



Bundesamt für Strahlenschutz

# Deckblatt

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd.Nr.	Rev.	Seite: I
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	62260000	MAN	RB	0002	00	Stand: 04.12.2015

Titel der Unterlage:

LANGZEIT-WECHSELWIRKUNGEN VON ZEMENTIERTEN ABFALLSIMULATEN IM ORIGINALMAßSTAB MIT SALZLÖSUNGEN  
ZUSAMMENFASSENDE ABSCHLUSSBERICHT

Ersteller:

KIT

Stempelfeld:

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 des BfS.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Revisionsblatt

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: II
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	62260000	MAN	RB	0002	00	Stand: 04.12.2015

Titel der Unterlage:

LANGZEIT-WECHSELWIRKUNGEN VON ZEMENTIERTEN ABFALLSIMULATEN IM ORIGINALMAßSTAB MIT SALZLÖSUNGEN  
ZUSAMMENFASSENDE ABSCHLUSSBERICHT

Rev.	Rev.-Stand Datum	UVST	Prüfer	Rev. Seite	Kat.*	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
Kategorie S = substantielle Änderung  
mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 1 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen Zusammenfassender Abschlussbericht

**Auftragnehmer:**  
**Karlsruher Institut für Technologie (KIT)**  
**Institut für Nukleare Entsorgung (INE)**  
**Hermann-von-Helmholtz-Platz 1**  
**76344 Eggenstein-Leopoldshafen**

KIT, Campus Nord, 04.12.2015



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 2 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### Impressum:

Auftraggeber: Bundesamt für Strahlenschutz  
Willy-Brandt-Str. 5  
38226 Salzgitter  
Telefon: 030 18333-0  
Telefax: 030 18333-1885  
E-Mail: [epost@bfs.de](mailto:epost@bfs.de)  
Internet: [www.bfs.de](http://www.bfs.de)

Ersteller:

Karlsruhe Institute of Technology (KIT)  
Institut für Nukleare Entsorgung (INE)  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Bericht Nr.: KIT-INE 003/2015

Abbildungen: Originalabbildungen

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02ALVF2012 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Der Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) erstellt. Die zusammengefassten Ergebnisse wurden im Rahmen des regulären Forschungs- und Entwicklungsprogramms des Instituts für Nukleare Entsorgung (INE), eines Auftrags des BfS (PSP-Nr.: WS2042, BfS-Bestell-Nr.: 8566-5 gemäß Angebot des Forschungszentrums Karlsruhe Nr. 20002101 vom 07.02.2006) sowie eines Auftrags des Helmholtz Zentrums München (HMGU), vom 30.11.2011 (Bestellung Nr. 4500041595, KIT Angebot Nr. 20003328 vom 04.08.2011) erarbeitet.





Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 3 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## Revisionsblatt

Rev.	Rev.-Stand Datum	revidierte Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
Kategorie S = substantielle Revision  
Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 4 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### KURZFASSUNG

Autor(en):

Titel: Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen.  
Zusammenfassender Abschlussbericht

Stand: 04.12.2015

Am 13.03.2013 veröffentlichte das BfS auf seiner Homepage die Nachricht, dass die Projektgruppe Jülich des Helmholtz Zentrums München das sogenannte Auslaugversuchsfeld auf der 490 m Sohle in der Schachanlage Asse II räumt. In diesem Bereich hatte der frühere Betreiber, die Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH (GSF) ab dem Jahre 1979 auf Wunsch der Aufsichtsbehörden Auslaug- und Korrosionsexperimente mit zementierten Probekörpern durchgeführt. Für den Sicherheitsnachweis der Schachanlage Asse sah die Bergbehörde es als unabdingbar an, die Übertragbarkeit von Ergebnissen, die an Laborproben ermittelt wurden, auf reale Gebinde nachzuweisen sowie den Einfluss des technischen Zementierungsprozesses auf die Eigenschaften der radioaktiven Abfälle zu untersuchen. Ein entsprechendes Forschungsprogramm wurde vom Kernforschungszentrum Karlsruhe (heute Karlsruher Institut für Technologie, KIT) und dem Institut für Tief Lagerung der Gesellschaft für Strahlenforschung m.b.H. (GSF) initiiert. Seit 1996 lag die wissenschaftliche Betreuung der Experimente beim Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des KIT. Seither wurden die Auslauglösungen mehrfach beprobt und zuerst im Jahr 2006, im Auftrag des BfS, vier der Gebinde entnommen und die Veränderung der Zementmatrix untersucht. Nach Beendigung sämtlicher Versuche im Januar 2013, wurden die radioaktiv dotierten Probekörper vom KIT-INE für die abschließende Auswertung übernommen. Im vorliegenden Bericht werden die Hintergründe und Zielsetzungen der Versuche erläutert und die erzielten Ergebnisse der Lösungs- und Feststoffanalysen zusammengefasst.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 5 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### ABSTRACT

Authors:

Title: Long-term interactions of full-scale cemented waste simulatens in salt solutions.  
Summary report

Status: December 04, 2015

On March 13.,2013 the Federal Office of Radiation Protection (BfS) published a note that the responsible group of the Helmholtz Zentrums München had finished the experiments in the so-called leaching test room at the 490 m level of the Asse II mine. In this room, the previous operator the Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH (GSF) carried out leaching and corrosion experiments with cemented full-scale samples. These experiments were performed since 1979 requested by the licensing authorities. With respect to the safety case for the Asse salt mine it was a need to demonstrate the transferability of results obtained by laboratory samples to real waste forms and to investigate the effects of the industrial cementation process on the properties of the waste forms. A research program was initiated by the Nuclear Research Centre Karlsruhe (today Karlsruhe Institute of Technology, KIT) and the Institut für Tieflagerung of the Gesellschaft für Strahlenforschung m.b.H. (GSF). Since 1996 the scientific supervision of the experiments were dedicated to the Institute for Nuclear Waste Disposal (INE) of KIT. Until 2013, the corroding solutions were sampled several times. In 2006 four full-scale samples were retrieved and investigated with respect to variations of the solids. After termination of the experiments in January 2013, radioactively doped samples were transferred to KIT-INE for final evaluations. The present report summarizes the background and objectives of the experiments as well as the results of the solutions and solid state analyses.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 6 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>KURZFASSUNG .....</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>5</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>6</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>8</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>10</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>11</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>13</b>
1.1 HINTERGRUND .....	13
1.2 ÜBERBLICK ZU ARBEITEN AN ZEMENTIERTEN ABFALLPRODUKTEN .....	15
1.2.1 Laborexperimente .....	16
1.2.2 Versuche mit entmantelten Produkten im Originalmaßstab .....	16
1.2.3 Versuche im Originalmaßstab in Anwesenheit der Behälter .....	17
<b>2 BESCHREIBUNG DER AUSLAUGEXPERIMENTE .....</b>	<b>20</b>
2.1 ABFALLSIMULAT .....	20
2.2 HERSTELLUNG DER PROBEKÖRPER .....	20
2.3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....	22
2.4 LÖSUNGSPROBEN UND ANALYTISCHE VERFAHREN .....	26
2.5 pH-KORREKTUR BEZÜGLICH DER IONENSTÄRKE .....	27
2.6 FESTSTOFFPROBEN UND ANALYTISCHE VERFAHREN .....	28
2.6.1 Nasschemische Analyse der Kationen und Anionen in den Feststoffen .....	31
2.6.2 Festkörperanalytik .....	33
<b>3 ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>37</b>
3.1 VISUELLE BEFUNDE .....	37
3.2 AUSLAUGLÖSUNGEN .....	38
3.2.1 Lösungsentwicklung .....	39
3.2.2 Mobilisierung von Abfallkomponenten .....	45
3.3 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DER FESTSTOFFE .....	54
3.4 CHEMISCHE UND MINERALOGISCHE CHARAKTERISTIKA DER FESTSTOFFE .....	56
3.4.1 pH im Porenraum der Feststoffe .....	57
3.4.2 Abfallkomponenten in den Feststoffen .....	57
3.4.3 Festphasenparagenesen in den Feststoffen .....	65
3.4.4 Rasterelektronenmikroskopische Analysen .....	70
3.4.5 Analysen der homogen verteilten Uranphasen .....	77
3.4.6 Analysen der partikulären Uranphasen .....	82
<b>4 DISKUSSION UND MODELLRECHNUNGEN .....</b>	<b>84</b>



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 7 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

4.1	ZEMENTDEGRADATION .....	84
4.2	MODELLRECHNUNGEN ZUR ZEMENTDEGRADATION .....	86
4.3	LÖSLICHKEIT VON URAN(VI) UND NEPTUNIUM(V) .....	89
4.3.1	Modellierung der Uranlösungskonzentrationen.....	92
4.3.2	Modellierung von diffusionskontrollierten Prozessen .....	93
<b>5</b>	<b>SICHERHEITSANALYTISCHE ERKENNTNISSE .....</b>	<b>95</b>
5.1	RADIONUKLIDRÜCKHALTUNG .....	95
5.2	ENTWICKLUNG DES GEOCHEMISCHEN MILIEUS .....	96
5.2.1	Vergleich der Dichteentwicklung mit publizierten Daten.....	97
5.2.2	Temperatureinfluss auf die Ca-Mg-Austauschreaktion .....	97
5.2.3	Einfluss von Temperatur und W/Z-Wert auf die Cs-Freisetzung .....	98
<b>6</b>	<b>BEWERTUNG DER ERGEBNISSE DER LANGZEITVERSUCHE .....</b>	<b>100</b>
	<b>DANKSAGUNG.....</b>	<b>103</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>104</b>
	<b>GLOSSAR .....</b>	<b>111</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>115</b>

Gesamtseitenzahl: 115

Stichworte: Zement, Salzlösung, Auslaugung, geochemisches Milieu, Radionuklidrückhaltung



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 8 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1	Blick in das Auslaugversuchsfeld inASSE II.....	18
Abb. 2	Untersuchungen an einem Probekörper im Originalmaßstab in Anwesenheit des Behälters (Verlorene Betonabschirmung) nach 10.9 a in Q-Lauge bei 40°C. ....	19
Abb. 3	Aufnahme des Schalungsgefäßes zur Herstellung der Probekörper #20 bis #36.....	21
Abb. 4	Ansicht einiger Probekörper nach der Entmantelung und vor Beginn der Experimente. ....	22
Abb. 5	Anordnung der Probennahme-Röhrchen zur Beprobung der Lösungen aus den Auslaugbehältern. ....	27
Abb. 6	Aufbau zum Trockenbohren in die radioaktiv dotierten Probekörper in der Zelle der HDB.....	29
Abb. 7	Fließschema der durchgeführten Arbeiten und angewandten Methoden zur Charakterisierung der Feststoffe. ....	31
Abb. 8	Ansicht von Probekörpern (W/Z-Verhältnis 0.5 l/kg) nach mehrjähriger Auslaugung in MgCl <sub>2</sub> - (#33 und #36) bzw. NaCl-Lösung (#30 und #35). ....	38
Abb. 9	Zeitlicher Verlauf der gemessenen pH-Werte in den (a) NaCl-Lösungs- und (b) MgCl <sub>2</sub> -Lösungs-Systemen, sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.....	42
Abb. 10	Zeitlicher Verlauf der Calciumkonzentrationen in den (a) NaCl-Lösungs- und MgCl <sub>2</sub> -Lösungs-Systemen sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.....	43
Abb. 11	Zeitlicher Verlauf der Magnesiumkonzentrationen in den (a) NaCl-Lösungs- und MgCl <sub>2</sub> -Lösungs-Systemen sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.....	44
Abb. 12	Zeitlicher Verlauf der Lösungsdichte der MgCl <sub>2</sub> -Lösungen in Kontakt mit Probekörpern mit unterschiedlichen Wasser zu Zement Verhältnissen. ....	45
Abb. 13	Zeitlicher Verlauf der Cäsiumfreisetzung (bezogen auf die eingesetzte Menge) in den (a) NaCl-Lösungs- und MgCl <sub>2</sub> -Lösungs-Systemen sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.....	48
Abb. 14	Zeitlicher Verlauf der Nitratfreisetzung (bezogen auf die eingesetzte Menge) in den (a) NaCl-Lösungs- und MgCl <sub>2</sub> -Lösungs-Systemen sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.....	49
Abb. 15	Gemessene Urankonzentrationen als Funktion des jeweiligen experimentell gemessenen pH-Werts der Probekörper in MgCl <sub>2</sub> -Lösungen. ....	51
Abb. 16	Zeitlicher Verlauf der Urankonzentrationen in den (a) NaCl-Lösungs- und MgCl <sub>2</sub> -Lösungs-Systemen sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.....	52
Abb. 17	Zeitlicher Verlauf der Neptuniumkonzentration in den Auslauglösungen der Probekörper #35 und #36. ....	53
Abb. 18	Relative <sup>137</sup> Cs-Aktivitätsverteilung als Funktion der Tiefe in den Probekörpern #28 (W/Z = 0.43 l/kg in MgCl <sub>2</sub> -Lösung) und #30 (W/Z = 0.50 l/kg in NaCl-Lösung). ....	58
Abb. 19	Profil der Cs-Verteilung in Abhängigkeit der Tiefe in Probekörper #14 in Prozent des ursprünglichen, theoretischen Cs-Gehalts.....	59
Abb. 20	Absoluter Urangehalt im Probekörper #25 (W/Z = 0.34 l/kg in MgCl <sub>2</sub> -Lösung). ....	60
Abb. 21	Absoluter Urangehalt im Probekörper #31 (W/Z = 0.50 l/kg in NaCl-Lösung). ....	60
Abb. 22	Absoluter Urangehalt im Probekörper #33 (W/Z = 0.50 l/kg in MgCl <sub>2</sub> -Lösung). ....	61
Abb. 23	Absoluter Neptuniumgehalt im Probekörper #36 (W/Z = 0.50 l/kg in MgCl <sub>2</sub> -Lösung). ....	62
Abb. 24	Absoluter Neptuniumgehalt im Probekörper #35 (W/Z = 0.50 l/kg in NaCl-Lösung). ....	62
Abb. 25	Nitratgehalte ausgewählter Probekörper in NaCl-Lösung bezogen auf das ursprüngliche Inventar. ....	64



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 9 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Abb. 26	Nitratgehalte von Probekörpern in $MgCl_2$ -Lösung bezogen auf das ursprüngliche Inventar. ....	64
Abb. 27	Röntgenpulverdiffraktogramme der Bohrmehlproben der randnahen Bohrung (4 cm Abstand zum Rand) des Zementsteins aus Probekörper #35. ....	66
Abb. 28	Röntgenpulverdiffraktogramme der Bohrmehlproben der randnahen Bohrung (4 cm Abstand zum Rand) des Probekörpers #25. ....	67
Abb. 29	Röntgenpulverdiffraktogramme der Bohrmehlproben der zentralen Bohrung (20 cm Abstand zum Rand) des degradierten Probekörpers #36. ....	68
Abb. 30	Mittels SEM identifizierte Phasen in der zentralen Bohrung des Gebindes #28. ....	71
Abb. 31	Zusammengesetztes Rückstreuerelektronenbild aus circa 1 cm Tiefe in Bohrkern E aus Probekörper #25. ....	72
Abb. 32	Uranphase (hell) im Rückstreuerelektronenbild aus circa 1 cm Tiefe im zentralen Bohrkern (20 cm zum Rand) aus Probekörper #25. ....	73
Abb. 33	Uranphase (hell) im Rückstreuerelektronenbild aus circa 1 cm Tiefe im Bohrkern E aus Probekörper #25. ....	73
Abb. 34	Rückstreu- und Sekundärelektronen-Bild eines Bereichs mit überwiegend NaCl-Kristallen von Probekörper #36, (Bohrung E). ....	74
Abb. 35	Rückstreuerelektronenbilder einer Probe aus der zentralen Bohrung in Probekörper #36. ....	75
Abb. 36	Mittels REM identifizierte Phasen in der peripheren Bohrung des Gebindes #31 (40 mm vom Rand) aus einer Tiefe von 10 – 20 cm. ....	76
Abb. 37	Mittels Rasterelektronenmikroskop nachgewiesene Uranphasen in Probekörper #31. ....	77
Abb. 38	XRD-Diffraktogramme von Zementproben, die in a) $MgCl_2$ - und b) NaCl-Lösung korrodiert wurden. ....	78
Abb. 39	Fluoreszenzemissionsspektren urandotierter Bohrmehlproben nach Beendigung der Experimente jeweils im Vergleich zu einer Uranophan-Referenzprobe [64]. ....	80
Abb. 40	U-L3-Kante-XANES-Spektren. a) Vergleich der Probekörper #33 ( $MgCl_2$ -Lösung) und #31 (NaCl-Lösung). b) Vergleich mit Referenzverbindungen. ....	81
Abb. 41	U-L3-Kante-EXAFS $\chi(k)$ -Funktion (rechts) und zugehörige Fourier Transformierte Funktion (links) der Proben aus dem Körper #33. Messdaten: Linien, Symbole: Fits. ....	81
Abb. 42	Raman-Spektren von Materialien aus den Probekörpern #31 und #33 im Vergleich mit reinen Uranphasen. ....	83
Abb. 43	Berechnete Aktivität des Wassers in den Auslauglösungen der in $MgCl_2$ - und NaCl-Lösung korrodierten Probekörper. ....	87
Abb. 44	Vergleich experimenteller Messwerte mit der thermodynamisch berechneten Entwicklung des Gleichgewichtszustands in Abhängigkeit vom Festkörper-zu- $MgCl_2$ -Lösung Verhältnis [71]. ....	88
Abb. 45	Vergleich experimenteller Messwerte mit der thermodynamisch berechneten Entwicklung des Gleichgewichtszustands in Abhängigkeit vom Festkörper-zu-NaCl-Lösung Verhältnis [71]. ....	89
Abb. 46	Löslichkeit von U(VI) bei unterschiedlicher $MgCl_2$ -Konzentration und in Abhängigkeit vom $pH_m$ nach [85] und [86]. ....	90
Abb. 47	Löslichkeiten von $Ca_{0.5}NpO_2(OH)_2 \cdot 1.3H_2O(s)$ in 2.0 mol/l $CaCl_2$ -Lösung [90] und von $NpO_2OH(am, aged)$ in 5 mol/l NaCl-Lösung. ....	91
Abb. 48	Vergleich der gemessenen und berechneten Konzentrationen des gelösten Urans als Funktion des pH-Werts (molare Einheit: $pH_m$ ) für die NaCl- und die $MgCl_2$ -Lösungssysteme. ....	92



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 10 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Abb. 49 Geometrie der modellierten Probekörper in den Auslaugbehältern und berechneter zeitlicher Verlauf der Cs-Freisetzung im Vergleich mit den Messwerten (Probekörper #30). .....93

Abb. 50 Gemessene Lösungsdichten der MgCl<sub>2</sub>-Systeme als Funktion der Ionenstärke im Vergleich mit an reinen Salzsyste men gemessenen Lösungsdichten.....97

Abb. 51 Vergleich der Ca- und Mg-Konzentrationen in MgCl<sub>2</sub>-Lösungen als Funktion der Zeit für Experimente bei 28±1°C (Probekörper #29 und #34) sowie bei 40°C (KfK #5 und #6, W/Z-Verhältnis 0.44) [24]. .....98

Abb. 52 Cs-Mobilisierung als Funktion der Zeit für simulierte Probekörper und echte radioaktive Abfälle....99

## TABELLENVERZEICHNIS

Tab. I Zusammensetzungen gesättigter Salzlösungen nach dem Arbeitskreis HAW-Produkte [7]. .....16

Tab. II Charakteristika der Proben bei den Auslaug- und Korrosionsversuchen [41, 43, 45]. .....23

Tab. III Zusammensetzungen der ursprünglich in den 1 zu 1 Experimenten eingesetzten Lösungen [41, 43].....26

Tab. IV Verfügbare Bohrkerne und Bohrstaubproben aus den Probekörpern. ....30

Tab. V Verdünnungen und Nachweisgrenzen im Rahmen der Lösungsanalysen im KIT-INE .....40

Tab. VI Fraktion des zum Ende der Auslaugexperimente in Lösung freigesetzten Cäsiums bezogen auf das Gesamtinventar. ....47

Tab. VII Fraktion des zum Ende der Auslaugexperimente in Lösung freigesetzten Urans bezogen auf das Gesamtinventar. ....50

Tab. VIII Anteil des zum Ende der Auslaugexperimente in Lösung freigesetzten Neptuniums bezogen auf das Gesamtinventar. ....54

Tab. IX Mechanische Konstanten eines Bohrkerns 15 cm vom Rand des Probekörpers #31 (NaCl-System) .....55

Tab. X Gemessene Druckfestigkeit an den Probekörpern .....56

Tab. XI Dominante XRD-Reflexe von relevanten Uran(VI)-Mineralen. ....79

Tab. XII EXAFS Strukturparameter der Proben aus Körper #33 und #31 und von Uranophan [64].....82

Tab. XIII Gefitteter Wert für D<sub>a</sub>, Diffusionskoeffizient in Wasser D<sub>w</sub>, D<sub>exp</sub> aus Laborexperimenten und Rückhaltefaktor D<sub>w</sub>/D<sub>a</sub>. ....94





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 11 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

[Aa]	Konzentration der chemischen Komponente Aa in mol l <sup>-1</sup> oder g l <sup>-1</sup>
°C	Temperatur in Grad Celsius
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
C-S-H	Calcium-Silikat-Hydrat Phasen (Nomenklatur der Zement Industrie)
D <sub>a</sub>	Augenscheinlicher Diffusionskoeffizient eines Ions im porösen Medium (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Dalton	Maß für die Porengröße eines Filters (in Å): Näherungsweise 1000 Å entsprechen 750 kDalton Korrekt: log (Å) = -0.0985 + 0.4459*log(Molekulargewicht in Dalton).
D <sub>w</sub>	Diffusionskoeffizient eines Ions in Wasser in (m <sup>2</sup> / s)
ε	Porosität (dimensionslos)
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure: Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Analyse der kantennahen Feinstruktur eines Röntgenspektrums
F	Faradaykonstante: 9.64853×10 <sup>4</sup> C mol <sup>-1</sup> (C: Einheit Coulomb)
FU	Freie Universität Berlin
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe, heute Karlsruhe Institut für Technologie, KIT
G	Giga 10 <sup>9</sup> (Vorsatz für Maßeinheiten)
γ	Ionenaktivitätskoeffizient (dimensionslos)
δ	Konstruktivität: Parameter zur Beschreibung der Diffusion von Molekülen durch poröse Stoffe. Der Parameter hängt vom Verhältnis der diffundierenden Teilchen zum Porenradius ab, d.h. δ < 1. Der Wert bezieht sich auf den gesamten Porenraum des betrachteten Stoffes. Die Konstruktivität liegt in der Größenordnung von 0.01 für feine Poren im Zementstein.
GSF	Gesellschaft für Strahlenforschung, heute HMGU
HDB	Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe früher zum FZK gehörig, seit 2008 zentraler Betriebsteil der WAK GmbH zur Behandlung aller radioaktiven Reststoffe
HMGU	Helmholtz Zentrum München – Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt
HR-ICP-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IC	Ionenchromatographie zur Quantifizierung von Anionen
ICP-AES	Flammen-Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IfT	Institut für Tieflagerung der GSF
INE	Institut für Nukleare Entsorgung des KIT
IR	Infrarotspektroskopie mit ATR (Attenuated Total Reflection Spektrometer)
K	Absolute Temperatureinheit Kelvin



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 12 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

$K_d$	Sorptionskoeffizient ( $\text{ml g}^{-1}$ )
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
l	Liter
LAW	Schwachradioaktiver Abfall
LSC	Liquid Scintillation Counting
m	Molare Konzentration in ( $\text{mol / kg Wasser}$ )
M	Mega $10^6$ (Vorsatz für Maßeinheiten)
MAW	Mittelradioaktiver Abfall
PZ	Portlandzement (engl. Ordinary portland cement, OPC)
Q-Lauge	Gleichgewichtslösung der Salzminerale Halit, Sylvin, Carnalit, und $\text{Na}_2\text{SO}_4$ in $\text{H}_2\text{O}$ im Punkt Q
$\rho$	Dichte in ( $\text{kg / dm}^3$ )
R	Gaskonstante: $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\tau$	Tortuosität: Maß für den tatsächlichen Transportweg von Teilchen in den Poren poröser Stoffe. Die Tortuosität ist eine geometrische Eigenschaften der Porenstruktur des durchströmten Festkörpers und unabhängig vom betrachteten Ion.
T	Temperatur in K
TRLFS	Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (engl. <u>T</u> ime <u>R</u> esolved <u>L</u> aser <u>F</u> luorecence <u>S</u> pectroscopy)
VBA	Verlorene Betonabschirmung
W/Z	Wasser zu Zement (Bindemittel) Verhältnis in Liter bzw. kg Wasser pro kg Zement
WL	Weißer Linie
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie, englisch X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, kurz NEXAFS- oder XANES-Spektroskopie: Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Untersuchung von Festkörperoberflächen
XRD	Röntgendiffraktometrie



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 13 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## 1 EINLEITUNG

Nicht wärmeproduzierende radioaktive Abfälle (schwach- und mittelradioaktiv) fallen als feste oder flüssige Rohabfälle beim Betrieb von Kernkraftwerken und beim Rückbau von kerntechnischen Anlagen an. Zu ihrer sicheren Entsorgung werden die Abfälle konditioniert, wobei brennbare Abfälle verbrannt und feste Abfälle sowie Aschen kompaktiert werden. Schlämme, Verdampfer- und Filterkonzentrate sowie Ionenaustauscherharze werden entwässert und dann mit Zementpulver vermischt und zementiert. Nach dem Aushärten entsteht ein festes Endprodukt. Das Zementierungsverfahren ist ein weltweit erprobtes und angewandtes Verfahren. Vorteile der Zementierung sind die einfache Verfahrenstechnik, die Anwendungsmöglichkeit für unterschiedliche Abfallströme sowie der geringe Preis des Matrixmaterials. Nachteile sind die relativ geringen Abfallbeladungen und mögliche chemische Wechselwirkungen zwischen Zement und einzelnen Abfallarten. So können borsäurehaltige Abfalllösungen (Verdampferkonzentrate aus Druckwasserreaktoren) oder Ionenaustauscherharze mit der Zementmatrix reagieren und das Abbinden und Aushärten der Zementmatrix verhindern. Während des Betriebs der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) wurden LAW/MAW-Verdampferkonzentrate mit Zement verfestigt.

### 1.1 HINTERGRUND

Im Jahr 1978, bevor die Einlagerung von radioaktiven Abfällen in die Schachanlage Asse II beendet wurde, lieferte die Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe (HDB) des Forschungszentrums Karlsruhe insgesamt 13299 Abfallbehälter an die Schachanlage Asse II [1]. Davon enthielten 4074 Behälter zementierte, radioaktive Verdampferkonzentrate aus der Wiederaufarbeitungsanlage WAK. Insgesamt wurden 5181 Behälter mit zementierten Abfällen hergestellt und zur Schachanlage Asse II geliefert. Die mittlere  $\alpha$ -Aktivität dieser zementierten Konzentrate lag bei etwa 3.7 GBq, die mittlere  $\beta/\gamma$ -Aktivität bei 226 GBq. Die Aktivität einzelner Fässer weist jedoch deutliche Abweichungen von diesen Durchschnittswerten auf. Aufgrund der hohen Aktivitätsbeladung der zementierten Verdampferkonzentrate aus der WAK erhielt dieser Abfallstrom besondere Bedeutung im Rahmen der Sicherheitsanalysen.

Die Auslaugbeständigkeit wurde allgemein als Hauptkriterium für die Bewertung der Qualität von verfestigten radioaktiven Abfällen betrachtet. Wesentliche Eigenschaften von zementierten radioaktiven Abfällen werden durch den Herstellungsprozess beeinflusst. Dem Zusammenhang zwischen Herstellungsverfahren und Auslaugverhalten wurde seit den 1970er Jahren für den Fall eines Lösungszutritts in die Schachanlage Asse II sowohl in den Forschungseinrichtungen als auch von Seiten der Genehmigungsbehörden nachgegangen. Untersuchungen zur Ermittlung der Produkteigenschaften von Beton bzw. Zementprodukten waren Bestandteil der bergamtlichen Genehmigung zur Einlagerung schwachradioaktiver Abfälle in die Schachanlage Asse II [2].

Im Jahr 1978 wurde auf Veranlassung des Sachverständigenkreises „Behandlung und Beseitigung radioaktiver Abfälle“ des damaligen Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT) einen „Arbeitskreis LAW/MAW-Produkte“ gebildet, in dem Vorschläge zur Produktcharakterisierung und zu Produktkontrollverfahren der zementierten Abfälle erarbeitet werden sollten [3]. Im gleichen Jahr organisierte das damalige Kernforschungszentrum Karlsruhe ein Seminar über "Zement- bzw. Betoneigenschaften unter Bedingungen im Endlager für radioaktive Abfälle Asse II". Das Ziel der Veranstaltung war die "Wichtung und Komplettierung der korrosionsbestimmenden Eigenschaften



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 14 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

von Zementen und Betonen in Salzlaugen, wie Zementsorte, Wasser/Zement-(W/Z)-Verhältnis, Verdichtungsgrad, Alter des Zementsteins, Verflüssigerzusatz, Beladung mit Zuschlagstoffen (Sand, Ton, Bentonit), Beladung mit Zuschlägen (Traß, Schlacke), Beladung mit Salzen, Zusatz von Dichtungsmitteln; daraus die Ableitung von Empfehlungen für geeignete und ungeeignete Zementsorten, Zuschläge und Verarbeitungsmethoden". Mitarbeiter des Oberbergamts Clausthal und des Bergamts Goslar nahmen an der Veranstaltung teil. Vertreter der Zement- und Tiefbohrindustrie sowie der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe hielten Vorträge zu folgenden Themen:

- Literaturübersicht über Zementkorrosion in Salzlaugen
- Korrosionssensitive Eigenschaften und ihre Korrelation mit der Festigkeit von Beton
- Schnelltestverfahren für Zemente
- Verhalten von Sulfat beständigen Zementen in NaCl-, MgCl<sub>2</sub>-, MgSO<sub>4</sub>-Lösungen
- Einflüsse von NaCl- bzw. Bentonitzusatz auf die Eigenschaften von Tiefbohrzementen
- Erfahrungen beim Verpressen von Zementen, speziell bei Magnesiazement im Kalibergbau
- Abteufen des Schachtes Asse: Überlegungen zur Zementauswahl
- Erfahrungen mit Zementen im Salzbergbau
- Auslangversuche mit abfallbeladenen Zementproben
- Bericht über bisherige Experimente zur Zementauswahl für Abfallsalze
- Verdichtungsmethoden für Zement/Beton
- Vorschläge für Verdichtung von abfallbeladenen Zementen unter den Bedingungen in abgeschirmten Zellen

Ein Ergebnis dieses Seminars war die Definition eines weitergehenden Versuchsprogrammes zu Auslaug- und Korrosionsexperimenten. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob sich die Eigenschaften von Laborproben auf reale Gebinde übertragen lassen und wie sich der Einfluss des technischen Zementierungsprozesses auf die Eigenschaften (insbesondere die Auslaugbeständigkeit) auswirkt. Im Falle zementierter, radioaktiver Abfälle beeinflusst die Porenstruktur das Auslaug- und Korrosionsverhalten der Produkte und damit die Radionuklidrückhaltung [4, 5]. Um das Verhalten von Laborproben auf reale Gebinde übertragen zu können und den Einfluss des technischen Zementierungsprozesses auf die Eigenschaften der Abfälle zu untersuchen, wurden seit 1978 Auslaugexperimente im realen Maßstab in der Schachanlage Asse II durchgeführt. Hierzu wurde ein inaktives Simulat zementiert, das der typischen Zusammensetzung von mittlerradioaktiven Abfällen aus der Wiederaufarbeitung abgebrannten Kernbrennstoffs entspricht. Die simulierten Abfallkonzentrate entsprachen denjenigen aus der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennstoffen mittels des Purex-Prozesses. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Konzentrate sind in [5] publiziert. Der Hauptbestandteil der Konzentrate war Natriumnitrat. Die Zementprodukte wurden so hergestellt, dass das resultierende Produkt eine Salzbeladung von etwa 10 Gew.-% NaNO<sub>3</sub> aufwies. Zur Untersuchung des Auslaugverhaltens von Radionukliden wurde das Abfallsimulat in einigen Gebinden vor dem Zementieren mit Cäsium, Neptunium oder Uran dotiert.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 15 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### 1.2 ÜBERBLICK ZU ARBEITEN AN ZEMENTIERTEN ABFALLPRODUKTEN

Zement ist ein anorganischer und nichtmetallischer Baustoff, der zu den sogenannten Bindemitteln zählt. Er erhärtet durch die chemische Reaktion mit Wasser (Hydratation) und bleibt danach fest. Zement besteht aus ca. 58 - 66 % Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ), 18 - 26 % Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), 4 - 10 % Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und 2 - 5 % Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [6]. Beim „Calcinieren“ der natürlichen Rohstoffe Kalkstein (hauptsächlich  $\text{CaCO}_3$ ) und Ton (oder Mergel) bilden sich beim Brennprozess im Drehrohrofen folgende Klinkerphasen:


Tricalciumsilikat (Alit),	$\text{C}_3\text{S}$ ( $3\text{CaO SiO}_2$ )
Dicalciumsilikat (Belit),	$\text{C}_2\text{S}$ ( $2\text{CaO SiO}_2$ )
Tricalciumaluminat,	$\text{C}_3\text{A}$ ( $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$ )
Tetracalciumaluminatferrit,	$\text{C}_4\text{AF}$ bzw. $\text{C}_2(\text{A,F})$ ( $4 \text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Beim Aushärten mit Wasser (Hydratation) bilden sich als Hauptphasen Calciumsilicathydrat-Fasern (CSH ( $\text{CaO SiO}_2 \text{H}_2\text{O}$  mit variabler Stöchiometrie) und Portlandit (CH ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )).

Nach DIN EN197-1 sind 27 Normalzementarten definiert, in welche Hüttensand, Flugasche, Kalkstein und Gips in unterschiedlicher Dosierung zugemischt sein kann. Die meisten Experimente wurden mit reinem Portlandzement (PZ 35 F, PZ 45 HS, nach heutiger Bezeichnung entsprechend CEM I 32.5 R bzw. CEM I 42.5 R) durchgeführt. Seltener wurden HOZ 35 L (CEM III/A 32,5 N) in die Untersuchungen einbezogen. Die für die Experimente in der Schachanlage Asse II hergestellten Probekörper wurden alle aus Zement mit der Bezeichnung PZ 35 F (CEM I 32.5 R) hergestellt. Der verwendete Zement entsprach der damaligen Norm, die genaue Zusammensetzung des Zements ist nicht bekannt.

Da in den 1970er Jahren die Endlagerung von radioaktiven Abfällen im Wirtsgestein Steinsalz vorgesehen war, erstreckten sich viele Arbeiten am Forschungszentrum Karlsruhe und anderen Institutionen auf das Verhalten der Abfälle in Steinsalz bzw. in typischen, gesättigten Lösungen, wie sie in Steinsalzlagerstätten auftreten können. Im Wesentlichen wurden 3 unterschiedliche Lösungen vorgeschlagen [7]. Für Auslaug- und Korrosionsexperimente wurde nur die sogenannte Q-Lauge (quinäre Lösung am Punkt Q, in [7] „Lösung 1“ genannt) und die gesättigte NaCl-Lösung in Kontakt mit Anhydrit bzw. Polyhalit (in [7] „Lösung 3“ genannt) verwendet. Ihre Zusammensetzungen sind in Tab. I aufgelistet.

Die Lösung 2 enthält Calcium und wurde für Untersuchungen zum Auslaugverhalten von HAW-Gläsern verwendet.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568		Seite: 16 von 115	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN			Stand: 04.12.2015	
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

Tab. I Zusammensetzungen gesättigter Salzlösungen nach dem Arbeitskreis HAW-Produkte [7].

	<b>Lösung 1</b> (mol / kg H <sub>2</sub> O)	<b>Lösung 2</b> (mol / kg H <sub>2</sub> O)	<b>Lösung 3</b> (mol / kg H <sub>2</sub> O)
Na <sup>+</sup>	0.4	0.08	5.98
K <sup>+</sup>	1.0	0.02	
Mg <sup>2+</sup>	4.4	5.35	0.02
Ca <sup>2+</sup>		0.31	0.02
Cl <sup>-</sup>	9.8	11.42	5.98
SO <sub>2</sub> <sup>-4</sup>	0.2	0.001	0.04
pH	5.5	5.7	5.9
Dichte (g / ml) bei Temperatur (°C)	1.30 70	1.33 25	1.20 22
Ionenstärke (mol/kg)	14.4	17.1	6.1


### 1.2.1 Laborexperimente

Laborexperimente wurden meist an Prismen mit Kantenlängen von 2×2×5 cm<sup>3</sup> durchgeführt. Die Arbeiten umfassten neben reinen Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen auch die Beeinflussung der Radionuklidfreisetzung durch verschiedene Additive und durch bestimmte Prozessschritte (z.B. rütteln). Zudem wurden Untersuchungen zur Optimierung der Beladung, der Auswahl an Zement-Ausgangsmaterial, und des W/Z-Verhältnisses durchgeführt. Ebenfalls wurden die mechanischen Eigenschaften wie Druckfestigkeit und Porosität als Funktion der Abfallbeladung ermittelt. Eine Zusammenfassung der Arbeiten und der erzielten Ergebnisse wurde von Vejmelka publiziert [5].

### 1.2.2 Versuche mit entmantelten Produkten im Originalmaßstab

In der Literatur sind nur wenige Experimente zum Auslaug- und Korrosionsverhalten von zementierten Abfällen und zur Radionuklidrückhaltung im Originalmaßstab beschrieben [8-15]. Diese Experimente wurden meist nur über relativ kurze Zeiträume durchgeführt. Im Forschungszentrum Karlsruhe wurden Auslaug- und Korrosionsexperimente bis maximal 12 Jahre Dauer in Q-Lösung (Lösung 1) bei 40°C mit zwei entmantelten Probekörpern (KfK #5 und KfK #6) in MgCl<sub>2</sub>-Lösung durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen Experimenten werden in Kap. 5.2.2 diskutiert Für diese Experimente ist der Verlauf der Calcium-, Magnesium- und Sulfatkonzentration in Abb. 51 dargestellt und diskutiert. In der Zeit zwischen 1975 und 1990 wurden ebenfalls Auslaug- und Korrosionsexperimente an echten Abfallprodukten im Originalmaßstab im Forschungszentrum Karlsruhe und bei der CEA in Frankreich durchgeführt. Diese Probekörper



				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
<b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>						<b>B2405568</b>		Seite: 17 von 115	
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.				
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN				
9A	62260000	MAN	RB	0002	00			Stand: 04.12.2015	

stammten aus der HDB und wurden dort im Rahmen der Abfallkonditionierung mit einem W/Z-Verhältnis von 0.63 l/kg hergestellt (Bezeichnung der Probekörper: AF2 und AF3). Die im Zusammenhang mit der Abb. 52 diskutierten Probekörper hatten eine Gesamtmasse von 281 kg, eine Dichte von 1.7 kg/dm<sup>3</sup>, und ihre gesamte  $\alpha$ -Aktivität betrug  $1.14 \times 10^9$  Bq/Gebinde, die gesamte  $\beta$ -Aktivität  $8.50 \times 10^9$  Bq/Gebinde [16]. Diese wurden in 400 l MgCl<sub>2</sub>-Lösung (Q-Lauge) über einen Zeitraum von 4.5 Jahren ausgelagert.

Bei der CEA wurden 200 dm<sup>3</sup> Blöcke untersucht, in denen die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahler enthaltende flüssige und feste Abfälle in Zement oder Bitumen eingebettet wurden [16]. Einige russische Arbeiten befassen sich ebenfalls mit dem Langzeitverhalten von zementierten Abfällen, deren Nitratbeladung über 30 Gew.% lag und damit um ein Vielfaches höher ist als in den hier relevanten Abfallprodukten [17].

Die Experimente in der Schachanlage Asse II erstreckten sich über einen Zeitraum von bis zu 35 Jahren. Die mit Abfallsimulat hergestellten Probekörper wiesen W/Z-Verhältnisse zwischen 0.24 und 0.50 l/kg auf; das W/Z-Verhältnis von zementierten realen Abfallprodukten wurde in der Regel auf Werte zwischen 0.45 und 0.63 eingestellt. Für die Versuche wurden Probekörper mit Volumina zwischen 85 dm<sup>3</sup> und 200 dm<sup>3</sup> hergestellt. Nach dem vollständigen Abbinden des Produkts wurde der äußere Fastsstahl entfernt und die Proben in 400 l-Container (mit glasfaserverstärktem Biphenolharz Auskleidung) in den korrodierenden Lösungen ausgelagert. Als Auslaugmedien fanden Leitungswasser, Natriumchloridlösung und MgCl<sub>2</sub>-Lösung (Q-Lösung) Verwendung. Die Proben wurden bei der Umgebungstemperatur ( $28 \pm 1^\circ\text{C}$ ) auf der 490 m Sohle im Versuchsfeld der Schachanlage Asse II ausgelagert (Abb. 1). Die eingesetzten simulierten Probekörper waren mit inaktiven Cäsium bzw. mit radioaktivem <sup>137</sup>Cs, mit Uran bzw. <sup>237</sup>Np dotiert. Die Herstellung der Proben, sowie die regelmäßige Beprobung der Auslauglösungen und die Auswertungen sind in einer Reihe von internen IFT/GSF-Berichten dokumentiert [18-22] und veröffentlicht [23, 24]. Im Jahr 1998 erfolgte die Probenahme der Auslauglösungen durch das Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin (FUB) und das Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK-INE). Weitere Probenahmen erfolgten in 2001 [25], 2003 [26], 2006 [27] und 2011 [28]. Im Jahr 2006 wurden im Auftrag des BfS vier der Gebinde aus dem Versuchsfeld entnommen und die eingetretenen Veränderungen der Zementmatrix untersucht [29, 30]. Nach Beendigung aller Versuche im Januar 2013 wurden die Probekörper vom KIT-INE für die abschließende Auswertung übernommen. Die Ergebnisse der Probenahme in 2011 und der Feststoffanalysen seit 2013 liegen bisher nur als Projektberichte vor [28, 31].

Neben den aufgeführten Publikationen sind weitere Beiträge erschienen, in denen Details der Auswertung dargestellt wurden [32, 33]. Ebenfalls verfügbar sind Arbeiten zur Modellierung des Verhaltens der Radionuklide Cäsium [34] und Uran [35, 36]. Die Ergebnisse der langzeitlichen Auslaug- und Korrosionsexperimente wurden für Studien zum Quellterm für die Schachanlage Asse II [37] verwendet und im Rahmen der vorläufigen Sicherheitsanalyse Gorleben (vSG) [38] herangezogen.

### 1.2.3 Versuche im Originalmaßstab in Anwesenheit der Behälter

Seit April 1980 wurden verfestigte LAW /MAW-Verdampferkonzentrate einschließlich ihrer Behälter (Blechfass bzw. verlorene Betonabschirmung) auf die Widerstandsfähigkeit des integralen Systems (Produkt und Verpackung) gegen den Angriff der Auslaugmedien getestet. Dazu wurden



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 18 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

inaktive LAW/MAW-Verdampferkonzentratsimulate unter praxiskonformen Bedingungen mit Portlandzement bzw. Hochofenzement in 200 l Rollreifentfässer zementiert (W/Z-Verhältnis 0.44 l/kg). Die Rollreifentfässer wurden mit Deckeln (einschließlich Doppeldeckel) verschlossen. Nach dem Abbinden des Zementprodukt wurden zwei Probekörper einschließlich ihrer Stahlfässer in Salzlösung gebracht. Zwei weitere verschlossene Rollreifentfässer wurden zusätzlich in sogenannte „verlorene Betonabschirmungen (VBA)“ einbetoniert (Daten der verwendeten Normalbeton-VBA siehe Anhang). Das Verhalten dieser Gebinde in Kontakt mit quinärer Salzlösung bei einer Temperatur von 40° C wurde untersucht. Als chemische Indikatoren für die Auslaugung bzw. Korrosion enthielten die Zementkörper Zusätze an inaktiven Cäsium-Salzen [39].



Abb. 1 Blick in das Auslaugversuchsfeld in Asse II.

Innerhalb des Versuchszeitraums von mehreren Jahren war bei den Versuchen mit geschlossenem Behälter nur eine geringfügig erhöhte Cäsium-Konzentration in der Auslauglösung für wenige Zeitpunkte messbar. Diese wurden auf eine Kontamination der äußeren Behälter während der Probenherstellung zurückgeführt (persönliche Aufzeichnungen von W. Kluger, 1980). Bei den Experimenten mit den verlorenen Betonabschirmungen wurden nach 10.9 Jahren weder Nitrat noch Cs in der Auslauglösung detektiert. Lediglich die Eisenkonzentration hatte zugenommen.

Mineralogische Untersuchungen an Bohrkernen (siehe Abb. 2) aus der Betonabschirmung zeigten starke Degradation im äußeren Bereich bis 2.5 cm Tiefe, verbunden mit der Ausfällung von Salzen, Gips, Sylvin und Sorelphasen. Bis ca. 5 cm Tiefe war die Kornbindung zerrüttet und es wurde das Reaktionsprodukt Friedelsches Salz  $3 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ CaCl}_2 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$  (Friedelsches Salz) detektiert. Sulfat aus der Q-Lösung war bis ca. 3 cm, Magnesium bis ca. 5 cm und Chlorid bis ca. 11 cm Tiefe eingedrungen. Im Vergussmörtel war eine starke Korrosion zu beobachten [40].

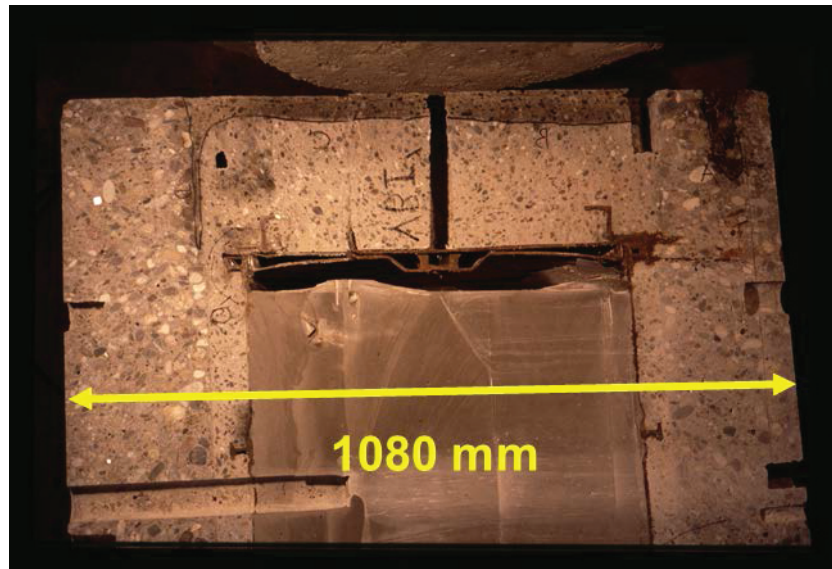




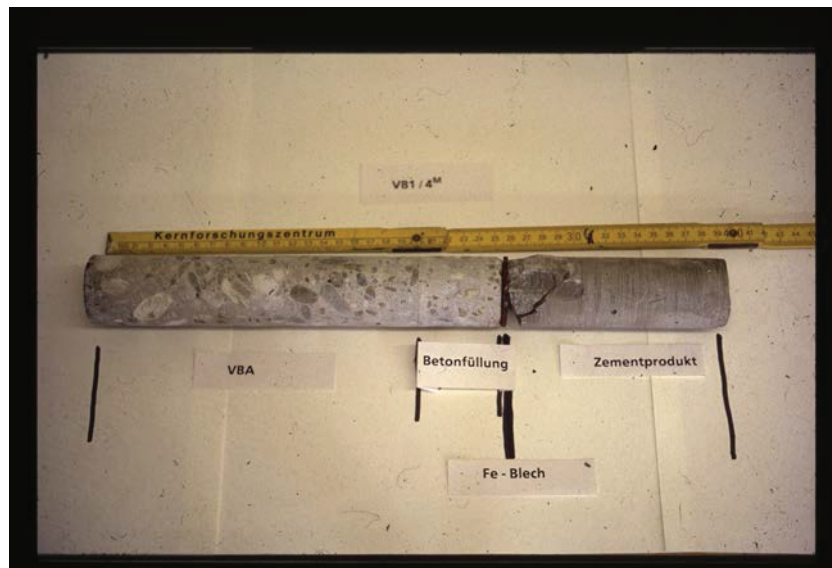
Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 19 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		




- a) Durchtrennte Betonabschirmung einschließlich der darin befindlichen verfestigten LAW/MAW-Verdampferkonzentrate und des Stahlbehälters (Rollreifenfass)



- a) Bohrkern aus der Betonabschirmung einschließlich der darin befindlichen verfestigten LAW/MAW-Verdampferkonzentrate und des Stahlbehälters (siehe Abbildung a) links unten).

Abb. 2 Untersuchungen an einem Probekörper im Originalmaßstab in Anwesenheit des Behälters (Verlorene Betonabschirmung) nach 10.9 a in Q-Lauge bei 40°C.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 20 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## 2 BESCHREIBUNG DER AUSLAUGEXPERIMENTE

Im Zusammenhang mit dem BfS-Projekt „Erstellung eines integrierten Nahfeldmodells von Gebinden hochaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben: Geochemisch fundierter Quellterm für HAW-Glas, abgebrannte Brennelemente und Zement“ (PSP-Nr. 9G 213 532 100) wurde dem BfS im Jahr 1999 eine detaillierte Beschreibung der Versuche einschließlich der bis dahin vorliegenden Ergebnisse übergeben [41].


### 2.1 ABFALLSIMULAT

Wie bereits erwähnt, umfassten die Auslaug- und Korrosionsexperimente simulierte, zementierte Verdampferkonzentrate entsprechend der Zusammensetzung der Abfälle aus der WAK. Diese Verdampferkonzentrate wurden in der HDB konditioniert. Die Zusammensetzung dieser Abfälle wurde vom INE analysiert und die Ergebnisse sind publiziert worden [5, 42]. Dieser schwach- bis mittelradioaktive Abfallstrom erhielt besondere Bedeutung, da hierin hohe  $\beta/\gamma$ - und die höchsten  $\alpha$ -Aktivitäten zu finden waren. Der Hauptbestandteil der Konzentrate war Natriumnitrat, weitere Metallnitratsalze, Reste von Tributylphosphat (TBP) und Dekontaminationsmittel wie Citrat, Oxalat, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Detergentien. Tabellen mit der genauen Zusammensetzung sind in verschiedenen Berichten [29, 31] aufgelistet.

### 2.2 HERSTELLUNG DER PROBEKÖRPER

Die Herstellung des Abfallsimulats und der Probekörper ist bei Hinsch beschrieben [43]. Die Probekörper #1 bis #6 wurden im Institut für Tieflagerung, der GSF, die Probekörper #7 bis #15 von der Amtlichen Materialprüfanstalt für Steine und Erden (AMPA, Clausthal-Zellerfeld) angefertigt. Die Herstellung der Probekörper #20 bis #30 erfolgte im Forschungszentrum Jülich. Zur Herstellung der Probekörper wurden verschiedene Mischtechniken für das Zementpulver mit dem simuliertem MAW-Konzentrat angewandt. Das Abfallsimulat wurde in 7.25 l 65%iger  $\text{HNO}_3$  hergestellt und dann mit 45%iger Natronlauge auf pH 9-10 eingestellt. Es wurde so viel Wasser zugegeben, dass für die Proben #31 bis #36 jeweils eine Simulatmenge von 86 l zur Verfügung stand. Danach erfolgte die Zementzugabe.

Die Abfälle entsprachen der industriellen Konditionierung, wie sie bei der Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe (HDB) im FZK durchgeführt wurde. Dort wurde Portlandzement Typ PZ 45 und ein In-Fass-Rührer eingesetzt [44]. Die Zementprodukte wurden so hergestellt, dass das resultierende Produkt eine Salzbeladung von etwa 10 Gew.-%  $\text{NaNO}_3$  aufwies. Das W/Z-Verhältnis von realen Abfallprodukten wurde in der Regel auf Werte zwischen 0.45 und 0.63 l/kg eingestellt, die Proben wiesen W/Z-Verhältnisse zwischen 0.24 bis 0.5 l/kg auf. Die Produkte härteten in Fässern mit Volumina zwischen 85 l und 200 l aus. Nach dem Abbinden des simulierten Abfallprodukts wurde die Schalung entfernt. Die theoretischen Dichten der Produkte lagen meist zwischen 2.20 und 2.40  $\text{g/cm}^3$  bei den Probekörpern #1 bis #24 sowie zwischen 2.02 und 2.14  $\text{g/cm}^3$  bei den Körpern #25 bis #36.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568		Seite: 21 von 115	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN			Stand: 04.12.2015	
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

Bei den inaktiven Probekörpern wurde zunächst die gesamte Simulatlösung in ein Schalungsgefäß (Abb. 3) vorgelegt und dann sackweise der Zement zugegeben. Nach jedem zugegebenen Sack Zement wurde die Suspension gerührt. Es zeigten sich allerdings Randzonen, die auf eine ungenügende Durchmischung zurückgeführt wurden. Beim Einführen eines Ankers (zur Handhabung der Körper) fiel auf, dass im Zentrum der Probekörper das Abbinden schneller eintrat<sup>1</sup>. Bei der nachfolgenden Produktion der Probekörper wurde zuerst ein Sack Zement in das Schalungsgefäß vorgelegt.

Folgende Auffälligkeiten wurden bei der Herstellung einiger Probekörper vermerkt:

- Beim Probekörper #34 war der pH-Wert des Simulats erhöht und eine deutlich gelblichere Färbung erkennbar, als bei den anderen drei mit Uran dotierten Lösungen (#31, #32, #33). Da der Rührer bei seinem Umlauf heftig anschlug, wurde der Umlaufradius des Rührers verkleinert. Dadurch wurden einige Randzonen schlechter durchmischte. Bei diesem Körper war die Aushärtung beschleunigt.
- Beim Probekörper #31 fiel eine deutliche Entmischung auf, die auf eine zu kurze Rührzeit zurückgeführt wurde. Die Rührzeiten betragen durchschnittlich 8 Minuten.
- Bei den Probekörpern #31 bis #34 waren keine inhomogenen Zonen äußerlich sichtbar.
- Für die Herstellung von Probekörper #36 war zu wenig Zement vorhanden. Weiterer Zement wurde abgewogen. Dabei riss ein Henkel des Zementbehälters. Der Zement wurde vom Boden aufgesammelt und erneut gewogen.



Abb. 3 Aufnahme des Schalungsgefäßes zur Herstellung der Probekörper #20 bis #36.

Es besteht aus einem durchgetrennten 200-Liter Rollreifenfass mit Einlegeboden, dessen beide Hälften verschraubt werden können.

Abb. 4 zeigt Fotos von den untersuchten Probekörpern nach der Entmantelung und vor Beginn der Experimente. Die charakteristischen Daten der Probekörper sind in Tab. II angegeben.

<sup>1</sup> Dies war aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine erhöhte Temperatur im Zentrum des Probekörpers infolge der Abbindewärme zurückzuführen.





Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

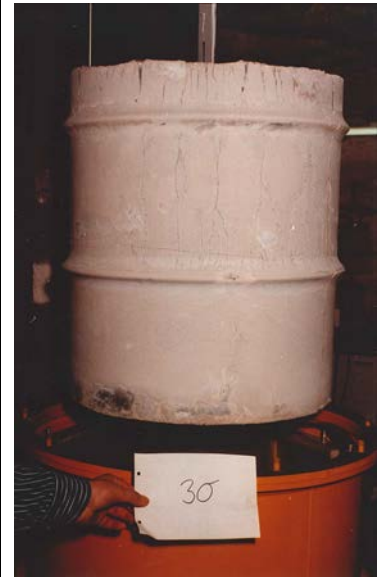
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 22 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		



#25



#28



#30



#33



#35



#36

Abb. 4 Ansicht einiger Probekörper nach der Entmantelung und vor Beginn der Experimente.

## 2.3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Nach dem vollständigen Aushärten der Probekörper wurden die entmantelten, simulierten Zementprodukte in die korrodierenden Lösungen ausgelagert. Die Auslagbehälter waren aus zwei ineinander gesetzten Einzelbehältern aufgebaut. Der innere Behälter bestand aus glasfaserverstärktem Biphenolharz, der äußere aus einem mehrfach lackierten, geschweißten 400-Liter Rollsickenfaß auf einer Stahlplatte. Der äußere 400-Liter Stahlblechbehälter diente als



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 23 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Auffangwanne im Falle einer Leckage des Innenbehälters. In den Innenbehälter mit einem Volumen von etwa 335 l wurden die auszulaugenden Probekörper eingesetzt und danach der Ringraum mit dem Auslaugmedium gefüllt. Die Probekörper ruhten in den Auslaugbehältern auf drei Rohrstützen, um einen allseitigen Kontakt mit der Auslauglösung zu gewährleisten. In den Deckeln der Auslaugbehälter befanden sich Durchführungen für Probennahmen aus verschiedenen Tiefen der Behälter sowie Fenster zur Sichtkontrolle.

Die Probekörper in der SchachanlageASSE II wurden bei der Umgebungstemperatur ( $28 \pm 1^\circ\text{C}$ ) auf der 490 m Sohle im Versuchsfeld ausgelagert. In der Tab. II sind die Charakteristika aller 1 zu 1 Versuche im Versuchsfeld der SchachanlageASSE II aufgeführt. Als Auslaugmedien fanden Leitungswasser, NaCl-Lösung und MgCl<sub>2</sub>-Lösung (Q-Lösung) Verwendung (siehe Tab. III).

Tab. II Charakteristika der Proben bei den Auslaug- und Korrosionsversuchen [41, 43, 45].

	Tracer	W/Z (l/kg)	Masse (kg)	Lösung	Lösungs- volumen (l)	Atmos- phäre	Beginn	Ende
#1	Kein	0.4	470	Leitungswasser	125 l +7.2 l am 06.03.1990		17.05.1979	2013
#2	Kein	0.4, 188 kg Sand	364	nat. NaCl-Lösung	185 l		16.07.1979	2013
#4	Kein	0.29	249	nat. MgCl <sub>2</sub> -Lösung	175 l +11 l am 06.03.1990		20.08.1979	2013
#5	Kein	0.4	294	nat. NaCl-Lösung	200 l		16.07.1979	2013
#6	Kein	0.4, 126 kg Sand	211	Leitungswasser	213 l +18 l am 06.03.1990		09.07.1979	2013
#7	Cäsium (223 g)	0.24	186	nat. MgCl <sub>2</sub> -Lösung	250 l		01.10.1979	2013
#8	Cäsium (233 g)	0.24	194	nat. MgCl <sub>2</sub> -Lösung	238 l ab 13.10.1983 187 l +7 l am 06.03.1990		01.10.1979	2013
#9	Cäsium (236 g)	0.24	197	nat. MgCl <sub>2</sub> -Lösung	247 l ab 13.10.1983 196 l +7 l am 06.03.1990		01.10.1979	Vor 2001
#10	Cäsium (246 g)	0.24	205	nat. NaCl-Lösung	235 l		01.10.1979	Vor 2001



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 24 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

	Tracer	W/Z	Masse	Lösung	Lösungs- volumen	Atmos- phäre	Beginn	Ende
#11	Cäsium (253 g)	0.24	211	nat. NaCl- Lösung	242 +6.0 l am 06.03.1990		01.10.1979	2013
#12	Cäsium (253 g)	0.24	211	nat. NaCl- Lösung	235 +3.5 l am 06.03.1990		01.10.1979	2013
#13	Cäsium (231 g)	0.24	192	Leitungs- wasser	239 +5.5 l am 06.03.1990		01.10.1979	2013
#14	Cäsium (232 g)	0.24	193	Leitungs- wasser	238 l +5.5 l am 06.03.1990		01.10.1979	2013
#15	Cäsium (237 g)	0.24	197	Leitungs- wasser	239 l +5.5 l am 06.03.1990		01.10.1979	2013
#20	Cäsium (509 g)	0.32	199	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	243 l +7.0 l am 06.03.1990		11.11.1980	2013
#21	<sup>137</sup> Cs (342 MBq zum 27.10.1980)	0.32	205	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	246 l in anderen Behälter am 03.06.1986 +7.2 l am 06.03.1990		02.06.1981	2013
#22	<sup>137</sup> Cs (342 MBq zum 27.10.1980))	0.32	205	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	246 l		02.06.1981	2013
#23	<sup>137</sup> Cs (344 MBq zum 27.10.1980))	0.32	205	nat. NaCl- Lösung	246 l +11.0 l am 06.03.1990		07.07.1981	2013
#24	<sup>137</sup> Cs (658 MBq zum 27.10.1980))	0.32	205	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	246 l		07.07.1981	2013
#25	Uran <sub>nat.</sub> (951 g) <sup>#</sup>	0.30	363	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	120 l +17.58 l vor 12.06.1986 +7 l am 06.03.1990	aerob	25.10.1984	2013
#26	Uran <sub>nat.</sub> (951 g)	0.34	373	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	135	aerob	26.09.1984	2013
#27	Uran <sub>nat.</sub> (926 g)	0.43	314	nat. NaCl- Lösung	128 *33 l am 31.01.1989 +16 l am 03.04.1990	aerob	25.09.1984	2013



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 25 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

	Tracer	W/Z	Masse	Lösung	Lösungs- volumen	Atmos- phäre	Beginn	Ende
#28	<sup>137</sup> Cs (370 MBq zum 01.02.1984)	0.43	322	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	122 +30.9 l am 23.10.1984		26.09.1984	2006
#29	<sup>137</sup> Cs (370 MBq zum 01.02.1984)	0.43	322	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	125.3 l +3.2 l am 06.03.1990		26.09.1984	2013
#30	<sup>137</sup> Cs (370 MBq zum 01.02.1984)	0.43	322	nat. NaCl- Lösung	124 l +7.2 l am 6.3.1990		26.09.1984	2006
#31	Uran <sub>nat.</sub> (1017 g)	0.50	336	nat. NaCl- Lösung	135 l	Argon	09.11.1988	2006
#32	Uran <sub>nat.</sub> (1017 g)	0.50	336	nat. NaCl- Lösung	135 l	Argon	09.11.1988	2013
#33	Uran <sub>nat.</sub> (1017 g)	0.50	336	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	135 l +20 l am 17.07.1997	Argon	25.09.1989	2006
#34	Uran <sub>nat.</sub> (1017 g)	0.50	336	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	135 l +20 l am 17.07.1997	Argon	25.09.1989	2013
#35	<sup>237</sup> Np (3.70 MBq)	0.50	339	nat. NaCl- Lösung	135 l	Argon	07.10.1987	2013
#36	<sup>237</sup> Np (3.70 MBq)	0.50	335	nat. MgCl <sub>2</sub> - Lösung	135 l +25 l am 17.07.1997	Argon	25.09.1989	2013

Die Angabe eines Stichtags bezüglich der Aktivität des Natururans und des <sup>237</sup>Np erübrigt sich auf Grund der langen Halbwertszeiten.

Die für die Versuche erforderliche MgCl<sub>2</sub>-Lösung wurden als sogenannte Carnallitlösung direkt einem Laugensumpf der Schachanlage Asse II entnommen [22]. Bis 1984 wurde die Steinsalzlösung, im Folgenden mit NaCl-Lösung bezeichnet, durch das Auflösen von natürlichem Steinsalz in Leitungswasser hergestellt. Ab 1984 wurden Lösungen aus dem Schacht Beienrode verwendet. Diese wurden dort über einen an einem Drahtseil befestigten Schlauch aus 580 m (NaCl-Lösung) bzw. aus 750 m (MgCl<sub>2</sub>-Lösung) Tiefe mittels einer elektrischen Pumpe gefördert. Bei den Uran- bzw. Neptunium-dotierten Probekörpern #31 bis #36 wurde versucht, anaerobe Bedingungen durch eine Argon-Atmosphäre bei einem Überdruck von ca. 20 mbar einzustellen. Dadurch sollte die Bildung von karbonatischen Festphasen durch Aufnahme des Kohlendioxids aus der Luft vermieden werden. Die ursprünglichen Zusammensetzungen der eingesetzten Lösungen sind in der folgenden Tab. III aufgeführt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 26 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Tab. III Zusammensetzungen der ursprünglich in den 1 zu 1 Experimenten eingesetzten Lösungen [41, 43].

	Leitungswasser-Systeme		NaCl Systeme		MgCl <sub>2</sub> Systeme		NaCl aus Beienrode		MgCl <sub>2</sub> aus Beienrode	
	#1, #6, #13, #14, #15		#2, #5, #10, #11, #12, #23		#4, #7, #8, #9, #20, #21, #22, #24		#27, #31, #32, #35		#25, #26, #28, #29, #33, #34, #36	
	mol/L	±	mol/L	±	mol/L	±	mol/L		mol/L	
Na <sup>+</sup>	0.013	0.002	6.979	0.108	0.369	0.179	5.431		0.341	
K <sup>+</sup>	0.013	0.001	0.025	0.002	0.250	0.078	0.003		0.637	
Ca <sup>2+</sup>	0.002	0.001	0.012	0.002	0.003	0.005	0.022		0.000	
Mg <sup>2+</sup>	0.001	0.000	0.004	0.004	4.148	0.032	0.036		3.661	
Cl <sup>-</sup>	0.025	0.001	7.039	0.038	8.180	0.165	5.431		7.781	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.001	0.001	0.027	0.001	0.247	0.140	0.004		0.260	
ρ /g ml <sup>-1</sup>	1.004	0.002	1.196	0.005	1.303	0.008	1.210		1.320	
pH	12.11	0.16	10.61	1.32	6.29	0.01	7.00		6.00	

Fehlerangaben bezüglich der Ionen-Konzentrationen in den Lösungen aus dem Schacht Beienrode sind nicht verfügbar.

## 2.4 LÖSUNGSPROBEN UND ANALYTISCHE VERFAHREN

In der Zeit vor 1998 wurden die Lösungen von der GSF-Ift beprobt und analysiert. Die Gebinde waren mit Probennahme-Röhrchen ausgestattet, die erlaubten, Proben aus drei verschiedenen Tiefen in den Auslaugbehältern zu gewinnen. Teilweise wurden damals die Lösungen vor der Probenentnahme durchmischt und Mischproben ausgewertet. Die Analysen konzentrierten sich hauptsächlich auf die Freisetzung der Tracer, d.h. es wurden meist nur die Cs-, Np- und U-Konzentrationen bzw. Aktivitäten in den Lösungsproben bestimmt. Die Lösungszusammensetzungen wurden nur gelegentlich bei einzelnen Gebinden analysiert. Die Ergebnisse wurden in verschiedenen Berichten zusammengefasst [18-22, 43, 45].

Seit Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung der Versuche durch INE, wurden die Lösungen 1998, 2001, 2003, 2006, 2011 und 2013 beprobt. Auf eine Durchmischung der Lösungen wurde verzichtet. Die Probenahme erfolgte über die Probenahme-Röhrchen in dem Ringraum der Gebinde in ca. 30, 60 und 90 cm Tiefe (von oben). Mit einer Spritze wurden jeweils 3 Lösungsproben (à 50 ml) aus den drei unterschiedlichen Höhen gezogen. Davon wurden jeweils zwei Proben filtriert (450 nm), eine der drei Proben blieb unfiltriert. Soweit möglich wurde versucht, eventuell aufschwemmende oder leicht abkratzbare Feststoffproben zu gewinnen. Die Dichte der unfiltrierten Proben wurden mittels Pyknometer bestimmt sowie der pH- und Eh-Wert der Proben gemessen. Jeweils eine der filtrierten Proben wurde mit 0.05 ml Salpetersäure (supra, 65%) angesäuert.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 27 von 115		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015		
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

Im INE wurden die Kationen mittels ICP-AES, ICP-OES bzw. ICP-MS gemessen. Aufgrund der hohen Salzkonzentration in den Auslauglösungen waren Verdünnungen erforderlich: Der Verdünnungsfaktor betrug für die Hauptelemente 2000 bzw. 20000. Für Spurenelemente betrug die Verdünnung 1:200. Anionen wurden ionenchromatographisch bestimmt, Cl durch Titration. Die Uranbestimmung erfolgte mittels ICP-MS, Np mit hoch auflösender ICP-MS und die Bestimmung der <sup>137</sup>Cs Radioaktivität in den Lösungen mit LSC. Zwar liegen die Messfehler bei den ICP-AES Messungen im Bereich weniger Prozente, allerdings ergibt sich aufgrund der notwendigen Verdünnungen der gesamte Fehler in den Konzentrationen zu ca. ±10 %.

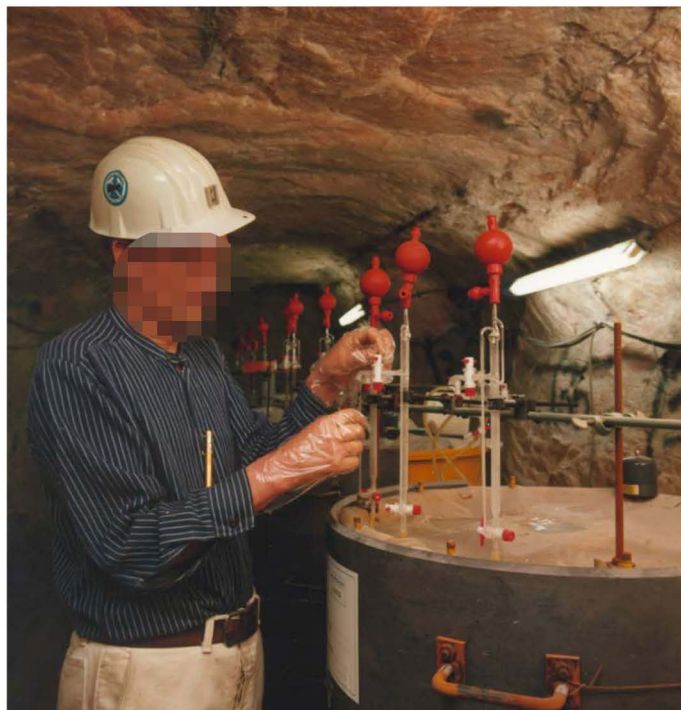



Abb. 5 Anordnung der Probenahme-Röhrchen zur Beprobung der Lösungen aus den Auslaugbehältern.

## 2.5 pH-KORREKTUR BEZÜGLICH DER IONENSTÄRKE

Die von KIT-INE bestimmten pH-Werte wurden mit Einstab-Kombinationselektroden der Fa. Orion (Typ Ross, Modell 920A) gemessen. Aus dem in verdünnten Lösungen ( $I \leq 0.1 \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O})$ ) gemessenen pH-Wert, für den der absolute Aktivitätskoeffizient  $\log \gamma_{\text{H}^+}$  mit erweiterten Debye-Hückel Gleichungen mit hinreichender Genauigkeit ( $\pm 0.02 \text{ log-Einheiten}$ ) berechnet werden kann, wird die molale  $\text{H}^+$ -Konzentration,  $m_{\text{H}^+}$ , durch folgende Gleichung beschrieben ( $a_{\text{H}^+}$ : chemische Aktivität der Protonen in der Lösung):

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log m_{\text{H}^+} - \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (1)$$

				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
<b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>							
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 28 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Für Salzlösungen höherer Ionenstärke ( $I > 0.1 \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O})$ ) ist der gemessene pH-Wert ( $\text{pH}_{\text{exp}}$ ) lediglich eine operative Größe ohne physikalische Bedeutung [46, 47]. Der gemessene pH-Wert ist mit der molalen  $\text{H}^+$ -Konzentration über folgende Beziehung verknüpft:

$$-\log m_{\text{H}^+} = \text{pH}_{\text{exp}} + A \quad (2)$$

Der Parameter A ist unabhängig von der Geometrie der Ross-Elektrode. Er setzt sich zusammen aus einem Beitrag  $\log \gamma_{\text{H}^+}$  vom absoluten (realen) Aktivitätskoeffizienten des  $\text{H}^+$ -Ions und einem Beitrag  $\Delta E_j$  ( $F / RT \ln 10$ ), wobei  $\Delta E_j = (E(S) - E(X))$  aus den unterschiedlichen Diffusionspotentialen  $E(S)$  bei der Messung von pH-Standardpuffern niedriger Ionenstärke und  $E(X)$  bei der Messung in konzentrierten Salzlösungen resultiert. Für ein gegebenes Elektrodensystem und Zwischenelektrolyt und bei gegebener Temperatur hängt der Parameter A lediglich von der Zusammensetzung und Konzentration der Salzlösung ab. Da der absolute Einzelionenaktivitätskoeffizient  $\log \gamma_{\text{H}^+}$  nur bei niedriger Ionenstärke, nicht jedoch für Salzlösungen mit  $I > 0.1 \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O})$  berechnet werden kann und auch die Berechnung von Diffusionspotentialen mit Unsicherheiten verbunden ist, lässt sich der Parameter A nicht berechnen, sondern lediglich experimentell bestimmen.

Auf analoge Weise wie bei der Bestimmung von A zur Beschreibung der Beziehung zwischen  $\text{pH}_{\text{exp}}$  und  $-\log m_{\text{H}^+}$  lässt sich die Beziehung zwischen  $\text{pH}_{\text{exp}}$  und den mit geochemischen Codes berechneten  $\text{pH}_{\text{comp}}$  (definiert über die Splitting-Konvention) bestimmen:


$$\text{pH}_{\text{com}} = \text{pH}_{\text{exp}} + \Delta\text{pH} \quad (3)$$

Zur experimentellen Bestimmung von A bzw.  $\Delta\text{pH}$  als Funktion der  $\text{NaCl}$ -,  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Molalität wurde der  $\text{pH}_{\text{exp}}$  in entsprechenden Salzlösungen mit bekannten  $\text{H}^+$ -Konzentrationen gemessen [48, 49]. Aus den experimentellen Werten wurden für  $I > 0.1 \text{ mol}/(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$  empirische Polynome zur Berechnung von A in  $\text{NaCl}$ -,  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{CaCl}_2$ -reichen Lösungen bestimmt. Mittels dieser Polynome können molale  $\text{H}^+$ -Konzentrationen ( $-\log m_{\text{H}^+}$ ) aus den gemessenen  $\text{pH}_{\text{exp}}$ -Werten abgeleitet werden.

## 2.6 FESTSTOFFPROBEN UND ANALYTISCHE VERFAHREN

Auf Grund der Umgangsgenehmigung der Schachanlage Asse II für das Versuchsfeld war es bis 2006 nicht möglich, eine Beprobung der korrodierten Festphasen des radioaktiv dotierten Abfallsimulats zu gewinnen. Lediglich auf den Auslauglösungen aufschwimmende feste Phasen konnten gewonnen werden.

Im Jahr 2006 erhielt KIT-INE vom Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) den Auftrag, eine „Analyse der Eigenschaften von simulierten, zementierten 1:1 Gebinden und ihres Phasenbestandes nach 20 Jahren Auslaugung in Salzlösungen“ durchzuführen. Bestandteil dieses Auftrags waren die „Analysen der festen Phasen und Interpretation der Ergebnisse durch Vergleich mit den Lösungsanalysen“. Zunächst wurden die Salzlösungen aus vier Gebinden #28, #30, #31 und #33 abgepumpt, die korrodierten Zementprodukte mit Zementleim fixiert [50] und diese vier Gebinde einschließlich der Lösungen aus der Schachanlage Asse II entfernt und in das Eigentum des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK) übernommen. Die nachfolgende Gewinnung von Probenmaterial durch Trockenbohrverfahren im Forschungszentrum Jülich [50] bzw. bei der HDB

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 29 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

[28] wurde dokumentiert. Die Tiefe der einzelnen Bohrungen betrug 40 (HDB) bzw. 50 cm (FZJ) von der Stirnfläche der Probekörper. Der Durchmesser der Bohrungen betrug 18 mm (HDB) bzw. 45 mm (FZJ). Der Bohrstaub wurde jeweils für 10 cm Intervalle des Bohrfortschritt getrennt gesammelt. Die Anzahl der Bohrkerne und ihre Anordnung relativ zum Rand der Probekörper sind in Tab. IV aufgeführt.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der vier Probekörper zeigten eine starke Rückhaltung von Uran in den Zementkorrosionsprodukten sowie eine relativ schnelle diffusionskontrollierte Cäsium-Freisetzung aus den Probekörpern. Die chemischen Prozesse der Uran-Rückhaltung konnten nicht vollständig aufgeklärt werden, da nur Probekörper mit einer eingeschränkten Bandbreite der Probekörper-Zusammensetzung ausgewählt worden waren. Eine Übertragung der Ergebnisse auf zementierte Abfallgebilde mit unterschiedlichen W/Z-Verhältnissen war nur bedingt möglich. Aus diesem Grund wurde ein ergänzendes Forschungsprogramm mit den im Versuchsfeld verbliebenen, radioaktiv dotierten Gebinden vorgeschlagen.



Abb. 6 Aufbau zum Trockenbohren in die radioaktiv dotierten Probekörper in der Zelle der HDB. Rechts: Schlauch zum Absaugen des Bohrstaubs.

Im Jahr 2011 beauftragte das Helmholtz Zentrum München, Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt (GmbH) das KIT-INE mit einem „Experimentellen Programm zur Untersuchung von simulierten, zementierten 1:1 Gebinden aus dem Auslaugversuchsfeld Nr. 1 der Schachanlage Asse“. Die Zielsetzung dieses Programms umfasste:

1. Untersuchung der Rückhaltung von Neptunium (Np) in Zementprodukten.
2. Quantifizierung der Rückhaltung von Uran durch Charakterisierung der festen Uranphasen.
3. Parametrisierung der Korrosion von Zementprodukten mit einer größeren Bandbreite der Zusammensetzung, insbesondere mit Bezug auf das W/Z-Verhältnis, welches den Porenraum des simulierten Abfallprodukts bestimmt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 30 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

4. Verbesserung der Statistik und Reduktion der Bandbreiten, insbesondere bezüglich der Diffusionskoeffizienten und Reaktionskinetiken.


Die seit 2006 durchgeführten Untersuchungen zeigten Veränderungen des Festphasenbestandes an. Einige Komponenten des Phasenbestandes deuteten auf die Herstellung der Probekörper hin und weniger auf die in den Lösungen stattgefundenen Korrosionsprozesse. Bezüglich der Rückhaltung von Neptunium lagen bisher ausschließlich Konzentrationswerte in den Auslauglösungen vor, jedoch keine Analysen der Feststoffproben. Daher hatten die Festphasen-Untersuchungen an den Np-dotierten Gebinden die höchste Priorität. Durch die Untersuchung von U-dotierten Proben mit anderen W/Z-Verhältnissen sollten Hypothesen zum U-Rückhaltemechanismus überprüft werden. Da die detaillierten Untersuchungen sehr aufwendig sind, konnten nicht alle Proben analysiert werden. Das verbleibende Probenmaterial wird im KIT-INE für ca. 10 Jahre aufbewahrt, um weitere Untersuchungen durchführen zu können. KIT-INE verfügt über Bohrkerne und Bohrstaubproben aus allen radioaktiv dotierten Probekörpern sowie aus dem inaktiven Probekörper #14, der in Leitungswasser gelagert war.

Tab. IV Verfügbare Bohrkerne und Bohrstaubproben aus den Probekörpern.  
Der Bohrstaub wurde jeweils für 10 cm Bohrfortschritt getrennt gesammelt. Die Gesamttiefe der einzelnen Bohrungen betrug 40 bzw. 50 cm.

Probekörper	Anzahl an Bohrungen	Abstand vom Rand (mm)
<b>#14</b>	<b>2</b>	<b>peripher und zentral</b>
#21	5	40, 80, 120, 150, 200
#22	2	40, 120
#23	3	40, 80, 120
#24	2	80, 150
<b>#25</b>	<b>5</b>	<b>40, 70, 100, 150, 200</b>
#26	2	40, 120
#27	3	40, 80, 150
<b>#28</b>	<b>7</b>	<b>75, 100, 135, 170, 195, 220, 255</b>
#29	1	200
<b>#30</b>	<b>3</b>	<b>60, 110, 120</b>
<b>#31</b>	<b>4</b>	<b>40, 95, 150, 210</b>
#32	1	60
<b>#33</b>	<b>3</b>	<b>80, 150, 210</b>
#34	5	40, 60, 100, 120, 150
<b>#35</b>	<b>5</b>	<b>40, 60, 100, 150, 200</b>
<b>#36</b>	<b>5</b>	<b>40, 60, 100, 150, 200</b>

Die Bohrkerne bzw. Bohrstaubproben der fettgedruckten Probekörper in Tab. IV wurden detailliert untersucht und ausgewertet.



				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 31 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

In der Abb. 7 ist ein Fließschema für die durchgeführten Arbeiten, Untersuchungen und die angewandten Methoden der Feststoffcharakterisierung gezeigt.

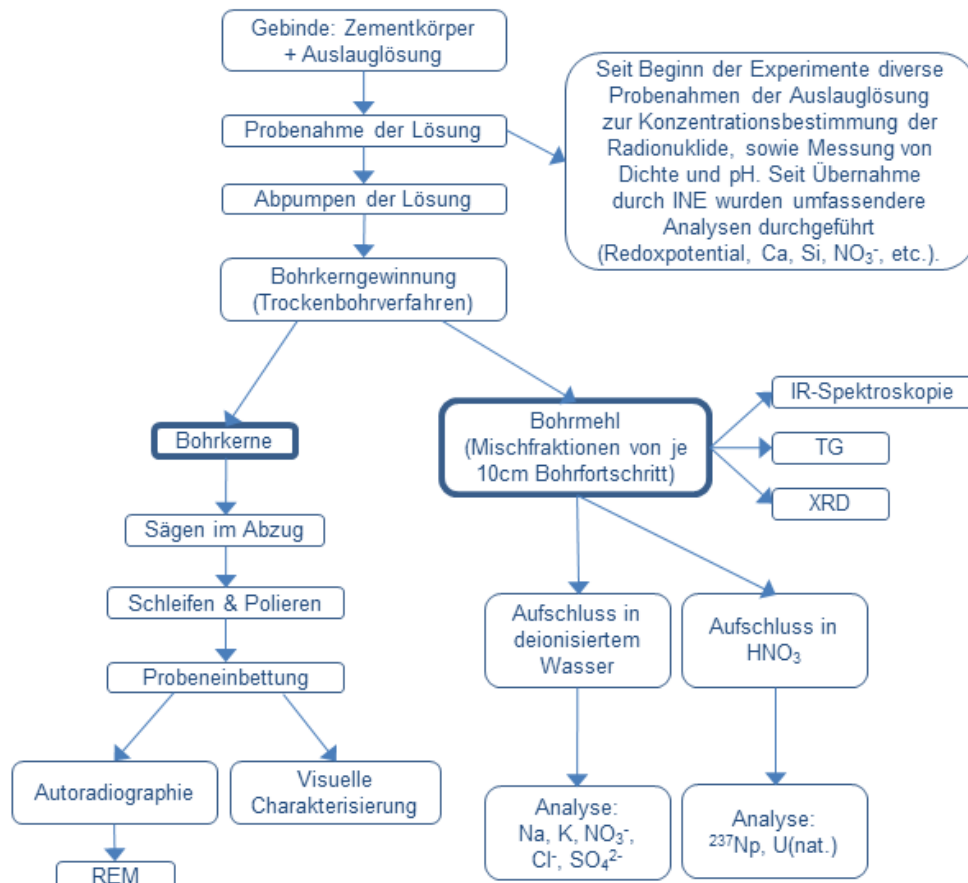


Abb. 7 Fließschema der durchgeführten Arbeiten und angewandten Methoden zur Charakterisierung der Feststoffe.

## 2.6.1 Nasschemische Analyse der Kationen und Anionen in den Feststoffen

An den Bohrmehlproben bzw. Bohrkernen wurden keine vollständigen Aufschlüsse der Festkörperproben vorgenommen, sondern Auszüge hergestellt und diese analysiert. Die Messergebnisse beziehen sich auf die Einwaagemasse des Bohrmehls.

- Saure Auszüge: Für die Quantifizierung der Radionuklide wurden jeweils 0.5 g luftgetrocknete Bohrmehlprobe eingewogen und mit 25 ml 4 % HNO<sub>3</sub> sechs Tage lang äquilibriert und täglich manuell geschüttelt. Anhand der sauren Auszüge wurde der Neptuniumgehalt (mit HR-ICP-MS) sowie der Uran- und Cäsiumgehalt (mit ICP-MS) im Festkörper quantifiziert.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 32 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

- Wässrige Auszüge: Es wurden 0.5 g luftgetrocknete Bohrmehlproben mit 25 ml deionisiertem Wasser 14 Tage lang äquilibriumiert und täglich manuell geschüttelt. Die wässrigen Auszüge wurden zur Bestimmung der Natrium- und Kaliumgehalte (mit ICP-OES) sowie der Nitrat-, Chlorid- und Sulfatgehalte (mit IC) im degradierten Festkörper verwendet.

Wässrige Auszüge erlauben die Quantifizierung von Nitrat im Festkörper, wenn dieses in Form leicht löslicher Salze vorliegt. Der ermittelte Chloridgehalt im Zementstein hängt vom Mineralbestand der Probe ab. Mit dieser Methode kann nur der wasserlösliche Chloridgehalt im Festkörper bestimmt werden. Sulfate werden kaum gelöst. Der pH-Wert der äquilibriumierten Auszüge wurde nicht gemessen. Wegen der Anwesenheit von Portlandit wird der pH in wässrigen Auszügen bei 12.5 gepuffert. Bei Portlandit freien Proben, oder wenn Portlandit aufgebraucht wird, wird der pH von C-S-H Phasen im Bereich von 10.5 bis 12.5 gepuffert.

### Spurenanalytik (HR-ICP-MS und ICP-MS)

Die Neptuniumkonzentrationen in den sauren Auszügen wurden mit einem Sektorfeld-ICP-MS (Element 2/XR, Thermo Fisher Scientific) bestimmt. Die Genauigkeit der Kalibration wurde anhand von geeigneten Referenzmaterialien (TM26.4 für  $^{238}\text{U}$ , zertifizierte Lösung von Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH für  $^{237}\text{Np}$ ) getestet. Die Standardabweichung der  $^{237}\text{Np}$  Messungen lag bei sämtlichen analysierten Proben unter 3 %.

Die Urankonzentrationen in den sauren Auszügen wurden mit einem Quadrupol ICP-MS Elan6100 (Perkin Elmer), adaptiert an eine Handschuhbox, quantitativ gemessen. Der Blindwert und die Kalibrations-Standards wurden mit 2 %  $\text{HNO}_3$  Ultrapur angesetzt. Der Blindwertprobe, den Kalibrations-Standards, den Referenz-Standards und den Proben wurden jeweils 10  $\mu\text{g/l}$  Rhodium als interner Standard zugegeben und in dieser Reihenfolge gemessen. Die Standardabweichung der einzelnen Uranmessungen lag bei sämtlichen analysierten Proben unter 4 %.


Die Urankonzentration in den Auslauglösungen der urandotierten Probekörper wurde von 1984 bis 2013 mit unterschiedlichen Verfahren von GSF/GRS, der Freien Universität Berlin und von KIT-INE bestimmt. Zur Ermittlung der Streuung aller Messungen über den gesamten Versuchszeitraum wurden die dokumentierten Messwerte herangezogen. Die Streuung aller Messwerte im Falle des Probekörpers #25 beträgt  $\pm 32\%$ . Seit 2003 wurden Urananalysen am KIT-INE nur noch mittels ICP-MS durchgeführt. Diese Analysen lieferten eine Streuung von  $\pm 16\%$ .

### Analyse der Kationen (ICP-OES)

Verwendet wurde das Gerät Optima 4300 DV ICP-OES der Firma Perkin Elmer. Dabei handelt es sich um ein Simultanspektrometer mit einem Spektralbereich von 180 bis 800 nm zur Identifikation der Elemente. Mittels ICP-OES wurden die Konzentrationen der Kationen Natrium und Kalium in verdünnten Aliquoten der wässrigen Auszüge gemessen.

### Analyse der Anionen (IC)

Die Konzentrationen von Anionen in den wässrigen Auszügen wurden mittels Ionenchromatografie bestimmt. Dafür wurde ein ICS-1100 verwendet, ausgestattet mit der Anionenaustauscher-Säule

				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
<b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>									
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568		Seite: 33 von 115	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN			Stand: 04.12.2015	
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

AS9-HC (beide von Thermo Fischer). Diese Säule wurde ausgewählt, da Nitrat und Bromid separiert werden können und somit das in den natürlichen Salzlösungen möglicherweise auftretende Bromid die Messung nicht verfälscht.

In früheren Lösungsanalysen der Gebinde wurde beobachtet, dass filtrierte und unfiltrierte Proben gleiche Nitratkonzentrationen aufwiesen. Daher konnten sämtliche Messungen an unfiltrierten Proben durchgeführt werden.

Die Fehler der Konzentrationen, die in den Auszügen gemessen wurden, liegen bei den Probekörpern #25 und #35 für die Elemente Kalium, Nitrat und Chlorid unter  $\pm 15\%$  und für Nitrat unter  $\pm 10\%$ .

Messwerte des pH haben einen Fehler von  $\pm 0.1$  pH-Einheiten.

## 2.6.2 Festkörperanalytik

Die Charakterisierung der Feststoffproben wurde meist an den aus verschiedenen Tiefen gewonnenen Bohrmehlproben vorgenommen. Wesentliche analytische Methoden sind im Folgenden aufgelistet:

Die Radionuklidverteilungen von Uran und Neptunium wurden in diskreten Tiefen an den vorhandenen Bohrkernen untersucht. Hierzu wurden Proben speziell für die Fragestellungen nach dem Verbleib der Radionuklide im Zementstein präpariert und mittels  $\alpha$ -Autoradiographie die Verteilung der  $\alpha$ -Strahler  $^{237}\text{Np}$  und Uran detektiert. Anschließend wurden makroskopische und mikroskopische Untersuchungen an Bohrkernen mit einem Digitalmikroskop, sowie einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Dies ermöglicht die Analyse von Porosität, Mineralparagenesen und Mineralzusammensetzungen, die Hinweise auf die Retentionsbeziehungsweise Freisetzungsmechanismen der Radionuklide liefern. Mikroskopische Untersuchungen ergänzen die Ergebnisse aus den Analysen der Bohrmehlproben und erlauben zusammengeführt eine umfassendere Interpretation des Radionuklidverhaltens.

### Elementanalysen im Feststoff

Neben der Analyse der Auszüge wurden Elementanalysen der Bohrmehlproben mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) durchgeführt. Da für die Zementkorrosionsprodukte weder zertifizierte Referenzmaterialien noch vergleichbare natürliche oder technische Proben zur Verfügung stehen, wurden Kalibrationsstandards aus Mischungen von Elementoxiden und -chloriden hergestellt.

### Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Identifikation von Mineralphasen wurde die pdf-2 Datenbank (release 2000) des International Centre for Diffraction Data ICDD mit der Bruker Eva-Software Version 3.0 verwendet. Korrodierter Zementstein enthält jedoch viele verschiedene Phasen, die zudem häufig Mischkristalle bilden oder ihre Netzebenenabstände in Abhängigkeit der eingelagerten Anionen, beziehungsweise Wassermoleküle verändern können. Des Weiteren treten bei gleichzeitiger Präsenz von



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 34 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Hydratphasen und nicht vollständig hydratisierten Zementklinker-Phasen weitreichende Überlappungen der Reflexe auf.

### Thermogravimetrie

Anhand von exothermen und endothermen Reaktionen sowie Masseverlusten beim Aufheizen kleiner Pulverproben können mittels thermogravimetrischer Methoden einige Minerale identifiziert und unter günstigen Umständen quantifiziert werden. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen wurden durch den Salzgehalt einiger Proben beeinflusst.

### Rasterelektronenmikroskopie

Mit der Elektronenmikroskopie können Punktanalysen, Linienscans oder auch zweidimensionale „Maps“ der Oberfläche erstellt werden. Zur Auswertung der Daten werden zum einen sekundär emittierte Elektronen, die von der Probe ausgehen, herangezogen. Diese stammen aus einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche der Probe ( $<1\mu\text{m}$ ) und eignen sich für hochaufgelöste topographische Informationen der Probenoberfläche. Zum anderen werden rückgestreute Elektronen analysiert, welche eine größere Informationstiefe in der Probe haben (wenige Mikrometer) und in ihrer Ausbeute abhängig von der Masse der getroffenen Elemente sind. Da schwere Elemente mehr Elektronen zurückstreuen als leichte und somit heller wirken, lassen die in Maps dargestellten Farbkontraste von Rückstreuerelektronen Rückschlüsse auf die Anteile der schweren Elemente in der Probe zu. Zur standardlosen Quantifizierung werden emittierte, elementspezifische Röntgenstrahlen von möglichst flachen Proben mittels einem energiedispersiven Detektor (EDX) gemessen. Die Informationstiefe und räumliche Auflösung bewegen sich im Bereich weniger Mikrometer und sind abhängig von Strahlintensität und Beschleunigungsspannung.


Das verwendete Elektronenmikroskop verfügt über einen „low-vacuum mode“, bei dem über die Ionisierung des verbleibenden Gases in der leicht evakuierten Probenkammer Ladung kompensiert werden kann, die sich durch den Elektronenbeschuss der Oberfläche ansammelt. Dieses Verfahren wurde verwendet und ist vorteilhaft für die Untersuchung von C-S-H Phasen, die im Hochvakuum strukturelles Wasser abgeben und dadurch ihre Struktur verändern können.

### Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopie (IR) wurde mit einem ATR (Attenuated Total Reflection) Spektrometer (IFS 55 EQUINOX Spectrometer, Bruker) mit DTGS Detektor durchgeführt. Für IR-Spektren wurden jeweils 64 Scans von  $4000$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  bei einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Für die ATR Messungen wurde eine MIRacle ATR Diamant Zelle (PIKE Technologies) verwendet, in die das Probenpulver mit einem Saphir-Stempel gedrückt wurde.

Dieses Analysegerät steht am KIT-INE nur für inaktive Proben zur Verfügung. Zur Aufklärung der Nitratbindung im Zementgefüge wurden zwei inaktive Proben des Probekörpers #14 untersucht.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 35 von 115		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015		
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

## Radiologische Messungen

$^{137}\text{Cs}$  im Festkörper wurde  $\gamma$ -spektrometrisch an Bohrstaubproben gemessen. Hierzu wurde jeweils ca. 1 g Bohrstaub in ein Plastikgefäß gegeben und dieses mittels einer Plastikhalterung auf einen Canberra HPG3 Detektor platziert. Die Ergebnisse dieser Messungen waren relativ, d.h. sie konnten miteinander verglichen werden. Da die Effizienz der Methode nicht ermittelt wurde, war es nicht möglich aus diesen  $\gamma$ -spektrometrischen Messwerten absolute  $^{137}\text{Cs}$ -Konzentrationen abzuleiten.

Autoradiographische Messungen wurden mit einem Cyclone Plus Storage Phosphor System von Perkin Elmer durchgeführt. Zur Messung wurde ein „Multisensitive Film“ mit Klarsichtfolie abgedeckt, um Kontaminationen zu vermeiden. Darauf wurden die Proben zusammen mit einer radioaktiv dotierten Referenz gelegt und vom Licht geschützt je nach Element Stunden bis Tage bestrahlt. Der belichtete Film wurde ausgelesen und die Intensitätsverteilung, die in den untersuchten Proben hauptsächlich auf der Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen beruht, farblich dargestellt. Diese Analyse gibt Aufschlüsse über die zweidimensionale Verteilung der Radionuklide in den untersuchten Probenoberflächen.

Die Proben waren dotiert mit  $2.44 \cdot 10^7$  Bq Natururan (Probekörper #25) und  $3.7 \cdot 10^6$  Bq  $^{237}\text{Np}$  (Probekörper #35 und #36). Für  $\alpha$ -Teilchen kann eine Reichweite von etwa 10  $\mu\text{m}$  im Zementstein angenommen werden. Das bedeutet, dass nur  $\alpha$ -Teilchen aus dieser Tiefe in der Probe den Film überhaupt erreichen können. Bei einem Bohrkern von 2 cm Durchmesser resultiert daraus eine Aktivität von 0.47 Bq (Uran) und 0.071 Bq ( $^{237}\text{Np}$ ) bezogen auf ein 10  $\mu\text{m}$  tiefes Volumen. Somit können innerhalb von 18 Stunden Exposition im Idealfall etwa  $10^4$  Zerfälle von Uran und  $10^3$  Zerfälle von  $^{237}\text{Np}$  detektiert werden. Praktisch führt die Klarsichtfolie zwischen Probe und Film jedoch noch zu einer weiteren Abschwächung der Strahlung.

## Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Die TRLFS wurde auf Pulverproben bei Raumtemperatur angewandt. Die Beschreibung des Lasersystems ist im Detail publiziert [51]. Die Pulverproben wurden mit einem gepulsten Laser beleuchtet. Die Erfassung des Fluoreszenzlichts erfolgte mit einem senkrecht zum Laserstrahl angebrachten Lichtleiterbündel. Die Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}}$  betrug 400 nm, die Verzögerungszeit nach der Anregung 100 ns bzw. 1  $\mu\text{s}$ , das Gate für die Fluoreszenz Messung 100 ns für die kurz und 1 ms für die lange Verzögerungszeit.

## Röntgenabsorptionsspektroskopie XANES/EXAFS

Für die Ermittlung der chemischen Umgebung der Uranspezies in den Festkörperproben wurden Bohrkern bzw. Bohrstaub mit der Röntgenabsorption-Feinstruktur-Spektroskopie untersucht. Hierzu stand die INE-Beamline für Actinidenforschung an der ANKA zur Verfügung [52]. Die INE-Beamline ist speziell für die Actinidenforschung mit Röntgen-Spektroskopie Techniken ausgebaut. Die Beamline wird von INE betrieben und verfügt über einen Kontrollbereich. Sie gilt als „Pooled Facility“ im Rahmen des EU-FP-7-Projekts TALISMAN. Forschungsarbeiten können mit nichtspaltbaren Radionukliden bis zum  $10^6$ -fachen der Freigrenze und mit spaltbaren Isotopen ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{235}\text{U}$ ) bis zu Massen von 200 mg durchgeführt werden. XANES Spektren wurden auch für Referenzverbindungen aufgenommen, wie Ca-Uranat, Na-Uranat, Meta-Schoepit, Soddyit und Uranophan.




Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 36 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### Raman-Spektroskopie

Mit der Raman-Spektroskopie lassen sich Molekülschwingungen messen und indirekt die Kristallinität, die Zusammensetzung und ggf. Verunreinigungen oder Dotierungen nachweisen. Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem sogenannten Raman-Effekt, der die Wellenlängen und die Intensitäten von inelastisch gestreutem Licht verändert. Das niederenergetische Raman-Streulicht bei Wellenlängen von  $5\text{-}300\text{ cm}^{-1}$  wird durch Molekül- oder Kristallgitterschwingungen verursacht. Das Streulicht wird dann energieärmer und weist eine geringere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Stokes-Linien bezeichnet.

 Bundesamt für Strahlenschutz				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 37 von 115		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015		
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

### 3 ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN

#### 3.1 VISUELLE BEFUNDE

Die Probekörper wurden vor Beginn der Auslaugversuche fotografiert (Abb. 4 in Kapitel 2.2). Bei einigen zeigten sich auf der Mantelfläche und im unteren Bereich der Körper Inhomogenitäten, von denen angenommen werden kann, dass sie durch unzureichende Mischung der Zementsuspension beim Ansetzen der Zementprodukte zu Stande kamen.

Visuell wurden einige Proben bereits im Verlauf der Experimente begutachtet: In 1983 wurden einige inaktiv dotierte Probekörper kurzzeitig aus der Lösung entnommen und inspiziert. Bis auf die Bildung von Ablagerungen auf den Oberflächen zeigten sich keine Auffälligkeiten bzw. Zerstörungen, insbesondere keine größeren Risse. Der gleiche Befund zeigte sich am Probekörper #23 (W/Z-Verhältnis 0.32 l/kg) nach etwa drei Jahren in  $MgCl_2$ -Lösung. Beim Probekörper #29 (W/Z-Verhältnis 0.43 l/kg) hingegen war schon nach zwei Jahren in  $MgCl_2$ -Lösung eine beginnende Rissbildung erkennbar. Im April 1992 wurden an den in NaCl- bzw.  $MgCl_2$ -Lauge stehenden Probekörpern (alle mit W/Z-Verhältnis 0.24 l/kg) optisch keine Korrosionseffekte festgestellt. An der oberen Stirnfläche des Probekörpers #27 hatten sich Halitkristalle abgeschieden. Im Oktober 1993 wurden zwei seit 1979 in NaCl- bzw.  $MgCl_2$ -Lösung stehende Probekörper (W/Z-Verhältnis 0.24 l/kg) entnommen und begutachtet. Auch hierbei ergab sich bis auf einige Schrumpfrisse visuell kein Hinweis auf eine Desintegration der Zementmatrix [19]. Nach 10 Jahren Auslaugung in  $MgCl_2$ -Lösung zeigten die Probekörper #33 und #34 mit W/Z-Verhältnis 0.5 l/kg eine stark strukturierte Oberfläche und Schichten, die teilweise auf der Probenoberfläche hafteten. Die Schichtenbildung verstärkte sich mit fortschreitender Zeit. Nach ca. 18 Jahren wurde die Probe #33 dann detailliert untersucht [34]. Die Zusammensetzung der Schichten wurde untersucht und ist im Bericht FZKA 7059 beschrieben [26].

Nach dem Abpumpen der Auslauglösungen in 2006 bzw. 2013 wurden die Probekörper abschließend inspiziert. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede des Zustands der Probekörper, abhängig vom unterschiedlichem W/Z-Verhältnis und der Zusammensetzung der Auslauglösung:

- Die Probekörper #13, #14 und #15, die in Leitungswasser gelagert waren, schienen nach 34 Jahren unverändert zu sein. Diese Probekörper hatten ein W/Z-Verhältnis von 0.24 l/kg.
- Die Probekörper #20 bis #26 mit W/Z-Verhältnis von 0.30 l/kg bis 0.34 l/kg zeigten sowohl in  $MgCl_2$ -Lösung als auch in NaCl-Lösung keine äußerlich erkennbaren Anzeichen von Degradationen. An den Oberflächen fanden sich jedoch Ablagerungen unterschiedlicher Dicke.
- Die mit höherem W/Z-Verhältnis hergestellten (#27 mit 0.43 l/kg, sowie #30, #32 und #35 mit 0.50 l/kg) und in NaCl-Lösung ausgelagerten Probekörper zeigten ebenfalls keine wesentlichen Veränderungen. Es fanden sich unterschiedlich starke Ausfällungen an den Oberflächen, aber keine tiefergehenden Risse in der Zementmatrix (Abb. 8).
- Die mit höherem W/Z-Verhältnis hergestellten (#28 und #29 mit 0.43 l/kg, sowie #33, #34 und #36 mit 0.50 l/kg) und in  $MgCl_2$ -Lösung ausgelagerten Probekörper waren weitgehend degradiert. Das heißt, es waren tiefreichende Rissmuster in den Probekörpern zu erkennen und die Körper waren mechanisch instabil (Abb. 8).



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 38 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		



Probekörper #36 nach 23.3 Jahren Auslaugung in  $MgCl_2$ -Lösung



Probekörper #33 nach 17.1 Jahren Auslaugung in  $MgCl_2$ -Lösung



Probekörper #35 nach 25.3 Jahren Auslaugung in NaCl-Lösung



Probekörper #32 nach 26.7 Jahren Auslaugung in NaCl-Lösung

Abb. 8 Ansicht von Probekörpern (W/Z-Verhältnis 0.5 l/kg) nach mehrjähriger Auslaugung in  $MgCl_2$ - (#33 und #36) bzw. NaCl-Lösung (#30 und #35).

### 3.2 AUSLAUGLÖSUNGEN

In Kontakt mit Wasser oder Salzlösungen liegen Konzentrationsgradienten zwischen der äußeren Lösung und der Lösung im Porenraum des Zementprodukts vor. Deshalb finden sofort diffusiv kontrollierte Austauschprozesse statt. Sowohl die grundlegende Literatur [53-55] als auch die experimentellen Untersuchungen am INE zeigten, dass das Verhalten von Zementprodukten in Salzlösungen folgenden Mechanismen unterliegt:





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 39 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

- Korrosion durch Auslaugung. Dieser Mechanismus bewirkt, dass Elemente wie Cäsium, aber auch leicht lösliche Komponenten des Zementprodukts, schnell aus dem Zementprodukt mobilisiert werden. Parallel dazu dringen mobile Spezies (Cl<sup>-</sup>) aus der korrodierenden Lösung ein. Die Auslaugung führt zur Auflösung von festen Portlandit (Ca(OH)<sub>2</sub>) und damit zur Vergrößerung des Porenraums des Zementprodukts und zur Erhöhung des pH-Werts der angreifenden Lösung.
- Korrosion durch Austauschreaktionen: Calcium-Magnesium-Austausch. Dieser Korrosionsprozess kann durch die folgende Summenformel charakterisiert werden.  
$$\text{MgCl}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Mg(OH)}_2$$
  
Mg(OH)<sub>2</sub> fällt als Festphase aus und bildet einen flockigen Niederschlag aus Magnesiumhydroxid. Es können auch Magnesiumsilikate gebildet werden. In der Betonindustrie wird dieser Niederschlag als eine den weiteren Angriff hemmende Schicht aufgefasst [56]. Dies gilt besonders, wenn der Niederschlag im Porenraum des hydratisierten Zements auftritt (Clogging).
- Korrosion durch Treibvorgänge, hervorgerufen durch die Bildung neuer festen Phasen mit höherem spezifischen Volumen und entsprechendem Kristallisationsdruck im Zementstein. Diese Art der Korrosion kann z.B. bei der Einwirkung von Sulfat auf Zement bestimmter Zusammensetzung eintreten (Sulfatreiben).
- Im Falle von hohem Überschuss an Auslauglösung bzw. im Falle von einem Lösungsfluss kann der pH-Wert dieser Lösung so stark abnehmen (pH < 10), dass die Stabilität der Calcium-Silikat-Hydrate (CSH-Phasen) nicht mehr gegeben ist. Bei weiterer Senkung des pH-Werts bilden sich neue sekundäre Phasen aus, die andere mineralogische und mechanische Eigenschaften aufweisen.


Mehrere Parameter, die mittels Analyse der Auslauglösung quantifizierbar sind, können folglich zur Bewertung des Korrosionsfortschritts herangezogen werden. Für die hier untersuchten Systeme werden folgende Größen betrachtet:

- pH-Wert
- Nitratkonzentration
- Ca-, Mg- und Sulfatkonzentrationen

### 3.2.1 Lösungsentwicklung

In den folgenden Unterkapiteln wird die zeitliche Entwicklung relevanter Parameter der Lösungszusammensetzung in den unterschiedlichen Systemen zusammenfassend dargestellt. Um die zugrundeliegenden Mechanismen hervorzuheben, die im Text kurz diskutiert werden, werden in den Darstellungen die einzelnen Messwerte unterschiedlicher Gebinde gezeigt. Diese werden jedoch nur nach dem jeweiligen W/Z-Verhältnis der Probekörper und dem Typ der Auslauglösung unterschieden.

Alle einzelnen Messdaten der Lösungsentwicklung finden sich in den verschiedenen Zwischenberichten [18-20, 25, 26, 28, 41, 45, 57, 58]. Die Nachweisgrenzen der Haupt- und Spurenkomponenten der Lösungen sind in Tab. V aufgeführt.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568		Seite: 40 von 115	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN			Stand: 04.12.2015	
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

Tab. V Verdünnungen und Nachweisgrenzen im Rahmen der Lösungsanalysen im KIT-INE

	Verdünnung	Nachweisgrenze mmol/l
Ca	2000 / 20000	5.0 / 0.5
Na	2000	8.7
Si	200	1.0
Cr	200	0.4
Fe	200	0.3
Al	200	3.7
K	2000	5.1
Mg	2000 / 20000	8.2 / 0.8
SO <sub>4</sub>	200	1.0
Cl	Keine wg. Titration	2.8
NO <sub>3</sub>	200	1.8

Aufgrund der erforderlichen hohen Verdünnungen beträgt der Messfehler  $\pm 10\%$ .

## pH-Wert

Eine der wichtigsten Kenngrößen von Lösungen ist der pH-Wert. Die pH-Entwicklung als Funktion der Zeit verläuft prinzipiell unterschiedlich in den Wasser- und NaCl-Systemen im Vergleich zu den MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systemen (Abb. 9): Im NaCl-System erfolgt innerhalb von Wochen ein Anstieg des pH-Werts von neutralen Bedingungen auf Messwerte zwischen pH 11 und 12.5. Dieser Anstieg ist unabhängig vom W/Z-Verhältnis und dem Verhältnis von Produktmasse zu Volumen des korrodierenden Mediums, welches zwischen 0.7 kg/l und 3.0 kg/l liegt.

In MgCl<sub>2</sub>-Lösungssystemen macht sich bei den Proben mit geringem W/Z-Verhältnis die Pufferung der Lösung durch die hohe Magnesium-Konzentration bemerkbar. Die Proben #7 bis #26 wiesen einen W/Z  $\leq 0.34$  auf. Bis zum Ende der Versuche wurde bei diesen Proben relativ wenig Magnesium aus der Lösung verbraucht, so dass die Pufferung durch das Magnesium die gemessenen pH-Werte zwischen 6 und 7 stabilisierte. Dieses Verhalten kann auf die Ausfällung von Mg-Hydroxiden und die damit verbundene Hemmung des Korrosionsangriffs interpretiert werden [56]. Davon abweichend zeigte sich die pH-Entwicklung der Proben #28, #29 #33, #34 und #36, die für Abfallprodukte realistische W/Z aufweisen. In diesen Fällen war das Magnesium aus der Lösung durch die Ca-Mg-Austauschreaktion verbraucht und der pH steigt bis auf  $> 10$  an.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

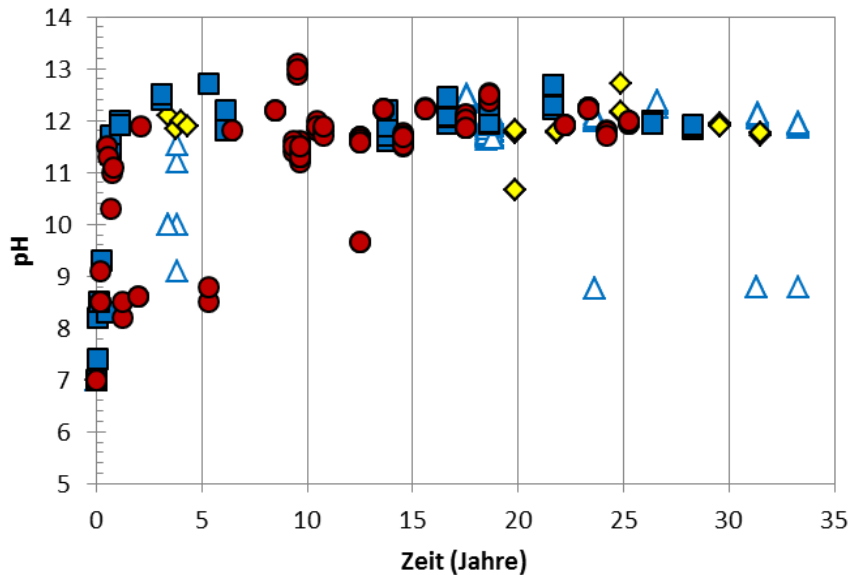
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 41 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### Ca- und Mg-Konzentrationsverlauf

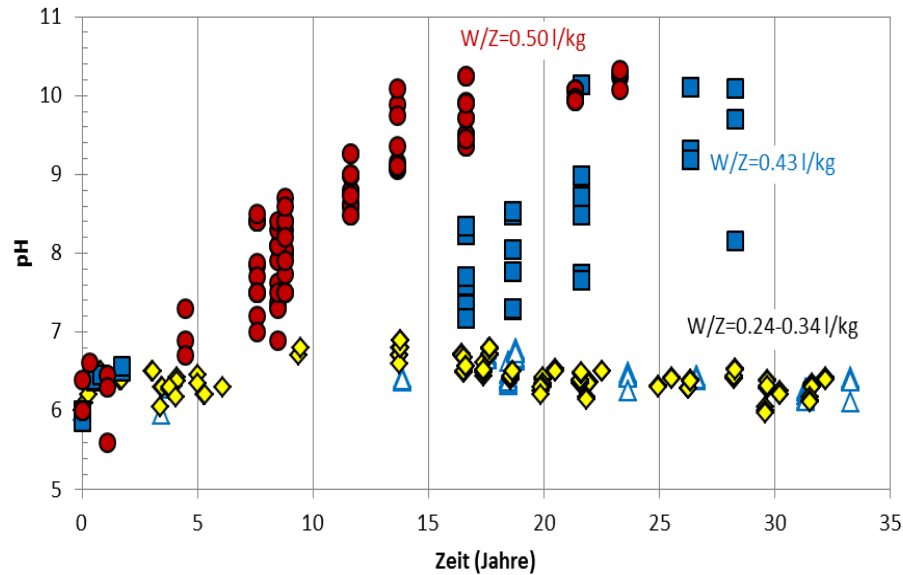
Die Abb. 10 und Abb. 11 zeigen die zeitlichen Verläufe der Calcium- und Magnesiumkonzentrationen in den NaCl-Lösungs- und MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systemen, wobei die Daten ebenfalls nach den W/Z-Verhältnissen der Proben sortiert sind. Die eingezeichneten Linien dienen lediglich als Orientierungshilfe für die tendenzielle Entwicklung der verschiedenen W/Z-Verhältnissen in den NaCl- und MgCl<sub>2</sub>-Systemen. In NaCl-Lösung ändert sich die Calcium-Konzentration kaum im Vergleich zur anfänglichen Konzentration. Nach ca. 20 Jahren ist eine leicht abnehmende Tendenz vorhanden. In den NaCl-Lösungen liegt Magnesium in der ursprünglich verwendeten Lösung bereits mit einer Konzentration von 0.035 mol/l vor. Bei ersten Messungen nach 6 - 11 Jahren war die Magnesiumkonzentration etwas gesunken. Im Verlauf zeigen die Messergebnisse eine Streuung, deren Ursachen nachträglich nicht mehr überprüfbar sind.

Die Korrosion durch Austauschreaktionen und Auslaugung leicht löslicher Komponenten, insbesondere die Calcium-Magnesium-Austausch-Reaktion, lässt sich an Hand der entsprechenden Konzentrationsverläufe in den MgCl<sub>2</sub>-Lösungen verfolgen. Es zeigt sich deutlich in den Abb. 10b und Abb. 11b, dass im Falle der Proben mit W/Z-Verhältnis 0.5 bzw. 0.43 l/kg die Mg-Konzentration ab- und die Ca-Konzentration zunahm. In beiden Fällen lagen die Mittelwerte der Ca-Konzentrationen am Ende der Versuche im Bereich von ca. 2 mol L<sup>-1</sup>, während die Mg-Konzentrationen auf Werte nahe der Nachweisgrenze zurück gingen. Der Unterschied zwischen W/Z-Verhältnis 0.5 und 0.43 l/kg liegt in der zeitlichen Verzögerung des Austausches. Im Falle von 0.5 l/kg fand sich der Schnittpunkt der ansteigenden Ca-Kurve und der abfallenden Mg-Kurve bei ca. 7.5 Jahren, während er im Falle des W/Z=0.43 bei 15.5 Jahren lag. Proben mit kleinen W/Z-Verhältnissen zeigen innerhalb des Versuchszeitraums von über 30 Jahren keine entsprechende Austauschreaktion.

• NaCl-Lösungs-Systeme



b) MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systeme



	0.30	0.32	0.43	0.50
W/Z (l/kg)	0.24	0.34	0.43	0.50
Symbol	△	◇	■	●

Abb. 9 Zeitlicher Verlauf der gemessenen pH-Werte in den (a) NaCl-Lösungs- und (b) MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systemen, sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.

a) NaCl-Lösungs-Systeme

b) MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systeme

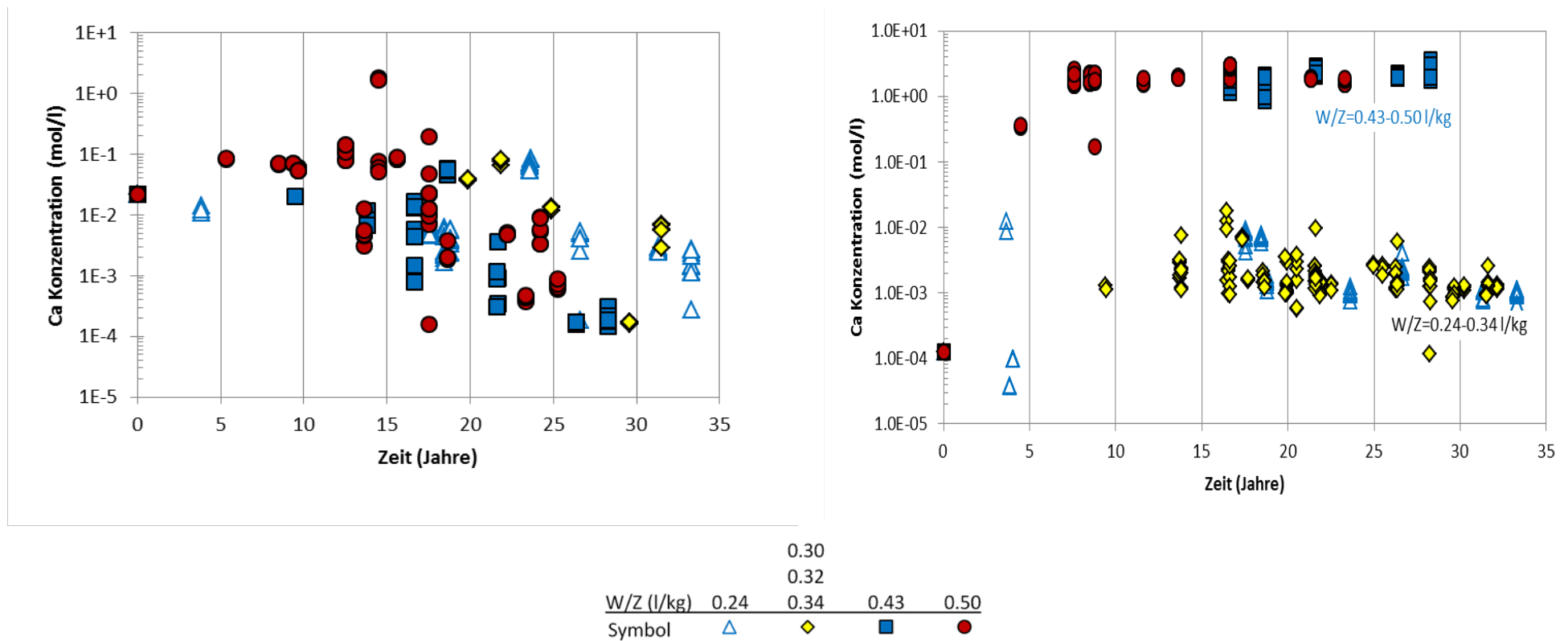


Abb. 10 Zeitlicher Verlauf der Calciumkonzentrationen in den (a) NaCl-Lösungs- und (b) MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systemen sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.

a) NaCl-Lösungs-Systeme

b) MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systeme

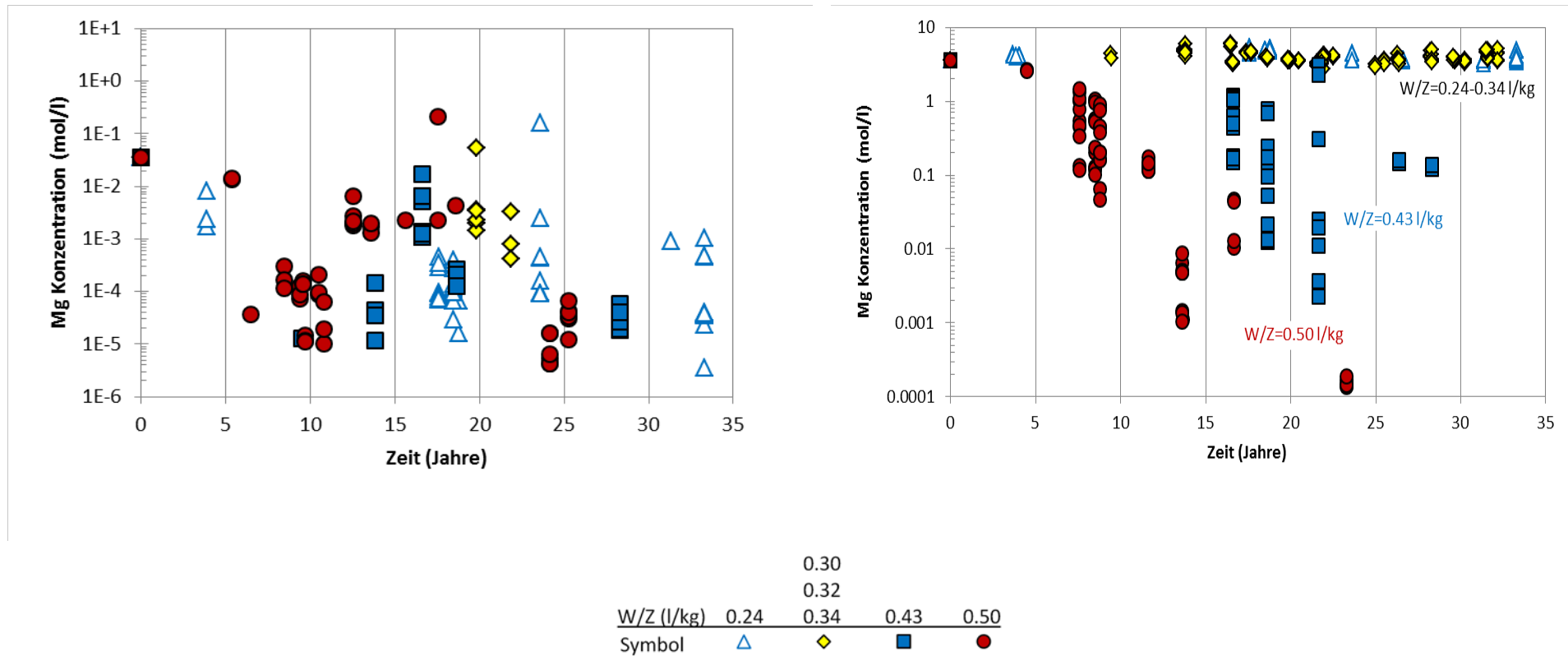


Abb. 11 Zeitlicher Verlauf der Magnesiumkonzentrationen in den (a) NaCl-Lösungs- und (b) MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systemen sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 45 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### Entwicklung der Lösungsdichten

In den NaCl-Systemen ändert sich die Lösungsdichte kaum. Im Gegensatz dazu wird in den  $MgCl_2$ -Auslauglösungen eine gewisse Dichteänderung beobachtet, die stark vom Korrosionsfortschritt der Probekörper abhängt. In Abb. 12 ist der zeitliche Verlauf der Lösungsdichte der  $MgCl_2$ -Lösungen dargestellt, die in Kontakt mit Probekörpern der W/Z-Verhältnisse 0,3, 0,43 und 0,50 l/kg standen. Die Dichte der Startlösung der Probekörper mit hohem W/Z-Verhältnis lag bei  $1.320 \text{ g ml}^{-1}$ . Aufgrund der Kalzium-Magnesium-Austauschprozesse nahm die Dichte der Lösungen bis zu 3 % ab. Im Falle der Probekörper mit niedrigem W/Z-Verhältnis war der Kalzium-Magnesium-Austausch verzögert und die Dichte der angreifenden Lösung änderte sich kaum während der Versuchszeit von über 30 Jahren. Die hohe Dichte (bis  $1.33 \text{ g ml}^{-1}$ ) in Abb. 12 können der Lösung in Kontakt mit dem Probekörper #24 zugeordnet werden. Die Dichte dieser Lösung wurde bereits vor Beginn des Experiments mit  $1.328 \text{ g ml}^{-1}$  angegeben.

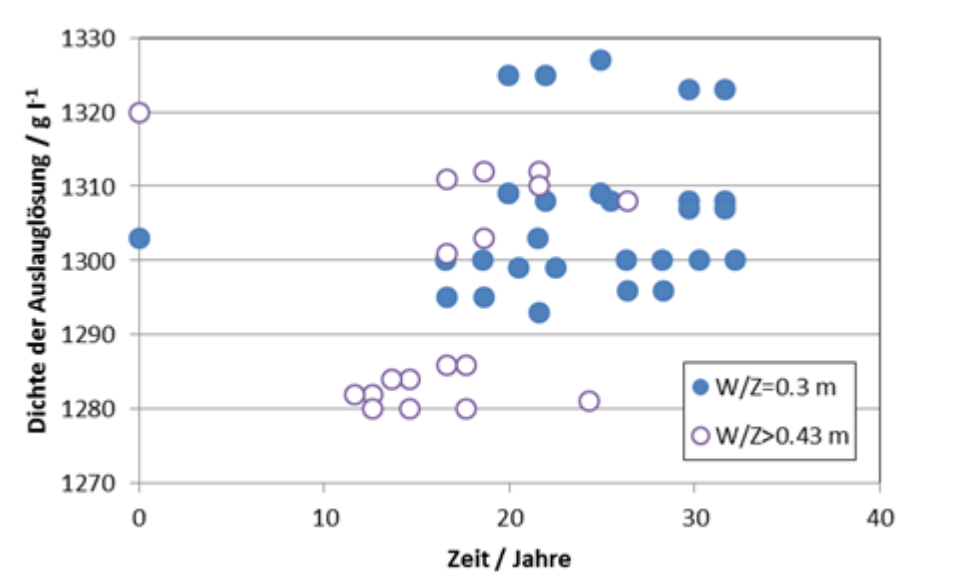


Abb. 12 Zeitlicher Verlauf der Lösungsdichte der  $MgCl_2$ -Lösungen in Kontakt mit Probekörpern mit unterschiedlichen Wasser zu Zement Verhältnissen.

### 3.2.2 Mobilisierung von Abfallkomponenten

In den folgenden Abbildungen Abb. 13 und Abb. 16 wird die zeitliche Entwicklung der aus den Proben in die NaCl- und  $MgCl_2$ -Lösungen freigesetzten Abfallkomponenten Cäsium, Nitrat und Uran dargestellt. Diese sind jeweils nach dem zugehörigen W/Z-Verhältnis der Probekörper und der Auslauglösung zusammengefasst dargestellt. Die eingezeichneten Linien dienen als Orientierungshilfe für die Entwicklungstendenzen der Konzentrationen.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 46 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### Cäsium und Nitrat

Der Anteil des freigesetzten inaktiven Cs wurde aus den im zeitlichen Verlauf in den Auslauglösungen gemessenen Konzentrationen bestimmt. Dazu wurde jeweils der Mittelwert der Konzentrationen der Messstellen „Oben“, „Mitte“, „Unten“ in den Probebehältern gebildet, multipliziert mit dem Volumen der Lösung und dividiert durch das eingesetzte Inventar. Im Falle der aktiven Dotierung wurde ebenfalls der Mittelwert der Konzentrationen verwendet und das eingesetzte Inventar bezüglich des Zerfalls korrigiert (die Halbwertszeit von <sup>137</sup>Cs ist 30.17 Jahre).

In den MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösungen zeigte sich über den gesamten Versuchszeitraum eine relativ geringe Freisetzung aus den Probekörpern mit geringen W/Z-Verhältnissen (Abb. 13). Eine Massenbilanz des zum Ende der Auslaugexperimente mobilisierten Cäsiums aus allen Gebinden ist in Tab. VI aufgeführt.

Bei den Probekörpern in MgCl<sub>2</sub>-Lösung mit W/Z-Verhältnis 0.43 l/kg war die Freisetzung bis ca. 7 Jahre nach Versuchsbeginn wie bei den Probekörpern mit niedrigerem W/Z-Verhältnis. Dann änderte sich der Freisetzungsverlauf drastisch. In den folgenden 10 Jahren erfolgte eine nahezu vollständige Cs-Mobilisierung, die sich im weiteren Verlauf auf etwa 80 % des Inventars stabilisierte.

Im Falle der in NaCl-Lösung ausgelagerten Probekörper war die Cs-Freisetzung nahezu unabhängig vom W/Z-Verhältnis (Abb. 13). Die diffusionskontrollierte Freisetzung im NaCl-System dauerte über den gesamten Versuchszeitraum an. Im Gegensatz zu den Experimenten im MgCl<sub>2</sub>-System war die Cs-Freisetzung weitgehend unabhängig vom W/Z-Verhältnis. Insgesamt belief sich die Cs-Freisetzung in die NaCl-Lösung nach mehr als 30 Jahren auf 40 bis 50 % des Inventars.

Die Nitratkonzentration in den Auslauglösungen wurde in den ersten Jahren nicht gemessen, daher liegen Werte erst seit 2003 vor (siehe Abb. 13). Die Nitrat-Freisetzung ist ähnlich wie die Cs-Freisetzung. Im MgCl<sub>2</sub>-System zeigten insbesondere die Probekörper mit höheren W/Z-Verhältnissen relativ hohe Freisetzungen, wohingegen bei niedrigen W/Z-Verhältnissen kaum Nitrat mobilisiert wurde. Im NaCl-System wurde ein etwas niedrigerer Anteil des Inventars freigesetzt im Vergleich zu Cs, allerdings liegen hier zu wenige Messwerte vor, um klare Trends unterscheiden zu können.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 47 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Tab. VI Fraktion des zum Ende der Auslaugexperimente in Lösung freigesetzten Cäsiums bezogen auf das Gesamtinventar.  
Bei <sup>137</sup>Cs wurde der radioaktive Zerfall berücksichtigt.

Gebinde	Dotierung	Initiales Inventar	Stichtag der Aktivität Datum	Fraktion des Radionuklids in der Auslauglösung %	Dauer des Experiments Jahre
#7	Cs(inaktiv)	223 g	-	10.9 ± 3.3	33.3
#8	Cs(inaktiv)	233 g	-	8.8 ± 2.3	33.3
#9	Cs(inaktiv)	236 g	-	6.8 ± 2.8	33.3
#10	Cs(inaktiv)	246 g	-	51.1 ± 2.9	33.3
#11	Cs(inaktiv)	253 g	-	32.3 ± 7.1	33.3
#12	Cs(inaktiv)	253 g	-	39.8 ± 4.1	33.3
#13	Cs(inaktiv)	231 g	-	42.5 ± 5.8	33.3
#14	Cs(inaktiv)	232 g	-	40.1 ± 5.3	33.3
#15	Cs(inaktiv)	237 g	-	34.1 ± 6.0	33.3
#20	Cs(inaktiv)	509 g	-	12.0 ± 2.2	32.2
#21	<sup>137</sup> Cs	100 mg CsNO <sub>3</sub> / 3.42·10 <sup>8</sup> Bq	27.10.1980	7.4 ± 0.4	31.6
#22	<sup>137</sup> Cs	100 mg CsNO <sub>3</sub> / 3.42·10 <sup>8</sup> Bq	27.10.1980	7.9 ± 0.4	31.6
#23	<sup>137</sup> Cs	100 mg CsNO <sub>3</sub> / 3.44·10 <sup>8</sup> Bq	27.10.1980	49.8 ± 1.2	31.5
#24	<sup>137</sup> Cs	6.85·10 <sup>8</sup> Bq	27.10.1980	5.5 ± 0.7	31.5
#28	<sup>137</sup> Cs	0.42 mg Cs / 3.70·10 <sup>8</sup> Bq <sup>2</sup>	01.02.1984 (geschätzt)	85.3 ± 5.8	22.1
#29	<sup>137</sup> Cs	0.42 mg Cs / 3.70·10 <sup>8</sup> Bq	01.02.1984	73.5 ± 5.6	28.3
#30	<sup>137</sup> Cs	0.42 mg Cs / 3.70·10 <sup>8</sup> Bq	01.02.1984	34.8 ± 3.5	22.1

<sup>2</sup> Die unterschiedlichen Massenangaben zur Cäsiumdotierung von Gebinde #28 - #30 entstammen Quelle [13]. Berücksichtigt man die zugehörigen Aktivitätsangaben ist davon auszugehen, dass die Massen in beiden Fällen nicht auf reines Cäsium bezogen waren, sondern auf unterschiedliche verwendete Verbindungen. Diese Verbindungen sind jedoch nicht näher spezifiziert worden, sodass zur Bilanzierung nur die Aktivität herangezogen werden kann.

a) NaCl-Lösungs-Systeme

b) MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systeme

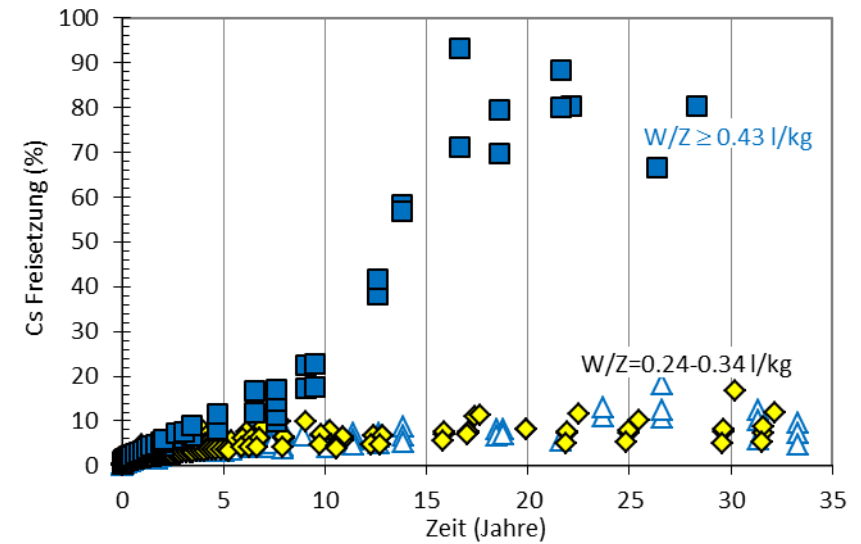
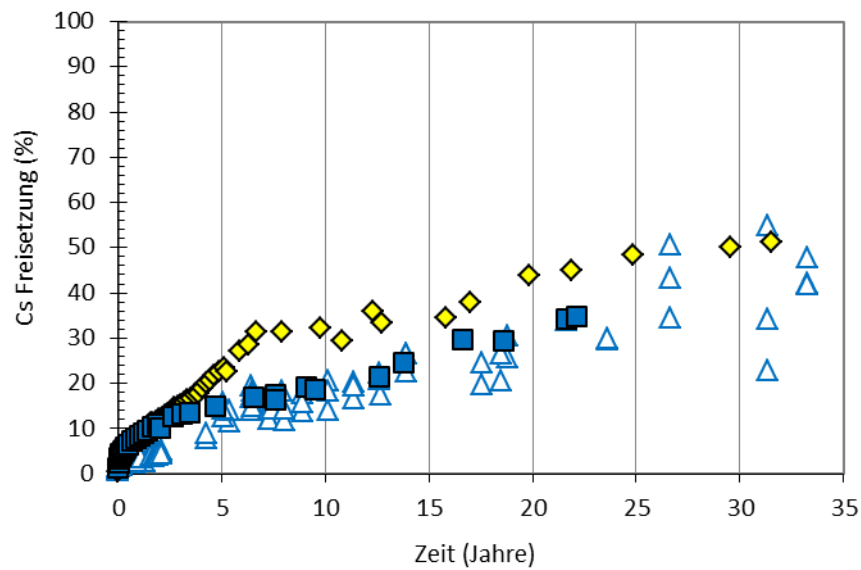


Abb. 13

Zeitlicher Verlauf der Cäsiumfreisetzung (bezogen auf die eingesetzte Menge) in den (a) NaCl-Lösungs- und MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systemen sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.

Dreiecke: W/Z-Verhältnis 0.24 l/kg, Rauten: W/Z-Verhältnis 0.30-0.43 l/kg, Quader: W/Z-Verhältnis  $\geq 0.43$  l/kg

a) NaCl-Lösungs-Systeme

b) MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systeme

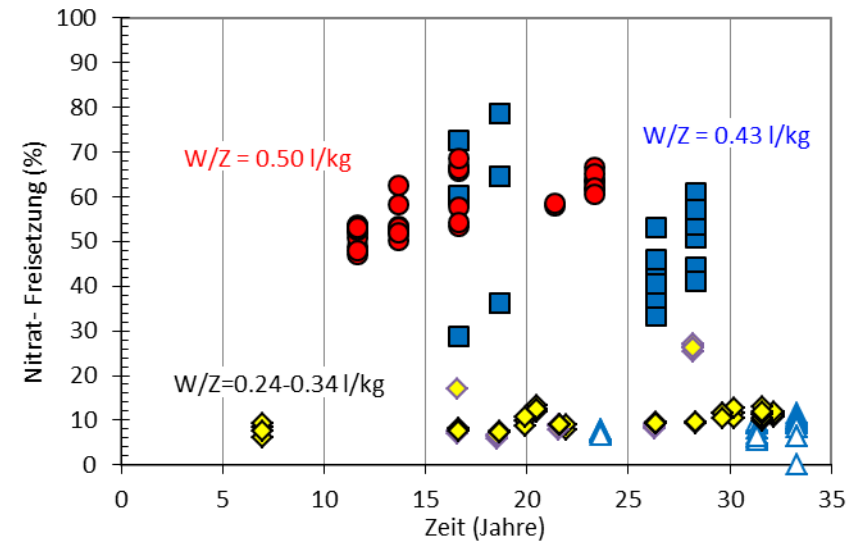
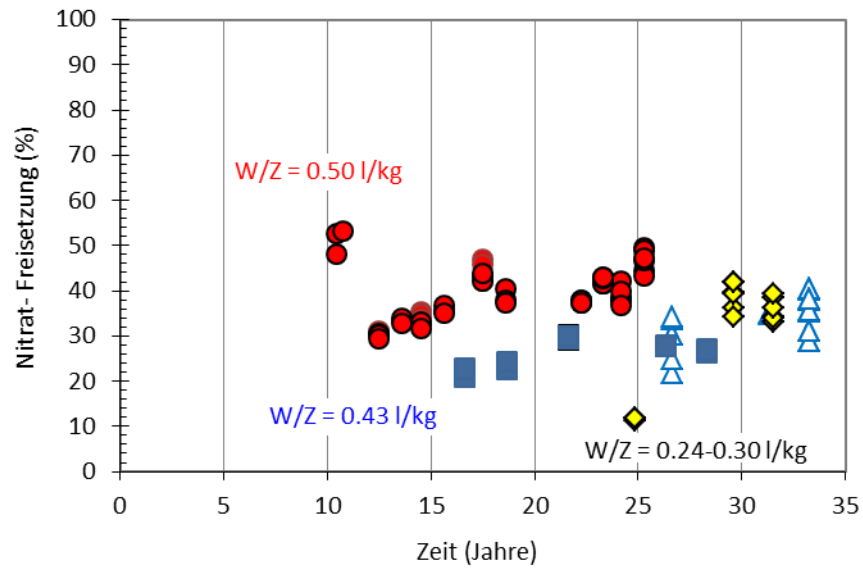


Abb. 14 Zeitlicher Verlauf der Nitratfreisetzung (bezogen auf die eingesetzte Menge) in den (a) NaCl-Lösungs- und MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systemen sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.

Dreiecke: W/Z-Verhältnis 0.24 l/kg, Rauten: W/Z-Verhältnis 0.30, Quader: W/Z-Verhältnis 0.43 l/kg, Kreise: W/Z-Verhältnis = 0.50 l/kg



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 50 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### Uran

Die Freisetzung von Uran bezogen auf das gesamte Inventar ist in allen untersuchten Systemen sehr gering (siehe Tab. VII). Abb. 16 zeigt die U-Konzentration als Funktion der Zeit für die beiden Lösungen. Es wurden alle Messwerte berücksichtigt, insbesondere auch solche, die an intensiv durchmischten Lösungsproben (vor 2001) bestimmt wurden.

Während der zeitliche Verlauf der Urankonzentration sowohl bei den in  $MgCl_2$ -Lösung ausgelagerten Probekörpern mit W/Z-Verhältnis 0.5 l/kg als auch den NaCl-Systemen bis zu einer konstanten Konzentration ansteigt, zeigten die Auslauglösungen der Probekörper mit W/Z-Verhältnissen 0.30 und 0.34 l/kg von Beginn an eine konstante Urankonzentration. Die Abb. 16 b zeigt den Verlauf der Urankonzentrationen in den  $MgCl_2$ -Lösungssystemen, die maximale U-Konzentrationen um  $4.0 \times 10^{-6}$  mol/l erreichen. Im Falle der NaCl-Lösungsproben (Abb. 16 a) lagen die Konzentrationen für Probekörper mit dem W/Z-Verhältnis 0.5 unterhalb von  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/l. Eine Korrelation der Urankonzentrationen mit der Position der Probennahme konnte nicht festgestellt werden. Ebenfalls liegen die Konzentrationen in den mit 450 nm gefilterten Lösungen im gleichen Streubereich wie die ungefilterten Proben.

Wodurch das unterschiedliche Freisetzungverhalten der Probekörper mit hohem und niedrigem W/Z-Verhältnis zurückzuführen ist, wie z.B. auf inhomogene Durchmischung oder auf oberflächliche Uranausfällungen, konnte nicht geklärt werden.

Tab. VII Fraktion des zum Ende der Auslaugexperimente in Lösung freigesetzten Urans bezogen auf das Gesamtinventar.

Gebinde	Dotierung	Initiales Inventar	Fraktion des Radionuklids in der Auslauglösung %	Dauer des Experiments Jahre
#25	$U_{nat.}$	951 g	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	28.2
#26	$U_{nat.}$	951 g	$(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	28.3
#27	$U_{nat.}$	926 g	$(4.5 \pm 1.9) \cdot 10^{-3}$	28.3
#31	$U_{nat.}$	1017 g U / 1370 g $(NH_4)_2U_2O_7$	$(6.6 \pm 1.3) \cdot 10^{-4}$	22.1
#32	$U_{nat.}$	1017 g U / 1370 g $(NH_4)_2U_2O_7$	$(4.2 \pm 3.7) \cdot 10^{-4}$	28.3
#33	$U_{nat.}$	1017 g U / 1370 g $(NH_4)_2U_2O_7$	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	22.1
#34	$U_{nat.}$	1017 g U / 1370 g $(NH_4)_2U_2O_7$	$(7.7 \pm 3.8) \cdot 10^{-4}$	18.0

Die Auftragung der Urankonzentrationen gegen den jeweiligen, gemessenen pH-Wert zeigt eine deutliche Abhängigkeit der beiden Größen voneinander im  $MgCl_2$ -System an (Abb. 15). In den Lösungen, deren Probekörper mit niedrigem W/Z-Verhältnis hergestellt wurden ist der pH über die gesamte Versuchszeit nahezu konstant und schwankt im Bereich 6.1 – 7.0. Ebenso ist die U-Konzentration relativ konstant und lässt keinen Trend erkennen. Im Vergleich dazu steigt bei den



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 51 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Lösungen, deren Probekörper mit hohem W/Z-Verhältnis hergestellt wurden, die U-Konzentration mit dem pH-Wert zusammen an.

Das Verhalten in beiden Lösungssystemen, zusammen mit der insgesamt geringen Mobilisierung von Uran deutet auf eine löslichkeitskontrollierte Freisetzung hin. Dieser Mechanismus wird im Kapitel 4.3 weiter ausgeführt.

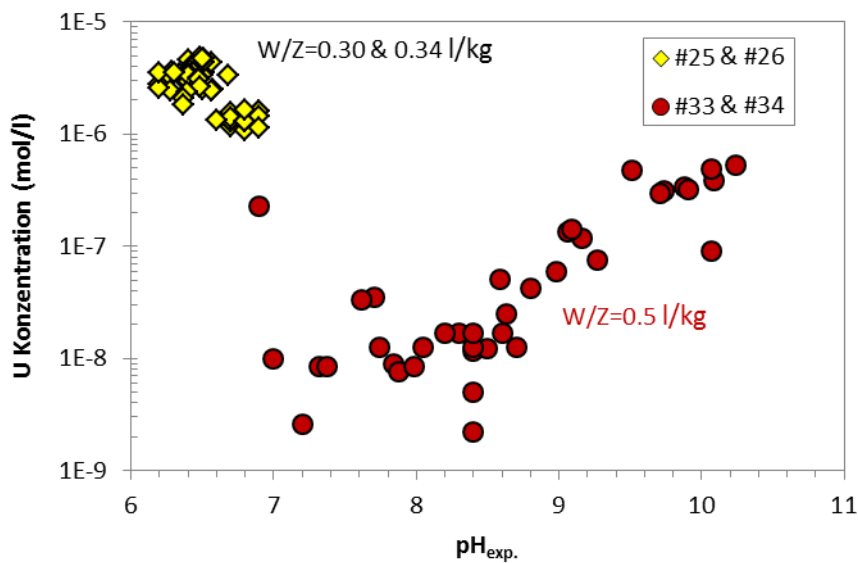
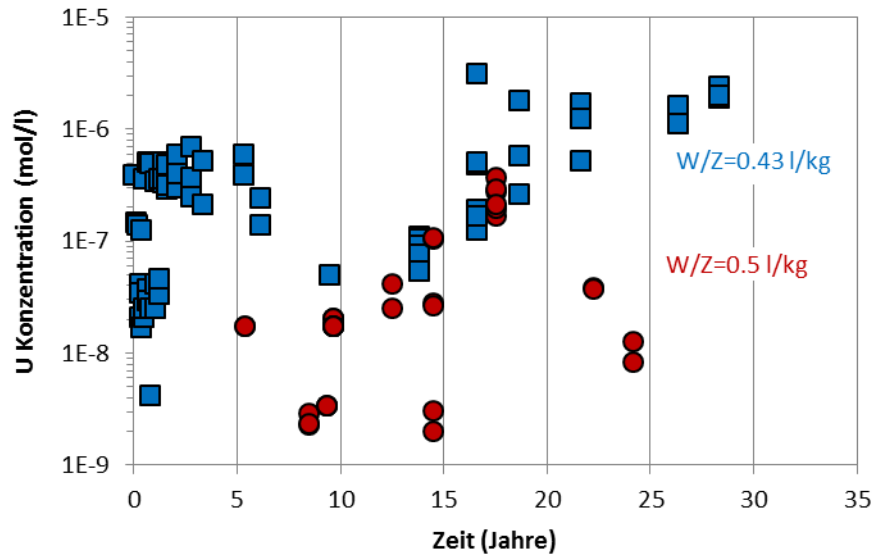
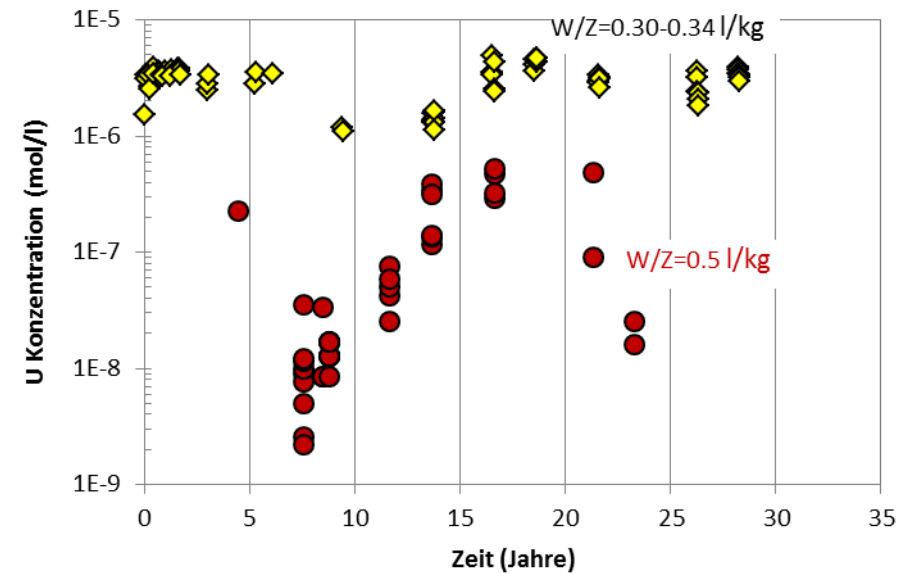


Abb. 15 Gemessene Urankonzentrationen als Funktion des jeweiligen experimentell gemessenen pH-Werts der Probekörper in  $MgCl_2$ -Lösungen.

a) NaCl-Lösungs-Systeme



b) MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systeme




		0.30		
W/Z (l/kg)	0.24	0.34	0.43	0.50
Symbol	△	◇	■	●

Abb. 16

Zeitlicher Verlauf der Urankonzentrationen in den (a) NaCl-Lösungs- und MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-Systemen sortiert nach den W/Z-Verhältnissen der Proben.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 53 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## Neptunium

Die mit  $^{237}\text{Np}$  dotierten Probekörper wurden mit einem W/Z-Verhältnis von 0.5 l/kg und einer Dotierung von  $3.7 \times 10^6$  Bq pro Probekörper ( $0.142 \text{ g } ^{237}\text{Np}$ ) hergestellt. Der Probekörper #35 wurde in NaCl- und #36 in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung seit 1987 ausgelagert.

Die  $^{237}\text{Np}$ -Konzentration in den Auslaugversuchen #35 und #36 lag bei der Probennahme im Mai 2001 (nach 11.6 Jahren Versuchszeit) für alle Positionen unterhalb der damaligen Nachweisgrenze von  $1.1 \times 10^{-10}$  mol/l. In 2011 (nach 23.3 Jahren Versuchszeit) lag die Nachweisgrenze deutlich unter  $3.5 \times 10^{-12}$  mol/l. Es wurden daher Proben aus früheren Probenahme-Kampagnen, die im KIT-INE verwahrt wurden, nachgemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 17 aufgetragen: Der Verlauf der Konzentrationen der gefilterten Proben deutet nicht auf eine zunehmende Freisetzung hin. Die Np-Konzentrationen variierten bei der letzten Messung um den Faktor 3 zwischen den beiden Lösungssystemen. In beiden Fällen liegen die Lösungen aufgrund der gemessenen pH und Eh Werte im Bereich des thermodynamischen Stabilitätsfeldes von Np(V) [59].

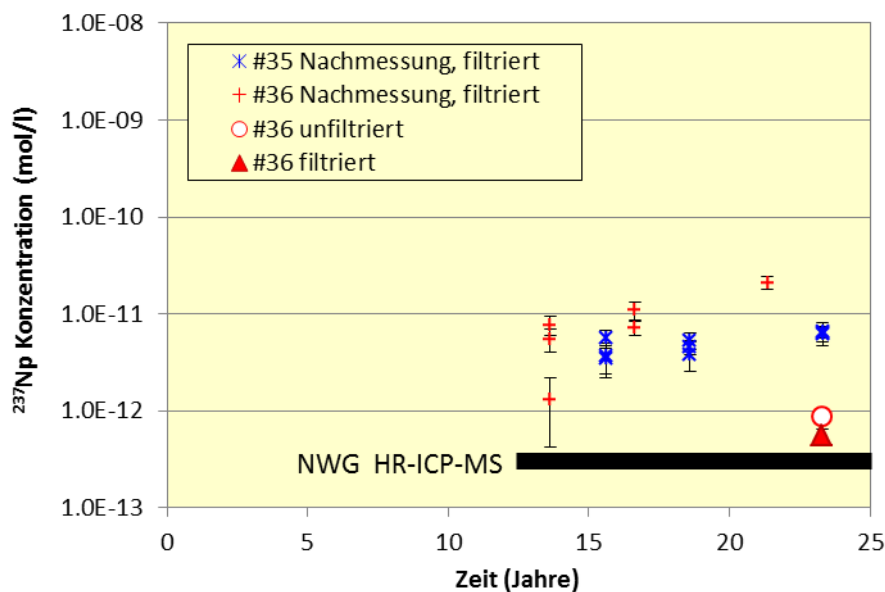



Abb. 17 Zeitlicher Verlauf der Neptuniumkonzentration in den Auslauglösungen der Probekörper #35 und #36.

Die Anteile des zum Ende der Auslaugexperimente in Lösung freigesetzten Neptuniums bezogen auf das Gesamtinventar des Neptuniums in den beiden dotierten Gebinden ist in Tab. VIII aufgeführt.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 54 von 115		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015		
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

Tab. VIII Anteil des zum Ende der Auslaugexperimente in Lösung freigesetzten Neptuniums bezogen auf das Gesamtinventar.

Gebinde	Dotierung	Initiales Inventar	Fraktion des Radionuklids in der Auslauglösung %	Dauer des Experiments Jahre
#35	<sup>237</sup> Np	0.145 g / 3.70·10 <sup>6</sup> Bq	$< 1 \cdot 10^{-5}$	18.0
#36	<sup>237</sup> Np	0.145 g / 3.70·10 <sup>6</sup> Bq	$(5.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-5}$	23.3


## Kolloideffekt

Einige Auslauglösungen waren bei den Probenahmen in 2001, 2003, 2006 und 2011 trübe. Es lag daher die Vermutung nahe, dass ein gewisser Anteil der Hauptkomponenten in der Lösung in kolloidaler Form vorliegen könnte. Zur Ermittlung des kolloidalen Anteils wurden die Lösungen mit 5 verschiedenen Filtergrößen filtriert (3, 10, 30, 100 und 300 kDalton). Die nach der Filtration gemessenen Kationenkonzentrationen in beiden Lösungen unterschieden sich nicht signifikant. Die Filtration der Lösungen war ebenfalls vernachlässigbar bezüglich der gelösten <sup>137</sup>Cs-Konzentrationen. Der Unterschied für die Lösung aus #28 zwischen 3 kDa gefiltert und ungefiltert betrug weniger als 2% der <sup>137</sup>Cs-Aktivität.

## 3.3 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DER FESTSTOFFE

Die Druckfestigkeit von zementierten Abfällen ist eine Größe, die für die Endlagersicherheitsanalyse relevant ist. Für die Auswertung der in 2006 untersuchten Probekörper stand keine Einrichtung zur direkten Messung an radioaktiven Proben zur Verfügung. Als Maß für die Veränderung der Druckfestigkeit wurden die elastischen Kenngrößen E-Modul, Schermodul und Querdehnungszahl bestimmt. Die Druckfestigkeit ist eine exponentielle Funktion dieser Kenngrößen [60]. Es wurde ein akustisches Messverfahren verwandt [29]. Die später untersuchten Proben wurden mittels eines Betonprüfhammers (Original Schmidt) ausgewertet. Dabei wurde auf der Stirnfläche der Probekörper an 15 Stellen der Rückprallwert bestimmt und der Mittelwert berechnet. Anhand der Kalibrierkurve kann die Druckfestigkeit bestimmt werden [58].

Aus Bohrkernen des Probekörpers #31 konnten zwei zylindrische Teilstücke gesägt und daran die Ultraschall-Frequenzen gemessen werden, die den Biege- bzw. Torsionsschwingungen zugeordnet werden konnten. Die Dimensionen der Zylinder waren 77 bzw. 102 mm bei einem Durchmesser von 43 mm und Massen 211 g bzw. 277 g. Für diese Probe ergaben sich die in Tab. IX angegebenen mechanischen Konstanten.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568		Seite: 55 von 115	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN			Stand: 04.12.2015	
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

Tab. IX Mechanische Konstanten eines Bohrkerns 15 cm vom Rand des Probekörpers #31 (NaCl-System)


	<b>Dimension</b>	<b>Tiefe: 40-50 cm von oben</b>	<b>Tiefe: 0-10 cm von oben</b>
<b>Dichte</b>	g/cm <sup>3</sup>	1.89	1.87
<b>E-Modul</b>	GPa	0.12 ± 36 %	0.41 ± 36 %
<b>G-Modul</b>	GPa	0.06 ± 28 %	0.14 ± 34 %
<b>Querdehnungszahl</b>	-	0.3	0.3

Aus diesen mechanischen Kenngrößen kann die Druckfestigkeit  $\beta$  des Zementprodukts über das E-Modul E entsprechend der Beziehung

$$\beta = a e^{bE}$$

bestimmt werden [60]. Dabei sind a und b Konstanten, die von der Zusammensetzung des Zementes (a) und vom Aushärtungszustand (b) abhängen. Die Druckfestigkeiten von abgebundenen, nichtkorrodierten Zementprodukten wurde von Vejmelka et al. mit ~30 MPa angegeben [5], ein Wert, der knapp unterhalb der minimalen Druckfestigkeit, wie er für Zementstein ohne Abfälle angegeben wird, liegt [61].

In früheren Laborexperimenten wurde die Druckfestigkeit zementierter MAW als Funktion des NaNO<sub>3</sub>-Gehalts für unterschiedliche W/Z-Verhältnisse untersucht [5]. Prismen von 2x2x8 cm wurden hergestellt und an ihnen die in der Tab. X aufgeführten Druckfestigkeiten ermittelt. Die mittlere Druckfestigkeit der Probekörper #21 bis #26 in MgCl<sub>2</sub>-Lösung ergibt einen Wert von 18±10 N/mm<sup>2</sup> (Tab. IV). Dieser Wert entspricht der anfänglichen Druckfestigkeit für W/Z=0.3 und 10 Gew.% Abfallbeladung. Dem gegenüber nahmen die Druckfestigkeiten bei höheren W/Z-Werten auf nicht messbare Werte ab. Bei den Probekörpern, die in NaCl-Lösung ausgelagert waren, nahm die Druckfestigkeit gegenüber den ursprünglichen Werten nicht ab.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 56 von 115		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015		
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

Tab. X Gemessene Druckfestigkeit an den Probekörpern


Proben- körper	W/Z l/kg	Ursprüngliche		NaCl Systeme Druckfestigkeit N/mm <sup>2</sup>	MgCl <sub>2</sub> Systeme Druckfestigkeit N/mm <sup>2</sup>
		Druckfestigkeit bei 10 Gew.% NaNO <sub>3</sub>	Beladung [5] N/mm <sup>2</sup>		
#21	0.3		20.6		10
#22	0.3				30
#23	0.3			>60	
#24	0.3				28
#25	0.3				10
#26	0.3				<<10
#27	0.4		12.6	10	
#29	0.4				Nicht messbar
#32	0.5			12	
#34	0.5		7.7		Nicht messbar
#35	0.5			28	
#36	0.5				Nicht messbar

### 3.4 CHEMISCHE UND MINERALOGISCHE CHARAKTERISTIKA DER FESTSTOFFE

Im Verlauf der Auslaugexperimente wurden teilweise Feststoffproben zur Untersuchung entnommen und untersucht (Gebinde #9, #10, #33, #34 und #36). Nach Abschluss der Experimente wurden Bohrkern und Bohrstaub ausgewählter Probekörper chemisch und petrografisch charakterisiert (Gebinde #14, #20, #25, #28, #30, #31, #32, #33, #34, #35 und #36). Die Ergebnisse sind in diesem Kapitel in zusammengefasster Form dargestellt, ergänzt durch einige beispielhafte Messergebnisse.

Im Jahr 1989, nach 10 Jahren Auslagerungszeit, wurden von den inaktiv dotierten Probekörpern #9 (reiner Zementstein in MgCl<sub>2</sub>-Lösung) und #10 (gelagert in NaCl-Lösung) eine Reihe von Dünnschliffen angefertigt, die polarisationsmikroskopisch untersucht wurden. Wegen der Feinheit der Zementminerale konnte keine Bestimmung der Phasen durchgeführt werden. Die Dünnschliffe waren mit zahlreichen Rissen durchsetzt. An Rissen in Probekörper #10 war eine Verfärbung der Zementmatrix zu erkennen. Es war teilweise eine Rissfüllung durch Eindringen von Lösung und Kristallisation von Salzen bis ins Innere der Probekörper festzustellen. Neben den größeren Rissen existierten auch gefüllte und offene Mikrorisse, die meist radialstrahlig von ungefüllten Poren ausgingen, die auch in der gesamten Matrix zu finden waren (siehe [26]).

Im Jahr 1998 wurden von der FU-Berlin an verschiedenen Festkörperproben aus den Experimenten #9 und #10 Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt. Das Untersuchungsmaterial konnte jedoch nicht den Probekörpern zugeordnet werden. Es wurden Portlandit, Calcit und Ettringit identifiziert (siehe [26]).

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 57 von 115		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015		
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

Im Rahmen der Probennahme durch KIT-INE im Jahr 2003 konnten von den Probekörpern #33, #34 und #36 Feststoffproben von den äußeren Bereichen gewonnen werden, ohne die Probekörper aus den Lösungen zu nehmen. Bei der Präparation der Proben für die Röntgendiffraktometrie ergaben sich allerdings Probleme auf Grund ihres hygroskopischen Verhaltens. Die Aufnahme von Feuchtigkeit führte dazu, dass die Proben während der Messung bei nicht ausreichender Vorbehandlung von dem Probenträger „rutschen“ oder Wasser aufnehmen, und röntgenamorph wurden [26]. Gips, Calcit und Mg-Oxychlorid konnten identifiziert werden, wobei Gips den Mineralbestand dominiert. Calcium-Silicat-Hydrat-Phasen konnten nicht identifiziert werden

### 3.4.1 pH im Porenraum der Feststoffe

Aliquote des Bohrstaubs wurden mit destilliertem Wasser über mehrere Tage kontaktiert (5 g pro 25 ml H<sub>2</sub>O). Der Bohrstaub von Probekörper #31 lieferte einen mittleren pH-Wert im Bereich von 12.5 ± 0.1 und der Bohrstaub des Probekörpers #33 einen pH-Wert von 12.1 ± 0.2. In beiden Fällen lagen die Messwerte für die äquilibrierten Feststoff-Wasser-Proben geringfügig höher als in den Auslauglösungen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Ionenstärke in diesen Kontaktproben niedriger lag.

### 3.4.2 Abfallkomponenten in den Feststoffen

Die Verteilungen der Radionuklide Cäsium, Neptunium und Uran sowie der Abfallkomponente Nitrat sind im Folgenden vorgestellt. In den folgenden Abbildungen entsprechen die Längen der horizontalen Linien an den Messpunkten dem jeweiligen Durchmesser der Bohrungen.


#### Cäsium

Die <sup>137</sup>Cs Aktivitätsverteilung in den Probekörpern #28 (MgCl<sub>2</sub>-Lösung) und #30 (NaCl-Lösung) wurde  $\gamma$ -spektrometrisch anhand der entsprechenden Bohrstaubproben ermittelt (Abb. 18). Da die verwendete Methode nicht kalibriert war, können die Messwerte nicht in absolute Konzentrationen umgerechnet und mit den initialen Konzentrationen verglichen werden.

Die Verteilung der Aktivität ist in den beiden Bohrkernen des Probekörpers in NaCl-Lösung sehr ähnlich in allen Tiefen > 10 cm. Die Bohrung in 6 cm Abstand zum Rand zeigt geringfügig geringere Aktivität als die Bohrung in 12 cm Abstand zum Rand. In den Proben aus 0 – 10 cm Tiefe liegt die Aktivität bei der Hälfte der in größerer Tiefe gemessenen Werte. Dies lässt den Schluss zu, dass an der Oberfläche Cs mobilisiert wurde. In Tiefen  $\geq$  12 cm war keine Mobilisierung des Cs nachweisbar.

Der in MgCl<sub>2</sub>-Lösung gelagerte Probekörper #28 hatte die gleichen Dimensionen und wurde mit der gleichen Menge <sup>137</sup>Cs dotiert wie Probekörper #30. Die Aktivitätsverteilung unterscheidet sich



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568		Seite: 58 von 115	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN			Stand: 04.12.2015	
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

jedoch deutlich. In Tiefen > 30 cm ist die Aktivität am niedrigsten und liegt um den Faktor 3.5 niedriger als im Probekörper #30. Zum Rand hin steigt die Konzentration jedoch deutlich an.

Die deutlich stärkere Konzentrationsabnahme von Cs im MgCl<sub>2</sub>-Lösungs-System (bei hohen W/Z-Verhältnissen) bestätigt die Ergebnisse der Lösungsanalysen (siehe Kapitel 3.2.2). Die Cs-Anreicherung am Rand deutet auf eine Assoziation mit dort gebildeten Sekundärphasen hin, kann jedoch auch von Inhomogenitäten herrühren, die bei der Herstellung des Probekörpers infolge unzureichender Homogenisierung entstanden sind.

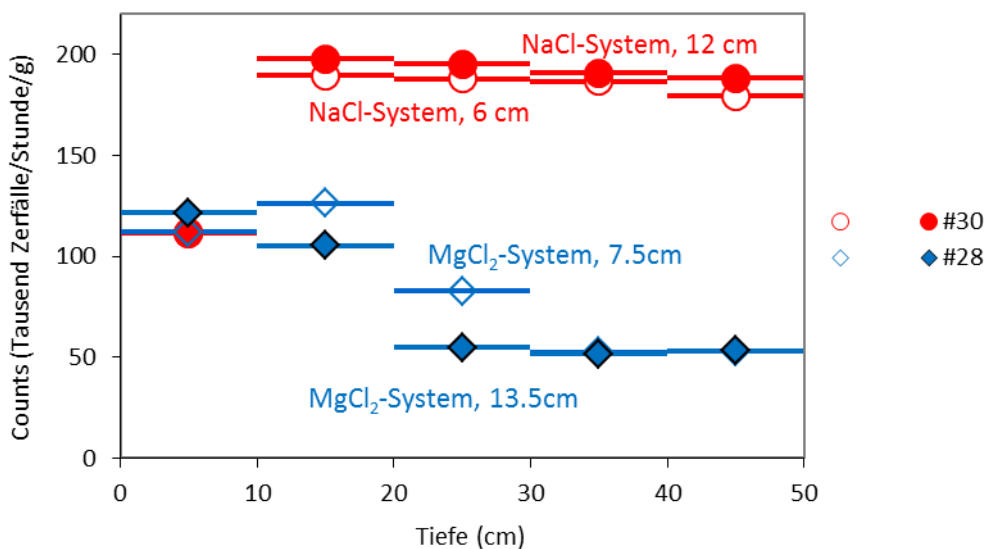



Abb. 18 Relative <sup>137</sup>Cs-Aktivitätsverteilung als Funktion der Tiefe in den Probekörpern #28 (W/Z = 0.43 l/kg in MgCl<sub>2</sub>-Lösung) und #30 (W/Z = 0.50 l/kg in NaCl-Lösung). Der Abstand der einzelnen Bohrungen zum Rand des Probekörpers ist in der Abbildung angegeben (leere Symbole für randnahe Bohrungen und gefüllte Symbole für zentralere Bohrungen). Die  $\gamma$ -spektrometrischen Messungen wurden an vergleichbaren Probenmassen und bei gleicher Geometrie durchgeführt.

Die Verteilung von inaktivem Cs im Festkörper wurde auch an einem in Wasser gelagerten Probekörper bestimmt, der mit einem W/Z-Verhältnis von 0.24 l/kg hergestellt worden war. Die Verteilung des verbliebenen Cs ist qualitativ ähnlich der in NaCl-Lösung gelagerten Probekörper. In diesem Fall konnte der prozentuale Anteil des residualen Cs bestimmt werden. Ab einer Tiefe > 4 cm unter der Oberfläche entspricht die nachgewiesene Cs-Konzentration ca. 100 % der ursprünglich dotierten Menge. Im nahen Randbereich fällt der Gehalt deutlich ab. Das Profil ist sehr steil und Röntgenanalysen deuten darauf hin, dass Wechselwirkungen mit dem Leitungswasser nicht tiefer als etwa 4 cm in den Probekörper erfolgten ([62]). Ein Eindringen entlang präferentieller Wege kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 59 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

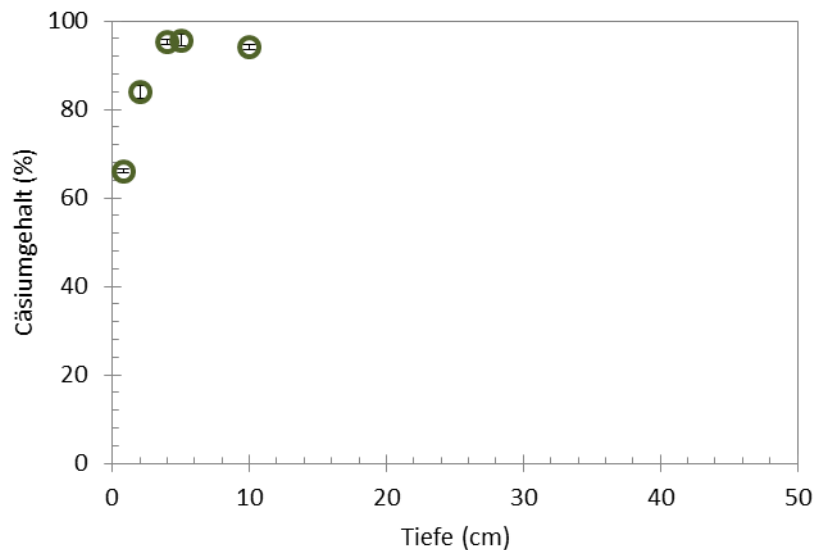


Abb. 19 Profil der Cs-Verteilung in Abhängigkeit der Tiefe in Probekörper #14 in Prozent des ursprünglichen, theoretischen Cs-Gehalts.  
Der Probekörper #14 war 33 Jahre in Leitungswasser gelagert. Der Bohrkern stammte aus einer vertikalen Bohrung im Zentrum der Stirnfläche des Probekörpers. Das analysierte Probenmaterial wurde dem Bohrkern gezielt entnommen und stammt nicht von Mischproben.

## Uran

Die Tiefenprofile von Uran wurden nach Beendigung der Experimente in den Probekörpern #25 und #33 gemessen, die in  $MgCl_2$ -, sowie in Probekörper #31, der in  $NaCl$ -Lösung gelagert wurde. Hierbei zeigte sich keine messbare Mobilisation, entsprechend den niedrigen, gemessenen Urankonzentrationen in den jeweiligen Auslauglösungen (siehe Kapitel 3.2.2).

Die gemessenen Uranprofile in den drei untersuchten Festkörpern deuten lediglich auf einen gewissen Grad der Inhomogenität hin, wobei die Gehalte im Gebinde #25 um den theoretischen Urangehalt im Zementprodukt schwanken (Abb. 20). In den Gebinden #31 und #33 hingegen liegt der Gehalt systematisch über dem theoretischen Urangehalt, abgesehen von den Proben der ersten zehn Zentimeter unter der Oberfläche. Im  $NaCl$ -Lösungs-System liegt der gemessene, oberflächennahe Urangehalt noch etwas höher (Abb. 21), während er im  $MgCl_2$ -System etwas niedriger liegt (Abb. 22).



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 60 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

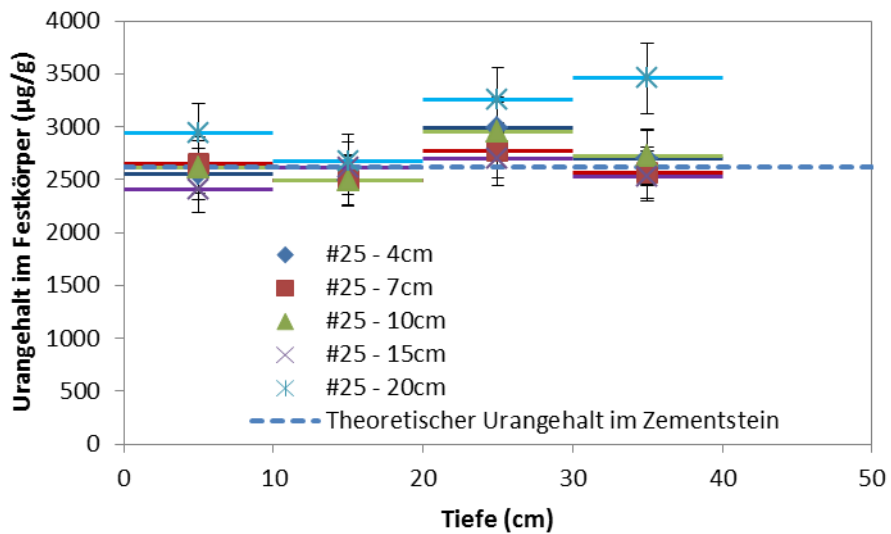


Abb. 20 Absoluter Urangehalt im Probekörper #25 ( $W/Z = 0.34$  l/kg in  $MgCl_2$ -Lösung). Jeder Datenpunkt entspricht einer Mischprobe über 10 cm. Die Abstände der einzelnen Bohrungen zum Rand des Probekörpers sind in der Legende angegeben.

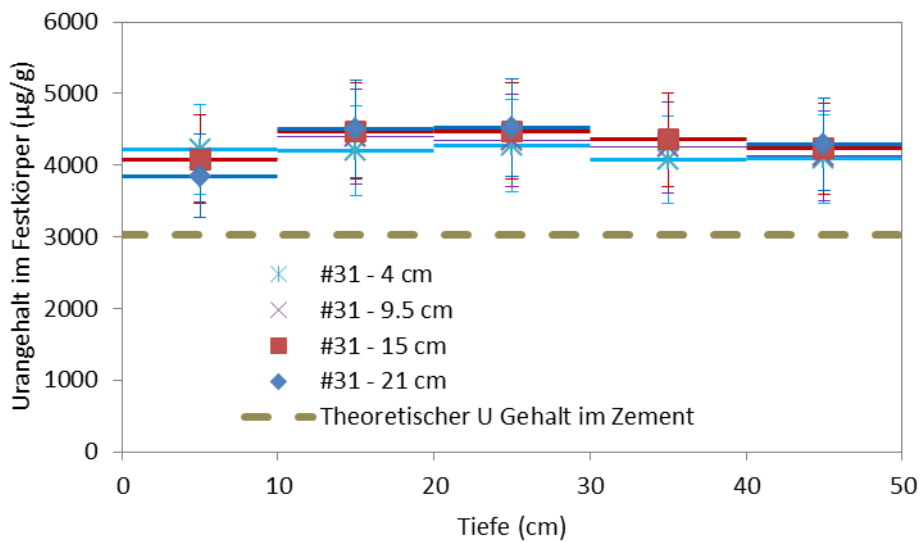


Abb. 21 Absoluter Urangehalt im Probekörper #31 ( $W/Z = 0.50$  l/kg in  $NaCl$ -Lösung). Jeder Datenpunkt entspricht einer Mischprobe über 10 cm. Die Abstände der einzelnen Bohrungen zum Rand des Probekörpers sind in der Legende angegeben.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 61 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

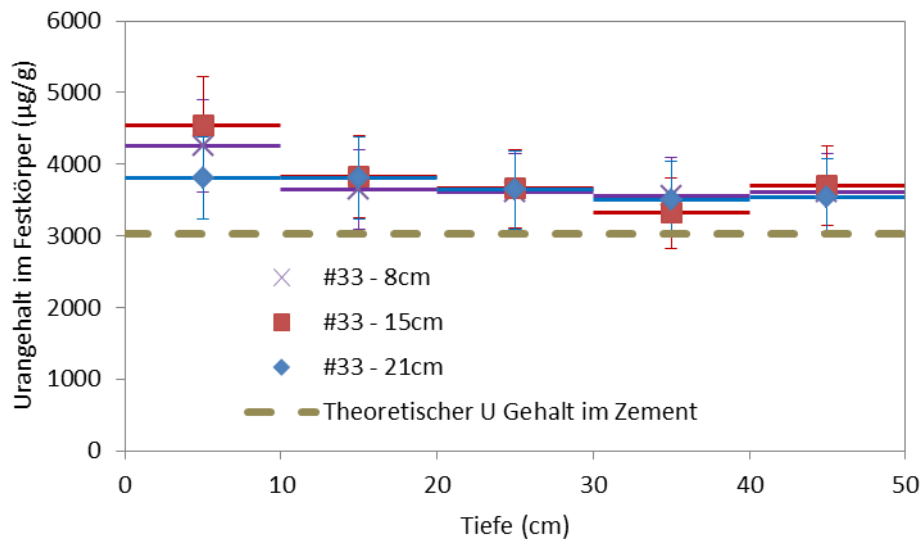


Abb. 22 Absoluter Urangehalt im Probekörper #33 (W/Z = 0.50 l/kg in  $MgCl_2$ -Lösung). Jeder Datenpunkt entspricht einer Mischprobe über 10 cm. Die Abstände der einzelnen Bohrungen zum Rand des Probekörpers sind in der Legende angegeben.

## Neptunium

Die Tiefenprofile von Neptunium wurde nach Beendigung der Experimente in den Probekörpern #35 und #36, die unter identischen Bedingungen hergestellt und dann in  $NaCl$ - bzw.  $MgCl_2$ -Lösung gelagert wurden, gemessen. Entsprechend den in Kapitel 3.2.2 angeführten sehr niedrigen Np-Konzentrationen in den Auslauglösungen konnte anhand der Festkörperanalysen keine Mobilisierung von Np ausgemacht werden. Die Gehalte schwanken in beiden Fällen um den Mittelwert der dotierten  $^{237}Np$ -Menge. Aus den Verteilungen ist lediglich zu erkennen, dass die Schwankungen in Probekörper #36 etwas größer sind (Abb. 23) als in Gebinde #35 (Abb. 24). Es ist aufgrund der starken Degradation des Gebindes #36 in  $MgCl_2$ -Lauge jedoch nicht mehr feststellbar, ob dies an einer initialen inhomogenen Verteilung lag, oder am Degradationsprozess selbst.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 62 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

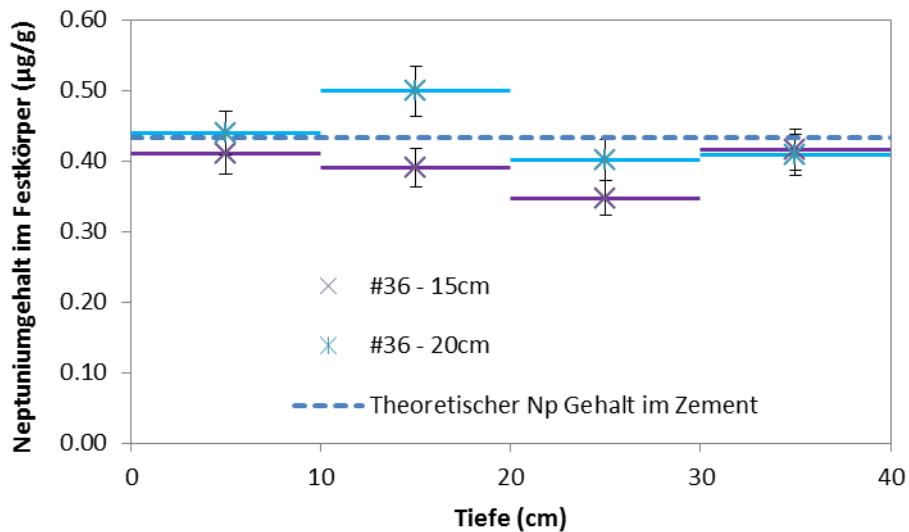


Abb. 23 Absoluter Neptuniumgehalt im Probekörper #36 (W/Z = 0.50 l/kg in  $MgCl_2$ -Lösung). Jeder Datenpunkt entspricht einer Mischprobe über 10 cm. Die Abstände der einzelnen Bohrungen zum Rand des Probekörpers sind in der Legende angegeben.

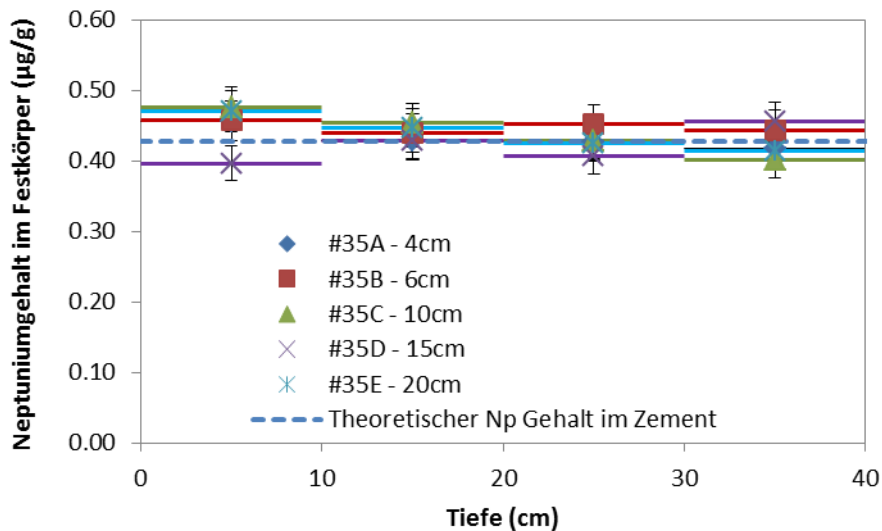


Abb. 24 Absoluter Neptuniumgehalt im Probekörper #35 (W/Z = 0.50 l/kg in NaCl-Lösung). Jeder Datenpunkt entspricht einer Mischprobe über 10 cm. Die Abstände der einzelnen Bohrungen zum Rand des Probekörpers sind in der Legende angegeben.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 63 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### Nitrat

Im Zusammenhang mit der Mobilisierung von Cs wurden in Kapitel 3.2.2 bereits die Nitratmobilisierung in Abhängigkeit des W/Z-Verhältnis und der verwendeten Auslauglösung dargestellt. Die Beobachtungen anhand der Lösungsanalytik spiegeln sich in den Post-mortem-Analysen der Probekörper wieder und sind anhand ausgewählter Tiefenprofile in (Abb. 25) und (Abb. 26) dargestellt.

In den Probekörpern in NaCl-Lösung (W/Z-Verhältnis 0.43 und 0.50 l/kg) ist eine Zunahme des Nitratgehalts mit dem Abstand zum Rand erkennbar. Dabei liegt der verbleibende Gehalt aller Bohrungen in 0 – 10 cm Tiefe bei  $46 \pm 10$  % der initialen Menge. Die Verteilung lässt jedoch bereits auf den ersten 10 cm einen Gradienten des Gehalts erkennen. Bohrungen im Abstand > 10 cm vom Rand des Probekörpers liegen in Tiefen > 10 cm bereits um 100 % des theoretischen initialen Nitratgehalts (siehe Abb. 25).

Die Mobilisierung von Nitrat aus in  $MgCl_2$ -Lösung gelagerten Probekörpern mit hohem W/Z-Verhältnis erfolgte aus allen Tiefen (Abb. 26). Die Verteilung lässt keinen Gradienten in den Festkörpern erkennen und der Mittelwert des verbliebenen Nitratgehalts aller Proben liegt bei  $29 \pm 11$  %. Die chemische Form des im Festkörper verbliebenen Nitrats konnte nicht geklärt werden. Einerseits wurden im Probekörper #25 vereinzelte nitrathaltige Linsen identifiziert, die keinen Kontakt mit der Lösung hatten. Ähnliche Linsen in den Probekörpern mit höheren W/Z-Verhältnissen wurden nicht gefunden. Nitrat kann auch Mischkristallserien mit Sulfatphasen bilden, welche jedoch wenig untersucht und aufgrund der niedrigen Atommasse des Stickstoffs schwer zu identifizieren sind.

Eine Abnahme der Nitratkonzentration wurde im Probenkörper #25 (W/Z-Verhältnis 0.30 l/kg) lediglich in Tiefen < 4 cm beobachtet [31]. Dies erklärt die niedrigen  $NO_3^-$ -Konzentrationen in Auslauglösungen der Experimente mit niedrigem W/Z-Verhältnissen in  $MgCl_2$ -Systemen (siehe Kapitel 3.2.2). Der höhere Nitrataustrag in NaCl-Systemen mit gleichem W/Z-Verhältnis kann als Hinweis auf das Fehlen des Clogging in der NaCl-Lösung gewertet werden.





Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 64 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

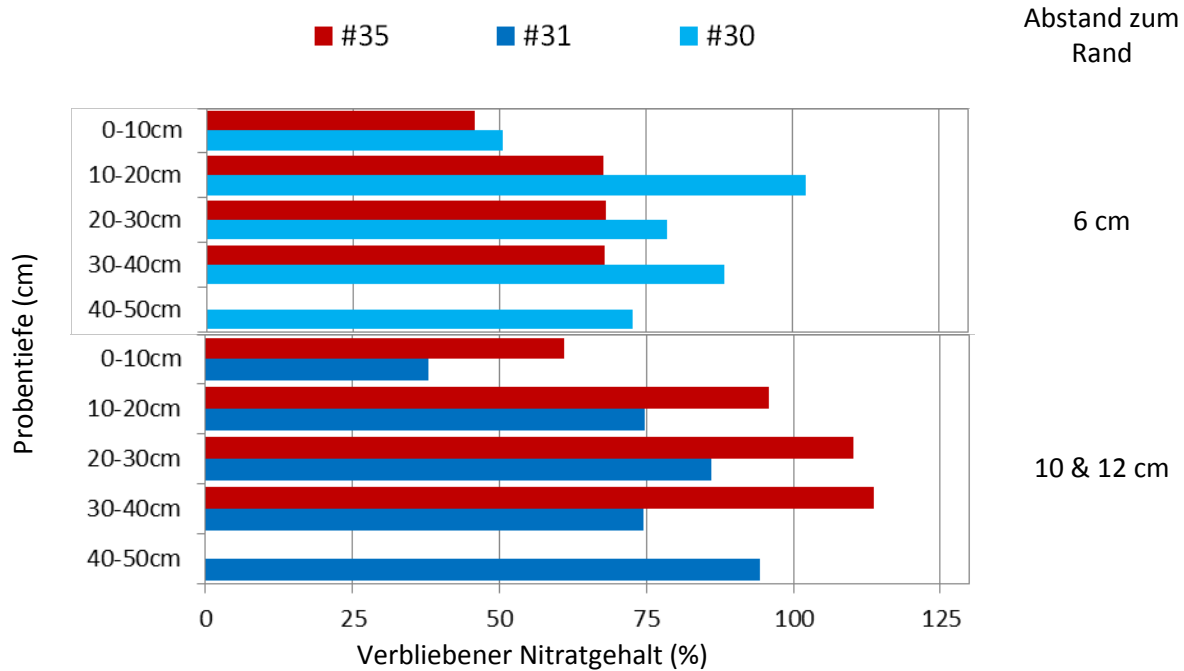


Abb. 25 Nitratgehalte ausgewählter Probekörper in NaCl-Lösung bezogen auf das ursprüngliche Inventar. Die Probekörper wurden bei FZJ bzw. bei HDB mit unterschiedlichen Einrichtungen beprobt, daher werden auch eng benachbarte Bohrungen verglichen.

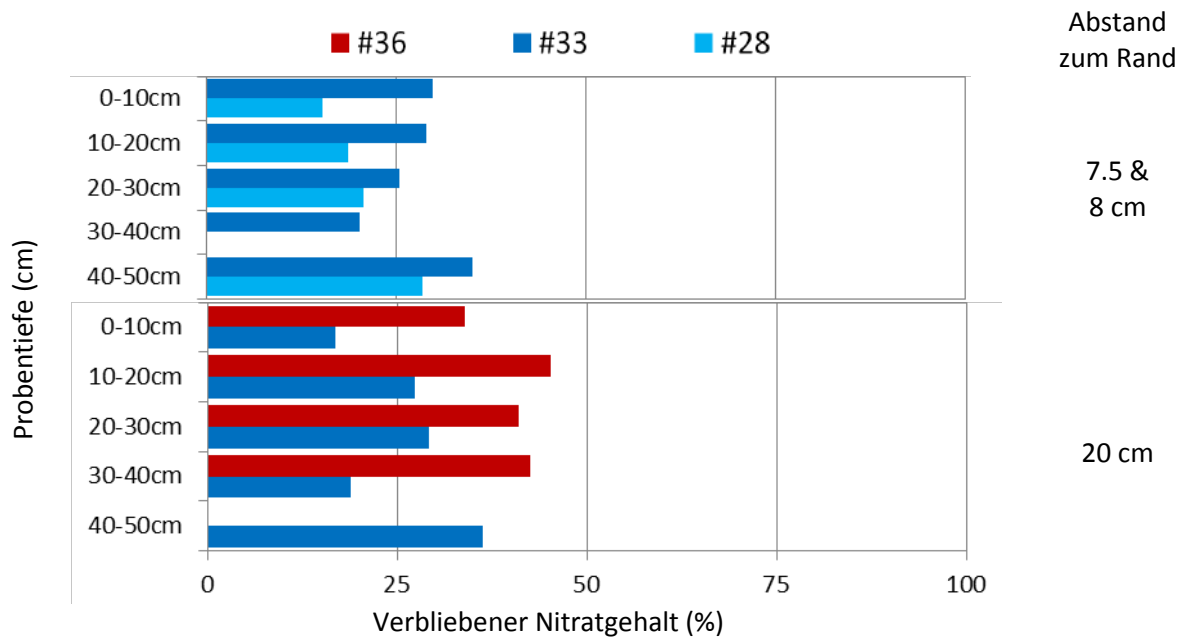



Abb. 26 Nitratgehalte von Probekörpern in MgCl<sub>2</sub>-Lösung bezogen auf das ursprüngliche Inventar. Die Probekörper wurden bei FZJ bzw. bei HDB mit unterschiedlichen Einrichtungen beprobt, daher werden auch eng benachbarte Bohrungen verglichen.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 65 von 115		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015		
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

### 3.4.3 Festphasenparagenesen in den Feststoffen

Die folgenden, ausgewählten Röntgendiffraktogramme zeigen die Mineralphasen in den Probekörpern, abhängig vom Abstand zum Rand.

#### NaCl-Lösungssysteme, W/Z-Verhältnis 0.50 l/kg

In dem in NaCl-Lösung korrodierten Probekörper #35, der repräsentativ für die Probekörper in NaCl-Lösung angesehen werden kann, fanden sich Reflexe von Halit, Kalzit, Friedelschem Salz, Portlandit sowie Natriumnitrat (Abb. 27). Der bei hohem W/Z von 0.50 l/kg hydratisierte Zementstein von Probekörper #35 war, wie erwartet, nahezu vollständig hydratisiert, wie die Abwesenheit von Klinkerphasen in den Röntgendiffraktogramm zeigt. Starke Reflexe von Portlandit waren in allen Tiefen des zentralen Bereichs sowie des Randbereichs zu beobachten. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit dem im Ringraum gemessenen hohen  $pH_{exp}$  von 12.0, der durch Portlandit gepuffert war.

Halit hatte sich im Probekörpers #35 nicht nur auf der Oberfläche gebildet, sondern ebenfalls mindestens bis in einer Tiefe von etwa 3-5 cm im Festkörper. Unterhalb von 10 cm Tiefe findet sich in der zentralen Bohrung kein Halit mehr. Das chloridhaltige Friedelsche Salz wird bis in etwa 30 cm Tiefe nachgewiesen, wobei der Gehalt von außen nach innen abnimmt. Am Rand des Probekörpers war Friedelsches Salz in allen Tiefen mit ähnlichen Gehalten anzutreffen. Friedelsches Salz kann als Marker für das Eindringen von Chlorid in den Zementstein gesehen werden.

In den Diffraktogrammen sind kaum Carbonatphasen zu erkennen. Da die Hauptreflexe von Kalzit allerdings mit Natriumnitrat und C-S-H-Phasen überlappen kann ein geringer Kalzitgehalt nicht ausgeschlossen werden. Der Zementstein war nicht oder nur schwach carbonatisiert, was durch die Argon-Atmosphäre im Auslaugbehälter bedingt war. Das Eindringen von  $CO_2$  durch Deckelsysteme war zumindest verzögert. Den XRD-Analysen zu Folge ist nur eine geringe Menge Carbonat in den Probekörper eingedrungen (wenn überhaupt). Carbonat spielt bei der Betrachtung der Ergebnisse des Probekörpers #35 somit nur eine untergeordnete Rolle.

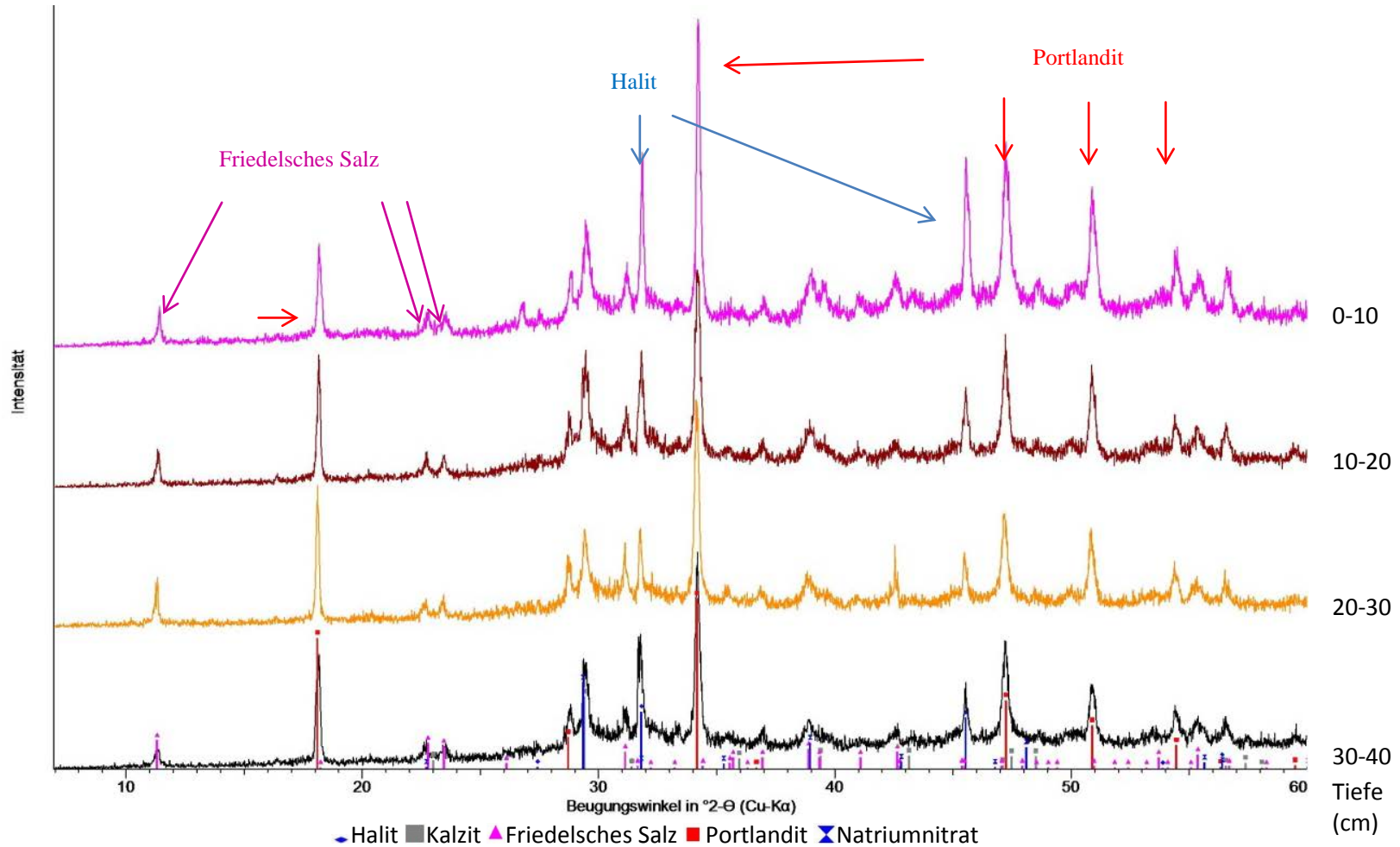


Abb. 27 Röntgenpulverdiffraktogramme der Bohrmehlproben der randnahen Bohrung (4 cm Abstand zum Rand) des Zementsteins aus Probekörper #35.

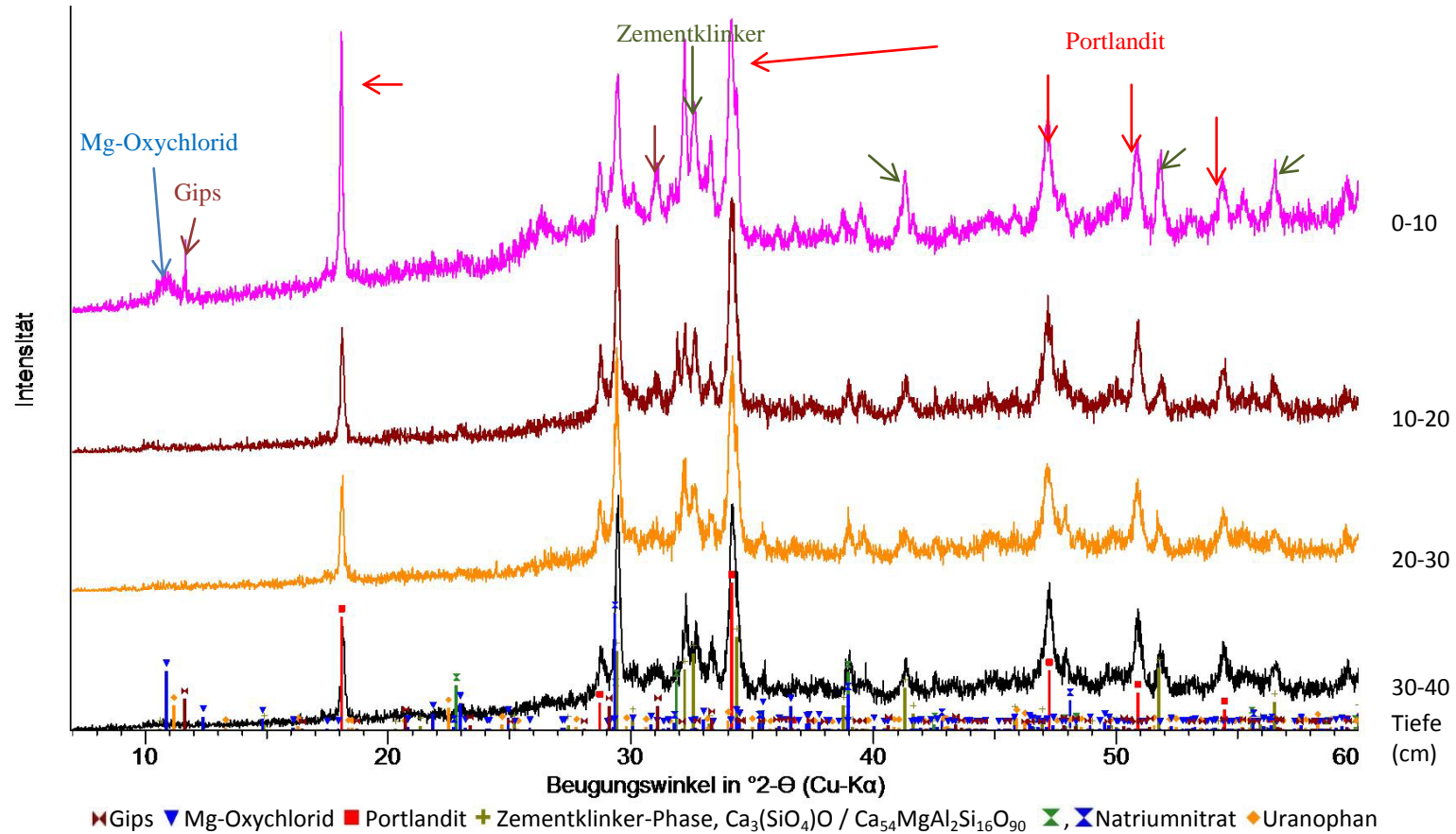


Abb. 28 Röntgenpulverdiffraktogramme der Bohrmehlproben der randnahen Bohrung (4 cm Abstand zum Rand) des Probekörpers #25.

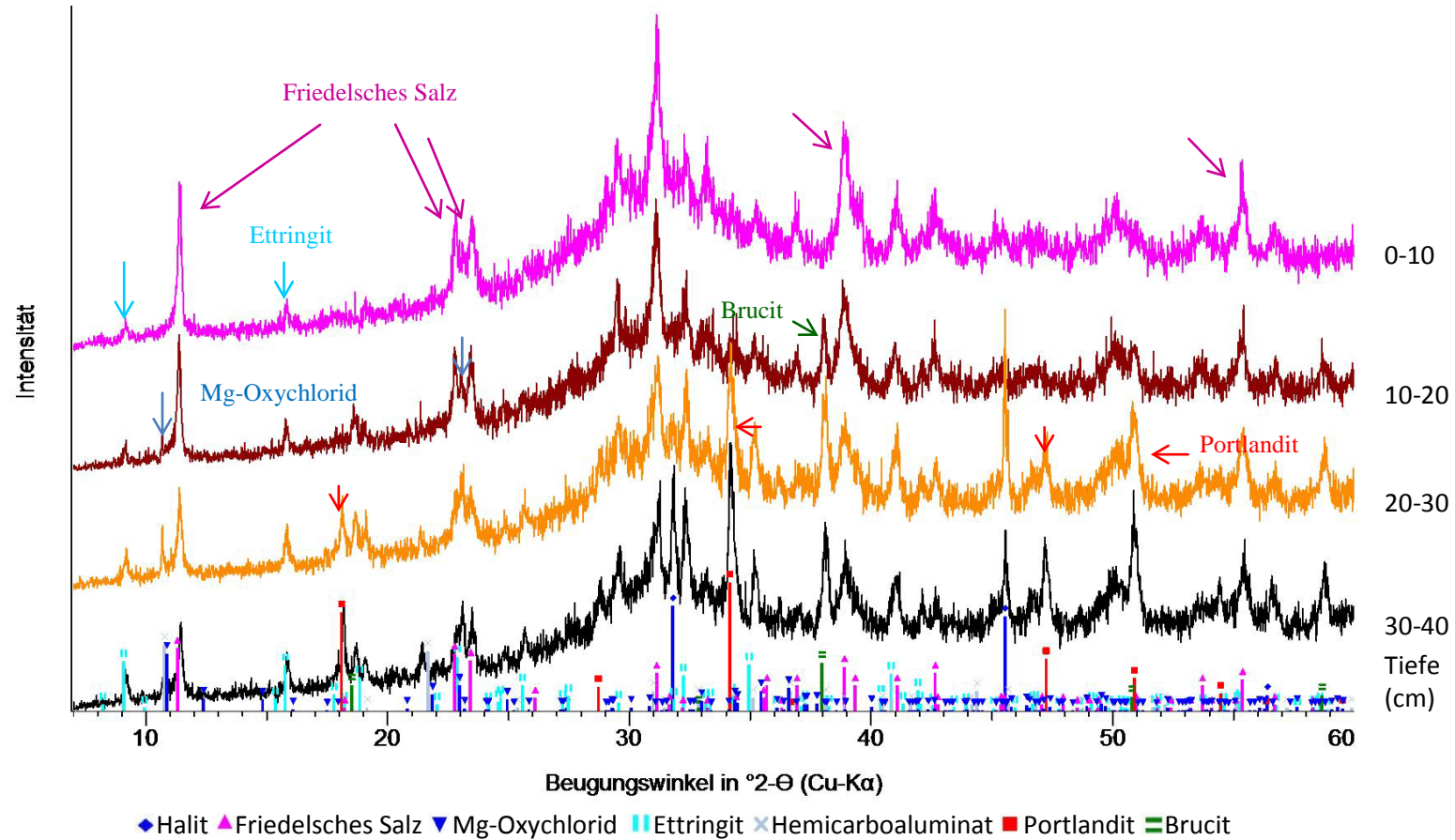


Abb. 29 Röntgenpulverdiffraktogramme der Bohrmehlproben der zentralen Bohrung (20 cm Abstand zum Rand) des degradierten Probekörpers #36.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 69 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### MgCl<sub>2</sub>-Lösungssysteme, W/Z-Verhältnis 0.30 l/kg

In dem in MgCl<sub>2</sub>-Lösung korrodierten Probekörper #25, der repräsentativ für die Probekörper mit geringem W/Z angesehen werden kann, fanden sich in allen Tiefen Reflexe von nicht hydratisierten Zementklinker-Mineralen (Abb. 28). Es wurden Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> und Ca<sub>54</sub>MgAl<sub>2</sub>Si<sub>16</sub>O<sub>90</sub> in den Diffraktogrammen identifiziert. Der Phasenbestand des Zementsteins setzte sich aus C-S-H, Portlandit, Zementklinker und Natriumnitrat zusammen. Abweichungen gibt es bei der tiefsten zentralen Bohrung, in der ein geringer Gehalt an Monosulfoaluminat mit den Hauptreflexen bei 10.1 und 20.2 °2- $\theta$  identifiziert wurde. Die Lage dieser Reflexe ist jedoch variabel und hängt vom Wassergehalt ab, der wiederum stark von der Art der Probentrocknung abhängt [63] und gegebenenfalls von der Substitution des Sulfats durch Nitrat. In der randnahen Probe des Uran-dotierten Probekörpers aus 0-10 cm Tiefe wurde Mg-Oxychlorid identifiziert, sowie sehr schwache Reflexe, die von Uranophan stammen könnten. Die Schwierigkeit Uranophan eindeutig im Diffraktogramm zu identifizieren lag daran, dass diese Phase nur einen Hauptreflex hat, der sich mit den Monosulfoaluminatphasen überlappt. Zudem ist Röntgenpulverdiffraktometrie lediglich für kristalline Phasen geeignet, die einen Gehalt von mehr als 0.5 Gew.% aufweisen. Der Urangehalt im Probekörper #25 lag lediglich bei 0.26 Gew.%.

Der Zementstein war nur geringfügig carbonatisiert, lediglich Chlorartinit wurde in der dünnen Oberflächenschicht detektiert. Geringfügige Mengen an Kalzit konnten aufgrund der genannten Überlagerungen jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Anwesenheit von CO<sub>2</sub> aus der Luft spielte bei der Zementdegradation des Probekörpers mit geringem W/Z-Verhältnis nur eine untergeordnete Rolle. Der geringe Anteil an Carbonaten kann durch den niedrigen pH-Wert der MgCl<sub>2</sub>-Auslauglösung erklärt werden.


Die Oberflächenschicht wies bis auf Monosulfoaluminat keine charakteristischen Zementminerale auf. Sowohl Klinkerphasen als auch Portlandit waren nicht enthalten. Die identifizierten Phasen waren die Salze Halit, Sylvit, Gips, Bassanit, Mg-Oxychlorid, Syngenit, Carnallit, Chlorartinit sowie Monosulfoaluminat. Polyhalit konnte nicht mit Sicherheit bestätigt werden. Die oberflächliche Ausfällung von Salzen war durch den Kontakt zur Auslauglösung bestimmt. Magnesium, Chlorid und Sulfat stammten aus der MgCl<sub>2</sub>-Lösung, Natrium und Kalium aus mobilisierten Komponenten des Abfallsimulats und Calcium aus dem Zementstein.

Die anhand der durch Röntgenpulverdiffraktogramme ermittelte mineralogische Zusammensetzung des Probekörpers #25 zeigte kein Anzeichen für einen tieferreichenden Austausch zwischen der Auslauglösung und dem Zementstein. Die Auslauglösung mit einem pH<sub>exp</sub> von 6 stand nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit Portlandit. Es kann angenommen werden, dass der Degradationsprozess deutlich verlangsamt ablief bzw. während der Dauer des Experiments zum Erliegen gekommen war. Das unterhalb der Degradationsschicht im Zementstein enthaltene Porenwasser stand nicht in Kontakt mit der im Ringraum befindlichen Lösung.

### MgCl<sub>2</sub>-Lösungssysteme, W/Z-Verhältnis 0.50 l/kg

Die visuelle Inspektion der Probekörper #28, #29, #33, #34 und #36 zeigte ein weitgehend zerstörtes Gefüge des Zementsteins. Aufgrund der mechanischen Eigenschaften der Probekörper (Material war instabil und feucht) konnten lediglich von den zentralen Bohrungen Bohrmehlproben gewonnen und analysiert werden (Abb. 29).



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 70 von 115		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015		
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

In den Bohrmehlproben aus 0 – 20 cm Tiefe war kein Portlandit nachweisbar. In den Tiefen von 20 - 40 cm ist noch Portlandit vorhanden. Das Vorhandensein von Friedelschem Salz und Portlandit in den selben Proben zeigte an, dass die Porenlösung im Kontakt mit der äußeren Lösung im Ringraum stand. Bei dem hohen pH in der Lösung war Ettringit im Zementstein stabil und in fast allen Diffraktogrammen zu finden. In einigen Proben konnte zusätzlich Halit identifiziert werden. Insgesamt waren die Mineralparagenesen besonders in Bezug auf Ettringit und Halit nicht homogen. Es war kein Gradient mit der Tiefe zu erkennen.

CaSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O-Phasen waren in den Diffraktogrammen von Probekörper #36 nicht vorhanden, jedoch im vergleichbaren Probekörper #28. Weitere Reflexe ließen sich Hemicarboaluminat zuordnen. Die Anwesenheit von Kalzit konnte nicht ausgeschlossen werden, da viele Reflexe Überlagerungen mit anwesenden Phasen hatten. Aufgrund der geringen Intensität der Reflexe war Kalzit jedoch höchstens in Spuren vorhanden. Eine Carbonatisierung bei dem Probekörper #36 spielte im Vergleich zur massiven Bildung chloridhaltiger Phasen und Salzen nur eine untergeordnete Rolle für die Degradation des zementierten Abfallgebindes.

### 3.4.4 Rasterelektronenmikroskopische Analysen

Rückschlüsse auf vorhandene Mineralphasen konnten auch aus rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen gewonnen werden. Mittels eines Detektors für energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) kann die chemische Zusammensetzung der unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachteten Phasen semiquantitativ ermittelt werden. In Gegensatz zur Röntgenpulverdiffraktometrie wird bei diesem Verfahren nicht über eine gewisse Probenmenge gemittelt. Einen Anhaltspunkt, welche Phasen durch den Korrosionsprozess gebildet wurden, ergibt sich aus dem Vergleich der Elementzusammensetzung von bekannten Phasen mit denjenigen der Zementkorrosionsprodukten, sowie über Struktur, Tracht und Habitus der Minerale.

### MgCl<sub>2</sub>-Lösungssysteme

In den folgenden Abbildungen sind Elementanalysen von Bohrstaubproben des Probekörpers #28 gezeigt, der mit einem W/Z-Verhältnis von 0.43 l/kg hydratisiert und in MgCl<sub>2</sub>-Lösung gelagert wurde. Qualitativ zeigt sich, dass Mg- und Cl-haltige Phasen auftreten, beides sind Hauptbestandteile der korrodierenden Lösung.



Bundesamt für Strahlenschutz


# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 71 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

<p>a.) Gebinde #28, zentrale Bohrung Tiefe: 30-40 cm Übersichtsaufnahme</p>	
<p>b.) Gebinde #28, zentrale Bohrung Tiefe: 30-40 cm  Phase: <math>\text{Na}_9\text{Mg}_1\text{Al}_4\text{Si}_{17}\text{S}_3\text{Cl}_{18}\text{Ca}_{46}</math></p>	
<p>c.) Gebinde #28, zentrale Bohrung Tiefe: 30-40 cm  Phase: <math>\text{Mg}_{88}\text{Al}_1\text{Si}_1\text{Cl}_4\text{Ca}_4</math></p>	
<p>d.) Gebinde #28, zentrale Bohrung Tiefe: 30-40 cm  Phase: <math>\text{Na}_3\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{17}\text{S}_2\text{Cl}_{18}\text{Ca}_{52}</math></p>	

Abb. 30 Mittels SEM identifizierte Phasen in der zentralen Bohrung des Gebindes #28.

Sauerstoff und Kohlenstoff wurden nicht in die Stöchiometrie einbezogen. Da OH-Gruppen nicht quantifiziert werden können, sind die angegebenen Zusammensetzungen nicht ladungsbilanziert.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568		Seite: 72 von 115	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN			Stand: 04.12.2015	
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

Die mittels REM untersuchten Proben des Probekörpers #25 bestätigen die Ergebnisse der XRD-Analysen. Zementklinker-Minerale wurden in allen Tiefen gefunden, auch dicht an der Oberfläche. Darüber hinaus zeigte sich, dass die identifizierten  $\text{NaNO}_3$  Kristalle nicht verteilt vorliegen, sondern sich in kleinen Millimetergroßen „Linsen“ befinden. Diese beinhalten ebenso Zementklinker-Minerale und weisen eine hohe Porosität auf. Umgeben sind sie von einem dichteren Saum, der vermutlich aus C-S-H Phasen gebildet wird. Dies deutet darauf hin, dass während der Mischung bzw. des Abbindens des Probekörpers frühzeitig ein dichter Saum um diese Bereiche herum gebildet wurde, der die weitere Hydratation verhinderte. Eine optisch kompakt erscheinende Probe aus 1 cm Tiefe von Probekörper #25 erwies sich im Elektronenmikroskop als stark heterogen. Im mikroskopischen Maßstab existieren neben dichten auch stark poröse Bereiche, wie in Abb. 31 zu sehen. Im linken Drittel des Bildes ist eine relativ kompakte Struktur zu erkennen, während im übrigen Teil des Bildes stark poröse Bereiche dominieren. Diese Teilung erstreckt sich in der Probe noch weit über den gezeigten Bildausschnitt hinaus. Hinsichtlich des Phasenbestands ist zwischen den beiden Bereichen kein wesentlicher Unterschied festzustellen und es sind auch keine Reaktionssäume um Poren herum im REM erkennbar. Vereinzelt, idiomorphe Halit-Kristalle von etwa 5  $\mu\text{m}$  Durchmesser, umgeben von C-S-H-Phasen, wurden in der Probe aus 1 cm Tiefe gefunden.

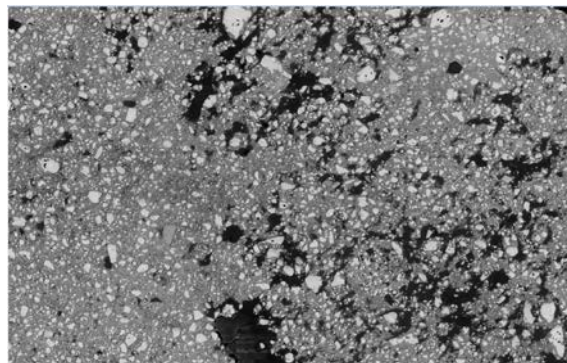


Abb. 31 Zusammengesetztes Rückstreuelektronenbild aus circa 1 cm Tiefe in Bohrkern E aus Probekörper #25.

Die gesamte Bildweite beträgt 4.46 x 3.27 mm. Helle Minerale sind überwiegend Tricalciumsilikat- und hellgraue Portlanditminerale. Dazwischen liegen hauptsächlich C-S-H-Phasen vor. Schwarze Bereiche sind mit Epoxidharz verfüllt.

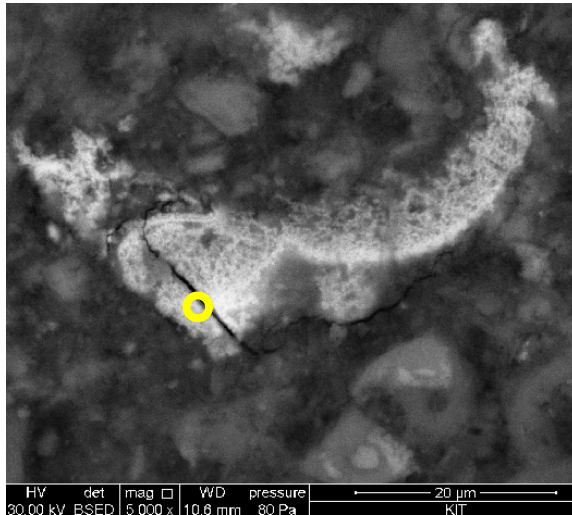
Im Probekörper #25 mit einem W/Z-Verhältnis von 0.3 sind in allen Tiefen Uranphasen anzutreffen, immer als vereinzelte, poröse Aggregate mit Dimensionen von etwa 10 - 50  $\mu\text{m}$  (Abb. 32). Während der Analysen stellte sich heraus, dass die Phasen instabil gegenüber dem Elektronenstrahl sind. Deshalb wurden die Stärke und Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls reduziert. Zur eindeutigen Identifikation von Uran wurden jedoch auch Messungen mit 30 keV gemacht, wobei Risse in den Uranphasen entstehen (siehe Abb. 32).



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 73 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		



Element	(Atom-%)
C	32.0 ± 2.3
O	43.6 ± 2.5
Na	2.6 ± 0.4
Mg	0.6 ± 0.1
Al	0.9 ± 0.09
Si	4.2 ± 0.2
P	0.2 ± 0.07
S	1.0 ± 0.1
Cl	0.8 ± 0.1
K	0.4 ± 0.1
Ca	11.5 ± 0.2
Fe	0.3 ± 0.06
U	2.0 ± 0.5
Total	100

Abb. 32 Uranphase (hell) im Rückstreuelektronenbild aus circa 1 cm Tiefe im zentralen Bohrkern (20 cm zum Rand) aus Probekörper #25.

Der Kreis gibt die Position der Punktanalyse an.

Teilweise treten Uran-Aggregate aus blättrig-nadeligen Mineralen zusammen mit den Uranphasen auf (Abb. 32). REM-EDX-Analysen dieser Nadeln zeigen jedoch eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung wie die Uranphase und ebenfalls Instabilität gegenüber dem Elektronenstrahl. Bei der Analyse einer kompakt erscheinenden Uranphase zerfiel der analysierte Bereich so, dass daraufhin ebenfalls eine blättrige, interne Struktur der Uranphase erkennbar war ([31]). Es wird daher davon ausgegangen, dass die Uranphase im Zementstein generell in blättrig-nadeliger Form vorliegt und die kompakten Strukturen ein Artefakt des Polierens waren.

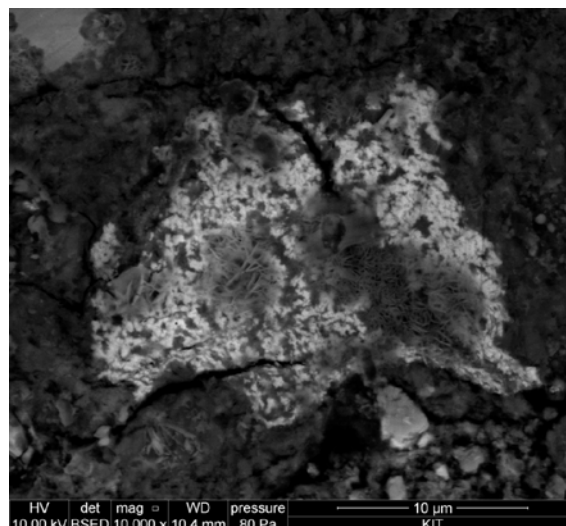


Abb. 33 Uranphase (hell) im Rückstreuelektronenbild aus circa 1 cm Tiefe im Bohrkern E aus Probekörper #25.

Die Uranphase hat die gleiche Struktur wie diejenige in Abb. 32, ist jedoch mit blättrig-nadeligen Aggregaten einer weiteren Phase vermischt und teilweise überlagert.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 74 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Die chemischen Analysen der Uranphasen waren aufgrund der Instabilität im Elektronenstrahl, der Porosität und Feinheit der Phasen nicht eindeutig quantifizierbar, da eine eindeutige Abgrenzung zu den Ca und Si dominierten Zementphasen nicht möglich war. Die EDX Analysen des Probekörpers #25 ergaben, dass mit Uran systematisch Phosphor vorhanden war (im Abfallsimulat befanden sich 4.0 mol Uran und 9.7 mol n-Tributylphosphat). Die Anwesenheit von Chlor bei allen analysierten Uranphasen deutet zusätzlich darauf hin, dass es sich bei der Uranphase um eine Mischphase handelt. Ob es sich um Phosphor-Uranyl-Mineralen handelte, konnte jedoch nicht geklärt werden.

Die Mikrostrukturanalyse der präparierten Festkörperproben aus Gebinde #36 ( $MgCl_2$ -System, W/Z-Verhältnis 0.5 l/kg) zeigte, dass weite Bereiche des Zementsteins von Halit durchsetzt waren. Halit lag hauptsächlich in Mikrometer großen Kristallen vor. Diese waren über Kanten und Flächen so miteinander verbunden, dass in den Zwischenräumen eine offene Porosität blieb (Abb. 34). In einigen Bereichen lagen Hydratationsprodukte der ursprünglichen Zementklinker-Mineralen vor. Darunter vorkommende C-S-H-Phasen waren deutlich degradiert mit einem Ca/Si-Verhältnis von etwa 1. In einem anderen Bereich traten hingegen C-S-H mit einem Ca/Si-Verhältnis um 2 auf, was als Hinweis auf feinkristallinen Portlandit in diesem Bereich interpretiert wird.

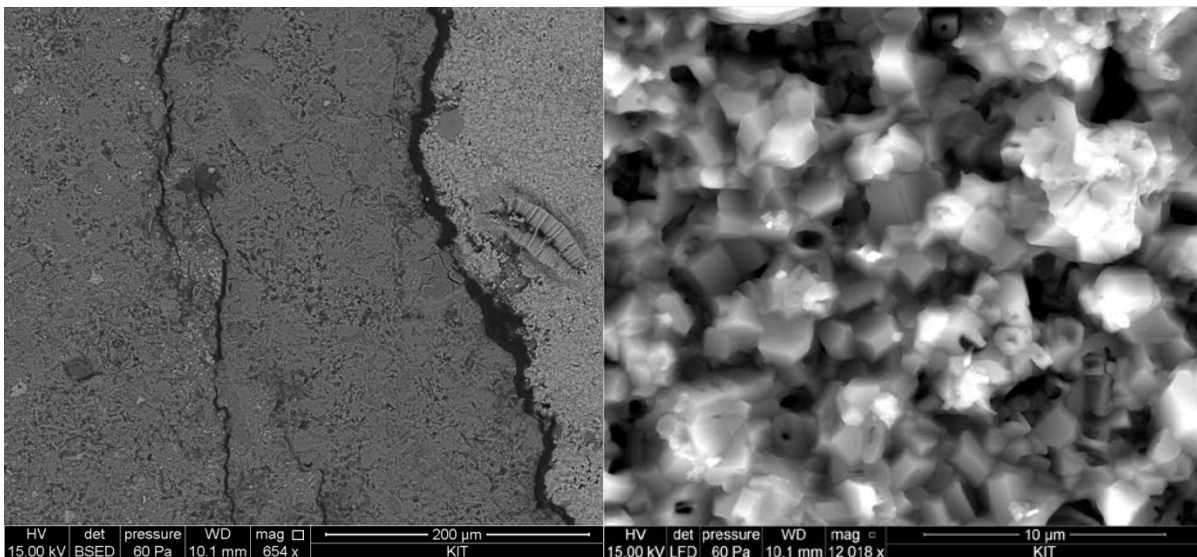


Abb. 34 Rückstreu- und Sekundärelektronen-Bild eines Bereichs mit überwiegend NaCl-Kristallen von Probekörper #36, (Bohrung E).

Links: Rückstreuerelektronen-Bild von Probekörper #36, (Bohrung E).  
Rechts: Sekundärelektronen-Bild eines Bereichs mit überwiegend NaCl-Kristallen aus Probekörper #36. Der Großteil der Phasen besteht aus NaCl-Kristallen. Vereinzelt sind Bereiche mit C-S-H-Phasen vorhanden.

Mitunter wurden vollständig oder teilweise verfüllte, ehemalige Luftporen gefunden (siehe Abb. 34). Diese sind inhomogen verteilt und im Auftreten begrenzt. Semiquantitative Mikroanalysen zeigen, dass diese immer mit einem Saum aus Friedelschem Salz umgeben waren. Der Innenraum der Poren war vielfach mit Ettringit verfüllt, wobei die Elementverhältnisse von Aluminium, Schwefel und Calcium zur Identifikation verwendet wurden. Natrium und Chlor sind in Punktanalysen von Ettringit teilweise ebenfalls mit mehreren Prozent enthalten, allerdings wurde dieser Befund auf die Feinheit der Phasen und die deutlich größere Informationstiefe des



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 75 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Elektronenstrahl zurückgeführt. Natrium und Chlorid dürften in diesem Fall aus benachbarten oder eingewachsenen Halit-Kristallen stammen.

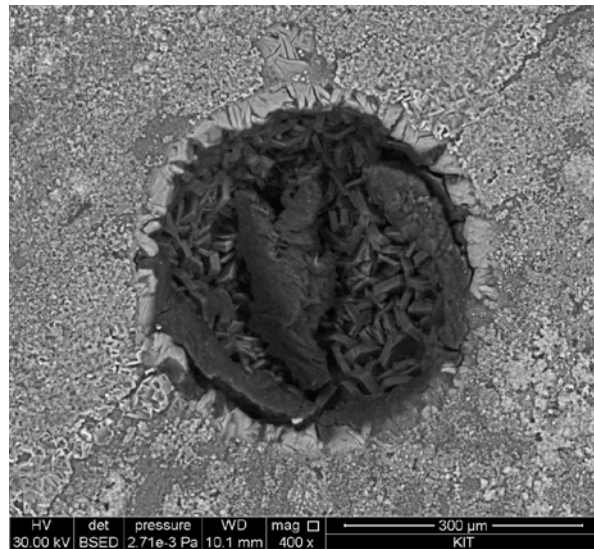
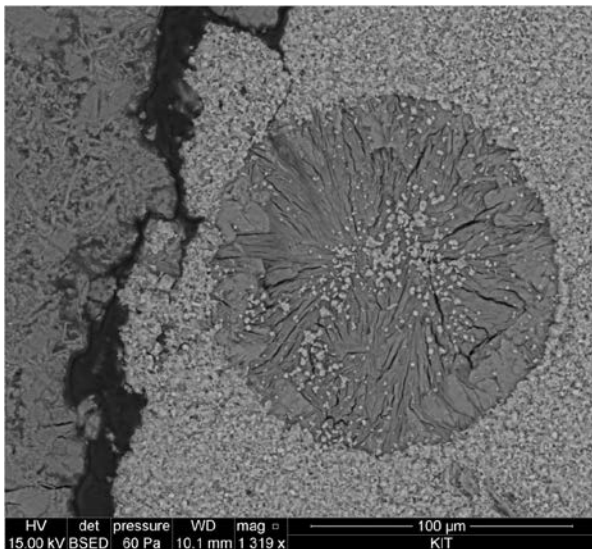


Abb. 35 Rückstreuelektronenbilder einer Probe aus der zentralen Bohrung in Probekörper #36.

Links: Sekundär mit Ettringit verfüllte Pore, umgeben von Halit-Kristallen. Dazwischen liegt ein Saum aus Friedelschem Salz. Kleine, helle Kristalle in der Pore sind Halit, die aufliegen.

Rechts: Eine Pore mit ähnlichem Saum aus Friedelschem Salz, die jedoch hohl und nicht mit Ettringit verfüllt ist.

### NaCl-Lösungssysteme

Es wurden Proben aus den Probekörpern #31 und #35 mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Abb. 36 zeigt REM-Aufnahmen von Phasen in der peripheren Bohrung des Gebindes #31.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 76 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

<p>a.)          Elementzusammensetzung: 92% Ca          Dominierende Phase:          Portlandit <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math></p>	
<p>b.)          Elementzusammensetzung:  <math>\text{Na}_4\text{Al}_{23}\text{Si}_6\text{S}_1\text{Cl}_{20}\text{Ca}_{47}</math>          Dominierende Phase:          Friedelsches Salz: <math>\text{Al}_{24}\text{Cl}_{24}\text{Ca}_{50}</math></p>	
<p>c.)          Elementzusammensetzung: :  <math>\text{Na}_{15}\text{Mg}_3\text{Al}_5\text{S}_{25}\text{Cl}_7\text{Ca}_{42}</math>          Dominierende Phasen:          Ettringit <math>\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}</math>: <math>\text{Al}_{18}\text{S}_{28}\text{Ca}_{54}</math>          Monosulfat <math>\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}</math>: <math>\text{Al}_{25}\text{S}_{12}\text{Ca}_{62}</math></p>	

Abb. 36 Mittels REM identifizierte Phasen in der peripheren Bohrung des Gebindes #31 (40 mm vom Rand) aus einer Tiefe von 10 – 20 cm.

Angegeben sind jeweils semiquantitative chemische Zusammensetzungen in Bezug auf die Hauptelemente. Dabei wurden Sauerstoff und Kohlenstoff ausgenommen.

Es wurden reiner Portlandit, aber auch Calcium-Aluminium und chloridhaltige Phasen gefunden. Im Probekörper #31 wurden auch uranhaltige Phasen detektiert, die einen Durchmesser von 20 – 100 µm aufwiesen (Abb. 37). Damit waren sie größer als die in Probekörper #25 gefundenen Uranphasen und konnten tiefergehend analysiert werden (siehe Kapitel 3.4.5).



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 77 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

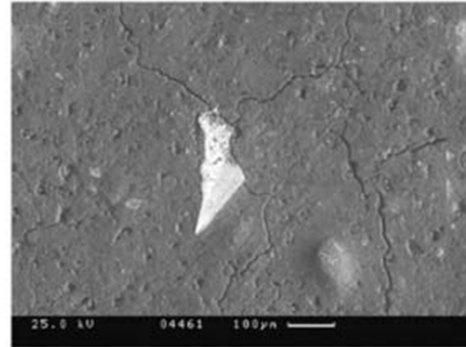
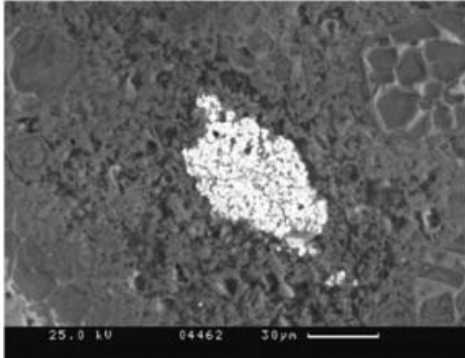


Abb. 37 Mittels Rasterelektronenmikroskop nachgewiesene Uranphasen in Probekörper #31.

Dargestellt sind Rückstreuerelektronen-Bilder, in denen die Uranphasen aufgrund der hohen Massenzahl des Urans heller erscheinen als umliegende Zementminerale.

### 3.4.5 Analysen der homogen verteilten Uranphasen

Die Uranphasen wurden an den Probekörpern #25, #31 und #33 untersucht und detaillierte Beschreibungen der Analysen publiziert [31, 33, 35, 36]. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zusammenfassend dargestellt.

#### Röntgenpulverdiffraktion (XRD)

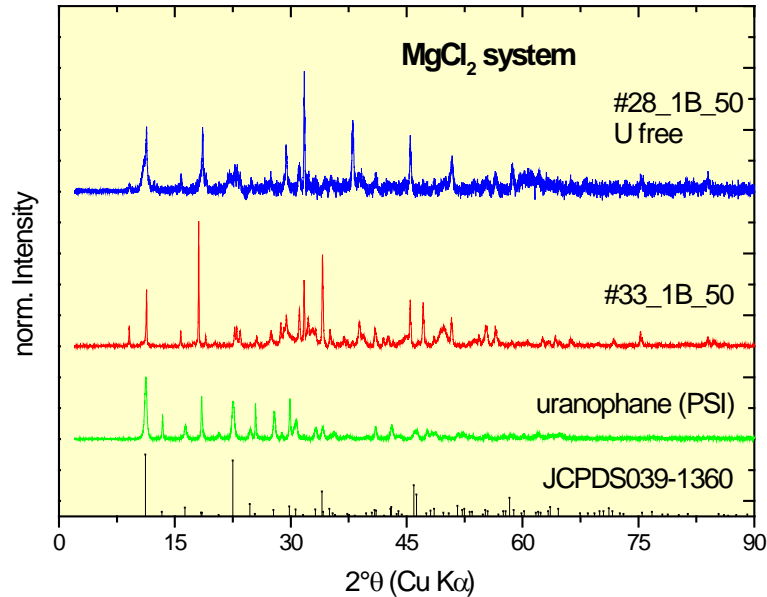
Röntgendiffraktogramme urandotierter Proben wiesen gegenüber denen uranfreier Proben zusätzliche Reflexe auf. Dabei zeigten die meisten Diffraktogramme der urandotierten Proben eine Beugungslinie bei etwa  $23^\circ 2\theta$  (Cu-K $\alpha$ ) (Abb. 38), wo der zweite Hauptreflex von Uranophan/  $\beta$ -Uranophan ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , JCPDS 08-0442, 08-0301 bzw. 039-1360) liegt. Der Hauptreflex bei  $11.3^\circ$  ist allerdings nur in einer Probe aus dem Körper #31 (NaCl-Lösung) sichtbar. In den Diffraktogrammen des Probekörpers #33 ( $\text{MgCl}_2$ -Lösung) überlagern Reflexe von Gips und Friedelschem Salz den der U-Phase in diesem Bereich. Zusätzlich zu den beiden genannten Reflexen hat Uranophan einen Reflex bei  $18.2^\circ$ , sowie schwächere Reflexe bei  $34.2^\circ$  und  $48.5^\circ 2\theta$ . Allerdings weisen an diesen  $2\theta$ -Winkeln auch Portlandit und Kalzit Beugungslinien auf, weshalb sie nicht zur Identifikation verwendet werden können. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 38 exemplarische Diffraktogramme von degradierten Zementproben zusammen mit den Beugungsdaten aus der JCPDS-Datei und dem Vergleichsspektrum einer Uranophan-Probe (PSI [64, 65]) dargestellt. Reflexe von anderen uranhaltigen Phasen, wie  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CaU}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Meta-Schoepit, Becquerelit oder Soddyit, wurden nicht gefunden (siehe Tab. XI). Nur Uranophan /  $\beta$ -Uranophan zeigt signifikante XRD-Reflexe bei  $2\theta$  Winkeln (Cu-K $\alpha$ ) von  $11.3^\circ$ ,  $23.0^\circ$  und  $31.0^\circ$ .



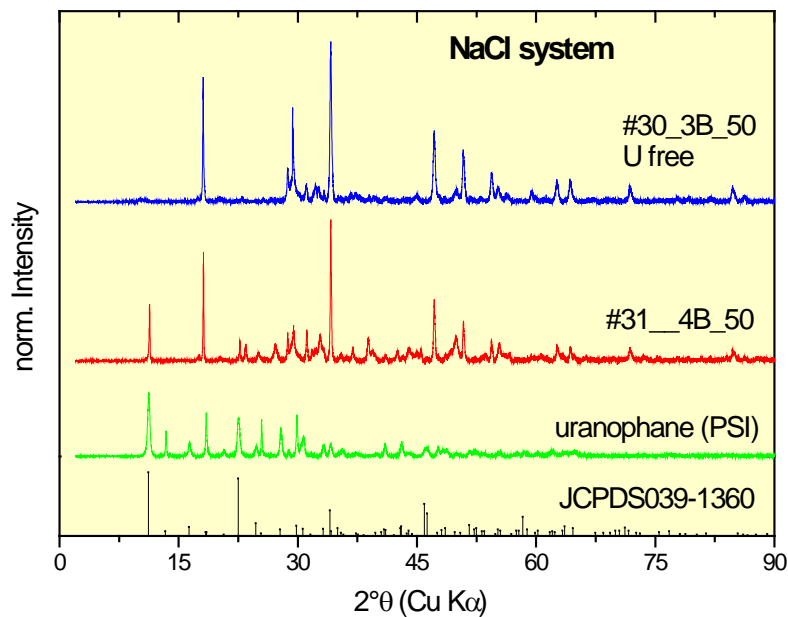
Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallssimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 78 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		



a)  $MgCl_2$ -Systeme: #28 (U-frei) und #33 (U-dotiert)



b) NaCl-Systeme: #30 (U-frei) und #31 (U-dotiert)

Abb. 38 XRD-Diffraktogramme von Zementproben, die in a)  $MgCl_2$ - und b) NaCl-Lösung korrodiert wurden.

Sortierung der Diffraktogramme in beiden Abbildungen von oben nach unten: uranfreie Probe, uranhaltige Probe und reiner Uranophan (Referenz vom PSI [64, 65]). Unten sind jeweils die in der JCPDS-Datenbank aufgeführten Reflexe reinen Uranophans dargestellt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 79 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Tab. XI Dominante XRD-Reflexe von relevanten Uran(VI)-Mineralen.

Name	Formel	Hauptreflexe		
Uranophan	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	11.27 (100%)	23.02 (90%)	31.01 (80%)
$\beta$ -Uranophan	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	11.35 (100%)	23.27 (90%)	26.03 (60%)
Sklodowskit	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	10.54 (100%)	21.57 (80%)	28.10 (70%)
Na Boldwoodit	$\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	13.27 (100%)	19.13 (80%)	31.08 (100%)
Meta-schoepit	$\text{UO}_3 \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})$	12.22 (100%)	17.65 (70%)	26.61 (50%)
Soddyit	$(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	19.70 (100%)	27.29 (90%)	14.20 (90%)
Ca-Diuranat	$\text{CaU}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30.34 (100%)	26.89 (100%)	22.65 (100%)

In Pulverdiffraktogrammen des Probekörpers #25 (W/Z-Verhältnis 0.24 l/kg,  $\text{MgCl}_2$ -System) waren die Reflexe bei  $11.3^\circ 2\theta$  und  $23.0^\circ 2\theta$  nicht oder nur sehr schwach vorhanden und wiesen Überlagerungen mit anderen identifizierten Phasen auf. Lediglich in einer Bohrmehlprobe aus 0 - 10 cm Tiefe waren schwache Reflexe bei  $11.3$ ,  $23.0$  und  $31.0^\circ 2\theta$  zu erkennen, die auf die Anwesenheit von Uranophan hinwiesen.

### Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

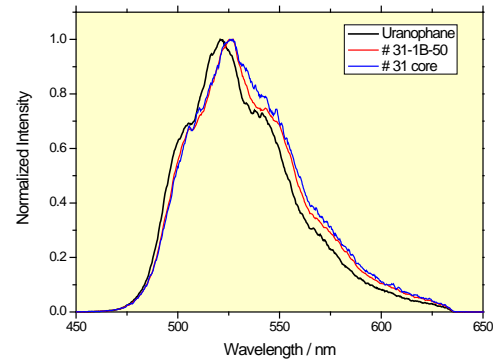
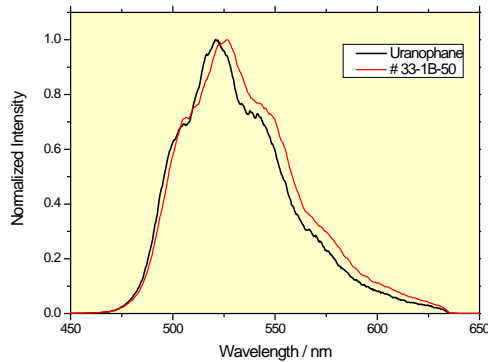
In den vergangenen Jahren wurde eine Reihe von Studien zum Fluoreszenzverhalten von Uranphasen publiziert [64, 66-68]. Die verschiedenen Uranphasen unterscheiden sich stark in ihren Fluoreszenzeigenschaften, sowohl bezüglich ihrer Peakpositionen als auch ihrer Fluoreszenzlebensdauer. In einigen Fällen konnte wegen der extrem kurzen Lebensdauer und einem starken Quenching kaum ein Signal gemessen werden. Im Falle von Mischungen uranhaltiger Phasen können einzelne Phasen durch intensive Banden von anderen U-Phasen überlagert werden und sich so der Detektion mittels TRLFS entziehen. TRLFS wurde auf Bohrstaub der Probekörper #31 und #33 aus unterschiedlichen Tiefen und Abständen zum Rand der Probekörper angewandt. Beide Systeme zeigten intensive langlebige Fluoreszenzsignale. Zur Identifikation der relevanten Phasen wurden die Spektren mit Referenzproben verglichen (Meta-Schoepit,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaU}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) sowie mit Soddyit und Uranophan [64]. Die Spektren verschiedener Bohrstaub- und Bohrkernproben wurden nach  $1 \mu\text{s}$  Verzögerungszeit und einer Gatebreite von 1 ms gemessen. Die Spektren waren identisch und sehr ähnlich dem Muster der langlebigen Fluoreszenz von Uranophan (unter identischen Messbedingungen). Das Fluoreszenzemissionsspektrum von Uranophan und einigen Analysen der Probekörper #31 und #33 sind in Abb. 39 dargestellt.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 80 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		



a) Probe #33 (MgCl<sub>2</sub>-Lösung)

b) Sample #31 (NaCl-Lösung)

Abb. 39 Fluoreszenzemissionsspektren urandotierter Bohrmehlproben nach Beendigung der Experimente jeweils im Vergleich zu einer Uranophan-Referenzprobe [64].

Andere Minerale wie Sodydit, Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O und CaU<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O sowie Meta-Schoepit konnten in Anwesenheit des intensiven Fluoreszenzsignals des Uranophans nicht detektiert werden, sogar wenn diese in vergleichbaren Konzentrationen vorhanden waren. Dies liegt daran, dass die Fluoreszenzlebensdauern von Meta-Schoepit, Sodydit und den Uranatphasen wesentlich kürzer ( $\tau \ll 1 \mu\text{s}$ ) sind, als diejenigen des Uranophans ( $\tau > 1 \mu\text{s}$ ). Die Wahl einer kürzeren Delay-Zeit hatte kaum Einfluss auf die Fluoreszenzintensität noch auf die Form des Spektrums. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass der Beitrag der Uranphasen mit kurzer Lebensdauer des Fluoreszenzsignals vernachlässigbar ist.

Einige Uranphasen sind nur bei niedrigen Temperaturen mit TRLFS detektierbar. Es wurden daher Messungen bei 3.5 K mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$  durchgeführt. Die Spektren der Uranophan-Referenzprobe und der Bohrstaubproben waren sowohl bei 3.5 K als auch bei Raumtemperatur sehr ähnlich bezüglich der Peakposition und der Fluoreszenz-Lebensdauer. Es zeigten sich keine Hinweise auf andere fluoreszierende uranhaltige Phasen.

## Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES und EXAFS)

Die XANES-Spektren der Uran L3-Kante der Proben aus den Probekörpern #31 (NaCl-Lösung) und #33 (MgCl<sub>2</sub>-Lösung) in Abb. 40 zeigen nur geringfügige Unterschiede. Die „Kanten“ Positionen beider Proben sind identisch. Die Position der „Weißen Linie (WL)“ und das Auftreten einer charakteristischen Mehrfachstreuung als Schulter an der hohen Energieseite der WL bestätigten eindeutig, dass Uran in den Zementproben als hexavalentes Uranyl vorliegt. Die XANES-Spektren der U(VI)-Modellverbindungen Uranophan (PSI), Na und Ca Diuranat wurden mit den Uran-Spektren des korrodierten dotierten Zementsteins von Probekörper #31 und #33 verglichen. Auch hier stimmt die Position der WL des Uranophans gut überein mit dem Uran in der Zementprobe. Jedoch sind in der Probe die WL und das MS signifikant verbreitert. Die größere Energiedifferenz zwischen der Resonanz bei 17220 eV und der WL im Vergleich zu den kristallinen Referenzproben deutet auf die Existenz einer Uranylphase mit einem kürzeren äquatorialen Sauerstoffbindungsabstand in der Zementprobe. Wie z.B. von Allen et al. [69] gezeigt wurde, sind die energetische Lage und die Intensität des Uranyl-MS sehr sensitiv auf den U-O<sub>axial</sub>

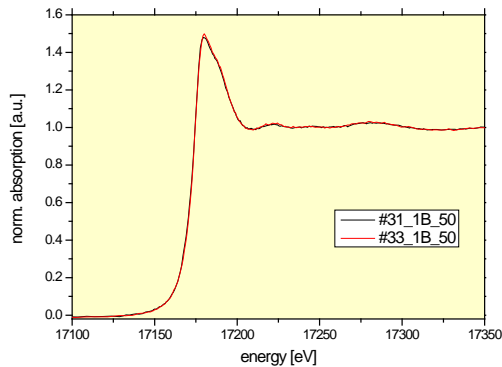


Bundesamt für Strahlenschutz

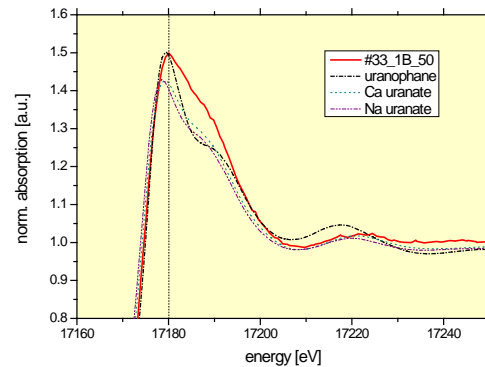
# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 81 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Bindungsabstand. Die Koexistenz verschiedener U(VI)-Koordinationsumgebungen ist charakteristisch für eine hohe strukturelle Fehlordnung in den korrodierten Zementproben. Diese Tatsache kann Unterschiede der XANES-Spektren im Vergleich zu den kristallinen Referenzverbindungen erklären.



a)



b)

Abb. 40 U-L3-Kante-XANES-Spektren. a) Vergleich der Probekörper #33 ( $MgCl_2$ -Lösung) und #31 (NaCl-Lösung). b) Vergleich mit Referenzverbindungen.

Ein Beispiel für EXAFS-Daten, die für den Probekörper #33 gemessen wurden ist in Abb. 41 gezeigt. Die abgeleiteten Strukturparameter sind in Tab. XII angegeben. Der Bindungsabstand der beiden kürzer gebundenen axialen Sauerstoffatome ist etwa  $0.08 \text{ \AA}$  länger als der Wert für Meta-Schoepit. Der Bindungsabstand ist vergleichbar mit dem Bindungsabstand von  $1.82 \text{ \AA}$  der  $\alpha$ -Uranophanphase [70] und mit dem Bindungsabstand der Referenzprobe [64]. Die Koordinationszahl von  $\sim 5$  für die äquatorialen Sauerstoffatome stimmt gut mit bekannten Strukturen vieler Uranoxid/hydroxid Verbindungen überein. Allerdings ist der Bindungsabstand von  $2.23 \text{ \AA}$  etwas kürzer als der erwartete Wert von  $2.35 \text{ \AA}$  für  $\alpha$ -Uranophan [70] oder  $2.28 \text{ \AA}$  der Referenzprobe [64].

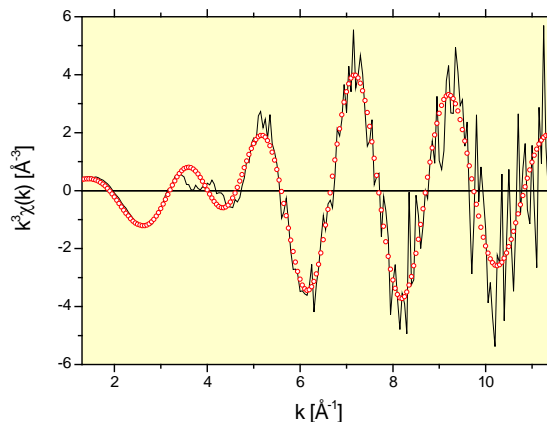
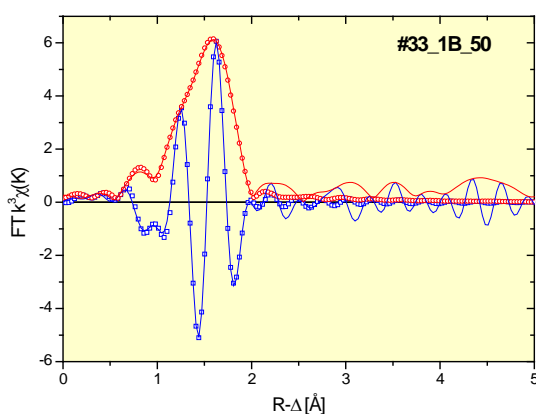



Abb. 41 U-L3-Kante-EXAFS  $\chi(k)$ -Funktion (rechts) und zugehörige Fourier Transformierte Funktion (links) der Proben aus dem Körper #33. Messdaten: Linien, Symbole: Fits.



				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt		PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 82 von 115	
NAAN		NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015	
9A		62260000	MAN	RB	0002	00			

Tab. XII EXAFS Strukturparameter der Proben aus Körper #33 und #31 und von Uranophan [64]

ID	Koordinations- schale	Bindungs- abstand R(Å)	Koordinations- zahl	Debeye- Waller Faktor $\sigma^2(\text{Å}^2)$	$\Delta E_0$ (eV)	R-factor
#33-1B-10	O1	1.82(1)	2 <sup>f</sup>	0.003(1)	-9.3(1.3)	0.0003
	O2	2.23(1)	4.7(4)	0.007(1)		
#33-1B-50	O1	1.84(1)	2 <sup>f</sup>	0.002(1)	-9.5(2.0)	0.0007
	O2	2.23(1)	5.5(7)	0.010(1)		
#31-1B-50	O1	1.85(1)	2 <sup>f</sup>	0.003(1)	-9.1(3)	0.0001
	O2	2.23(1)	4.0(1)	0.006(1)		
Uranophan [64]	O1	1.82	2	0.002		
	O2	2.28	3	0.005		
$S^2_0 = 1.0$ , $\Delta k = (1.3 - 11.5) \text{ Å}^{-1}$ , $\Delta r = (1.3 - 2.1) \text{ Å}$ , <sup>f</sup> Parameter fixiert						

### 3.4.6 Analysen der partikulären Uranphasen

In Abb. 32 bis Abb. 37 sind partikuläre Uranphasen gezeigt, die in den korrodierten Probekörpern gefunden wurden. Diese wurden mittels  $\mu$ XRD an den Beamlines HASYLAB bei DESY (Hamburg) und an der INE-Beamline an der ANKA durchgeführt [33]. In den U-haltigen „Hot Spots“ wurde die Elementzusammensetzung mit  $\mu$ -XRF bestimmt. Bei der HASYLAB-Beamline wurden die  $\mu$ -XRD-Beugungsmuster im Laue-Transmission-Modus mit einer CCD-Kamera erfasst und an der INE-Beamline mittels eines röntgensensitiven Films.

Es wurden eine Anzahl der „Hot Spots“ analysiert, insbesondere die in der Abb. 37 gezeigten Phasen. Diese Phasen mit ca. 1.5 bis 2 Atom% Urangehalt waren amorph und zeigten keine für Uranmineral relevante Kristallinität. Schwache Beugungsmuster der Phasen konnten den Zementkorrosionsprodukten zugeordnet werden [33].

### Raman-Spektroskopie

Mittels Raman-Spektroskopie wurden die makroskopischen Uranphasen, wie sie in Abb. 37 gezeigt wurden, aus den Probekörpern #31 und #33 analysiert und mit Referenzverbindungen verglichen [36]. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 42 gezeigt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 83 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

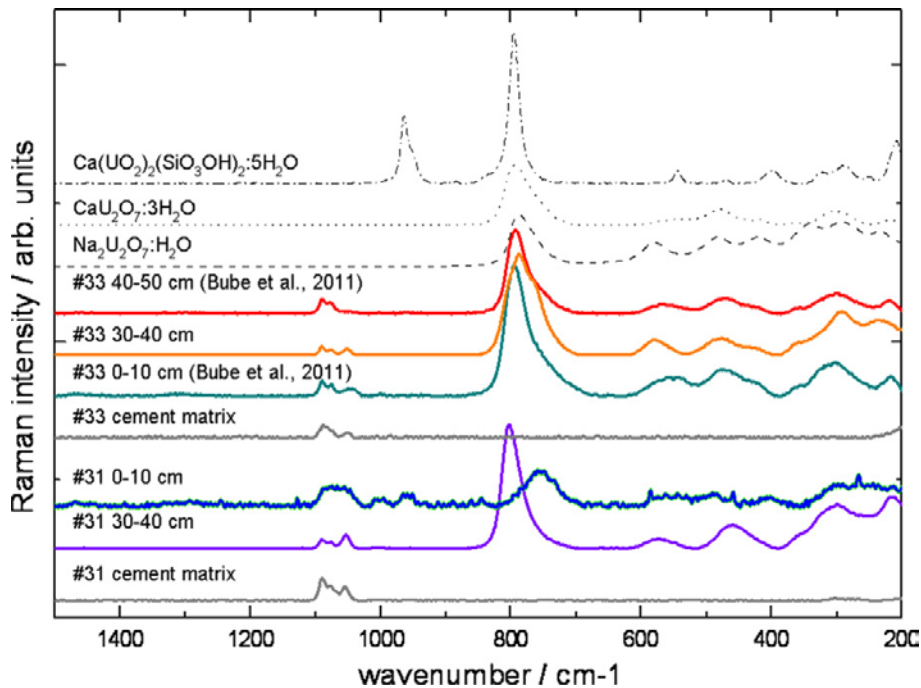



Abb. 42 Raman-Spektren von Materialien aus den Probekörpern #31 und #33 im Vergleich mit reinen Uranphasen

Der Vergleich zeigt eindeutig, dass die Raman-Spektren nicht durch Uranophan, sondern durch Na-Diuranat entstehen. Anscheinend waren diese Phase entweder amorph (siehe oben) oder in so geringer Menge ( $< 0.5\%$ ) vorhanden, dass sie weder durch die Röntgendiffraktometrie noch  $\mu$ -XRD erfasst werden konnten. Bei der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) konnten die Diuranatphasen auf Grund der sehr kurzen Lebensdauer des Fluoreszenzsignals nicht detektiert werden.

Als Ergebnis der speziellen Untersuchungen zum Uran bleibt festzuhalten, dass Uran in mindestens zwei unterschiedlichen Verbindungen in den korrodierten Zementprodukten vorlag: Uranophan und eine Diuranatverbindung.

 Bundesamt für Strahlenschutz				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 84 von 115		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015		
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

## 4 DISKUSSION UND MODELLRECHNUNGEN

In den ersten Jahren der Experimente lag der Schwerpunkt der Analysen auf der Quantifizierung der Radionuklidkonzentrationen in den Auslauglösungen. Elemente und Spezies, welche den Degradationsprozess des Zements indirekt beurteilen lassen, wurden hingegen nicht oder nur selten analysiert. Während der ersten Jahre fand jedoch die Äquilibration der Systeme und damit einhergehend Auflösungs-, Ausfällungs- und Umkristallisationsreaktionen statt.

Im Folgenden werden zunächst die experimentellen Befunde diskutiert und die Modellrechnungen zur Bestätigung der Lösungsentwicklung und der Festphasenparagenesen vorgestellt.

### 4.1 ZEMENTDEGRADATION

Die Analyse der Ergebnisse aus den Langzeit Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an simulierten zementierten Verdampfer-Konzentrat in Originalgröße im Auslaugversuchsfeld der Schachanlage Asse II zeigen, dass das bei der Herstellung der zementierten Abfallsimulate verwendete W/Z-Verhältnis und der Typ der angreifenden Lösung entscheidend für das Langzeitverhalten der Zementprodukte sind. Anhand der erzielten Ergebnisse bezüglich des unterschiedlichen Verlaufs der Degradation der Probekörper lassen sich drei grundsätzlich unterschiedliche Entwicklungen aufzeigen. Diese unterschiedlichen Entwicklungen gliedern sich auf nach den Systemen

- (a) in NaCl-Lösung und Leitungswasser ausgelaugte Abfallsimulate mit W/Z-Verhältnis zwischen 0.24 l/kg und 0.50 l/kg,
- (b) in MgCl<sub>2</sub>-Lösung ausgelaugte Abfallsimulate mit W/Z-Verhältnis ≤ 0.30 l/kg,
- (c) in MgCl<sub>2</sub>-Lösung ausgelaugte Abfallsimulate mit W/Z-Verhältnis ≥ 0.43 l/kg.

#### (a) NaCl-Lösung und Leitungswasser, W/Z=0.24 – 0.50

Die in Kapitel 3.3 zusammengefassten Ergebnisse über die mechanischen Eigenschaften der degradierten zementierten Abfallsimulate zeigen für Experimente der Gruppe (a) an, dass an den gemessenen Proben nach bis zu 33 Jahren Auslaugung keine messbare Abnahme der mittleren Druckfestigkeit auftrat. Dabei wurden pro Gebinde 15 Messungen auf der von Lockermaterial befreiten Oberfläche der Probekörper mittels eines Schmidt-Hammers durchgeführt. Wie in Kapitel 3.4.3 dargestellt, zeigten mindestens die Probekörper mit W/Z-Verhältnis ≥ 0.43 l/kg mineralogisch deutliche Degradationshinweise. Der Portlanditgehalt an der Oberfläche ist verringert und Friedelsches Salz sowie Halit sind in den Poren des Festkörpers ausgefallen. Das Vorhandensein von Friedelschem Salz bis in Tiefen von 20 cm Abstand zum Rand bei unveränderter Druckfestigkeit bestätigt die Annahme, dass diese Phase auch in den untersuchten Abfallsimulat-haltigen Proben keinen relevanten Kristallisationsdruck aufbaut, der die Stabilität der Zementkörper schädigen könnte. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten im Festkörper Lineamente und zudem wurde in Bohrmehlproben allen Tiefen das diffusive Eindringen von Chlorid in die Probekörper nachgewiesen. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Transportweg von Chlorid präferentiell entlang von Lineamenten/Fissuren stattgefunden hat.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen


Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 85 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Die Entwicklung des geochemischen Milieus in den Auslauglösungen zeigt, dass sich die NaCl-Zement-Lösungs-Systeme nach relativ kurzer Zeit (wenigen Jahren) im Gleichgewicht befunden haben (vgl. thermodynamische Rechnungen in [35, 71] und Kap. 4.2). Der pH befand sich bereits innerhalb eines Jahres im Gleichgewicht. Dementsprechend würde man eine konstante Ca-Konzentration erwarten, die durch Portlandit bestimmt ist, wie aus den thermodynamischen Modellen zu erwarten ist. Messwerte aus der Anfangszeit liegen jedoch nur wenige vor und auch im Verlauf der Experimente ist die Streuung der Ca-Konzentrationen relativ hoch. Die Zementdegradation scheint demnach zum Erliegen gekommen zu sein. Es fanden allerdings bis zur Beendigung der Experimente diffusive Transportprozesse statt, wie das Eindringen von Chlorid und die Freisetzung von Cs und Nitrat (Kapitel 3.2.2).

### (b) MgCl<sub>2</sub>-Lösung, W/Z=0.24-0.34

Die mechanischen Eigenschaften der degradierten zementierten Abfallsimulate mit W/Z-Verhältnis zwischen 0.32 l/kg und 0.34 l/kg nach bis zu 32 Jahren Lagerung in MgCl<sub>2</sub>-Lösung zeigten im Mittel Druckfestigkeiten, die denen nicht degradiertes vergleichbarer Probekörper entsprechen (Kapitel 3.3). Bei drei von fünf Probekörpern war die Druckfestigkeit mit Werten  $\leq 12 \text{ N/mm}^2$  gegenüber Simulat-haltigen Referenzproben ([5]) mit einem Wert um  $20 \text{ N/mm}^2$  jedoch deutlich erniedrigt. Diese mineralogischen Profile deuten darauf hin, dass die Degradation in diesen Festkörpern nur eine wenige Zentimeter-dicke Schicht an der Oberfläche betroffen hat. An der Oberfläche dieser Schicht wurden hauptsächlich Salze nachgewiesen, aber auch Gips, Bassanit, Chlorartinit und Mg-Oxychlorid. Inwiefern eine interne Zonierung der Degradationsschicht vorliegt, konnte nicht abschließend untersucht werden. Unterhalb von 4 cm Tiefe wurden keine Anzeichen für Reaktionen der Zementmatrix oder der Abfallkomponenten mit der Lösung gefunden (Kapitel 3.4.2 und 3.4.3).

Das geochemische Milieu in den Gebinden mit niedrigem W/Z-Verhältnis  $\leq 0.34 \text{ N/mm}^2$  wurde bis zum Ende der Experimente maßgeblich durch die Zusammensetzung der angreifenden Lösung bestimmt. Es wurde kaum eine Veränderung von Ca- und Mg-Konzentration, sowie des pH-Wertes beobachtet (Kapitel 3.2.1). In diesen Gebinden fand folglich nur ein begrenzter Ca-Mg-Austausch zwischen Festkörper und Auslauglösung statt. Portlandit und C-S-H-Phasen im Innern der Probekörper (in Tiefen  $\geq 4 \text{ cm}$ ) stehen nicht in Kontakt mit der Auslauglösung, die einen leicht sauren  $\text{pH}_{\text{exp.}}$  um 6 - 6.5 aufwies. Auch die Profile von Nitrat und Cl im Festkörper zeigten kein Lösungseindringen in Tiefen  $\geq 4 \text{ cm}$  an. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Ausfällung sekundärer Phasen, vor allem Brucit und Gips, zu einem Verschluss des Porenraums geführt hat. Die davon betroffenen Gebinde folgen nicht der Entwicklung, die unter Annahme der Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts erwartet werden würde. Insbesondere die XRD-Analysen der direkt an der MgCl<sub>2</sub>-Lösung anstehenden Zementproduktschicht des Probekörpers #25 zeigt neugebildete Sekundärphasen (insbesondere Friedelsches Salz, Gips, Mg-Oxychlorid sowie Salze), die im Gleichgewicht mit der Lösung stehen. Diese Phasen fehlen in den tieferen Schichten. Daher kann angenommen werden, dass eine „passivierende“ Schicht an der Oberfläche der Probekörper entstanden ist, die den Porenraum teilweise ausfüllt und so die Austauschprozesse mit den tieferen Zementproduktschichten behindert. Auch bei einem Austausch der MgCl<sub>2</sub>-Lösung durch neue Lösung wäre keine Veränderung der Korrosion bzw. des Korrosionsfortschritts zu erwarten.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 86 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

(c) MgCl<sub>2</sub>-Lösung, W/Z=0.43-0.50

Im Gegensatz zu den Probekörpern mit den beiden anderen Entwicklungsverläufen, war nach den Experimenten in MgCl<sub>2</sub>-Lösung mit W/Z-Verhältnissen  $\geq 0.43$  N/mm<sup>2</sup> aufgrund der starken Zerstörung der Zementmatrix keine Druckfestigkeit mehr messbar. Diese Beobachtung spiegelt sich in den XRD- und REM-Messungen (Abb. 34 (REM von #36, Bohrung E)) wieder. Sie zeigten an, dass nur noch geringe Mengen an Portlandit inhomogen verteilt im Festkörper vorlagen. Darüber hinaus waren in allen Tiefen (aber ebenfalls inhomogen verteilt) Sekundärphasen wie Friedelsches Salz, Brucit, Mg-Oxychlorid und Halit anzutreffen. Insbesondere Probenaufbereitung und REM-Analysen zeigten die lockere Struktur des Festkörpergefüges.

Die Entwicklungen des pH-Wertes und der Ca- bzw. Mg-Konzentrationen zeigten im Detail eine deutliche Abhängigkeit der Degradationskinetik vom initialen W/Z-Wert (Kapitel 3.2.1). Während im System mit 0.43 l/kg erst gegen Ende der Experimente nach ca. 30 Jahren das Gleichgewicht erreicht wurde (Abb. 9, Abb. 11), war der Austausch von Mg aus der Lösung mit Ca aus den Zementphasen (Portlandit und C-S-H-Phasen) bereits nach ca. 15 Jahren abgeschlossen. Die puffernde Wirkung der MgCl<sub>2</sub>-Lösung zusammen mit der Bildung treibender Mg- bzw. Sulfat-Phasen, die fortlaufend zur Vergrößerung der reaktiven Oberfläche geführt haben, sind die Triebkräfte der mechanischen Degradation der Probenkörper. Da das initiale W/Z-Verhältnis maßgeblich die absolute Porosität sowie die Porenstruktur beeinflusst ist davon auszugehen, dass die initiale Porenstruktur der Festkörper maßgeblich die Degradationskinetik beeinflusst. Der Grenzwert, unterhalb dessen die Degradation durch Ausbildung einer „passivierenden“ Schicht zum Erliegen kam lag zwischen 0.34 und 0.43 l/kg W/Z-Verhältnis.

Vergleich mit den thermodynamischen Rechnungen (in [35, 71] und Kap. 4.2) zeigt an, dass der Degradationsprozess in den Festkörpern mit hohem W/Z-Verhältnis in MgCl<sub>2</sub>-Lösung zum Erliegen gekommen ist, weil ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

## 4.2 MODELLRECHNUNGEN ZUR ZEMENTDEGRADATION

Die Langzeitexperimente zur Auslaugung und Korrosion von Zementprodukten in den Chloridreichen Lösungen wurden mittels thermodynamischer Ansätze simuliert [71]. Thermodynamische Rechnungen zum Gleichgewichtszustand zwischen den verschiedenen Lösungen und dem mit Abfallsimulat beladenen Zementstein wurden mit der Software „The Geochemist’s Workbench“ (GWB) [72] durchgeführt. GWB basiert auf der Verwendung von bereits kompilierten oder selbst zusammengestellten thermodynamischen Datenbanken, die den Ausfällungs- und Auflösungsreaktionen Löslichkeitskonstanten (log K) zuordnen.

Modellmäßig wurde die Entwicklung der Zementstein-Salzlösungs-Systeme in Abhängigkeit des Verhältnisses der Zementmasse zum wechselwirkenden Lösungsvolumen (m/V) berechnet und mit experimentellen Daten aus den Versuchen im Originalmaßstab, aber auch aus Labortests über ein weiteres Spektrum von m/V-Verhältnissen verglichen [71]. Im GWB Modul „React“ wurde der Zementstein initial in Form der Elementoxide (CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, H<sub>2</sub>O, etc.) dargestellt, welche instantan mit der Lösung reagieren. Es wurden die Salzlösungen mit ihrer initialen Zusammensetzungen verwendet und das Feststoff-zu-Lösungs-Verhältnis schrittweise erhöht. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Oxide entsprach dabei dem Zementklinker vom Typ CEM I 32.5 R (Portlandzement). Auf diese Weise ergaben sich im Modell die stabilen Festphasen-





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 87 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Paragenesen, die im jeweiligen System der Oxide mit den jeweiligen Lösungen stabil waren.  $\text{NaNO}_3$  als Hauptkomponente des Abfallsimulats wurde im Modell ebenfalls berücksichtigt.

Aufgrund der hohen Ionenstärke in den Lösungen wurden die Aktivitäten der aquatischen Spezies nach dem Pitzer-Ansatz berechnet. Die thermodynamischen Daten stammten aus dem Datensatz von Harvie, Møller und Weare [73] der ozeanischen Salze, erweitert um die aquatischen Spezies von Si [74] und Al [75]. Die entsprechenden Pitzer-Parameter wurden aus [76] und [77] entnommen. Als Beispiel ist die berechnete (chemische) Aktivität des Wassers in den Auslauglösungen der verschiedenen Probenkörper in Abb. 43 dargestellt. Die Wasseraktivität ist eine dimensionslose Größe und entspricht dem Verhältnis des Wasserdampfdrucks über einer Lösung zum Dampfdruck des reinen Wassers.

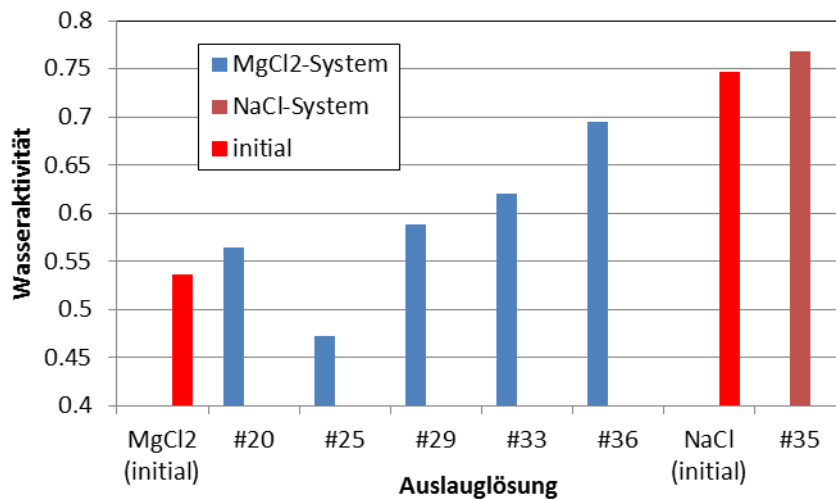


Abb. 43 Berechnete Aktivität des Wassers in den Auslauglösungen der in  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung korrodierten Probekörper.

Dargestellt sind Ergebnisse für die W/Z-Verhältnisse  $\leq 0.34$  l/kg (#20,#25), 0.43 l/kg (#29), 0.5 l/kg (#33,#35,#36) sowie für die initialen  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösungen.

Relevante Festphasen wurden aus Datensätzen von [74, 78-82] selektiert. Für Phasen, die Mischkristalle bilden, wurden ideale Mischbarkeit angenommen und verschiedene Endglieder definiert. Die Mischungsreihe der C-S-H-Phasen wurde nach [81] mit Endgliedern der Zusammensetzungen mit Ca/Si-Verhältnissen von 0.8, 1.1 und 1.8 berücksichtigt. Sämtliche thermodynamischen Daten wurden in einer Datenbank konsistent zusammengeführt und für die Rechnungen verwendet. Die Ergebnisse für die hier betrachteten Probekörper sind in Abb. 44 für die  $\text{MgCl}_2$ -Systeme und in Abb. 45 für die  $\text{NaCl}$ -Systeme dargestellt.

Die Modellierungsergebnisse für beide Lösungstypen stimmen gut überein mit den entsprechenden experimentell gemessenen Parametern der Gebinde #32 ( $\text{NaCl}$ -Lösung) und #34 ( $\text{MgCl}_2$ -Lösung). Dies gilt sowohl für die Lösungszusammensetzung als auch für die Festphasen. Die beschriebenen, bei der Probekörperherstellung entstandenen Inhomogenitäten haben demzufolge keinen relevanten Einfluss auf das Gleichgewichtssystem Zementstein-Auslauglösung. Die gute Übereinstimmung mit dem Modell spricht zum einen dafür, dass die beiden Systeme trotz Inhomogenitäten in den Probekörpern chemisch von der Zementdegradation kontrolliert werden. Zum anderen bestätigen die Modellrechnungen, dass die in den letzten Jahren experimentell konstanten Konzentrationen in den Auslauglösungen tatsächlich dem Gleichgewichtszustand der Zementdegradation entsprechen und nicht durch kinetische Effekte gesteuert sind.





Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 88 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

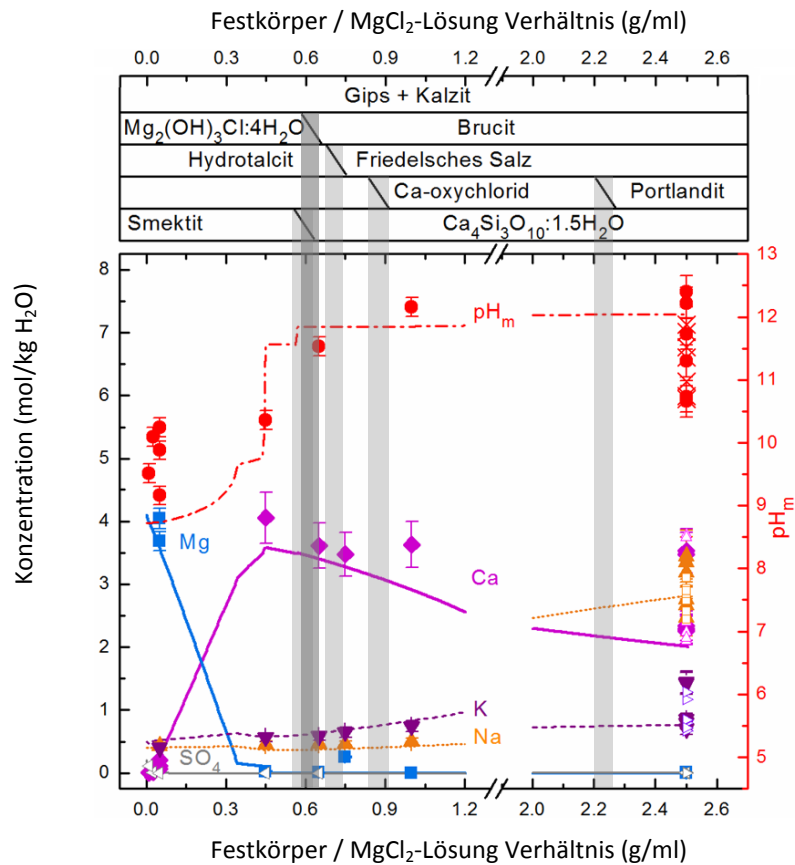


Abb. 44 Vergleich experimenteller Messwerte mit der thermodynamisch berechneten Entwicklung des Gleichgewichtszustands in Abhängigkeit vom Festkörper-zu-MgCl<sub>2</sub>-Lösung Verhältnis [71].

Die eingezeichneten Messwerte stammen aus Laborexperimenten und den Messungen der Kationen in den Auslauglösungen (Festkörper-/MgCl<sub>2</sub>-Lösungs Verhältnis = 2.5 g/ml) der Probekörper #34 (geschlossene Symbole) und #36 (offene Symbole). Schrägstriche zwischen den Festphasen geben näherungsweise deren Stabilitätsfelder an, bezogen auf das Festkörper / Lösung-Verhältnis.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 89 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

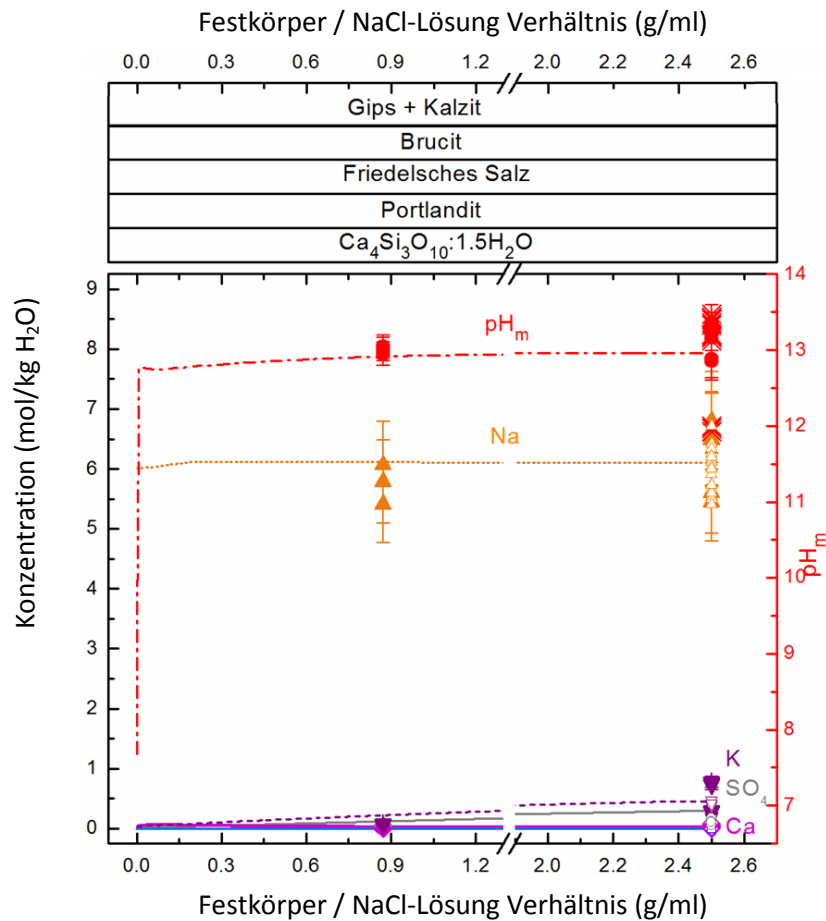


Abb. 45 Vergleich experimenteller Messwerte mit der thermodynamisch berechneten Entwicklung des Gleichgewichtszustands in Abhängigkeit vom Festkörper-zu-NaCl-Lösung Verhältnis [71].

Die eingezeichneten Messwerte stammen aus den Messungen der Kationen in den Auslauglösungen der Probekörper #11 (Festkörper-/NaCl-Lösung Verhältnis ~0.9 g/ml) und #32 (Festkörper-/NaCl-Lösung Verhältnis = 2.5 g/ml, gefüllte Symbole) sowie Probekörper #35 (Festkörper-/NaCl-Lösung Verhältnis = 2.5 g/ml, offene Symbole). Letztere hatten ähnliche experimentelle Bedingungen. Schrägstriche zwischen den Festphasen geben näherungsweise deren Stabilitätsfelder an, bezogen auf das Festkörper / Lösung-Verhältnis.

Die Ergebnisse der Rechnungen für das MgCl<sub>2</sub>-System zeigen, dass sich die Probekörper #34 und #36 im Gleichgewichtszustand mit der Lösung befanden. Der Probekörper #25 hingegen, der mit niedrigem W/Z-Verhältnis von 0.30 l/kg hergestellt wurde, hat den Ergebnissen zufolge keinen Gleichgewichtszustand erreicht (Daten nicht gezeigt).

## 4.3 LÖSLICHKEIT VON URAN(VI) UND NEPTUNIUM(V)

Unter oxidierenden oder Redox-neutralen Bedingungen liegt gelöstes Uran im hexavalenten Zustand vor, das heißt als UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Hydrolysekomplex [83, 84]. Daten zur Löslichkeit und Thermodynamik von Uran wurden in zwei OECD-NEA-Publikationen zusammengetragen und bewertet [83, 84].



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 90 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

In einer Studie des KIT-INE [85] wurde die Löslichkeit von U(VI) in konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungssystemen untersucht. Der pH-Bereich reichte von leicht sauer bis ins alkalische Milieu, begrenzt durch die Ausfällung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oder Mg-Oxyhydroxiden. Unter diesen Bedingungen wurde die Urankonzentration in Lösung durch Metaschoepit ( $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ) kontrolliert und zeigt eine starke Abhängigkeit von der Ionenstärke. Mit diesen Daten zusammen ist die gemessene Konzentration von Uran in der Auslauglösung ( $\text{MgCl}_2$ -Typ) des Gebindes #25 in Abb. 46 aufgetragen. Die Magnesiumkonzentration in der Auslauglösung betrug 5.19 mol/kg und die Urankonzentration lag knapp unterhalb der experimentell gemessenen Konzentration im reinen Lösungssystem mit 5.15 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Dies deutet darauf hin, dass Uran im untersuchten System löslichkeitslimitiert war und Sorptionsprozesse unter den gegebenen Bedingungen einen untergeordneten Einfluss auf die Mobilität des Urans hatten.

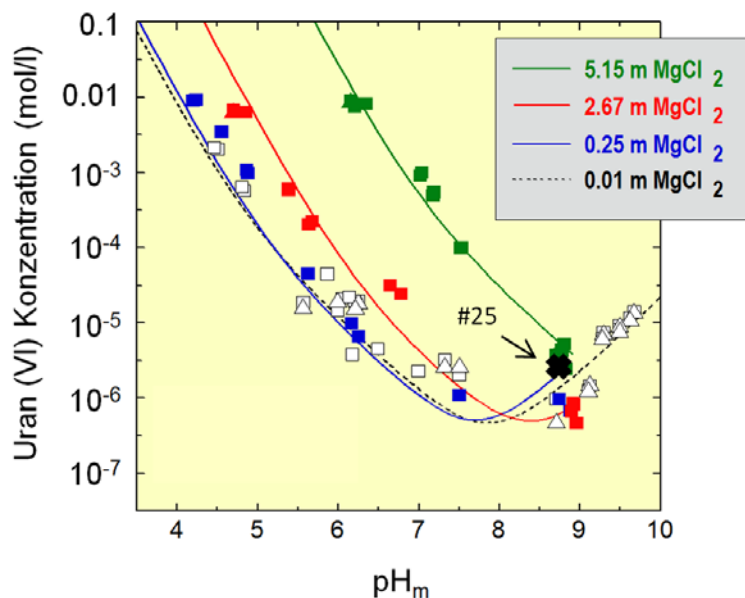


Abb. 46 Löslichkeit von U(VI) bei unterschiedlicher  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration und in Abhängigkeit vom  $\text{pH}_m$  nach [85] und [86].

Die löslichkeitslimitierende Phase in den Experimenten der reinen  $\text{MgCl}_2$ -Systeme ist Metaschoepit. Die in der Auslauglösung von Probekörper #25 gemessene Urankonzentration ist als schwarzes x dargestellt.

Die in der Abb. 46 gezeigte Abhängigkeit der Löslichkeit von Uran(VI)-Phasen vom pH-Wert wird auch in den Messwerten der Auslauglösungen der Probekörper wiedergegeben. In Abb. 15 sind die in den Auslauglösungen gemessenen Urankonzentrationen als Funktion des jeweiligen experimentellen pH-Werts in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen aufgetragen. Die deutlich niedrigeren Urankonzentrationen im  $\text{MgCl}_2$ -System mit Probekörpern höherer W/Z-Verhältnisse deutet darauf hin, dass in den Experimenten Metaschoepit nicht die Löslichkeit von Uran kontrolliert.

Gelöstes Neptunium liegt unter oxidierenden und Redox-neutralen Bedingungen als pentavalentes Kation vor [86]. Thermodynamische Daten wurden im Rahmen des OECD-NEA „Thermodynamic Database Project“ publiziert [84, 87]. Die Löslichkeit von Np(V) in Salzlösungen wurde experimentell in 5 molarer NaCl-Lösung untersucht [88]. Zur Abschätzung der Löslichkeit von Np(V) in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung wird zumeist auf die NaCl-Lösungsdaten zurückgegriffen. In der Literatur existiert lediglich ein neuerer Konferenzbeitrag mit experimentellen Daten in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung [89].



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 91 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Im 4 molaren  $\text{MgCl}_2$ -System liegt die Löslichkeit von Np(V) im  $\text{pH}_m$ -Bereich zwischen 8 und 9, wie er für die verwendete Salzlösung relevant ist, in der Größenordnung  $10^{-3} - 10^{-2}$  mol/kg [89]. Im Falle des Probekörpers #36 war die initiale Zusammensetzung der  $\text{MgCl}_2$ -Lösung durch Ausfällungs- und Austauschreaktionen mit dem Zementprodukt jedoch deutlich verändert (siehe Abb. 11). Am Ende des Experiments lag die Magnesiumkonzentration unter 0.02 mol/l, während die Calcium-Konzentration bei 1.79 mol/l und die Natrium-Konzentration bei 2.58 mol/l lag. Das Verhalten von Np(V) konnte somit nicht durch das reine  $\text{MgCl}_2$ -System beschrieben werden. Neuere Arbeiten am KIT-INE untersuchten die Löslichkeit von Np(V) in  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen bei unterschiedlichen Ionenstärken [90]. Die Experimente zeigten, dass die Np-Konzentrationen im reinen, 2 molaren  $\text{CaCl}_2$ -Lösungssystem durch die Ausfällung von  $\text{Ca}_{0.5}\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  kontrolliert wird. Bei  $\text{pH}_m=11.4$ , wie er in der Auslauglösung des Probekörpers #36 gemessen wurde, liegt die Np-Konzentration im reinen System oberhalb von  $10^{-8}$  mol/l (Abb. 47). Dieser Wert liegt um vier Größenordnungen oberhalb der gemessenen Konzentration der Auslauglösung des Probekörpers #36 und liegt auch um 2 Größenordnungen über dem Wert, der sich ergeben würde, wenn das Np-Inventar gleichmäßig in der Lösung und im Probekörper verteilt wäre. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass die Rückhaltung des Np(V) in diesem System durch Sorptionsprozesse kontrolliert wird.

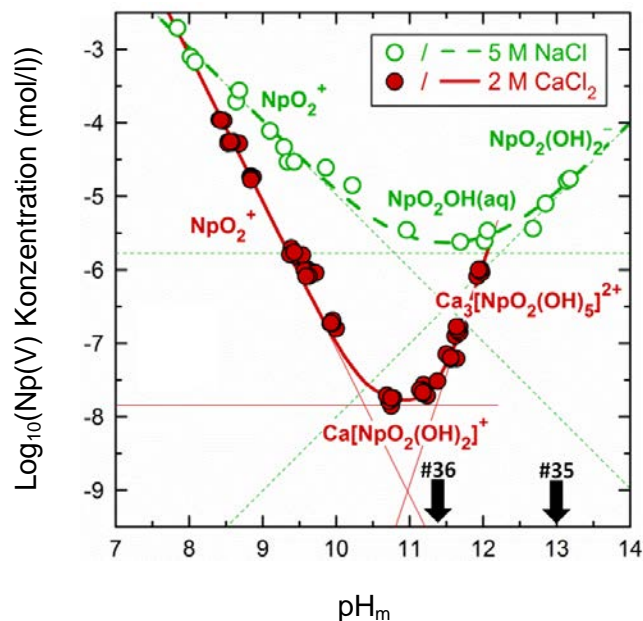


Abb. 47 Löslichkeiten von  $\text{Ca}_{0.5}\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  in 2.0 mol/l  $\text{CaCl}_2$ -Lösung [90] und von  $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{am, aged})$  in 5 mol/l  $\text{NaCl}$ -Lösung.

Die gemessenen Np-Konzentrationen der Probekörper #35 und #36 liegen unterhalb von  $10^{-11}$  mol/l und sind durch schwarze Pfeile angedeutet. Die grünen Punkte sind aus [91], die roten Punkte, Speziation und modellierte Löslichkeitskurven aus [90] entnommen.

Experimentell wurde im  $\text{NaCl}$ -System gezeigt, dass bei hoher Np-Konzentration erst  $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{am})$  ausfällt, welches sich dann langsam in die stabilere Form  $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aged})$  umwandelt. Die Löslichkeit dieser stabileren Phase liegt eine halbe Größenordnung unterhalb der zuerst gebildeten amorphen Phase [91]. Die durch  $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aged})$  begrenzte Löslichkeit von Np(V) bei  $\text{pH}_m$  13.0 (Gebinde #35) liegt bei etwa  $10^{-5}$  mol/l, wenn man mit Daten des 5 molaren  $\text{NaCl}$ -Systems vergleicht (siehe Abb. 47) [90]. Diese Na-Konzentration entspricht der gemessenen Konzentration von Probekörper #35. Die gemessene Np-Konzentration in der Auslauglösung liegt jedoch mehr als sechs



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 92 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Größenordnungen niedriger. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass auch die Konzentration in NaCl-Lösung nicht durch Ausfällung von festen Np-Phasen kontrolliert ist, sondern durch Sorptionsprozesse an Festphasen.

### 4.3.1 Modellierung der Uranlösungskonzentrationen

Die thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung wurde mit der Software "The Geochemist's Workbench" (GWB) [92] durchgeführt. Die Matrixkomponenten der Lösung wurden, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, mit dem Pitzer Ansatz beschrieben. Mittels modellmäßiger Zugabe verschiedener U(VI)-Festphasen wurden die jeweilige U-Konzentration berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abb. 48 dargestellt. Die verwendete Datenbasis ist bei Bube [35] detailliert angegeben.

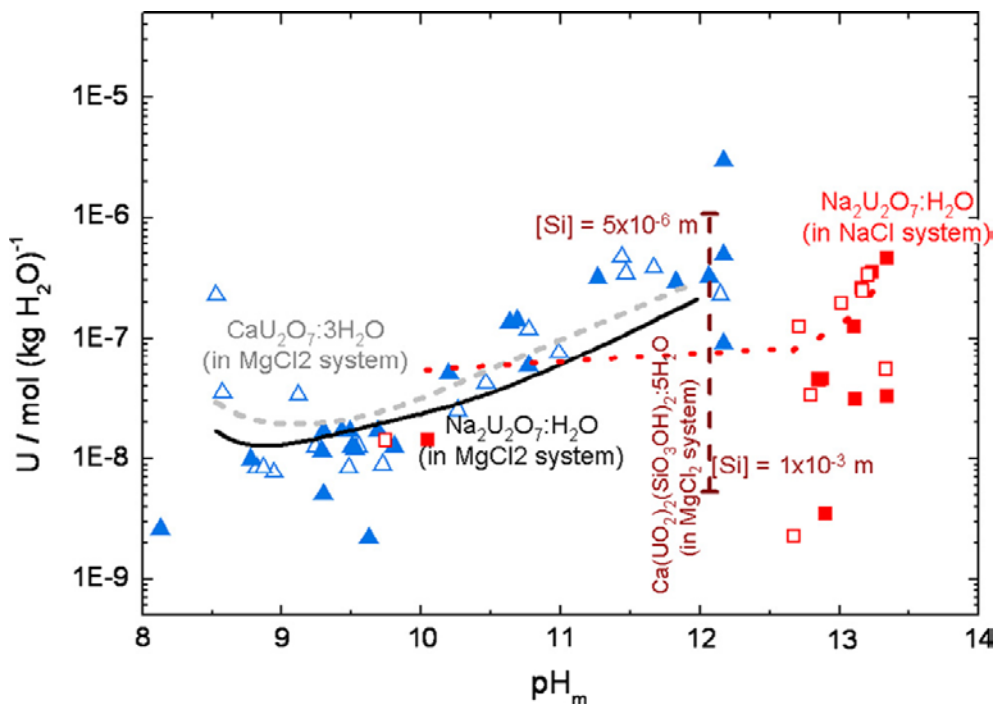



Abb. 48 Vergleich der gemessenen und berechneten Konzentrationen des gelösten Urans als Funktion des pH-Werts (molare Einheit:  $\text{pH}_m$ ) für die NaCl- und die  $\text{MgCl}_2$ -Lösungssysteme.

Symbole der Messwerte: Quadrate offen (#31) / gefüllt (#32), Dreiecke offen (#33) / gefüllt (#34). Thermodynamisch berechnete Löslichkeit in  $\text{MgCl}_2$ -Systemen dargestellt als Linien (Ca-Diuranat ( $\text{CaU}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); grau-gestrichelt, Na-Diurant ( $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; schwarz-durchgezogen) und Uranophan ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ); vertikale gestrichelte Linie). Thermodynamisch berechnete Löslichkeit im NaCl-System dargestellt als Linie (Na-Diurant ( $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); gepunktete Linie).

Die Rechnungen zeigten auch, dass die Löslichkeiten von anderen Uranphasen, wie Becquerelit ( $\text{CaU}_6\text{O}_{19} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ), Metaschoepit ( $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Sodydit ( $\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) um mehr als eine Größenordnung höher als die gemessenen Werte liegen (nicht dargestellt).



				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 93 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Aufgrund der Tatsache, dass Si in den hochkonzentrierten Lösungen eine Nachweisgrenze von  $10^{-3}$  mol/l aufwies, war es nicht möglich, die Löslichkeit von Uranophan ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) genau zu berechnen. Entsprechend der geochemischen Rechnungen sollte die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in den Zement-Lösungssystemen im Bereich von  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $10^{-3}$  m liegen [71]. Unterstellt man diese Konzentrationen, sind die gemessenen Urankonzentrationen im  $\text{MgCl}_2$ -System in Übereinstimmung mit der berechneten Uranophan Löslichkeit. Im  $\text{NaCl}$ -System, liegen die gemessenen Ca-Konzentrationen deutlich niedriger als im  $\text{MgCl}_2$ -System, sodass im Falle der Löslichkeitskontrolle durch Uranophan die U-Konzentration um mindestens eine Größenordnung über den experimentell ermittelten Werten lägen. Das gleiche gilt im Falle des Ca-Diuranats. Im  $\text{MgCl}_2$ -System stimmen die gemessenen und berechneten U-Konzentrationen innerhalb des experimentellen Fehlers überein. Es bleibt allerdings anzumerken, dass die verwendete Pitzer-Datenbasis für die Siliziumspezies auf einer Näherung basiert [93, 94], da die entsprechenden Daten in der Literatur nicht verfügbar sind.

### 4.3.2 Modellierung von diffusionskontrollierten Prozessen

Mit Hilfe der FlexPDE-Software (PDE Solutions Inc.) wurde die diffusionskontrollierte Mobilisierung des Cäsiums und des Nitrats aus Probekörpern mit hohem W/Z-Verhältnis, die in  $\text{NaCl}$ -Lösung ausgelagert waren, modelliert. Für Systeme in  $\text{MgCl}_2$ -Lösung ist so ein Modell nicht anwendbar, da die Produkte mit hohem W/Z-Verhältnis mechanisch degradierten und sich kontinuierlich die der Lösung exponierte Oberfläche vergrößerte. Die Modellierung erfolgte in Zylindergeometrie (r,z). Die Geometrie, das finite Element Netz und die Ergebnisse der Rechnungen für den Probekörper #30 sind in Abb. 49 dargestellt.

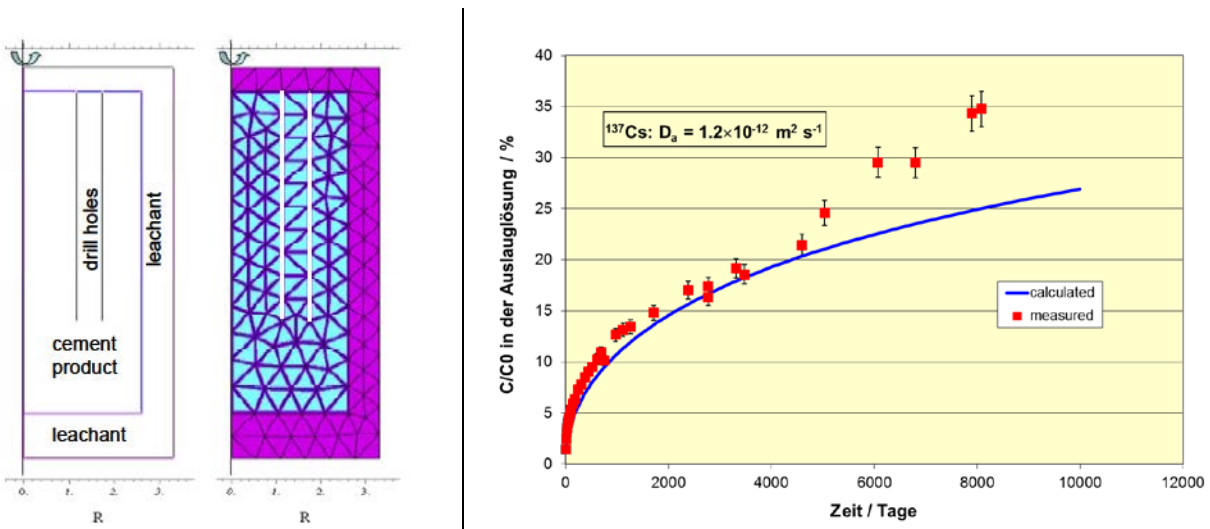


Abb. 49 Geometrie der modellierten Probekörper in den Auslaugbehältern und berechneter zeitlicher Verlauf der Cs-Freisetzung im Vergleich mit den Messwerten (Probekörper #30).

Die Diffusionskoeffizienten wurden an die Messergebnisse angefitet, wobei für Cs der zeitliche Verlauf, für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  hingegen die Konzentrationsprofile in den Probekörpern herangezogen wurden [95]. Man erkennt in Abb. 49, dass nach 4600 Tagen (12.6 Jahren) Auslaugung des





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 94 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Probekörpers in NaCl-Lösung die gemessene Freisetzung von Cs schneller abläuft als die im Modell angenommene, rein diffusionskontrollierte Mobilisierung. Dieser Effekt tritt ähnlich auf, wenn auch deutlich früher, im Falle der Probekörper mit W/Z > 0.43 l/kg in MgCl<sub>2</sub>-Lösung, in denen eine Oberflächenvergrößerung beobachtet wird. Im Falle des modellierten Probekörpers #30 mit einem W/Z-Verhältnis 0.5 l/kg wurde allerdings keine Vergrößerung des Porenraums festgestellt. Auch die Druckfestigkeit blieb im ursprünglichen Bereich (siehe Tab. X).

Der augenscheinliche („apparente“) Diffusionskoeffizient  $D_a$  ( $m^2 s^{-1}$ ) in den Poren des Zements wird beschrieben durch einen Konstriktivitäts-Term  $\delta$ , die Tortuosität  $\tau$  und die Diffusionskonstante des Ions in reinem Wasser  $D_w$ . Weitere Größen sind die Porosität des Probekörpers  $\varepsilon$  und seine Dichte  $\rho$ , sowie ein Verteilungskoeffizient zwischen der gelösten und sorbierten Konzentration des Ions  $K_d$ . Die Temperaturabhängigkeit wird als Arrhenius-Funktion der Diffusionskonstanten in Wasser berücksichtigt.

$$D_a = \frac{\varepsilon \cdot \delta}{\tau^2 (\varepsilon + \rho \cdot K_d)} D_w$$

Somit ist der augenscheinliche Diffusionskoeffizient abhängig von der Sorption des Ions und einigen materialspezifischen Größen. Folgende Diffusionskonstanten  $D_a$  konnten angepasst werden Tab. XIII:

Tab. XIII Gefitteter Wert für  $D_a$ , Diffusionskoeffizient in Wasser  $D_w$ ,  $D_{exp}$  aus Laborexperimenten und Rückhaltefaktor  $D_w/D_a$ .

	$D_a / m^2 s^{-1}$	$D_{water} [96] m^2 s^{-1}$	$D_{exp} / m^2 s^{-1}$	$D_w/D_a$
Cl <sup>-</sup> (#31)	$2.3 \times 10^{-11}$	$2.0 \times 10^{-9}$		88
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (#30)	$1.0 \times 10^{-11}$	$1.9 \times 10^{-9}$		410
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (#31)	$4.6 \times 10^{-12}$	$1.9 \times 10^{-9}$		83
Cs <sup>+</sup> (#30)	$1.2 \times 10^{-12}$	$2.1 \times 10^{-9}$	$2.7 \times 10^{-13}$ [5]	1750

Die Tabelle zeigt, dass die an die Daten der Experimente im Originalmaßstab angepasste Diffusionskonstante für Cs sich um circa einen Faktor 5 von den aus Laborexperimenten gewonnenen Daten unterscheidet. Dieser Wert wurde mit zementierten Abfallsimulaten bestimmt (IAEA-Test, Leitungswasser, W/Z = 0.38 l/kg) [5]. Für entsprechende Vergleiche mit Cl<sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sind keine Labordaten vorhanden.

Nach der oben angegebenen Gleichung kann ein Sorptionskoeffizient für Cs abgeschätzt werden: Hierfür wird angenommen, dass keine Sorption der Anionen stattfindet ( $K_d = 0$ ), dass der Massenverlust bis 120°C ein Maß für die Porosität ist ( $13 \pm 1$  %). Mit der Dichte der Proben ( $\rho = 1.87 \pm 0.02$  g cm<sup>-3</sup>), kann dann die Gleichung nach  $K_d$  aufgelöst und ein Sorptionskoeffizient für Cs abgeschätzt werden. Die Konstriktivität liegt in der Größenordnung 0.01 für feine Poren im Zementstein [97]. Die Tortuosität nähert sich mit zunehmender Porosität dem Wert eins. Mit  $\tau = 2$  und  $\delta = 0.01$  ergibt sich ein Sorptionskoeffizient von  $K_d(Cs^+) = 0.23$  ml g<sup>-1</sup> im erwarteten Bereich für die Sorption von Cs an Zement [98].



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 95 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## 5 SICHERHEITSANALYTISCHE ERKENNTNISSE

Sicherheitsanalysen für Endlager für radioaktive Abfälle basieren i.A. auf dem Quellterm, der die Freisetzung von Radionukliden aus den Abfallprodukten beschreibt, der Kinetik der Freisetzung und der Rückhaltung der Radionuklide durch Sorptionsprozesse. Quellterm, Kinetik und Rückhaltung hängen wesentlich vom geochemischen Milieu, d.h. der Lösungszusammensetzung, des pH-Werts, des Redoxpotentials, der Temperatur und der Anwesenheit von komplexierenden Liganden ab. Alle genannten Parameter werden im Nahbereich, d.h. den Einlagerungskammern von schwachradioaktiven Abfällen, von Zement bestimmt oder zumindest beeinflusst [37].

### 5.1 RADIONUKLIDRÜCKHALTUNG

Die hier zusammengefassten Ergebnisse der Langzeitexperimente an zementierten, simulierten Abfallprodukten liefern Erkenntnisse über die relevanten Prozesse der Radionuklidrückhaltung für Sicherheitsanalysen:


Cäsium wird in zementierten Abfallprodukten in Kontakt mit Salzlösungen generell nicht wesentlich zurückgehalten. In NaCl-Lösungen erfolgt die Freisetzung durch Diffusionsprozesse. Die Diffusionskonstanten weichen um einen Faktor 5 von den Werten aus Laborexperimenten ab (siehe Kap. 4.3.2). Anhand der in den Langzeit Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an simulierten zementierten Verdampferkonzentraten in Originalgröße wurden folgende Werte ermittelt:

$$D_a(\text{Cs}^+) = 1.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}; K_d(\text{Cs}) = 0.23 \text{ ml/g.}$$

Innerhalb des Beobachtungszeitraums von über 30 Jahren wurde eine Cs-Mobilisierung aus den in NaCl-Lösung ausgelagerten Produkten in der Größenordnung von bis zu 50 % gefunden.

In MgCl<sub>2</sub>-Lösungen erfolgt bei Probekörpern mit einem hohen Wasser-zu-Zement-Verhältnis (W/Z  $\geq 0.43$  l/kg) innerhalb von wenigen Jahren eine mechanische Degradation, die zur Vergrößerung ihrer Oberflächen führt. Dies befördert die Mobilität von Cs, sodass nach ca. 15 Jahren etwa 80 % des gesamten Cs-Inventars freigesetzt sind und sich in Lösung befinden. In Produkten mit geringerem W/Z (< 0.43 l/kg) findet eine sehr langsame Freisetzung statt, mit geringeren Diffusionskonstanten als in NaCl-Lösungen. Innerhalb des Beobachtungszeitraums von über 30 Jahren konnte eine Cs-Mobilisierung aus den Probekörpern mit geringem W/Z in MgCl<sub>2</sub>-Lösung in der Größenordnung von ca. 10% des Inventars (Mittelwert) festgestellt werden.

Die Uranmobilisierung wird sowohl in NaCl- als auch in MgCl<sub>2</sub>-Lösung durch feste Uranphasen kontrolliert. Diese Phasen sind unabhängig vom W/Z-Verhältnis. In den Experimenten, bei denen der pH-Wert konstant blieb, blieb auch die Urankonzentration in den Lösungen konstant. In den MgCl<sub>2</sub>-Experimenten, bei denen eine pH-Änderung auftrat, stieg die Urankonzentration jeweils bis zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze an. Es wurde die Koexistenz von Diuranaten und Uranophan nachgewiesen, das Vorliegen von Uranphosphatphasen kann nicht ausgeschlossen werden. Das Auftreten der Diuranate in recht großen Partikeln (> 50  $\mu\text{m}$ ) und ihre Form lassen darauf schließen, dass der Akkumulationsprozess nicht während der Dauer der Versuche in den Lösungen stattfand. Unterstellt man Diffusionsprozesse, die das gesamte Uran aus einem Volumen mit 1 cm Radius in ein Partikel mit 100  $\mu\text{m}$  Radius akkumulieren, ergäbe sich eine Urananreicherung lediglich um

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 96 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

einen Faktor 4. Daher wird angenommen, dass diese Partikel sich bei der Herstellung der Probekörper bildeten, als die saure, uranhaltige Lösung schnell in ein alkalisches Regime gebracht wurde.

Die unterschiedlichen Lösungskonzentrationen in den NaCl- und in den MgCl<sub>2</sub>-Lösungen können durch Ionenstärkeeffekte erklärt werden. Die im Verlauf der Experimente gemessenen maximalen Urankonzentrationen waren:

- $[U]_{\max}(\text{NaCl-Lösung}) = 2 \times 10^{-6} \text{ mol/l (pH}_{\text{exp.}} \sim 12.0)$
- $[U]_{\max}(\text{MgCl}_2\text{-Lösung}) = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/l bei W/Z} = 0.30 \text{ bis } 0.34 \text{ l/kg (pH}_{\text{exp.}} \sim 6.5)$   
 $5 \times 10^{-7} \text{ mol/l bei W/Z} = 0.50 \text{ l/kg (pH}_{\text{exp.}} \sim 10.0).$

Die gemessenen Neptunium(V)-Konzentrationen in NaCl- und in der MgCl<sub>2</sub>-Lösung lagen nach ca. 23 Jahren knapp über der Nachweisgrenze und betrugen maximal ca.  $1 \times 10^{-11} \text{ mol/l}$  ( $2.4 \times 10^{-9} \text{ g/l}$  entsprechen 6 Bq/l). Diese Werte wurden nach 14 Jahren erstmals gefunden und blieben über einen Zeitraum von weiteren 10 Jahren, bis zum Ende der Experimente, konstant. Diese geringen Np(V)-Konzentrationen werden nicht durch feste Phasen bestimmt, deren Löslichkeiten um Größenordnungen höher liegen. Man kann daher annehmen, dass im Falle des Np(V) Sorptionsprozesse wirksam sind. Die Sorption von Np(V) an Zement-Systemen in den Salzlösungen wurde bereits früher untersucht [99]. Die dort gemessenen Sorptionskoeffizienten lagen im Bereich von 1370 ml/g. Die frühere Abschätzung [37] lieferte mit diesem Sorptionskoeffizienten die Np(V)-Lösungskonzentration von  $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ . Dieser Wert liegt um mindestens zwei Größenordnungen höher als die tatsächlich gemessene Np(V)-Konzentration im MgCl<sub>2</sub>-System #36. Dieser Befund deutet darauf hin, dass der im Laborexperiment ermittelte  $K_d$ -Wert zu gering ist, um die Np(V)-Rückhaltung in beiden Probekörpern zu beschreiben.

## 5.2 ENTWICKLUNG DES GEOCHEMISCHEN MILIEUS

Die im Rahmen der Tests mit den Probekörpern im Originalmaßstab erzielten Ergebnisse liefern wichtige Informationen bezüglich der zeitlichen Entwicklung der Lösungen und der Stabilität der Probekörper. Anhand der Ergebnisse lassen sich Aussagen dazu machen, ab welcher Zeit nach Lösungszutritt sich Zustände geochemischen Gleichgewichts in den unterschiedlichen Systemen einstellen. Unter Gleichgewichtsbedingungen sind geochemische Gleichgewichtsrechnungen eine belastbare Methode zur Abschätzung der Quellterme.

Die Probekörper #31 bis #36 wurden unter Argon-Atmosphäre in den Salzlösungen gelagert. Vergleicht man die im Jahre 1998 gemessenen Eh-Werte mit denen vom Mai 2001 stellt man fest, dass bereits zu diesem Zeitpunkt ein deutlicher Anstieg der Redoxpotentiale zu verzeichnen war [25]. Die Ursache wurde in der nachlassenden Dichtigkeit der Container vermutet. Der Anstieg der Redoxpotentiale setzte sich in späteren Messungen fort.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 97 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### 5.2.1 Vergleich der Dichteentwicklung mit publizierten Daten

Dichteunterschiede von Lösungen können einen Antrieb für konvektive Strömungen in den Einlagerungskammern bzw. dem Grubengebäude der Schachanlage Asse II bewirken. Daher ist die Entwicklung der Dichte der ursprünglichen Magnesiumchloridlösung (Schutzfluid) durch Wechselwirkungen mit den Abfallprodukten von hohem Interesse. Abb. 50 zeigt die bei den 1 zu 1 Gebinde-Experimenten in  $MgCl_2$ -Lösung gemessenen Lösungsdichten als Funktion der Ionenstärke im Vergleich mit an reinen Salzsyste-men gemessenen Lösungsdichten nach der Dissertation von Beck 1981, zitiert in [100, 101].

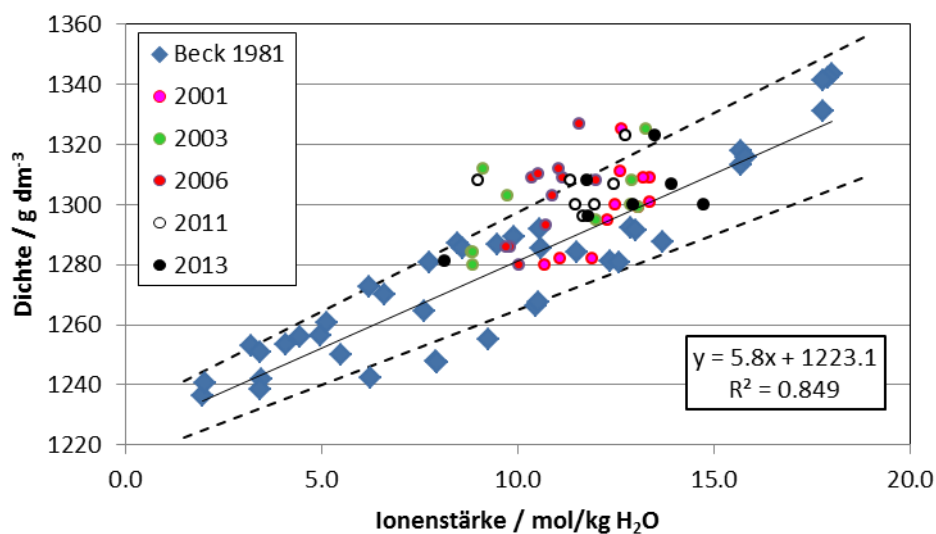


Abb. 50 Gemessene Lösungsdichten der  $MgCl_2$ -Systeme als Funktion der Ionenstärke im Vergleich mit an reinen Salzsyste-men gemessenen Lösungsdichten.

Durchgezogene Linie: Fit der Daten nach Beck (siehe Formel)

Gestrichelte Linien: oberer und unterer Vertrauensbereich der Fitfunktion

Es zeigt sich, dass die gemessenen Dichten weitgehend im Bereich der bei den Ionenstärken zu erwartenden Werte liegen. In der Abbildung sind die oberen und unteren  $2 \times \sigma$  Bereiche beim Fit der Daten von Beck (zitiert in [100, 101]) angegeben.

$$\text{Dichte [g/dm}^3\text{]} = (5.8 \pm 0.4) \times \text{Ionenstärke [mol/kg H}_2\text{O]} + (1223.1 \pm 4.2)$$

Weitere Abhängigkeiten der Dichte mit einzelnen Lösungskomponenten wurden untersucht. Es konnten aber keine belastbaren Korrelationen aufgezeigt werden.

### 5.2.2 Temperatureinfluss auf die Ca-Mg-Austauschreaktion

In den 1980er Jahren wurde das Verhalten von simulierten, zementierten Abfällen bei einer Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  im Originalmaßstab untersucht. Die Versuche in der Schachanlage Asse II wurden bei  $28 \pm 1^\circ\text{C}$  durchgeführt. In  $MgCl_2$ -Lösung wurde der Austausch von Mg aus der Lösung mit Ca aus dem Abfallgebände als Indikator für das Voranschreiten der Korrosion der Festkörper



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 98 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

identifiziert. Die Verläufe der Ca- und Mg-Konzentrationen in  $MgCl_2$ -Lösungen sind in Abb. 51 als Funktion der Zeit für die Probekörper #29 (W/Z-Verhältnis 0.43 l/kg) und #34 (W/Z-Verhältnis 0.5 l/kg) zusammen mit Messwerten bei 40°C mit den Probekörper KfK #5 und KfK #6 (W/Z-Verhältnis 0.44 l/kg) aufgetragen (siehe Kap.1.2.2). Zwar zeigen die Daten der Probekörper #29 und #34 eine starke Streuung der Ca-Konzentrationen zwischen 8 (erster Messwert) und 28 Jahren, doch kann man erkennen, dass die Tendenzen der Ca- und Mg-Konzentrationsverläufe der Probekörper KfK #5 und KfK #6 sich in den Daten der Probekörper #29 und #34 fortsetzen. Bei beiden Temperaturen ist bereits nach ca. 10 Jahren die Mg-Konzentration sehr gering, d.h. der Ca-Mg-Austausch nahezu vollständig. In den Proben #29 und #34 wurden die Sulfatkonzentrationen erstmals nach über 16 bzw. 11 Jahren gemessen. Die Konzentrationen lagen unter 1 g/l.

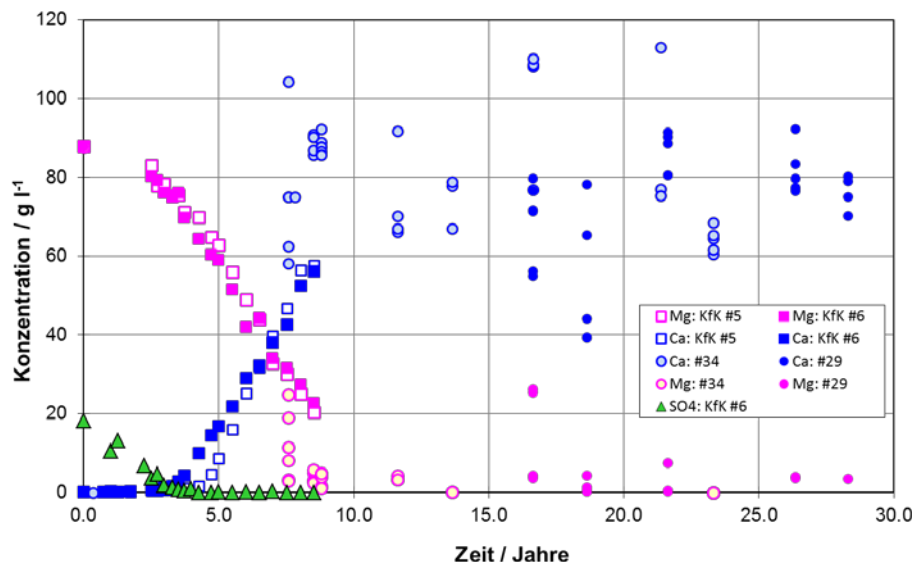


Abb. 51 Vergleich der Ca- und Mg-Konzentrationen in  $MgCl_2$ -Lösungen als Funktion der Zeit für Experimente bei  $28 \pm 1^\circ C$  (Probekörper #29 und #34) sowie bei  $40^\circ C$  (KfK #5 und #6, W/Z-Verhältnis 0.44) [24].

Die initialen Mg-Konzentrationen in den angreifenden Lösungen waren gleich.

### 5.2.3 Einfluss von Temperatur und W/Z-Wert auf die Cs-Freisetzung

Während beim Ca-Mg-Austausch kein offensichtlicher Temperatureffekt zu verzeichnen ist, ergibt sich ein stärkerer Einfluss im Falle der Cs-Mobilisierung. Leider kann der Sachverhalt nicht vollständig aufgeklärt werden, da der pH-Verlauf als Funktion der Zeit von den Proben KfK #5 und #6 nicht mehr vorhanden ist.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 99 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

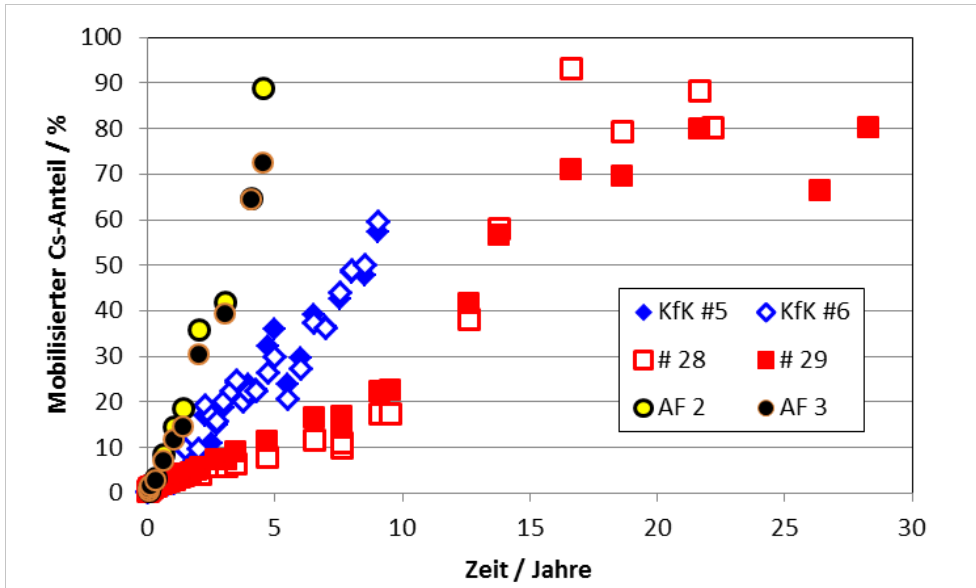



Abb. 52 Cs-Mobilisierung als Funktion der Zeit für simulierte Probekörper und echte radioaktive Abfälle

- Rote Rechtecke: Probekörper #28 und #29 bei 28°C, W/Z-Verhältnis 0.43 l/kg
- Blaue Rauten: Inaktive Probekörper KfK #5 und #6 bei 40°C, W/Z-Verhältnis 0.44 l/kg (Kap. 1.2.2)
- Schwarze Kreise: Echte radioaktive Probekörper AF2 und AF3 bei 40°C, W/Z-Verhältnis 0.63 l/kg (Kap. 1.2.2).

Abb. 52 zeigt die Cs-Mobilisierung als Funktion der Zeit aus verschiedenen Probekörpern. Dies sind Daten der Probekörper #28 und #29 (W/Z-Verhältnis 0.43 l/kg), die bei 28°C ausgelagert wurden, die simulierten Probekörper KfK #5 und #6 (W/Z-Verhältnis 0.44 l/kg), die bei 40°C korrodiert wurden sowie der radioaktiven Probekörper AF2 und AF3 (W/Z-Verhältnis 0.63 l/kg), die ebenfalls bei 40°C in MgCl<sub>2</sub>-Lösung korrodiert wurden. Es fällt auf, dass die Cs-Mobilisierung bei 40°C deutlich schneller verläuft als bei der geringeren Temperatur. Bei den radioaktiven Abfällen sind ca. 90% des Cs-Inventars bereits nach 4.5 Jahren freigesetzt. Diese Freisetzung wird bei den Probekörpern #28 und #29 erst nach 15 Jahren erreicht. Allerdings weisen die echten Abfallprodukte auch ein deutlich höheres W/Z-Verhältnis auf, wodurch erwartungsgemäß die Austauschprozesse beschleunigt wurden.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 100 von 115		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015		
9A	62260000	MAN	RB	0002	00				

## 6 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE DER LANGZEITVERSUCHE

Die im Rahmen der Langzeit-Wechselwirkungen von simulierten, zementierten Abfällen in Originalgröße gewonnenen Erkenntnisse finden in verschiedenen Sicherheitsanalysen direkte Anwendung, wie z.B. in der vorläufigen Sicherheitsanalyse Gorleben [38]. Die Ergebnisse aus den in NaCl-Lösung korrodierten Zementprodukten sind für andere Endlagerstandorte im Steinsalz relevant sind (z.B. Waste Isolation Pilot Plant WIPP, Carlsbad, MN, USA). Die Anwesenheit von Zementprodukten kann die Lösungszusammensetzung und den pH-Wert verändern und somit Einfluss auf das Radionuklidverhalten bzw. die -rückhaltung haben.

Die Zielsetzungen des von 1978 bis 2013 laufenden Untersuchungsprogramms umfassten folgende Fragen:

- Beständigkeit der zementierten Abfälle.
- Übertragbarkeit der Daten von kleinskaligen und von Hand gemischten Laborproben auf reale Gebinde.
- Einfluss des Herstellungsprozesses insbesondere des W/Z-Verhältnisses auf die Porenstruktur, das Auslaug- und Korrosionsverhalten sowie die Radionuklidrückhaltung.
- Radionuklidrückhaltung.
- Geochemische Entwicklung der Lösungen in Kontakt mit den Zementprodukten.
- Kinetik der Korrosionsprozesse.

Die Beständigkeit der zementierten Abfälle hängt von ihrer Porosität (W/Z-Verhältnis) sowie der angreifenden Lösung ab.  $MgCl_2$ -Lösung ist deutlich korrosiver als NaCl-Lösung, wobei aber im Falle von Zementprodukten mit geringer Porosität ein gewisser Schutzeffekt durch Ausfällung von Mg-Hydroxiden das Fortschreiten der Korrosion, das Eindringen von Chlorid und die Auslaugung von Radionukliden und Abfallkomponenten verzögert. Zementprodukte mit realistischen W/Z-Verhältnissen ( $> 0.4$  l/kg) korrodieren innerhalb von ca. 15 Jahren und gelangen in dieser Zeit in ein geochemisches Gleichgewicht mit der anstehenden Lösung (siehe Kap. 3.2.1). Je nach dem (Mengen-)Verhältnis von Zement zur Lösung kann der pH-Wert ansteigen, dabei fällt Magnesium aus und es bildet sich eine Calcium-dominierte Lösung (siehe Kap. 4.2). Im Falle des Kontakts von NaCl-Lösungen mit Zementprodukten ist kaum eine Abhängigkeit von der Porosität zu beobachten. Der pH-Wert der NaCl-Lösung steigt innerhalb von Monaten auf einen konstanten Wert (Portlandpufferung) an und verändert sich langfristig nicht.

Ein Maß für die Übertragbarkeit der an Laborproben gewonnenen Daten auf reale Gebinde ist schwierig zu definieren. Daher wurde auf die Diffusionskonstanten für Cäsium in Laborproben und in realen Gebinden in NaCl-Lösungen zurückgegriffen. Die Diffusionskonstante für Cäsium war bei den kleinskaligen und von Hand gemischten Laborproben um einen Faktor  $\sim 5$  geringer als bei den Probekörpern im Originalmaßstab (siehe Kap. 4.3.2).

Bezüglich des Einflusses des Herstellungsprozesses auf die Eigenschaften der Zementprodukte wurde gezeigt, dass das W/Z-Verhältnis und die damit vorhandene Porosität der Zementprodukte einen erheblichen Einfluss auf deren Verhalten hat. Dies wird durch den Vergleich der Cs-Freisetzung aus den Probekörpern mit verschiedenen W/Z-Verhältnissen und der Cs-Mobilisierung aus radioaktiven Probekörpern in  $MgCl_2$ -Lösung ersichtlich (Kap. 5.2.3). Insgesamt bleibt festzuhalten, dass Zement in Kontakt mit Salzlösungen Cäsium kaum zurückhält. Das Gleiche gilt für die Abfallkomponente Nitrat. Die Cs-Freisetzung von Probekörpern in NaCl-Lösung ist weitgehend unabhängig vom W/Z-Verhältnis. Der ermittelte  $K_d$ -Wert an den Probekörpern in NaCl-Lösung lag bei  $0.23$  ml/g (Kap. 3.2.2 und 4.3.2). Im Vergleich mit Probekörpern mit niedrigem W/Z-



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 101 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Verhältnis in der  $MgCl_2$ -Lösung ist die Cs-Freisetzung im NaCl-System deutlich schneller (Kap. 3.2.2). Ein hohes W/Z-Verhältnis führt in  $MgCl_2$ -Lösung hingegen zur Freisetzung des nahezu gesamten Cäsiuminventars.

Uran(VI) wird in feste Mineralphasen eingebaut und die Urankonzentrationen in den angreifenden Lösungen sind durch die Löslichkeit der festen Phasen Diuranat bzw. Uranophan bestimmt (Kap. 3.4.5 und 3.4.6). Dies gilt für beide betrachteten Lösungen. Auch die gemessenen Urankonzentrationen liegen in der gleichen Größenordnung (Kap. 3.2.2).

Die Np-Konzentrationen in der NaCl-Lösung liegen unterhalb der Nachweisgrenze von  $2 \times 10^{-13}$  mol/l, in der  $MgCl_2$ -Lösung knapp darüber (Kap. 3.2.2). Die Neptuniumkonzentration in beiden Lösungen wird durch Sorption an den mehr oder weniger korrodierten Zementphasen bestimmt. Die Sorption von Np(V) an in Salzlösungen korrodiertem Zementstein wurde bereits früher untersucht [99]. Die gemessenen Sorptionskoeffizienten lagen im Bereich von 1370 ml/g. Die auf diesem Sorptionskoeffizienten basierende, frühere Abschätzung [37] lieferte eine um 2 Größenordnungen höhere Np(V)-Lösungskonzentration als die im Rahmen dieser Untersuchungen gemessene Konzentrationen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Np(V)-Rückhaltung an den degradiertem Zementprodukten in den untersuchten Lösungssystemen wesentlich stärker ist als der im Laborexperiment gemessene Sorptionskoeffizient vermuten ließ (Kap. 5.1).

Die berechnete geochemische Entwicklung der Lösungen als Funktion der umgesetzten Zementmenge zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit den Messwerten aus den Langzeit-Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an simulierten zementierten Abfällen in Originalgröße (Kap. 4.1). Diese Rechnungen, die für die Schachanlage Asse II in der Vergangenheit durchgeführt wurden, verfügen über eine gut abgesicherte experimentelle Basis sowohl bezüglich der Lösungszusammensetzungen als auch der sekundär gebildeten Festphasen. Eine gewisse Dichteabnahme der  $MgCl_2$ -Lösungen mit fortschreitender Korrosion der Abfälle und Transformation der Mg-dominierten Lösungen in Ca-dominierte Lösungen wurde beobachtet. Die Dichteabnahme betrug ca. 3 % und war innerhalb der Zeit, die für die Gleichgewichtseinstellung erforderlich war, abgeschlossen (Kap. 3.2.1).

Ein Temperatureffekt auf die Ca-Mg-Austauschreaktion konnte im experimentell abgedeckten Bereich von 28°C bis 40°C nicht nachgewiesen werden. Es fehlen Analysen der Lösungszusammensetzungen (Ca, Mg,  $SO_4$ ) in den ersten Jahren der Experimente in der Schachanlage Asse II (Kap. 5.2.2).

In  $MgCl_2$ -Lösung wurde eine schnelle Kinetik der Umsetzung der zementierten Abfallprodukte mit realistischem W/Z-Verhältnis nachgewiesen. Die Cs-Mobilisierung als Funktion der Zeit wurde an Probekörpern mit W/Z-Verhältnissen 0.24 l/kg bis 0.63 l/kg untersucht (Kap. 5.2.3). Die Cs-Mobilisierung erfolgte bei 40°C deutlich schneller als bei 28°C. Bei den radioaktiven Abfällen mit W/Z-Verhältnis 0.63 l/kg ist bereits nach 4.5 Jahren 90% des Cäsium Inventars freigesetzt, was bei den Zementkörpern mit W/Z-Verhältnissen von 0.43 l/kg erst nach 15 Jahren erreicht ist.

Die Wechselwirkungen von  $MgCl_2$ -Lösung mit dem Beton von Abschirmungen waren nicht Bestandteil der hier vorgestellten Langzeit-Untersuchungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab in Salzlösungen. Einige Daten wurden in Kap. 1.2.3 zur Vervollständigung der Untersuchungen an Proben im Originalmaßstab zusammengestellt. Auch in Beton finden Wechselwirkungen mit den Lösungsbestandteilen statt. Innerhalb von knapp 11 Jahren wurde das Eindringen von Chlorid bis in 12 cm Tiefe in den Beton beobachtet. Die Ca-Mg-Austauschprozesse wurden bis zu einer Tiefe von 5 cm aufgezeigt.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 102 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Nachdem die Versuche im Auslaugversuchsfeld auf der 490 m Sohle in der Schachtanlage Asse II beendet sind, kann für weitere Untersuchungen nur auf die im KIT-INE gelagerten Bohrkern bzw. auf den Bohrstaub (siehe Tab. IV) zurückgegriffen werden. Die Dokumentation der Versuche (interne Berichte des IfT) ist im KIT-INE weitgehend verfügbar. Über die Vollständigkeit der Dokumentation vor 1998 kann keine Aussage getroffen werden. Ebenfalls verfügbar ist eine Fotosammlung der Probekörper. Alle Messdaten der Lösungszusammensetzungen aus dem Auslaugversuchsfeld sind seit 1998 vorhanden. Daten, die früher beim IfT ermittelt wurden, sind bezüglich der Radionuklidkonzentrationen vollständig und ebenfalls im KIT-INE vorhanden. Die Lösungszusammensetzungen wurden vor 1998 nur sporadisch gemessen. Die Daten der Festphasen-Untersuchungen sind ebenfalls vorhanden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 103 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### DANKSAGUNG

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02ALVF2012 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Die Autoren bedanken sich bei den MitarbeiterInnen der Schachanlage Asse II bzw. der Asse-GmbH für die Betreuung des Versuchsfeldes und die Unterstützung bei der Probenahme. Den beteiligten Firmen und Institutionen danken die Autoren für die gute Zusammenarbeit und deren Bereitschaft, Wünsche bezüglich der Fixierung der Probekörper und des Transports zu erfüllen. Für die Gewinnung der Bohrkerns und des Bohrstaubes sei den MitarbeiterInnen des FZJ-IEK-6 sowie den MitarbeiterInnen der HDB der WAK GmbH gedankt.

Dank gebührt ebenfalls den MitarbeiterInnen des Instituts für Funktionelle Grenzflächen des KIT für die Durchführung einiger thermogravimetrischer Analysen.

Die Analyse der Feststoffe konnte nur dank der Finanzierung durch das BfS und durch das Helmholtz-Zentrum München ermöglicht werden.

Besonders bedanken sich die Autoren bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Nukleare Entsorgung (INE), die mit großem Engagement die erforderlichen Analysen durchgeführt haben.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 104 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## LITERATURVERZEICHNIS

### References

- [1] M. Jacob, "Statistische Auswertung der im Jahre 1978 von der HDB an das Versuchsendlager Asse II abgelieferten radioaktiven Abfälle," 1981.
- [2] Bergamt Goslar, "Endlagerung schwachradioaktiver Abfälle im Salzbergwerk Asse," *Genehmigung*, vol. 4777/75 II vom 29.12.1975, 1975.
- [3] R. Köster, "Zusammenstellung der vom Arbeitskreis erarbeiteten Vorschläge zur Charakterisierung, Qualitätssicherung und Datensammlung von LAW/MAW-Produkten," INE, Karlsruhe 1982.
- [4] 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.
- [5] P. Vejmelka, G. Rudolph, W. Kluger, and R. Köster, "Die Konditionierung radioaktiver Abfalllösungen durch Zementierung," Forschungszentrum Karlsruhe KfK 4800, 1990.
- [6] Verein deutscher Zementwerke, *Zement Taschenbuch*, 50. Ausgabe ed. Wiesbaden - Berlin: Bauverlag, 2002.
- [7] B. Kienzler and A. Loida, "Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten. Charakterisierung und Bewertung. Empfehlung des Arbeitskreises HAW-Produkte," Forschungszentrum Karlsruhe FZKA-6651, 2001.
- [8] G. G. Loomis, A. P. Zdinak, and M. T. Butte, "Field-scale permeation testing of jet-grouted buried waste sites. ." in *Waste Management '97, 2-7 Mar 1997*, Tucson, AZ, USA, 1997.
- [9] BNL, "Lysimeter study of commercial reactor waste forms: waste form acquisition, characterization and full-scale leaching," Brookhaven National Lab Report BNL--51613, 1983.
- [10] J. Marcaillou, J. C. Faure, A. Bernard, and J. C. Nomine, "Practice followed at the Cadarache Nuclear Research Centre in the conditioning of solid radioactive wastes for purposes of temporary storage while awaiting disposal," in *International symposium on the conditioning of radioactive wastes for storage and disposal*, Utrecht (NL), 21-25 Jun 1982, 1982.
- [11] D. C. Philips, R. Köster, and G. de Angelis, "Radiation, thermal and mechanical effects on low and medium active conditioned waste," in *Radioactive Waste Management and Disposal Conference*, Luxemburg, 1985.
- [12] 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 Waste Management*, vol. 3(3), pp. 161-168, 1982.
- [13] M. Kikuchi, M. Matsuda, T. Nishi, S. Tamata, and T. Izumida, "A high performance cement for solidification of spent ion-exchange resin," in *'93 International conference on nuclear waste management and environmental remediation.*, Prague (Czech Republic) 5-11 Sept., 1993, pp. 177-181.
- [14] J. C. Nomine, A. Billon, and G. Courtois, "Leaching scale effect for cement-waste forms," in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1989, pp. 431-438.
- [15] P. Vejmelka, G. Rudolph, and W. Kluger, "Investigations of low and medium-level cemented waste forms from reprocessing Task 3 Characterization of radioactive waste



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 105 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

forms A series of final reports (1985-89), No. 4," Nuclear Science and Technology EUR 13544, 1991.

- [16] W. Kluger, "persönliche Aufzeichnungen," 1980.
- [17] M. I. Ojovan, G. A. Varlackova, Z. I. Golubeva, and O. N. Burlaka, "Long-term field and laboratory leaching tests of cemented radioactive wastes," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 187, pp. 296-302, 2011.
- [18] H. Hinsch and F. Kessler, "Leaching experiments with real-scale specimens in the Asse abandoned shaft. Period covered: 1979-1985," Report GSF--1/85, 1985.
- [19] H. Hinsch, "Zwischenbericht über die Auslaugversuche in der Schachtanlage Asse," GSF, 01.11.1989, Nr. 04458, 1989.
- [20] H. Hinsch, "Auslaugversuche 1990," GSF, 24.10.1990, 1990.
- [21] H. Hinsch and F. Kessler, "Zwischenbericht über Auslaugversuche an Großproben in der Schachtanlage Asse," GSF, Institut für Tief Lagerung 1983.
- [22] H. Hinsch and F. Kessler, "Auslaugversuche an Großproben in der Schachtanlage Asse, Versuchszeitraum 1979-1985,," GSF, Institut für Tief Lagerung, Abteilung für Endlagertechnologie 1985.
- [23] 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," in *Proc. Jahrestagung Kerntechnik'99*, 1999, pp. 351-354.
- [24] B. Kienzler, P. Vejmelka, H.-J. Herbert, H. Meyer, and C. Altenhein-Haese, "Long-term leaching experiments of full-scale cemented waste forms: Experiments and modeling," *Nuclear Technology*, vol. 129, pp. 101-118, 2000.
- [25] 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.
- [26] B. Kienzler, M. Schlieker, A. Bauer, Volker Metz, and H. Meyer, "Langzeit Auslaug- und Korrosionsexperimente an zementierten 1:1 Gebinden in der Schachtanlage Asse: Probennahme und Auswertung 2003," Forschungszentrum Karlsruhe FZKA 7059, 2004.
- [27] B. Kienzler, "Zwischenbericht zur Phase II Analysen der Auslauglösungen beim FZK-INE und Gewinnung von Feststoff-Proben am Forschungszentrum Jülich (FZJ)," FZK-INE, Karlsruhe FZK-INE 004/07, 2007.
- [28] B. Kienzler, M. Schlieker, N. Müller, E. G. Robles, C. Borkel, V. Krepper, M. Plaschke, F. Geyer, S. Hilpp, M. Lagos, S. Moisei-Rabung, A. Seither, and C. Walschburger, "Experimentelles Programm zur Untersuchung von simulierten, zementierten 1:1 Gebinden aus dem Auslaugversuchsfeld Nr. 1 der Schachtanlage Asse: Teil II: Probenahme und Analyse der Lösungen sowie Präparation der Feststoffproben," INE KIT-INE 001/2014, 2014.
- [29] B. Kienzler, "Analyse der Eigenschaften von simulierten, zementierten 1:1 Gebinden und ihres Phasenbestandes nach 20 Jahren Auslaugung in Salzlösungen: Abschlussbericht," FZK-INE, Karlsruhe FZK-INE 001/09, 2009.
- [30] B. Kienzler, V. Metz, B. Brendebach, N. Finck, M. Plaschke, T. Rabung, J. Rothe, and D. Schild, "Chemical status of U(VI) in cemented waste forms under saline conditions," *Radiochim. Acta* vol. 98, pp. 675-684, 2010.
- [31] C. Borkel, B. Kienzler, M. Schlieker, V. Metz, D. Schild, E. Soballa, M. Lagos, C. Walschburger, S. Heck, S. Hilpp, S. Moisei-Rabung, and A. Seither, "Experimentelles





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 106 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

Programm zur Untersuchung von simulierten, zementierten 1:1 Gebinden aus dem Auslaugversuchsfeld Nr. 1 der Schachanlage Asse: Teil III Ergebnisse der Festkörperanalysen " Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Karlsruhe Institute of Technology (KIT)2015.

- [32] B. Kienzler and V. Metz, "Cemented waste forms: 25 years full-scale leaching experiments.," in *10<sup>th</sup> Internat. Conf.on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management*, Glasgow, UK, September 4-8, 2005.
- [33] J. Rothe, B. Brendebach, C. Bube, K. Dardenne, M. A. Denecke, B. Kienzler, V. Metz, T. Prüßmann, K. Rickers-Appel, D. Schild, E. Soballa, and T. Vitova, "Characterization of U(VI)-phases in corroded cement products by micro( $\mu$ )-spectroscopic methods," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 430 p. 012114, 2013.
- [34] B. Kienzler, V. Metz, and A. Bauer, "Interactions of cemented waste forms with salt brines: Results after 25 years full-scale tests," in *5<sup>th</sup> International Seminar on Radioactive Waste Products (RADWAP 2008)*, Würzburg, Germany, 27 - 31 October, 2008.
- [35] C. Bube, V. Metz, D. Schild, J. Rothe, K. Dardenne, M. Lagos, M. Plaschke, and B. Kienzler, "Combining thermodynamic simulations, element and surface analytics to study U(VI) retention in corroded cement monoliths upon > 20 years of leaching," *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 70-71, pp. 53-59, 2014.
- [36] C. Bube, V. Metz, D. Schild, M. Lagos, E. Bohnert, K. Garbev, M. Altmaier, and B. Kienzler, "Interactions of U(VI) with cement alteration products in highly saline solutions," presented at the 1<sup>st</sup> Internat. Symp. on Cement-based Materials for Nuclear Wastes (NUWCEM 2011), Avignon, F, October 11-14, 2011 2011.
- [37] B. Kienzler, V. Metz, J. Lützenkirchen, E. Korthaus, and T. Fanghänel, "Geochemically based safety assessment," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 44, pp. 470-476, 2007.
- [38] B. Kienzler, M. Altmaier, C. Bube, and V. Metz, "Radionuclide Source Term for Irradiated Fuel from Prototype, Research and Education Reactors, for Waste Forms with Negligible Heat Generation and for Uranium Tails " KIT Scientific Reports 7635, 2013.
- [39] W. Kluger, R. Götz, and F. Dirks, "Experimentelle Untersuchungen zur Barrferenwirkung von Blechfässern und verlorenen Betonabschirmungen im Hinblick auf die Auslaugung von 200 1-Zementgebinden in quinärer Lauge: 1. Zwischenbericht," Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE), Forschungszentrum Karlsruhe1980.
- [40] H. U. Bambauer, "Mineralogische und chemische Untersuchungen zur Langzeitwirkung einer Salzlauge auf einen Betonmantel," Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Institut für Mineralogie Münster1992.
- [41] C. Altenhain-Haese, H. Bischoff, and G. Marx, "Quellterme für HAW-Glas, abgebrannten Kernbrennstoff und zementierte Abfälle: Auswertung der Langzeit-Auslaugexperimente an 1:1 Gebinden im Forschungsbergwerk Asse," Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Forschungszentrum Karlsruhe Karlsruhe FZK-INE 008/99, 1999.
- [42] P. Vejmelka, R. Köster, D. Ferrara, and M. E. Wacks, "Leach studies of chelating agents and influence on radionuclide leaching from simulated I/W/ILW cement waste forms," in *Waste Management'90*, Tucson, February 25 - March 1, 1990, pp. 49-56.
- [43] H. Hinsch and F. Keßler, "Auslaugversuche an Großproben in der Schachanlage Asse," Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, München GSF-Bericht 1/85, 1985.
- [44] R. Köster, "Cementation of Radioactive Waste in the Federal Republic of Germany," in *Waste management '85*, Tucson, AZ (USA), 24-28 Mar. 1985, 1985, pp. 487-491.
- [45] K. Siemon and P. Patzelt, "Title," unpublished].



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 107 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

- [46] T. Fanghänel, V. Neck, and J. I. Kim, "The Ion Product of H<sub>2</sub>O, Dissociation Constants of H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Pitzer Parameters in the System Na<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O at 25°C," *Journal of Solution Chemistry*, vol. 25, pp. 327-343, 1996.
- [47] A. R. Felmy and J. H. Weare, "Calculation of multicomponent ionic diffusion from zero to high concentration: I. The system Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 55, pp. 113-131, 1991/01/01 1991.
- [48] M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller, and T. Fanghänel, "Solid-liquid equilibria of Mg(OH)<sub>2</sub>(cr) and Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O(cr) in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H<sub>2</sub>O at 25°C," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, pp. 3595-3601, 2003.
- [49] M. Altmaier, V. Neck, and T. Fanghanel, "Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl<sub>2</sub> solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes," *Radiochimica Acta*, vol. 96, pp. 541-550, 2008.
- [50] B. Kienzler, A. Bauer, and M. Schlieker, "Zwischenbericht zur Phase I Vorbereitende Arbeiten und Transport der Gebinde von der Schachanlage Asse nach dem Forschungszentrum Jülich (FZJ) bzw. nach dem Forschungszentrum Karlsruhe (FZK)," FZK-INE, Karlsruhe FZK-INE 00x/07, 2007.
- [51] T. Rabung and H. Geckeis, "Influence of pH and metal ion loading on the Cm(III) humate complexation: a time resolved laser fluorescence spectroscopy study," *Radiochimica Acta*, vol. 97, pp. 265-271, 2009.
- [52] A. Denecke, J. Rothe, K. Dardenne, H. Blank, and J. Hormes, "The INE-beamline for actinide research at ANKA," *Physika Scripta*, vol. T115, pp. 1001-1003, 2005.
- [53] W. Riedel, "Die Korrosionsbeständigkeit von Zementmörteln in Magnesiumsalzlösungen," *Zement, Kalk, Gips*, vol. 6, pp. 286-296, 1973.
- [54] 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.
- [55] J. Heppner, S. Peter, and O. Weickhard, "Zur Beständigkeit von Tiefbohrzementen gegenüber Formationswässern mit höherem Gehalt an Magnesium," *Erdöl-Erdgas-Zeitschrift*, vol. 84, p. 371, 1968.
- [56] J. Bonzel and F. W. Locher, "Über das Angriffsvermögen von Wässern, Böden und Gasen auf Beton: Anmerkungen zu den Normentwürfen DIN 4030 E und DIN 1045 E," <https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Veroeffentlichungeninfachzeitschriften/PDF/24628.pdf>.
- [57] H.-J. Herbert, "Auslaugversuche in der Schachanlage Asse, Zwischenbericht 01.11.89-31.05.92," Institut für Tief Lagerung, Abteilung für Endlagersicherheit. GSF, Abteilungsbericht IFT 4/92, 1992.
- [58] B. Kienzler, M. Schlieker, N. Müller, V. Metz, N. Finck, and M. Lagos, "Auslaugversuchsfeld Asse: Zwischenbericht Ergebnisse der Lösungsanalysen 2011," INE KIT-INE 004/2012, 2012.
- [59] V. G. Petrov, S. N. Kalmykov, and M. Altmaier, "Solubility and Phase Transformations of Np(V) Hydroxide in Solutions with Different Ionic Strengths," *Moscow University Chemistry Bulletin*, vol. 66, pp. 107-115, 2011.
- [60] W. Erfurt, "Erfassung von Gefügeveränderungen in Beton durch Anwendung zerstörungsfreier Prüfverfahren zur Einschätzung der Dauerhaftigkeit," Dr. ing., F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2002.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 108 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

- [61] Verein deutscher Zementwerke, *Zement Taschenbuch*, 48. Ausgabe ed. Wiesbaden - Berlin: Bauverlag, 1984.
- [62] C. Borkel, V. Montoya, and B. Kienzler, "Modeling long-term leaching experiments of full scale cemented wastes: effect of solution composition on diffusion," in *NUWCEM 2014, 2nd International Symposium on Cement-based Materials for Nuclear Wastes*, Avignon, 03-06 June 2014, 2014.
- [63] L. G. Baquerizo, T. Matschei, K. L. Scrivener, M. Saeidpour, A. Thorell, and L. Wadsö, "Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates," *Cement and Concrete Research*, vol. 65, pp. 85-95, 11// 2014.
- [64] N. Macé, E. Wieland, R. Dähn, J. Tits, A. C. Scheinost, T. Stumpf, and C. Walther, "Determination of the local coordination environment of U(VI) sorption species on cementitious materials under alkaline conditions," in *MRS'09, Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, St Peterburg, Russia. , 2009.
- [65] N. Macé, J. Tits, M. Marques Fernandes, T. Stumpf, C. Walther, and E. Wieland, "Speciation of the U(VI) uptake by cementitious materials using Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) at cryogenic temperature," *in preparation*.
- [66] G. Geipel, T. Reich, V. Brendler, G. Bernhard, and H. Nitsche, "Laser and X-ray spectroscopic studies of uranium-calcite interface phenomena," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 248, pp. 408-411, 1997.
- [67] G. Geipel, G. Bernhard, M. Rutsch, V. Brendler, and H. Nitsche, "Spectroscopic properties of uranium(VI) minerals studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)," *Radiochimica Acta*, vol. 88, pp. 757-762, 2000.
- [68] G. Bernhard, "Speciation of uranium in environmental relevant compartments," *Landbauforschung Volkenrode*, vol. 55, pp. 139-148, 2005.
- [69] P. G. Allen, D. K. Shuh, J. J. Bucher, N. M. Edelstein, C. E. A. Palmer, R. J. Silva, S. N. Nguyen, L. N. Marquez, and E. A. Hudson, "Determination of uranium structures by EXAFS: Schoepite and other U(VI) oxide precipitates," *Radiochimica Acta*, vol. 75, pp. 47-53, 1996.
- [70] D. Ginderow, "Structure de l'uranophane alpha,  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ," *Acta Crystallographica*, vol. 44, Section C, pp. 421-424, 1988.
- [71] C. Bube, V. Metz, E. Bohnert, K. Garbev, D. Schild, and B. Kienzler, "Long-term cement corrosion in chloride-rich solutions relevant to radioactive waste disposal in rock salt – Leaching experiments and thermodynamic simulations," *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 64, pp. 87–94, 2013.
- [72] C. Bethke and S. Yeakel, "The Geochemist's Workbench," University of Illinois, Urbana, USA 2009.
- [73] C. E. Harvie, N. Møller, and J. H. Weare, "The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, pp. 723-751, 1984.
- [74] E. J. Reardon, "Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems," *Waste Manag*, vol. 12, pp. 221-239, 1992.
- [75] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. J. Pearson, and T. Thoenen, "Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01," Nagra, Wettingen, Switzerland 1015-2636, 2002.
- [76] E. J. Reardon, "Ion interaction parameters for aluminum sulfate and application to the prediction of metal sulfate solubility in binary salt systems," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, pp. 6426-6431, 1988/11/01 1988.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 109 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

- [77] E. J. Reardon, "An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems," *Cement and Concrete Research*, vol. 20, pp. 175-192, 3// 1990.
- [78] R. A. Robie and B. S. Hemingway, "Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298. 15 K and 1 bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures," 1995.
- [79] B. Lothenbach and F. Winnefeld, "Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 209-226, 2006.
- [80] T. Matschei, B. Lothenbach, and F. P. Glasser, "Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub>–CaCO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O," *Cement and Concrete Research*, vol. 37, pp. 1379-1410, 2007.
- [81] S. A. Stronach and F. P. Glasser, "Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system at 25°C: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>," *Advances in Cement Research*, vol. 9, pp. 167-181, 1997.
- [82] T. J. Wolery, "EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems," University of California, Lawrence Livermore National Laboratory 1992.
- [83] I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings, R. J. Lemire, A. B. Muller, C. Nguyen-Trung, and H. Wanner, *Chemical Thermodynamics of Uranium*. Amsterdam, The Netherlands: Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-operation, North Holland Elsevier Science Publishers, 1992
- [84] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. Palmer, and M. Rand, *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium, and technetium*, NEA Organization f Cooperation and Development vol. 5. Issy-les-Moulineaux, France: NEA, 2003.
- [85] V. Neck and M. Altmaier, "Solubility of U(VI) in NaCl and MgCl<sub>2</sub> solutions," in *Migration`03*, Gyeongju (Korea), 2003.
- [86] B. Kienzler, M. Altmaier, C. Bube, and V. Metz, "Radionuclide Source Term for HLW Glass, Spent Nuclear Fuel, and Compacted Hulls and End Pieces (CSD-C Waste)," KIT-INE 003/11, KIT Scientific Reports 7624, 2012.
- [87] R. J. Lemire, *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium* vol. 4: Elsevier, 2001.
- [88] V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, V. Metz, and B. Kienzler, "Teil 3: Löslichkeitsexperimente zur Absicherung der thermodynamischen Datenbasis," FZK-INE, Karlsruhe FZK-INE 007/03, 2003.
- [89] V. Petrov, X. Gaona, D. Fellhauer, J. Rothe, K. Dardenne, S. Kalmykov, and M. Altmaier, "Migration Book of Abstracts," in *Migration*, UK, 2013.
- [90] D. Fellhauer, "laufendes Projekt an KIT-INE, private Mitteilung," 2015.
- [91] W. Runde, M. P. Neu, and D. L. Clark, "Neptunium(V) hydrolysis and carbonate complexation: Experimental and predicted neptunyl solubility in concentrated NaCl using the Pitzer approach," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, pp. 2065-2073, 6// 1996.
- [92] C. M. Bethke, "'The Geochemist's Workbench" Rel. 8.0," ed. Golden, USA: Rockware, Inc., 2008.
- [93] 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.
- [94] E. J. Reardon, "An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems," *Cement and Concrete Research*, vol. 20, pp. 175-192, 1990.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 110 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

- [95] B. Kienzler and V. Metz, "Modelling long-term corrosion of cemented waste forms in salt brines," in *12<sup>th</sup> Internat. Conf. on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM '09)*, Liverpool, GB, October 11-15, 2009.
- [96] CRC, *Handbook of Chemistry and Physics, 77th Edition*. Boca Raton, New York, London, Tokyo: CRC Press, 1997.
- [97] G.-w. SUN, W. SUN, Y.-s. ZHANG, and Z.-y. LIU, "Relationship between chloride diffusivity and pore structure of hardened cement paste," *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, vol. 12, pp. 360-367, 2011.
- [98] A. Jakob, F. A. Sarott, and P. Spieler, "Diffusion and sorption on hardened cement pastes - experiments and modelling results," PSI Report No. 99-05, 1999.
- [99] J. Lützenkirchen, P. Vejmelka, V. Metz, and B. Kienzler, "Site specific sorption data for the Asse salt mine," in *The 9th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ICEM '03*, Oxford, England, September 21 – 25, 2003.
- [100] R. Beck, H.-H. Emons, and H. Holdorf, "Die Polytherme des quinären Systems  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  im Bereich der Natriumchlorid-Carnallit-Sättigung," *Freiberger Forschungshefte A*, vol. 628, pp. 19-30, 1981.
- [101] R. Beck, H.-H. Emons, and H. Holdorf, "Untersuchungen ausgewählter Isothermen des quinären Systems  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  im Bereich der Natriumchlorid-Carnallit-Sättigung," *Freiberger Forschungshefte A*, vol. 628, pp. 7-18, 1981.
- [102] M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J. J. Rehr, E. A. Stern, and Y. Yacoby, "Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards," *Physica B*, vol. 208&209, pp. 154-156, 1995.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 111 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## GLOSSAR

### HR-ICP-MS (Kationenanalytik)

Die Neptuniumkonzentrationen in den sauren Auszügen wurden mit einem Sektorfeld-ICP-MS (Element 2/XR, Thermo Fisher Scientific) bei niedriger Auflösung bestimmt. Zur Driftkorrektur wurde Rh (1 ng/g) als interner Standard verwendet. Zur Quantifizierung wurde eine lineare 5-Punkt Kalibration verwendet, wobei auf  $^{238}\text{U}$  kalibriert wurde, unter der Annahme, dass die Transmission von  $^{238}\text{U}$  derjenigen von  $^{237}\text{Np}$  entspricht. Die Genauigkeit der Kalibration wurde anhand von geeigneten Referenzmaterialien (TM26.4 für  $^{238}\text{U}$ , zertifizierte Lösung von Eckert & Ziegler Nuclitec GmbH für  $^{237}\text{Np}$ ) getestet. Die Standardabweichung der  $^{237}\text{Np}$  Messungen lag bei sämtlichen analysierten Proben unter 3 %.

### ICP-MS (Kationenanalytik)

Die Urankonzentrationen in den sauren Auszügen wurden mit einem Quadrupol ICP-MS Elan6100 (Perkin Elmer), adaptiert an eine Handschuhbox, quantitativ gemessen. Es wurde ein Cross-Flow Zerstäuber mit einer Perkin Elmer Ryton Scott Sprühkammer verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Dual-Stage-Detektor. Für die Kalibration wurde ein zertifizierter Uranstandard (National Institute of Standards & Technology, SRM4321C) eingesetzt.

### ICP-OES (Kationenanalytik) synonym ICP-AES

Verwendet wurde das Gerät Optima 4300 DV ICP-OES der Firma Perkin Elmer. Dabei handelt es sich um ein Simultanspektrometer mit einem Spektralbereich von 180 bis 800 nm. Mittels ICP-OES wurden die Konzentrationen der Kationen Natrium und Kalium in verdünnten Aliquoten der wässrigen Auszüge gemessen.

### IC (Anionenanalytik)

Die Konzentrationen von Anionen in den wässrigen Auszügen wurde mittels Ionenchromatografie (IC) bestimmt. Dafür wurde ein ICS-1100 verwendet, ausgestattet mit der Anionenaustauscher-Säule AS9-HC (beide von Thermo Fischer). Diese Säule wurde ausgewählt, um Nitrat und Bromid separieren zu können.


### Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Für sämtliche Analysen wurde ein D8 Advance Diffraktometer der Firma Bruker mit energiedispersivem Sol-X Detektor und einer Cu-K $\alpha$  Röntgenquelle verwendet. Das Bohrmehl wurde mithilfe von Isopropanol in einer dünnen Schicht auf einen „Zero-Background“ Silizium-Einkristall Probenträger aufgebracht und trocken gelassen. Der Messbereich betrug  $2^\circ$  bis  $80^\circ 2-\Theta$  mit einer Schrittweite von  $0.015^\circ 2-\Theta$  bei einer Zähldauer von 5 s je Schritt. Sämtliche Messungen wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt.

### Rasterelektronenmikroskopie (REM, engl.SEM)

Die Analysen an den früher untersuchten Probekörpern wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop CamScan FE44 SEM und einem Noran Pioneer SiLi EDX Detektor bei der Beschleunigungsspannung von 20 kV mit 1 nA durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Noran Vantage Software für das CamScan FE44 Instrument. Die neueren Analysen wurden mit einem Environmental Scanning Electron Microscope (FEI Quanta 650 FEG) durchgeführt, welches ebenfalls mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) ausgestattet ist.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 112 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### Thermogravimetrie DTA und DSC

Simultane Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse wurden mit einem STA 449 C Jupiter Thermo-Microbalance Gerät der Firma Netzsch durchgeführt. Dazu wurde ein Probenträger aus Platin verwendet. Sämtliche Messungen wurden unter Druckluft bei einer kontrollierten Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/min von Raumtemperatur bis knapp unter 1000 °C (969 ± 3 °C) durchgeführt. Die Probenmasse lag bei einigen 100 mg.

### Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopie (IR) wurde mit einem ATR (Attenuated Total Reflection) Spektrometer (IFS 55 EQUINOX Spectrometer, Bruker) mit DTGS Detektor durchgeführt. Für IR-Spektren wurden jeweils 64 Scans von 4000 bis 400 cm<sup>-1</sup> bei einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Für die ATR Messungen wurde ein MIRacle ATR Diamant Zelle (PIKE Technologies) verwendet, in die das Probenpulver mit einem Saphir-Stempel gedrückt wurde. Dieses Verfahren steht nur für inaktive Proben zur Verfügung. Zur Aufklärung der Nitratbindung im Zementgefüge wurden inaktive Proben des Probekörpers #14 untersucht.

### Radiologische Messungen


Autoradiographische Messungen wurden mit einem Cyclone Plus Storage Phosphor System von Perkin Elmer durchgeführt. Zur Messung wurde ein „Multisensitive Film“ mit Klarsichtfolie abgedeckt, um Kontaminationen zu vermeiden. Darauf wurden die Proben zusammen mit einer radioaktiv dotierten Referenz gelegt und vom Licht geschützt je nach Element Stunden bis Tage bestrahlen lassen. Der belichtete Film wurde ausgelesen und die Intensitätsverteilung, die in den untersuchten Proben hauptsächlich auf der Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen beruht, farblich dargestellt. Diese Analyse gibt Aufschlüsse über die zweidimensionale Verteilung der Radionuklide in den untersuchten Probenoberflächen.

### RFA

Element Bestimmung in den festen Phasen mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA). Die Messungen wurden unter Helium Atmosphäre in einer Probenkammer WDXRF (Siemens SRS 3000, heute Bruker AXS) durchgeführt. Die Daten wurden mit der Bruker Spectra<sup>Plus</sup> Software (Ver. 1.73) ausgewertet..

### Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Die TRLFS wurde auf Pulverproben bei Raumtemperatur angewandt. Die Beschreibung des Laser System ist im Detail publiziert [51]. Die Pulverproben wurden mit einem gepulsten Laser unter einem 40° Winkel beleuchtet. Die Erfassung des Fluoreszenzlichts erfolgte mit einem senkrecht zum Laserstrahl angebrachten Lichtleiterbündel. Zur Vermeidung von Streulicht- und Reflexionseffekte und zur Verminderung des Untergrunds wurde ein Bandfilter (10 LWF-450, Newport) vor die Lichtleiter geschaltet. Die Anregungswellenlänge  $\lambda_{ex}$  betrug 400 nm, die Verzögerungszeit 100 ns bzw. 1  $\mu$ s nach der Anregung und die Gatebreite für die Fluoreszenz Messung 100 ns für die kurz und 1 ms für die lange Verzögerungszeit. Darüber hinaus wurden auch einige Experimente bei niedriger Temperatur (3.5 K) und  $\lambda_{ex} = 266$  nm durchgeführt.

				<b>Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen</b>			
<b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>							
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 113 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### Röntgenabsorptionsspektroskopie XANES/EXAFS

Die Ermittlung der chemischen Umgebung der Uranspezies wurde mit der Röntgenabsorption-Feinstruktur-Spektroskopie untersucht. U L3 XAFS Spektren wurden an der INE-Beamline für Actiniden-Forschung an der ANKA aufgenommen [52]. Pellets mit 7 mm Durchmesser wurden durch Mischen des Zementpulvers mit Polyethylene hergestellt. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurden jeweils 10 Scans gemittelt. Die XANES Spektren wurden mit einer Schrittweite von 0.7 eV von -30 eV bis +30 eV im Bezug zum Maximum der sogenannten "weißen Linie" aus dem EXAFS Spektrum extrahiert. Die Auswertung erfolgte mit der FEFFIT Software [102]. XANES Spektren wurden auch für Referenzverbindungen aufgenommen, wie Ca-Uranat, Na-Uranat, Meta-Schoepit, Soddyit und Uranophan.

### Raman-Spektroskopie

Die Spektren wurden mit dem Raman-Mikroskop SENTERRA (Firma BRUKER) aufgenommen. Mit der Raman-Spektroskopie lassen sich die Molekülschwingungen messen und indirekt die kristalline Qualität, die Zusammensetzung und ggf. Verunreinigungen oder Dotierungen nachweisen. Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem sogenannten Raman-Effekt, der die Wellenlängen und die Intensitäten von inelastisch gestreutem Licht verändert. Das Raman-Streulicht wird bei Wellenlängen beobachtet, das durch Molekül- oder im niederenergetischen Bereich ( $5\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ) durch Kristallgitterschwingungen gegenüber dem einfallenden Licht verschoben ist. Die Energie, die bei einem inelastischen Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung. Dabei kann das Molekül nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie aufweisen. Das Streulicht wird dann energieärmer und weist eine geringere Frequenz auf. Die beobachtbaren Spektrallinien werden als Stokes-Linien bezeichnet.

### Mechanische Eigenschaften

Es wurde ein akustisches Messverfahren angewandt. Akustische Schwingungen (Ultraschall) entsteht, wenn mechanische Schwingungen auf einen Probekörper übertragen werden oder durch die Auslösung von bruchmechanischen Vorgängen (Schallemission) im Gefüge. In Abhängigkeit von der Art der Anregung entsteht eine von der Schallquelle ausgehende und vom Probekörper beeinflusste charakteristische Ausbreitung des Schallfeldes, welches mit einem geeigneten Empfänger hinsichtlich Ausbreitungsgeschwindigkeit, Schalldruck, Dämpfung und Frequenzgehalt ausgewertet werden kann. Durch die Anregung und Messung stehender Wellen, den sogenannten Eigenschwingungsmoden können der E-Modul, der G-Modul (Schermodul) und die Querdehnungszahl erfasst werden. Diese Messungen wurden mit einem Grindo-Sonic MK 3 Gerät und einem Acoustic vibration detector (Mikrophon) durchgeführt und die Frequenzen der Biege- bzw. Torsionsschwingungen gemessen. Mit Hilfe der zugehörigen Auswerte-Software (WinEmod 2.0) wurden die mechanischen Daten bestimmt.

### Betonprüfhammer nach Schmidt

Betonprüfhammer nach Schmidt (Schmidt Hammer) ist der verbreitetste Betonprüfhammer zur zerstörungsfreien Prüfung der Druckfestigkeit von Beton und Bauteilen. Der Schlagbolzen des Schmidt Hammers schlägt mit einer definierten Energie auf die Betonoberfläche. Je nach Betonhärte prallt die Hammermasse mehr oder weniger weit zurück. Dieser Rückprall wird vom Gerät gemessen und gibt Auskunft über die Härte und Festigkeit des Betons.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 114 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

### Wasseraktivität

Die Wasseraktivität ist eine thermodynamische Größe. Sie ist definiert als das Verhältnis des Wasserdampfdrucks über einer Salzlösung bei einer bestimmten Temperatur zum Dampfdruck des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur. Die Wasseraktivität ist folglich eine dimensionslose Größe.

### Zement

Zement ist ein hydraulisch erhärtender Baustoff. Er besteht aus einem Gemisch fein aufgemahlener, nichtmetallisch-anorganischer Bestandteile. Zement kann durch gemeinsames Vermahlen des bis zur Sinterung gebrannten Zementklinkers mit anderen Haupt- und Nebenbestandteilen oder durch Mischen mit getrennt feingemahlener Haupt- und Nebenbestandteile hergestellt werden. Nach Zugabe von Wasser entsteht eine Suspension (Zementleim), die aufgrund einsetzender Hydratationsreaktionen sowohl an der Luft als auch unter Wasser erstarrt und erhärtet sowie dauerhaft fest bleibt. Zement wird hauptsächlich als Bindemittel für Beton und Mörtel verwendet [6].

### Zementklinker

Klinkerphasen sind bestimmte Calciumsilicate und Calciumaluminat, die dem Zement seine charakteristischen Eigenschaften bei der hydraulischen Erhärtung geben. Die Bezeichnungen für die Klinkerphasen Alit und Belit stammen aus der Zeit als ihre Zusammensetzung noch unbekannt war [6].

### Zementprodukt

Zementprodukt bezeichnet eine hydratisierte (abgebundene) Zement-Abfallsimulat-Suspension [5].

### Zementstein

Zementstein bezeichnet eine hydratisierte (abgebundene) Zement-Wasser-Suspension [6].



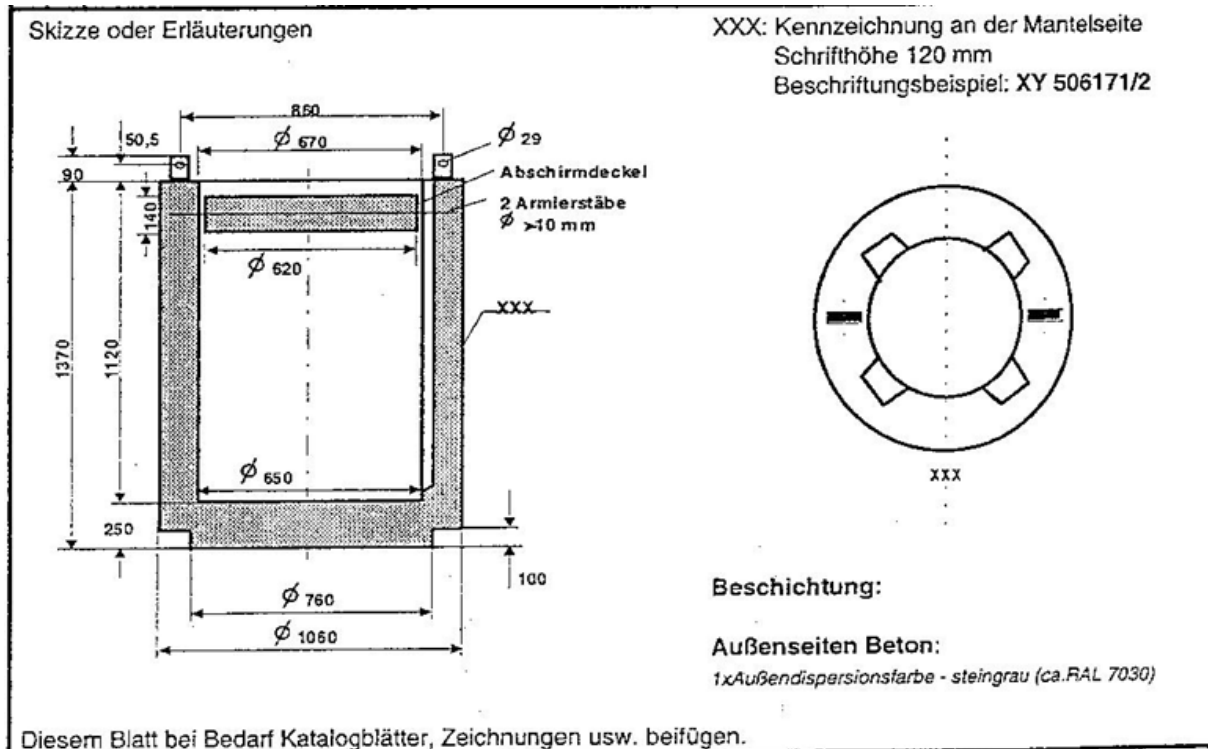
Bundesamt für Strahlenschutz

# Langzeit-Wechselwirkungen von zementierten Abfallsimulaten im Originalmaßstab mit Salzlösungen

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B2405568	Seite: 115 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 04.12.2015
9A	62260000	MAN	RB	0002	00		

## ANHANG

Daten der „verlorenen Betonabschirmungen (VBA)“



Beton	Klasse II, B35 mit Stahlbewehrung (ST35) verdichtet
Zementgehalt	370 kg m <sup>-3</sup>
Verflüssiger	2 kg m <sup>-3</sup>
Wasser/Zement Wert	0.51
Zuschlag	Normalbeton 1940 kg m <sup>-3</sup> Kies Schwerbeton 2940 kg m <sup>-3</sup> Hämatit
Wasserundurchlässigkeit (DIN)	1045/1048
Druckfestigkeit nach 28 d	44 N mm <sup>-2</sup>
Biegezugfestigkeit nach 28 d	~6 N mm <sup>-2</sup>
Dichte	Normalbeton: 2.5 g cm <sup>-3</sup> (Kies) Schwerbeton: 3.5 g cm <sup>-3</sup> (Hämatit)