

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6046

**Geochemische Modellierung der Korrosion von
zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen**

Experimentelle Basis, Methoden und Ergebnisse

Bernhard Kienzler und Peter Vejmelka

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

Geochemische Modellierung der Korrosion von zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen

Experimentelle Basis, Methoden und Ergebnisse

Zusammenfassung

Es wird der Stand der Information, der über zementierte Abfallprodukte und ihre Wechselwirkungen mit Salzlösungen in den vergangenen Jahren erarbeitet wurde, aufbereitet, damit diese Ergebnisse im Rahmen der geochemischen (thermodynamischen) Modellierung verwendet, bzw. zur Überprüfung von Modellrechnungen herangezogen werden können. Zur Modellierung der Wechselwirkungen des Zements mit salinaren Lösungen werden international verfügbare Methoden vorgestellt. Die geochemische Modellierung wird hier mit Hilfe des EQ3NR/EQ6 Codes durchgeführt. Es werden verschiedene Fälle berechnet, wie z.B. die Löslichkeit der Calcium-Silikat-Hydrat (CSH) Phasen bei geringer Ionenstärke und das Portlanditgleichgewicht in gesättigter NaCl Lösung bzw. in Q-Lauge. Die mit EQ3NR/EQ6 verfügbare Pitzer Datenbasis wird erweitert und Anwendungsrechnungen mit dieser erweiterten Datenbasis für das Zementssystem in Salzlösungen durchgeführt.

Die Korrosion von zementierten Abfällen in Salzlösungen kann gut vorhergesagt werden, wobei die berechneten Ergebnisse in hinreichender Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden z.B. aus 1:1 Gebindekorrosionsuntersuchungen stehen. Diese 1:1 Gebinde Experimente dauerten etwa 10 Jahre (3110 Tagen), wobei nicht unbedingt angenommen werden kann, daß sich innerhalb der Dauer des Experiments ein Gleichgewicht eingestellt hat. Eine perfekte Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da der Anfangszustand unvollständig bestimmt ist und kinetisch kontrollierte Prozesse stattfinden. Insgesamt liefert die Modellierung die Zusammensetzung bzw. die pH Werte von Korrosionslösungen, welche in einem weiteren Schritt genutzt werden können, um Lösungskonzentrationen von Radionukliden zu berechnen.

Geochemical Modeling of Corrosion of Cemented Waste Forms in Salt Brines Experimental Basis, Methods and Results

Abstract

The state of information which was collected during the last years on the field of cemented waste forms and their interactions with salt brines is reported and processed in order to use these results for geochemical modeling or for testing of model calculations. For modeling the interactions of cement with brines internationally available methods are applied. Geochemical modeling is computed by means of the EQ3NR/EQ6 code. Several cases are presented, dissolution of calcium-silicate-hydrate phases at low ionic strength and the equilibrium of portlandite with NaCl brine and Q-brine. The Pitzer database which is available with EQ3NR/EQ6 is extended for the application with the cements – salt brine system.

The corrosion of cemented waste forms in salt brines can be predicted well, corresponding sufficiently especially in the case of full scale corrosion experiments. These full scale tests had a duration of 10 yr., but it was not possible to prove that an equilibrium had been reached within this period. An exact agreement could not be expected, because the initial condition was determined incompletely and due to kinetically controlled processes. Altogether modeling results in composition and pH of the corroding brines. These can be used to compute concentrations dissolved of radionuclides in a next step of modeling.

Gliederung

ZUSAMMENFASSUNG	3
ABSTRACT	4
1. EINLEITUNG	7
2. EIGENSCHAFTEN DER ZEMENT-ABFALLSUSPENSIONEN	8
2.1. MINERALOGISCHE ZUSAMMENSETZUNG DES ZEMENTPRODUKTES.	9
2.2. REAKTIONEN DES ZEMENTS MIT DEM ANMACHWASSER	10
3. KORROSION VON ZEMENTPRODUKTEN IN SALZLÖSUNGEN	14
3.1. ERGEBNISSE DER KORROSIONSEXPERIMENTE IM LABORMAßSTAB.	16
3.2. EXPERIMENTE IM ORIGINALMAßSTAB (1:1 GEBINDE)	20
3.3. EXPERIMENTE AN VERLORENEN BETONABSCHIRMUNGEN (VBA)	21
4. GEOCHEMISCHE MODELLIERUNG DER ZEMENTKORROSION	22
4.1. DATENBASIS ZUR PARAMETERISIERUNG UND ZUM TEST VON MODELLEN.	23
4.2. STAND DER GEOCHEMISCHEN ZEMENTMODELLIERUNG	23
4.3. ANWENDUNG GEOCHEMISCHER CODES IM RAHMEN DER ZEMENTMODELLIERUNG	26
4.3.1. <i>Modellierung der Löslichkeit der CSH Phasen bei geringer Ionenstärke</i>	26
4.3.2. <i>Portlanditgleichgewicht in NaCl Lösung bzw. in Q-Lauge</i>	29
4.4. ERWEITERTE DATENBASIS	33
4.5. ANWENDUNGSRECHNUNGEN MIT DER ERWEITERTEN DATENBASIS	34
4.5.1. <i>Zement-NaCl Lösung</i>	34
4.5.2. <i>Zement - Q-Lauge</i>	34
5. DISKUSSION DER ERGEBNISSE	35
6. AUSBLICK	36
7. ACKNOWLEDGEMENT	37
8. LITERATUR	37

Verzeichnis der Tabellen

Tab 1	Auswertung der INIS Datenbank (Aug. 1997)	7
Tab 2	Technische Bezeichnungen im Zusammenhang mit Zementen	9
Tab 3	Mittlere chemische Zusammensetzung der Zemente	9
Tab 4	Phasenzusammensetzung des Zementklinkers (Mittelwerte)	10
Tab 5	Wesentliche Reaktionen des Klinkermaterials (Hauptphasen).	11
Tab 6	Bezeichnungen und chemische Formeln der Hydratphasen im Zement	15
Tab 7	Zusammensetzung der in den INE Experimenten verwendeten Salzlösungen	15
Tab 8	Chemische Zusammensetzung der Korrosionslösungen von VBAs nach 10.9a	22
Tab 9	Löslichkeitsmodelle für Zement Hydratphasen	24
Tab 10	Modellierung der CSH Phasen mit "Solid Solution" Ansatz	27
Tab 11	Löslichkeitsmodell der CSH Phasen nach Berner	29
Tab 12	Berechnete Zusammensetzung der Salzlösungen	29
Tab 13	Phasenzusammensetzung des Zementklinkers (Mittelwerte)	30
Tab 14	Erweiterte EQ3/6 Datenbasis für Zementphasen	33
Tab 15	Zusammensetzung von Zement und Q-Lauge in den Modellrechnungen	34
Tab 16	Berechnete Lösungszusammensetzung bei Wechselwirkung von Q-Lauge mit Zement	35

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1	Zeitliche Entwicklung des Zementgefüges. (Zement Taschenbuch 1984, Seite 67)	11
Abb. 2	Zeitliche Entwicklung der Hydratphasen. (Zement Taschenbuch 1984, Seite 67)	12
Abb. 3	Abhängigkeit der Permeabilität und Porosität des Zementsteins vom Wasser/Zement Wert. (Zement Taschenbuch 1984, Seite 87)	13
Abb. 4	Gemessener pH in Q-Lauge während der Korrosionsexperimente bis 48 Wochen	16
Abb. 5	Elementprofile einer Portlandzementprobe in Q-Lauge nach 48 Wochen, 1bar.	17
Abb. 6	Röntgenbeugungsdiagramme von MAW-Proben	18
Abb. 7	Röntgenbeugungsdiagramm einer vollständig korrodierten Portlandzementprobe	19
Abb. 8	Gemessene Cs-Freisetzung aus 1:1 Gebinden	20
Abb. 9	Gemessener Ca-Mg Austausch und Abreicherung der Sulfatkonzentration der Q-Lösung bei 1:1 Zementproben	21
Abb. 10	Modell von Berner zur Modellierung der CSH Phasen	26
Abb. 11	CSH Phasen: Vergleich Rechnung mit experimentellen Daten zum pH Verlauf	27
Abb. 12	Abhängigkeit der gelösten Calciumkonzentration vom C/S Verhältnis der festen Phasen	28
Abb. 13	Abhängigkeit der gelösten Si Konzentration vom C/S Verhältnis	28
Abb. 14	Lösungskonzentration bei Wechselwirkung von NaCl-Lösung mit Zement	30
Abb. 15	Berechnete und gemessene Lösungskonzentrationen bei Wechselwirkung von Zement und Q-Lauge	31
Abb. 16	Gebildete Mineralphasen bei der Portlandit Auflösung in Q-Lauge	32

1. Einleitung

Seit etwa 1960 wurden zum Thema radioaktive Abfälle internationale Konferenzen organisiert, bei welchen Methoden zu Abfallbehandlung, Endlagerung und Rückhaltung von Radionukliden sowie ihre Freisetzung aus den Abfallprodukten diskutiert wurden¹. Die Zementierung radioaktiver Schlämme wird seit 1968 beschrieben², wobei damals allerdings Verfestigungsverfahren im Vordergrund standen, welche eine Volumenreduktion des Primärabfalls bewirkten. In diesem Zeitraum wurden verschiedene Testverfahren definiert, welche die Vergleichbarkeit der gemessenen Radionuklidfreisetzung aus Abfallprodukten ermöglichen sollte^{3,4,5,6}. Ab 1978 fanden im Rahmen des *Material Research Society Annual Meetings* regelmäßig Konferenzen zum Thema "Scientific Basis for Nuclear Waste Management" statt. Im Rahmen dieser Konferenzreihe wurden zahlreiche Einzelbeiträge zum Thema Rückhaltung von Radionukliden sowie ihre Freisetzung aus den Abfallprodukten präsentiert. Recherchiert werden können diese Arbeiten beispielsweise im Datenfile INIS¹, welcher z.B. über STN[®] International verfügbar ist. Eine Auswertung dieser Informationsquelle bezüglich zementierter radioaktiver Abfälle ist in Tab 1 aufgeführt:

Tab 1 Auswertung der INIS Datenbank (Aug. 1997)

INIS		Anzahl gefunden:
Zementierter Abfall:		2405
davon nuklidspezifisch:	¹⁴ C	273
	Cobalt	157
	Cs	374
	Sr	205
	U	234
	Np	24
	Pu	148
ortsspezifisch:	WIPP	29
lösungsspezifisch:	brine	63
modellspezifisch:	model	388
	source term	25

Aufgrund der frühzeitigen Auswahl eines Endlagerstandortes im Salzstock Asse wurden zwischen 1970 und 1990 im Kernforschungszentrum Karlsruhe/INE Forschungsarbeiten zur der Korrosion von zementierten Abfallprodukten und der damit verbundenen Auslaugung von Radionukliden in konzentrierten Salzlösungen durchgeführt^{7,8,9,10,11,12,13,14}. Die Forschungsarbeiten orientierten sich zunächst an den Anforderungen bezüglich der Herstellung der Abfallprodukte im Kernforschungszentrum Karlsruhe bzw. in der damals geplanten Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf. Die Untersuchungen berücksichtigten, daß die bei der damals geplanten Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen anfallenden schwach- bzw. mittelradioaktive Salzkonzentrate in Zement fixiert werden sollten. Ergebnisse, die ebenfalls wesentlich zum Kenntniserwerb über zementierte Abfallprodukte beitrugen, wurden im Rahmen des Projektes "Lagerung und Verfestigung von LAW/MAW in untertägigen Hohlräumen" (In-situ Projekt) erarbeitet^{15,16,17}. Desweiteren wurden Untersuchungen zur Strahlen-

¹ International Nuclear Information System (INIS), enthält weltweit die Literaturhinweise aus vielen Bereichen der Kerntechnik, u.a. radioaktive Abfälle, Zwischenlagerung und Entsorgung. Von 1970 bis heute sind über 1.78 Mio. Zitate aus Zeitschriften, Berichten, Konferenzbeiträge, Patente und aus der *nichtkonventionellen* Literatur verfügbar (IAEA).

beständigkeit von zementierten Abfällen¹⁸ und zur Radionuklidfreisetzung durch thermische und mechanische Belastungen aus solchen Produkten durchgeführt¹⁹. Die damals durchgeführte Modellierung orientierte sich einerseits an den Anforderungen des "Performance Assessment", d.h. an der Erstellung von mathematischen Formulierungen, die im Rahmen von Sicherheitsanalysen in div. Computerprogrammen verwendet werden konnten²⁰, andererseits an der Beschreibung der chemischen Prozesse, ihrer Kinetik und ihren Abhängigkeiten, die als Zementkorrosion bestimmend ermittelt worden waren^{21,22,23}.

Das geochemische Milieu in einem Endlager wird durch die Wechselwirkungen von Lösungen mit den zementierten Abfällen aber auch durch den Kontakt mit Bauwerken und Dämmen beeinflusst. Geochemische bzw. thermodynamische Modellrechnungen betrachten die Gleichgewichte zwischen den Lösungen und den anstehenden festen Phasen, sowie deren Auflösung bzw. Bildung. Die Kenntnis der im Zement vorhandenen Phasen ist daher eine Voraussetzung für die Beschreibung der möglichen Gleichgewichte. Da Zement als Baustoff seit langer Zeit verwendet wird, existieren viele detaillierte Untersuchungen im Zusammenhang mit der Herstellung, Verarbeitung und dem Hydratationsverhalten, die als Grundlage für die Analyse der Zementreaktionen im Endlager herangezogen werden können. Eine wesentliche Informationsquelle ist das "Zement Taschenbuch"²⁴. Umfangreiche Kenntnisse liegen über das Korrosionsverhalten von Betonbauteilen vor, z.B. die grundlegenden Arbeiten von Powers²⁵ oder das Lehrbuch zur Zementkorrosion von Biczok²⁶.

Im vorliegenden Bericht wird der Stand der Information über zementierte Abfallprodukte und ihre Wechselwirkungen mit Salzlösungen zusammengestellt. Weiter werden geochemische (thermodynamische) Methoden zur Modellierung vorgestellt und die Unterschiede diskutiert. Die experimentelle Basis wird zur Überprüfung der geochemischen Modellierung der Korrosion von zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen verwendet, und die Ergebnisse werden präsentiert.

2. Eigenschaften der Zement-Abfallsuspensionen

Viele Eigenschaften der zementierten Abfallprodukte werden durch die Herstellungsbedingungen beeinflusst. Es wurden Einflüsse der Zementart (Hochofenzement HOZ und Portlandzement PZ), der Zusammensetzung der LAW/MAW-Konzentrate aus dem Wiederaufarbeitungsprozess und der Zumischung von Bentoniten auf die Viskosität und das Absetzverhalten (Bluten, d.h. Entmischen der unabgebundenen Zementsuspension), das Abbindeverhalten, die Volumenänderung und die mechanischen Eigenschaften des Produkts gemessen. Es zeigte sich, daß die Zementart nur geringen Einfluß auf die Zementsuspension hatte. Bestandteile der MAWC Lösung, wie Na-Citrat, -Tartrat und organische Salze wirkten verzögernd, Oxalate bzw. Na-hydrogenphosphat beschleunigend auf die Hydratation.

Bei der Herstellung von Zementprodukten spielt die Viskosität der Suspension eine erhebliche Rolle. Auf Grund der Stöchiometrie ist zur vollständigen Hydratisierung von Zementklinker (hier Portland Zement) ein W/Z = 0.25 ausreichend. Die Viskosität wird (außer durch organische Verflüssiger) wesentlich durch das Wasser/Zement Verhältnis (W/Z) beeinflusst, wobei mit höherem Wassergehalt die Suspension dünnflüssiger wird. Der W/Z Wert wiederum ist direkt proportional zur Porosität des abgebundenen Zementprodukts und steht somit im direkten Zusammenhang mit der Wegsamkeit für Lösungen bzw. Gase.

Tab 2 Technische Bezeichnungen im Zusammenhang mit Zementen

Zementarten (in Rahmen dieser Untersuchungen):	<u>Deutsche Bezeichnung</u> Portlandzement (PZ)	<u>Internationale Bezeichnung</u> Ordinary Portland Cement (OPC)	
	Hochofenzement (HOZ) (Traßzement)	Slag Cement (HFS)	
Zementbestandteile:		<u>Portlandzement</u>	<u>Hochofenzement</u>
	– Zementklinker	100 %	20 - 64 %
	– Hüttensand (latent hydraulisches Material aus glasartiger Hochofenschlacke)	-	36 - 80 %
	– Traß (natürlicher Puzzolan)		
	– (gebrannter Ölschiefer)		
W/Z (z. T. ω)	Gewichtsverhältnis von Wasser zu Zement. Typische Werte für Abfallprodukte: 0.4 bis 0.6.		
Zementleim :	Mischung von Zement mit Wasser bevor die Hydratisierung beginnt (hier als Suspension bezeichnet). Die Zementkörnchen sind von Wasserhüllen umgeben und gegeneinander verschiebbar. Die Dichte ist abhängig von W/Z.		
Zementgel	Die Hydratisierung des Zementleims führt zur Bildung von submikroskopischen faser- bzw. folienförmigen Calciumsilikathydrat und Calciumhydroxid (auch Monosulfat und Calciumaluminathydrat) Partikeln.		
Zementstein:	Hydratisiertes Zementgel in festem (abgebundenem) Zustand		
Beton:	Zement mit Zuschlagstoffen (Kies, Sand)		

2.1. Mineralogische Zusammensetzung des Zementproduktes.

Die mineralogische Zusammensetzung des Zementproduktes (Zementstein) wird durch die Zusammensetzung der Klinkerphasen, den sonstigen Bestandteilen des Zementes und den daraus resultierenden Hydratphasen definiert.

Tab 3 Mittlere chemische Zusammensetzung der Zemente

	Portlandzement Mittelwert in Gew. %	Hochofenzement Mittelwert in Gew. %
CaO	64	51
SiO ₂	20	27
Al ₂ O ₃	5	9
TiO ₂	0.25	0.45
Fe ₂ O ₃	2.5	1.5
Mn ₂ O ₃	1.5	0.5
MgO	1.5	2.5
SO ₃	2.5	2.5

Die chemische Zusammensetzung des Zements ergibt sich aus der Zusammensetzung der verwendeten Rohstoffe. Portlandzementklinker wird durch Sintern von Kalkstein, Kreide oder Kalksteinmergels (natürliche Mischung aus Kalkstein und Ton) hergestellt. Der Ton enthält neben Tonmineralen auch Feldspat und Glimmer. Zur Herstellung des Zements wird eine gewisse Eisenkonzentration in den Rohstoffen benötigt, die gegebenenfalls durch einen Zu-

satz von Eisenerz eingestellt wird. Der Rohstoff wird so aufbereitet, daß der CaCO_3 Gehalt im Rohstoff etwa 75 - 79 % beträgt. Trotz der Bemühungen der Industrie, Zement mit konstanter Qualität herzustellen, ergibt sich durch die Verwendung natürlicher Rohstoffe eine relative große Streubreite der Zusammensetzung. Beispielsweise ist für Hochofenzement ein CaO Gehalt zwischen 43 und 60 Gew. % zulässig. Im Allgemeinen führen solche Schwankungen zur Änderung des Abbindeverhaltens. Wichtiger als die chemische Zusammensetzung ist für die Abbindeprozesse die mineralogische Zusammensetzung des Zementes. Im Zementklinker, dem Hauptbestandteil finden sich die in Tab. 3 aufgeführten Mineralphasen.

Tab 4 Phasenzusammensetzung des Zementklinkers (Mittelwerte)

Klinkerphasen	Chemische Formel	Kurzbezeichnung	mittlerer Gehalt in Gew. %
Tricalciumsilicat (Alit)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	63
Dicalciumsilicat (Belit)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	16
Calciumaluminatferrit (Aluminatferrit)	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_2(\text{A},\text{F})$	8
Tricalciumaluminat (Aluminat)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	11
freies CaO	CaO		1
freies MgO (Periklas)	MgO		1.5

Tricalciumsilicat ist die Verbindung, die das schnelle Abbinden des Zementes bestimmt. Dicalciumsilikat entsteht, wenn der Zementklinker weniger CaO enthält (z.B. HOZ), es bindet langsamer ab, erreicht nach langen Zeiten aber die gleiche Festigkeit wie C_3S . Das gesamte Eisen im Klinker ist in der Mischkristallverbindung Calciumaluminatferrit gebunden. Diese Verbindung kann bis zu 2% MgO im Kristallgitter aufnehmen. $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ trägt wenig zur Festigkeit von Zement bei, bestimmt aber dessen Farbe. Aluminium, das nicht im Calciumaluminatferrit gebunden ist, liegt als Tricalciumaluminat vor. C_3A reagiert ebenfalls mit Wasser. Es trägt zur Anfangsfestigkeit des Zementsteins bei. Unerwünschte Nebenbestandteile des Zements sind CaO (als ungebundenes CaO, freier Kalk), und das freie MgO (Periklas). Bei der Reaktion mit Wasser bilden sich Hydroxide, die höhere spezifische Volumina aufweisen als die Oxide. Da ihre Reaktion mit Wasser langsamer abläuft als das Abbinden von C_3S , können diese Verbindungen zum "Kalk- oder Magnesiatreiben", d.h. zur Auflockerung des Gefüges führen.

2.2. Reaktionen des Zements mit dem Anmachwasser

Die Hydratation von Zementleim läuft in 3 Stadien ab, die durch unterschiedliche Hydratisierungsreaktionen charakterisiert sind. Unmittelbar nach dem Anmachen des Zements mit Wasser beginnt der Zementleim "steif" zu werden ("Ansteifen"). Ab einer bestimmten Konsistenz beginnt das "Erstarren", das schließlich in das "Erhärten" übergeht.

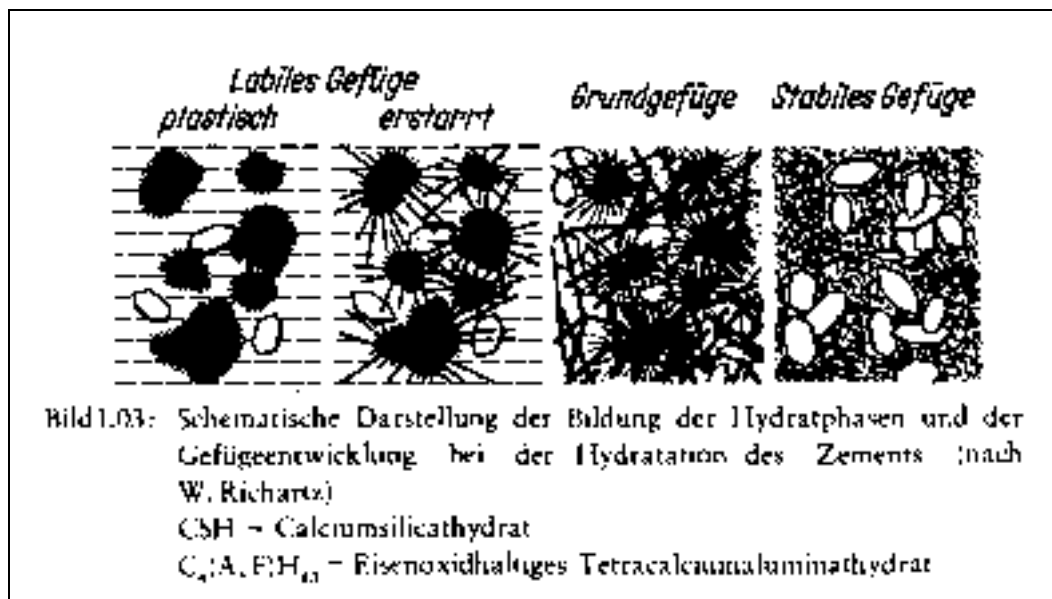


Abb. 1 Zeitliche Entwicklung des Zementgefüges. (Zement Taschenbuch 1984, Seite 67)

Sofort bei Kontakt des Zements mit Wasser geht etwas C₃A in Lösung und reagiert mit gelöstem CaSO₄ unter Bildung von Trisulfat. Diese Reaktion wird durch Zugabe von Gips so eingestellt, daß das normierte Zementverhalten (z.B. für Transportbeton, etc.) erreicht wird. Nach wenigen Minuten klingt diese Reaktion ab und setzt erst nach der sogenannten Ruheperiode von mehreren Stunden wieder ein. Das gebildete Trisulfat schlägt sich auf den Zementpartikeln als kleine Kristalle nieder, die nach ca. 3 Stunden zu größerem Tetracalciumaluminathydrat umkristallisieren und so zum "Erstarren" führen. Die größeren Kristalle überbrücken dabei den Zwischenraum zwischen den Zementpartikeln und schränken die freie Verschiebbarkeit der Zementkörner ein. Später reagiert Trisulfat mit Wasser, Aluminat und Ca(OH)₂ und bildet Monosulfat. Ohne Sulfatzusatz bilden sich aus den C₃A große tafelförmige Kristalle, die den Zementleim schnell erstarren lassen.

Tab 5 Wesentliche Reaktionen des Klinkermaterials (Hauptphasen).

C ₃ S	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (n-2) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (n-1) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ Tobermorit Portlandit
C ₂ S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (m-1) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$
Aluminat C ₃ A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorübergehend auch $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ Tetracalciumaluminathydrat
	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
freier Kalk (Brennfehler)	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$
Gips (zur Abbinde- verzögerung)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$
Freies MgO (aus Rohstoff)	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$

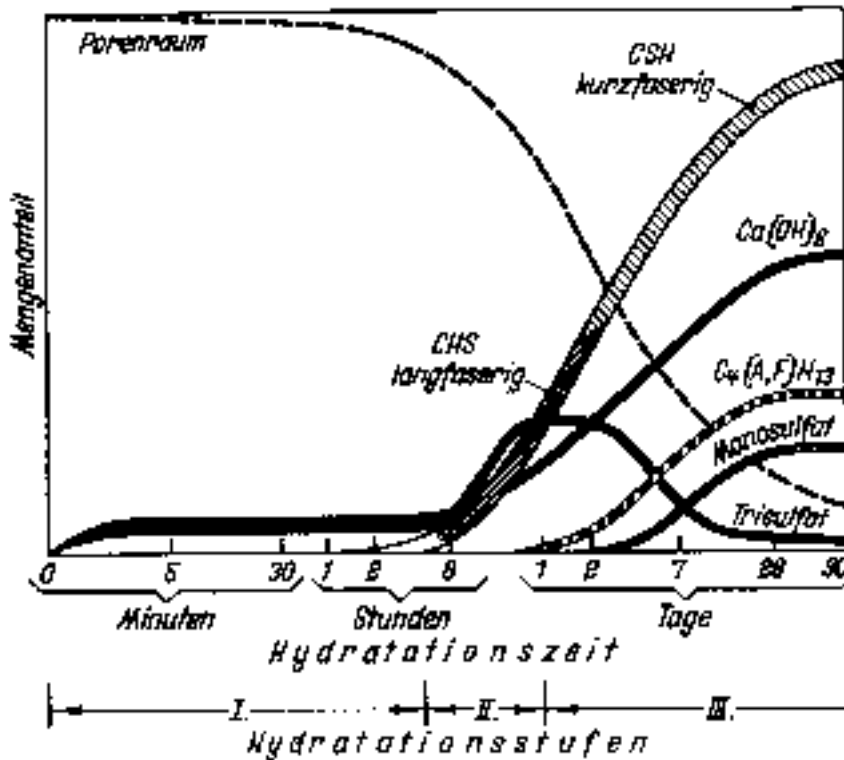


Abb. 2 Zeitliche Entwicklung der Hydratphasen.
(Zement Taschenbuch 1984, Seite 67)

Zur Festigkeitsentwicklung, d.h. dem "Erhärten" von Portlandzement tragen die schnelle Hydrationsreaktion des C_3S und die etwas langsamere des C_2S bei. Beide Reaktionen liefern faserförmiges Calciumsilikathydrat, das als "tobermoritähnliche Phase" bezeichnet wird und freies Calciumhydroxid, welches in größeren Kristallen im erhärteten Zementstein vorliegt. C_3A , das bis zu diesem Zeitpunkt nicht mit Sulfat reagiert hat, bildet Tetracalciumaluminathydrat, wobei das erforderliche $Ca(OH)_2$ aus der Hydratation des C_3S stammt. Calciumaluminatferrit reagiert langsamer zu Tetracalciumaluminathydrat, ein Teil des Al wird durch Fe ersetzt.

Die Hydrationsreaktionen laufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten ab, so daß die Hydrate nacheinander gebildet werden. Calciumsilikathydrat (CSH) bildet sich erst nach einigen Stunden in größeren Mengen. Die anfangs langen CSH Kristalle überbrücken den wassergefüllten Zwischenraum zwischen den Zementkörnern und bewirken die Anfangsfestigkeit. Die dann vorhandenen Poren werden durch feinkristallines CSH bzw. Calciumaluminathydrat (CAH) Phasen ausgefüllt. Dabei verdichtet sich die Struktur und die Festigkeit nimmt zu. Calciumhydroxid wird in Form großer hexagonaler Kristalle in das Gefüge eingebaut, trägt aber wenig zur Festigkeit bei. Bei Hochofenzement treten im wesentlichen die gleichen Hydrationsprodukte auf, da aber der Hüttensand weniger CaO enthält, ist die Reaktion mit Wasser langsamer und es entsteht weniger $Ca(OH)_2$.

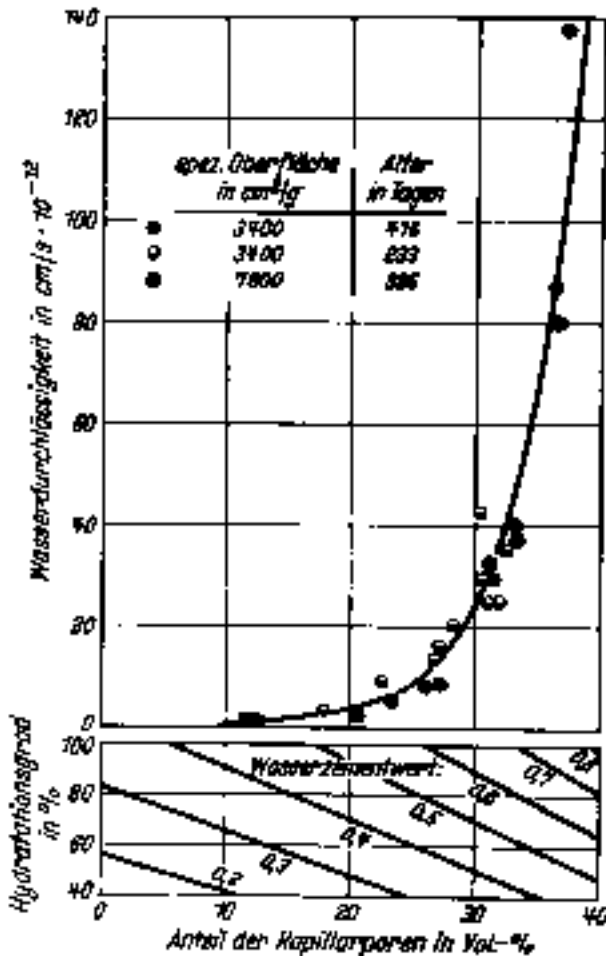


Bild 1.06 Wasserdurchlässigkeit von Zementstein in Abhängigkeit von der Kapillarporosität und vom Wasserzementwert nach T. C. Powers

Abb. 3 Abhängigkeit der Permeabilität und Porosität des Zementsteins vom Wasser/Zement Wert. (Zement Taschenbuch 1984, Seite 87)

Wochen bis zu einigen Monaten. Ein Teil des Anmachwassers wird dabei chemisch in Hydratphasen gebunden, überschüssiges Wasser verbleibt im Porenraum und haftet z.T. adsorptiv auf den Oberflächen der Hydroxide. Deshalb wird zwischen "verdampfbarem" und "nicht verdampfbarem" Wasser unterschieden. Der Anteil des nichtverdampfbaeren Wassers beträgt bei vollständig hydratisiertem Zement etwa 25 Gew.% bezogen auf das ursprüngliche Zementgewicht. Während der Gelporenraum der hydratisierten Zements nur von der Zusammensetzung des Zements bzw. seiner Mahlfeinheit abhängt, verbleibt überschüssiges Wasser in sogenannten Kapillarporen, die wesentlich größere Durchmesser (1 bis 10 μm) aufweisen. Ihre Anzahl ist proportional dem W/Z. Optimale W/Z Werte für Abfallprodukte liegen zwischen 0.4 und 0.6.

Die Zementphasen, die die Festigkeit im Zement bewirken, sind i. A. wasserhaltig. Dies gilt besonders für das Calciumsilikathydrat (CSH), das eine dem natürlichen Tobermorit ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ähnliche Kristallstruktur besitzt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß CSH in Form von Nadeln oder Leisten vorliegt, die wahrscheinlich aus aufgerollten CSH-Folien bestehen. Dabei handelt es sich um schichtförmig aufgebaute Kristalle, bei denen Wassermoleküle zwischen den Schichten eingebaut sind. Die Aluminatpha-

Mit der Hydratation des Zements ist eng verbunden ist die Ausbildung seines Porenraums, in welchem Transportprozesse ablaufen können. Die Durchmesser der Zementkörner liegen nach dem Mahlen zwischen 1 und 100 μm . Die Hydratationsreaktionen bilden nach dem Anmachen faser- und folienförmige CSH Phasen, Calciumhydroxid, Monosulfat und Calciumaluminathydrat in submikroskopischen Größen (0.001 μm). Diese Phasen werden "Zementgel" genannt. Die weitere Hydratation erfolgt, wenn Wasser durch diese porösen Schichten (Gelporen) in das Innere des Zementkorns eindringt. Es treten Lösungsvorgänge, Diffusions- und Ausfällungsprozesse auf, die zur Ausbreitung des Zementgels um die Zementkörner in den wassergefüllten Zwischenraum führen. Die Hydratationsprodukte wachsen also in den Zwischenraum hinein. Die vollständige Hydratation hängt von den Diffusionsprozessen ab und dauert mehrere

sen können beim Austrocknen des Zements Wasser abgeben und in wasserärmere Verbindungen übergehen. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Arbeiten publiziert, die Einzelheiten der Hydratphasen betreffen. Die entsprechenden Daten werden im Rahmen der geochemischen Modellierung in der Literatur recherchiert, ausgewertet und in geochemische Codes eingebracht. Eine Arbeit von Lagerblad und Trägårdh²⁷ gibt folgende Verbindungen an, die bei der Korrosion von Zementprodukten eine Rolle spielen können:

3. Korrosion von Zementprodukten in Salzlösungen

Zur Beurteilung der Beständigkeit von Beton gegenüber Meerwasser und anderen salzhaltigen Lösungen wurden in der Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen durchgeführt und die Ergebnisse publiziert, beispielsweise in Ref. 28.,29 und 30. Natürlich finden sich auch zahlreiche Arbeiten zum Verhalten von zementierten radioaktiven Abfällen, die allerdings hauptsächlich die Radionuklidauflösung zum Thema hatten. Die früheren Experimente im INE berücksichtigten die Tatsache, daß die Zementprodukte in geschlossenen Abfallfässern aushärten und kein "Austrocknen" des Zements erfolgt. Im Kontakt mit Wasser oder Salzlösungen liegen Konzentrationsgradienten zwischen der äußeren Lösung und derjenigen im Porenraum des Zements vor. Deshalb finden sofort diffusiv kontrollierte Austauschprozesse statt. Sowohl die grundlegende Literatur als auch die experimentellen Untersuchungen in INE zeigten, daß das Verhalten von Zementprodukten in Salzlösungen folgenden Mechanismen unterliegt:

- Korrosion durch Auslaugung. Dieser Mechanismus bewirkt, daß Elemente wie Cäsium, die z.T. im Porenwasser gelöst sind, schnell aus dem Zementprodukt mobilisiert werden. Die Auslaugung führt zur Auflösung der festen Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Phasen und damit zur Vergrößerung des inneren Porenraums des Zementprodukts und, im Falle von Wasser oder NaCl-Lösung, zur Erhöhung des pHs der angreifenden Lösung.
- Korrosion durch Austauschreaktionen und Auslaugung leicht löslicher Komponenten. z. B. Calcium-Magnesium Austausch.
- Korrosion durch Treibvorgänge, hervorgerufen durch die Bildung neuer Phasen mit höherem spezifischen Volumen im Zementstein. Diese Art der Korrosion tritt z.B. bei der Einwirkung von Sulfat auf Zement ein (Sulfatreiben).

Bei den experimentellen Untersuchungen im INE, für den Temperaturbereich bis 90°C wurden im wesentlichen NaCl-Lösung und eine MgCl_2 reiche Lösung (Q-Lauge) verwendet (siehe Tab 7). Zu damaligen Zeit wurde noch reine NaCl-Lösung verwendet, ohne Berücksichtigung von CaSO_4 . Die relativ geringe CaSO_4 Menge (0.5 Gew. %), die in späteren Experimenten der NaCl-Lösung zugegeben wurde, sollte allerdings auf das Verhalten des Zements keinen Einfluß haben, da ohnehin etwas Gips im Zement vorliegt. Zahlreiche Experimente wurden an 2cm x 2cm x 5cm Prismen, an zylindrischen Proben und an solchen Prismen durchgeführt, an denen der Korrosionsangriff durch entsprechende Einbettung nur von einer Stirnseite her möglich war.

Tab 6 Bezeichnungen und chemische Formeln der Hydratphasen im Zement

Phasen	Mineralog. Bezeichnung	Kurzform	Chem. Formel
CSH	Tobermorit	$C_5S_6H_9$	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5 \cdot H_2O$
	Jennit	$C_9S_6H_{11}$	$9CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 11H_2O$
CH	Portlandit	CH	$Ca(OH)_2$
AFm(-ono)	Tetracalciumaluminat-hydrat Monocalciumaluminat-hydrat Monosulphat Friedel'sches Salz Strätlingit Hydrocalcium Aluminat	C_4AH_x $C_4AC_{0.5}H_{12}$ C_4ACSH_{12} $C_4(ACl)H_{10}$ $C_2AS_8H_8$	$2CaO \cdot (Al,Fe)(OH)_6 \cdot X \cdot yH_2O$ mit X: Anion (einfach gelad.)
AFT(-ri)	Ettringit Thaumasit Jouravskit Tricalcium Aluminat		$(3CaO \cdot (Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O)_2 \cdot X_3 \cdot yH_2O$ mit $y < 2$, X: doppelgeladenes Ion $Ca_6(Al,Fe)_2(OH)_{12} \cdot 24H_2O \cdot (SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ $Ca_3Si(OH)_6 \cdot 12H_2O \cdot SO_4 \cdot CO_3$ $Ca_3Mn(OH)_6 \cdot 12H_2O \cdot SO_4 \cdot CO_3$ $(Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O)_2 \cdot Cl_6 \cdot 2H_2O$
Andere	Syngenit Hydrogarnet Brucit		$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ $Mg(OH)_2$

Tab 7 Zusammensetzung der in den INE Experimenten verwendeten Salzlösungen. (Angaben in Gew.%)

	NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	H ₂ O
NaCl Lösung	26.9	-	-	-	73.1
Q-Lösung	1.4	4.7	26.8	1.4	65.7

Als Maß für den Korrosionsfortschritt wurden folgende Untersuchungsmethoden angewandt:

- Visuelle Beurteilung des Schadensbildes, wie Rißbildung, Quellung, Kristallisation.
- Chemische Änderung in den Probekörpern (Röntgenbeugung, Mikrosondenuntersuchung).
- Chemische Veränderung der angreifenden Lösungen (pH, Zusammensetzung).
- Längen- und Volumenänderung der Probekörper.
- Änderungen der Festigkeit (Druckfestigkeit, Biegezugfestigkeit).
- Änderung des dynamischen Elastizitäts Moduls (zerstörungsfreie Untersuchung des zeitlichen Verlaufs während des Korrosionsexperiments).

3.1. Ergebnisse der Korrosionsexperimente im Labormaßstab.

Folgende generelle Ergebnisse konnten aus den Experimenten gewonnen werden: In Kontakt mit der korrodierenden Lösung dringt Cl^- in den Zement ein. Es erfolgt dann die Auslaugung von leichtlöslichen Portlandit, Abfallsalzen (z.B. Nitrat) und Radionukliden (Cs), die zunächst durch diffusionskontrollierte Transportprozesse freigesetzt werden. In Abbildung 4 ist die gemessene zeitliche Entwicklung des pH Wertes der Q-Lauge (in Kontakt mit verschiedenen Zementprodukten) dargestellt. Der pH stabilisiert sich in dieser Lösung zwischen 6 und 7. Er bleibt solange stabil, als hinreichend Magnesium in der Lösung vorhanden ist um den pH zu puffern. Dabei fällt Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ als voluminöser feinverteilter Niederschlag aus. Anders sieht es im Falle eine NaCl-Lösung aus: Hier fehlt jegliche Pufferwirkung und der pH steigt innerhalb von wenigen Tagen auf einen Wert um 12 an. Im weiteren Verlauf der Korrosionsprozesse weisen Hochofenzementprodukte mit ihren geringeren CaO Gehalten höhere Korrosionsbeständigkeit gegenüber Q-Lauge auf. Die Korrosionsbeständigkeit des Zementes hängt von der Mikroporosität, d.h. dem Gelporenraum ab. Verdichtungsmaßnahmen zur Reduktion der Zahl der Luftporen hatten keinen Einfluß auf die Zementkorrosion.

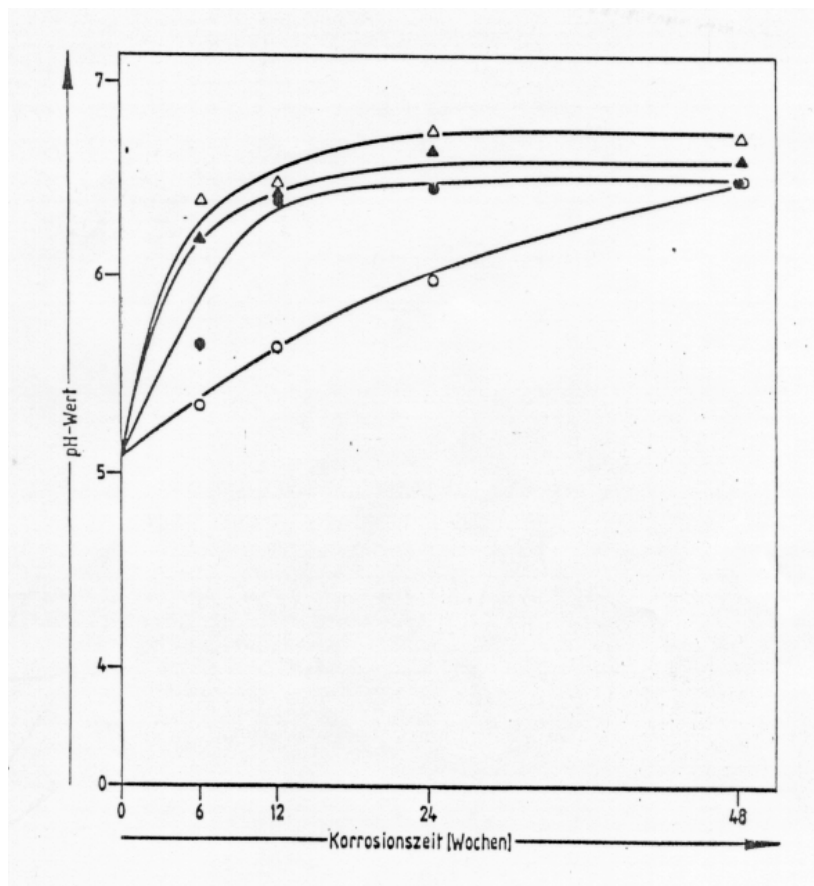


Abb. 4 Gemessener pH in Q-Lauge während der Korrosionsexperimente bis 48 Wochen.
(Kreise: Hochofenzemente,
Dreiecke: Portlandzemente)

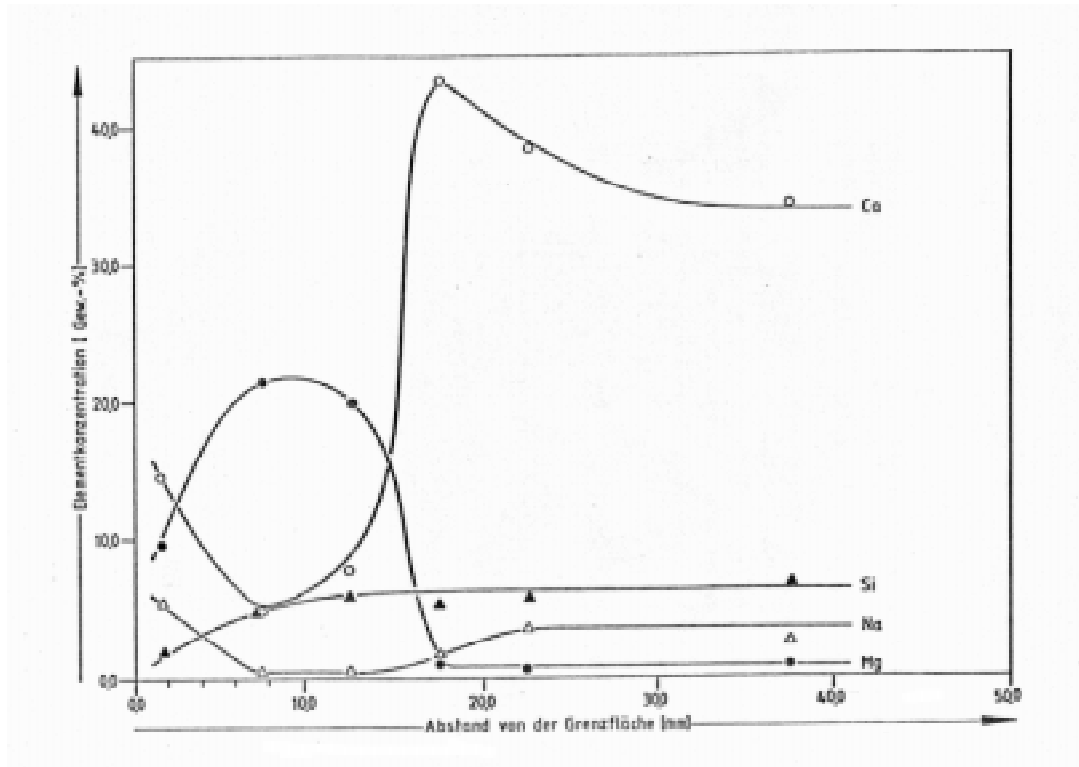


Abb. 5: Elementprofile einer Portlandzementprobe in Q-Lauge nach 48 Wochen, 1bar.

Nach Einwirkung von $MgCl_2$ reicher Q-Lauge konnten im Zementstein Friedel'sches Salz ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$), Magnesiumhydroxochloride ($Mg_2(OH)_3 \cdot 4H_2O$) und verschiedene Gipsphasen nachgewiesen werden. Magnesiumhydroxochlorid und die Gipsphasen führten zeitweilig zum Verstopfen von Poren und damit zu einer Verzögerung des Korrosionsfortschrittes. Im weiteren Verlauf führt das größere spezifische Volumen der Gipsphasen zur mechanischen Degradation des Produktes. In Richtung des Korrosionsfortschrittes konnten optisch hellere und dunklere Bereiche unterschieden werden, die als Zonen unterschiedlicher Korrosion interpretiert wurden. Sowohl mit Mikrosondenanalysen als auch mittels Röntgenbeugung konnten unterschiedliche Eigenschaften dieser Bereiche bestätigt werden. Abbildung 5 zeigt Elementprofile einer Portlandzementprobe in Q-Lauge, die 48 Wochen lang bei 1bar in Q-Lösung korrodiert war, längs der Richtung der Korrosionsprozesse. Im Einzelfall zeigten die Elementprofile 4 verschiedene Zonen mit verschiedener Ab- bzw. Anreicherung von Calcium und Magnesium.

Die Elementprofile aller untersuchten Proben zeigen einen ähnlichen Verlauf: Die Calciumkonzentration nimmt vom Inneren des Produkts aus zum Korrosionsmedium hin zunächst zu, dann sehr stark ab, um an der Kontaktfläche zum Medium wieder etwas anzusteigen. Magnesium steigt in der Zone, in welcher Calcium abgereichert ist, deutlich an. In dieser Zone zeigt auch Natrium eine Abreicherung. Das Siliciumprofil nimmt dem gegenüber einen stetigen Verlauf vom einem konstanten Wert in Innern des Zements zur Konzentration der Lösung, die in diese Skala verschwindet. Dem Bereich direkt an dem Korrosionsmedium und der an Calcium abgereicherten Schicht können die Röntgenbeugungsdiagramme in Abbildung 6 zugeordnet werden. Die Experimente zeigten eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei den meisten Experimenten im INE wurde die Gasphase nicht kontrolliert. Die Röntgenbeugungsanalysen zeigen in der äußeren Reaktionszone Calcit ($CaCO_3$) und eine andere Calciumkarbonat Phase (Vaterit)³¹.

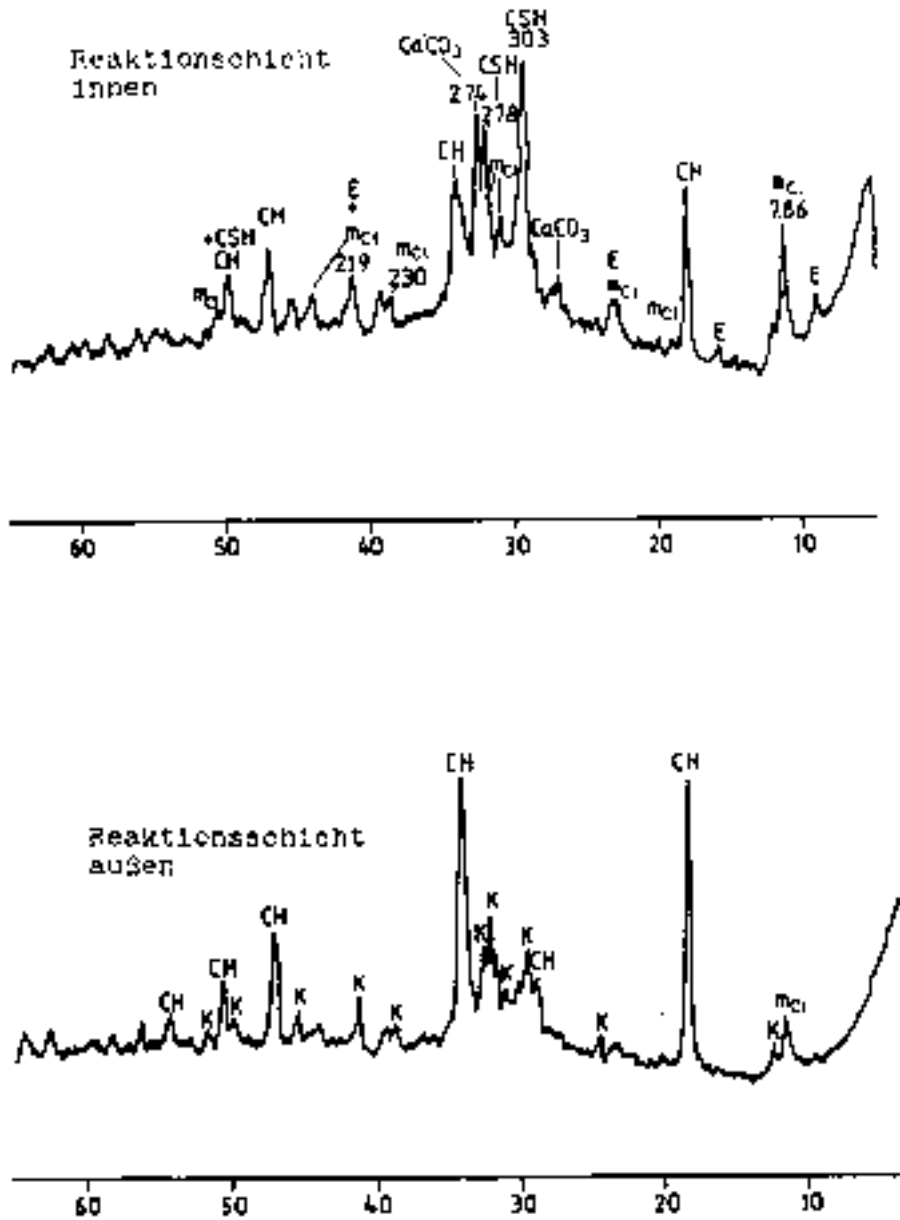


Abb. 6 Röntgenbeugungsdiagramme von MAW-Proben

aus PZ 45 HZ nach 90 Tagen Auslaugung in
Q-Lauge bei 40°C, 1 bar.
CH: Portlandit; C_c: Calcit; C_f: Vaterit
m_{C1}: Friedel'sches Salz; K: Klinkerphasen
Q: Quarz; E: Ettringit

Bei Korrosionsexperimenten in Q-Lauge finden sich in dieser Zone auch Spuren von Quarz sowie geringe Mengen an Ettringit und Portlandit. Hauptphasen sind hier CSH Phasen und Friedel'sches Salz. Im inneren Bereich der Korrosionsschicht liegen Portlandit, wenig Friedel'sches Salz und Klinkerphasen vor. Der Phasenbestand ändert sich bis zur vollständigen Korrosion des Zementprodukts. Es wurde beobachtet, daß bei hohen Drücken (100 bar) der Anteil von kristallinen Phasen geringer ist als bei 1 bar Flüssigkeitsdruck. Bei 90°C waren

in kurzer Zeit (80-90 Tage) die Proben vollständig korrodiert und es wurde kein Friedel'sches Salz, kaum CSH Phasen und keine Klinkerphasen mehr nachgewiesen, CaSO_4 und Brucit liegen in geringen Mengen vor. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, daß das gesamte CSH Gerüst unter Bildung von Magnesiumoxidchlorid, Magnesiumsilikat, Polyhalit und Anhydrit zerstört wurde. Ein Beispiel für die Röntgenbeugungsanalyse eines total korrodierten Zementprodukts zeigt die Abb. 7, hier wurde die Probe bei 90°C in Q-Lösung gelagert. Es muß allerdings angemerkt werden, daß die Röntgenreflexe der Zementphasen durch die intensiven Linien der Korrosionsprodukte möglicherweise überlagert wurden und daher die obige Aussage etwas abgeschwächt werden muß.

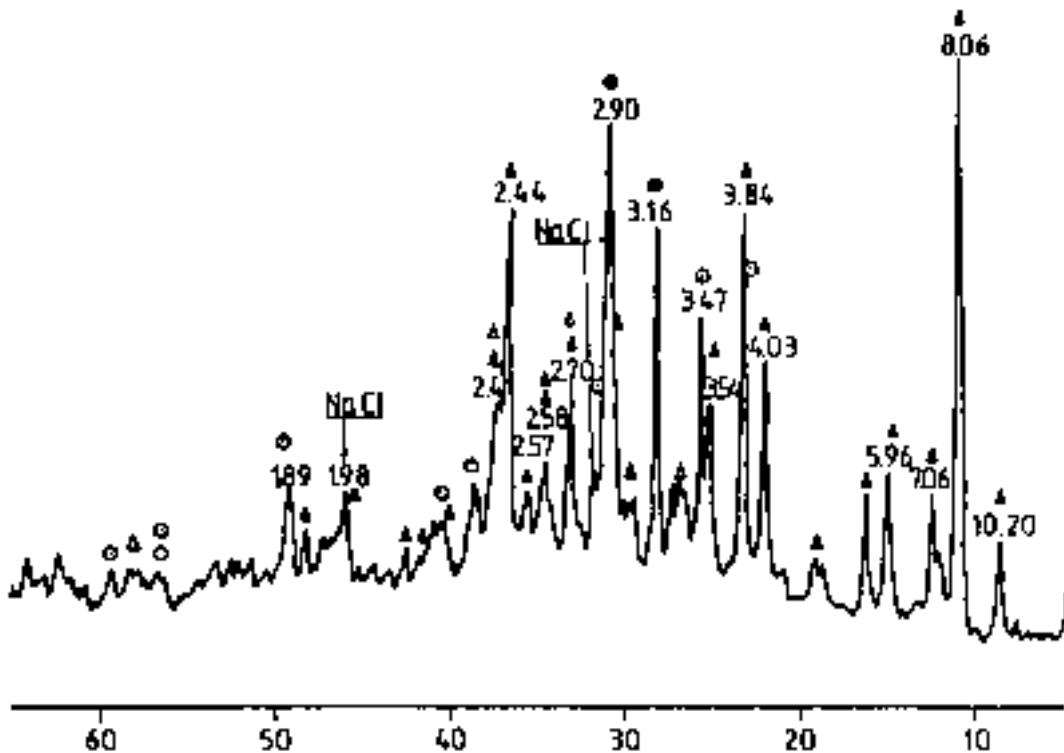


Abb. 7 Röntgenbeugungsdiagramm einer vollständig korrodierten Portlandzementprobe (PZ 45 HS, W/Z = 0.45) nach Auslagerung in Q-Lauge bei 90°C und 1 bar.

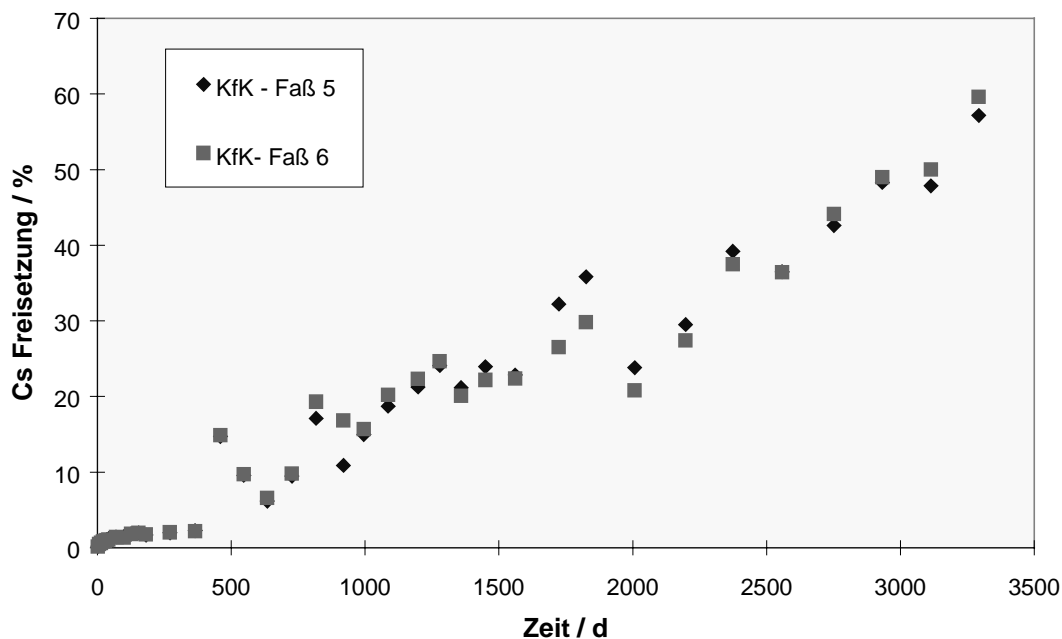
- ▲ $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_3\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- CaSO_4
- △ $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- NaCl (Spuren)

Bei allen Proben (sowohl bei Portlandzement als auch bei Hochofenzement) wurde während des Korrosionsprozesses Friedel'sches Salz und Protlandit identifiziert. Nach der völligen Zerstörung durch die Korrosion wurde kein Friedel'sches Salz, keine CSH Phasen und auch keine Restklinkerphasen gefunden. Als Reaktionsprodukte traten auf hauptsächlich Magnesiumoxidchlorid ($\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) weniger $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aber auch Polyhalit ($\text{K}_3\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), MgSiO_3 und Anhydrit (CaSO_4) auf. Bei MAW Proben mit ca. 10 Gew.% NaNO_3 Beladung wurde außerdem NaCl als feste Phase gefunden. Diese Befunde decken sich weitgehend mit Literaturangaben³².

3.2. Experimente im Originalmaßstab (1:1 Gebinde)

Die bisher vorgestellten Ergebnisse wurden an Proben, die unter Laborbedingungen hergestellt waren, ermittelt. Es war notwendig zu überprüfen, wie sich technisch hergestellte zementierte Abfallprodukte in den Korrosionslösungen verhalten. Hierzu wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe Versuche mit 200l-Fässer durchgeführt, die zum einen mit inaktiv simulierten Abfallprodukten befüllt waren, zum andern wurden aktive Zementprodukte aus der HDB verwendet. Besonders die inaktiven Gebinde wurden über mehrere Jahre in Q-Lauge bei 40°C korrodiert. Versuche mit INE Fässern wurden auch bei CEA in Saclay durchgeführt. Zwar wurde bei den Experimenten hauptsächlich die Cäsium Freisetzung gemessen, es liegen aber auch Daten zum zeitlichen Verlauf der Veränderung der korrodierenden Lösung vor. Die Cäsium Freisetzung konnte über einige Zeit als ein Maß für den Korrosionsfortschritt verwendet werden, da sich zunächst eine diffusionskontrollierte Freisetzung zeigte. Nach knapp 2 Jahren trat eine sprunghafte Zunahme der Cäsium Freisetzung auf, die mit zunehmender

Abb. 8: Gemessene Cs-Freisetzung aus 1:1 Gebinden.
KfK Fässer: Inaktiv simulierte MAWC 200l Gebinden
W/Z = 0.45, O/V = 0.096 cm⁻¹, T= 40°C.



Degradation des Produkts einher ging. Abbildung 8 zeigt die gemessenen Daten für inaktiv simulierte 200 l Gebinde. Der Anstieg der Cs-Freisetzung bei den Gebinden war nach etwa 2 Jahren mit einer visuell deutlich bemerkbaren Auflockerung der Zementprodukte verbunden. Nach ca. 10 Jahren Versuchsdauer liegt eine Gleichverteilung des Cäsiums zwischen dem Zementprodukt und der korrodierenden Lösung vor. Mit dieser Cs Freisetzung ist eine Veränderung der Zusammensetzung der Korrosionslösung verbunden. Im gleichen Maße, wie die Magnesiumkonzentration abnimmt, steigt die Calciumkonzentration an. Sulfat verschwindet bereits nach ca. 2 Jahren fast völlig aus der Lösung.

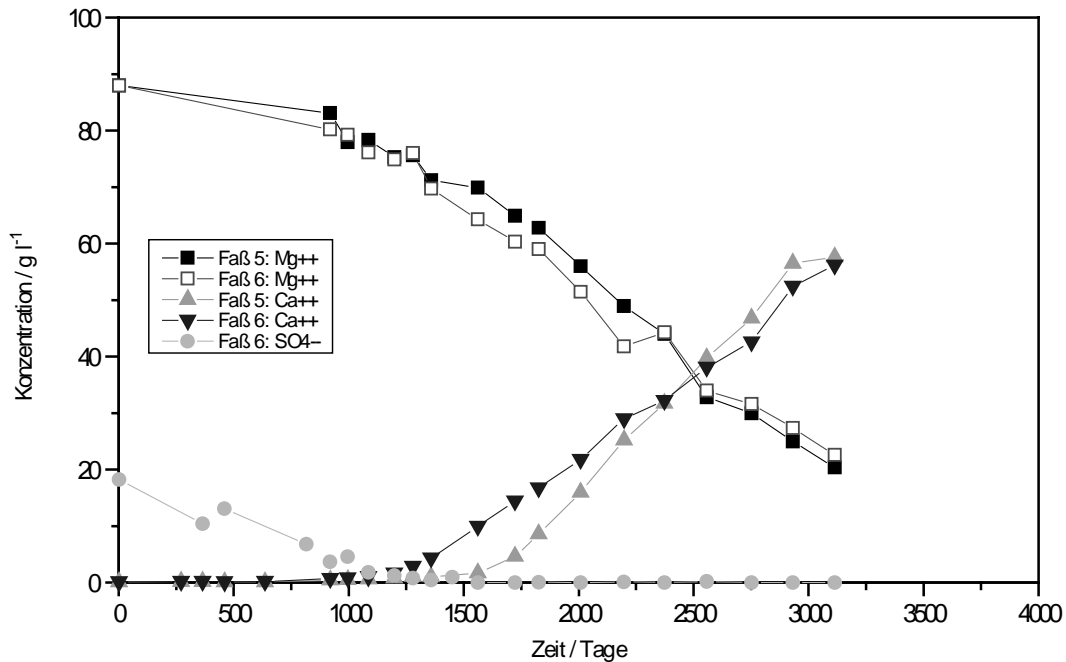


Abb. 9: Gemessener Ca-Mg Austausch und Abreicherung der Sulfatkonzentration der Q-Lösung bei 1:1 Zementproben. Inaktiv simulierte MAWC 200l Gebinden, W/Z = 0.45, O/V = 0.096 cm⁻¹, T= 40°C.

3.3. Experimente an verlorenen Betonabschirmungen (VBA)

Ebenfalls über einen Zeitraum von mehr als 10 Jahren wurden im Forschungszentrum Karlsruhe (INE) 200 l Fässer, die in sogenannte verlorene Betonabschirmungen (VBA) eingesetzt waren, in Q-Lauge bei 40°C ausgelagert. Im Innern der 2.7 Mg schweren VBA befand sich ein 200 l Rollreifenfaß mit Doppeldeckel. Dieses Faß war mit einem simulierten Zementabfallprodukt mit einer Salzbeladung von 9.6 Gew. % hauptsächlich NaNO₃ gefüllt. Als Indikator wurde 1.23 Gew. % inaktives CsNO₃ und zur Fixierung PZ 450 HS verwendet. Nach dem Einsetzen der Fässer wurden die Zwischenräume zwischen Faß und VBA mit Zement verfüllt. Bei den Korrosionsexperimenten betrug das Volumenverhältnis Q-Lauge/VBA = 0.54.

Von Zeit zu Zeit wurden die Proben visuell inspiziert: Nach 5.5 Jahren war auf der Stirnfläche der VBAs eine 4-5 mm starke Schuppenschicht mit Rissen zu erkennen. Darunter befand sich eine etwa 2 mm dicke Schicht aus korrodiertem Beton. Die Mantelflächen der VBAs war kaum angegriffen. Nach 7.3 Jahren bröckelten am Rand einzelne Stellen ab, die Lösung war weitgehend klar mit einigen darin schwebenden Flocken von Mg(OH)₂. Insgesamt war der Zustand der VBAs gut, Schwachstellen zeigten sich an der Verfüllung. Nach 10.9 Jahren wurden die Experimente beendet, die VBAs durchtrennt und Proben aus Verfüll- und Mantelbereich zur Analyse der Elementprofile entnommen. Die Lösungen wurden analysiert siehe Tab 8.

Tab 8 Chemische Zusammensetzung der Korrosionslösungen von VBAs nach 10.9a

g/l	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	pH
Q-Lauge (t = 0)	88.0	0.0	29.3	8.5	282.7	18.2	
VBA 1	76.5	0.17	25.4	7.6	287.8	8.4	6.9
VBA 2	77.9	0.15	21.2	7.6	286.4	8.6	6.9

Gegenüber der ursprünglichen Lösung änderte sich der pH kaum, der Sulfatgehalt nahm deutlich (von 18.2 g/l) ab, ebenso die Mg²⁺ Konzentration. In der Ausgangslösung war kein Calcium enthalten. Cs⁺ und NO₃⁻, welche Bestandteile der im simulierten Abfallprodukte waren, wurden in diesen Lösungen nicht gefunden. Der Korrosionsfortschritt an den aufgeschnittenen VBAs wurde visuell und mittels Druckfestigkeitsbestimmung (Rückprallhärte mit Schmidt Hammer) ermittelt. Signifikante Unterschiede ergaben sich besonders an Bereichen an denen die Betonverfüllung unterschiedlich stark korrodiert war.

Die Standzeit der VBA abzuschätzen, ist problematisch. Einerseits ist im Mantel der Betonabschirmung die Porosität des Betons sehr gering, so daß Austauschprozesse und damit verbundene Korrosionsvorgänge sehr langsam ablaufen, andererseits wurden bei den Experimenten ein stärkerer Angriff des Verschlußmaterials aus relativ porösem Zementstein beobachtet. Es konnte eindeutig belegt werden, daß in diesem Material schnellere Korrosionsvorgänge ablaufen können. Dadurch wird die Dichtigkeit des VBA-Verschlusses beeinträchtigt. Aus den Experimente, welche die Korrosion von VBA in Q-Lauge über einen Zeitraum von knapp 11 Jahren verfolgten, zeigte sich, daß durch Korrosion des Verschlußmaterials die Dichtigkeit der VBAs im Bereich von 30 bis 50 Jahren belegt werden kann. Die Standzeit des Mantels der VBA an sich ist sicherlich deutlich größer.

4. Geochemische Modellierung der Zementkorrosion

Das Ergebnis der geochemische Modellierung ist abhängig von den zu Grunde gelegten Szenarien und erfordert im Einzelfall eine Reihe von Annahmen über Störfallabläufe, Laugezutrittsraten und-volumina. Zur Korrelation der Massenumsätze mit dem Korrosionsfortschritt kann einerseits auf den Verbrauch an Magnesium bzw. Sulfat aus der Lösung Bezug genommen werden, andererseits wurden in der Vergangenheit zahlreiche Experimente durchgeführt, die den Massenumsatz in einen zeitlichen Zusammenhang bringen. Korrosionsprozesse in den relevanten Lösungen zeigen Auswirkungen auf die

- Mineralogische Zusammensetzung:
 - Porosität
 - Druck- und Zugfestigkeit
 - Permeabilität
 - Sorption von Radionukliden
- Lösungszusammensetzung:
 - Elementkonzentrationen
 - pH
 - Carbonatkonzentration

Diese Effekte können mit unterschiedlichen Ansätzen beschrieben werden:

- Kinetischer Ansatz.

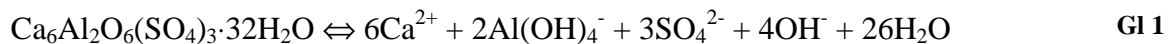
Ein Korrosionsmodell für zementierte Abfälle, basierend auf einem diffusiven/advektiven Stofftransport wurde im INE entwickelt^{21, 22, 23}. Die Parametrisierung dieses Modells erfolgte anhand von eindimensionalen Korrosionsexperimenten. Dieses Modell basierte hauptsächlich auf den damals gemessenen Korrosionsgeschwindigkeiten, thermodynamische Beziehungen zur Beschreibung der Löslichkeiten einzelner Phasen waren in vereinfachter Form realisiert. Heute könnte durch einen gekoppelten Transport-/Speziations Code wie TRANS_EQL³³ oder PHREEQM bzw. PHREEQC³⁴ ein entsprechendes Modell genutzt werden

- Thermodynamischer Ansatz.

In den folgenden Ausführungen werden thermodynamisch begründete Modelle vorgestellt, mit deren Hilfe das langfristig im Endlager zu erwartende geochemische Milieu vorhergesagt werden kann.

4.1. Datenbasis zur Parameterisierung und zum Test von Modellen.

Grundlegende Arbeiten liefern Meßdaten, anhand deren Modellparameter abgeleitet, bzw. Modelle getestet werden können. So wurde z.B. die Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Löslichkeit in Natrium- bzw. Kaliumhydroxidlösungen bis zu 4 mol/l bestimmt und Pitzer Ionen-Wechselwirkungsparameter für das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Wasser System bestimmt³⁵. Das Löslichkeitsprodukt des Portlandits liegt bei $-\log K_{\text{sp}} = 5.19 \pm 0.04$. Mit diesen Daten ergibt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen Portlanditlöslichkeit mit der berechneten in CaCl_2 , CaSO_4 , NaCl , NaOH , KCl , Na_2SO_4 und K_2SO_4 Systemen. Neben Portlandit stellen Aluminatphasen einen wesentlichen Anteil der festen Zementphasen. Ettringit sollte im Zementporenwasser die stabile Calcium-Aluminat-Sulfate-Hydrat Phase sein, es wird jedoch i.A. Monosulfatphase gefunden. Für den pH Bereich zwischen 10.4 und 13.7 wurde das Löslichkeitsprodukt für Ettringit nach der Reaktion 1 zu $\log K_{\text{sp}} = -44.91$ bestimmt³⁶.



Zum Test der Modellierung Calcium-Silikat-Hydrat Phasen wurden Meßdaten von Flint & Wells³⁷, Fujii & Kondo³⁸, Greenberg & Chang³⁹, Kalousek⁴⁰, Roller & Ervin⁴¹ und von Taylor⁴² verwendet. Diese Daten wurden auch von Berner zur Parameterisierung seines Modells verwendet.

4.2. Stand der geochemischen Zementmodellierung

Ziel der geochemischen Modellierung im Zusammenhang mit Zement im Endlager ist die Vorhersage des pH Wertes, der Zusammensetzung der Porenflüssigkeiten und der Existenz von festen Phasen. Es liegt auf der Hand, daß der pH einen wesentlichen Einfluß auf die Löslichkeit von Radionukliden aus der Abfallmatrix hat. Die Speziation der Radionuklide hängt aber stark von der Zusammensetzung der Lösungen ab, so können mehr oder weniger mobile Radionuklidspezies entstehen, deren Migrationseigenschaften sowohl von den gelösten Spezies als auch von der Verfügbarkeit von sorbierenden festen Phasen abhängen. Entsprechende Modellrechnungen wurden hauptsächlich für schweizerische und englische Endlagerkonzepte durchgeführt. In beiden Fällen wird ein Grundwasserfluß durch ein Endlager mit zementierten Abfällen unterstellt, der zur Korrosion und zur Umsetzung des Zementes führt. I. A. ist das Ergebnis dieser Modellrechnungen eine Vorhersage über die Veränderung

des pH im Porenraum des Endlagers als Funktion des ausgetauschten Grundwasservolumens^{43,44}. Die Angabe erfolgt meist in Einheiten des verfügbaren Porenvolumens.

Während die Löslichkeiten zahlreicher Phasen, wie sie in Tab 8 aufgeführt sind, einfach mit den verfügbaren geochemischen Codes beschrieben werden können, erfordert die Beschreibung einiger Phasen wie die CSH Phasen oder die C₃AH₆ - C₃ASH₄ die Verwendung von sogenannten "Solid solution" Modellen, wie sie z.B. in EQ3NR/EQ6⁴⁵ implementiert sind.

Tab 9 Löslichkeitsmodelle für Zement Hydratphasen⁴⁶

Phase	Löslichkeitsmodell	Anmerkungen
Ca(OH) ₂	einfacher K _{sp} Wert	gut definierte Löslichkeit: kongruent
CSH	Drei Löslichkeitsbereiche, die von Verhältnis Ca/Si der festen Phase abhängen. Wird durch 3 feste Phasen definiert: Si gel, CaH ₂ SiO ₄ und Ca(OH) ₂	Kompliziertes inkongruentes Lösungsverhalten, abhängig vom Ca/Si Verhältnis.
C ₃ AH	einfacher K _{sp} Wert	einigermaßen definierte Löslichkeit: kongruent
C ₃ AH ₆ - C ₃ ASH ₄	Solid solution Modell mit Mischungslücke	Löslichkeiten wenig bekannt
C ₂ ASH ₈	einfacher K _{sp} Wert	Löslichkeit wenig bekannt wahrscheinlich kongruent
CaSO ₄ ·2H ₂ O	einfacher K _{sp} Wert	gut definierte Löslichkeit: kongruent
AfT	einfacher K _{sp} Wert	einigermaßen definierte Löslichkeit: kongruent
AH ₃	einfacher K _{sp} Wert	gut definierte Löslichkeit: kongruent
M ₄ AH ₁₀	einfacher K _{sp} Wert	Löslichkeit wenig bekannt wahrscheinlich kongruent
MH	einfacher K _{sp} Wert	gut definierte Löslichkeit: kongruent

Probleme bereiten Löslichkeitsmodelle für CSH-Phasen, die letztlich einen Hauptbestandteil des ausgehärteten Zements darstellen. In der internationalen Literatur wurden mehrere Löslichkeitsmodelle vorgeschlagen: Ein Beispiel ist das Modell von Rimstidt⁴⁷, das die thermodynamischen Eigenschaften des CSH als Summe der Beiträge von Polyedern beschreibt. In diesem Modell wird durch Multiregression die Beiträge der Komponenten Al₂O₃, Al(OH)₃, SiO₂, MgO, Mg(OH)₂, CaO, CaO, Na₂O, K₂O, H₂O, FeO, Fe(OH)₂ und Fe₂O₃ auf das gesamte ΔG_f^0 (freie Energie) und ΔH_f^0 (Bildungsenthalpie) bestimmt. Mit diesen Daten kann dann ΔG_f^0 und ΔH_f^0 von anderen Silikatphasen aus der gewichteten Summe der Beiträge der verschiedenen Oxide abgeschätzt werden. Die freie Energie und die Bildungsenthalpie ergeben sich als Summen $\Delta G_f^0 = \sum n_i \cdot g_i$, wobei n_i die Anzahl der Mole des jeweiligen Oxids (Hydroxids) in der Formel und g_i die entsprechende molare freie Energie dieser Komponenten (bezogen auf 1 Mol) darstellt. Für ΔH_f^0 gilt eine analoge Beziehung. Diese Art der Beschrei-

bung liefert thermodynamische Eigenschaften für viele Silikatphasen, welche zu komplex oder zu wenig rein sind, um thermodynamische Daten kalorimetrisch zu ermitteln.

Zur geochemischen Modellierung von Fragestellungen im Zusammenhang mit der Endlagerung wurden im wesentlichen die Löslichkeitsmodelle der CSH-Phasen nach Glasser^{46,48} bzw. Berner^{43,49, 50} verwendet. Den CSH Phasen wird eine allgemeine Formel $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet, wobei $1.4 \leq x \leq 1.8$ und $y \geq x$. Diese Phase mit dem Calcium zu Silikat Verhältnis $C/S > 1$ löst sich **inkongruent**. Die Auflösung wird nach Ref. 43 durch die Gleichung beschrieben



mit $\frac{p}{q} \neq x$. Bei dieser Reaktion ist bisher nicht eindeutig geklärt, ob sie ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht beschreibt. Allerdings kann ein metastabiler Zustand, der für die Dauer von Laboruntersuchungen erhalten bleibt, angenommen werden. Zahlenwerte für p und q müssen für jedes x experimentell ermittelt werden. Es zeigt sich, daß für $x > 1$ ($C/S > 1$) i. A. das Verhältnis von gelöstem Calcium zu Silikat $\frac{p}{q} > 1000$ ist. Dieser Befund deutet an, daß in diesem Fall hauptsächlich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Lösung geht und nur Spuren von SiO_2 . **Kongruente** Löslichkeit ($\frac{p}{q} = x$) der CSH Phasen wird beobachtet, wenn $C/S < 1$ ist. Die tatsächliche Löslichkeit hängt aber stark von der Zusammensetzung der Lösung ab, z.B. wird für $x \sim 0.8$ in reinem Wasser kongruente Auflösung beobachtet. $x=0.83$ entspricht dem C/S Verhältnis von natürlichem Tobermorit ($5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Die thermodynamische Modellierung der Auflösung von CSH Phasen wird erschwert durch die Tatsache, daß zu jedem C/S Verhältnis eine spezifische Auflösereaktion angegeben werden muß, die durch p, q und die entsprechende Gleichgewichtskonstante K charakterisiert ist. Zur Beschreibung der inkongruenten Auflösung nach Gl 2 werden 2 "Standardgleichungen" des Typs Gl 3 benötigt:



Im Modell nach Berner werden die CSH Phasen durch eine nicht ideale Mischung von 2 Komponenten beschrieben, von denen jede als eine einzige feste Phase betrachtet wird. Mit dieser Annahme läßt sich das Problem der "unbekannten", nicht ganzzahligen stöchiometrischen Koeffizienten (p und q in Gl 2) und einer zusammensetzungsabhängige "Gleichgewichtskonstante" lösen. Diese wird überführt in ein Problem mit zwei festen Phasen mit unbekanntem Löslichkeiten aber mit festen stöchiometrischen Koeffizienten. Aus den verfügbaren Angaben zur Löslichkeit des CSH-H₂O Systems zeigen sich 3 unterschiedliche Löslichkeitsbereiche, die auch im Modell von Glasser⁴⁸ ähnlich beschrieben werden.

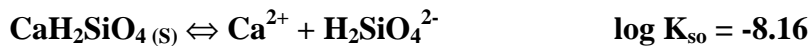
Im **Bereich I** ($C/S < 1$) liegt die Calciumkonzentration immer unter etwa 2 mMol/l, die Silikatkonzentration geht durch ein Maximum von ca. 5mMol/l. In der Lösung befinden sich also vergleichbare Konzentrationen an Ca und Silikat. Daher kann dieses System als Mischung der Komponenten SiO_2 und CaH_2SiO_4 sowohl bezüglich der Feststoffe als auch der interpretiert werden.

Im **Bereich II** ($1 < C/S < 2.5$) steigt die Calciumkonzentration der Lösung von 2mMol/l auf ca. 21 mMol/l an. Die Silikatkonzentration bleibt bei 0.1 bis 0.01 mMol/l. Deshalb kann

dieser Bereich durch die Modellsysteme $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandit) und CaH_2SiO_4 beschrieben werden.

Für $\text{C/S} > 2.5$ (**Bereich III**) ändern sich die gelösten Konzentrationen nur schwach mit zunehmendem Verhältnis von Calcium zu Silikat. Die Calciumkonzentration verbleibt auf Höhe der Portlanditsättigung (21 mMol/l) konstant. Die Silikatkonzentration bleibt auf etwa 0.01 mMol/l. Die Lösungskonzentration von Silikat wird durch die Phase CaH_2SiO_4 mit konstantem Löslichkeitsprodukt beschrieben. Der Unterschied des Bereichs III zum vorhergehenden liegt darin, daß hier 2 total unabhängige feste Phasen zur Beschreibung der CSH Phasen verwendet werden.

Die Abb. 10 mit den Daten in Tab 11 gibt das vereinfachte chemische System wieder, wie es von Berner zur Beschreibung der inkongruenten Löslichkeit der CSH Phasen bei $T=25^\circ\text{C}$ benutzt wurde. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Auflösereaktionen nach (Gl 4) zu Grunde gelegt wurden:



Werden diese Gleichungen in einem geochemischen Code verwendet, der H^+ bzw. andere Silikatspezies als Basisspezies verwendet, müssen die Log K_{so} Werte entsprechend umgerechnet werden.

Bereich I	Bereich II	Bereich III
Mischung aus	Mischung aus	Mischung aus
SiO_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
und	und	und
CaH_2SiO_4	CaH_2SiO_4	CaH_2SiO_4
		Löslichkeiten konstant
1	2.5	C/S Verhältnis

In einer neueren Arbeit des PSI⁵⁰ werden zusätzlich Hydrogarnet C_3AH_6 und Ettringit C_6ASH_32 bei der geochemischen Modellierung des Zements berücksichtigt.

Abb. 10 Modell von Berner zur Modellierung der CSH Phasen

4.3. Anwendung geochemischer Codes im Rahmen der Zementmodellierung

4.3.1. Modellierung der Löslichkeit der CSH Phasen bei geringer Ionenstärke

Geochemische Modellrechnungen im INE werden mit Hilfe des geochemischen Gleichgewichts Codes EQ3/6 durchgeführt, der die thermodynamischen Gleichgewichte zwischen Lösungen und festen Phasen berechnet. Die Modellrechnungen werden in mehreren Stufen durchgeführt:

1. Entwicklung der Beschreibungsbasis und Modellierung der Löslichkeit der CSH Phasen bei geringer Ionenstärke.
2. Berechnung der Gleichgewichte der NaCl Lösung bzw. Q-Lauge mit dem Portlandit des Zements.
3. Übertragung dieses CSH Modells auf NaCl Lösung bzw. Q-Lauge.

4. Entwicklung der Beschreibungsbasis und Modellierung der Löslichkeit der Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrat Phasen.

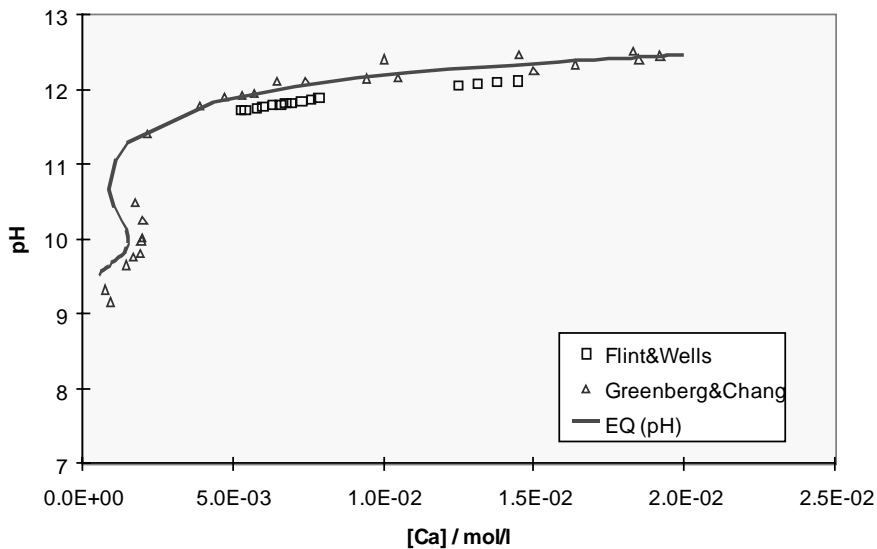
Im folgenden Schritt bezüglich der Modellierung der Zementkorrosion werden die Hauptbestandteile des festen Zementsteins nämlich die Calcium-Silikat-Hydrat (CSH) Phasen betrachtet. Zur Vereinfachung werden zunächst Rechnungen für "verdünnte" Systeme angestellt, d. h. für Systeme, für welche die Aktivitäten der Lösungsspezies nach der B-dot Methode (COM Datensatz bei EQ3/6) modelliert werden können. Entsprechend veröffentlichter Modellvorstellungen⁵¹ wurde die CSH Phasen als "solid solution" beschrieben. Analog der Arbeiten von Berner wurden eine CaH_2SiO_4 Phase definiert und solid solutions für eine calciumreiche bzw. eine silikatreiche Phase festgelegt.

Tab 10 Modellierung der CSH Phasen mit "Solid Solution" Ansatz

		$\text{SiO}_2(\text{solid})$	$\text{Ca}(\text{OH})_2\text{SiO}_2$	Portlandite
log K		-4.00	13.40	22.90
Solid Solution	I	-	1.0	1.0
	II	1.0	1.0	-

Die Abb. 11 bis Abb. 13 zeigen eine akzeptable Übereinstimmung der Ergebnisse der Modellrechnungen mit E63/6 und der für die CSH Phasen angepaßten Datenbank. Der pH und die Silikatkonzentration der Lösung werden wiedergegeben, beim Ca allerdings ist die Güte der Anpassung noch nicht hinreichend. Hier können im Solid Solution Modell, wie es in EQ3/6 verwendet wird, einige freie Parameter besser bestimmt werden.

Abb. 11 CSH Phasen: Vergleich Rechnung mit experimentellen Daten zum pH Verlauf



Mit diesen Daten wurden dann die gemessenen Daten in Ref. 37 bis Ref. 42 nachgerechnet. Es zeigte sich zunächst, daß im COM Datenfile des EQ3/6 Pakete ein Fehler bezüglich der Löslichkeit von Portlandite vorlag, der korrigiert werden mußte. Als Testfall wurde eine gesättigte Portlandite Lösung vorgegeben ($\text{pH} = 12.3$; $[\text{Ca}^{2+}] = 0.02 \text{ M}$) und die Auflö-

Abb. 12 Abhängigkeit der gelösten Calciumkonzentration vom C/S Verhältnis der festen Phasen

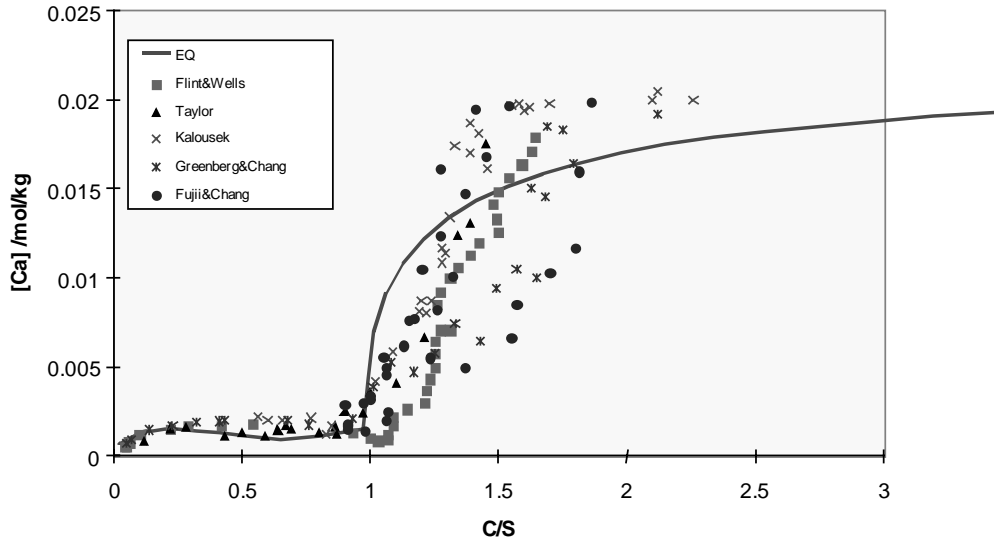
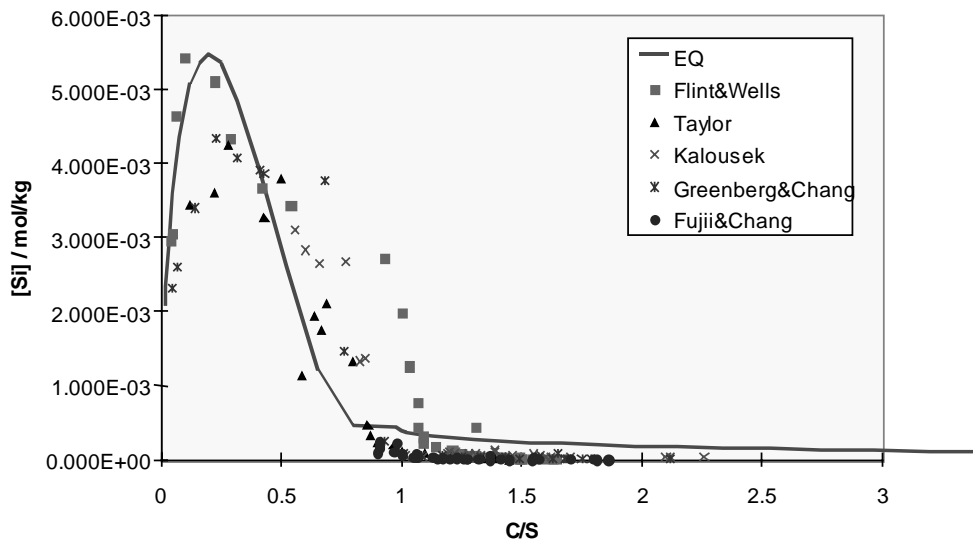


Abb. 13 Abhängigkeit der gelösten Si Konzentration vom C/S Verhältnis



sung der Silikathydrat Phasen in dieser Lösung berechnet. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Die folgenden Rechnungen beziehen sich auf die Punkten 1 bis 3. Die Entwicklung der Beschreibungsbasis und die Modellierung der Löslichkeit der Calcium-Aluminium-Silikat-Hydrat Phasen ist bisher noch nicht implementiert und bedarf der weiteren Bearbeitung.

Tab 11 Löslichkeitsmodell der CSH Phasen nach Berner

Bereich	C/S	Modell Komponenten	Fall	
	C/S = 0	SiO ₂	1	log K _{so} = -2.70
			2	log K _{so} = -2.71
I	0 < C/S < 1	SiO ₂	1	$\log K_{so} = -2.04 + \frac{0.792}{C/S-1.2}$
			2	$\log K_{so} = -1.994 + \frac{0.861}{C/S-1.2}$
		CaH ₂ SiO ₄	1	$\log K_{so} = -8.16 - \frac{1-C/S}{C/S} \cdot (0.78 + \frac{0.792}{C/S-1.2})$
			2	$\log K_{so} = -7.12 - \frac{1-C/S}{C/S} \cdot (0.79 + \frac{0.816}{C/S-1.2})$
II	1 < C/S < 2.5	Ca(OH) ₂	1	$\log K_{so} = -4.945 - \frac{0.338}{C/S-0.85}$
			2	$\log K_{so} = -4.945 - \frac{0.338}{C/S-0.85}$
		CaH ₂ SiO ₄	1	log K _{so} = -8.16
			2	log K _{so} = -7.12
III	2.5 < C/S	Ca(OH) ₂	1	log K _{so} = -5.15
			2	log K _{so} = -5.15
		CaH ₂ SiO ₄	1	log K _{so} = -8.16
			2	log K _{so} = -7.12

4.3.2. Portlanditgleichgewicht in NaCl Lösung bzw. in Q-Lauge

Tab 12 Berechnete Zusammensetzung der Salzlösungen

	Q-Lauge mol / kg Wasser	NaCl Lösung mol / kg Wasser
Cl-	9.2364	6.10
Mg ⁺⁺	4.7530	
SO ₄ ⁻⁻	0.39442	
Na+	0.30112	6.10
K+	0.21694	
pH	6.08	-
Ionenstärke	15.173 molal	6.103 molal
Aktivität des Wassers	0.466	0.754

Für die folgenden Betrachtungen wurde von einer reinen NaCl Lösung bzw. von Q-Lauge ausgegangen. Die Zusammensetzung der Lösungen ist in Tab 12 aufgeführt. Zur Beschreibung der Q-Lauge wurde eine Lösung im Gleichgewicht mit Halit berechnet.

Da für die in der 1. Stufe der Modellierung angeordneten Betrachtungen die

Silikatsättigung des Systems keine Rolle spielt, wurde der Zement ausschließlich durch die Portlandit Phase beschrieben. Unterstellt man einem Wasser/Zementwert von 0.4, wie er für den Zementstein der Abfallprodukte typisch ist, und die Phasenzusammensetzungen (Tab 4)

mit den Reaktionsgleichungen für die beiden Phasen aus Tab 5 ergibt sich die Portlandit Konzentration im festen Zementstein zu 28.7 Gew.%.

Tab 13 Phasenzusammensetzung des Zementklinkers (Mittelwerte)

Klinkerphasen	Chemische Formel	Reaktion	mittlerer Gehalt in Gew. %
Tricalciumsilicat (Alit)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S} \rightarrow 2\text{Ca}(\text{OH})_2$	63
Dicalciumsilicat (Belit)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	16

Die folgenden Rechnungen wurden mit EQ3/6 Rel. 7.2a und der zugehörigen HMW Datenbasis für $T=25^\circ\text{C}$ durchgeführt. Es wurde die Zusammensetzung der Lösungen in Kontakt mit ihren jeweiligen Bodenkörpern berechnet, anschließend ohne weiteren Kontakt mit diesen Bodenkörpern die Aufsättigung der Lösungen mit Portlandit. Dies bedeutet, daß im Falle der Q-Lauge keine Nachlösung von beispielsweise Carnallit erfolgen kann. Dieses Szenarium erscheint realistisch für die Abfallkammern eines Endlagers im Steinsalz.

In einer **gesättigten NaCl-Lösung** wird pro kg Wasser eine geringe Portlanditmenge, die etwa dem Inhalt von 0.5 g Zementprodukt entspricht, gelöst (Konzentration bezieht sich auf 1000g Wasser nicht auf Liter Lösung). Dabei steigt der pH der Lösung, welcher in reiner NaCl Lösung nicht durch die Lösung definiert ist, auf ca. 12 an. Die resultierende Calciumkonzentration beträgt dann ca. 0.01 mol/kg Wasser und steigt bei weiterer Reaktion mit Zementstein langsam an. Beim Umsatz des Portlandits aus etwa 4.5 g Zement / kg Wasser gelangt das System ins Gleichgewicht bezüglich der Sättigung mit Halit und Portlandit. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den früher im INE durchgeführten Experimenten, bei denen ein rascher Anstieg des pH bei Kontakt der NaCl-Lösung mit Zementprodukten beobachtet wurde. Abb. 14 zeigt die berechneten Konzentrationsverläufe von Na^+ , Cl^- und Ca^{2+} sowie den pH. In dieser Abbildung ist der Zementumsatz auf 1 Liter gesättigte NaCl Lösung bezogen, nicht auf 1kg Wasser (Ausgabe von EQ3/6).

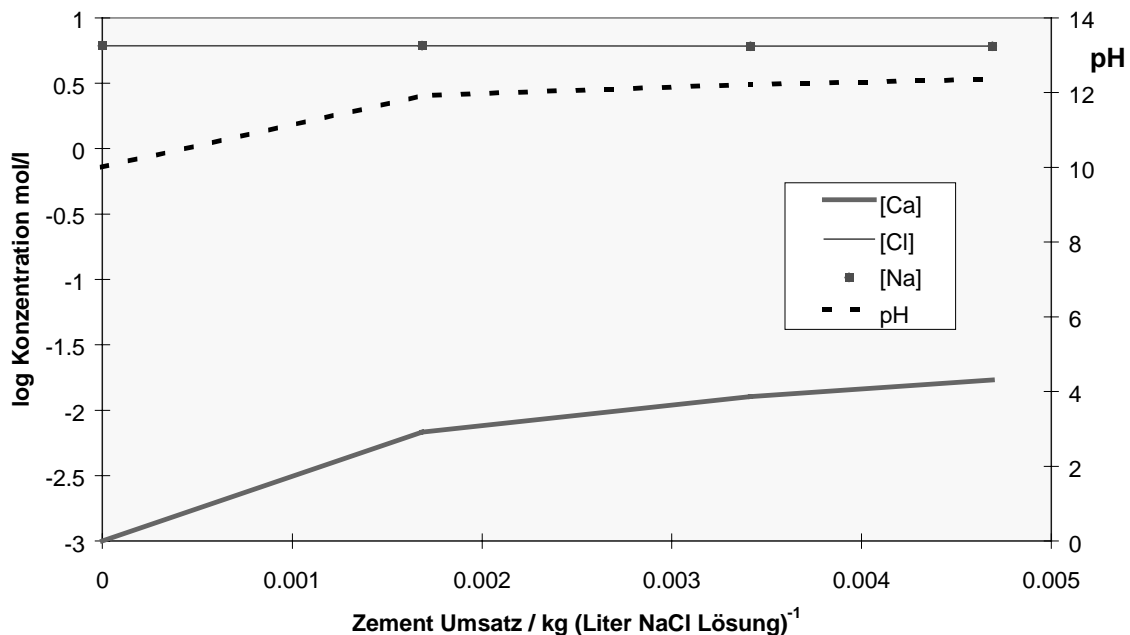
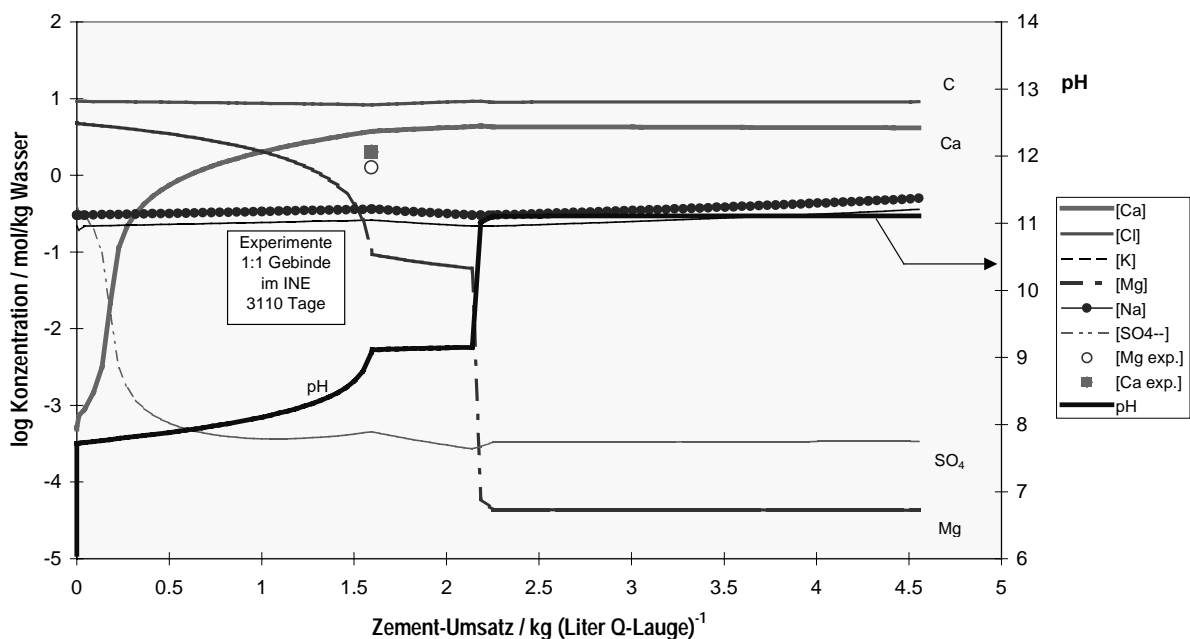


Abb. 14 Lösungskonzentration bei Wechselwirkung von NaCl-Lösung mit Zement

Der pH der **Q-Lauge** liegt im schwach sauren Bereich. Die Auflösung von Portlandit aus dem Zementstein in Q-Lauge führt zu einem instantanen Anstieg des pH auf Werte zwischen 7 und 8. Bei weiterem Umsatz des Portlandits erhöht sich der pH bis auf etwa 9. Dabei wird das Portlanditinventar aus 0.9 kg Zement (entsprechend 260g Portlandit / 1000g Wasser) umgesetzt. Mit dem Anstieg des pH ist die Abnahme der Mg Konzentration in der korrodierenden Lösung und die Zunahme der Ca Konzentration korreliert. Der Sulfatgehalt in der ursprünglichen Lösung nimmt rasch mit dem Umsatz um den Faktor 1000 ab (bis zum Umsatz von 0.1kg Zement), die Mg Konzentration nimmt von 4.7 M auf 0.055 M ab. Die festen Phasen, die bis zum Umsatz von etwa 0.9 kg Zement die Lösungszusammensetzung kontrollieren, sind Anhydrit und Mg-Oxychlorid ($Mg_2Cl(OH)_3 \cdot H_2O$). Bei einem weiteren Umsatz dominiert Brucit ($Mg(OH)_2$) das System. Dies wurde bei den Experimenten im INE als flockiger Niederschlag beobachtet. Bis zu einem Umsatz von 1.2 kg Zementstein wird der pH bei ca. 9 gepuffert. Erst bei Umsätzen über diesem Wert, d.h. wenn mehr als 350 g Portlandit pro kg Wasser umgesetzt sind, steigt der pH bis auf 12 an und es bilden sich verschiedene feste Calciumchloridhydrat Phasen. In den dann vorliegenden Lösungen findet sich kein gelöstes Magnesium. Die Lösungszusammensetzung verändert sich dabei vollständig. Diese Änderungen der Lösung sind als Funktion des Zement-Umsatzes in Abb. 15 dargestellt. In dieser Abbildung ist der Zementumsatz auf 1 Liter Q-Lauge bezogen.

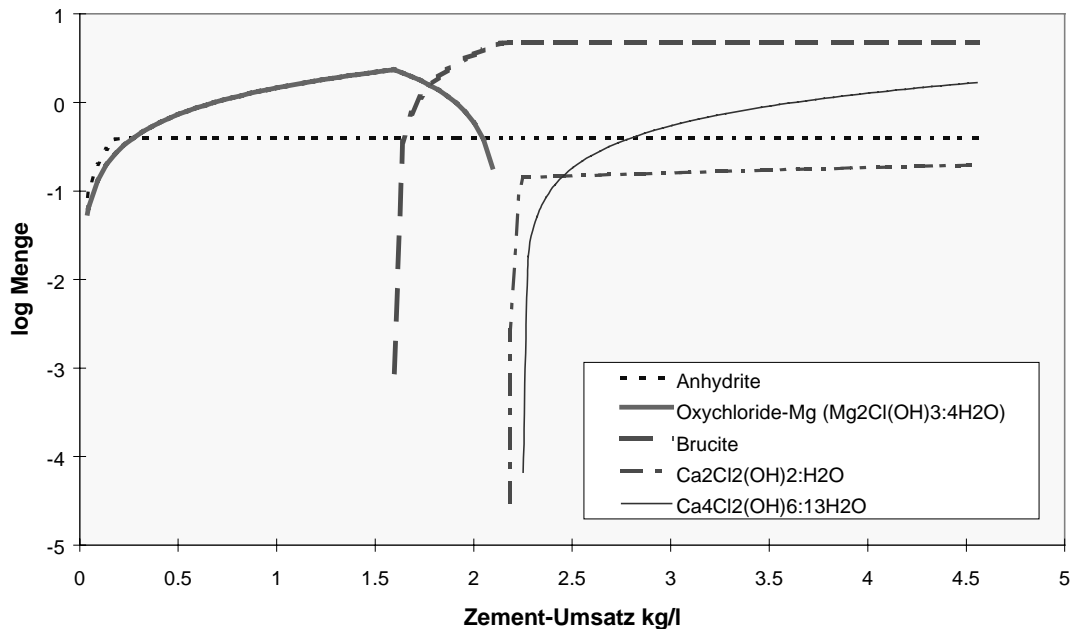
Für ein spezielles Endlagerszenario ist es im Falle der Q-Lauge wichtig die Mengenbilanzen von angreifender Lösung und Zementprodukt zu kennen. Alle Annahmen für die oben dargestellten Rechnungen wurden für reinen Zementstein getroffen. Frühere Störfallbetrachtungen für ein Endlager im Salinar gehen davon aus, daß das Verhältnis Lösungsvolumen / Zementvolumen bei etwa 1 liegt. Die Dichte des verwendeten Zementsteins beträgt etwa 1.7 kg/dm^3 , 1 Liter Q-Lauge enthält 0.679 kg Wasser. 1:1 Korrosionsexperimente wurden im INE durchgeführt und in Ref. 14 diskutiert.

Abb. 15 Berechnete und gemessene Lösungskonzentrationen bei Wechselwirkung von Zement und Q-Lauge



Die berechneten Ergebnisse in Abb. 15 sind zwar nicht in perfekter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden aus den 1:1 Gebindekorrosionsuntersuchungen. Diese 1:1 Gebinde Experimente dauerten etwa 10 Jahre (3110 Tagen), wobei nicht unbedingt angenommen werden kann, daß sich innerhalb der Dauer des Experiments das Gleichgewicht eingestellt hat, oder ob bedingt durch diffusive Transportprozesse die Reaktionen weiter andauern. Dazu kommt, daß für die Umrechnung der umgesetzten Portlandit Menge in Zementumsatz die Portlanditkonzentration im abgebundenen Zement benötigt wird. Für den in diesen Experimenten verwendeten PZ 45 liegen jedoch nur Streubreiten des Alits bzw. Blits vor. Unter dieser Voraussetzung stimmen die gemessenen Magnesium- und Calciumkonzentrationen gut mit den berechneten Werten überein.

Abb. 16 Gebildete Mineralphasen bei der Portlandit Auflösung in Q-Lauge



Die gleiche Rechnung erlaubt die Untersuchung des Austausches der Porenflüssigkeit durch Q-Lauge. Solche Prozesse können bei bestimmten Zu- bzw. Durchflußvorgängen durch Bauwerke stattfinden. Der vollständige Austausch der Porenflüssigkeit des Zementsteins (40 Vol.%) mit Q-Lauge entspricht einem Umsatz von 3.6 auf der Abszisse in Abb. 15. Dieser Wert liegt deutlich außerhalb des Bereichs, in dem das Eindringen von Q-Lauge den pH des Zementsteins ändert. Geht man aber von einem Szenario aus, bei dem die Porenflüssigkeit mehrfach (z.B. 10 mal) ausgetauscht wird, gelangt man in den Bereich eines Umsatzes von 0.36. Wie aus der Abbildung ersichtlich liegt hier der pH Wert hier bei 8. In diesem pH Bereich sind besonders die CSH-Phasen thermodynamisch nicht stabil. Für eine konkrete Fragestellung in diesem Zusammenhang muß berücksichtigt werden, daß in Beton die Menge des Zuschlagstoffes (Kies oder Salz) zwischen 50 und 60% beträgt. Abhängig von der Herstellung und den Zuschlagstoffen weist Zementstein auch eine andere Porosität auf.

4.4. Erweiterte Datenbasis

Das Pitzermodell, in seiner ursprünglichen Form, beschreibt die Thermodynamik von Mischungen aus Elektrolyten, in denen Paar- und Komplexbildung zwischen den Komponenten kaum eine Rolle spielt. In dieser Theorie werden erheblich weniger Komplexe und mehr Wechselwirkungen zwischen den Ionen berücksichtigt als es bei den in gering konzentrierten Mischungen anwendbaren Beschreibungsniveaus üblich ist (Davies, SIT, etc.). Daher sind in den verschiedenen Datenbasen unterschiedliche Spezies aufgeführt. Im Gegensatz zu den in Kap. 4.3 vorgestellten Rechnungen in einem reinen Portlandit System wurden im folgenden zusätzlich Silicat und Aluminat Species in die Datenbank integriert. Pitzerkoeffizienten und festen Zementphasen sind in /52/ angegebenen. In Ref. /52/ sind Werte für die binären Wechselwirkungen zwischen unterschiedlich geladenen Spezies β^0 , β^1 , β^2 , und C^ϕ gegeben (insbesondere für im zu betrachtenden System relevanten Species $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, $Al(OH)_4^-$), θ für Wechselwirkungen zwischen gleichsinnig geladenen Spezies ($H_2SiO_4^{2-}/Cl^-$), λ ($H_2SiO_4^-/Ca^{2+}$, Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^-), ξ für Wechselwirkungen zwischen Kation, Anion und neutralen Spezies, ψ für Anion-Anion-Kation Wechselwirkungen. Folgende Systeme wurden mit der HMW Datenbasis in EQ3NR/EQ6 Rel. 7.2a bzw. dieser ergänzten Datenbasis nach /52/ durchgeführt:

- carbonatfreie Zement-NaCl Lösung (EQ3/6 Rechnung),
- carbonatfreie Zement - Q-Lauge (EQ3/6 Rechnung),
- Berechnung der Carbonatkonzentration aus dem Gleichgewicht mit Calcite,

Tab 14 Erweiterte EQ3/6 Datenbasis für Zementphasen

Name	Formel										log K _{sp}	
Jennite	9CaOx6SiO ₂ x11H ₂ O	-18	H ⁺	9	Ca ²⁺	20	H ₂ O	6	SiO ₂ (aq)		150.8	
CSH(0.8)	Ca _{0.8} *SiO ₂ xH ₂ O	-1.6	H ⁺	0.8	Ca ²⁺	1	H ₂ O	1	SiO ₂ (aq)		11.07	
CSH(1.1)	Ca _{1.1} *SiO ₂ xH ₂ O ₃	-2.2	H ⁺	1.1	Ca ²⁺	3	H ₂ O	1	SiO ₂ (aq)		16.71	
CSH(1.8)	Ca _{1.8} *SiO ₂ x5H ₂ O	-3.6	H ⁺	1.8	Ca ²⁺	5	H ₂ O	1	SiO ₂ (aq)		32.54	
C3AH6	Ca ₃ Al ₂ OH ₁₂	-12	H ⁺	3	Ca ²⁺	2	Al ³⁺	12	H ₂ O		78.79	
Friedel's salt	3CaOxAl ₂ O ₃ xCaCl ₂ x10H ₂ O	-12	H ⁺	4	Ca ²⁺	2	Al ³⁺	2	Cl ⁻	16	H ₂ O	72.04
C3AH6AU	Ca ₃ Al ₂ OH ₁₂	-12	H ⁺	3	Ca ²⁺	2	Al ³⁺	12	H ₂ O		81.75	
C3AS0.5	Ca ₃ Al ₂ OH ₁₂	-12	H ⁺	3	Ca ²⁺	2	Al ³⁺	11	H ₂ O	0.5	SiO ₂ (aq)	74.12
C3ASH4	Ca ₃ Al ₂ OH ₁₂	-12	H ⁺	3	Ca ²⁺	2	Al ³⁺	10	H ₂ O	1	SiO ₂ (aq)	69.35
C2ASH8	Ca ₂ Al ₂ SOH ₁₂	-10	H ⁺	2	Ca ²⁺	2	Al ³⁺	13	H ₂ O	1	SiO ₂ (aq)	49.68
C3ASH4	Ca ₃ Al ₂ OH ₁₂	-12	H ⁺	3	Ca ²⁺	2	Al ³⁺	10	H ₂ O	1	SiO ₂ (aq)	69.35
GH/AU	Ca ₂ Al ₂ SiOH ₁₂	-10	H ⁺	2	Ca ²⁺	2	Al ³⁺	13	H ₂ O	1	SiO ₂ (aq)	49.38
C2AH8	Ca ₂ Al ₂ OH ₁₂	-10	H ⁺	2	Ca ²⁺	2	Al ³⁺	13	H ₂ O		59.67	
Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ x26H ₂ O	-12	H ⁺	2	Al ³⁺	3	SO ₄ ²⁻	6	Ca ²⁺	38	H ₂ O	60.81

Zunächst wurde die Korrosion von Zement in Q-Lauge für unterschiedliche Zement zu Lösungsverhältnisse berechnet (Korrosionsverlauf). Hierzu wurde Zement als "special reactant" definiert und mit der zuvor berechneten Zusammensetzung der Q-Lauge in Reaktion gebracht. Folgende Zusammensetzungen (Tab 15) liegen den nachfolgenden Rechnungen zu Grunde:

Tab 15 Zusammensetzung von Zement und Q-Lauge in den Modellrechnungen

Element	Zement mol/kg	Q-Lauge mol/kg H ₂ O	Lösung nach Reaktion mit 0.1kg Zement mol/kg H ₂ O
Cl		8.59	8.37
K		0.79	0.08
Mg	0.44	4.01	5.15E-06
Na		0.58	0.56
S	0.22	0.40	2.36E-04
Ca	8.15		3.90
Si	2.38		2.41E-07
Al	0.70		1.44E-07
O	31.25	55.6	
H	15.87	111.2	
pH		3.81	

Wie bereits in den vorhergehenden Berichten dargelegt, wird 1 kg Wasser und den Bestandteilen der Q-Lauge mit 1 kg Zement entsprechend der genannten Zusammensetzung in Kontakt gebracht. Der Korrosionsfortschritt wird simuliert, indem inkrementell geringe Mengen des Zements mit der Lösung ins Gleichgewicht gebracht werden und jeweils die Bilanzen der festen Phasen und der Lösungsbestandteilen berechnet wird. Dieser Prozeß wird solange fortgesetzt, bis die gesamte Zementmenge (hier maximal 1 kg) verbraucht ist. Der Vergleich der Zusammensetzungen in Tab 15 zwischen den Zusammensetzungen der Q-Lauge und der nach der Korrosion von 0.1 kg Zement resultierenden Lösung zeigt, daß am Ende der Reaktion die magnesiumreiche Q-Lauge in eine calciumreiche Lösung überführt wird.

4.5. Anwendungsrechnungen mit der erweiterten Datenbasis

4.5.1. Zement-NaCl Lösung

Im vorhergehenden Kapitel 4.3.2 wurden Rechnungen mit EQ3/6 Rel. 7.2a und der zugehörigen HMW Datenbasis für T=25°C für das System Portlandit - NaCl Lösung vorgestellt. Es wurde die Zusammensetzung der Lösungen in Kontakt mit ihren jeweiligen Bodenkörpern (hier NaCl) berechnet, anschließend ohne weiteren Kontakt mit dem Bodenkörper die Aufsättigung der Lösungen mit Portlandit.

Unter Verwendung der Zementzusammensetzung aus Tab 15 ergibt sich ein sehr ähnliches Ergebnis. Der pH steigt nach geringem Umsatz auf Werte um 12.3 an und das System gelangt in ein Gleichgewicht.

4.5.2. Zement - Q-Lauge

Das System Q-Lauge-Zement wurde ebenfalls bereits vorgestellt. Der pH der **Q-Lauge** liegt im schwach sauren Bereich. Die Auflösung von Portlandit aus dem Zementstein in Q-Lauge führt zu einem instantanen Anstieg des pH auf Werte zwischen 6 und 7. Mit den Daten der Tab 15 wurden Rechnungen für die Feststoffzusammensetzung von Zement durchgeführt. In dieser Tabelle ist auch die Lösungszusammensetzungen für den Korrosionsfortschrittes von 0.1kg Zement bezogen auf 1 kg Wasser aufgeführt. Die resultierende Lösung enthält kaum noch Mg²⁺, der pH ist auf 11.16 angestiegen. Mittels der Dichte der Q-Lauge (1.32 g/cm³) und des Zementprodukts (2 g/cm³) sowie mit dem Anteil des Zementes im Abfallprodukt oder

Bauwerk kann dieser Wert auf reale Endlagerbedingungen umgerechnet werden. In die Rechnung kann auch ein Lösungsaustausch in einer Lagerkammer einbezogen werden.

Tab 16 Berechnete Lösungszusammensetzung bei Wechselwirkung von Q-Lauge mit Zement

log zi	Al(OH) ₄ ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	pH
-7	4.58·10 ⁻¹²	8.16·10 ⁻⁶	8.41	5.99·10 ⁻¹	4.00	5.77·10 ⁻¹	3.88·10 ⁻¹	2.38·10 ⁻⁶	6.13
-6	2.16·10 ⁻¹²	8.16·10 ⁻⁵	8.41	5.99·10 ⁻¹	4.00	5.77·10 ⁻¹	3.88·10 ⁻¹	8.56·10 ⁻⁷	6.46
-5	1.59·10 ⁻¹¹	1.10·10 ⁻⁴	8.41	5.99·10 ⁻¹	4.00	5.77·10 ⁻¹	3.88·10 ⁻¹	7.40·10 ⁻⁹	7.20
-4	2.22·10 ⁻¹¹	1.15·10 ⁻⁴	8.41	6.00·10 ⁻¹	4.00	5.76·10 ⁻¹	3.81·10 ⁻¹	1.52·10 ⁻¹⁰	7.80
-3	2.40·10 ⁻¹¹	2.95·10 ⁻⁴	8.50	6.09·10 ⁻¹	3.90	5.77·10 ⁻¹	2.37·10 ⁻¹	1.63·10 ⁻¹⁰	7.80
-2	4.42·10 ⁻¹¹	0.40	8.50	7.08·10 ⁻¹	3.22	5.76·10 ⁻¹	8.90·10 ⁻⁴	1.93·10 ⁻¹⁰	7.85
-1.5	1.63·10 ⁻¹⁰	2.10	8.56	7.79·10 ⁻¹	1.50	5.74·10 ⁻¹	2.60·10 ⁻⁴	1.95·10 ⁻¹⁰	8.05
-1.3	2.32·10 ⁻⁹	3.56	8.54	7.78·10 ⁻¹	3.67·10 ⁻²	5.73·10 ⁻¹	2.51·10 ⁻⁴	2.15·10 ⁻¹⁰	8.90
-1.2									11.14
-1	1.44·10 ⁻⁷	3.90	8.37	7.99·10 ⁻²	5.15·10 ⁻⁶	5.61·10 ⁻¹	2.36·10 ⁻⁴	2.41·10 ⁻⁷	11.16

Die Tab 16 zeigt den Konzentrationsverlauf für wesentliche Elemente sowie die Veränderung des pH als Funktion des Korrosionsfortschritts. Die berechneten festen Phasen sind auch in diesem Fall Brucit, Portlandit und einige Silicat-Aluminat Phasen.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die geochemische Modellierung der Zementkorrosion im Endlager liefert eine Vorhersage des pH Wertes, der Zusammensetzung der Porenflüssigkeiten und der Existenz von festen Phasen. Damit war es z.B. möglich die Ausbreitung einer pH Fahne in einer schweizerischen Endlagerstudie zu berechnen. Das hierfür von Berner entwickelte Modell läßt sich nicht direkt auf die Problemstellung in einem salinaren Endlager anwenden, so daß hierfür geeignete Entwicklungen nötig sind. In dieser Arbeit werden im wesentlichen die Löslichkeitsmodelle der CSH-Phasen nach Glasser^{46,53} bzw. Berner^{43,54,55} verwendet.

Im Rahmen der hier vorgestellten Rechnungen wurde sowohl auf die Standard Datenfiles des EQ3/6 Paketes Rel. 7.2a zurückgegriffen. Zur Berechnung des CSH – Portlandit Systems wurde die data0.com Datenbank verwendet, in der die "solid solutions" bestehend aus CaH₂SiO₄ und Portlandit zusätzlich eingeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen können die experimentellen Werte hinreichend beschreiben. Für konzentrierte Salzlösungen bei hohen Ionenstärken ist es erforderlich das Pitzermodell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten zu verwenden. Im File "data0.pit" fehlen alle "single-salt parameters" und "interaction coefficients", die SiO₂(aq) betreffen. Entsprechende Daten existierten in EQ3/6 Datenbasen bisher nur für relativ saure Bedingungen (pH<5), wie sie sich bei der Glaskorrosion im allgemeinen einstellen können. Diese können für die basischen Bedingungen, wie sie sich in Kontakt der Lösungen mit Zement einstellen, nicht a priori verwendet werden. Pitzer Koeffizienten zusammen mit einem entsprechenden Modell der relevanten Zementphasen wurden von Reardon angegeben⁵⁶. Diese Daten sind allerdings nicht direkt kompatibel mit EQ3/6. Es sind daher erhebliche Anpassungen der Datenbasis erforderlich. Als erster Test wurde das gleiche Modell wie oben verwendet und die Auflösung von SiO₂ in Portlandit Lösung berechnet. Es wurde keine zusätzlich erhöhte Ionenstärke betrachtet. Es zeigt sich, daß der mit beiden Datensätzen berechnete pH gut übereinstimmt. Allerdings wird bei Verwendung der Daten nach Reardon bei Auflösung von 0.022 mol SiO₂ ein Gleichgewicht erreicht.

Die Löslichkeiten der festen Phasen sind nicht identisch mit denjenigen des HMW Datensatzes von EQ3/6.

Pitzerkoeffizienten und feste Zementphasen sind in /57/ angegeben. Mit diesen kann das reine Portlandit System durch Silicat und Aluminat Species erweitert werden. Diese Koeffizienten wurden in die Datenbank integriert. In Ref. /52/ sind Werte für die binären Wechselwirkungen zwischen unterschiedlich geladenen Spezies β^0 , β^1 , β^2 , und C^ϕ gegeben (insbesondere für im zu betrachtenden System relevanten Spezies $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, $Al(OH)_4^-$), θ für Wechselwirkungen zwischen gleichsinnig geladenen Spezies ($H_2SiO_4^{2-}/Cl^-$), λ (H_4SiO_4/Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^-), ξ für Wechselwirkungen zwischen Kation, Anion und neutralen Spezies, ψ für Anion-Anion-Kation Wechselwirkungen. Darüberhinaus sind eine Reihe fester Phasen beschrieben, die ebenfalls in die Datenbank integriert wurde.

Die Korrosion von zementierten Abfällen in Salzlösungen kann mit den hier vorgestellten Methoden gut vorhergesagt werden, wobei die berechneten Ergebnisse in hinreichender Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden aus den 1:1 Gebindekorrosionsuntersuchungen stehen. Diese 1:1 Gebinde Experimente dauerten etwa 10 Jahre (3110 Tagen), wobei nicht unbedingt angenommen werden kann, daß sich innerhalb der Dauer des Experiments ein Gleichgewicht eingestellt hat. Außerdem hängt die Korrelation zwischen den berechneten und gemessenen Werten wesentlich von der zu Grunde gelegten Portlanditkonzentration im Zement ab. Dieses wiederum wurde nicht direkt gemessen, sondern aus Mittelwerten der Zements abgeschätzt. Eine nicht perfekte Übereinstimmung ist daher nicht verwunderlich.

6. Ausblick

In dieser Arbeit sind Grundlagen der geochemischen Modellierung der Korrosion von Zementprodukten in endlagerrelevanten Lösungen zusammengefaßt. Diese Modellierung basiert auf thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen, wobei die chemischen Aktivitäten in den hoch salinaren Lösungen mittels Pitzer Gleichungen berechnet werden. Das Pitzermodell, welches die Thermodynamik von Mischungen aus Elektrolyten, in denen Paar- und Komplexbildung zwischen den Komponenten kaum eine Rolle spielt, beschreibt, wird hier auf ein System angewandt, in denen sehr große Differenzen zwischen den einzelnen gelösten Komponenten bestehen. In Tab 15 beträgt das Verhältnis zwischen Cl^- und Si mehr als 7 Größenordnungen. Dieses Problem kommt im Rahmen der Fortsetzung dieser Arbeiten besonders zur Geltung, wenn Lösungskonzentrationen von Radionukliden, besonders von Uran und weiteren Actinidenelementen in Korrosionslösungen von Zement berechnet werden. Hierdurch werden erhebliche Anforderungen an die Lösungsverfahren der Gleichgewichtscodes EQ3NR/EQ6 gestellt. Es wird erwartet, daß neuere Versionen dieses Codes besseres Konvergenzverhalten bei Verwendung des Pitzerformalismus aufweisen. Es liegt auf der Hand, daß der pH einen wesentlichen Einfluß auf die Löslichkeit von Radionukliden aus der Abfallmatrix hat. Die Speziation der Radionuklide hängt aber stark von der Zusammensetzung der Lösungen ab, so können mehr oder weniger mobile Radionuklidspezies entstehen, deren Migrationseigenschaften sowohl von den gelösten Spezies als auch von der Verfügbarkeit von sorbierenden festen Phasen abhängen.

7. Acknowledgement

Die Zusammenstellung dieses Berichts erfolgte in Rahmen des Projekts: "Erstellung eines integrierten Nahfeldmodells von Gebinden hochaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben: geochemisch fundierter Quellterm für HAW-Glas, abgebrannte Brennelemente und Zement" im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS).

8. Literatur

- 1 IAEA, "Disposal of Radioactive Wastes", Proc. Conf. Monaco, 1959 (2 Vols.), Vienna 1960.
- 2 IAEA, "Chemical Treatment of Radioactive Wastes", Technical Report Series No. 89, Vienna 1968.
- 3 IAEA, "Leach Testing of Immobilized Radioactive Waste Solids. A Proposal for a Standard Method", ed. E.D. Hespe, At. Energy Rev. 9, 195-207, 1971.
- 4 International Organization for Standardization, "Long-term leach testing of solidified radioactive waste forms.", ISO--6961-1982(E).
- 5 Rees, J.H. "A discussion of leach test procedures relevant to the evaluation of intermediate level waste forms." Report AERE-R-10782, 1984.
- 6 Oversby, V.M., "Leach testing of waste forms: interrelationship of ISO- and MCC-type tests.", UCRL--87621; Conference: Materials Characterization Center workshop on leaching, Gaithersburg, 19 May 1982.
- 7 Rudolph G., R. Köster, "Verfestigung radioaktiver Abfälle mit anorganischen Bindern (Literaturübersicht)", KfK 2535, 1977.
- 8 Rudolph, G.; Köster, R., "Immobilization of strontium and cesium in intermediate-level liquid wastes by solidification in cements." Scientific basis for nuclear waste management. Plenum Press. p. 467-470, 1979.
- 9 Rudolph G., S. Luo, P. Vejmelka, R. Köster, "Untersuchung zum Abbindeverhalten von Zementsuspensionen", KfK 3401, 1982.
- 10 Rudolph, G., R. Köster "Stoffliche Untersuchungen zur Verfestigung mittelaktiver Abfallösungen mit Zement: Auslaugbarkeit von Caesium und Strontium." KfK 2842, 1979.
- 11 Vejmelka P., G. Rudolph, R. Köster, "Auslaug- und Korrosionsuntersuchungen an zementierten LAW/MAW-Abfallprodukten", KfK 3413, 1982.
- 12 Bechthold W. et al, "Eignungsprüfung der Schachanlage Konrad für die Endlagerung radioaktiver Abfälle", KfK 3428, 1983.
- 13 Köster R., P. Vejmelka., H. Brunner, B. Ganser, "Characterisation of low and intermediate level cemented waste forms." Int. Seminar on Radioactive Waste Products, Jülich, 10-13 June, 1985, Juel-Conf-54, S. 240-254.
- 14 Vejmelka P., G. Rudolph, W. Kluger, R. Köster, "Die Konditionierung radioaktiver Abfallösungen durch Zementierung", KfK 4800, 1990.
- 15 Köster, R.; Krämer, R.; Kroebe, R. "Disposal and fixation of medium- and low-level liquid wastes in salt caverns. In situ solidification." Proc. Symp. on the underground disposal of radioactive wastes, Otaniemi, Finland, 2 - 6 Jul 1979, IAEA-SM-243/16.
- 16 Akbar Abdul H., R.Köster, G. Rudolph "Solidification of radioactive waste solutions by pelletization technique." KfK 2941, 1980.
- 17 Krämer, R.; Köster, R.; Kroebe, R. "Behälterlose Einlagerung von MAW/LAW in Salzkavernen." Jahrestagung Kerntechnik '80, Berlin, 25 - 27 Mar, 1980, S. 477-480.
- 18 Möckel H., R. Köster, "Untersuchungen zur Strahlenbeständigkeit von zementierten LAW/MAW-Produkten." KfK 3045, 1980.

- 19 Johnsen P., P. Vejmekla, R. Köster, H. Brunner, "Activity release from waste packages containing cemented waste forms under mechanical and thermal stresses." *Proc. Waste Management* 85, Vol. 3, p 321-326, 1985.
- 20 Köster R., G. Rudolph, "Das Gleichgewichtskonzept - ein neuer Ansatz zur Abschätzung der Langzeit-Radionuklidfreisetzung aus einem Endlager für radioaktive Abfälle." KfK 4406, 1988.
- 21 Kienzler B., Korthaus E., Köster R., "Modellrechnungen zum Korrosions- und Auslaugverhalten von zementierten Abfallprodukten." KfK 3612, 1983.
- 22 Kienzler B., "Modellrechnungen zum Korrosions- und Auslaugverhalten von zementierten Abfallprodukten. Dokumentation des Programms 'DIFMOD'." KfK 3905, 1985.
- 23 Kienzler B., Köster R.H. "Experimental and theoretical investigations of corrosion mechanisms in cemented waste forms." *Nucl. Technol.* v. 71(3) p. 590-596, 1985.
- 24 Verein Deutscher Zementwerke, "Zement Taschenbuch", 48. Ausgabe, Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, ISBN 3-7625-1491-7, 1984.
- 25 Powers, T.C., Brownyard, T.L., "Studies of the physical properties of hardened portland cement paste.", Research Laboratories, Portland Cement Association, Bulletin No. 22, 1984.
- 26 Biczok, J., "Betonkorrosion, Betonschutz", Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 1968.
- 27 Lagerblad B., J. Trägårdh, "Conceptual Model for concrete long time degradation in a deep nuclear waste repository", SKB Technical Report 1995
- 28 W. Riedel, "Die Korrosionsbeständigkeit von Zementmörteln in Magnesiumsalzlösungen", *Zement, Kalk, Gips*, 6, 286-296, 1973.
- 29 Smolczyk H.G., "Some observations and new aspects concerning sea-water action on concrete in the tidal zone", *Rilem Bulletin*, 30, 1966/1967.
- 30 Heppner J., S. Peter, O. Weickhard, "Zur Beständigkeit von Tiefbohrzementen gegenüber Formationswässern mit höherem Gehalt an Magnesium", *Erdöl-Erdgas-Zeitschrift*, 84. Jahrgang, 371, 1968.
- 31 Torres M., M.C. Ruiz-Lopez, P. Vejmelka, unveröffentlichter Bericht, 1982.
- 32 Smolczyk H.G. "Supplementary Paper III-31, Chemical Reactions of strong chloride solutions with concrete", *Proc. 5th Int. Symp. Chem.*, Tokyo, Vol. III, p. 274, 1968.
- 33 Kienzler B. "A Coupled Migration/Speciation Code - Demonstrated by Modeling the Migration of Americium in a column", *Proc. Int. Conf. on Mathematics & Computations, Reactor Physics & Environ. Analysis*, Portland, Oregon, USA, April 30 -May 4 1995, ANS, La Grange Park, S. 421-430.
- 34 Appelo C.A.J., Postma D., "Geochemistry, groundwater and pollution", A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, ISBN 90 5410 195 9, 1994.
- 35 Duchesne J., Reardon E.J., "Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions", *Cem. Concr. Res.* 25(5), 1043-53, 1995.
- 36 Warren, C. J.; Reardon, E.J. "The solubility of ettringite at 25°C", *Cem. Concr. Res.*, 24(8), 1515-24, 1994.
- 37 Flint E.P., Wells L.S., "Study of the system CaO-SiO₂-H₂O at 30°C and the reaction of water on the anhydrous calcium silicates", *J. Research NBS*, Vol. 12, 751, 1934.
- 38 Fujii K., Kondo W., "Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrates in water at 30°C", *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* Vol. 2, 645, 1981.
- 39 Greenberg S.A., Chang T.N., "Investigation of the hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25°C", *J. Phys. Chem.* Vol. 69, 1151, 1965.
- 40 Kalousek G.L., "Application of differential thermal analysis in a study of the system lime-silica-water", *Proc. 3rd Int. Symp. on Chem. of Cements*, London, 296, 1952.

-
- 41 Roller P.S., Ervin Jr. G., "The system calcium oxide-silica-water at 30°C. The association of silicate ion in dilute alkaline solution", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 62, 461, 1940.
 - 42 Taylor H.F.W., "Hydrated calciumsilicates, part I. Compound formation at ordinary temperatures", *J. Chem. Soc. London*, Vol. 276, 3682, 1950.
 - 43 Berner U., "A Thermodynamic Description of the Evolution of pore Water Chemistry and Uranium Speciation during the Degradation of Cement", PSI Paul Scherrer Institut, PSI Bericht Nr. 62, 1990.
 - 44 Glasser F.P., Atkins M., "Cements in radioactive waste disposal", *MRS Bulletin*, 33-38, December 1994.
 - 45 Wolery Th. J., "EQ3/6, A software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 7.0)" Report UCRL-MA-110662 PT 1, 1992.
 - 46 M. Atkins, D.G. Bennett et al., "A thermodynamic model for blended cements", *Cement and Concrete Research* Vol.22, 497-502, 1992.
 - 47 Chermak, J.A., Rimstidt, J. D. "Estimating the thermodynamic properties (ΔG_f^0 und ΔH_f^0) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions", *Am. Mineral.*, 74(9-10), 1023-31, (1989).
 - 48 Bennet D.G.; Read D.; Atkins M. and F.P. Glasser "A Thermodynamic model for blended cements. II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies", *Journal of Nuclear Materials* 190, 315-325, 1992.
 - 49 Berner U., "Evolution of Pore Water Chemistry during Degradation of Cement in a Radioactive Waste Repository Environment", *Waste Management*, Vol. 12, pp. 201-219, 1992.
 - 50 Neall F.B. "Modelling of the near-field chemistry of the SMA repository at the Wellenberg Site", Paul Scherrer Institut (PSI), PSI Bericht Nr. 94-18, 1994.
 - 51 Lea F.M., "The chemistry of cement and concrete", Chemical Publishing Company Inc., 3rd Edition, 1971.
 - 52 Revertegat E., Adenot F., Richet C., Wu L., Glasser F.P., Daminot D., Stronach S.A., "Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment", Report EUR 17642, 1997.
 - 53 Bennet D.G.; Read D.; Atkins M. and F.P. Glasser "A Thermodynamic model for blended cements. II: Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies", *Journal of Nuclear Materials* 190, 315-325, 1992.
 - 54 Berner U., "Evolution of Pore Water Chemistry during Degradation of Cement in a Radioactive Waste Repository Environment", *Waste Management*, Vol. 12, pp. 201-219, 1992.
 - 55 Neall F.B. "Modelling of the near-field chemistry of the SMA repository at the Wellenberg Site", Paul Scherrer Institut (PSI), PSI Bericht Nr. 94-18, 1994.
 - 56 Reardon E. J. "An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems", *Cement and Concrete Research*, 20, 157-192, 1990.
 - 57 Revertegat E., Adenot F., Richet C., Wu L., Glasser F.P., Daminot D., Stronach S.A., "Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment", Report EUR 17642, 1997.