von max. $7.5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ gefunden werden konnte. Diese Konzentration liegt etwa um einen Faktor zwei unter der aus Sorptionsexperimenten abgeleiteten zu erwartenden Konzentrationen im Q-Lösungs-Zement-System. Hierbei wird unterstellt (wie sich aus der Nitrat-Freisetzung und der pH-Entwicklung ableiten lässt), dass die Proben vollständig durchkorrodiert sind.

Die mineralogische Untersuchung der in Q-Lösung korrodierten Proben zeigt als Hauptphasen Gips, Calcit und Mg-Oxychlorid, wobei Gips den Mineralsbestand dominiert. Für die Probe #34 wurde mittels Rietveld-Analyse den Mineralgehalt quantifiziert. Der Hauptbestandteil der Probe ist mit etwa 75 % Gips. Mg-Oxychlorid ist etwa zu 12 %, Calcit zu 8 % und Brucit mit etwa 1 % vertreten. Wenige Röntgen-Reflexe deuten auf Clarkeite als feste Na/Ca-Uranatphase hin. Zwar konnte ein zweifelsfreier Nachweis nicht geführt werden, doch ist dieser Befund in guter Übereinstimmung sowohl mit den Ergebnissen der Lösungsanalysen als auch mit den Resultaten von Modellrechnungen.

Im Rahmen der hier vorgestellten Probennahme-Kampagne wurden auch Proben ausgewertet, die einen extrem niedrigen W/Z (0.25) aufweisen und somit nicht relevant für Abfallprodukte sind. Andererseits können diese Produkte als Modell für die Verlorenen Betonabschirmungen (VBA) betrachtet werden. Der W/Z ist ein Maß für den verfügbaren Porenraum im Zementstein und somit eine Größe, die die Korrosionsgeschwindigkeit wesentlich bestimmt. Bei $W/Z \sim 0.25$ reicht das Anmachwasser gerade für das Abbinden aus. Kapillarporen, durch welche Lösungsaustausch und Diffusionsprozesse in der wässrigen Phase stattfinden, sind nicht vorhanden [23]. Folglich finden nur sehr langsame Austauschvorgänge statt. Bei den Probenkörpern mit den geringen $W/Z = 0.25$ (#7 - #24) in Q-Lösung wird kaum eine Änderung der Lösungszusammensetzung gefunden. Dieser Befund bestätigt die verzögerte Zerstörung von Beton in den VBA. Die Kationenkonzentrationen sind konsistent mit den gemessenen pH-Werten. VBA bestehen aus Beton der Klasse II (B35) mit ca. 1940 kg m^{-3} Kies, 370 kg m^{-3} Zement und $W/Z \sim 0.51$. Der W/Z unterscheidet sich von demjenigen des Zementsteins der zementierten Abfallprodukte, da Wasser zur Benetzung des Kiesanteils benö-

tigt wird. Nach den in [23] (S. 251) angegebenen Rechenvorschrift sind in diesem Beton ebenfalls keine Kapillarporen enthalten. Unterstellt man den gleichen Stofftransportmechanismus in diesem Beton wie in den untersuchten Abfallprodukten, bestätigt sich die früher getroffene Aussage bezüglich der Beständigkeit der VBA über einen Zeitraum von mindestens 50 Jahren.

Zwar liegen mittlerweile eine Reihe von Ergebnissen der festen Phasen aus den 1:1 Gebindeexperimenten vor, allerdings fehlen bisher Ergebnisse aus den inneren Bereichen der korrodierten Produkte. Aus diesem Grund wird dringend auf die Notwendigkeit einer Analyse des Mineralbestands im gesamten Volumen der Produkte, wie sie bereits in [6] dargelegt wurde, hingewiesen. Im Anhang C ist das detaillierte Vorgehen als „Vorschlag für weitergehende Analysen“ aufgezeigt. Der Vorschlag umfasst folgende Arbeiten: Erneute Entnahme von Lösungsproben aus den verschiedenen Position und Bestimmung von pH, Eh und Dichte, Messung der Matrix- und Spurenelementkonzentrationen, Kolloid- und Radionuklidmessung sowie die Bestimmung der Komplexbildnerkonzentrationen. Die Untersuchung fester Phasen beinhaltet die Analyse von aufschwimmenden Phasen, Entnahme der Probekörper und Präparation von Feststoffproben durch verschiedene Bohrungen bzw. Zersägen der Probekörper. Die Feststoffe sollen dann auf ihre Radioaktivität und die mechanischen Eigenschaften (Porosität, Dichte, E-Modul, Kompressibilität) untersucht sowie hinsichtlich ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung mittels Aufschlüsse, und mikroskopischen und XRD analysiert werden.

Acknowledgement

Die Autoren bedanken sich bei den Mitarbeitern vom FB Asse für die Betreuung des Versuchsfeldes und die Hilfen bei der Probennahme sowie bei den Mitarbeitern des Bereichs Radiochemie bzw. Analytik des FZK-INE für die Bestimmungen der Matrix- und Spurenkonzentrationen in den Lösungen.

5 Literatur

- [1] E. R. Merz, D. Dyckerhoff, and R. Odoj, "Characterization of radioactive wastes incorporated in a cement matrix", *Nuclear Journal of Canada*, vol. 1, pp. 173-178, 1987.
- [2] P. Vejmelka, G. Rudolph, W. Kluger, and R. Köster, "Die Konditionierung radioaktiver Abfallösungen durch Zementierung," Forschungszentrum Karlsruhe KfK 4800, 1990.
- [3] P. Vejmelka, G. Rudolph, and W. Kluger, "Investigations of low and medium-level cemented waste forms from reprocessing Task 3 Characterization of radioactive waste forms A series of final reports (1985-89), No. 4," *Nuclear Science and Technology EUR 13544*, 1991.
- [4] J. C. Nomine, A. Billon, and G. Courtois, "Leaching scale effect for cement-waste forms," 12. int. symp. on the scientific basis for nuclear waste management, Berlin, 10-13 Oct 1988, Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 1989, p. 431-438

- [5] A. Bernard, A. Bonnet, G. Cornec, L. Farges, and J. C. Nomine, "Long-term leaching tests on full-scale blocks of radioactive wastes," *Nuclear-and-Chemical-and-Waste-Management*, vol. 3(3), pp. 161-168, 1982.
- [6] B. Kienzler, M. Schlieker, W. Schüßler, V. Metz, D. Hentschel, C. Nies, N. Kerner, A. Seither, H. Meyer, and G. Bracke, "Langzeit Auslaug- und Korrosionsexperimente an zementierten 1:1 Gebinden in der Schachtanlage Asse: Probennahme und Auswertung 2001," Forschungszentrum Karlsruhe FZKA 6716, 2002.
- [7] T. U. Mohammed, H. Hamada, and T. Yamaji, "Marine durability of 30-year old concrete made with different cements," *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 1, pp. 63-75, 2003.
- [8] B. Kienzler and R. Köster, "Experimental and theoretical investigations of corrosion mechanisms in cemented waste forms," *Nuclear Technology*, vol. 71, pp. 590-596, 1985.
- [9] B. Kienzler, P. Vejmelka, H. J. Herbert, H. Meyer, and C. Altenhein-Haese, "Lessons learnt from long-term leaching experiments of Full-scale cemented waste forms," Jahrestagung Kerntechnik'99, Bonn, INFORUM GmbH, 1998, S.351
- [10] B. Kienzler, P. Vejmelka, H.-J. Herbert, H. Meyer, and C. Altenhein-Haese, "Long-term leaching experiments fo full-scale cemented waste forms: Experiments and modeling," *Nuclear Technology*, vol. 129, pp. 101-118, 2000.
- [11] B. Kienzler and P. Vejmelka, "Geochemische Modellierung der Korrosion von zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen. Experimentelle Basis, Methoden und Ergebnisse," FZKA 6046, 1998.
- [12] A. R. Flambard, C. Keiling, H. U. Fusban, and G. Marx, "Die Auslaugung von Actiniden und Spaltprodukten aus in Zement und Bitumen verfestigtem ILW und deren Mobilität durch natürliches Steinsalz," Physikalisch Technische Bundesanstalt, Braunschweig SE-34, 1986.
- [13] W. Riedel, "Die Korrosionsbeständigkeit von Zementmörteln in Magnesiumsalzlösungen," *Zement, Kalk, Gips*, vol. 6, pp. 286-296, 1973.
- [14] H. G. Smolczyk, "Some observations and new aspects concerning sea-water action on concrete in the tidal zone," *Rilem Bulletin*, 1966/1967, vol. 30, 1967.
- [15] J. Heppner, S. Peter, and O. Weickhard, "Zur Beständigkeit von Tiefbohrzementen gegenüber Formationswässern mit höherem Gehalt an Magnesium," *Erdöl-Erdgas-Zeitschrift*, vol. 84, pp. 371, 1968.
- [16] M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller, and T. Fanghänel, "Solid-liquid equilibria of $Mg(OH)_2(cr)$ and $Mg_2(OH)_3Cl_4H_2O(cr)$ in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H₂O at 25°C," 2003, pp. 21.
- [17] B. Grambow and R. Müller, "Chemistry of glass corrosion in high saline brines," presented at MRS Symp. XIII, Boston, USA,, 1989.
- [18] J. Lützenkirchen, P. Vejmelka, V. Metz, and B. Kienzler, "Site specific sorption data for the Asse salt mine," presented at The 9th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ICEM '03, Oxford, England, September 21 – 25, 2003.
- [19] E. J. Reardon, "Problems and Approaches to the Prediction of the Chemical Composition in Cement/Water Systems," *Waste Management*, vol. 12, pp. 221-239, 1992.
- [20] E. Revertegat, F. Adenot, C. Richet, L. Wu, F. P. Glasser, M. Damidot, and S. A. Stronach, "Theroretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment," Nuclear Science and Technology EUR 17642, 1997.
- [21] JCPDS, "JCPDS Powder Diffraction File, Release 2000," I. C. f. D. D. (ICDD), Ed. Philadelphia, PA, U.S.A.
- [22] J. Seeberger, "Festigkeitsverhalten und Strukturänderungen von Beton bei Temperaturbeanspruchung bis 250°C," Universität Karlsruhe, 1981.
- [23] Verein deutscher Zementwerke, *Zement Taschenbuch*, 48. Ausgabe ed. Wiesbaden - Berlin: Bauverlag, 1984.

Anhang A Methoden

Anhang .A.1 Genauigkeit der Chloridmessung

Die Chloridkonzentration wurde an den unfiltrierten Proben durch Titration mit AgNO_3 gemessen. Zum Vergleich wurden an einigen Proben Messungen mit der Ionenchromatographie durchgeführt. Folgende Abweichungen bzw. Fehler wurden festgestellt:

Maximale Standardabweichung bezogen auf den Mittelwert bei Titration der gleichen Probe: $\pm 3.1\%$

Maximale Abweichung zwischen Titration und Ionenchromatographie: $\pm 5.5\%$

Abweichung zwischen filtrierten und unfiltrierten Proben bei Titration: 3 bis 10 %

Anhang .A.2 Genauigkeit der Kationenbestimmung

Anhand der Ladungsbilanz (siehe Kap. 3.3.3) als Maß für die Messgenauigkeit der Kationen wurden der Fehler in der Magnesiumkonzentration im Q-Lösungs-System auf $\pm 10\%$ und in der Natriumkonzentration im NaCl-System auf ebenfalls 10% geschätzt. Für die Überprüfung kamen Standardlösungen zum Einsatz. An diesen konnte das gesamte Verfahren einschließlich der Verdünnungsschritte geprüft werden.

	Soll Konzentration			gemessene Konzentration			prozentuale Abweichung		
	Ca	Na	Mg	Ca	Na	Mg	Ca	Na	Mg
	mol L^{-1}	mol L^{-1}	mol L^{-1}	mol L^{-1}	mol L^{-1}	mol L^{-1}			Mol L^{-1}
A	0.250	0.250	0.250	0.038	0.013	0.003	15.1%	5.3%	1.1%
B	0.000	1.000	0.000	0.000	0.018	0.070		1.8%	
C	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.017			1.7%

Die höchsten Abweichungen treten bei der Calcium-Messung auf und betragen 15% bezogen auf den Sollwert. Die maximale Abweichung beim Na beträgt $\sim 5\%$, beim Magnesium werden im einen Fall (B) 0.07 mol L^{-1} gemessen, ohne dass Mg vorhanden war. Daraus kann nicht auf die Qualität der sehr niedrigen Mg-Konzentrationen geschlossen werden, da diese bei anderen Verdünnungen durchgeführt wurden.

Anhang B Daten

Tab. III Messwerte des Systems Zement - Wasser

Probe #		Dichte g mL ⁻¹	Al mol L ⁻¹	Ca mol L ⁻¹	Fe mol L ⁻¹	K mol L ⁻¹	Mg mol L ⁻¹	Na mol L ⁻¹	Si mol L ⁻¹	Cl mol L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mol L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mol L ⁻¹	pH exp.	Ionen- Stärke mol L ⁻¹	Lad. Bi- lanz
13	o	1.015	5.97E-04	2.22E-04	n. d.	9.64E-02	5.76E-06	3.85E-01	9.65E-04	1.27E-02	2.27E-01	4.55E-03	12.46	0.37	0.24
13	m	1.015	5.89E-04	1.90E-04	n. d.	1.01E-01	2.14E-05	3.91E-01	9.29E-04	1.32E-02	2.36E-01	5.01E-03	12.47	0.38	0.23
13	u	1.017	5.78E-04	1.82E-04	n. d.	9.67E-02	2.06E-06	3.95E-01	9.26E-04	1.33E-02	2.35E-01	4.69E-03	12.48	0.38	0.24
14	o	1.014	6.86E-04	1.85E-04	n. d.	8.49E-03	1.65E-06	3.42E-01	1.09E-03	1.37E-02	2.18E-01	4.92E-03	12.43	0.30	0.11
14	m	1.016	6.56E-04	1.82E-04	n. d.	7.85E-02	4.11E-07	3.91E-01	1.06E-03	1.32E-02	2.30E-01	5.87E-03	12.46	0.37	0.22
14	u	1.017	6.52E-04	1.87E-04	n. d.	5.50E-02	2.88E-06	3.71E-01	1.08E-03	1.32E-02	3.95E-01	9.82E-03	12.46	0.44	0.00
15	o	1.014	8.49E-04	1.75E-04	n. d.	7.29E-02	6.17E-06	3.56E-01	2.30E-03	1.61E-02	1.94E-01	5.29E-03	12.37	0.33	0.21
15	m	1.015	8.45E-04	2.02E-04	n. d.	8.13E-02	1.85E-05	3.35E-01	2.24E-03	1.44E-02	2.23E-01	7.38E-03	12.36	0.35	0.17
15	u	1.017	9.67E-04	2.05E-04	n. d.	1.00E-01	2.88E-06	3.75E-01	2.31E-03	1.43E-02	9.63E-02	2.62E-01	12.36	0.82	-0.16

Tab. IV Messwerte des Systems Zement - NaCl-Lösung

Probe #		Dichte g mL ⁻¹	Al mol L ⁻¹	Ca mol L ⁻¹	Fe mol L ⁻¹	K mol L ⁻¹	Mg mol L ⁻¹	Na mol L ⁻¹	Si mol L ⁻¹	Cl mol L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mol L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mol L ⁻¹	pH exp.	Ionen- Stärke mol L ⁻¹	Lad. Bi- lanz
10	o	1.209	3.71E-06	8.47E-02	n. d.	1.82E-01	1.63E-01	5.20E+00	n. d.	5.30E+00	2.46E-01	3.81E-02	8.75	6.03	0.25
10	u	1.209	9.64E-05	8.13E-02	n. d.	4.30E-04	9.46E-05	4.96E+00	n. d.	5.22E+00	2.42E-01	3.84E-02	8.76	5.45	-0.42
11	o	1.202	2.59E-05	7.39E-02	n. d.	1.22E-01	4.44E-04	5.00E+00	n. d.	5.34E+00	1.57E-01	2.60E-02	12.00	5.51	-0.28
11	m	1.204	n. d.	7.11E-02	n. d.	1.31E-01	4.53E-04	5.02E+00	n. d.	5.23E+00	1.86E-01	2.75E-02	11.99	5.48	-0.17
11	u	1.205	n. d.	5.61E-02	n. d.	1.46E-01	1.60E-04	5.09E+00	n. d.	5.40E+00	2.08E-01	2.85E-02	12.02	5.59	-0.32
12	o	1.205	n. d.	6.61E-02	n. d.	1.15E-01	9.05E-05	5.26E+00	n. d.	5.32E+00	4.26E-01	5.26E-02	12.04	5.80	-0.34
12	m	1.206	9.27E-05	6.20E-02	n. d.	1.40E-01	2.45E-03	5.20E+00	n. d.	5.28E+00	8.74E-04	n. d.	12.11	5.44	0.19
12	u	1.207	4.45E-05	5.24E-02	n. d.	1.64E-01	9.05E-05	5.13E+00	n. d.	5.23E+00	2.58E-01	3.09E-02	12.08	5.56	-0.15
23	o	1.21	n. d.	6.36E-02	n. d.	2.06E-01	3.35E-03	5.39E+00	n. d.	5.28E+00	2.55E-01	5.67E-02	11.76	5.82	0.09
23	m	1.212	1.48E-05	7.61E-02	n. d.	2.06E-01	7.86E-04	5.37E+00	n. d.	5.28E+00	2.90E-01	5.92E-02	11.79	5.85	0.04
23	u	1.214	4.08E-05	8.36E-02	n. d.	2.58E-01	4.24E-04	5.46E+00	n. d.	5.31E+00	3.13E-01	6.41E-02	11.78	5.97	0.13
27	o	1.227	1.30E-04	5.36E-02	n. d.	3.86E-01	2.63E-04	5.39E+00	1.39E-04	4.93E+00	6.70E-01	7.50E-02	11.96	5.95	0.14
27	m	1.227	5.19E-05	5.11E-02	n. d.	3.63E-01	2.14E-04	5.57E+00	n. d.	4.81E+00	6.85E-01	7.24E-02	11.94	5.96	0.39
27	u	1.228	5.19E-05	4.62E-02	n. d.	4.58E-01	1.28E-04	5.39E+00	n. d.	5.22E+00	7.20E-01	7.07E-02	11.96	6.13	-0.14
30	o	1.228	n. d.	5.24E-02	n. d.	1.83E-01	n. d.	5.57E+00	2.78E-04	4.47E+00	6.73E-01	8.73E-02	12.31	5.73	0.54
30	m	1.228	n. d.	5.86E-02	n. d.	1.84E-01	n. d.	5.72E+00	7.48E-05	4.49E+00	7.17E-01	8.65E-02	12.3	5.85	0.64
30	u	1.23	n. d.	5.61E-02	n. d.	1.78E-01	n. d.	5.72E+00	5.70E-05	4.42E+00	7.03E-01	8.46E-02	12.29	5.79	0.72
31	o	1.227	n. d.	7.73E-02	n. d.	3.02E-01	n. d.	5.61E+00	5.70E-05	4.84E+00	1.00E+00	3.23E-02	11.51	6.10	0.16
31	m	1.229	n. d.	5.99E-02	n. d.	2.99E-01	n. d.	5.59E+00	7.48E-05	4.94E+00	9.88E-01	3.77E-02	11.61	6.10	0.00
31	u	1.251	n. d.	5.11E-02	n. d.	2.92E-01	n. d.	5.63E+00	1.50E-04	4.55E+00	9.51E-01	4.25E-02	11.54	5.90	0.44
32	o	1.225	n. d.	1.70E+00	n. d.	3.09E-01	n. d.	2.22E+00	1.42E-04	4.97E+00	9.18E-01	2.76E-02	11.77	7.66	-0.02
32	m	1.229	n. d.	1.77E+00	n. d.	2.99E-01	n. d.	2.35E+00	5.38E-05	5.00E+00	9.35E-01	3.19E-02	11.7	7.90	0.19
32	u	1.25	n. d.	1.67E+00	n. d.	2.97E-01	n. d.	2.02E+00	2.07E-04	5.02E+00	8.99E-01	3.97E-02	11.68	7.54	-0.33
35	o	1.233	n. d.	8.11E-02	n. d.	1.59E-01	n. d.	5.46E+00	3.20E-04	4.88E+00	1.01E+00	6.95E-02	12.23	6.06	-0.25
35	m	1.233	n. d.	8.23E-02	n. d.	1.61E-01	2.24E-03	5.46E+00	3.45E-04	4.89E+00	1.04E+00	7.27E-02	12.25	6.09	-0.28
35	u	1.236	n. d.	8.86E-02	n. d.	1.59E-01	n. d.	5.52E+00	3.45E-04	4.92E+00	9.94E-01	7.01E-02	12.23	6.12	-0.19

Tab. V Messwerte des Systems Zement - Q-Lösung

Probe #		Dichte g mL ⁻¹	Al mol L ⁻¹	Ca mol L ⁻¹	Fe mol L ⁻¹	K mol L ⁻¹	Mg mol L ⁻¹	Na mol L ⁻¹	Si mol L ⁻¹	Cl mol L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mol L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mol L ⁻¹	pH exp.	Ionen- Stärke mol L ⁻¹	Lad. Bi- lanz
7	o	1.304	1.33E-04	1.27E-03	3.22E-05	1.90E-01	3.72E+00	2.44E-01	3.20E-05	7.89E+00	7.61E-02	3.05E-01	6.43	12.25	-0.70
7	m	1.303	2.22E-05	1.07E-03	n. d.	2.32E-01	4.40E+00	2.99E-01	n. d.	7.86E+00	7.55E-02	3.06E-01	6.43	13.65	0.79
7	u	1.304	1.11E-05	1.00E-03	n. d.	2.28E-01	4.36E+00	2.85E-01	n. d.	7.64E+00	7.35E-02	3.03E-01	6.44	13.44	0.92
8	o	1.302	2.59E-05	9.28E-04	n. d.	2.35E-01	4.40E+00	3.12E-01	n. d.	7.82E+00	9.50E-02	3.00E-01	6.48	13.64	0.84
8	m	1.303	3.34E-05	9.61E-04	n. d.	2.39E-01	4.53E+00	3.18E-01	1.42E-05	7.77E+00	9.66E-02	2.96E-01	6.46	13.86	1.15
8	u	1.304	n. d.	9.46E-04	n. d.	2.00E-01	3.83E+00	2.64E-01	n. d.	7.69E+00	9.03E-02	2.92E-01	6.43	12.38	-0.23
9	o	1.306	7.41E-06	7.61E-04	n. d.	2.29E-01	4.40E+00	2.88E-01	n. d.	7.93E+00	6.51E-02	3.05E-01	6.25	13.67	0.72
9	u	1.307	5.56E-05	7.56E-04	n. d.	1.82E-01	3.62E+00	2.35E-01	n. d.	7.99E+00	6.60E-02	3.07E-01	6.25	12.09	-1.01
20	o	1.298	3.71E-05	1.38E-03	n. d.	1.99E-01	3.96E+00	4.05E-01	4.63E-05	7.66E+00	9.28E-02	2.55E-01	6.51	12.61	0.26
20	m	1.299	1.85E-05	1.36E-03	n. d.	2.40E-01	4.16E+00	3.00E-01	2.14E-05	7.76E+00	1.03E-01	2.83E-01	6.51	13.08	0.42
20	u	1.3	3.71E-05	1.09E-03	n. d.	2.46E-01	4.20E+00	3.12E-01	1.07E-05	6.84E+00	6.91E-02	2.99E-01	6.5	12.73	1.45
21	o	1.309	1.48E-05	1.36E-03	n. d.	3.02E-01	4.16E+00	2.43E-01	2.49E-05	8.10E+00	6.80E-02	2.51E-01	6.36	13.17	0.19
21	m	1.309	2.96E-05	1.51E-03	n. d.	3.27E-01	3.92E+00	2.37E-01	1.78E-05	7.94E+00	1.04E-03	n. d.	6.36	12.10	0.47
21	u	1.309	2.22E-05	1.25E-03	n. d.	2.92E-01	4.24E+00	2.38E-01	n. d.	7.65E+00	7.91E-02	2.76E-01	6.36	13.16	0.73
22	o	1.307	2.59E-05	1.33E-03	n. d.	2.74E-01	4.24E+00	2.25E-01	n. d.	8.05E+00	6.90E-02	2.93E-01	6.34	13.37	0.27
22	m	1.308	2.22E-05	1.46E-03	n. d.	2.84E-01	3.99E+00	2.45E-01	3.56E-06	8.21E+00	7.45E-02	2.69E-01	6.34	12.92	-0.32
22	u	1.31	1.85E-05	9.78E-04	n. d.	2.11E-01	2.77E+00	2.39E-01	7.12E-06	8.04E+00	7.96E-02	2.76E-01	6.34	10.38	-2.68
24	o	1.324	2.22E-05	1.05E-03	n. d.	1.39E-01	4.16E+00	1.33E-01	1.07E-05	8.16E+00	5.49E-02	3.17E-01	6.17	13.19	-0.26
24	m	1.325	2.96E-05	1.01E-03	n. d.	1.27E-01	4.24E+00	1.44E-01	3.56E-06	8.04E+00	5.23E-02	3.04E-01	6.17	13.27	0.05
24	u	1.325	n. d.	9.08E-04	n. d.	1.33E-01	4.16E+00	1.40E-01	7.12E-06	7.85E+00	5.32E-02	3.14E-01	6.15	13.03	0.05
25	o	1.299	4.08E-05	2.11E-03	n. d.	3.27E-01	3.88E+00	2.47E-01	1.78E-05	7.75E+00	1.88E-01	2.27E-01	6.4	12.48	-0.04
25	m	1.3	1.11E-05	1.85E-03	n. d.	3.71E-01	4.06E+00	2.74E-01	1.42E-05	7.75E+00	2.01E-01	2.28E-01	6.43	12.88	0.36
25	u	1.302	4.08E-05	1.42E-03	n. d.	4.30E-01	3.99E+00	2.74E-01	1.42E-05	7.64E+00	2.08E-01	2.38E-01	6.44	12.73	0.36
26	o	1.293	2.59E-05	1.54E-03	n. d.	3.76E-01	3.82E+00	3.33E-01	7.12E-06	7.59E+00	2.08E-01	2.27E-01	6.51	12.35	0.10
26	m	1.295	1.11E-05	1.49E-03	n. d.	3.81E-01	3.66E+00	3.08E-01	7.12E-06	7.53E+00	2.14E-01	2.34E-01	6.51	12.00	-0.20
26	u	1.297	1.85E-05	1.18E-03	n. d.	3.94E-01	3.86E+00	3.18E-01	n. d.	7.58E+00	2.02E-01	2.36E-01	6.5	12.44	0.18
28	o	1.294	5.11E-04	1.65E+00	n. d.	7.90E-01	7.78E-01	2.01E+00	n. d.	5.90E+00	1.45E+00	1.76E-03	7.28	9.93	0.30
28	m	1.303	4.93E-04	2.07E+00	n. d.	5.86E-01	2.40E-01	2.28E+00	n. d.	5.70E+00	1.67E+00	1.62E-03	7.76	9.73	0.11
28	u	1.308	1.78E-03	2.01E+00	n. d.	6.14E-01	9.50E-02	2.44E+00	n. d.	5.61E+00	1.89E+00	1.58E-03	8.05	9.50	-0.24
29	o	1.285	1.64E-03	1.87E+00	n. d.	4.76E-01	6.87E-01	1.61E+00	8.55E-05	6.11E+00	1.06E+00	2.07E-03	7.3	9.75	0.02
29	m	1.312	1.80E-03	1.63E+00	n. d.	6.09E-01	1.74E-01	2.28E+00	n. d.	6.21E+00	1.90E+00	1.91E-03	8.49	9.12	-1.62

Probe #		Dichte g mL ⁻¹	Al mol L ⁻¹	Ca mol L ⁻¹	Fe mol L ⁻¹	K mol L ⁻¹	Mg mol L ⁻¹	Na mol L ⁻¹	Si mol L ⁻¹	Cl mol L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mol L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mol L ⁻¹	pH exp.	Ionen- Stärke mol L ⁻¹	Lad. Bi- lanz
29	u	1.32	1.68E-03	1.95E+00	n. d.	6.98E-01	1.32E-02	2.97E+00	n. d.	5.90E+00	2.31E+00	1.42E-03	8.53	9.87	-0.62
33	o	1.282	1.68E-03	1.98E+00	n. d.	6.65E-01	6.54E-03	2.32E+00	1.07E-05	5.47E+00	1.47E+00	1.45E-03	9.16	8.94	0.01
33	m	1.284	1.73E-03	1.95E+00	n. d.	6.78E-01	1.44E-03	2.31E+00	3.92E-05	5.41E+00	1.48E+00	1.25E-03	9.88	8.85	0.00
33	u	1.284	1.65E-03	1.93E+00	n. d.	6.93E-01	1.11E-03	2.31E+00	5.70E-05	5.37E+00	1.49E+00	1.10E-03	10.09	8.80	0.00
34	o	1.288	1.61E-03	1.94E+00	n. d.	6.78E-01	5.10E-03	2.25E+00	n. d.	5.30E+00	1.51E+00	1.39E-03	9.06	8.78	0.01
34	m	1.28	1.65E-03	1.97E+00	n. d.	6.75E-01	4.77E-03	2.31E+00	n. d.	5.34E+00	1.50E+00	9.96E-04	9.09	8.87	0.09
34	u	1.283	1.65E-03	1.92E+00	n. d.	7.14E-01	1.36E-03	2.08E+00	8.55E-05	5.22E+00	1.65E+00	2.12E-03	9.74	8.68	-0.24
36	o	1.284	1.58E-03	2.06E+00	n. d.	6.75E-01	8.60E-03	#BEZUG!	1.78E-05	5.33E+00	1.42E+00	1.14E-03	9.07	8.91	0.15
36	m	1.284	1.68E-03	2.04E+00	n. d.	7.08E-01	1.03E-03	2.18E+00	n. d.	5.21E+00	1.47E+00	n. d.	9.1	8.87	0.30
36	u	1.298	1.60E-03	1.92E+00	8.95E-06	7.26E-01	4.77E-03	2.35E+00	1.39E-04	4.77E+00	1.77E+00	1.51E-03	9.36	8.67	0.40

Anhang C Vorschlag für weitergehende Analysen

Da die im vorliegenden Bericht beschriebenen Experimente zur Absicherung der numerischen Ergebnisse für die Modellrechnungen der Langzeitsicherheitsanalysen herangezogen werden können und mit diesen Experimenten wertvolles Probenmaterial vorliegt, das für die Endlagerung unter salinaren Bedingungen einmalig ist, sollten durch weitergehende Analysen die Proben möglichst gut ausgenutzt werden. Die Ergebnisse tragen wesentlich dazu bei, die Modelle zur Extrapolation des Verhaltens von zementierten Abfällen und ihrer Radionuklidfreisetzung belastbar zu machen. Eine wesentliche Rolle spielen dabei die festen Phasen. Diese werden zwar in den Modellrechnungen ermittelt, allerdings sind die Untersuchungen der festen Phasen der korrodierten Zementproben rudimentär. Dies liegt auch daran, dass die Experimente durch die Probennahme (wie z.B. Bohrungen in die Zementmatrix) gestört würden. Es wird deshalb ein Vorschlag unterbreitet, um schrittweise den wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn aus diesen einzigartigen Langzeitexperimenten zu erschließen. Unabhängig davon sollten die 1:1 Experimente in der SchachanlageASSE solange als möglich fortgesetzt werden. Bis zur der endgültigen Entsorgung schlagen eine regelmäßige Beprobung der Lösungen und ggf. Feststoffe, wie gezeigt, vor. Für mindestens 2 Proben im wichtigen Q-Lösungs-System mit dem für die Abfälle realistischen W/Z (z.B. #28 und #33) sollte mit der Analyse der festen Phasen begonnen werden. Mit diesen Proben sollte folgendes Programm durchgeführt werden:

1. Probennahme wie bisher ohne Durchmischung in den verschiedenen Höhen (Position o, m und u)
 - a. pH, Eh Messung
 - b. Dichte Bestimmung
Messung der Matrix-Elementkonzentrationen
 - c. gefiltert/ungefiltert/angesäuert
 - d. Kolloidquantifizierung
 - e. Nuklidmessung (^{137}Cs und Uran)
 - f. Spurenelementmessung
 - g. Komplexbildnerquantifizierung in den Lösungen
2. Gewinnung von aufschwimmenden Phasen zur weiteren Untersuchung
3. Abpumpen der Lösungen schichtweise (Pos. o, m, u)
 - a. Filtration durch unterschiedliche Filter < 450 nm zur Quantifizierung von kolloidalen Phasen
 - b. Lösungsanalyse der homogenisierten Lösungen
 - c. Entsorgung der nicht benötigten (schwachradioaktiven Lösung)
4. Vorbereitung der Probenkörper zur Untersuchung
 - a. Fixierung der Probenkörper (Epoxidharz)
 - b. Transport in eine Einrichtung zur Herstellung von Untersuchungsmaterial
 - c. Entsorgung des nicht benötigten Materials
5. Präparation von Feststoffproben aus allen Produkten
 - a. Horizontale und vertikale Bohrkerne bis zur Mitte des Produkts (mind. 5 pro Gebinde)
 - b. Aufsägen der Probenkörper längs der Zylinderachse
 - c. Fotographische Dokumentation

-
- d. Probennahme aus den Schnitten in festzulegenden Rastern, besonders an auffälligen Stellen
 - 6. Herstellung von Untersuchungsmaterial und Archivierung der restlichen Proben
 - 7. An Feststoffproben durchzuführende Untersuchungen
 - a. Radioaktivitätsmessung:
 - Verteilung mittels Autoradiographie und Laserablations Verfahren
 - b. Mechanische Messungen
 - Porosität
 - Dichte
 - E-Modul, Kompressibilität
 - c. Chemische Analysen durch Aufschlüsse und Elementbestimmung
 - d. Mineralogische Untersuchungen
 - Optimierung von Waschprozeduren zur Entfernung von Salzen
 - Optische/Mikroskopische Analysen
 - Optische Bestimmung des Phasenbestands
 - XRD
 - U Phasenbestimmung
 - Nitrat und Komplexbildner im Feststoff
 - 8. Bilanzierung des Phasenbestands und Vergleich mit den Lösungsanalysen