





DECKBLATT

EU 137.1	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	NNNNNNNNNNNN	NNNNNN	X A A X X	A A	NNNN	NN
	9k	352138	-	MR	RB	0005	00

Titel der Unterlage: Eh/-pH-Messungen und Sorptionsuntersuchungen von Np, Cu und Tc an zementhaltigen geologischen Proben im Grubengebäude Konrad RCM 00387	Seite:
	I.
	Stand:
Ersteller: Technische Universität München	Februar 1987
	Textnummer:

Stempelfeld:

PSP-Element TP.....9K/212854	zu Plan-Kapitel: 3.9.4
	PL 01.07.87  Freigabe für Behörden
	PL 01.07.87  Freigabe im Projekt

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung der PTB.

RCM 00387

Eh/pH-MESSUNGEN UND SORPTIONSUNTERSUCHUNGEN
VON Np, Pu UND Tc AN ZEMENTHALTIGEN
GEOLOGISCHEN PROBEN IM GRUBENGEBÄUDE KONRAD



Februar 1987

Der Bericht wurde im Auftrag der PHYSIKALISCH TECHNISCHEN BUNDESANSTALT (PTB) erstellt. Die PTB behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung der PTB zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

Auftragnehmer: Technische Universität München
Institut für Radiochemie

Projektleiter:

Bearbeiter:

Thema: Eh/pH-Messungen und Sorptionsuntersuchungen
von Np, Pu und Tc an zementhaltigen geologischen
Proben im Grubengebäude Konrad

Berichtszeitraum: 1.11.1985 - 31.12.1986

München, Februar 1987

Der Bericht wurde im Auftrag der PHYSIKALISCH TECHNISCHEN BUNDESANSTALT (PTB) erstellt. Die PTB behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung der PTB zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Einleitung	1
2 Probencharakterisierung	2
2.1 Probenzusammensetzung	2
3 Experimentelle Durchführung der Eh- und pH-Messungen	4
3.1 Probenvorbereitung	4
3.2 pH-Messungen	4
3.3 Eh-Messungen	5
3.4 Ergebnisse der Eh- und pH-Messungen	6
4 Sorptionsexperimente	8
4.1 Experimentelle Durchführung der Sorptionsversuche	8
4.2 Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen	10
4.2.1 Ergebnisse der Experimente mit Neptunium	10
4.2.2 Ergebnisse der Experimente mit Plutonium	14
4.2.3 Ergebnisse der Experimente mit Technetium	16
4.3. Schlußbemerkung	17
5 Literatur	18
6 Abbildungen	20
7 Tabellen	37

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abb. 1 Probe PZ 35 F / Versatzmaterial / Str.670-Wasser Eh, Ph-Werte in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung	21
Abb. 2 Probe EZWOK 4 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser Eh, pH-Werte in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung	22
Abb. 3 Probe EZWOK 4 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser Eh, pH-Werte für verschiedene Probenzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Zeit	23
Abb. 4 Probe E 111 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser Eh, pH-Werte in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung	24
Abb. 5 Probe E 111 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser Eh, pH-Werte für verschiedene Probenzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Zeit	25
Abb. 6 Probe E 114 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser Eh, pH-Werte in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung	26
Abb. 7 Probe E 114 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser Eh, pH-Werte für verschiedene Probenzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Zeit	27
Abb. 8 Probe E 21 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser Eh, pH-Werte in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung	28
Abb. 9 Probe E 21 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser Eh, pH-Werte für verschiedene Probenzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Zeit	29
Abb. 10 Eh-pH-Diagramm für Neptunium in nicht carbonathaltigem Grundwasser	30
Abb. 11 Eh-pH-Diagramm für Neptunium in carbonathaltigem Grundwasser	31
Abb. 12 Abhängigkeit der R_s -Werte von der ^{237}Np -Konzentration	32
Abb. 13 Eh-pH-Diagramm für Plutonium in nicht carbonathaltigem Grundwasser	33
Abb. 14 Eh-pH-Diagramm für Plutonium in carbonathaltigem Grundwasser	34
Abb. 15 Abhängigkeit der R_s -Werte von der ^{238}Pu -Konzentration	35
Abb. 16 Eh-pH-Diagramm für Technetium in Grundwasser	36

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tab. 1 Chemische Analyse der verwendeten Zemente	38
Tab. 2 Zusammensetzung der zementierten Proben	39
Tab. 3 Zusammensetzung von WA-Verdampferkonzentrat	40
Tab. 4 Zusammensetzung von SWR-Verdampferkonzentrat	40
Tab. 5 Zusammensetzung von DWR-Verdampferkonzentrat	40
Tab. 6 Physikalische Größen der Konradwässer sowie Makro- und Spurenelementkonzentrationen	41
Tab. 7 pH- und Eh-Messungen von "Zement + Versatzmaterial-Konrad + Str.-670-Wasser; Zement: PZ 35 F	42
Tab. 8 pH- und Eh-Messungen von "Zement + Versatzmaterial-Konrad + Ort-300-Wasser; Zementprodukt: EZWOK 4	43
Tab. 9 pH- und Eh-Messungen von "Zement + Versatzmaterial-Konrad + Ort-300-Wasser; Zementprodukt: E 111	44
Tab. 10 pH- und Eh-Messungen von "Zement + Versatzmaterial-Konrad + Ort-300-Wasser; Zementprodukt: E 114	45
Tab. 11 pH- und Eh-Messungen von "Zement + Versatzmaterial-Konrad + Ort-300-Wasser; Zementprodukt: E 21	46
Tab. 12 Sorption von ^{237}Np in Ort-300-Wasser an Versatzmaterial oder Mischungen von Versatzmaterial mit Zementprodukten unter anaeroben Bedingungen	47
Tab. 13 Sorption von ^{238}Pu in Ort-300-Wasser an Versatzmaterial oder Mischungen von Versatzmaterial mit Zementprodukten unter anaeroben Bedingungen	48
Tab. 14 Sorption von ^{99}Tc in Ort-300-Wasser an Versatzmaterial oder Mischungen von Versatzmaterial mit Zementprodukten unter anaeroben Bedingungen	49

1 Einleitung

Zum Planfeststellungsverfahren der PTB für das Endlager für radioaktive Abfälle, Schachanlage Konrad, wurden Versuche zur Abschätzung von Störfallrisiken durchgeführt. Als Störfall wird ein Zutritt von Formationswässern an die eingelagerten Abfälle in der Nachbetriebsphase des geplanten Endlagers unterstellt. Hierbei stellt sich die Frage, welche pH- und Eh-Werte sich im Wasser des Grubengebäudes einstellen werden. Diese Parameter haben einen großen Einfluß auf die Löslichkeit verschiedener Radionuklide und somit auf die weitere Ausbreitung der Radionuklide über das Grubengelände hinaus.

Bei der Lagerung der Abfälle wird so verfahren, daß die radioaktiven Abfälle in Zement/Beton eingebunden oder fixiert werden. Die so hergestellten Abfallprodukte werden in Behälter aus Stahlblech, Gußeisen oder Beton verpackt und in die Stollen eingelagert. Übrigbleibende Hohlräume werden mit Versatzmaterial verfüllt. Eh und pH des im Grubengebäude eingeflossenen Wassers können somit durch Auslaugen von Zement, Versatzmaterial sowie der Wände des Grubengebäudes beeinflußt werden.

Zur Fragestellung, inwieweit sich pH und Eh der Wässer durch den Einfluß der Auslaugung von Zementprodukten ändern, wurden bisher Eh- und pH-Messungen an Auslauglösungen zementierter Abfallprodukte unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden im Bericht RCM 01986 [1] vom Juni 1986 mitgeteilt.

Im vorliegenden Bericht, der die wesentlichen Teile des RCM 01986-Berichts beinhaltet, soll die Frage untersucht werden, mit welchen Sorptionswerten unter diesen Umgebungsbedingungen für die Nuklide Np, Pu und Tc zu rechnen ist.

2 Probencharakterisierung

Das für die Versuche verwendete Versatzmaterial wurde 1983 von der FUB geliefert. Bei dem Versatzmaterial handelt es sich um Eisenoolith aus der Schachtanlage Konrad, einer Mischung des beim Vortrieb der Strecken 670, 402 und 360 gewonnenen Materials (Stratigraphische Einstufung: System Jura; Serie Malm). Für die Vorversuche (Tab. 7, Abb. 1) wurde Portlandzement PZ 35 F verwendet. Für die weiteren Versuche wurden die zementierten Abfallsimulate EZWOK 4, E 111, E 114 und E 21 verwendet. Die Probe E 21 wurde im November 1985 zusammen mit Angaben über die Zusammensetzung der Probe (Tab. 2) sowie der Zusammensetzung der Zemente (Tab. 1) von der INE-KfK geliefert. Die zementierten Abfallsimulate EZWOK 4, E 111 und E 114 wurden im November 1985 von der Fa. NUKEM zur Verfügung gestellt, zusammen mit Angaben über den Abfallkonzentratanteil der zementierten Proben (Tab. 2) und der Zusammensetzung der Abfallsimulate (Tab. 3 bis 5). Als Wasser wurde für die Vorversuche das Str.670-Wasser eingesetzt. Für die anderen Versuche wurde statt dessen das Ort-300-Wasser verwendet, um eine Beeinflussung der Untersuchungsergebnisse durch leicht unterschiedliche Wässer ausschließen zu können. Diese beiden Wässer werden als repräsentativ für die im Bereich des Grubengebäudes auftretenden Wässer angesehen. Die Analysendaten der beiden Wässer sind in Tab. 6 aufgetragen.

2.1 Probenzusammensetzung

Bei der Auswahl der Probenzusammensetzung stellt sich die Frage, ob zusätzlich zu Zement und Versatzmaterial das umgebende Oxfordgestein berücksichtigt werden sollte.

Von der PTB wurde die umgebende Raumbofläche mit $1.1 \times 10^6 \text{ m}^2$ angegeben. Für die angegebenen $1.4 \times 10^9 \text{ kg}$ Versatzmaterial wurde eine Oberfläche von $5 \times 10^{10} \text{ m}^2$ abgeschätzt. Aufgrund dieser Abschätzung wurde auf eine Beimengung von umgebenden Oxfordgesteinen zu dem Versatzmaterial verzichtet, zumal es sich bei dem Versatzmaterial um Oxfordgestein handelt.

Abschätzungen der PTB:

Zementprodukte und Behälter:	0.9×10^9	kg
Versatzmaterial:	1.4×10^9	kg
Auflockerungszone:	1.1×10^9	kg
Versatzmaterialoberfläche:	5×10^{10}	m ²
Raumoberfläche:	1.1×10^6	m ²
Wasservolumen:	10^9	l

Das Verhältnis von Zementprodukt zu Versatzmaterial liegt nach dieser Abschätzung bei 1/1.6 bzw. 61 Gew.% Versatzmaterial. Bei Einbeziehung der Auflockerungszone liegt das Verhältnis von Zementprodukt zu Versatzmaterial, wenn man das umgebende Oxfordgestein der Auflockerungszone dem Versatzmaterial zurechnet, bei 74 Gew.% Versatzmaterial. Untersucht wurden bei den Vorversuchen Proben mit einem Gewichtsverhältnis Zement zu Versatz von:

	Mischverhältnis						
Zement	0	5	10	25	50	75	100
Versatz	100	95	90	75	50	25	0

Für die weiteren Versuche wurden aufgrund der Ergebnisse der Vorversuchsreihe etwas andere Probenzusammensetzungen gewählt um den pH/Eh-Anderungsbereich besser zu dokumentieren. Gewichtsverhältnis von zementierten Proben zu Versatzmaterial bei den Versuchen mit EZWOK 4, E 111, E 114 und E 21:

	Mischverhältnis							
zementierte								
Probe	0	0.3	3	6	10	20	50	100
Versatz	100	99.7	97	94	90	80	50	0

Das Verhältnis von Wasser im Grubengebäude zu zementierte Proben plus Versatzmaterial wird mit 0.44 l/kg abgeschätzt. Die Versuche konnten mit einem derartigen V/m-Verhältnis nicht durchgeführt werden, da für

die pH- und Eh-Messungen etwas überstehendes Wasser benötigt wird. Bei einem V/m-Verhältnis von 0.44 werden die Proben lediglich angefeuchtet. Es wurde daher ein V/m-Verhältnis von 1 gewählt.

3 Experimentelle Durchführung der Eh- und pH-Messungen

3.1 Probenvorbereitung

Zur Beschleunigung der Auslaugreaktion und damit zur Erstellung des Lösegleichgewichts im kürzeren Versuchszeitraum wurden die gelieferten zementierten Probenblöcke mit einem Backenbrecher zerkleinert und anschließend in einer Kugelmühle gemahlen (Korngröße < 0.5 mm). Das Versatzmaterial wurde in der gelieferten Form (Korngröße < 2 mm) verwendet. Pro Probe wurden 50 g Feststoff in 100 ml PE-Weithalsflaschen eingewogen. Von jeder Mischung wurden 2 Parallelproben hergestellt. Die Proben wurden nach dem Einwiegen in eine Inertgasbox eingeschleust und mit jeweils 50 ml Grundwasser versetzt. Die Inertgasbox wurde während der Dauer der Experimente ständig mit einer Gasmischung von Argon mit 1 % CO_2 gespült. Die Beimischung von 1 % CO_2 zu dem Inertgas dient dazu den CO_2 -Partialdruck im Grubengebäude zu simulieren. Die Proben wurden in dieser Box gelagert. Die Eh- und pH-Messungen wurden ebenfalls in der Box ausgeführt, so daß die Proben nach dem Einwiegen nicht mehr mit Luft in Berührung kamen.

3.2 pH-Messungen

Zur Messung wurde eine kombinierte pH-Glaselektrode vom Typ "Ross", Modell Nr. 81-02 der Fa. Colora/Lorch eingesetzt. Die Eichung der Elektrode wurde mit folgenden technischen Pufferlösungen (Merck) durchgeführt:

pH der Pufferlösung bei 20 °C (± 0.02)	Merck-Nr.
2.00	9433
4.00	9435
5.00	9436
7.00	9439
9.00	9461
10.00	9438

Die Eichung wurde in Form einer absoluten Spannungsmessung durchgeführt. Aus den gemessenen Potentialen und den zugehörigen pH-Werten der Standardlösungen wurden die Eichgerade für die pH-Elektrode per linearer Regression berechnet. Für die pH-Bestimmung in den Proben wurde entsprechend den gemessenen Potentialen aus der Gleichung der Eichgeraden die pH-Werte berechnet.

3.3 Eh-Messungen

Die Messungen wurden mit Redox-Einstabmeßketten vom Typ "Pt-4805" der Fa. Ingold durchgeführt. Diese Einstabmeßkette enthält eine Pt-Elektrode sowie eine Ag/AgCl Bezugselektrode, weswegen zur Bestimmung der Eh-Wertes einer Lösung zu dem gemessenen Potential das Standardpotential der Bezugselektrode (210 mV bei 20 °C) hinzuaddiert werden muß. Vor der Messung wurde die Elektrode durch polieren der Oberfläche mit Schleifpaste gereinigt. Anschließend wurde die Elektrode für ca. 30 sek. in eine 10%ige Na_2SO_3 -Lösung zur Entfernung der Oxidschicht eingetaucht und danach mit bidestilliertem Wasser abgespült. Aufbewahrt wurde die Elektrode in 3 M KCl. Die Überprüfung der Elektrode erfolgte mit Redoxpufferlösungen (Ingold), die einen ähnlichen pH-Wert hatten, wie die zu messenden Wässer. Gemessen wurde nach 10 min, 1 h und 2 h. Sofern der Meßwert nach 2 h von dem nach 1 h abwich, wurde die Messung wiederholt.

3.4 Ergebnisse der Eh- und pH-Messungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 7 bis 11 sowie in den Abbildungen 1 bis 9 dargestellt. Abb. 1 zeigt die gemessenen pH- und Eh-Werte der Proben der Vorversuchsreihe mit dem Zement PZ 35 F in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der festen Phase der Proben, nach Ansetzen der Proben (Abb. 1a) und nach 9 Wochen Kontaktzeit (Abb. 1b). Die pH-Werte nehmen mit zunehmendem Zementanteil zu, die Eh-Werte nehmen mit zunehmendem Zementanteil ab. Bei der Probe mit 100 % Zementanteil wurde anfangs ein pH-Wert von 11.19 und ein Eh-Wert von +237 mV gemessen. Diese Werte änderten sich im Laufe von 9 Wochen zu pH = 12.22 und Eh = +48 mV. Ein deutlicher Einfluß des Versatzmaterials auf Eh und pH des Wassers macht sich ab einem Versatzmaterialanteil von 75 % und darüber bemerkbar.

Die Meßergebnisse der Versuche mit der Zementproduktprobe EZWOK 4 sind in Tabelle 8 aufgetragen. Die Abb. 2a zeigt die pH- und Eh-Werte dieser Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung nach Ansatz der Proben, Abb. 2b nach 23 Wochen Kontaktzeit. In Abb. 3a sind die pH-Werte und in Abb. 3b die Eh-Werte von Proben mit verschiedenen Mischungsverhältnissen Zementprodukt/Versatzmaterial in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der Einfluß des Versatzmaterials auf pH und Eh der Wässer ist bereits bei den Proben mit 50 % Anteil an Versatzmaterial deutlich. Die pH-Werte zeigen mit der Zeit nur geringe Änderungen. Die pH-Werte der Proben mit 6 % Zementproduktanteil und darüber sind gegenüber dem Anfangs-pH leicht gestiegen. Bei den Proben mit weniger Zementproduktanteil leicht gesunken. Die Eh-Werte nehmen bei den Proben die Zement enthalten mit der Zeit ab. Die größte Abnahme des Eh-Wertes erfolgt bei den Proben mit 50 % und 100 % Zementproduktanteil innerhalb der ersten 4 Wochen. Nach 11 Wochen bleibt der Eh-Wert in etwa konstant. Der Eh-Wert der Probe mit 20 % Zementproduktanteil nimmt in den ersten 4 Wochen nur leicht ab. Zwischen 11 und 17 Wochen erfolgt dann eine starke Abnahme um 300 mV, danach bleibt der Eh-Wert fast konstant. Der Eh-Wert der Probe mit 10 % Zementproduktanteil nimmt kontinuierlich ab, wobei die stärkste

Abnahme zwischen 11 und 23 Wochen Kontaktzeit stattfindet. Der Eh-Wert der Probe mit 6 % Zementproduktanteil nimmt in den ersten 17 Wochen kontinuierlich von 240 mV auf 164 mV ab und zwischen 17 und 23 Wochen dann stärker von 164 mV auf 2 mV.

Die Versuchsreihe mit der Zementproduktprobe E 111 (Tabelle 9, Abb. 4 und 5) zeigt, daß sich die pH-Werte mit der Zeit nur wenig ändern (Abb. 5a). Bei den Proben mit einem Zementproduktanteil von 10 % bis 100 % stellt sich mit der Zeit in etwa der gleiche Eh-Wert ein (Abb. 4b und 5b), wie es tendentiell auch bei der Probenreihe mit EZWOK 4 zu beobachten ist.

Ein ähnliches Verhalten wie die Versuchsreihe mit E 111 zeigt auch die Versuchsreihe mit dem Zementprodukt E 114 (Tabelle 10, Abb. 6 und 7), bei der sich die pH-Werte ebenfalls nur wenig mit der Zeit ändern (Abb. 7a) und die Eh-Werte für Proben mit einem Zementproduktanteil zwischen 10 % und 100 % in etwa den gleichen Wert aufweisen. Im Gegensatz zur Versuchsreihe mit E 111 nehmen die Eh-Werte bei dieser Versuchsreihe im Laufe der Zeit ab.

Die Versuchsreihe mit dem Zementprodukt E 21 (Tabelle 11, Abb. 8 und 9) zeigt ähnliche Ergebnisse wie die Versuchsreihe mit E 114.

Zusammenfassend kann man schließen, daß die Proben mit NaNO_3 -Konditionierung (EZWOK 4 und E 21) eine starke Eh-Änderung vorweisen (Tabellen 8 und 11), viel mehr als die reine Zementprobe ohne Konditionierung mit Abfallflüssigkeit (vgl. Tabelle 7). Die sulfat- und borathaltigen Proben (Tabellen 9 bzw. 10) zeigen schwächere Eh-Änderungen.

Die durch die Konditionierung bewirkte Eh-Änderung, in Bezug auf den zur Konditionierung des Wassers verwendeten Zement, bzw. in Bezug auf das verwendete Zementprodukt, nimmt in folgender Reihenfolge ab:

Nitratbasis > Boratbasis > Sulfatbasis > Reinzement

Auf die pH-Änderung hat die Art des Zements keinen wesentlichen Einfluß.

4 Sorptionsexperimente

Sorptionsversuche wurden durchgeführt um festzustellen, welchen Einfluß die Zementzugabe und die dadurch bewirkte pH- und Eh-Änderung der Wässer auf die Sorption der Nuklide Np, Pu und Tc hat.

Für die Sorptionsexperimente werden die Feststoffe mit den jeweiligen aktiven Grundwässern nach entsprechender Konditionierung versetzt und durch Aktivitätsmessung in der flüssigen Phase der

$$\text{Verteilungskoeffizient} = \frac{\text{Aktivität je 1 g Feststoff}}{\text{Aktivität je 1 cm}^3 \text{ Lösung}}$$

bestimmt. Die Messung der Aktivitätsänderung des aktiven Grundwassers in Kontakt mit zunächst inaktivem Feststoff liefert den Sorptionskoeffizienten R_S ; die Bestimmung der Aktivität, die von aktivem Feststoff in inaktives Grundwasser übergeht, führt zu dem Desorptionskoeffizienten R_D . Im Falle eines reversiblen Sorptionsgleichgewichts gilt $R_S = R_D = K_d$; bei teilweise irreversibler Sorption wird $R_D > R_S$. Zur Ermittlung der Sorptionsdaten wird die Methode der Batchversuche angewandt.

4.1 Experimentelle Durchführung der Sorptionsversuche

Für die Versuche wurden die Proben der pH/Eh-Untersuchungsreihe mit 20 % und 50 % Zementproduktanteil verwendet sowie zum Vergleich die Probe die nur Versatzmaterial enthielt. Die Proben mit 20 % und 50 % Zementproduktanteil sind von der Zusammensetzung her den angenommenen realen Bedingungen am nächsten. Die berechneten Werte des Zementproduktanteils liegen zwischen minimal 26 % und maximal 39 % (s. Abschnitt 2.1).

Zur Vorbereitung der Sorptionsversuche wurde das Überstehende Wasser der Proben über 450 nm abfiltriert und mit den Nukliden versetzt. Verwendet wurden die Isotope Np-237, Pu-238 und Tc-99.

Das Neptunium wurde den Wässern als festes NpO_2OH zugesetzt. Konzentrationsmessungen nach 7 Tagen Konditionierungsdauer zeigten, daß das Neptunium nur in der Lösung der Versatzmaterial-Probe in ausreichender Konzentration für die Sorptionsexperimente gelöst war, so daß zu diesem Zeitpunkt nur mit dieser Probe Sorptionsexperimente angesetzt werden konnten. In den Wässern die mit Zementprodukten konditioniert waren, war das Neptunium nicht nachweisbar ($<10^{-8}$ mol/L). Nach 71 Tagen hatte sich Neptunium dann auch in der Lösung von Probe EZWOK4, die einen etwas niedrigeren pH-Wert (pH 10.65) als die anderen Proben mit Zementproduktzusätzen aufwies, in hinreichender Konzentration (1.8×10^{-6} mol/L) gelöst.

Festzustellen war, daß NpO_2OH bei $\text{pH} > 11$ nicht in nachweisbaren Konzentrationen gelöst wurde (Np-Konzentration $< 1 \times 10^{-8}$ mol/L). Um überhaupt Np für Sorptionsversuche in Lösung zu bekommen wurde den Proben in denen sich Np unterhalb der Nachweisgrenze gelöst hatte ($< 1 \times 10^{-8}$ mol/L) zusätzlich gelöstes Np aus einer schwach sauren Lösung im Verhältnis von 1:80 zugesetzt. Der pH-Wert der Wässer wurde hierdurch auf pH 6.4 bis 7.0 erniedrigt, der Eh-Wert der Wässer auf +270 bis +466 mV erhöht und das Np blieb in Lösung. Die Np-Konzentration in diesen Wässern betrug zwischen 1.5×10^{-6} bis 3.6×10^{-5} mol/L. Mit diesen Wässern wurden dann die Sorptionsexperimente angesetzt und die daraus resultierenden Ergebnisse wurden in Abb. 12 interpretiert.

Das Plutonium wurde den Wässern, da für eine ausreichend lange Konditionierungszeit nicht genügend Zeit vorhanden war, aus einem mit Plutonium konditionierten Gorleben-Modellwasser (Modellwasser MW4, Konditionierungszeit 2 Jahre) zugesetzt. Um die Beeinträchtigung des Ort-300-Wassers durch die Beimengung des Gorleben-Wassers so gering wie möglich zu halten, wurde ein möglichst niedriges Mischungsverhältnis von 1:80 gewählt, wodurch theoretisch eine Pu-Konzentration von ca. 5×10^{-9} mol/L in den Ausgangswässern der Sorptionsproben er-

halten worden wäre. Nach 7 Tagen Konditionierungszeit war das Plutonium nur in dem mit Versatzmaterial konditionierten Wasser in Lösung geblieben. In den anderen Wässern war die Konzentration auf unter 10 % der Ausgangskonzentration abgefallen. Durch eine weitere Zugabe der Pu-Lösung im Verhältnis von 1:80 konnte die Pu-Konzentration in den Wässern nicht wesentlich erhöht werden (auf die Frage der Löslichkeit von Plutonium in Grundwässern wird in Abschnitt 4.2.2 eingegangen). Für die Proben mit Zementproduktzusatz wurden Pu-Konzentrationen von 9×10^{-11} bis 7×10^{-10} mol/L erhalten. Die pH-Werte lagen dabei im Bereich von pH 7.9 bis 10.4, die Eh-Werte im Bereich von +280 bis +374 mV. Da eine weitere zusätzliche Zugaben von Pu-Lösung die Wässer zu sehr in der chemischen Zusammensetzung verändert hätte, wurden die Sorptionsexperimente mit diesen Wässern angesetzt, obwohl die Pu-Konzentration für Sorptionsexperimente etwas niedrig war, was den Nachteil hat, daß keine hohen R_S -Werte bestimmt werden können.

Um die Konditionierungszeit der Ausgangswässer der Sorptionsproben abzukürzen, wurde das Technetium den Wässern als Pertechetat aus einem mit Tc-99 konditionierten Gorleben-Modellwasser (Modellwasser MW2, Konditionierungszeit 2 Jahre) im Verhältnis 1:70 zugesetzt, wodurch eine Tc-Konzentration von ca. 6×10^{-7} mol/L in den Ausgangswässern der Sorptionsproben eingestellt wurde, die in etwa der maximalen angenommenen Tc-Konzentration im Grubengebäude (nach Angaben der PTB) entsprach. Eine Überprüfung der Tc-Konzentration in den Wässern nach 7 Tagen Konditionierungszeit ergab, daß Technetium in allen Wässern in Lösung geblieben war, so daß mit allen vorgesehenen Proben Sorptionsexperimente durchgeführt werden konnten.

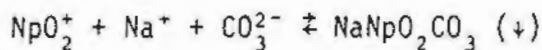
4.2 Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen

4.2.1 Ergebnisse der Experimente mit Neptunium

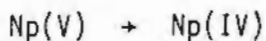
In nicht carbonathaltigen Wässern sollte Np unter natürlichen Bedingungen als fünfwertiges NpO_2^+ vorliegen (Abb. 10). Unter reduzierenden

den Bedingungen als vierwertiges Np(OH)_4 oder Np(OH)_x^{4-x} . In carbonathaltigen Wässern, wie sie für anaerobe Bedingungen unter einer CO_2 -haltigen Atmosphäre erwartet werden, können auch andere Wertigkeiten auftreten (Abb. 11).

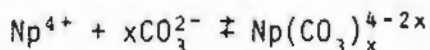
Die Löslichkeit von Np wäre dann bestimmt entweder durch das Gleichgewicht



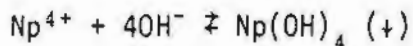
oder durch Reduktion des Neptuniums zu vierwertigem Neptunium



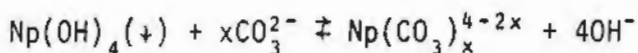
das dann analoge Komplexe zu dem Pu(IV) bilden kann



oder ausfällt



und durch die langsame Reaktion



wieder in Lösung gehen kann.

Wie erwähnt, wurden für NpO_2OH bei $\text{pH} > 11$ in den stark salinen mit Zementprodukten/Versatzmaterial unter Argon-Atmosphäre (+1 % CO_2) konditionierten Ort-300-Wasser eine Löslichkeit von $< 10^{-8}$ mol/L gefunden. Dies ist im Widerspruch zu Literaturangaben die für nicht-carbonathaltige Wässer und pH-Werten zwischen 11 und 12 Löslichkeiten für Np(V) von 10^{-6} bis 10^{-7} mol/L vorweisen [7]. In carbonathaltigen Wässern sollte die Löslichkeit durch die komplexierende Wirkung der

Carbonationen noch höher sein. Nach den Angaben der Lit. [8] liegt die Löslichkeit von $\text{NaNpO}_2\text{CO}_3$ für pH 11 bei 10^{-4} mol/L (in 3 M NaClO_4). Untersuchungen zur Löslichkeit von Np(V) in Ort-300-Wasser in Abhängigkeit des pH-Wertes, die zur Zeit von uns durchgeführt werden, bestätigen die Löslichkeit des Np(V) bei pH 11.5 von ca. 10^{-8} mol/L. Die in dieser Untersuchung gefundene Np-Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert liegt deutlich unter der in der Lit. [7] angegebenen. Die niedrige Löslichkeit von Np bei pH 11.5 in Ort-300-Wasser kann somit auf die chemischen Unterschiede zwischen der in der Lit. [7] verwendeten 1M NaClO_4 ohne CO_2 -Kontakt und dem Ort-300-Wasser und der nicht erfolgenden Carbonatkomplexierung erklärt werden. Eine andere Erklärung für die von uns gefundene niedrige Löslichkeit des Neptuniums wäre die Reduktion des Np(V) zu Np(IV) und Ausfällung von Np(OH)_4 bei niedrigen Eh-Werten ($\text{Eh} < 0$) und höherem pH ($\text{pH} > 11$), welches dann wegen der langsamen Kinetik der Komplexierung von Neptunium(IV)hydroxid durch Carbonationen, in der uns zur Verfügung stehenden kurzen Zeitspanne nicht wieder in Lösung gehen konnte.

Da es aufgrund des Vergleichs mit Literaturangaben nicht sicher erschien, daß die Löslichkeit von Np bei $\text{pH} > 11$ unter 10^{-8} mol/L beträgt (die Sorptionsexperimente hätten sich dann erübrigt, da diese Np-237-Konzentration mit der für die Sorptionsexperimente verwendeten Meßmethode nicht mehr nachgewiesen werden kann), wurde die Np-Konzentration unter Störung des System-Gleichgewichts erhöht. Für die Sorptionsexperimente wurde hierbei erwartet, daß sich das Gleichgewicht aufgrund der Pufferwirkung der festen Phase wieder einstellen würde. Die Frage, die sich hierbei stellt ist, ob die aus diesen Experimenten erhaltenen R_s -Werte durch eine Sorption des Neptuniums an der festen Phase erhalten werden, oder aber durch Ausfällungen von Np-Hydroxiden oder -Carbonaten. Letzteres, eine Ausfällung, würde die gefundenen Werte für die Löslichkeit des Neptuniums bestätigen. Die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen sind in der Tabelle 12 wiedergegeben. Die pH-Werte haben nach 10 Wochen Kontaktzeit die ursprünglichen Werte wieder erreicht. Die Eh-Werte liegen bei den Proben die Zementprodukte enthalten noch wesentlich über den Gleichgewichtswert-

ten (vgl. Angaben in Tabn. 8-11). Ein Vergleich mit den Eh-Werten der inaktiven Proben in Abhängigkeit von der Konditionierungszeit zeigt, daß die Kontaktzeit bei den Sorptionsexperimenten für die Einstellung des Gleichgewichts zu kurz war, da auch bei der Konditionierung der inaktiven Proben bei einem V/m-Verhältnis von $V/m = 1$ die Zeit bis zum Erreichen der niedrigen Eh-Werte für die Probe mit EZWOK4 - 20 % (Tab. 8), 11 Wochen und für die anderen Proben mit 50 und 20 % Zementproduktanteil (Tabn. 9, 10 und 11), 17 Wochen betrug. Bei den ungünstigeren V/m-Verhältnissen der Sorptionsproben von $V/m = 2$ dürfte die Zeit bis zur Erreichung des Gleichgewichts noch länger sein.

Für die Beurteilung der R_S -Werte stellt sich die Frage, ob diese durch Ausfällung oder durch Sorption des Neptuniums erhalten wurden. Bei einer Sorption sollten die R_S -Werte unabhängig von der Ausgangskonzentration des Nuklids sein, wenn die Nuklidkonzentrationen in der flüssigen Phase der Sorptionsproben unterhalb der Löslichkeit vorliegen.

Trägt man die erhaltenen R_S -Werte gegen die Np-Ausgangskonzentrationen der Sorptionsproben auf (Abb. 12), so findet man, daß eindeutig eine Ausfällung stattgefunden hat. Dies zeigt die lineare Abhängigkeit der R_S -Werte von der Np-Ausgangskonzentration. Entsprechend liegen alle Np-Konzentrationen in der flüssigen Phase der Sorptionsproben bei ca. 1×10^{-8} mol/L, entsprechend der Löslichkeit des Neptuniums bei pH 11.5 (mit Ausnahme der Sorptionsprobe mit 100 % Versatzmaterial, die bei pH 6.3 eine höhere Np-Konzentration um 4×10^{-8} mol/L aufweist). Extrapoliert man die R_S -Werte auf die Np-Konzentration von $< 10^{-8}$ mol/L für die gefundene Löslichkeit des Neptuniums, so erhält man für diese Konzentration einen R_S -Wert von

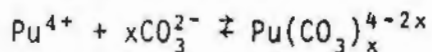
$$R_S < 2.2 \text{ cm}^3/\text{g} \quad \text{bei Np-Konz. } < 10^{-8} \text{ mol/L.}$$

Diese Werte dürften die Sorption von Np(V) an den zementprodukthaltigen Proben beschreiben.

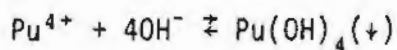
Für Np(IV) würde eine dem Pu(IV) entsprechende Löslichkeit und Sorption erwartet, die, wie auch die Werte für Pu(IV), durch Carbonatkomplexierung beeinflusst sein könnte.

4.2.2 Ergebnisse der Experimente mit Plutonium

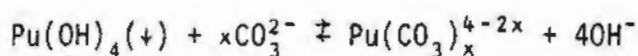
Unter leicht reduzierenden Bedingungen bis leicht oxidierenden Bedingungen sollte in nicht carbonathaltigen Wässern hauptsächlich vierwertiges Plutonium in Lösung sein [5] (s. auch Abb. 13). In carbonathaltigen Lösungen (Abb. 14) sollte das Plutonium bei pH >12 je nach Redoxpotential der Lösung als dreiwertiges $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ oder als sechswertiges $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ in der Lösung auftreten, bei einem pH-Wert zwischen 9 und 12 eventuell auch als vierwertiges $\text{Pu}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$. Die Löslichkeit von vierwertigem Plutonium in Wasser ist abhängig von der Carbonatkonzentration des Wassers [9,10,11]. Bei pH 11 wird in einer an Carbonat gesättigten Lösung (im offenen Carbonatsystem) eine Löslichkeit für Pu(IV) von ca. 10^{-4} mol/L gefunden [10]. In nicht-carbonathaltigen Wässern wird für pH > 9 eine Löslichkeit von ca. 10^{-10} mol/L angegeben [9,10,11]. Die beobachtete Pu-Löslichkeit in den mit Zementprodukten konditionierten Wässern deutet somit an, daß in diesen Wässern keine Pu-Carbonatkomplexe nach



gebildet wurden. Die Löslichkeit des Plutoniums dürfte durch die Bildung von Plutonium(IV)hydroxid



beschrieben werden. Eine Komplexierung durch Carbonationen und eine hierdurch bedingte Erhöhung der Löslichkeit kann durch die langsame Reaktion



erfolgen. In der uns zur Verfügung stehenden kurzen Untersuchungszeit konnte sich dieses kinetisch gehemmte Gleichgewicht offensichtlich nicht einstellen.

Die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen sind in Tabelle 13 wiedergegeben. Die pH-Werte haben nach 3 bis 4 Wochen Kontaktzeit den ursprünglichen Wert erreicht. Die Eh-Werte liegen wie bei den Np-Sorptionsproben über den Gleichgewichtswerten der inaktiven Proben (vgl. Angaben in Tabn. 8-11), was durch die langsame Einstellung des Gleichgewichts erklärt werden kann. Die Plutoniumkonzentration in den Wässern der Sorptionsproben die Zementprodukte enthalten sind nach 23 bis 27 Tagen Kontaktzeit, unabhängig von der Ausgangskonzentration, für alle Proben fast gleich hoch und liegen deutlich über der Nachweisgrenze der Meßmethode. Entsprechend werden mit zunehmender Plutonium-Ausgangskonzentration zunehmend höhere R_S -Werte erhalten, wie eine Auftragung der R_S -Werte gegen die Pu-Ausgangskonzentrationen der Sorptionsproben zeigt (Abb. 15). Dies bedeutet, daß die Konzentrationsabnahme in den Wässern der Sorptionsproben durch Pu-Ausfällungen durch Überschreiten der Löslichkeitsgrenze und nicht durch Sorption von Pu an der festen Phase bedingt ist. Die Konzentration in den Wässern der Sorptionsproben mit $\text{pH} > 10$ entspricht somit der Löslichkeit des Plutoniums. Dies bedeutet, daß die Löslichkeit des Plutoniums für $\text{pH} 11$ bei ca. 10^{-11} mol/L liegt und bestätigt die niedrigen Konzentrationswerte der Löslichkeitsbestimmung.

Die für die zementproduktthaltigen Proben gefundenen R_S -Werte in Tab. 13 sind somit zu hoch, da diese Werte durch Ausfällungen erhalten wurden. Aus der Extrapolation der R_S -Werte auf eine Pu-Ausgangskonzentration von 10^{-11} mol/L erhält man für die Sorptionsproben die Zementprodukte enthalten einen R_S -Wert von

$$R_S = 30 \text{ cm}^3/\text{g} \quad \text{bei Pu-Konz.} = 10^{-11} \text{ mol/L.}$$

Plutonium sorbiert demnach bei $\text{pH} > 11$ nur relativ schwach an den Zementproben. Für die Versatzmaterialprobe, in deren Wasser bei pH

6.3 keine Pu-Ausfällung zu beobachten war, wird eine wesentlich höhere Sorption gefunden ($R_s > 6300$). Es ist nicht anzunehmen, daß Plutonium durch eine Abnahme des Eh-Wertes, wie bei Einstellung des System-Gleichgewichts zu erwarten ist, die Wertigkeit ändert.

Geht man davon aus, daß obige Angaben für die Sorption von Plutonium für $\text{Pu}(\text{OH})_4$ gilt, worauf auch die geringe Löslichkeit schließen läßt, so muß angenommen werden, daß, falls im System-Gleichgewicht eine Carbonatkomplexierung des Plutoniums stattfindet, die Sorption abnimmt. Auch eine Reduktion zu dreiwertigem Plutonium bei niedrigem Eh-Wert, die eher für Pu-Carbonatkomplexe als für $\text{Pu}(\text{OH})_4$ zu erwarten ist, würde die Sorption wahrscheinlich nicht erhöhen, da dreiwertige Aktinoide, wie Americium, in der Regel ähnlich stark sorbieren wie vierwertige. Es gibt somit keinen Hinweis darauf, daß die Sorption von Plutonium an zementproduktthaltigen Proben im System-Gleichgewicht, höher sein werden als hier angegeben.

4.2.3 Ergebnisse der Experimente mit Technetium

Die Eh-pH-Beziehungen für die Technetium-Spezies können nach Allard [2] wie folgt beschrieben werden:

- a) TcO_4^- im Bereich $\text{Eh} > 0.45 - 0.06 \text{ pH}$
- b) $\text{TcO}(\text{OH})_2$ im Bereich $0.45 - 0.06 \text{ pH} > \text{Eh} > 0.27 - 0.06 \text{ pH}$
- c) $\text{Tc}(s)$ im Bereich $\text{Eh} < 0.27 - 0.06 \text{ pH}$

Für oxidierende Bedingungen (a) wird eine hohe Löslichkeit von Tc gefunden (11 mol/L nach Lit. [13]).

Unter schwach reduzierenden Bedingungen (b) wird eine Löslichkeit für Tc von 10^{-5} mol/L angegeben (Lit. [2]). Kanellakopulos [4] findet unter schwach reduzierenden Bedingungen eine Löslichkeit von $> 10^{-6} \text{ mol/L}$. Für stark reduzierende Bedingungen (c) beträgt die Löslichkeit von Tc $< 10^{-9} \text{ mol/L}$ (nach Lit. [2]).

In der Abbildung 16 sind unsere Meßwerte für Eh und pH der Wässer im Kontakt mit der festen Phase, zusammen mit den Bereichsangaben von Allard [2] für oxidierende und reduzierende Bedingungen, aufgetragen. Hiernach liegen in 3 Wässern oxidierende Bedingungen vor und in den anderen Wässern leicht oxidierende bis leicht reduzierende Bedingungen. Dementsprechend sollte die Löslichkeit des Technetiums in diesen Wässern bei 10^{-5} mol/L, oder, unter oxidierenden Bedingungen, darüber liegen. Unsere Beobachtung, daß bei den vorgegebenen Tc-Konzentrationen von maximal 7×10^{-7} mol/L keine Ausfällungen auch unter eher reduzierenden Bedingungen auftraten, stimmt mit den Angaben von Lit. [2] überein.

Die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen (Tabelle 14) zeigen wie bei den Experimenten mit Np und Pu die Einstellung des System-pH-Wertes, und die noch nicht wieder erfolgte Einstellung des Eh-Wertes bei den Proben die Zementprodukte enthalten. An dem Versatzmaterial ist die Sorption von Tc unter anaeroben Bedingungen ähnlich niedrig wie unter aeroben Bedingungen an anderen "Konrad-Proben" [3]. Dies kann mit den oxidierenden Bedingungen dieser Probe erklärt werden. An den Proben die Zementprodukte enthalten ist die Sorption von Tc wesentlich höher. Für die Proben mit einem Anteil von 50 % Zementprodukt werden R_s -Werte von 7 bis 8 cm^3/g erhalten. Für die Proben mit 20 % Zementproduktanteil liegen die R_s -Werte zwischen 46 und 77 cm^3/g . Eine eindeutige Erklärung für diese Systematik kann noch nicht gegeben werden. Eine hohe Sorption deutet aber auf eine Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) hin.

4.3 Schlußbemerkung

Aus den Sorptionsexperimenten und den Untersuchungen zur Eh/pH-Gleichgewichtseinstellung der Systeme ist der logische Verlauf, bezüglich der Kinetik, deutlich erkennbar. Eindeutig feststellbare Ergebnisse können aber nur aus Langzeitversuchen erhalten werden.

5 Literatur

- [1] J.I. Kim, F. Dienstbach, M. Hämmerle, "Redoxpotential und pH-Bestimmungen an Auslauglösungen zementierter Abfallprodukte im geologischen Milieu Konrad", Institut für Radiochemie der TU München, RCM 01986 (1986)
- [2] B. Allard, B. Torstenfelt, "On the Solubility of Technetium in Geochemical Systems", SKBF/KBS TR-83-60 (1983)
- [3] J.I. Kim, F. Dienstbach et al., "Nuklidmigration (Np, Pu, Am, Tc) im Deckgebirge des Endlagerortes Konrad", Institut für Radiochemie der TU München, RCM 03585 (1986)
- [4] B. Kanellakopoulos, Ch. Apostolidis, J.I. Kim, W. Treiber "Chemistry of the NpO_2^+ and TcO_4^- Ions in Saturated Saline Solutions and their Sorption Behaviour on Halides", Preprint 1987
- [5] B. Allard, "Actinide Solution Equilibrium and Solubility in Geologic Systems", KSBF/KBS TR-83-35 (1983)
- [6] B. Skytte-Jensen, "The Geochemistry Radionuclides with long Half-Lives", Risø-R-430 (Risø Nat. Lab.) (1980)
- [7] Ch. Lierse, W. Treiber, J.I. Kim, "Hydrolysis Reactions of Neptunium V", Radiochimica Acta 38, 27 (1985)
- [8] T. Berthoud, C. Dautel, N. Delorme et al. "Etude du Comportement Physico-Chimique des Elements Transuraniens Dans les Stockages de Dechets Radioactifs", Contract No. WAS 83.361.7 (Ss) Rapport Semestriel No. 2 (1983)
- [9] J.I. Kim, W. Treiber, Ch. Lierse, P. Offermann, "Solubility and Colloid Generation of Plutonium from Leaching of a HLW Glass in Salt Solutions", Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, ed. by C.M. Jantzen, J.A. Stone, R.C. Ewins (Mater. Res. Soc. Pittsburgh), S. 359 (1985)

- [10] Ch. Lierse, J.I. Kim, "Chemisches Verhalten von Plutonium in natürlichen aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen", Institut für Radiochemie der TU München, RCM 02286 (1986)
- [11] J.I. Kim, "Chemical Behaviour of transuranic Elements in Natural Aquatic Systems", Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, editet by A.J. Freeman and C. Keller, Elsevier Science Publishers B.V. 1986, S. 413
- [12] Ch. Lierse, K. Büppelmann, S. Magirus, J.I. Kim, "Radiolyse-Einfluß auf das Redoxverhalten von Np, Pu und Am in konzentrierten Salzlösungen", PTB-SE-14 (1986) S. 64
- [13] J. Paquette, J.A.K. Raid, E.L.J. Rosinger, "Review of Technetium Behaviour in Relation to Nuclear Waste Disposal", Report TR-25 (1980)

6 ABBILDUNGEN

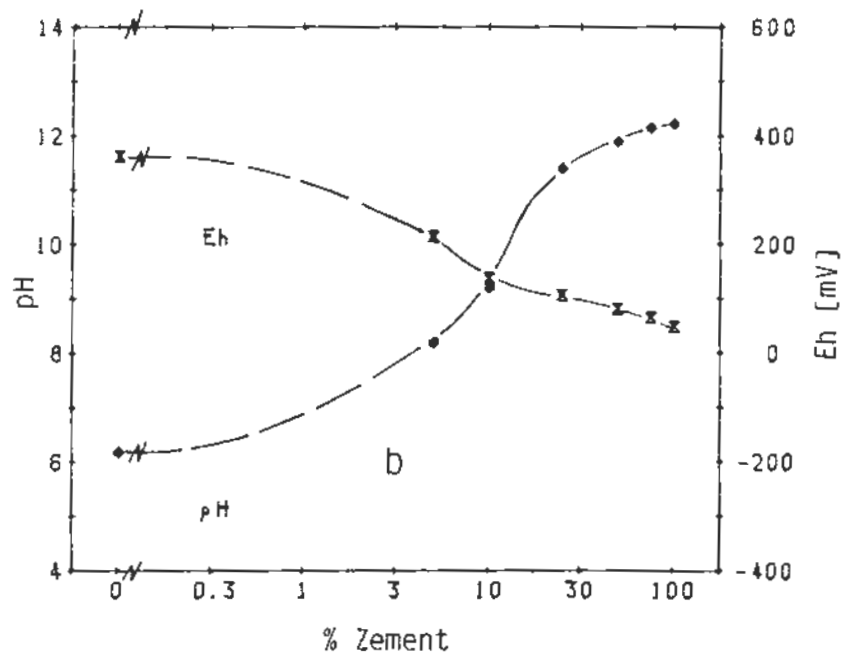
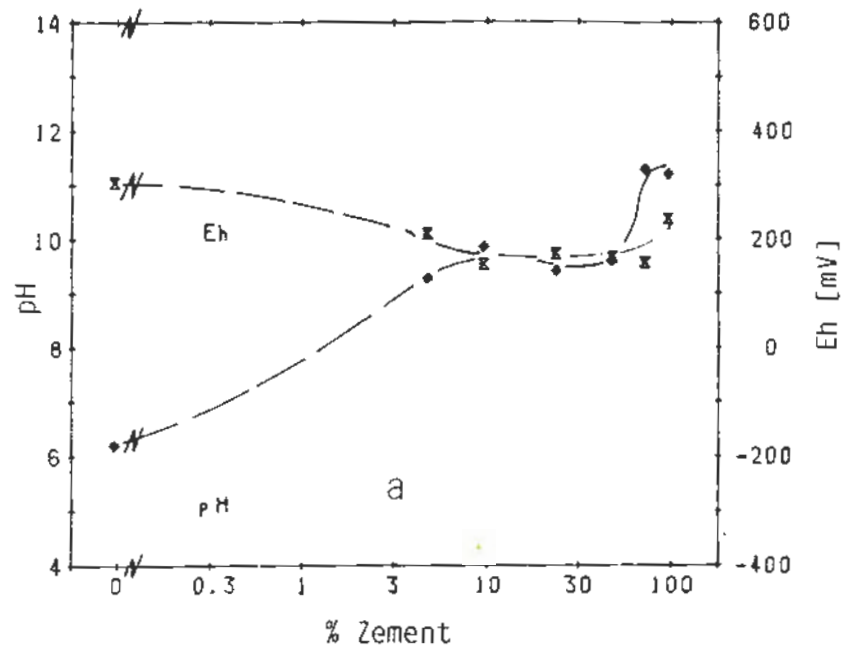


Abb. 1: Probe PZ 35 F / Versatzmaterial / Str.670-Wasser

Eh-, pH-Werte in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung

a) nach dem Ansatz

b) nach 9 Wochen

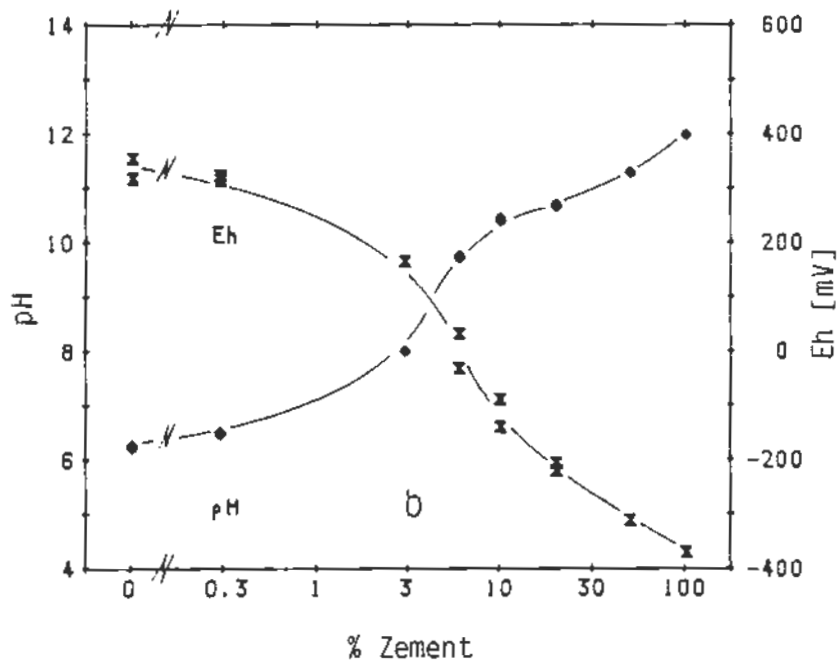
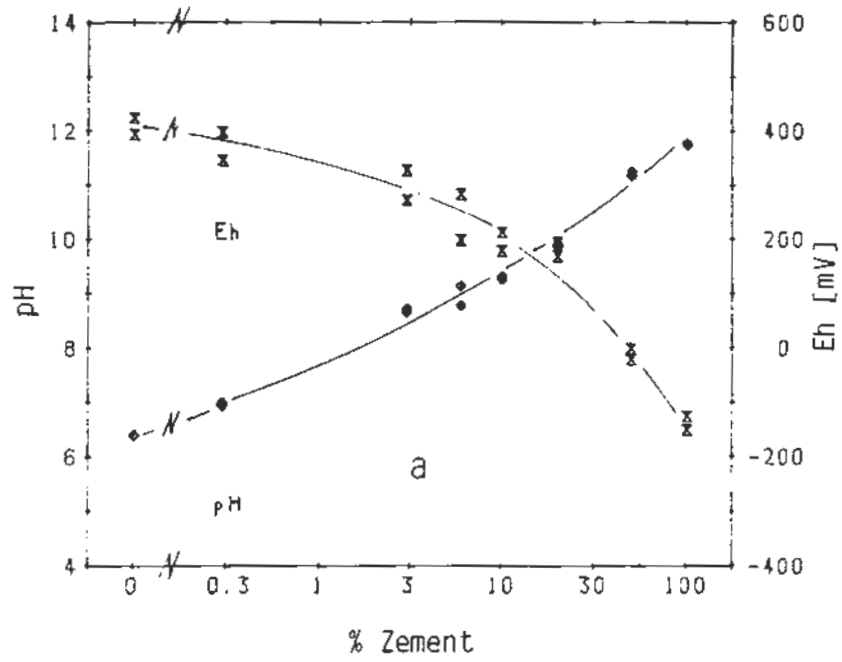


Abb. 2: Probe EZWOK 4 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser

Eh-, pH-Werte in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung
 a) nach dem Ansatz
 b) nach 23 Wochen

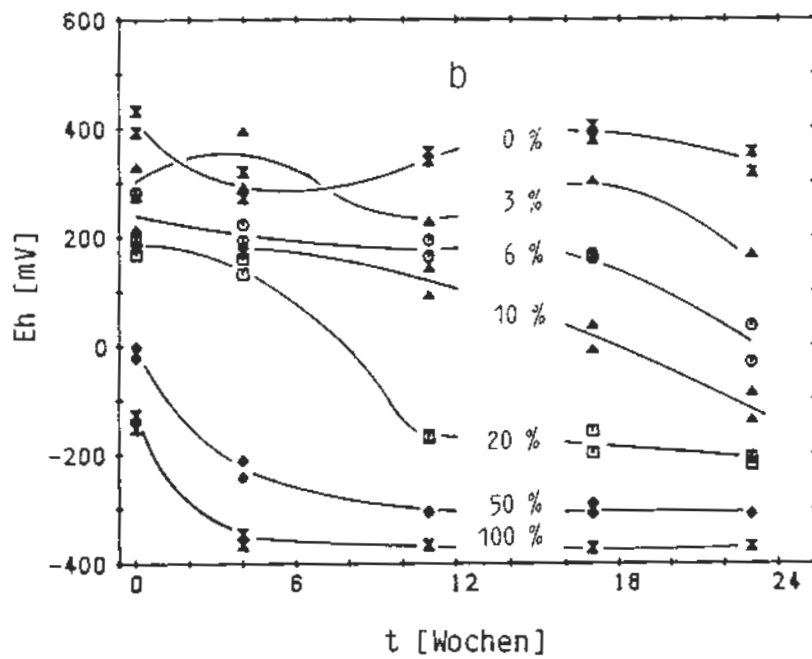
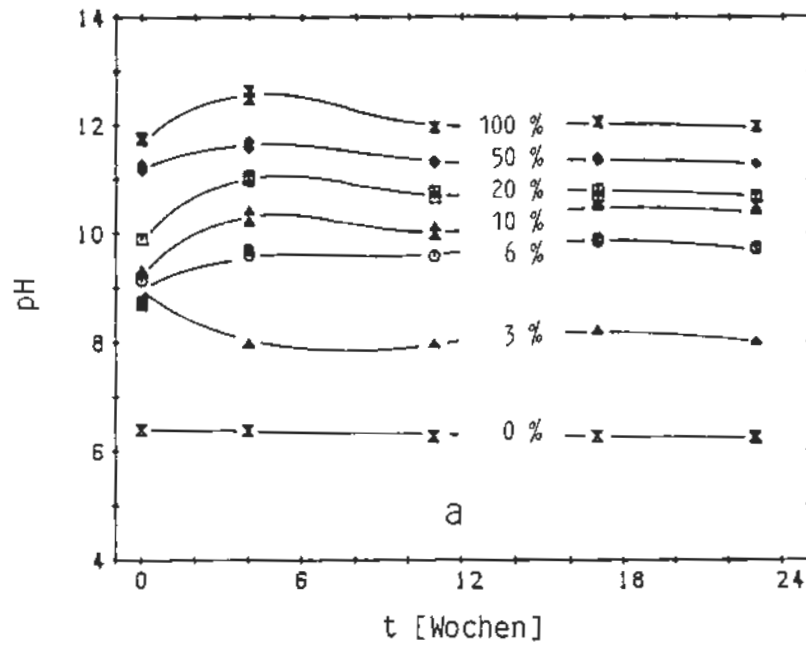


Abb. 3: Probe EZWOK 4 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser

Eh-, pH-Werte für verschiedene Probenzusammensetzungen
in Abhängigkeit von der Zeit (Angaben der Probenzusammensetzung
in % Zement)

a) pH-Werte

b) Eh-Werte

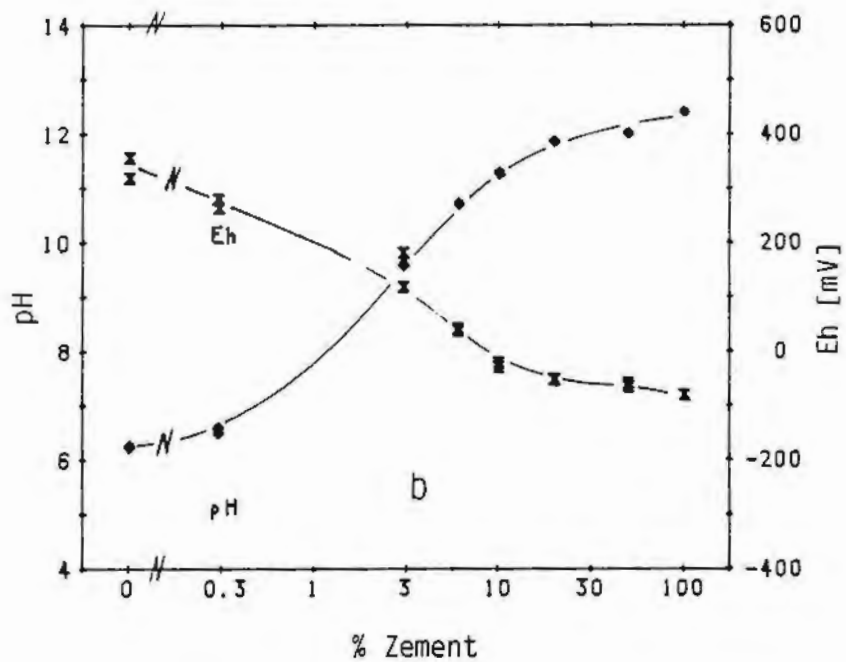
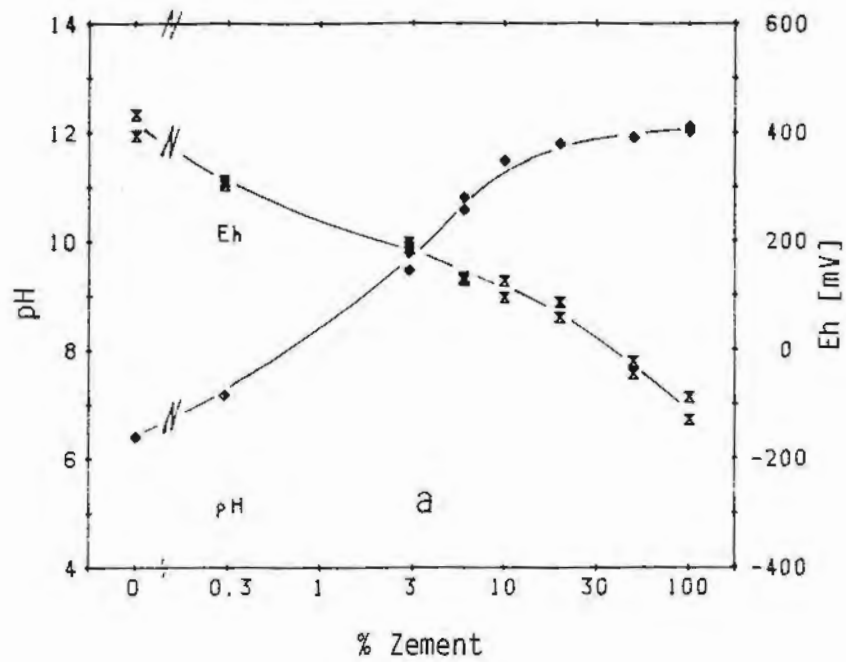


Abb. 4: Probe E 111 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser

Eh-, pH-Werte in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung

a) nach dem Ansatz

b) nach 23 Wochen

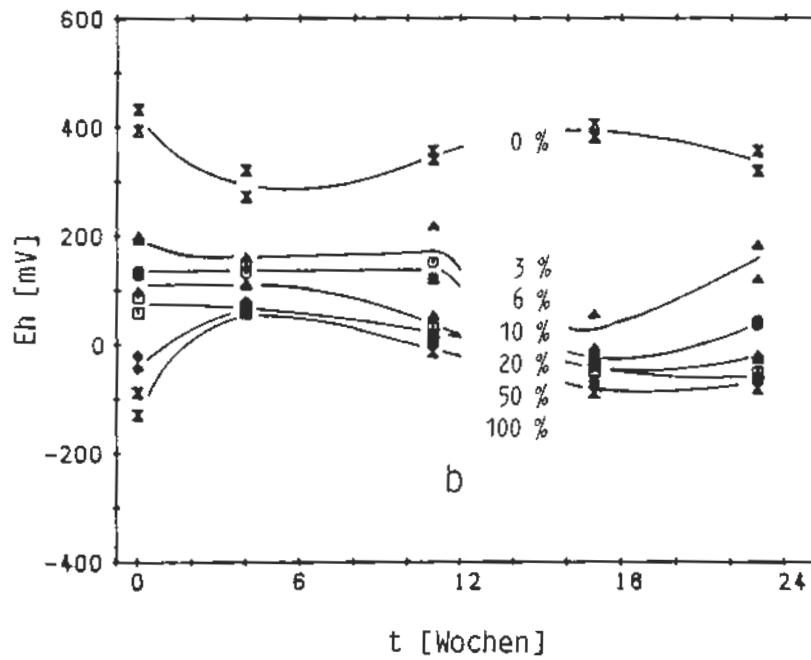
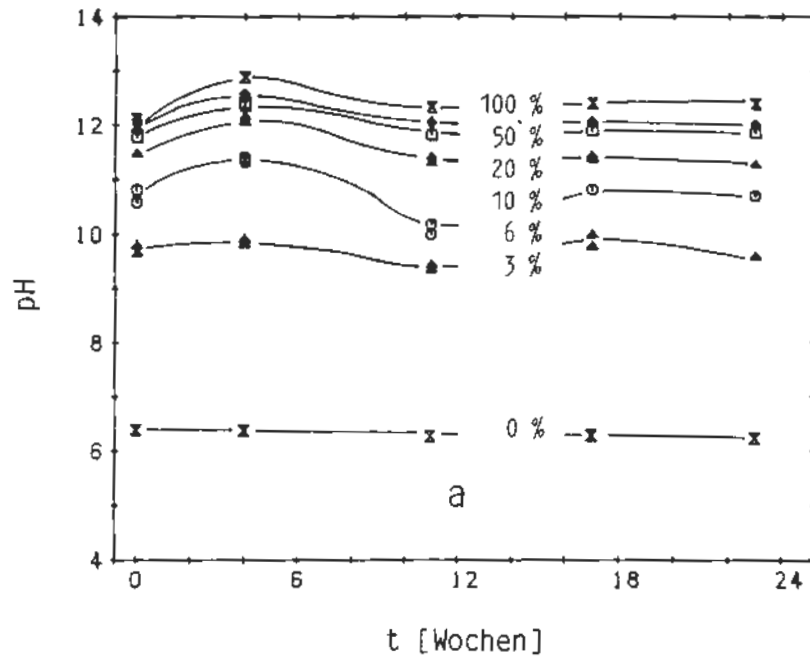


Abb. 5: Probe E 111 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser

Eh-, pH-Werte für verschiedene Probenzusammensetzungen
in Abhängigkeit von der Zeit (Angaben der Probenzusammensetzung
in % Zement)

a) pH-Werte

b) Eh-Werte

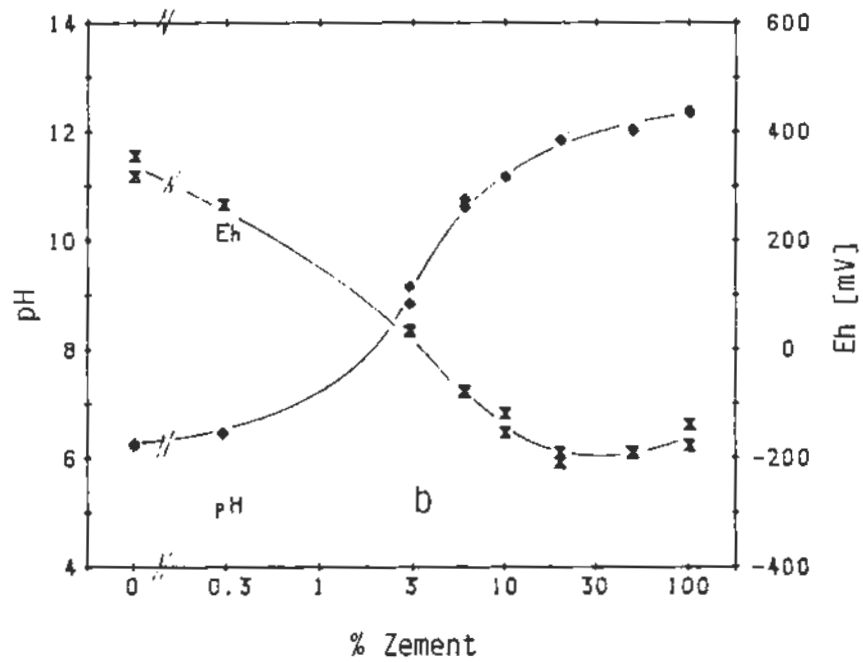
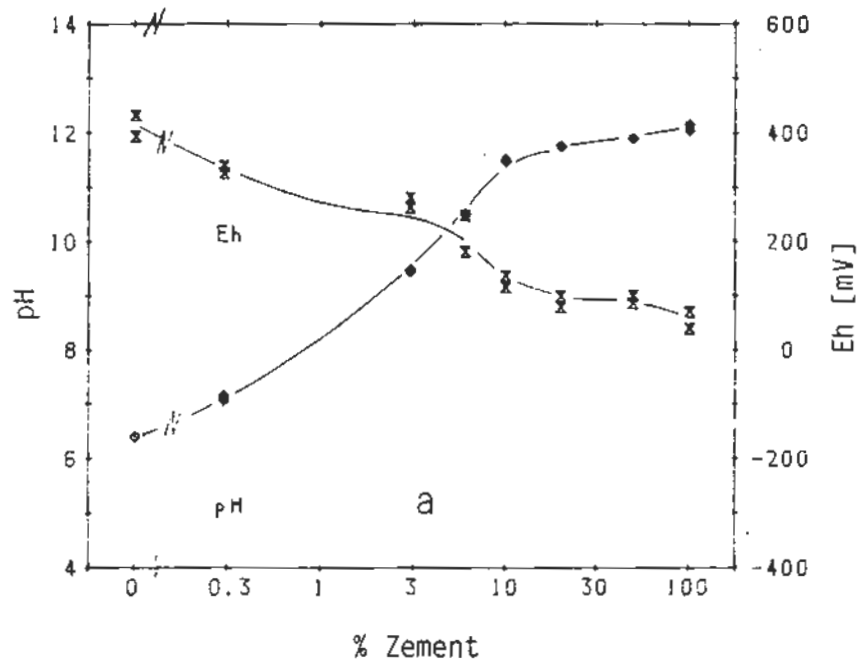


Abb. 6: Probe E 114 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser

Eh-, pH-Werte in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung

a) nach dem Ansatz

b) nach 23 Wochen

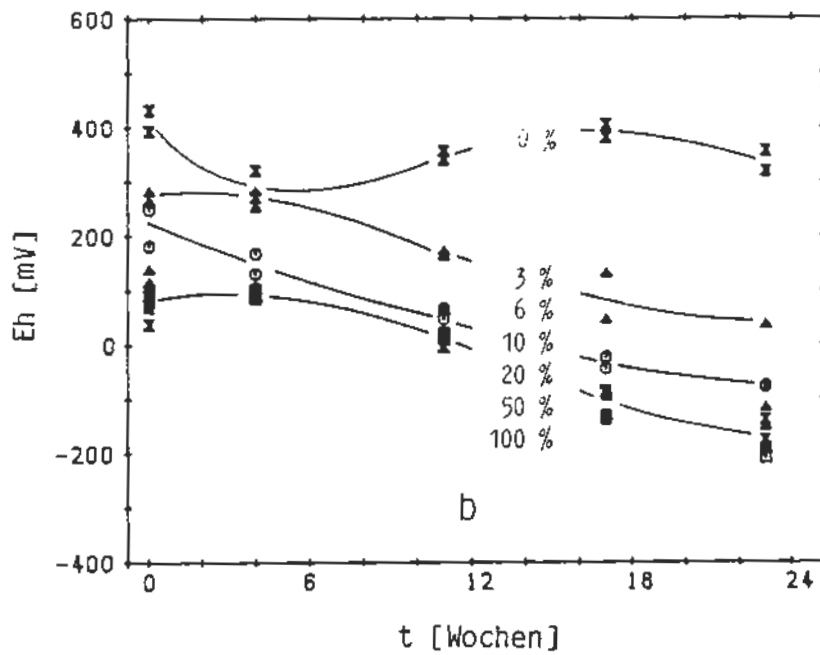
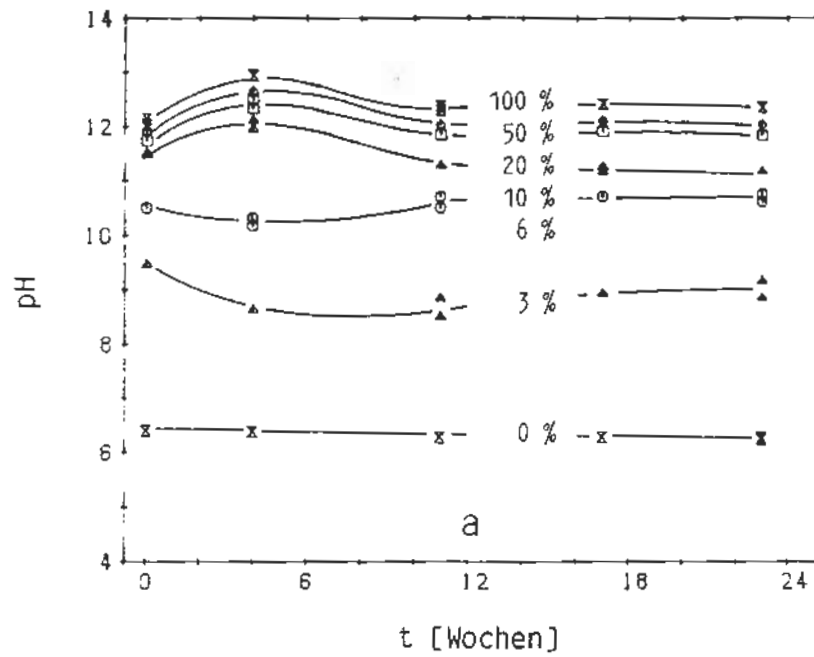


Abb. 7: Probe E 114 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser

Eh-, pH-Werte für verschiedene Probenzusammensetzungen
in Abhängigkeit von der Zeit (Angaben der Probenzusammensetzung
in % Zement)

a) pH-Werte

b) Eh-Werte

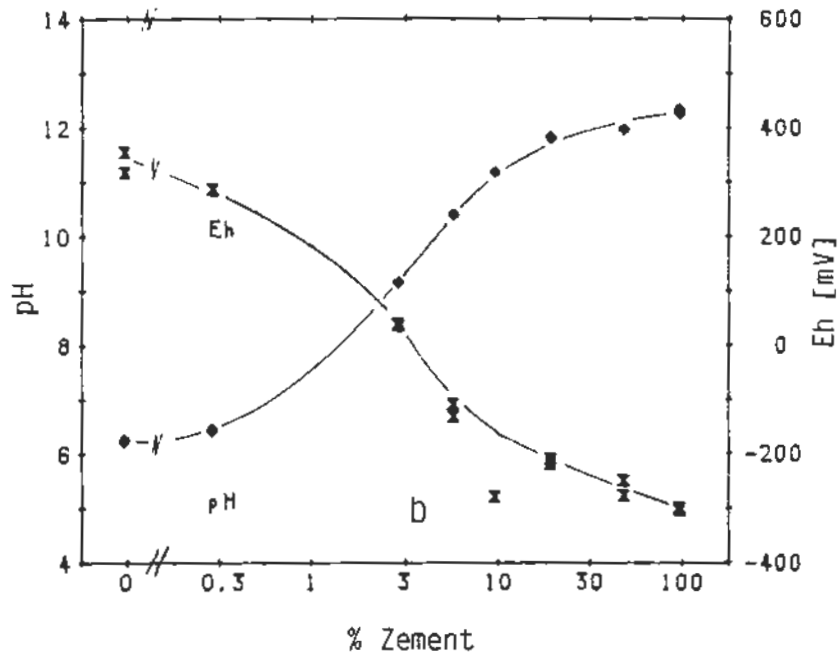
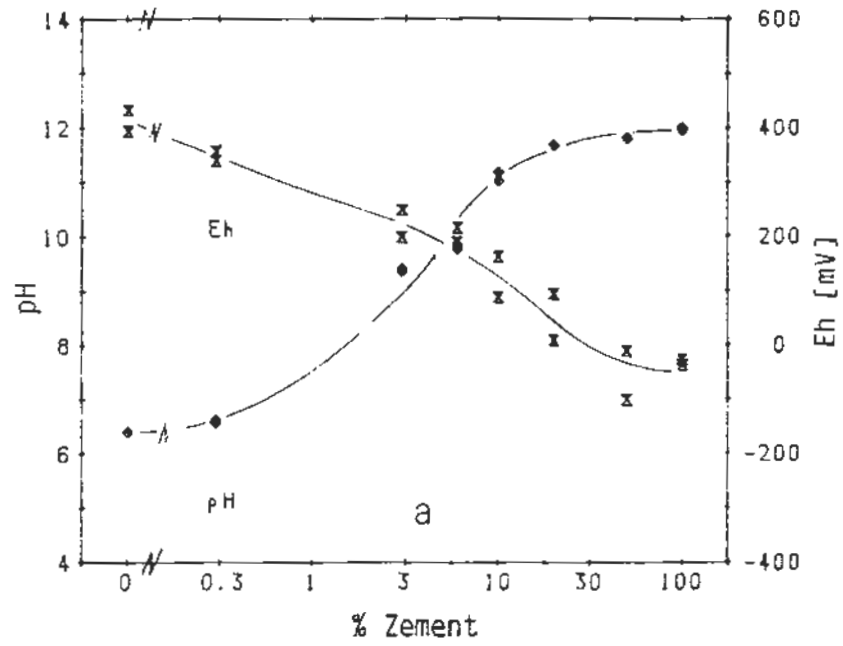


Abb. 8: Probe E 21 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser

Eh-, pH-Werte in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung

a) nach dem Ansatz

b) nach 23 Wochen

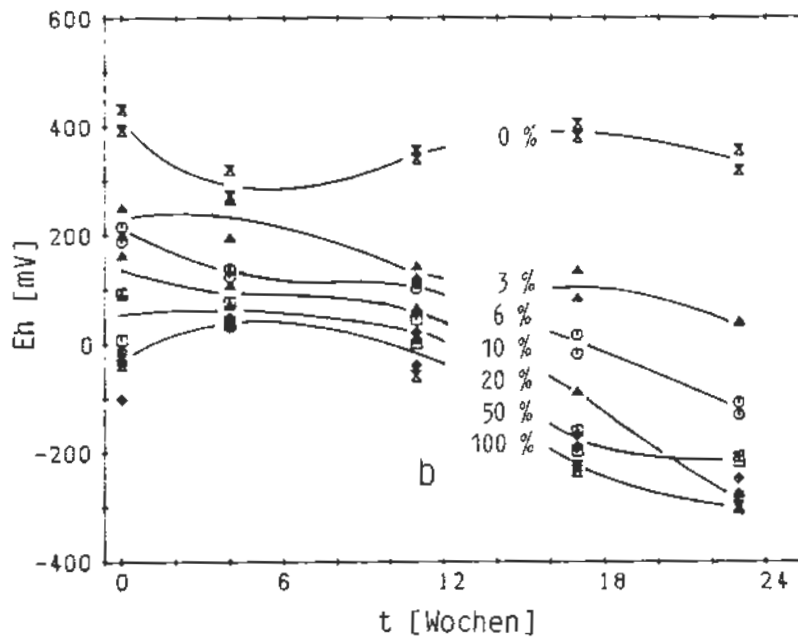
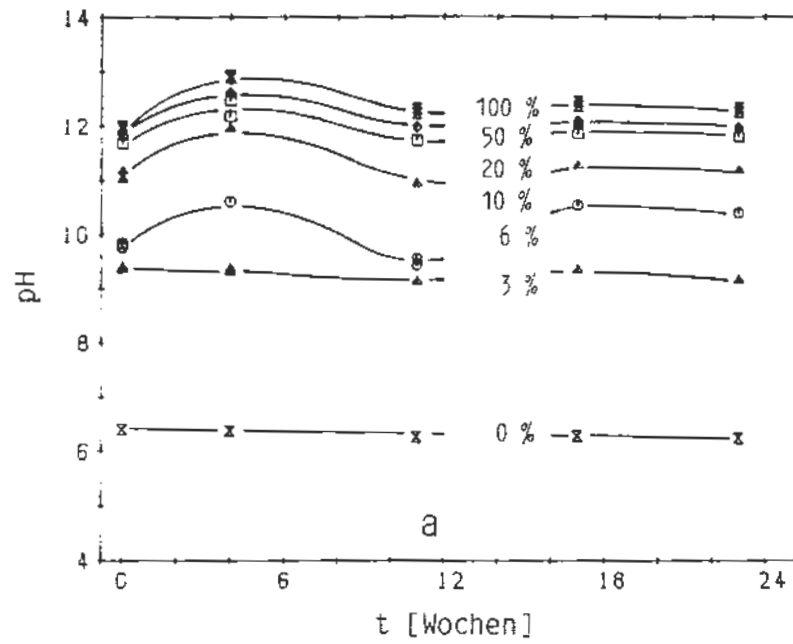


Abb. 9: Probe E 21 / Versatzmaterial / Ort-300-Wasser

Eh-, pH-Werte für verschiedene Probenzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Zeit (Angaben der Probenzusammensetzung in % Zement)

a) pH-Werte

b) Eh-Werte

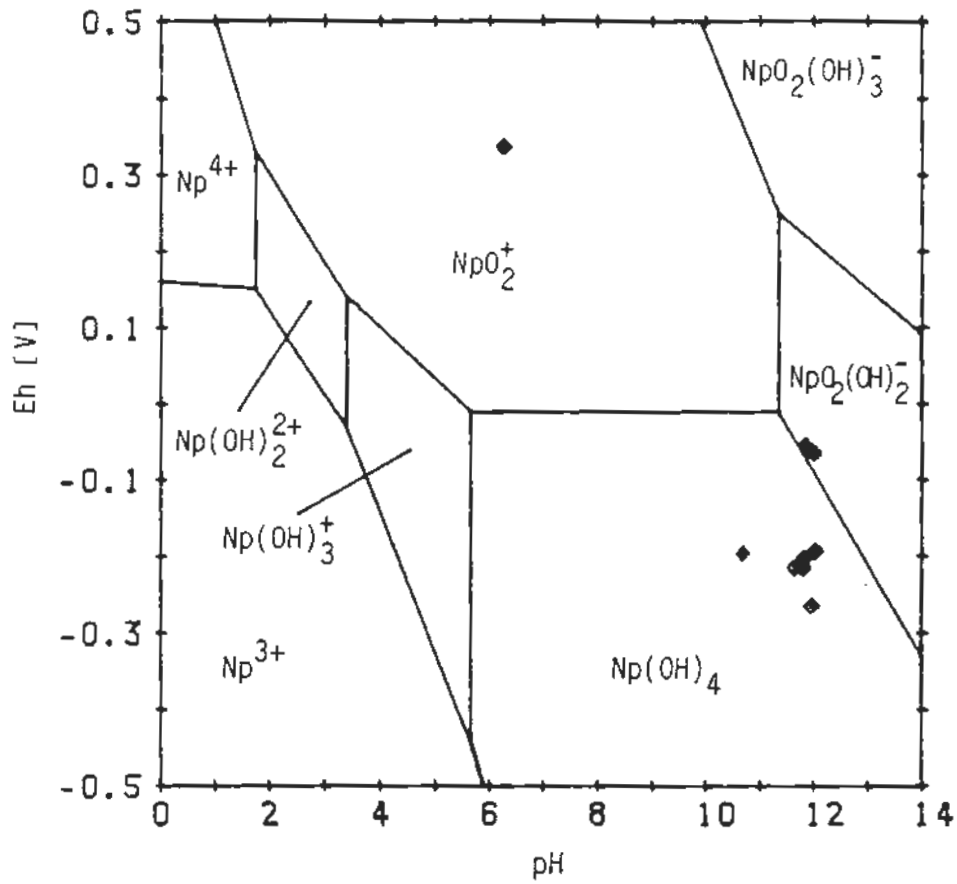


Abb. 10: Eh-pH-Diagramm für Neptunium in nicht carbonathaltigen Grundwässern nach [12]; Punkte: Eh-pH-Werte der konditionierten inaktiven Ort-300-Wässer in Kontakt mit der festen Phase

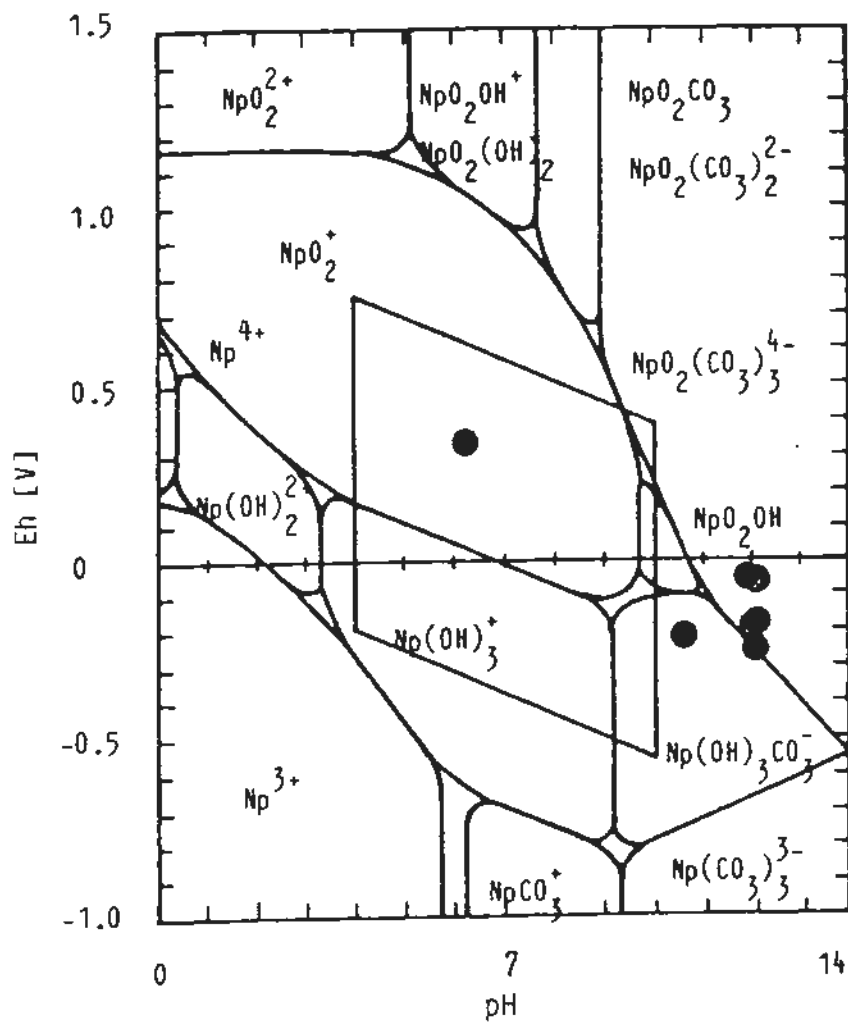


Abb. 11: Eh-pH-Diagramm für Neptunium in carbonathaltigen Grundwässern nach [6]; Punkte: Eh-pH-Werte der konditionierten inaktiven Ort-300-Wässer in Kontakt mit der festen Phase. Die Konditionen für natürliche Wässer liegen im Bereich des eingezeichneten Fensters.

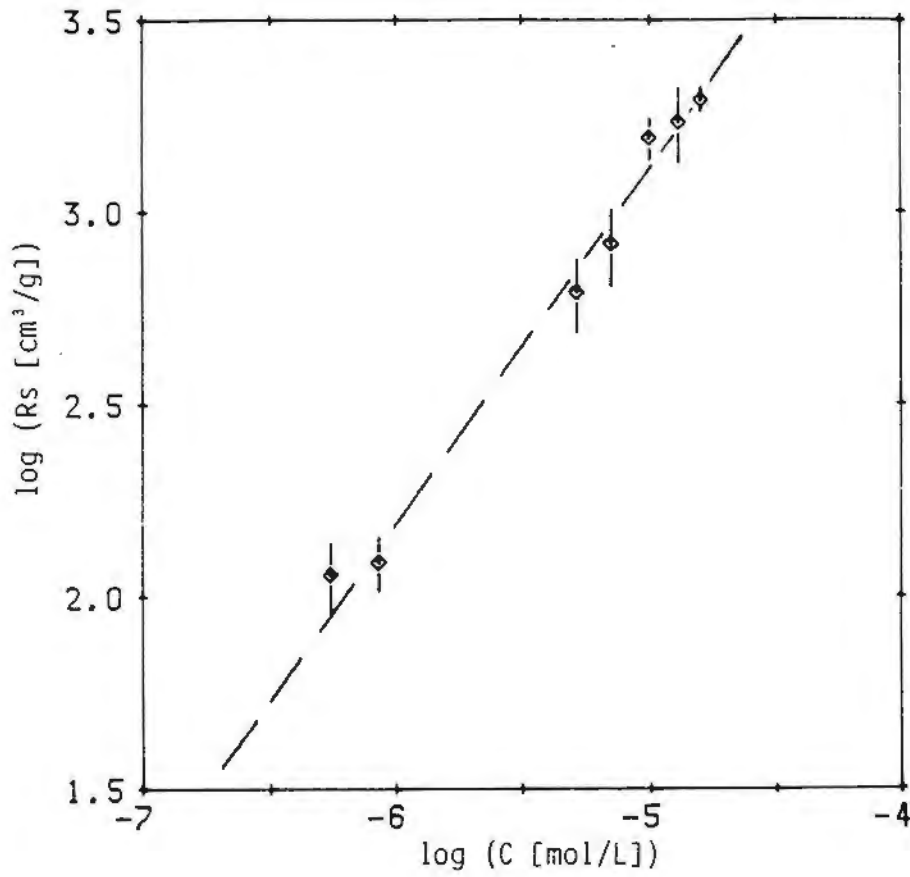


Abb. 12: Sorptionskoeffizienten R_s für ^{237}Np in Abhängigkeit von der RN-Ausgangskonzentration

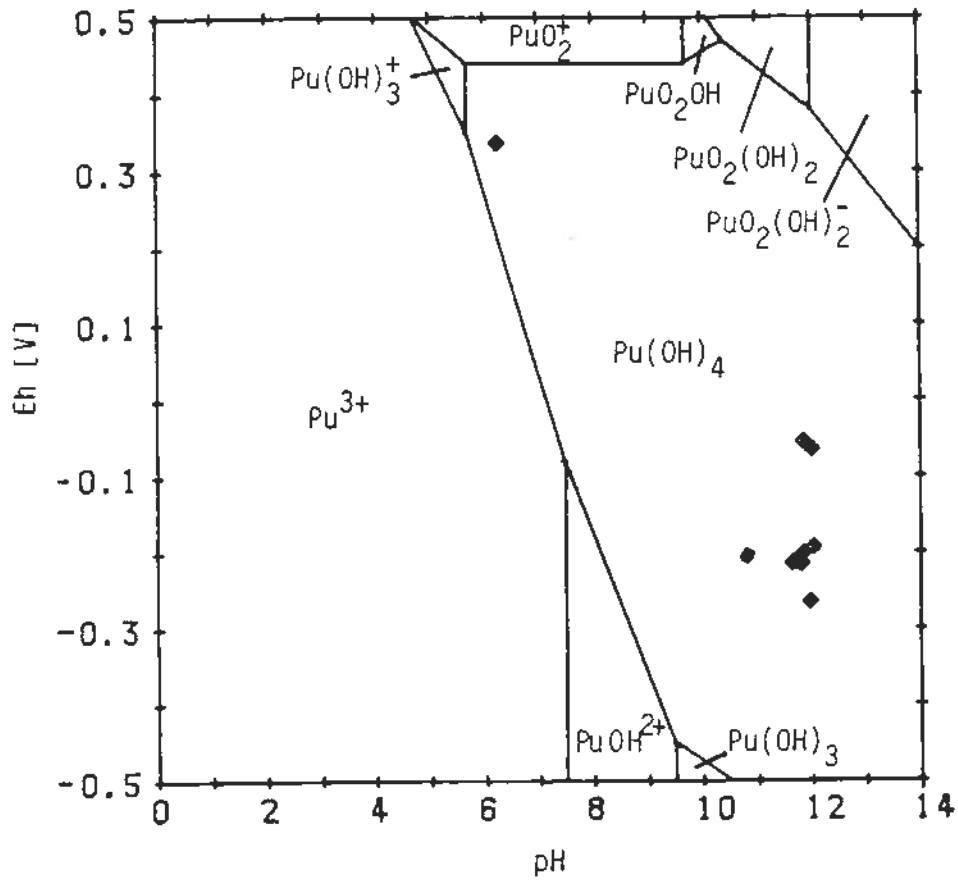


Abb. 13: Eh-pH-Diagramm für Plutonium in nicht carbonathaltigen Grundwässern nach [12]; Punkte: Eh-pH-Werte der konditionierten inaktiven Ort-300-Wässer in Kontakt mit der festen Phase

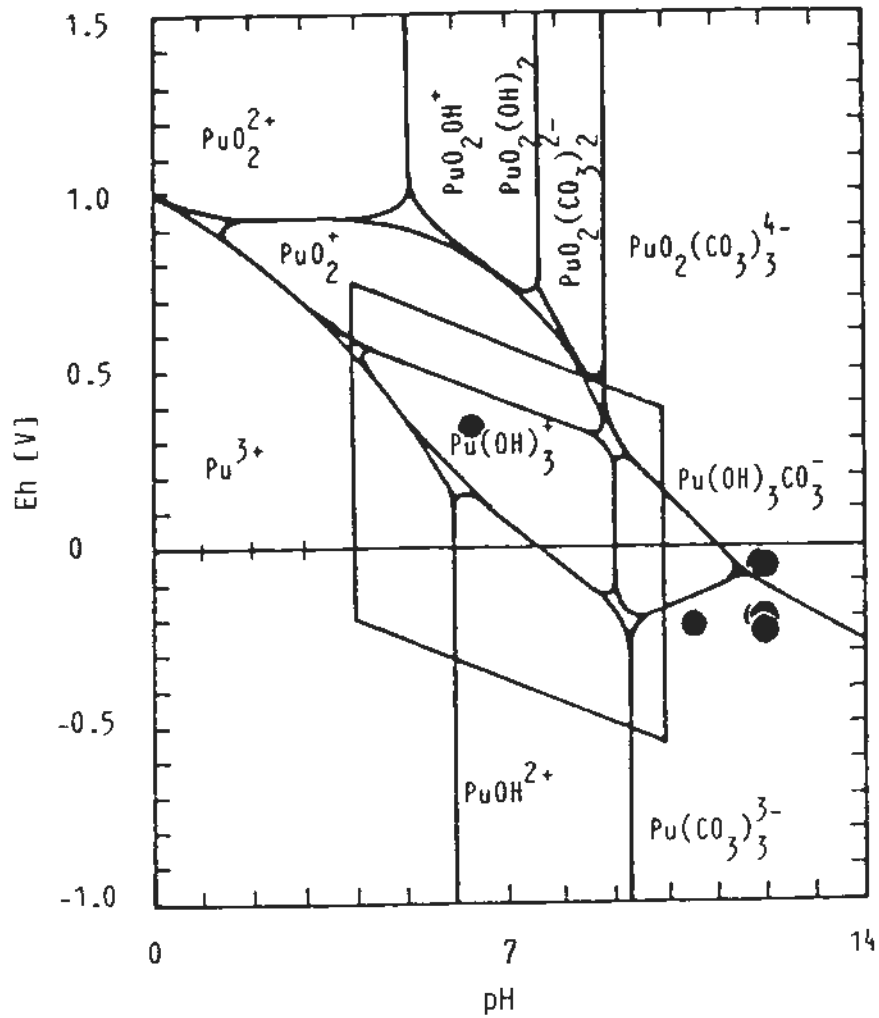


Abb. 14: Eh-pH-Diagramm für Plutonium in carbonathaltigen Grundwässern nach [6]; Punkte: Eh-pH-Werte der konditionierten inaktiven Ort-300-Wässer in Kontakt mit der festen Phase. Die Konditionen für natürliche Wässer liegen im Bereich des eingezeichneten Fensters

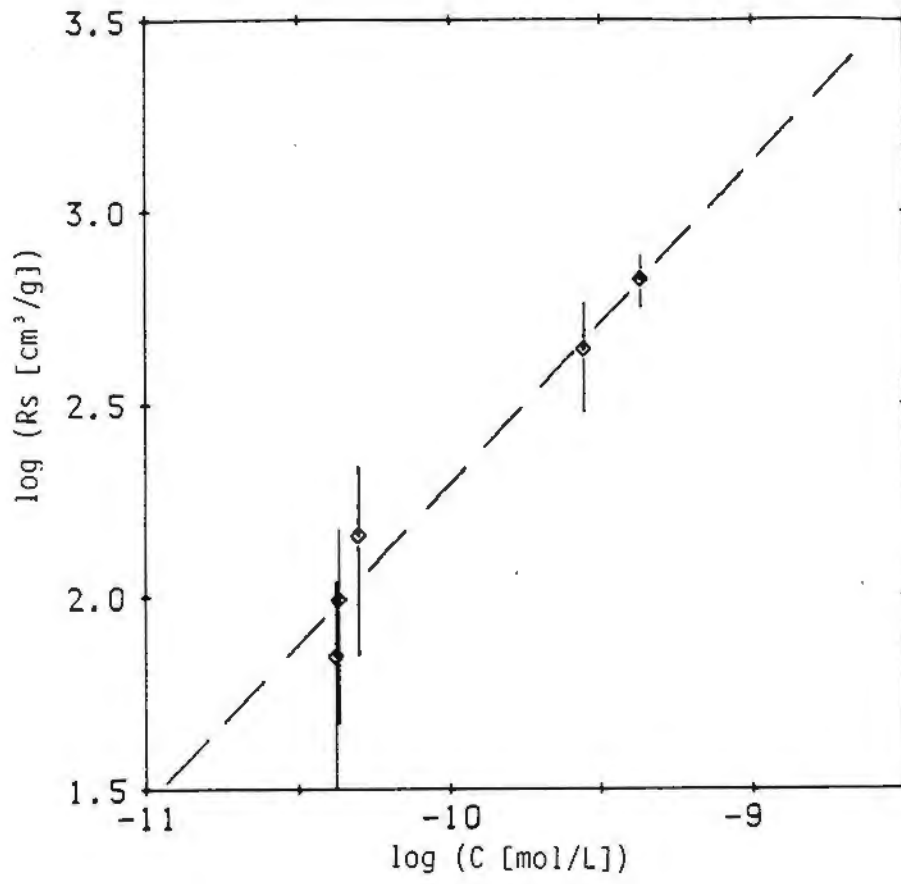


Abb. 15: Sorptionskoeffizienten R_s für ^{238}Pu in Abhängigkeit von der RN-Ausgangskonzentration

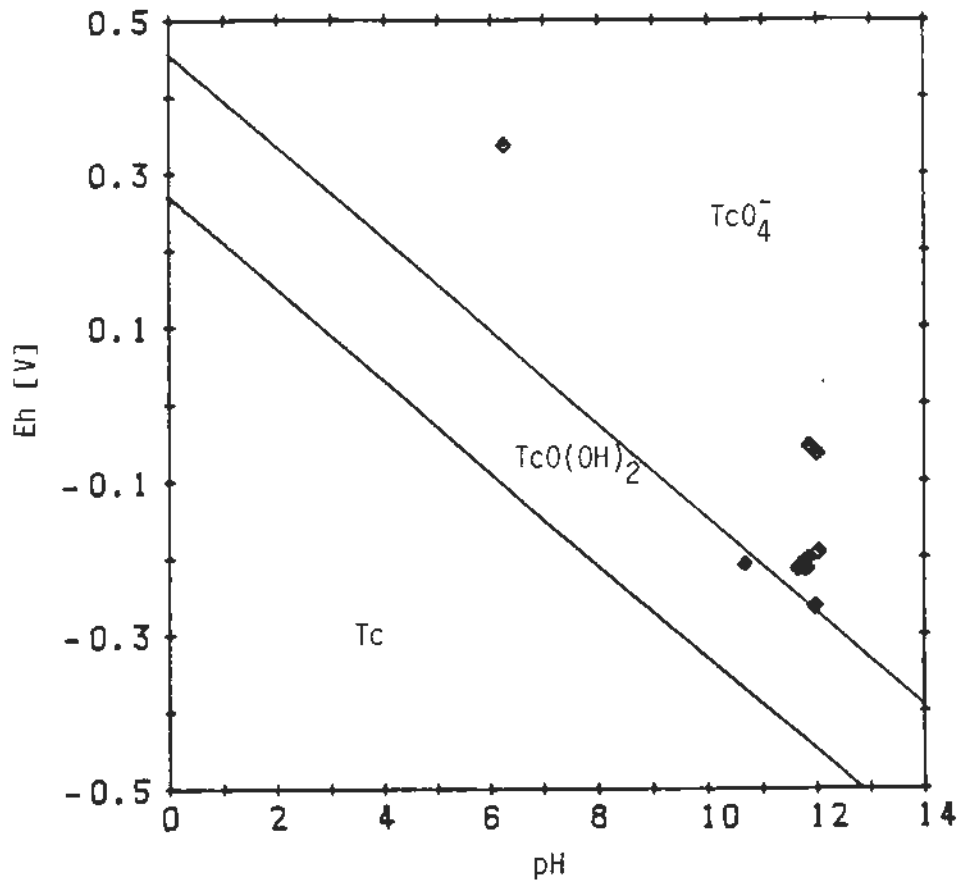


Abb. 16: Eh-pH-Diagramm für Technetium in Grundwässern nach Allard [2]; Punkte: Eh-pH-Werte der konditionierten inaktiven Ort-300-Wässer in Kontakt mit der festen Phase.

7 TABELLEN

Tabelle 1: Chemische Analyse der verwendeten Zemente in Gew.-% (Angaben der INE-KFK)

Zement	HOZ 35 L-NW-HS	PZ 35 F/PZ 45 F
Glühverlust	-	0.90
SiO ₂	28.05	18.04
Al ₂ O ₃	11.89	5.18
CaO	48.03	61.25
Fe ₂ O ₃	1.30	2.78
MgO	3.70	1.83
K ₂ O	0.84	1.25
Na ₂ O	0.37	0.08
Mn ₂ O ₃	0.43	0.05
TiO ₂	0.48	0.23
SO ₃	1.54	2.47
CO ₂	0.79	3.69
Cl	0.012	0.013
H ₂ O (bis 110°C)	0.46	0.79
Rest	2.11	1.45

Tabelle 2: Zusammensetzung der zementierten Proben (Angaben der Fa. Nukem)

Probenbezeichnung (Herstellungsdatum)	Abfallart (Simulate, inaktiv)	Bindemittel	Wasser/ Zement	Dichte (g/cm ³)	Abfallgehalt (Trockensubstanz)	Druckfestigkeit (N/mm ²)
EZWOK 4 (30.03.82)	Verdampferkonzentrat (NaNO ₃)	HOZ 35 L-NW/HS 5 % Bentonit i.E.	0.35	2.0	10 % T.S.i.E.	48
E 111 (17.11.81)	Verdampferkonzentrat SWR (Na ₂ SO ₄)	PZ 45 F/HS	0.38	2.0	6.3 % T.S.i.E.	37
E 114 (18.11.81)	Verdampferkonzentrat DWR (Borsäure)	KW 3	0.54	1.8	6.3 % T.S.i.E.	17
E 21*	NaNO ₃	PZ 45 F	0.50	-	8.4 %	-

* zementierte Probe und Angaben von der INE-KfK

Tabelle 3: Zusammensetzung von WA-Verdampferkonzentrat
(Bestandteil der Probe EZWOK 4; Angaben der Fa. Nukem)

HNO ₃	42.5 ml
Al(NO ₃) ₃	3.0 g
Cr(NO ₃) ₃	0.6 g
Cu(NO ₃) ₂	0.6 g
Fe(NO ₃) ₃	2.8 g
KNO ₃	0.2 g
Mn(NO ₃) ₂	0.4 g
NaMoO ₄	1.0 g
Ni(NO ₃) ₂	0.4 g
Zn(NO ₃) ₂	0.6 g
Zr(NO ₃) ₄	0.4 g
Ca(NO ₃) ₂	8.8 g
Mg(NO ₃) ₂	7.9 g
NaNO ₃	249.0 g
Dibutylphosphat	0.2 g
Tributylphosphat	0.2 g
Kerosin Shell SOL T	0.02 g
NaOH	23.3 g

mit Wasser aufgefüllt auf 1 l

Dichte = 1.2 g/cm³

Tabelle 4: Zusammensetzung von SWR-Verdampferkonzentrat
(Bestandteil der Probe E 111; Angaben der Fa. Nukem)

NaCl	50 g
Na ₂ SO ₄ x 10H ₂ O	72 g
Na ₃ PO ₄ x 12H ₂ O	46 g
FeSO ₄ x 7H ₂ O	80 g
CaSO ₄	3 g
Kieselgur Hyflo	10 g
Al ₂ O ₃	4 g
KOH	40 g
Oxalsäure	20 g
Zitronensäure	20 g
mit Wasser aufgefüllt auf 1 l	
Dichte = 1.13 g/cm ³	

Tabelle 5: Zusammensetzung von DWR-Verdampferkonzentrat
(Bestandteil der Probe E 114; Angaben der Fa. Nukem)

Na ₂ B ₄ O ₇ x 10H ₂ O	80 g
H ₃ BO ₃	63 g
FeSO ₄ x 7H ₂ O	10 g
Na ₃ PO ₄ x 12H ₂ O	18 g
Na ₂ SO ₄	55 g
Kieselgur Hyflo	18 g
mit Wasser aufgefüllt auf 1 l	
Dichte = 1.09 g/cm ³	

Tabelle 6: Physikalische Größe der Konradwässer sowie Makro- und Spurenelementkonzentrationen in diesen Wässern

	Wasser Str.670	Ort 300
pH	4.75	5.79
Eh [mv]	311	230
Dichte [g/cm^3]	1.142	1.128
spez. Leitf. [$\mu\text{S/cm}$]	175000	169000
	[mg/l]	[mg/l]
Li^+	4.34	2.35
NH_4^+	44.2	51.2
Na ⁺	62000 ¹⁾	61800 ²⁾
K^+	217	213
Mg^{2+}	2360	1930
Ca^{2+}	12100	9110
Sr^{2+}	358	486
Ba^{2+}	0.08	0.36
Si^{4+}	2.6	1.6
Mn^{2+}	1.0	0.61
$\text{Fe}^{2+/3+}$	13.8	16.3
F^-	353	331
Cl^-	125000 ¹⁾	117300 ²⁾
Br^-	1270	746
SO_4^{2-}	1340	522

1) Institut Fresenius

2) GSF-Braunschweig

Tabelle 7: pH- und Eh-Messung von "Zement + Versatzmaterial Konrad + Strecke-670-Wasser" (Orientierungsversuch)
V/m-Verhältnis = 1/1; Ar (CO₂: 1 %); Zement: Schwenk Portland PZ 35 F

Verhältnis (%) Zement:Versatzmat.	Ausgangswerte		3 Tage		8 Tage		11/12 Tage		4 Wochen		8/9 Wochen	
	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]
0 : 100	6.21	305	-	-	6.07	358	6.11	324	6.09	336	6.18	362
5 : 95	-	-	9.28	210	-	-	-	-	9.69	140	8.20	214
10 : 90	-	-	9.85	153	-	-	-	-	11.05	80	9.19	137
25 : 75	9.41	173	-	-	11.17	48	11.83	33	11.37	73	11.40	106
50 : 50	9.60	168	-	-	11.55	60	11.95	49	11.85	51	11.90	81
75 : 25	11.28	157	-	-	11.63	59	12.08	70	11.96	36	12.15	65
100 : 0	11.19	237	-	-	11.22	78	12.11	68	11.99	27	12.22	48

Tabelle 8: pH- und Eh-Messung von "Zementprodukt + Versatzmaterial Konrad + Ort-300-Wasser"; V/m-Verhältnis = 1/1, Ar (CO₂: 1 %); Zementprodukt: EZWOK 4

Verhältnis (%) Zement:Ver- satzmaterial	Ausgangswerte		4 Wochen		11 Wochen		17 Wochen		23 Wochen	
	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]
0 : 100	6.39±0.01	413±20	6.38±0.01	296±24	6.27±0.01	348±8	6.28±0.01	392±12	6.24±0.02	337±19
0.3 : 99.7	6.96±0.03	371±26	6.02±0.07	393±8	6.59±0.06	413±14	6.49±0.01	320±5	6.37±0.01	328±3
3 : 97	8.68±0.04	299±28	7.97±0.01	340±52	7.96±0.03	225±20	8.22±0.01	300±30	8.00±0.01	165±30
6 : 94	8.95±0.18	240±43	9.65±0.04	208±15	9.12±0.47	178±15	9.90±0.03	164±4	9.73±0.01	2±34
10 : 90	9.29±0.03	195±17	10.29±0.10	175±7	10.03±0.08	115±25	10.52±0.03	13±23	10.43±0.02	-115±26
20 : 80	9.90±0.01	181±13	11.02±0.04	146±14	10.72±0.06	-169±2	10.76±0.07	-179±20	10.65±0.02	-214±7
50 : 50	11.21±0.05	-12±10	11.63±0.06	-228±16	11.32±0.01	-307±1	11.38±0.02	-301±9	11.29±0.02	-311±30
100 : 0	11.75±0.02	-140±13	12.56±0.10	-356±10	11.96±0.03	-367±40	12.07±0.03	-373±40	11.98±0.03	-370±40

Tabelle 9: pH- und Eh-Messung von "Zementprodukt + Versatzmaterial Konrad + Ort-300-Wasser"; V/m-Verhältnis = 1/1, Ar (CO₂: 1 %); Zementprodukt: E 111

Verhältnis (%) Zement:Ver- satzmaterial	Ausgangswerte		4 Wochen		11 Wochen		17 Wochen		23 Wochen	
	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]
0 : 100	6.39±0.01	413±20	6.38±0.01	296±24	6.27±0.01	348±8	6.28±0.01	392±12	6.24±0.02	337±19
0.3 : 99.7	7.17±0.01	306±4	6.97±0.07	342±7	6.74±0.03	391±12	6.55±0.06	271±8	6.42±0.02	358±7
3 : 97	9.72±0.08	193±5	9.86±0.05	158±1	9.37±0.05	165±50	9.86±0.10	21±31	9.57±0.01	149±32
6 : 94	10.69±0.12	131±3	11.36±0.04	138±7	10.08±0.10	135±15	10.80±0.01	-27±9	10.71±0.01	39±3
10 : 90	11.47±0.01	111±16	12.10±0.05	108±2	11.34±0.06	30±20	11.39±0.03	-29±4	11.27±0.01	-26±4
20 : 80	11.79±0.01	72±14	12.39±0.02	66±4	11.80±0.01	23±8	11.90±0.01	-46±5	11.85±0.01	-54±1
50 : 50	11.91±0.01	34±12	12.58±0.01	72±5	12.03±0.01	-1±1	12.06±0.01	-75±4	12.01±0.01	-64±4
100 : 0	12.06±0.06	-110±21	12.88±0.01	59±1	12.32±0.03	-15±20	12.39±0.03	-90±20	12.39±0.03	-82±20

Tabelle 10: pH- und Eh-Messung von "Zementprodukt + Versatzmaterial Konrad + Ort-300-Wasser"; V/m-Verhältnis = 1/1, Ar (CO₂: 1 %); Zementprodukt: E 114

Verhältnis (%) Zement:Ver- satzmaterial	Ausgangswerte		4 Wochen		11 Wochen		17 Wochen		23 Wochen	
	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]
0 : 100	6.39±0.01	413±20	6.38±0.01	296±24	6.27±0.01	348±8	6.28±0.01	392±12	6.24±0.02	337±19
03 : 99.7	7.11±0.04	332±7	6.66±0.10	322±17	6.60±0.03	390±13	6.46±0.01	252±14	6.36±0.01	317±3
3 : 97	9.46±0.02	271±9	8.62±0.02	265±15	8.66±0.17	165±5	8.93±0.01	86±43	8.99±0.95	33±1
6 : 94	10.51±0.01	221±40	10.24±0.07	149±19	10.61±0.11	56±10	10.72±0.01	-36±11	10.69±0.08	-79±1
10 : 90	11.50±0.03	125±11	12.03±0.09	97±9	11.28±0.01	41±20	11.22±0.05	-95±5	11.17±0.01	-137±18
20 : 80	11.74±0.01	88±10	12.42±0.08	94±9	11.86±0.01	15±5	11.91±0.01	-136±3	11.83±0.01	-201±9
50 : 50	11.90±0.01	92±7	12.64±0.02	99±4	12.03±0.01	13±3	12.10±0.01	-134±4	12.03±0.01	-192±2
100 : 0	12.09±0.05	54±16	12.95±0.01	95±6	12.34±0.04	9±8	12.43±0.02	-89±2	12.36±0.04	-160±20

Tabelle 11: pH- und Eh-Messung von "Zementprodukt + Versatzmaterial Konrad + Ort-300-Wasser"; V/m-Verhältnis = 1/1, Ar (CO₂: 1 %); Zementprodukt: E 21

Verhältnis (%) Zement:Ver- satzmaterial	Ausgangswerte		4 Wochen		11 Wochen		17 Wochen		23 Wochen	
	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]	pH	Eh[mV]
0 : 100	6.39±0.01	413±20	6.38±0.01	296±24	6.27±0.01	348±8	6.28±0.01	392±12	6.24±0.02	337±19
0.3 : 99.7	6.60±0.03	347±9	6.45±0.07	334±6	6.51±0.01	313±14	6.43±0.02	287±1	6.33±0.01	323±12
3 : 97	9.38±0.02	223±25	9.34±0.03	227±34	9.12±0.02	130±10	9.33±0.01	107±25	9.15±0.01	37±2
6 : 94	9.81±0.04	202±14	10.60±0.02	130±7	9.48±0.05	106±6	10.53±0.01	-3±18	10.39±0.01	-122±12
10 : 90	11.09±0.08	124±38	11.94±0.02	87±19	10.92±0.03	59±4	11.26±0.03	-92±20	11.18±0.03	-280±30
20 : 80	11.68±0.01	51±43	12.32±0.14	56±21	11.72±0.01	22±22	11.86±0.01	-180±18	11.81±0.01	-215±5
50 : 50	11.80±0.01	-57±45	12.60±0.02	39±9	11.98±0.01	-10±30	12.05±0.03	-181±11	11.96±0.01	-264±14
100 : 0	11.98±0.04	-33±5	12.91±0.02	39±3	12.26±0.05	-25±35	12.40±0.04	-232±5	12.29±0.04	-302±2

Tabelle 12: Sorption von ^{237}Np in Ort-300-Wasser an Versatzmaterial oder Mischungen von Versatzmaterial mit Zementprodukten unter anaeroben Bedingungen; Kontaktzeit 74 Tage

Ort-300-Wasser mit Zement/Versatz [% Zement]	Eh* [mV]	pH*	Ausgangs- nuklid- konz. [mol/L]	V/m [ml/g]	Sorptions- koeffizient R_s [cm ³ /g]	Eh [mV]	pH
Versatz- material	337 ± 19	6.24 ± 0.02	3.7 × 10 ⁻⁶	1.7	167 ± 46	+395	6.31
EZWOK4 20 %	-214 ± 7	10.65 ± 0.02	8.6 × 10 ⁻⁷	1.9	123 ± 19	+158	11.40
E111 20 %	-54 ± 1	11.85 ± 0.01	5.2 × 10 ⁻⁶	1.7	619 ± 131	+72	11.47
E111 50 %	-64 ± 4	12.01 ± 0.04	1.0 × 10 ⁻⁵	2.1	1560 ± 190	+4	12.03
E114 20 %	-201 ± 9	11.83 ± 0.01	7.1 × 10 ⁻⁶	1.7	826 ± 183	+127	11.71
E114 50 %	-192 ± 2	12.03 ± 0.01	5.5 × 10 ⁻⁷	1.7	114 ± 23	+61	12.06
E21 20 %	-215 ± 5	11.81 ± 0.01	1.3 × 10 ⁻⁵	1.9	1720 ± 370	+130	11.42
E21 50 %	-264 ± 14	11.96 ± 0.01	1.6 × 10 ⁻⁵	1.8	1960 ± 110	+18	12.05

* pH/Eh vor Zugabe der Nuklide

Tabelle 13: Sorption von ^{238}Pu in Ort-300-Wasser an Versatzmaterial oder Mischungen von Versatzmaterial mit Zementprodukten unter anaeroben Bedingungen; Kontaktzeit 23/27 Tage

Ort-300-Wasser mit Zement/Versatz [% Zement]	Eh* [mV]	pH*	Ausgangs- nuklid- konz. [mol/L]	V/m [ml/g]	Sorptions- koeffizient R_s [cm ³ /g]	Eh [mV]	pH
Versatz- material	337 ± 19	6.24 ± 0.02	2.5 × 10 ⁻⁹	1.7	16300	+382	6.33
E111 20 %	-54 ± 1	11.85 ± 0.01	4.2 × 10 ⁻¹¹	2.3	70 ± 39	+155	11.23
E114 20 %	-201 ± 9	11.83 ± 0.01	4.3 × 10 ⁻¹¹	1.8	98 ± 51	+146	11.64
E114 50 %	-192 ± 2	12.03 ± 0.01	5.0 × 10 ⁻¹¹	2.0	144 ± 73	+112	11.81
E21 20 %	-215 ± 5	11.81 ± 0.01	4.3 × 10 ⁻¹⁰	2.0	667 ± 100	+222	10.97
E21 50 %	-264 ± 14	11.96 ± 0.01	2.8 × 10 ⁻¹⁰	2.2	439 ± 137	+155	11.86

* pH/Eh vor Zugabe der Nuklide

Tabelle 14: Sorption von ^{99}Tc in Ort-300-Wasser an Versatzmaterial oder Mischungen von Versatzmaterial mit Zementprodukten unter anaeroben Bedingungen; Kontaktzeit 74 Tage

Ort-300-Wasser mit Zement/Versatz [% Zement]	Eh* [mV]	pH*	Ausgangs- nuklid- konz. [mol/L]	V/m [ml/g]	Sorptions- koeffizient R_s [cm ³ /g]	Eh [mV]	pH
Versatz- material	337 ± 19	6.24 ± 0.02	3.2 × 10 ⁻⁷	1.7	0.18 ± 0.12	+339	6.52
EZWOK4 20 %	-214 ± 7	10.65 ± 0.02	1.2 × 10 ⁻⁷	2.1	47.7 ± 3.1	+183	10.37
E111 20 %	-54 ± 1	11.85 ± 0.01	3.2 × 10 ⁻⁷	1.8	45.8 ± 2.8	+179	11.52
E111 50 %	-64 ± 4	12.01 ± 0.04	3.6 × 10 ⁻⁷	2.0	7.1 ± 0.5	+129	11.96
E114 20 %	-201 ± 9	11.83 ± 0.01	2.8 × 10 ⁻⁷	1.7	77 ± 16	+146	11.61
E114 50 %	-192 ± 2	12.03 ± 0.01	3.4 × 10 ⁻⁷	1.9	7.7 ± 0.7	+142	12.00
E21 20 %	-215 ± 5	11.81 ± 0.01	3.1 × 10 ⁻⁷	1.8	75 ± 18	+141	11.30
E21 50 %	-264 ± 14	11.96 ± 0.01	3.1 × 10 ⁻⁷	1.9	8.1 ± 3.1	+111	11.97

* pH/Eh vor Zugabe der Nuklide