

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6716

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

Asse

Probennahme und Auswertung 2001

Bernhard Kienzler*, Martina Schlieker*, Wolfram Schüßler*,
Volker Metz*, Detlev Hentschel*, Cordula Nies*,
Norbert Kerner*, August Seither*

Herbert Meyer⁺, Guido Bracke⁺

*Forschungszentrum Karlsruhe, GmbH
Institut für Nukleare Entsorgung (INE)

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

Impressum der Print-Ausgabe:

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

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

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

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht stellt experimentelle Befunde von Auslaug- und Korrosionsexperimenten mit simulierten zementierten Abfallprodukten vor, die an Gebinden in realer Größe über einen Zeitraum von mehr als 20 Jahren in Salzlösungen bzw. Wasser gewonnen wurden. Die Messungen erstrecken sich auf pH/Eh, Dichten und Zusammensetzungen der Lösungen sowie die Freisetzung der Radionuklide Cs, U und Np. Das Verhalten der Abfallprodukte hängt vom Porenvolumen des abgebundenen Zementproduktes ab. Dieses ist proportional zu dem Wasser zu Zement Verhältnis. Cäsium wird im magnesiumgesättigten Lösungen linear mit der Zeit freigesetzt, wobei nach 20 Jahren in den Auslauglösungen z.T. mehr als 50% des Inventars beobachtet werden. In NaCl-Lösungen liegt die Cs-Freisetzung zwischen 20 und 30%. Die Uranfreisetzung ist weitgehend unabhängig von der Dauer des Experiments ($t > 1$ a). Die Urankonzentration in den Lösungen wird durch thermodynamische Gleichgewichte bestimmt. Np wird nur in Konzentrationen gemessen, die im Bereich der Nachweisgrenze liegen.

Abstract

The paper presents the experimental findings of full-scale leach tests performed on simulated cemented waste forms for more than 20 years in salt brines and water. Measurements cover pH/Eh, density, and the composition of leachates as well as the release of radionuclides such as Cs, U and Np. Performance of the waste forms depends on the pore volume of the hardened cement which is correlated to the water/cement ratio. Cesium is released linearly with time in magnesium saturated brines leading to significant amounts (50% and above of total amount) released into the leachate. In NaCl solutions, Cs release was ranging from 20 to 30% of total amount. Uranium release is independent of duration of the leach ($t > 1$ a), U concentrations are controlled by thermodynamic equilibrium. The total release of Neptunium is low and its concentration in the leachates is close to the detection limit.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Beschreibung der Auslaugexperimente	1
3	Probennahme auf der Schachtanlage Asse im Mai 2001	3
4	Ergebnisse	4
4.1	Dichte.....	4
4.2	pH/Eh Werte	7
4.3	Elementkonzentrationen	8
4.3.1	Haupt-/Matrixelemente	8
4.3.2	Spurenelemente	13
4.3.3	Feststoffe	14
4.3.4	Radionuklide	14
5	Diskussion.....	16
5.1	Dichte.....	16
5.2	pH-Werte	19
5.3	Redoxzustand.....	21
5.4	Elementkonzentrationen im Vergleich mit Modellrechnungen.....	24
5.5	Radionuklide	25
6	Zusammenfassung und weitere Untersuchungen.....	26
7	Literatur	28
Anhang A	Tabellen	31

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 2-1	Eigenschaften der 1:1 Gebinde-Tests im FB Asse	2
Tab. 2-2	Zusammensetzung der Auslaugmedien in den Asse 1:1 Experimente	3
Tab. 7-1	Zusammensetzung der Proben #25 - #36	31
Tab. 7-2	Gemessene pH, Eh und Dichten aus der Probennahme am 11.5. 2001 sortiert nach W/Z	33
Tab. 7-3	Gemessene Zusammensetzung einer Feststoffprobe aus Versuch #27 (Probennahme am 11.5. 2001)	35
Tab. 7-4	Gemessene Uran-Konzentration (Probennahme am 11.5. 2001)	36
Tab. 7-5	Nachweisgrenze der gemessenen Elementkonzentrationen	36
Tab. 7-6	Gemessene Elementkonzentrationen in den Lösungen der Q-Lösungs- Systeme (Probennahme im Mai 2001, Proben gefiltert durch 450nm)	37
Tab. 7-7	Gemessene Elementkonzentrationen in den Lösungen der Q-Lösungs- Systeme (Probennahme im Mai 2001, Proben ungefiltert)	39
Tab. 7-8	Gemessene Elementkonzentrationen in den Lösungen der NaCl- Lösungs-Systeme (Probennahme im Mai 2001, Proben gefiltert durch 450nm)	41
Tab. 7-9	Gemessenen Elementkonzentrationen in den Lösungen der NaCl- Lösungs-Systeme (Probennahme im Mai 2001, Proben nicht gefiltert)	42
Tab. 7-10	Gemessene Cäsium-Aktivität (Probennahme am 11.5. 2001)	43

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 4-1	Gemessene Dichten von durch Zementkorrosion alterierten Q-Lösungen	4
Abb. 4-2	Gemessene Dichten von Zementprodukten im ursprünglichen NaCl-Lösungs System	5
Abb. 4-3	Dichten als Funktion der Auslaugdauer in Q-Lösung für verschiedene W/Z Verhältnisse.	5
Abb. 4-4	Dichte in Abhängigkeit von der Zeit (Versuch #34 mit einem W/Z von 0,5) in Q-Lösung.	6
Abb. 4-5	pH-Wert in Abhängigkeit von der Zeit (Versuch #34 mit einem W/Z von 0,5) in Q-Lösung. Gerade: Trendlinie der pH-Werte "mitte"	7
Abb. 4-6	Eh-pH Diagramm für die im Mai 2001 gemessenen Proben (Q-Lösungs-Systeme : pH < 10, NaCl-Lösungs-Systeme: pH >10).	8
Abb. 4-7	Ca, Mg und SO ₄ -Konzentration und pH-Wert der in Q-Lösung korrodierten Proben	9
Abb. 4-8	Ca, Mg und SO ₄ -Konzentration und pH-Wert der in NaCl-Lösung korrodierten Proben	10
Abb. 4-9	Relative Veränderung der Ca bzw. Na Konzentration in den Versuchen, die in NaCl-Lösung korrodiert werden, nach Filtrieren mit 450 nm.	11
Abb. 4-10	Relative Veränderung der Ca bzw. Mg Konzentration in den Proben, die in Q-Lösung korrodiert werden, nach Filtrieren mit 450 nm.	12
Abb. 4-11	Gemessene Konzentrationen an Spurenelementen in den NaCl- (offene Symbole) und Q-Lösungs Proben (geschlossene Symbole)	13
Abb. 4-12	¹³⁷ Cs-Freisetzung aus Versuchen#28 und #29 in Q-Lösung und #30 in NaCl-Lösung	15
Abb. 4-13	Urankonzentrationen als Funktion der Zeit in gefilterten Q-Lösungen und NaCl-Systemen. Linien geben die gemessene Unterschiede innerhalb und zwischen in den einzelnen Proben wieder	16
Abb. 5-1	Dichteverlauf in reinen CaCl ₂ und MgCl ₂ Systemen [Soe85]	17
Abb. 5-2	Vergleich der in den Auslaugexperimenten gemessene Lösungsdichten mit Literaturdaten gegenüber der [Mg] und [Ca] Konzentration	18
Abb. 5-3	Dichte von hexären Systemen [Kro88] und der Lösungen der 1:1 Versuche als Funktion der Ionenstärke .	19
Abb. 5-4	Aus Elementanalysen berechnete Ionenstärken in den Auslauglösungen (Zement-Q-Lösungs System) Lösung 2 siehe [AKHAW01]	21
Abb. 5-5	Gemessenes Redoxpotential in den Versuchen mit Q-Lösungs-Systemen (Mai 2001)	22
Abb. 5-6	Gemessenes Redoxpotential in den Versuchen mit NaCl-Systemen (Mai 2001)	23
Abb. 5-7	Vergleich der gemessenen Redoxpotentiale in den Jahren 1998 und 2001 für den unter äroben Bedingungen gelagerten Versuch #20 und die mit Argon gefluteten Behälter der Versuche #32 bis #36.	23
Abb. 5-8	Vergleich des berechneten Korrosionsfortschritts mit den Messdaten aus die Q-Lösungs-Systemen	24

1 Einleitung

Die wesentlichen Eigenschaften von zementierten radioaktiven Abfälle werden durch den Herstellungsprozess beeinflusst. Die Auslaugbeständigkeit wird allgemein als Hauptkriterium für die Bewertung der Qualität von verfestigten radioaktiven Abfällen betrachtet. Im Falle zementierter radioaktiver Abfälle beeinflusst die Porenstruktur das Auslaug- und Korrosionsverhalten der Produkte sowie ihre Radionuklidrückhaltung [Mer87], [Vej90]. Um das Verhalten von Laborproben auf reale Gebinde zu übertragen und den Einfluss des technischen Zementierungsprozesses auf die Eigenschaften der Abfälle zu untersuchen, werden seit 1978 1:1 Auslaugexperimente in der Schachtanlage Asse durchgeführt. Die eingesetzten simulierten Abfallblöcke sind mit ^{137}Cs , Uran und ^{237}Np dotiert. In der Zeit zwischen 1975 und 1990 wurden ebenfalls Auslaug- und Korrosionsexperimente an 1:1 Gebinde im Forschungszentrum Karlsruhe und bei CEA in Frankreich durchgeführt. Bei CEA wurden 200 l Blöcke untersucht, in denen flüssige und feste Abfälle in Zement oder Bitumen eingebettet waren die α -, β - und γ -Strahler enthielten.

In der Literatur sind einige 1:1-Gebindeexperimente zu Radionuklidrückhaltung bzw. Radionuklidkonzentrationen in den korrodierenden Lösungen beschrieben [Loo97], [BNL83], [Mar82], [Phi85], [Ber82], [Kik93], [Nom89], [Hin85], [Vej90], [Kie98]. Diese Experimente wurden nur über relativ kurze Zeiten durchgeführt (bis maximal 12 Jahre im FZK). Die Experimente in der Schachtanlage Asse sind bis inzwischen über einen Zeitraum von teilweise über 20 Jahren durchgeführt worden. Die Herstellung der Proben, sowie die regelmäßige Auswertung sind in einer Reihe von internen Berichten dokumentiert [Kes86], [Hin85a], [Hin85b], [Hin89], [Hin90], [Her92]. Die letzte Probennahme erfolgte im Jahr 1998 durch das Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin (FUB) und das Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK-INE). Die Ergebnisse der Langzeituntersuchungen bis 1998 wurden in [Kie00] und [Kie99] veröffentlicht. Der vorliegende Bericht stellt die neuesten Ergebnisse vor, die anlässlich der Probennahme durch das Institut für Nukleare Entsorgung im Mai 2001 erzielt wurden.

2 Beschreibung der Auslaugexperimente

Inaktiv simulierte zementierte Abfälle wurden in einem für mittlerradioaktive Abfälle aus der Wiederaufarbeitung von abgebranntem Kernbrennstoff typischen Zementierungsprozess hergestellt. Die simulierten Abfallkonzentrate entsprachen denjenigen aus der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennstoffen mittels des Purex-Prozesses. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Konzentrate sind in [Vej90] publiziert. Der Hauptbestandteil der Konzentrate war Natriumnitrat. Die Zementprodukte wurden so hergestellt, dass das resultierende Produkt eine Salzbeladung von etwa 10 Gew.-% NaNO_3 aufwies. Die Zusammensetzung der Salzbeladung dieser Proben ist im Anhang (Tab. 7-1) zusammengestellt. Verschiedene Mischtechniken für das Zementpulver mit dem simuliertem MAW-Konzentrat wurden angewandt. Das Spektrum der Proben wies einen Wasser/Zement-Wert (W/Z) zwischen 0,24 bis 0,5 auf; der W/Z von realen Abfallprodukten wurde in der Regel auf Werte zwischen 0,45

und 0,63 eingestellt. Das Produkt härtete in Fässern aus, deren Volumen zwischen 85 l und 200 l betrug. Nach der vollständigen Abbindung des Produkts, wurden die Fässer entfernt und die Proben in 400 l-Container ausgelagert, welche mit der korrodierenden Lösung befüllt waren. Als Auslaugmedien fanden Leitungswasser, Natriumchloridlösung und Q-Lösung Verwendung. Die Proben im FZK wurden bei 40°, diejenigen im Salzbergwerk Asse wurden bei Umgebungstemperatur ($28 \pm 1^\circ\text{C}$) auf der 490 m-Sohle ausgelagert. Die Charakteristiken der verschiedenen Tests sind in Tab. 2-1 zusammengestellt.

Tab. 2-1 Eigenschaften der 1:1 Gebinde-Tests im FB Asse

Tracer	Wasser /Zement Verhältnis	Lösung	Versuchs-Identifikation	Beginn	Beprobung in 2001
-	0,24	Leitungswasser	# 1, #6	1979	
Cs	0,24		#13, #14	1979	
Cs	0,24	NaCl-Lösung	#10, #11, #12	1979	
¹³⁷ Cs	0,32		#23	1981	#23
¹³⁷ Cs	0,43		#30	1984	#30
-	0,29	Q-Lösung	#4	1979	
Cs	0,24		#7, #8, #9	1979	
Cs	0,32		#20	1980	#20
¹³⁷ Cs	0,32		#21, #22, #24	1981	#21, #22, #24
¹³⁷ Cs	0,43		#28, #29	1984	#28, #29
U _{nat}	0,43	NaCl-Lösung	#27	1984	#27
	0,50		#31, #32	1988	#31, #32
U _{nat} Inventar: 1kg/Probe	0,30, 0,34, 0,50	Q-Lösung	#25, #26	1984	#25, #26
			#33, #34	1989	#33, #34
²³⁷ Np	0,50	NaCl-Lösung	#35	1989	#35
²³⁷ Np	0,50	Q-Lösung	#36	1989	#36

Die Abfälle entsprachen der industriellen Abfallkonzentratfixierung bei der Hauptabteilung Dekontaminations Betriebe (HDB) im FZK. Hierbei wurde Portlandzement Typ PZ 45 und ein In-Fass-Rührer eingesetzt [Koe85]. Die Zusammensetzung der Korrosionsmedien sind in Tab. 2-2 angeführt. Die Volumina der Auslaugmedien reichten in der Schachanlage Asse von 250 dm³ pro 80 dm³ Probe bis 124 dm³ Volumen pro 160 dm³-Probe. Die Auslaugbehälter waren durch Deckelsysteme geschlossen, die mit Probenahmensystemen ausgestattet waren. In einigen Fällen war der Verschluss nicht komplett dicht, deshalb trat nach einigen Jahren ein Verlust von Lösung auf und es war von Zeit zu Zeit notwendig, Lösung zuzufügen. Die Korrosionsmedien wurden nicht gewechselt. Die Bezeichnung der Q-Lösung (Lösung 1) und der NaCl-Lösung (Lösung 3) entspricht der Nomenklatur des Arbeitskreises HAW-Produkte [AKHAW01].

Tab. 2-2 Zusammensetzung der Auslaugmedien in den Asse 1:1 Experimente

	Lösung Nr.	Cl ⁻ mol kg ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mol kg ⁻¹	Mg ²⁺ mol kg ⁻¹	Ca ²⁺ mol kg ⁻¹	Na ⁺ mol kg ⁻¹	K ⁺ mol kg ⁻¹	pH	Ionenstärke mol kg ⁻¹
Wasser	-	5,6·10 ⁻³	7,1·10 ⁻⁴	4,1·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻³	4,4·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁵	7,0	0,01
Q-Lösung	1	8,67	0,29	4,08	1,4·10 ⁻⁴	0,38	0,71	6,0	13,6
NaCl Lösung	3	6,10	0,005	0,04	2,5·10 ⁻²	6,10	0,038	7,0	6,1

Probenahmen wurden periodisch durchgeführt, mit größerer Häufigkeit in der Anfangsphase. Später fand eine Probennahme pro Jahr statt. Vor 1998 wurden die Lösungen bei den Probennahmen durchmischt. Seit der letzten Probennahme in der Schachtanlage Asse 1998 blieben die Lösungen über 3 Jahre ungestört. Bei diesen Probennahmen war es möglich, Proben aus verschiedenen vertikalen Schichten des Auslaugmediums zu entnehmen. Die früheren ¹³⁷Cs-Bestimmungen wurden mit einem NaJ-Detektor im FB Asse durchgeführt, dessen Nachweisgrenze bei 0,30 Bq/ml lag. Die Bestimmung des inaktiven Cäsiums wurde mit Atomabsorptionspektroskopie durchgeführt, Uran wurde mittels verschiedener Methoden bestimmt, wie z.B. photometrische Methoden und Massenspektroskopie (ICP-MS). Die Konzentrationen an inaktiven Komponenten der Lösungen wurden bei FZK mit Hilfe der ICP-AES ermittelt.

3 Probennahme auf der Schachtanlage Asse im Mai 2001

Im Mai 2001 wurden von FZK-INE erneut Proben aus einigen Auslaugbehältern (siehe Tab. 2-1) entnommen und analysiert. Es wurden Proben aus unterschiedlichen Positionen entnommen. Position A, B, C beziehen sich auf den Probennahmeort in den jeweiligen Behältern, A = Oben, B = Mitte, C = Unten. Die Angaben beziehen sich auf jeweils 30 cm, 60 cm, 90 cm unterhalb des unteren Deckelrandes. Abweichungen von ca. 10 cm existieren beim Fass #31, da der Deckelrand 10 cm höher liegt. Zur Messung wurden Proben aus unterschiedlichen Höhen in den Behältern abgesaugt. Die Probemenge betrug 150 ml und wurde folgendermaßen aufgeteilt: 50 ml unfiltriert; 50 ml filtriert mit 450 nm, 50 ml filtriert mit 450 nm danach Zugabe von 250µl 50%-tiger HNO₃. Bei Fass #34 konnte unten (Pos. C, 90 cm) keine Probe genommen werden, da das Zementprodukt zu stark aufgequollen war.

4 Ergebnisse

4.1 Dichte

Die Dichte der Lösungen wurde durch FZK-INE mittels eines Pyknometers^a gemessen. Von der GSF Forschungsbergwerk Asse wurde ein digitales Dichtemessgerät (Biegeschwinger-methode) eingesetzt. Zwischen beiden Messverfahren traten Unterschiede im Promillebereich auf. Die gemessenen Daten sind im Anhang (Tab. 7-2) aufgeführt.

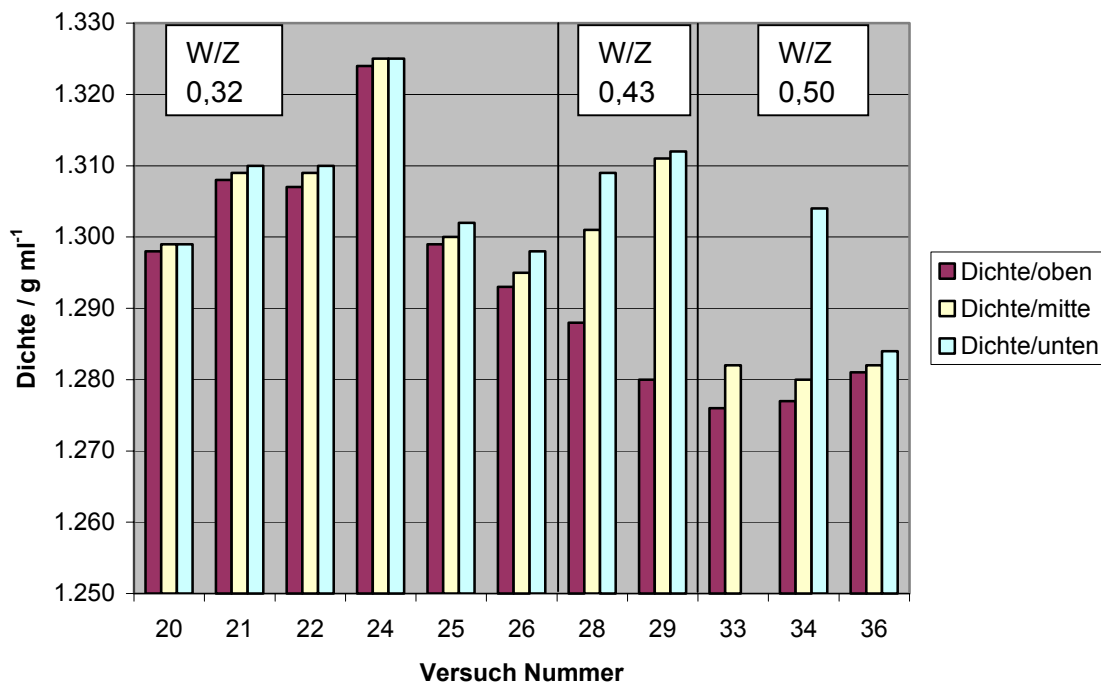


Abb. 4-1 Gemessene Dichten von durch Zementkorrosion alterierten Q-Lösungen

Die beobachteten Dichten in den Q-Lösungs-Systemen (siehe Abb. 4-1) und NaCl-Lösungs-Systemen (Abb. 4-2) lassen sich verschiedenen Kenngrößen der Experimente, wie der Dauer des jeweiligen Experiments oder dem Korrosionsgrad bzw. dem Porenraum des simulierten Abfallproduktes, zuordnen. Der Porenraum von Zementprodukten ist proportional dem bei der Herstellung des Produktes verwendeten Wasser zu Zement Wertes (W/Z).

^a Pyknometer sind Meßgefäße verschiedener Größe und Konstruktion, mit denen man die Dichte von Flüssigkeiten bei vorgegebenen Temperatur bestimmen kann. Pyknometer sind meist rundliche Glasfläschchen mit ebenem Boden und einem eingeschliffenen Kapillarstopfen, die z.B. bei völliger, vorschriftsmäßiger Füllung mit einer Flüssigkeit genau 50 ml enthalten. Man füllt das Pyknometer vorsichtig so, dass die Flüssigkeit auch die ganze Kapillare des aufgesetzten Kapillarstopfens erfüllt; die aus der Kapillaren austretende Flüssigkeit wird entfernt.

Die Abb. 4-1 und Abb. 4-2 lassen eine Dichteschichtung unabhängig vom W/Z-Wert und und Lauge erkennen. Die Dichte nimmt mit der Höhe des Laugenstandes ab.

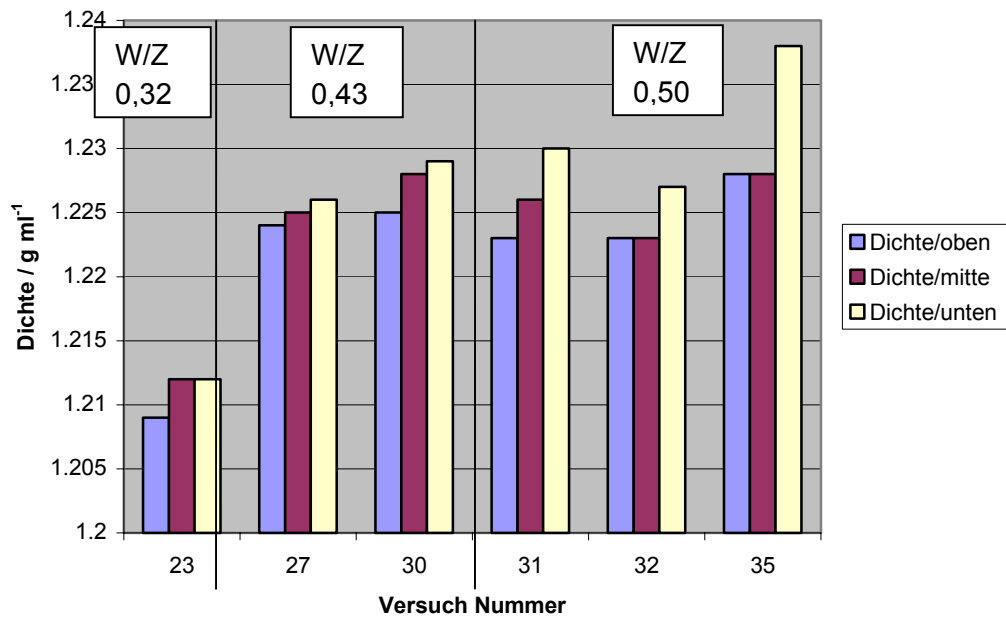


Abb. 4-2 Gemessene Dichten von Zementprodukten im ursprünglichen NaCl-Lösungs System

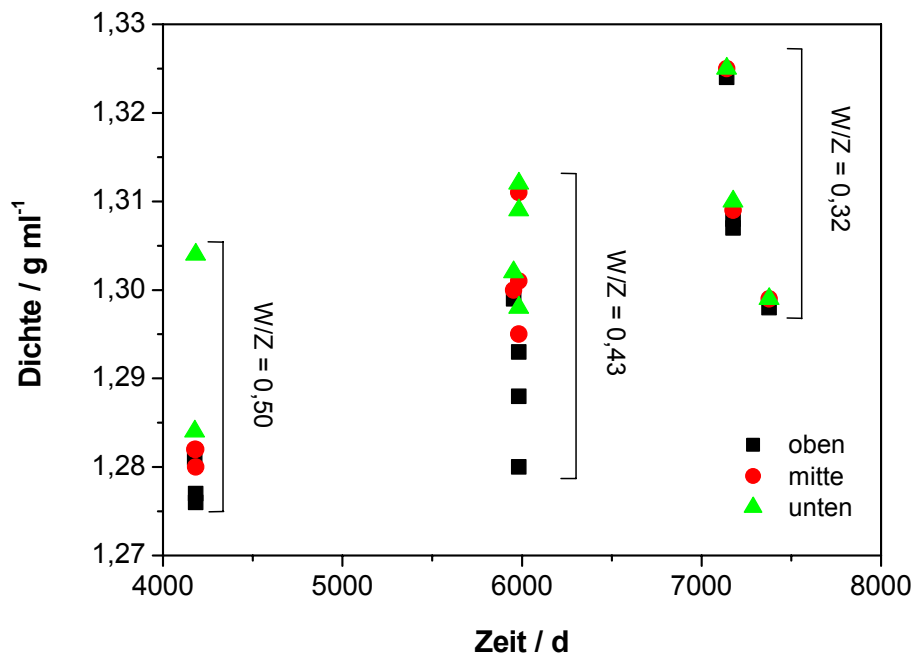


Abb. 4-3 Dichten als Funktion der Auslaugdauer in Q-Lösung für verschiedene W/Z Verhältnisse.

Im NaCl-System (Abb. 4-2) zeigt die Probe (#23) mit dem W/Z=0,32 eine signifikant geringere Dichte der Lösung als die Proben mit höherem W/Z. Die Erhöhung der Dichte im Vergleich zur eingesetzten Lauge ist vermutlich auf den höheren Korrosionsfortschritt der Zemente mit höherem W/Z-Wert zurückzuführen.

Die Abb. 4-3 zeigt die gemessenen Dichten als Funktion der Zeitdauer der Experimente mit Q-Lösung. Es zeigt sich im Q-Lösungs-System eine deutliche Abhängigkeit der Dichten vom W/Z. Die Proben wurden zu verschiedenen Zeiten in die Lösung gesetzt. Es ist nicht sicher, ob jeweils die gleiche Anfangszusammensetzung der Lösung (und somit die gleiche Dichte) verwendet wurde. Es kann daher keine Aussage über die zeitliche Entwicklung der Dichte abgeleitet werden.

Für einzelne Proben ist der Zeitverlauf der Dichte verfügbar und in Abb. 4-4 dargestellt. Nach Zugabe von 20 L einer Tropflauge aus der Schachanlage Asse^b ist eine Zunahme der Dichte zu erkennen.

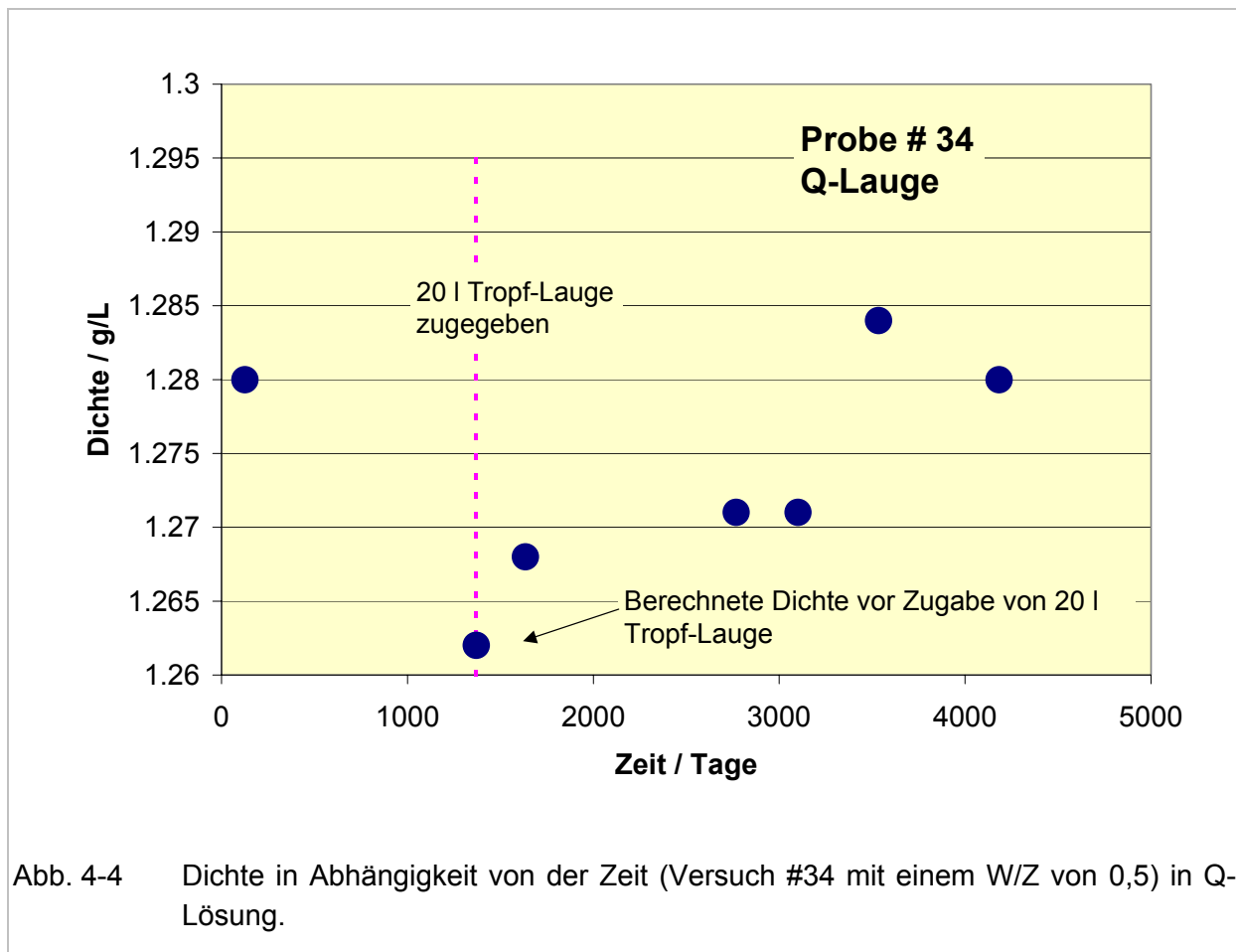


Abb. 4-4 Dichte in Abhängigkeit von der Zeit (Versuch #34 mit einem W/Z von 0,5) in Q-Lösung.

^b Analyse der GRS (17.6.1997): K⁺: 0,46, Mg²⁺: 4,45, Na⁺: 0,43, Cl⁻: 9,24, SO₄²⁻: 0,31 in mol·(kg H₂O)⁻¹

4.2 pH/Eh Werte

Das Redoxpotential wurde mit einer Pt/Ag/AgCl - Elektrode (in 3M KCl) gemessen. Die pH-Werte wurden mit einer Glaselektrode bestimmt. Die gemessenen Daten sind im Anhang (Tab. 7-2) aufgeführt. In den folgenden Abbildungen (z.B. Abb. 4-5 und Abb. 4-6) sind die pH-Werte aufgetragen. Die Eh-pH Wertepaare sind im Idealfall nach der Nernstschen Gleichung miteinander korreliert. Da keine Korrekturen der Messwerte bezüglich der Ionenstärke und Lösungszusammensetzungen durchgeführt wurden, kann kein Vergleich zur Nernstschen Gleichung erfolgen. In den später beschriebenen chemischen Analysen konnten keine Redoxpaare wie Fe(II)/Fe(III) quantifiziert werden. Aufgrund der gefundenen Steigungen kann angenommen werden, dass in diesen Lösungssystemen die Eh-Werte nicht durch unterschiedliche Konzentrationen von Lösungsspezies bestimmt werden.

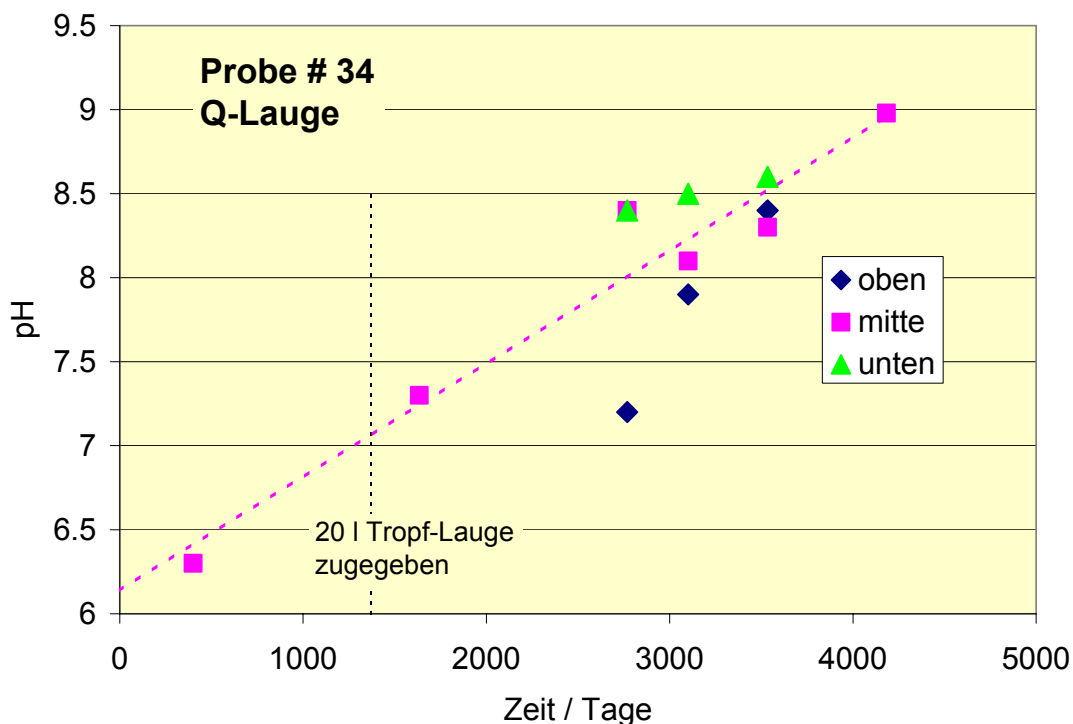


Abb. 4-5 pH-Wert in Abhängigkeit von der Zeit (Versuch #34 mit einem W/Z von 0,5) in Q-Lösung.
Gerade: Trendlinie der pH-Werte "mitte"

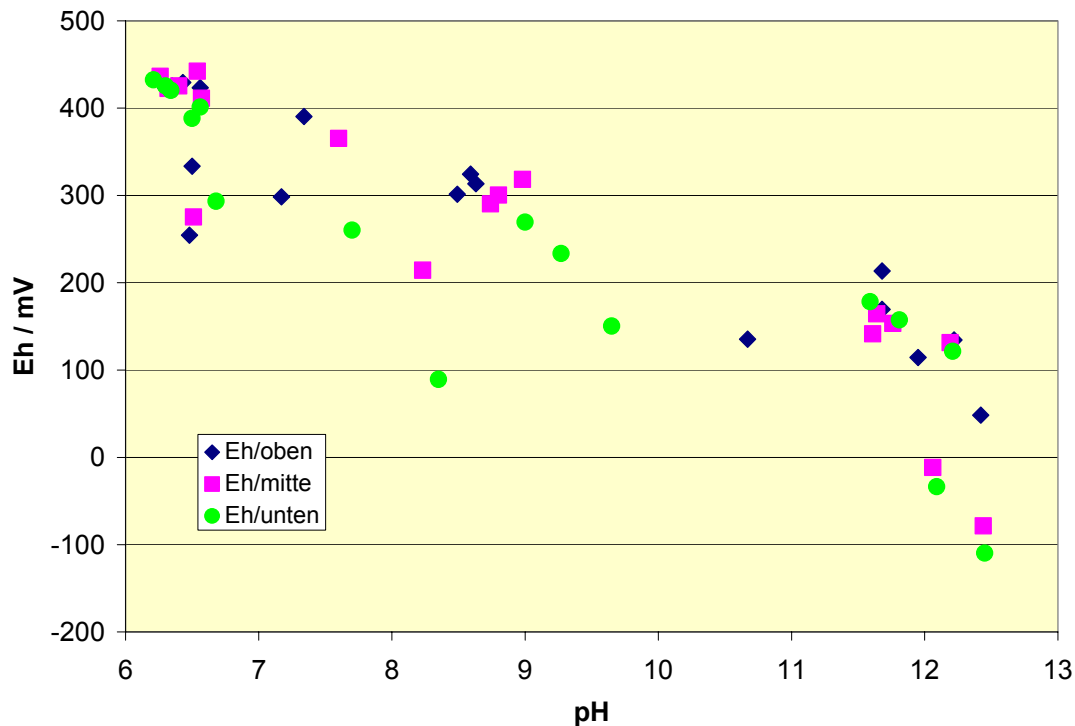


Abb. 4-6 Eh-pH Diagramm für die im Mai 2001 gemessenen Proben (Q-Lösungs-Systeme : pH < 10, NaCl-Lösungs-Systeme: pH >10).

4.3 Elementkonzentrationen

4.3.1 Haupt-/Matrixelemente

Die Kationen wurden mittels ICP-AES nach Verdünnen der Proben gemessen. Der Verdünnungsfaktor betrug für die Hauptelemente 2000 bzw. 20000. Für Spurenelemente betrug die Verdünnung 1:200. Anionen wurden ionenchromatographisch bestimmt. Aufgrund der notwendigen Verdünnungen liegt der gesamte Messfehler der einzelnen Konzentrationen bei ca. 10%. Die Nachweisgrenzen (Tab. 7-5) und die gemessenen Elementkonzentrationen sind im Anhang (Tab. 7-6 bis Tab. 7-9) aufgeführt.

Die Abbildungen Abb. 4-7 und Abb. 4-8 zeigen die Konzentrationen der Komponenten Ca, Mg und SO₄ sowie den gemessenen unkorrigierten pH-Wert der alterierten Lösungen aufgetragen über der Bezeichnung der Experimente. Die dabei verwendete Nummerierung ist mit der Dauer der Experimente korreliert. Bei den früheren Experimenten (niedrige Nummer) erfolgt eine geringere Veränderung der ursprüngliche Lösung als bei den später begonnenen Experimenten (höhere Nummer).

Die 1:1 Gebinde mit den Versuchsbezeichnungen #20 bis #26 weisen einen W/Z von 0,32, #27 bis #30 W/Z = 0,43 und die Versuche #31 bis #36 W/Z = 0,5 auf. Das Porenvolumen eines Zementproduktes ist proportional zum W/Z. Deshalb sind aufgrund des deutlich größeren Porenraums schnellere Austauschprozesse zu erwarten, was sich in einer schnelleren

Korrosionsgeschwindigkeit und somit einen signifikanten Anstieg des pH bemerkbar macht (siehe Fassnummern #33, #34 und #36).

Der pH-Anstieg ist die Folge der Verminderung der Mg-Konzentration durch $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Fällung und dem dadurch bewirkten Verlust der pH-Pufferung. Parallel mit der Abnahme des Mg steigt die Ca-Konzentration in den Lösungen. In den Diagrammen ist auch die SO_4^{2-} -Konzentration dargestellt. Dieses Anion reagiert mit dem Ca des Zements und bildet Reaktionsprodukte wie Gips, Monosulphat oder Ettringit, welche Zementprodukte mechanisch desintegrieren können.

In NaCl-Lösung sind solche signifikanten Veränderungen der Zusammensetzung der Lösungen nicht zu beobachten und werden auch nicht erwartet.

Es ist offensichtlich, dass über den betrachteten Zeitraum der W/Z-Wert das Korrosionsgeschehen in Q-Lösung dominant beeinflusst.

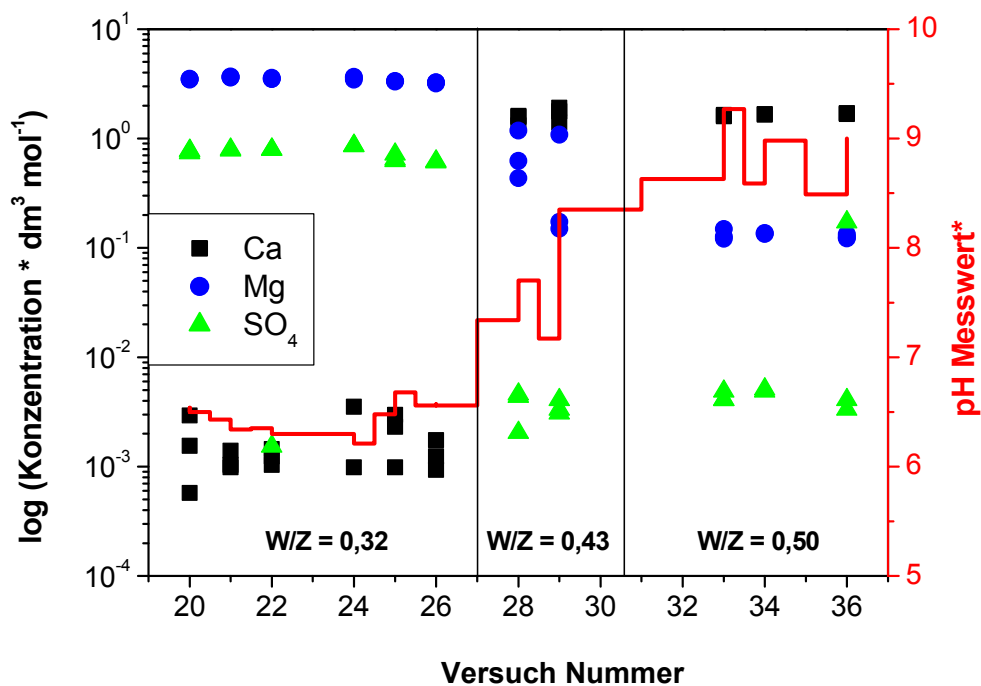


Abb. 4-7 Ca, Mg und SO₄-Konzentration und pH-Wert der in Q-Lösung korrodierten Proben

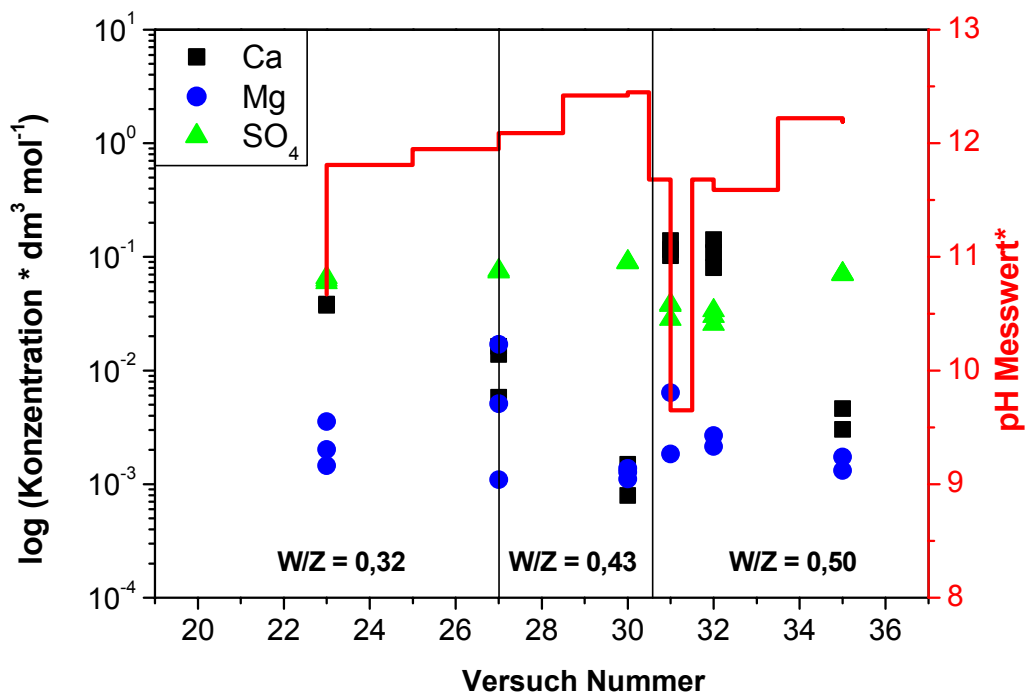


Abb. 4-8 Ca, Mg und SO₄-Konzentration und pH-Wert der in NaCl-Lösung korrodierten Proben

Die Chlorid-Werte wurden i.A. nicht gemessen sondern über die Ladungsbilanz berechnet. Für einige Q-Lösungs-Systeme wurde die Bilanzierung mittels Ionenchromatographie überprüft. Die gemessenen Werte lagen um 20-30% niedriger als die aus der Bilanz bestimmten. Der Grund für diese Abweichung liegt in der Tatsache, dass in den hochkonzentrierten Lösungen Mg bzw. Ca teilweise als neutrale Komplexe existieren und somit die Bilanz verfälschen.

Die Abb. 4-9 und Abb. 4-10 zeigen den Einfluss der Filtration auf die gemessenen Elementkonzentration. In NaCl-Lösungs-Systemen sind die relativen Änderungen der Ca- und der Na-Konzentration, in Q-Lösung die Ca- und Mg-Änderungen dargestellt. Positive Werte in diesen Abbildungen zeigen an, dass Lösungskomponenten abgefiltert werden können. Negative Werte deuten Probleme in der Probennahme oder -vorbereitung oder Lagerung bis zur Auswertung hin. Es zeigt sich, dass in den meisten Proben die Änderungen nahe bei null oder im positiven Bereich liegen. Bei den meisten Proben beträgt die Änderung durch die Filtration deutlich weniger als 20%. Lediglich im Falle der Gebinde mit sehr hohen W/Z = 0,5 ist in NaCl-Lösung die Änderung höher. Die Streuungen werden natürlich durch den Fehler der Messungen beeinflusst, welcher hauptsächlich durch die für die ICP-AES Messung erforderliche Verdünnungen zustand kommt.

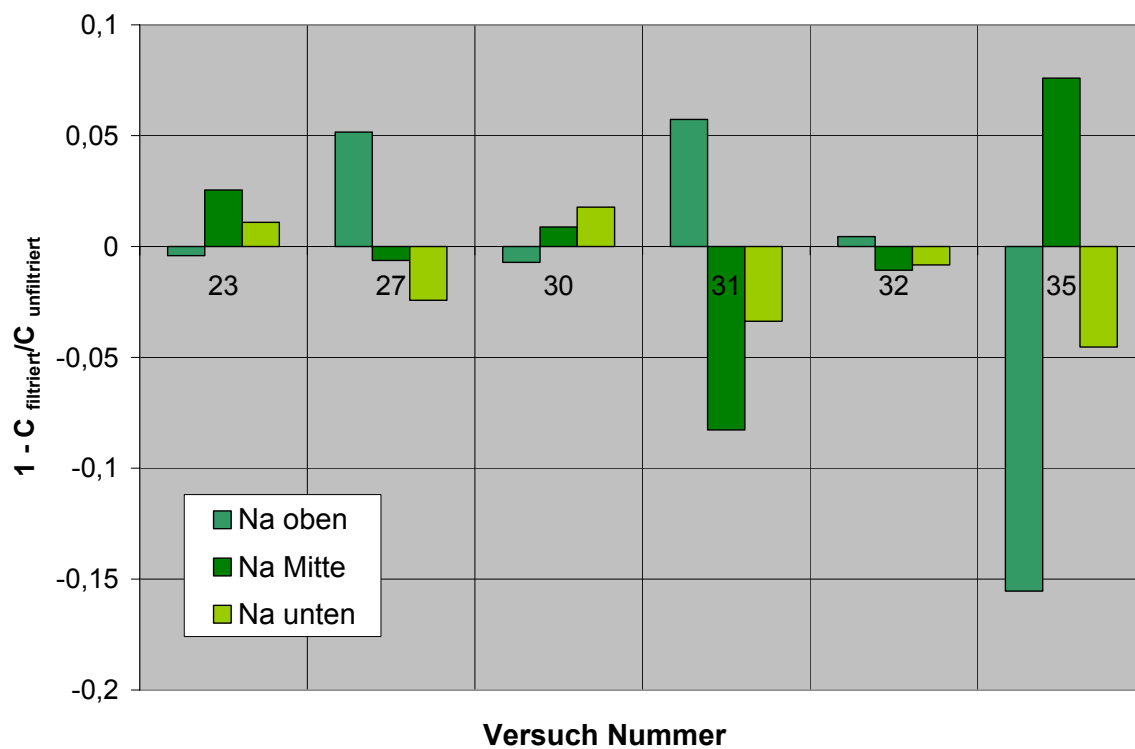
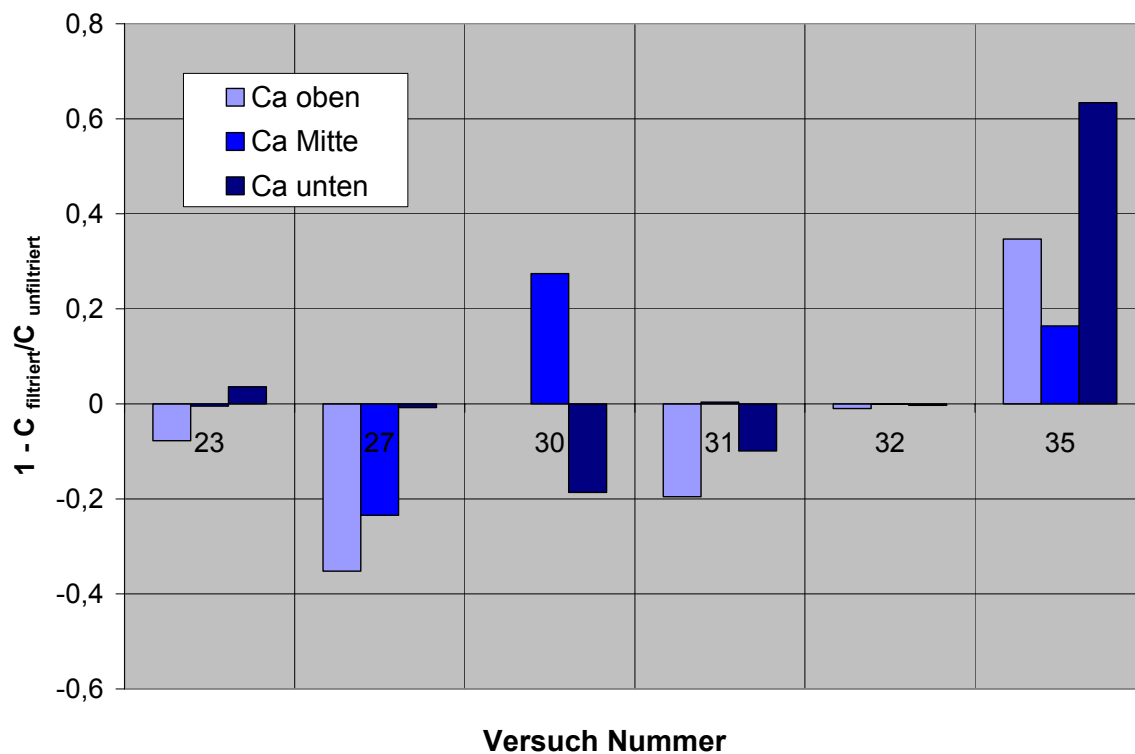


Abb. 4-9 Relative Veränderung der Ca bzw. Na Konzentration in den Versuchen, die in NaCl-Lösung korrodiert werden, nach Filtrieren mit 450 nm.

In Q-Lösungs-Systemen sind die Konzentrationsänderungen im wesentlichen auf die Versuche #20, #21, #26 und #28 beschränkt.

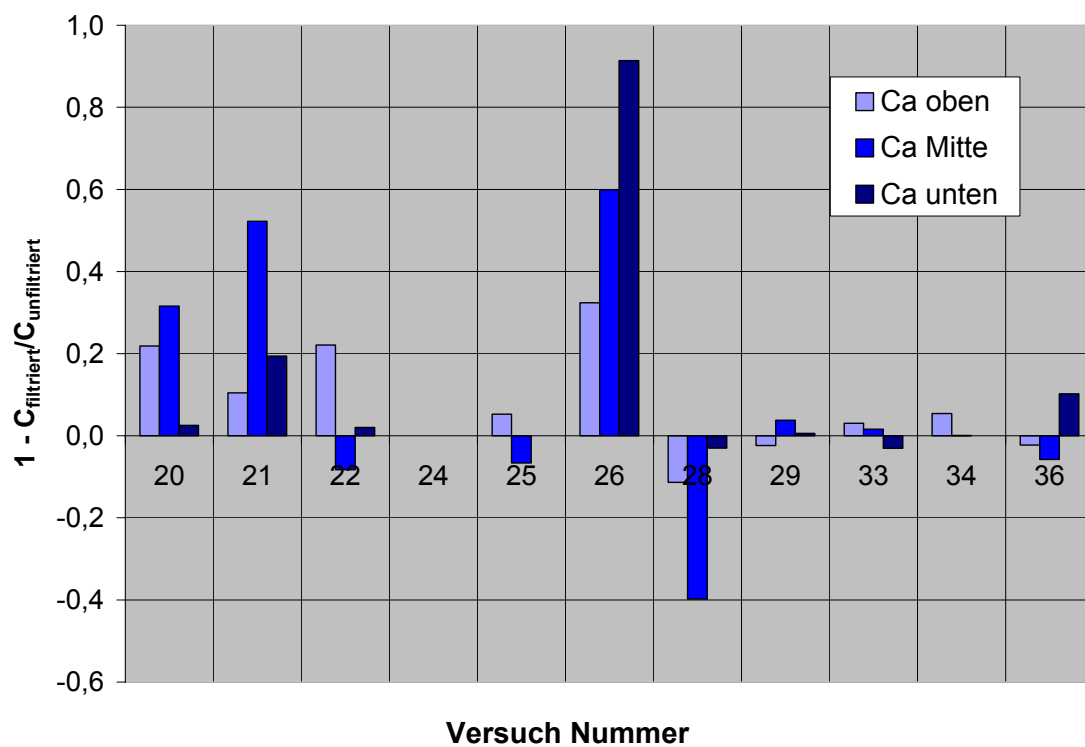
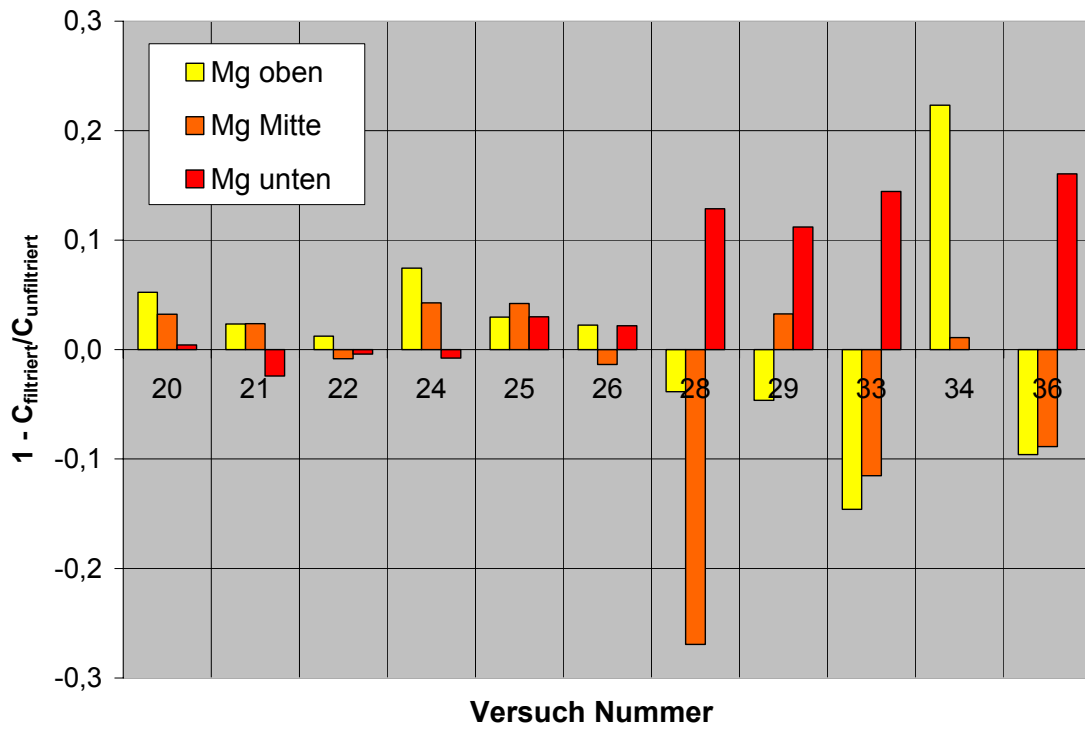


Abb. 4-10 Relative Veränderung der Ca bzw. Mg Konzentration in den Proben, die in Q-Lösung korrodiert werden, nach Filtrieren mit 450 nm.

4.3.2 Spurenelemente

Es wurden die Elemente Si, Fe, Al und Cr als Spurenelemente in den Korrosionslösungen bestimmt. Die ersten 3 Elemente sind Hauptbestandteile des Zements, sie werden im Verlauf der Zementkorrosion teilweise oder vollständig in Sekundärphasen eingebaut. Daher ist eine geringe Konzentration in den Lösungen zu erwarten. Cr kann möglicherweise eine Bedeutung als chemisch-toxischer Schadstoff haben. Daher ist die Konzentration dieses Elements im Rahmen von Sicherheitsanalysen von Interesse.

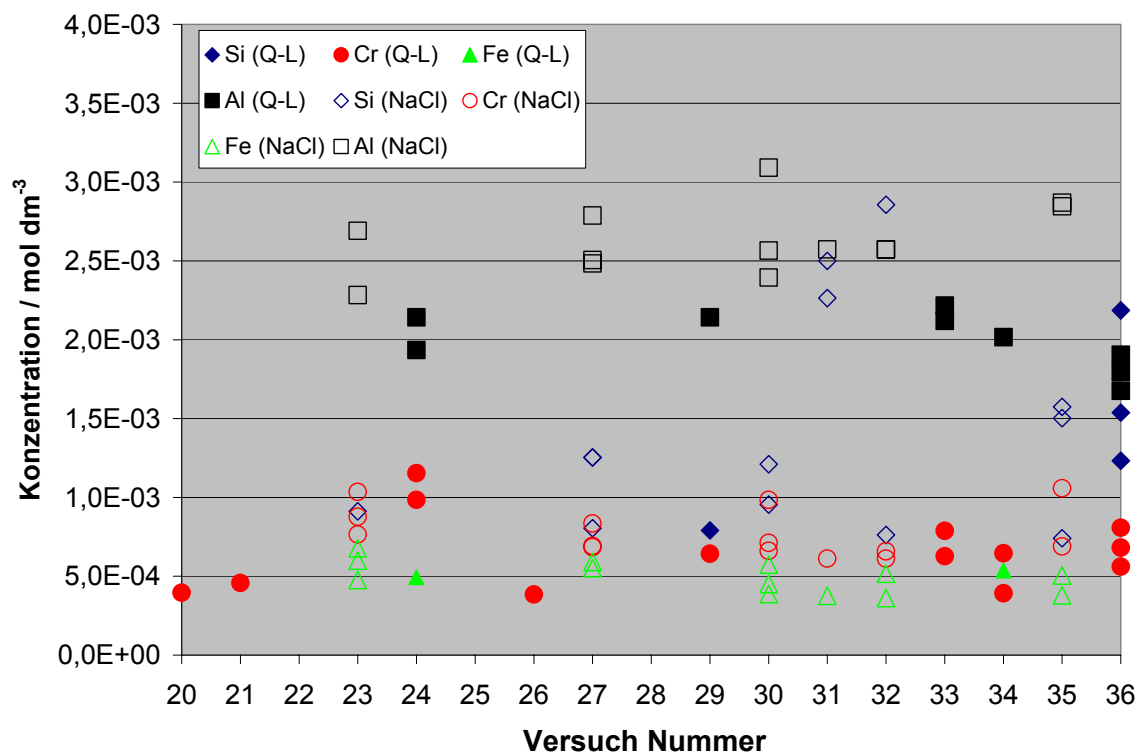


Abb. 4-11 Gemessene Konzentrationen an Spurenelementen in den NaCl- (offene Symbole) und Q-Lösungs Proben (geschlossene Symbole)

Die Abb. 4-11 zeigt Konzentrationen der Spurenelemente Si, Fe, Al und Cr sowohl in den mit Q-Lösung als auch in den mit NaCl-Lösung korrodierten Gebinden. Es wurden jeweils 3 Proben aus unterschiedlichen Höhen der Auslaugbehälter analysiert, wobei hier die filtrierten Proben (450 nm) dargestellt sind. Die Konzentrationen lagen teilweise unter der Nachweisgrenze und sind in der Abbildung nicht eingetragen.

In beiden Lösungen liegen die Konzentrationen von Fe im Bereich von $5 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³. Die Chromkonzentration liegt zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³. Al schwankt in der Konzentration zwischen $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ und $3 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³, wobei ein Wert aus der Probe #23 bei $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ über dem genannten Bereich liegt (in der Abbildung nicht dargestellt). Generell liegen die Al-Konzentrationen in den Q-Lösungssystemen am unteren Wert des Bereiches. In vielen Proben lag Si unter der Nachweisgrenze. In den filtrierten Proben liegen die

Si-Konzentrationen zwischen $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ und $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Die gemessenen Konzentrationen der unfiltrierten Proben liegen im gleichen Bereich.

Die Konzentrationen der Spurenelemente zeigen signifikante Unterschiede zu früheren Messungen [Kie00]. In [Kie00] wurden deutlich geringere Al-Konzentrationen im Bereich von $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ in Q-Lösungs- und bis $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ in NaCl-Lösungs-Systemen bestimmt. Die damaligen Eisenkonzentrationen lagen in Q-Lösungs Systemen mit $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ höher und in NaCl-Lösungs-Systemen mit $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ niedriger. Si und Cr wurden damals nicht gemessen. In einigen dieser Proben liegt der pH-Wert heute höher als 1998. Ob eine Erklärung für diese Unterschiede mit einem teilweise deutlich stärkerem Korrosionsfortschritt möglich ist, lässt sich z.Zt. nicht klären.

4.3.3 Feststoffe

Aus der mit Uran dotierten Probe #27 W/Z = 0,43, die in NaCl-Lösung seit 1984 ausgelagert wird, wurden von der aufschwimmenden Korrosionsproduktschicht Proben entnommen, aufgelöst und analysiert. Die Messwerte sind im Anhang (Tab. 7-3) aufgeführt. In der Summe weist der Festkörper neben einer erheblichen Menge an NaCl auch KCl und einen Stoff der Zusammensetzung $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$ auf.

4.3.4 Radionuklide

Aktive Proben mit ^{137}Cs wurden mittels LSC Analyse im INE ausgewertet (Tab. 7-10). Der zeitliche Verlauf ist am Beispiel der Versuche #29 und #30 in den beiden Lösungen aufgezeigt (siehe Abb. 4-12). Diese Versuche wurden am 26.9.1984 in die Lösungen eingesetzt und hatten einen Wasser/Zement Wert von 0,43. In beiden Fällen betrug das Lösungsvolumen ca. 125 Liter, die Masse der Probekörper betrug ca. 322 kg.

Während bis 2001 im Q-Lösungs System (#29) etwa 45% der eingesetzten Cs-Menge freigesetzt ist, beträgt dieser Anteil im NaCl-System (#30) nur ca. 20%. Im Falle der Parallelprobe #28, die zum gleichen Zeitpunkt hergestellt und in Q-Lösung eingesetzt wurde wie #29, sind heute 100% des ^{137}Cs ausgelaugt und werden in der Lösung wiedergefunden.

Es setzte sich der bereits früher beobachtete Trend fort, wonach in NaCl-Systemen diffusionskontrollierte Cs-Freisetzung stattfindet, während in Q-Lösungs-Systemen der Freisetzungsverlauf durch korrosive Veränderung der Zementmatrix beeinflusst ist.

Mit Uran dotierte Proben wurden in 2 Kampagnen hergestellt und korrodieren in beiden Lösungen seit dem Jahr 1984 bzw. 1988/9. Die Urankonzentrationen wurden mittels ICP-MS bestimmt. In der Abb. 4-13 sind die Ergebnisse aller Messungen als Funktion der Zeit dargestellt. Vertikale Balken in der Abbildung zeigen die Streuung der Messwerte als Funktion der Höhe im Auslaugbehälter an. Blaue Balken geben die gemessene Unterschiede der Proben in NaCl-Lösung (#27, #31, #32) an, die roten Balken bezeichnen die Streuungen der in Q-

Lösung ausgelagerter Proben #25, #26, #33 und #34 innerhalb und zwischen in den einzelnen Proben. Die gemessenen Urankonzentrationen sind im Anhang (Tab. 7-4) aufgeführt.

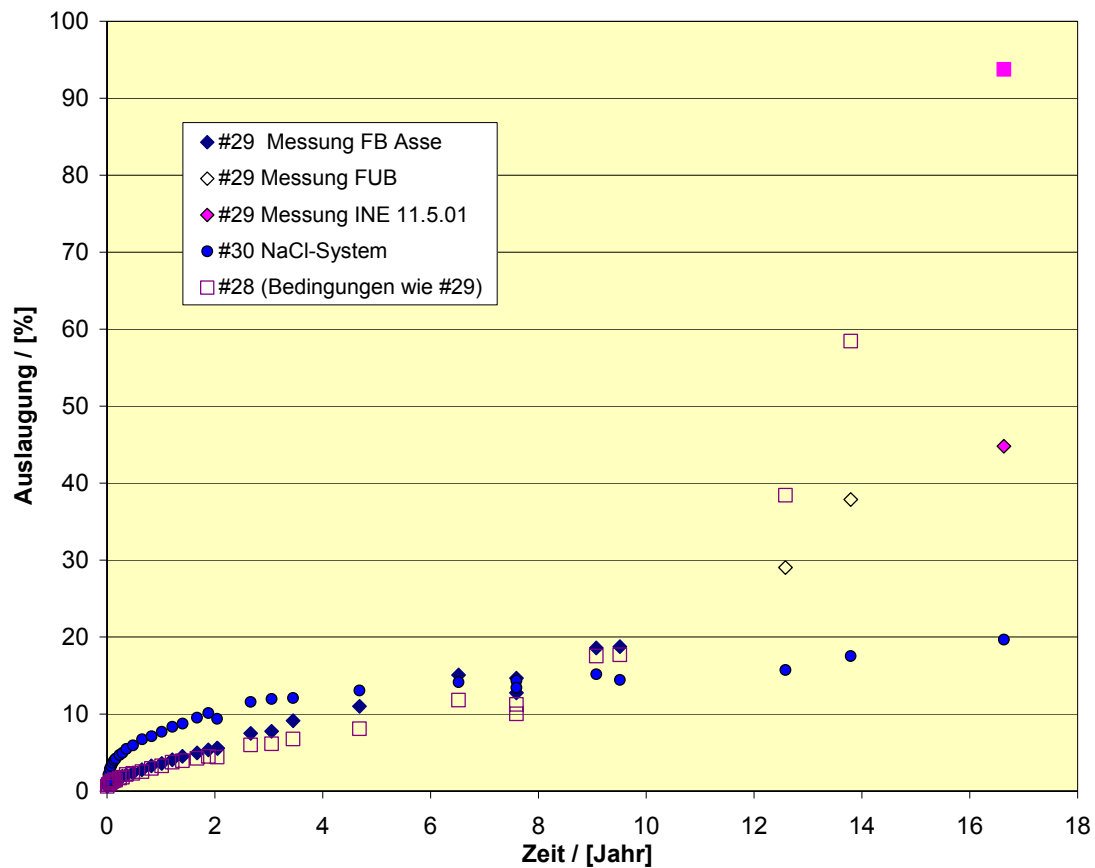


Abb. 4-12 ^{137}Cs -Freisetzung aus Versuchen #28 und #29 in Q-Lösung und #30 in NaCl-Lösung

Die neuen Messungen in 2001 ergaben keine Änderungen gegenüber den früheren Befunden. Wie bereits in [Kie00] dargelegt, kann man davon ausgehen, dass die Uranlöslichkeit durch die Löslichkeit einer festen Phase wie $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ bestimmt ist. Die Modellrechnungen ergeben Konzentrationen von etwa $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ in Q-Lösungssystemen und etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ in NaCl-Lösungssystemen. Die fortschreitende Korrosion der Abfallprodukte zeigt keinen deutlichen Einfluss auf die Urankonzentrationen. Warum einige Messwerte der Probennahmekampagnen im Jahr 1994 bzw. 1998 deutlich niedrige Konzentrationen ergaben, konnte nicht geklärt werden.

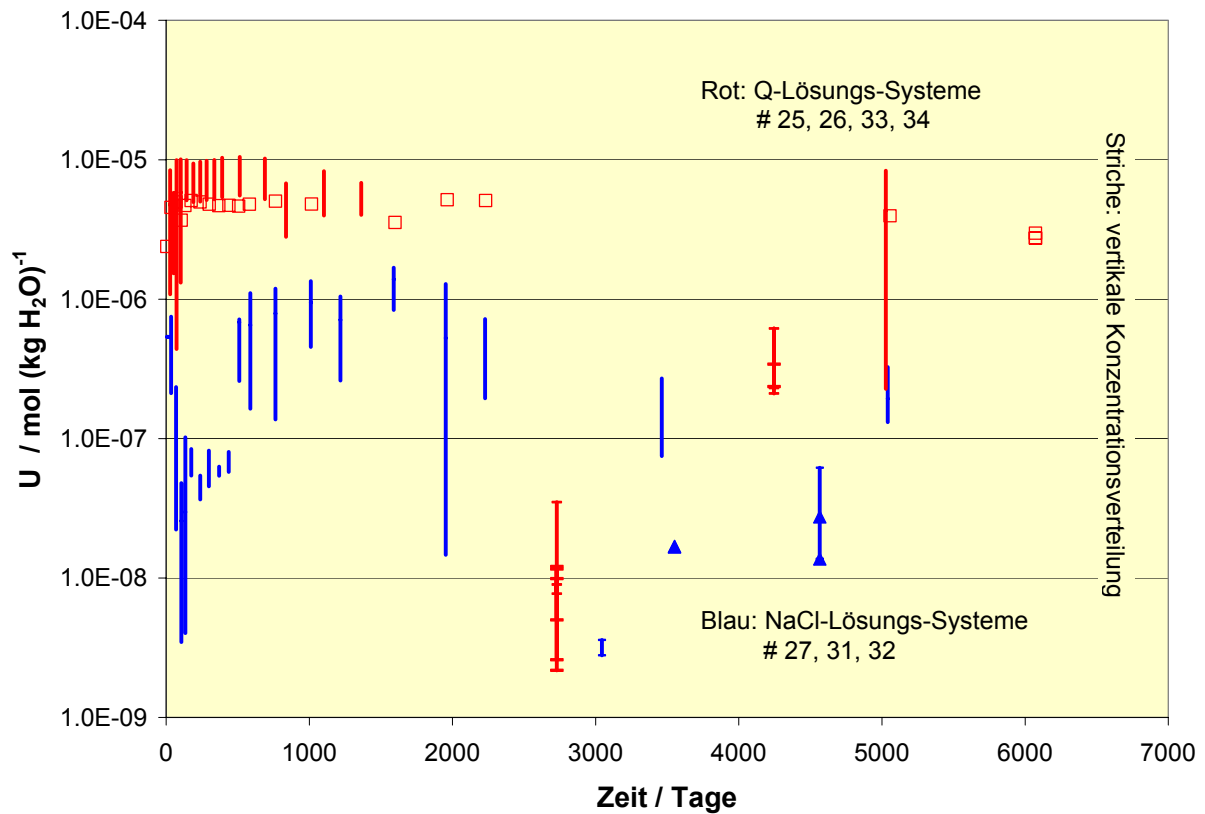


Abb. 4-13 Urankonzentrationen als Funktion der Zeit in gefilterten Q-Lösungen und NaCl-Systemen. Linien geben die gemessene Unterschiede innerhalb und zwischen in den einzelnen Proben wieder

Die ^{237}Np -Konzentration in den Auslaugversuchn #35 und #36 lag bei der Probennahme im Mai 2001 für alle Positionen unterhalb der Nachweisgrenze von $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$. Die Messung im Jahre 1998 ergab eine ^{237}Np -Konzentration von $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ [Kie00].

5 Diskussion

5.1 Dichte

Die Dichten der Lösungen, bzw. Dichteunterschiede spielen in Rahmen von Sicherheitsanalysen eine wesentliche Rolle. Dichteunterschiede können einen Antrieb für Lösungsaustauschprozesse verursachen. Insgesamt zeigte sich eine Dichteschichtung in den Fässern, die im oberen Bereich die geringste Dichte aufweist. Eine funktionale Beziehung zwischen den Lösungskonzentrationen und der Dichte konnte für die große Variation der Lösungen bisher nicht aufgestellt werden. Es liegt allerdings die Vermutung nahe, dass die Dichten von der Gesamtmenge der gelösten Komponenten abhängt. Vergleicht man reine Systeme (sie-

he Abb. 5-1), sollte eine gleichkonzentrierte CaCl_2 -Lösung eine höhere Dichte aufweisen als die entsprechende MgCl_2 -Lösung [Soe85].

Dichten und Viskositäten der hexären Systeme wurden in [Kro88] publiziert. Diese Daten sind in Abb. 5-2 aufgetragen. Der Bereich der Messwerte der 1:1- Experimente ist markiert. Die Messdaten deuten eine lineare Korrelation zwischen der Dichte und der Mg-Konzentration an. Wie die Abbildung zeigt, streuen die Daten erheblich. Die einfache lineare Abhängigkeit der Dichte von einzelnen Komponenten der Lösung oder der Summe der Bestandteile gibt daher nur eine grobe Näherung.

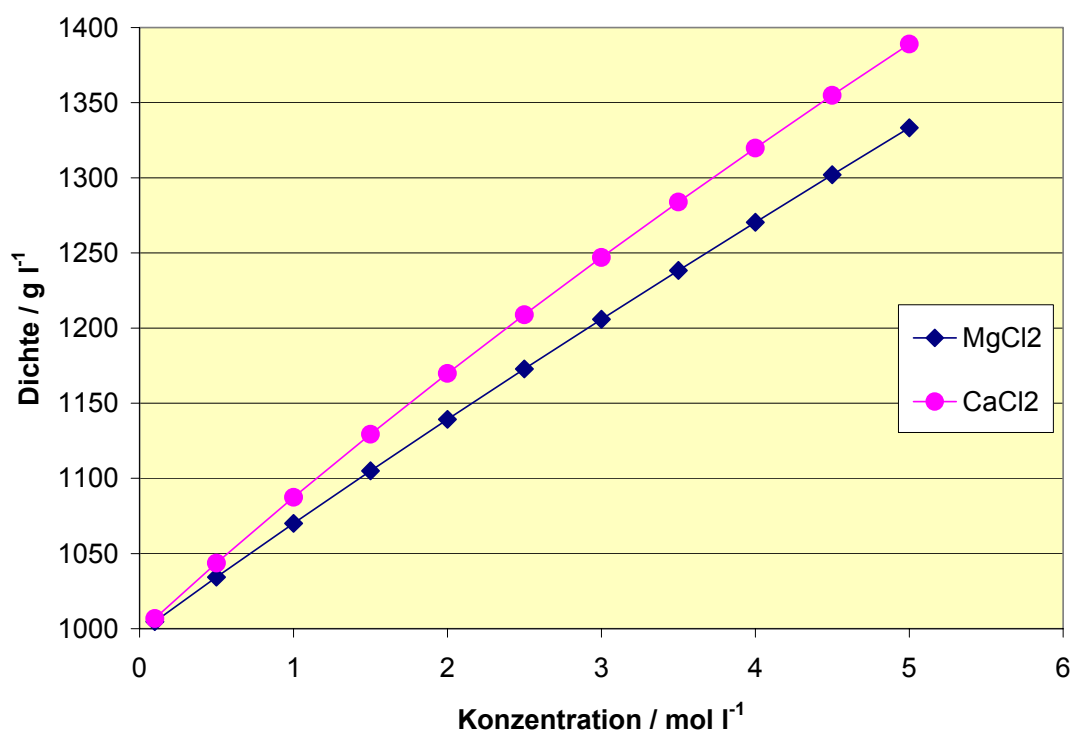


Abb. 5-1 Dichteverlauf in reinen CaCl_2 und MgCl_2 Systemen [Soe85]

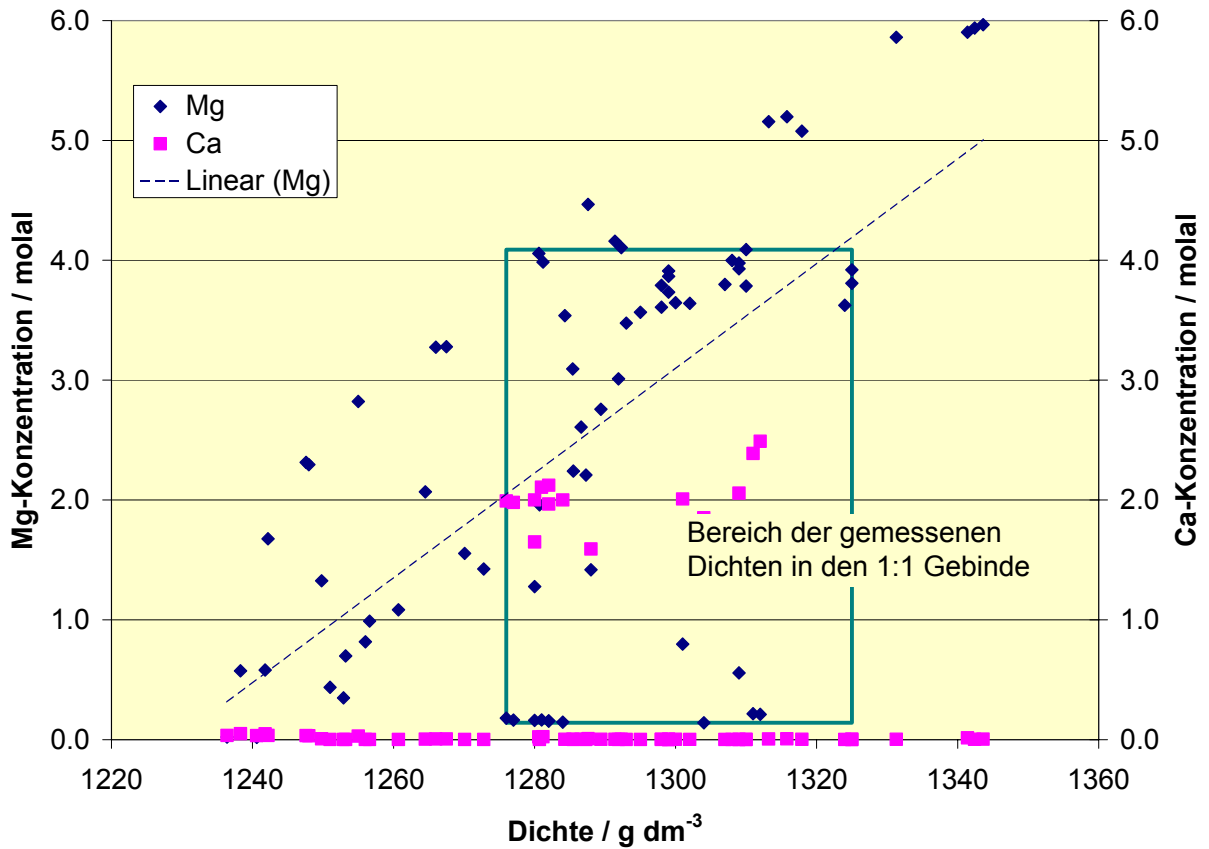


Abb. 5-2 Vergleich der in den Auslaugexperimenten gemessene Lösungsdichten mit Literaturdaten gegenüber der [Mg] und [Ca] Konzentration

Mit den gleichen Daten nach [Kro88] kann man die Abhängigkeit der Dichte von der Ionenstärke I auftragen. Es ergibt sich ebenfalls eine lineare Korrelation der Dichte mit der Ionenstärke. Die Gerade (siehe Abb. 5-3) deckt sehr gut den Bereich der gemessenen 1:1 Versuche ab. Allerdings ist auch hier die Streuung erheblich

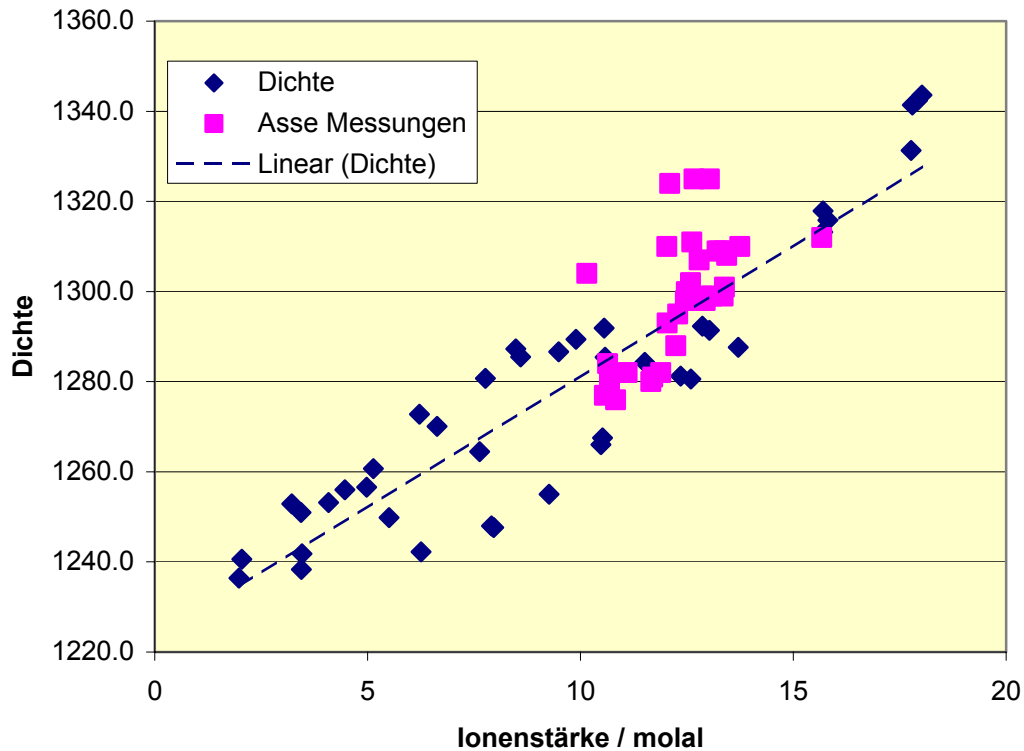


Abb. 5-3 Dichte von hexären Systemen [Kro88] und der Lösungen der 1:1 Versuche als Funktion der Ionenstärke .

5.2 pH-Werte

Der pH-Wert ist einer der wichtigsten Parameter bei diesen Experimenten. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass der gemessene pH-Wert nur sehr bedingt in thermodynamischen Rechnungen verwendet werden kann, weil Einzelionenaktivitäten (a_{H^+}) nicht messbar sind und nur durch eine willkürlich gewählte pH-Konvention (splitting convention) aus den messbaren mittleren Ionenaktivitäten (z.B. von HCl) ermittelt werden können. Zusätzlich tritt in Salzlaugen verstärkt das Liquid-Junction-Potential (Diffusionspotential) auf, welches dazu führt, dass der operationell - durch Vergleich von Zellpotentialen der gemessenen Lösung mit denen einer Standardlösung - definierte pH-Wert von der Aktivität der Wasserstoffionen abweicht. Die Größe des Liquid-Junction-Potentials hängt ebenfalls von der pH-Konvention ab.

Ist die Einzelionenaktivität einer einzigen Spezies durch eine gegebene Konvention festgelegt, so sind auch alle anderen einschließlich der von H^+ eindeutig bestimmt. Eine einfache Konvention wäre z.B., dass der Aktivitätskoeffizient des H^+ immer gleich Eins ist. Dies ist die sogenannte rationale pH-Konvention und damit wären m_{H^+} und a_{H^+} identisch. Folgende andere Konventionen sind in der Literatur beschrieben:

$\ln \gamma_{\text{Cl}} = \ln \gamma_{\text{HCl}}(\text{l})$	HCl Konvention
$\ln \gamma_{\text{Cl}} = \ln \gamma_{\text{NaCl}}(\text{l})$	NaCl Konvention
$\ln \gamma_{\text{Cl}} = \ln \gamma_{\text{KCl}}(\text{l})$	MacInnes Konvention
$\ln \gamma_{\text{Cl}} = -A I^{1/2} / (1 + 1,5 I^{1/2})$	Bates-Guggenheim Konvention
	$\gamma_{\pm} = \gamma_{-}$ -Konvention

In der HCl, NaCl und MacInnes Konvention wird jeweils der mittlere Aktivitätskoeffizient in den reinen Elektrolyten (reine Lösungen von HCl, NaCl oder KCl) identisch mit dem Einzelionenaktivitätskoeffizienten für Chlorid in beliebig komplexen Laugen gesetzt. Der mittlere Aktivitätskoeffizient γ_{\pm} ist durch die Gleichung

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{v_{+}} \gamma_{-}^{v_{-}})^{1/v} \quad \text{Gl. 1}$$

definiert mit

$$v = v_{+} + v_{-} \quad \text{Gl. 2}$$

Der Anwendungsbereich dieser Konventionen ist auf Ionenstärken beschränkt, die unterhalb der Löslichkeit etwa von KCl oder NaCl liegen und ist damit z.B. für MgCl_2 Lösungen nur bis zu einer Molalität von etwa 2 definiert. Zur Berechnung der pH-Werte von Standardlösungen zur Eichung von Elektroden wird meist die Bates-Guggenheim Konvention angewendet. In den Pitzergleichungen werden positive und negative Ionen gleich behandelt. Man geht also für starke reine 1:1, 2:2 etc. Elektrolyte von der Gleichheit der Aktivitätskoeffizienten aus. Werte für andere Konventionen lassen sich jedoch leicht errechnen.

Selbst wenn der pH in einer Zelle ohne Liquid-Junction gemessen wird, hängt es vor allem in konzentrierten Laugen sehr stark von der Konvention ab, welchen Zahlenwert der pH annimmt. Die Angabe des pH-Wertes ist also für derartige Laugen nutzlos, wenn nicht zugleich die verwendete Konvention angegeben wird. Ebenso ist es zwecklos die gemessenen pH-Werte mit Werten zu vergleichen, die aus einem Modell errechnet werden, wenn nicht im Modell und in der Messung die gleiche Konvention verwendet wird.

Zur Überprüfung der Berechenbarkeit der mittleren Aktivität von HCl wurde mit Hilfe einer Kombination einer Cl^- -ionenselektiven Elektrode mit einer pH-Elektrode (System Ross) Messungen der mittleren Aktivität von HCl ($a_{\text{HCl}} = (a_{\text{Cl}} a_{\text{H}})^{1/2}$) in verdünnter und konzentrierter HCl, sowie von 0,01 N HCl in Konzentrationsreihen von NaCl und MgCl_2 durchgeführt. Bei diesen Messungen tritt kein Liquid-Junction-Potential auf, so dass das Elektrodenpotential direkt proportional zu a_{HCl} ist. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der errechneten a_{HCl} und dem gemessenen Elektrodenpotential. Die Elektrodensteilheit entspricht dem theoretischen Wert $(2 \cdot 2,303 \cdot R \cdot T / F)$ mit $F = \text{Faraday}$, $R = \text{Gaskonstante}$, $T = \text{Temperatur}$. Damit kann das Modell für 25°C , sowie die Anwendbarkeit der Elektrodenkombination in weiten Konzentrationsbereichen als bestätigt angesehen werden.

Zur Korrektur von gemessenen pH-Werten um Liquid-Junction-Potentiale kann die Gleichung

$$\text{pH}_{\text{korr}} = \text{pH}_{\text{mess}} + \Delta\text{pH} \quad \text{Gl. 3}$$

verwendet werden. Liquid Junction Potentiale wurden mit der beschriebenen Elektrodenkombination für die Lösungen 1, 2 und 3 experimentell bestimmt, wobei bei Anwendung der Pitzerkonvention für die Lösungen 1, 2 und 3 Werte von **1,53, 1,89 und 0,41 als ΔpH** eingesetzt werden müssen.

Für die folgenden Vergleiche zwischen berechneten und gemessenen pH-Werten, werden zu den gemessenen Werten 1,53 hinzuaddiert, entsprechend der Konvention für Q-Lösung. Wie die Abb. 5-4 zeigt, liegen die aus den Elementanalysen berechneten Ionenstärken für die Zement-Q-Lösungs Systeme maximal zwei molale Einheiten niedriger. Der Fehler im pH, der nach dieser Konvention berechnet wird, liegt demnach in der Größenordnung von etwa 0,3 Einheiten.

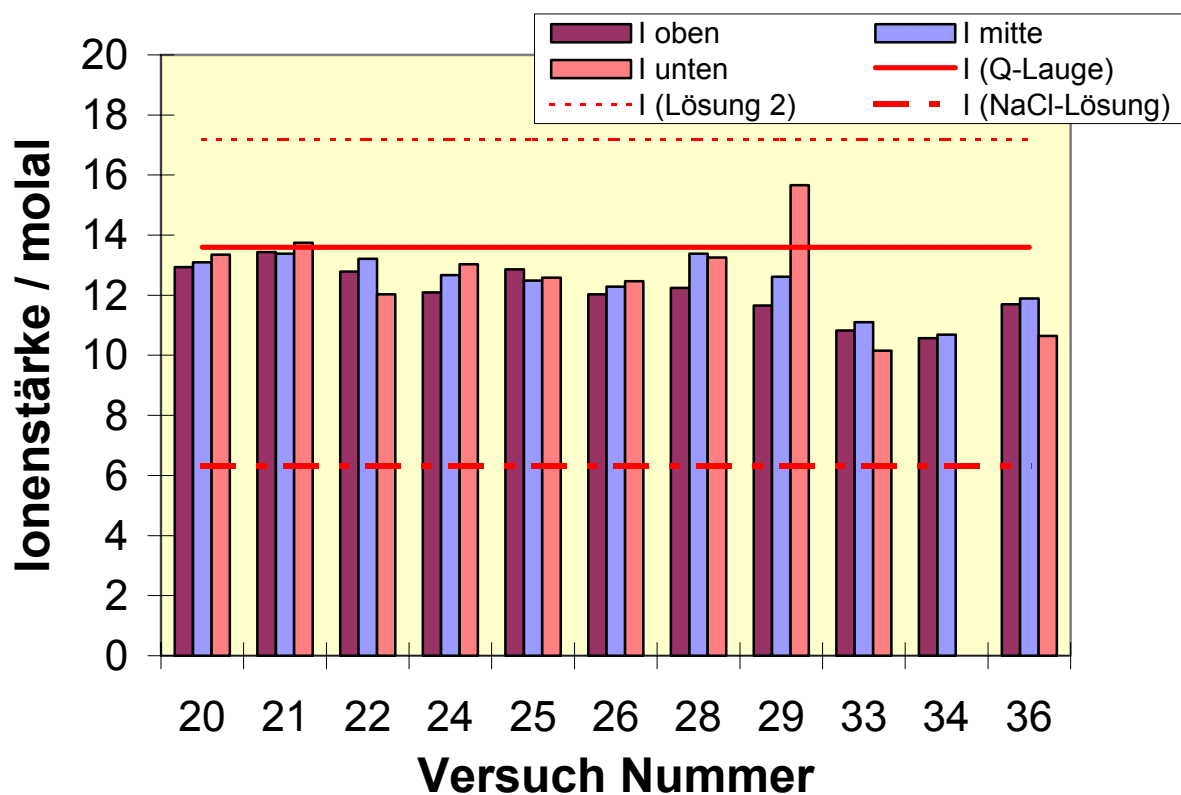


Abb. 5-4 Aus Elementanalysen berechnete Ionenstärken in den Auslauglösungen (Zement-Q-Lösungs System)
Lösung 2 siehe [AKHAW01]

5.3 Redoxzustand

Die im Mai 2001 gemessenen Redoxpotentiale sind in den Abb. 5-5 für die Q-Lösungs-Systeme und in Abb. 5-6 für die NaCl-Systeme dargestellt. Zur Kontrolle des Redoxzustands der Actiniden bei der Auslaugung wurde bei den Probenkörpern #32 bis #36 der

Raum zwischen Lösung und Deckel mit Argon bei einem geringen Überdruck vom 5 mbar geflutet.

Wie die Abb. 5-5 und Abb. 5-6 zeigen, ist der Einfluss dieser Maßnahme nur von geringem Einfluss: Die gemessenen Eh-Werte liegen in den Versuchen mit Q-Lösung (#33, #34, #36) etwa um etwa 100 mV niedriger als ohne Argonatmosphäre. Im Versuch #30 liegt der Eh-Wert insbesondere in der Mitte und unten im Behälter deutlich im negativen, ohne Ar-Atmosphäre. Diese Tatsache könnte die geringen Urankonzentrationen erklären, welche bei dieser Probe gefunden wurden. In diesem Falle könnte Uran - zumindest teilweise - tetravalent vorliegen. Die für die hier betrachteten Lösung relevanten Eh-pH Diagramme der Actiniden sind in Ref. [Kie01] gezeigt.

Vergleicht man die im Jahre 1998 gemessenen Eh-Werte mit denen vom Mai 2001 stellt man fest, dass mittlerweile ein deutlicher Anstieg der Redoxpotentiale zu verzeichnen ist (Abb. 5-7) (Die Abb. Ist unübersichtlich. Fehlende Werte ?). Ursache könnte in der nachlassenden Dichtigkeit der Container liegen wodurch der Zutritt von Luft zu den Proben verstärkt wird.

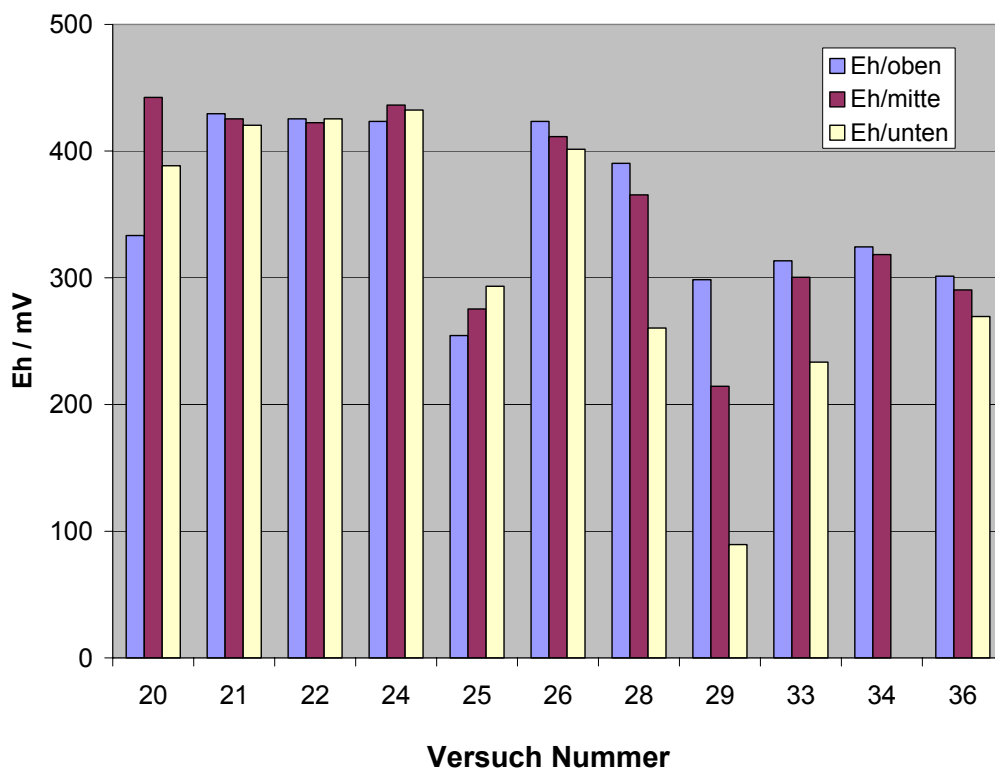


Abb. 5-5 Gemessenes Redoxpotential in den Versuchen mit Q-Lösungs-Systemen (Mai 2001)

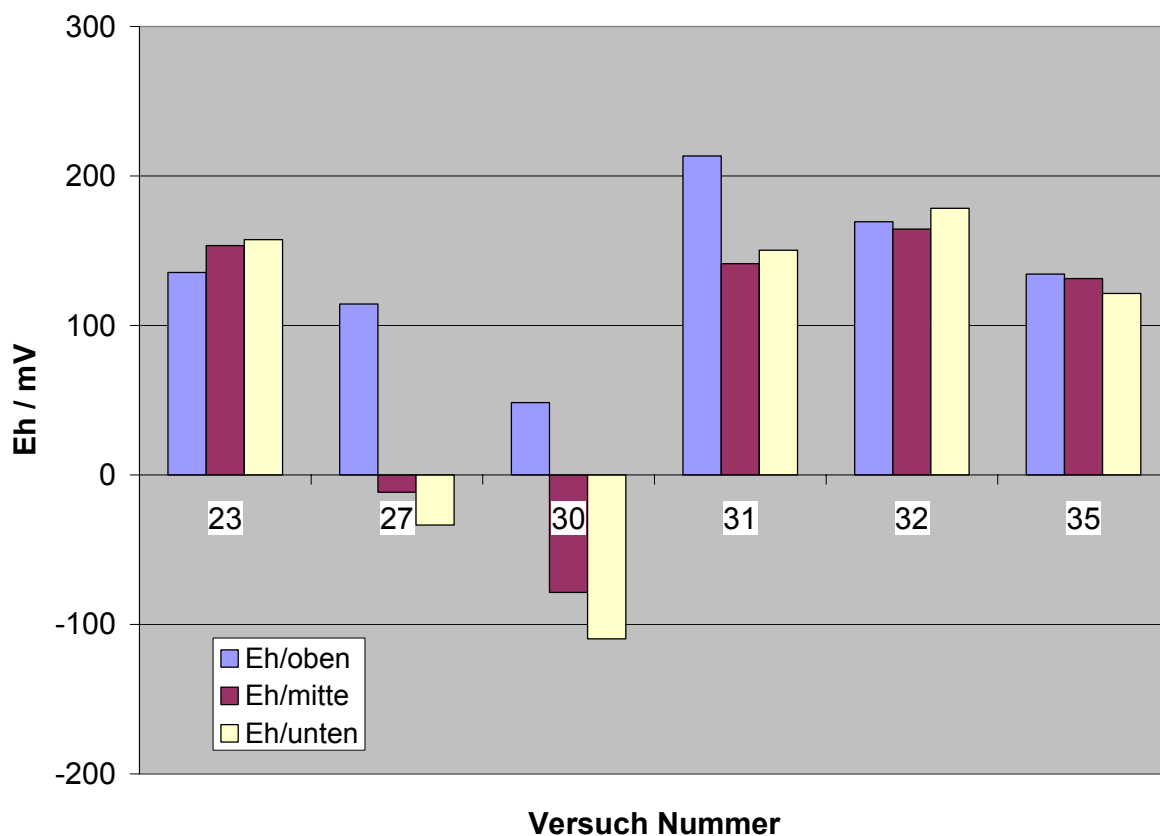


Abb. 5-6 Gemessenes Redoxpotential in den Versuchen mit NaCl-Systemen (Mai 2001)

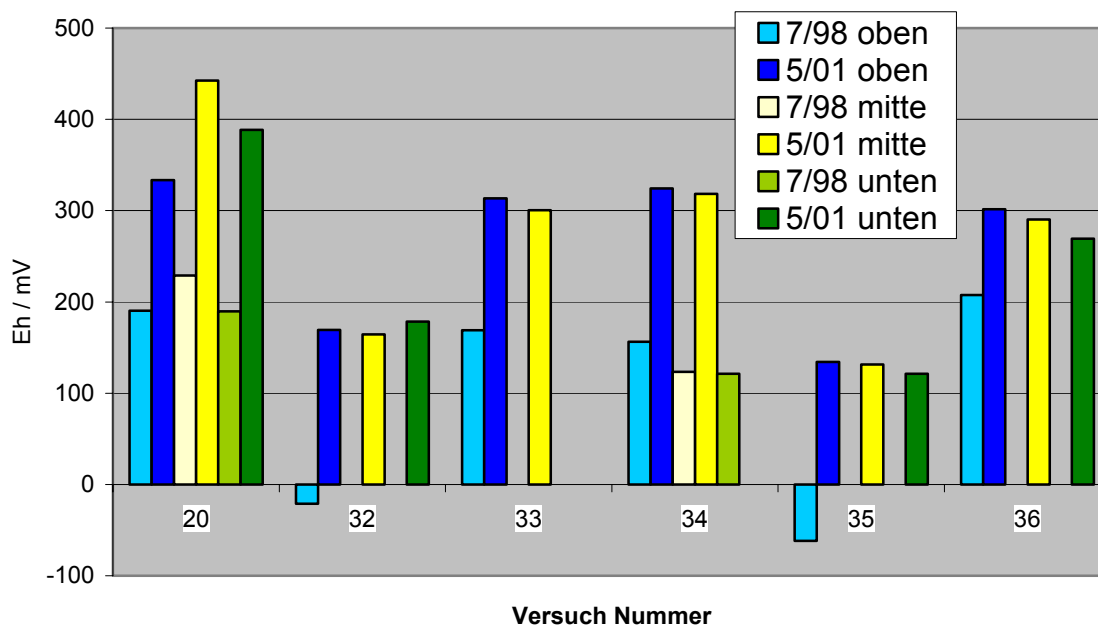


Abb. 5-7 Vergleich der gemessenen Redoxpotentiale in den Jahren 1998 und 2001 für den unter äroben Bedingungen gelagerten Versuch #20 und die mit Argon gefluteten Behälter der Versuche #32 bis #36.

(Teilweise fehlen Messwerte aus 1998)

Eine wesentliche Komponente, die in den früheren Analysen nicht mitgemessen wurde, ist Nitrat. Nitrat ist ein Bestandteil der zementierten Abfälle aus dem Wiederaufarbeitungsprozess. Die Anwesenheit von gelöstem NO_3^- kann dazu beitragen, dass durch Denitrifikation durch Bakterien Cellulose in CO_2 umgesetzt werden kann. Die gemessenen Nitratkonzentrationen liegen in den Q-Laugen-Systemen zwischen $0,1$ und $2,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, in den NaCl-Systemen zwischen $0,3$ und $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Die höchsten Nitrat-Konzentrationen finden sich in den Proben aus den Versuchen #28 und #29. Die relativ hohen Nitratkonzentrationen wirken sich auch auf die Ionenstärke der Lösungen aus.

5.4 Elementkonzentrationen im Vergleich mit Modellrechnungen

[Kie99] und [Kie00] stellten Vergleiche an zwischen berechneten und gemessenen Elementkonzentrationen. Die hier beschriebene Messkampagne verbessert die Datenbasis erheblich. Die Korrelation der zeit- und W/Z-abhängigen Lösungskonzentrationen mit den Ergebnissen der Reaktionsfortschrittmodellierung ist belastbarer geworden. Als Indikator für die Korrelation zwischen beobachtetem und gerechnetem Korrosionsfortschritt kann sowohl die Nitratkonzentration als auch der pH verwendet werden. Es zeigt sich, dass der pH die verlässlichere Größe darstellt. In der folgenden Abb. 5-8 sind die gemessenen Konzentrationen in den berechneten Reaktionsfortschritt dargestellt.

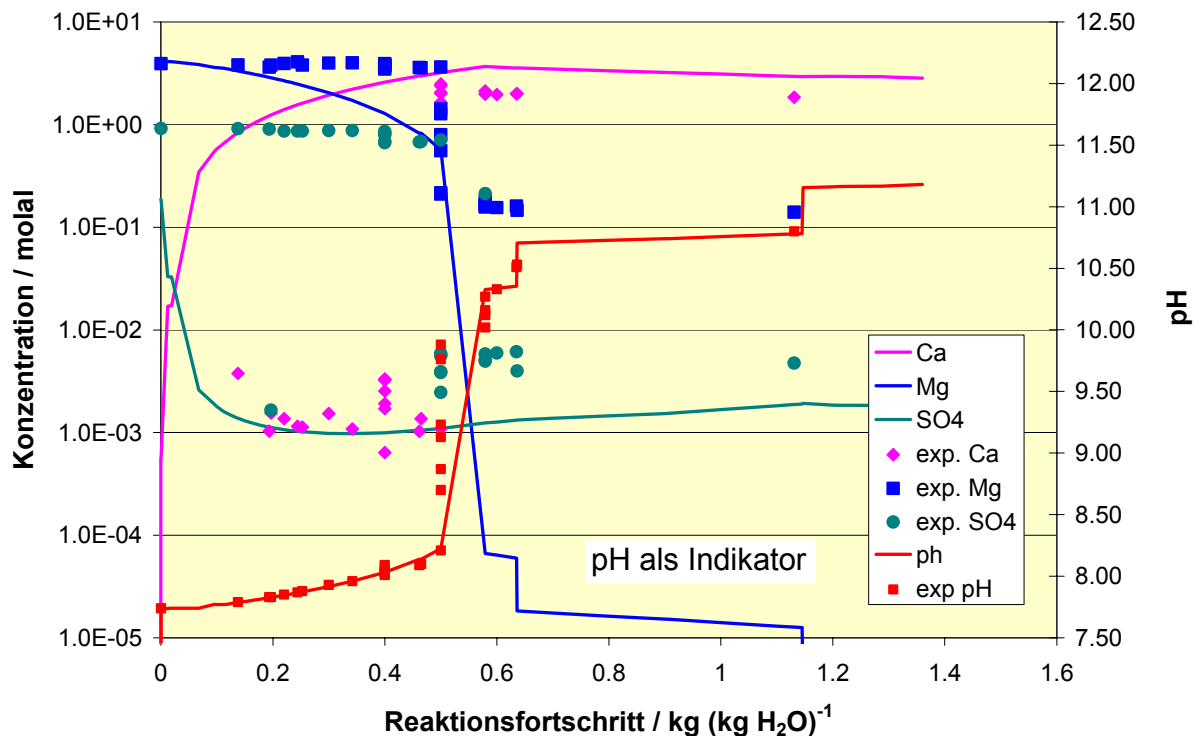


Abb. 5-8 Vergleich des berechneten Korrosionsfortschritts mit den Messdaten aus die Q-Lösungs-Systemen

In dieser Abb. 5-8 ist, wie in [Kie00] beschrieben, mittels des pH-Wertes die Zuordnung zwischen dem berechneten Korrosionsfortschritt und den experimentellen Daten durchgeführt. Andere Indikatoren, über welche auch eine Zuordnung zwischen dem berechneten Korrosionsfortschritt und den Messdaten möglich wären, wie die ausgelaugte NO_3^- Konzentration, wurde untersucht. Dabei zeigte sich aber, dass wegen des unterschiedlichen W/Z und dem damit verbundenen unterschiedlichen Porenraum die verschiedenen Freisetzungskinetiken aus den Produkten zum Tragen kommt. In Folge der stärkeren mechanischen Schädigung der Proben mit hohem W/Z erweist sich die NO_3^- Konzentration als ungeeigneter Indikator für diese Art der Analyse.

Mit dem pH als Indikator ist die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Mg-Konzentrationen sehr gut, Unterschiede ergeben sich für Ca und Sulfat. Der Abfall der Sulfatkonzentration wird für zu geringeren Korrosionsfortschritt berechnet, der Anstieg der Ca-Konzentration wird ebenfalls für zu geringeren Korrosionsfortschritt berechnet. Es wurde versucht, diesen Prozess mit der Unterdrückung von Anhydrit- und Gipsfällung (Ca-Sulfate) zu beschreiben. In diesem Fall kontrollieren Mg-Sulfate (Pentasalt) oder Polyhalite ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) die Sulfatkonzentration, die geringfügig höher liegt als in den Rechnungen mit Anhydrit- und Gipsfällung. Möglicherweise ist die relativ schlechte Korrelation von berechneten und gemessenen Werten dieser beiden Komponenten darauf zurück zu führen, dass die Werte aus den Experimenten von Proben mit sehr geringem W/Z stammen. In diesen Experimenten ist möglicherweise das chemische Gleichgewicht noch nicht erreicht. Die Annahme eines chemischen Gleichgewichts liegt jedoch den Modellrechnungen zugrunde.

5.5 Radionuklide

Cs wird in zementierten Abfällen kaum zurückgehalten. In Q-Lösungs-Systemen kann von einer Gleichverteilung des Cäsiums zwischen der festen und der Lösungsphase ausgegangen werden. Im NaCl-System sind ebenfalls erhebliche Mengen an Cs (z.T. über 25%) aus den Produkten mobilisiert.

In beiden Lösungssystemen werden die Urankonzentrationen über sechswertige feste Phasen kontrolliert. Die Einstellung eines Gleichgewichtes erfolgt innerhalb weniger Jahre.

Obwohl in den Np-Experimenten aufgrund des verwendeten hohen Wasser/Zement-Werts die Korrosion der Produkte weit fortgeschritten ist, konnte Np in Lösung nicht nachgewiesen werden.

Die Befunde zur Radionuklidfreisetzung bestätigen die früher getroffenen Aussagen:

6 Zusammenfassung und weitere Untersuchungen

Die Langzeitauslaugexperimente an 1:1 Gebinden mit zementierten Abfällen in verschiedenen Salzlösungen stellen eine wertvolle Datenbasis dar, die in Sicherheitsanalysen bzw. zur Überprüfung von Modellrechnungen verwendet werden kann. Die Beobachtungen liefern Informationen über die Degradation und die mechanische Zerstörung der zementierten Abfallprodukten. In den Experimenten lassen sich wesentliche physiko-chemischen Phänomene der Zementkorrosion einschließlich kinetischer und thermodynamischer Aspekte beobachten.

Betrachtet man die Konzentrationen der Hauptelemente in den Lösungen zeigt sich, dass bei den Experimenten mit geringerem Wasser zu Zement-Verhältnis (Porenvolumen) eine geringere Veränderung der ursprüngliche Lösung erfolgte als bei den später begonnenen Experimenten trotz längerer Zeitdauer. Die Ursache kann nur in den unterschiedlichen W/Z-Verhältnissen der eingesetzten Produkte liegen. Es ist daher offensichtlich, dass der W/Z-Wert das Korrosionsgeschehen stärker beeinflusst als die Zeitdauer.

Die Dichten der Lösungen, bzw. Dichteunterschiede können einen Antrieb für Lösungsaustauschprozesse verursachen. Die Messungen zeigten eine Dichteschichtung in den Auslaugcontainern.

Publizierte Messdaten zeigen eine lineare Korrelation zwischen der Dichte und der Mg-Konzentration. Die Lösungen der 1:1- Experimente werden durch diese Messungen mit abgedeckt.

Eine einfache Abhängigkeit der Dichte von einzelnen Komponenten der Lösung oder der Summe der Bestandteile stellt nur eine sehr grobe Beschreibung der Messdaten mit Ungenauigkeiten im Prozentbereich dar. Eine solche numerische Beziehung ist für die nachfolgende Anwendung im Rahmen von Sicherheitsanalysen zur Beschreibung von Dichteströmungen zu ungenau.

Die gemessenen pH-Werte sind mit dem Korrosionsfortschritt der Produkte korreliert. Das gemessene Redoxpotential änderte sich im Lauf der Zeit, wobei die Ursache mit den pH-Änderungen (siehe Nernstsche Beziehung) bzw. durch die Veränderung der Gasatmosphären verknüpft sind. Eine Beeinflussung des Redoxpotentials durch die eingesetzten Zementprodukte ist nicht zu erwarten.

Die Experimente zeigen auch auf, ob zementierte Abfälle die fixierten Radionuklide zurückhalten können. Für Cs ist die Rückhaltung gering. Die Rückhaltung von Uran wird durch die Löslichkeit von festen Phasen bestimmt. Die Messwerte für Np liegen im Bereich der Nachweisgrenze, so dass hier keine Aussage möglich ist, ob dieses Element durch die Löslichkeit einer vierwertigen Phase oder durch Sorptionsprozesse in seiner Konzentration begrenzt ist [Kie01a].

Die hier vorgestellten Ergebnisse tragen wesentlich dazu bei, die Modelle zur Extrapolation des Verhaltens von zementierten Abfällen und ihrer Radionuklidfreisetzung belastbar zu machen. Eine wesentliche Rolle spielen dabei die festen Phasen. Diese werden zwar in den Modellrechnungen ermittelt, allerdings fehlen bisher Untersuchungen der festen Phasen der korrodierten Zementproben, da die Experimente durch die Probennahme (wie z.B. Bohrungen in die Zementmatrix) gestört würden. Insbesondere die Unterschiede zwischen verschiedenen Proben und die Unterschiede der gemessenen Lösungskonzentrationen bei den Uranproben könnten aber durch die Bestimmung der relevanten festen Phasen aufgeklärt werden.

Es wird folgendes Vorgehen vorgeschlagen, um den wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn aus diesen einzigartigen Langzeitexperimenten zu maximieren:

Die 1:1 Experimente in der Schachtanlage Asse sollen solange als möglich fortgesetzt werden. Dies ist mit geringem Aufwand möglich. Bis zur der endgültigen Entsorgung schlagen eine regelmäßige Beprobung der Lösungen vor. Vor der endgültigen Beendigung der Versuche sollten folgende Untersuchungen durchgeführt werden:

1. Probennahme aus allen Containern in den verschiedenen Höhen (Pos. A, B und C)
 - pH, Eh
 - Dichte
 - Elementkonzentrationen
gefiltert/ungefiltert/angesäuert
 - Kolloidquantifizierung
 - Nuklidmessung
 - Spurenelementmessung
2. Präparation von Feststoffen aus Schichten, die auf der Lösung schwimmen bzw. auf dem Produkt abgelagert sind
3. Entnahme der 1:1 Gebinde aus den Lösungen und nachfolgende Durchmischung
 - pH, Eh
 - Dichte
 - Elementkonzentrationen
gefiltert/ungefiltert
 - Kolloidquantifizierung
 - Nuklidmessung
4. Präparation von Feststoffproben aus allen Produkten
 - Horizontale und vertikale Bohrkerne bis zur Mitte des Produkts
(mind. 5 pro Gebinde)
 - Auswahl von repräsentativen Gebinden aus den verschiedenen Lösungen und für die unterschiedlichen W/Z und Aufsägen längs der Zylinderachse
 - Probennahme aus den Schnitten
5. Herstellung von Untersuchungsmaterial und Archivierung der restlichen Proben

6. Messungen an Feststoffproben
 - Radioaktivitätsmessung (Cs Proben)
 - Waschprozeduren zur Entfernung von Salzen
 - Optische/Mikroskopische Analysen
 - Optische Bestimmung des Phasenbestands
 - Chemische Analysen (ggf. Aufschluss) Cs, U, Np (Laserablation)
 - XRD
 - U Phasenbestimmung
 - Nitrat, Komplexbildner, etc.

7 Literatur

- [AKHAW01] Empfehlungen des Arbeitskreises HAW-Produkte; FZKA 6651, 2001
- [Ber82] Bernard, A.; Bonnet, A.; Cornec, G.; Farges, L.; Nomine, J.C., Long-term leaching tests on full-scale blocks of radioactive wastes. Nuclear-and-Chemical-and-Waste-Management-USA. (1982). v. 3(3) p. 161-168.
- [BNL83] Lysimeter study of commercial reactor waste forms: waste form acquisition characterization and full-scale leaching. Brookhaven National Lab., Report BNL--51613 Feb 1983.
- [Her92] H.-J. Herbert; Auslaugversuche in der Schachtanlage Asse, Zwischenbericht 01.11.89-31.05.92, Abteilungsbericht IFT 4/92, GSF, Institut für Tieflagerung, Abteilung für Endlagersicherheit.
- [Hin85] Hinsch, H.; Kessler, F., Leaching experiments with real-scale specimens in the Asse abandoned shaft. Period covered: 1979-1985. Report GSF--1/85, 1985.
- [Hin85a] Hinsch, H.; Veränderung des pH-Wertes von NaCl-Lösungen, die in Kontakt mit Zementkörpern stehen, GSF, 05.03.1985
- [Hin85b] Hinsch, H., Kessler, F.; Auslaugversuche an Großproben in der Schachtanlage Asse, Versuchszeitraum 1979-1985, GSF, Institut für Tieflagerung, Abteilung für Endlagertechnologie, März 1985.
- [Hin89] Hinsch, H.; Zwischenbericht über die Auslaugversuche in der Schachtanlage Asse, GSF, 01.11.1989, Nr. 04458.
- [Hin90] Hinsch, H.; Auslaugversuche 1990, GSF, 24.10.1990.

- [Kes86] Kessler, F.; Protokoll über die Herstellung von Probekörpern in Jülich vom 28.04.86-30.04.86, GSF, 15. Mai 1986.
- [Kie00] Kienzler, B.; Vejmelka, P.; Herbert, H.-J.; Meyer, H.; Altenhein-Haese, C.; Long-term leaching experiments fo full-scale cemented waste forms: Experiments and modeling. Nuclear Technology, 129,101-118, 2000
- [Kie01] Kienzler, B.; Luckscheiter, B.; Wilhelm, S.; Waste form corrosion modeling: comparison with experimental results, Waste Management 21/8, 741-752, 2001.
- [Kie01a] Kienzler, B.; Vejmelka, P.; Metz, V.; Near field radionuclide concentrations: Sorption or solubility constrained? ICEM'01 Brügge, 30.9. - 3.10.2001.
- [Kie98] Kienzler B.; Vejmelka P., Geochemische Modellierung der Korrosion von zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen. Experimentelle Basis, Methoden und Ergebnisse. Report FZKA 6046, 1998.
- [Kie99] Kienzler, B.; Vejmelka, P.; Herbert, H.-J.; Meyer, H.; Altenhein-Haese, C.; Lessons learnt from long-term leaching experiments of Full-scale cemented waste forms, Proc. Jahrestagung Kerntechnik'99, ISSN 0720-9207, p. 351-354, 1999.
- [Kik93] Kikuchi, M.; Matsuda, M.; Nishi, T.; Tamata, S.; Izumida, T., A high performance cement for solidification of spent ion-exchange resin. '93 international conference on nuclear wa-ste management and environmental remediation. Prague (Czech Republic). 5-11 Sep 1993. Baschwitz, R.; Kohout, R.; Marek, J.; Richter, P.I.; Slate, S.C. (eds.). Proceedings of the 1993 international conference on nuclear waste management and environmental remediation. Volume 3: Environmental remediation and environmental management is-sues. New York, NY (United States). American Society of Mechanical Engineers. 1993. 919 p. p. 177-181.
- [Koe85] Koester, R, Cementation of radioactive wastes in the Federal Republic of Germany. Waste management '85. Tucson, AZ (USA). 24-28 Mar 1985. Post, R.G. (ed.). Waste Management '85: Volume 2. Waste policies and programs, low-level waste. 1985. p. 487-491.
- [Koe85] Koester, R, Cementation of radioactive wastes in the Federal Republic of Germany. Waste management '85. Tucson, AZ (USA). 24-28 Mar 1985. Post, R.G. (ed.). Waste Management '85: Volume 2. Waste policies and programs, low-level waste. 1985. p. 487-491.
- [Kro88] Kropp, E.; Holldorf, H.; Entwurf einer Polytherme für das hexäre System Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺/Cl⁻, SO₄²⁻//H₂O im Temperaturbereich zwischen 35°C und 110°C und bei Sättigung an NaCl, KCl(KClxMgCl₂x6H₂O) und einem Ca²⁺-haltigem Bodenkörper. FFH A 764 67-82, 1988.

- [Loo97] Loomis, G.G., Zdinak, A.P. Butte, MT, Field-scale permeation testing of jet-grouted buried waste sites. Waste Management '97. Tucson, AZ (United States). 2-7 Mar 1997.
- [Mar82] Marcaillou, J.; Faure, J.C., Bernard, A.; Nomine, J.C., Practice followed at the Cada-rache Nuclear Research Centre in the conditioning of solid radioactive wastes for purposes of temporary storage while awaiting disposal., International symposium on the conditioning of radioactive wastes for storage and disposal. Utrecht (Netherlands). 21-25 Jun 1982, IAEA-SM--261/6.
- [Mer87] Merz, E.R.; Dyckerhoff, D.; Odoj, R.; Characterization of radioactive wastes incorporated in a cement matrix. Nuclear Journal of Canada. 1 (2) 173-178, 1987.
- [Nom89] Nomine, J.C.; Billon, A.; Courtois, G., Leaching scale effect for cement-waste forms. 12. international symposium on the scientific basis for nuclear waste management. Berlin (Germany, F.R.). 10-13 Oct 1988. Lutze, W.; Ewing, R.C. Scientific basis for nuclear waste management XII. Pittsburgh, PA (USA). Materials Research Society. 1989. p. 431-438.
- [Phi85] Phillips, D.C.; Koester, R.; De-Angelis, G., Radiation, thermal and mechanical effects on low and medium active conditioned waste. 2. European conference on radioactive waste management and disposal. Luxembourg (Luxembourg). 22-26 Apr 1985., Ed. Simon, R.-Radioactive waste management and disposal. Cambridge University Press, New York, NY (USA) 1985. p. 275-293.
- [Soe85] Söhnel, O. , Novotny, P.; Densities of aqueous solutions of inorganic substances Physical Sciences Data 22, Elsevier, Amsterdam 1985.
- [Vej90] Vejmelka P.; Rudolph G.; Kluger W.; Köster R., Die Konditionierung radioaktiver Abfalllösungen durch Zementierung, Report KfK 4800, 1990.

Anhang A Tabellen

Tab. 7-1 Zusammensetzung der Proben #25 - #36

Herstellung in Jülich 27.2.-29.2.84	→Nr. 25	→Nr. 26	→Nr. 27	→Nr. 28	→Nr. 29	→Nr. 30
	mit Hydrat [g]	mit Hydrat [g]	mit Hydrat [g]	mit Hydrat [g]	mit Hydrat [g]	mit Hydrat [g]
Al (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	349,5	349,5	349,5	349,0	349,6	349,6
Ca (NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	966,3	966,3	966,3	966,4	966,4	966,4
Cr (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	67,6	67,6	67,6	67,3	67,4	67,3
Cu (NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	62,3	62,3	63,3	62,7	62,4	62,4
Fe (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	300,7	300,5	300,5	300,4	300,0	300,6
Mg (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	863,4	864,0	864,4	864,8	865,1	864,7
Mn (NO ₃) ₂ · 2 H ₂ O	34,5	34,3	34,4	34,3	34,2	34,6
Ni (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	43,6	43,6	43,3	43,5	43,3	43,6
Zn (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	74,8	74,6	74,7	74,6	74,6	74,7
Na-tartrat 2 H ₂ O	648,9	648,5	648,0	648,8	649,0	648,8
Na-citrat · 2 H ₂ O	622,4	622,7	622,0	622,3	622,2	622,0
Na ₂ HPO ₄ 12 H ₂ O	1377,0	1377,0	1377,0	1377,0	1377,0	1377,0
Na ₂ MoO ₄ · 2 H ₂ O	104,8	104,8	104,8	104,8	104,8	104,8
EDTA	117,7					
TBP	44,0					
Gesamtmasse der Salzbeladung inkl. NaNO₃	37848,0	37848,0	37848,0	37848,0	37848,0	37849,0

Fortsetzung Tab. 7-1

Herstellung in Jülich	Nr.31	Nr.32	Nr.33	Nr.34	Nr.35	Nr.36
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
28.4.-30.4.86						
NaNO ₃	22300,0	22270,0	22280,0	22300,0	22270,0	22290,0
NaNO ₃ (104 mol)	8835,0	8835,0	8835,0	8835,0	13599,0	8835,0
Al (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	333,4	333,5	332,0	331,7	332,7	334,1
Ca (NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	916,7	916,2	916,1	915,9	916,2	915,9
Cr (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	63,86	63,84	63,83	63,75	63,70	63,88
Cu (NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	59,14	59,10	59,17	59,30	59,21	59,17
KNO ₃	21,53	21,53	21,34	21,36	21,47	21,49
Fe (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	285,6	285,1	285,1	285,6	266,4	286,5
Mg (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	820,0	819,5	819,7	819,7	822,6	819,6
Mn (NO ₃) ₂ · 2 H ₂ O	32,42	32,46	32,52	32,63	32,7	32,50
Ni (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	40,44	40,45	40,50	40,48	40,95	40,50
Zn (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	70,76	70,62	70,82	70,74	70,69	70,60
Na-tartrat · 2 H ₂ O	615,2	614,8	614,9	616,4	614,5	615,2
Na-citrat · 2 H ₂ O	589,7	589,8	591,7	591,1	589,8	589,8
Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O	1308,5	1306,4	1305,6	1306,0	1305,6	1305,9
Na ₂ MoO ₄ · 2 H ₂ O	99,48	99,45	99,43	99,41	99,48	99,42
Na-oxalat	518,8	518,1	519,6	518,2	518,1	519,4
NaF	103,74	103,70	103,67	103,73	103,80	103,65
Marlox FK 64	104,59	104,51	103,98	104,73	107,20	103,71
Marlophen 812	104,00	104,53	104,23	103,87	104,72	103,97
TBP	41,54	42,27	41,76	41,94	42,8	41,61
Kerosin	2,12	2,10	2,10	2,11	2,10	2,12
Ammoniumdiuranat	1370,0	1370,0	1370,0	1370,0		
Zwischensumme	38637,0	38603,0	38613,0	38634,0	41984,0	37254,0
Salz ohne Hydratwasser	36670,0	36630,0	36630,0	36660,0	40050,0	35310,0
Hydratwasser	1970	1970	1970	1970	1930	1940
Leitungswasser	86000	86000	86000	86000	80500	86000
Gesamt H₂O	99150	99230	99230	99230	99360	99770
Gesamtmasse des Produkts	336000	336000	336000	336000	339000	335000

Tab. 7-2 Gemessene pH, Eh und Dichten aus der Probennahme am 11.5. 2001 sortiert nach W/Z

	Lösung	W/Z	Fass Nr,	pH	Eh / mV	Dichte / g ml ⁻¹		
oben	NaCl	0,32	23	10,67	135,4	1,209		
		0,43	27	11,95	114,4	1,224		
		0,43	30	12,42	48,4	1,225		
		0,50	31	11,68	213,4	1,223		
		0,50	32	11,68	169,4	1,223		
		0,50	35	12,22	134,4	1,228		
	Q	0,30	25	6,48	254,4	1,299		
		0,32	20	6,50	333,4	1,298		
		0,32	21	6,43	429,4	1,308		
		0,32	22	6,35	425,4	1,307		
		0,32	24	6,30	423,4	1,324		
		0,34	26	6,56	423,4	1,293		
		0,43	28	7,34	390,4	1,288		
		0,43	29	7,17	298,4	1,28		
		0,5	36	8,49	301,4	1,281		
		0,50	33	8,63	313,4	1,276		
		0,50	34	8,59	324,4	1,277		
		mitte	NaCl	0,32	23	11,76	153,40	1,212
				0,43	27	12,06	-11,6	1,225
0,43	30			12,44	-78,60	1,228		
0,50	31			11,61	141,4	1,226		
0,50	32			11,64	164,40	1,223		
0,50	35			12,19	131,40	1,228		
Q	0,30		25	6,51	203,4	1,3		
	0,32		20	6,54	442,40	1,299		
	0,32		21	6,40	425,40	1,309		
	0,32		22	6,32	422,40	1,309		
	0,32		24	6,26	436,40	1,325		
	0,34		26	6,57	411,4	1,295		
	0,43		28	7,60	365,40	1,301		
	0,43		29	8,23	214,40	1,311		
	0,5		36	8,74	290,40	1,282		
	0,50		33	8,80	300,40	1,282		

Tabellen

	Lösung	W/Z	Fass Nr,	pH	Eh / mV	Dichte / g ml ⁻¹
		0,50	34	8,98	318,40	1,28
unten	NaCl	0,32	23	11,81	157,40	1,21
		0,43	27	12,09	-33,6	1,226
		0,43	30	12,45	-109,60	1,23
		0,50	31	9,65	150,4	1,23
		0,50	32	11,59	178,40	1,23
		0,50	35	12,21	121,40	1,24
	Q	0,30	25	6,68	293,4	1,302
		0,32	20	6,50	388,40	1,30
		0,32	21	6,34	420,40	1,31
		0,32	22	6,30	425,40	1,31
		0,32	24	6,21	432,40	1,33
		0,34	26	6,56	401,4	1,298
		0,43	28	7,70	260,40	1,31
		0,43	29	8,35	89,40	1,31
		0,5	36	9,00	269,40	1,28
		0,50	33	9,27	233,40	1,30

Tab. 7-3 Gemessene Zusammensetzung einer Feststoffprobe aus Versuch #27 (Probenahme am 11.5. 2001)

	Masse / mg bezogen auf 0,1 g Feststoff	Masse / mol bezogen auf 0,1 g Feststoff	Mol%
K	1,12	2,86E-05	1,03
Si	0,12	4,15E-06	0,15
Ca	4,48	1,12E-04	4,02
Fe	4,68	8,38E-05	3,01
Al	2,80	1,04E-04	3,73
Mg	1,24	5,10E-05	1,83
Na	14,54	6,32E-04	22,73
Cl	60,11	1,70E-03	60,92
NO₃	4,03	6,50E-05	2,34
SO₄	0,67	7,01E-06	0,25

Tab. 7-4 Gemessene Uran-Konzentration (Probennahme am 11.5. 2001)

Fass Nr	Start	Dauer	Lösung	Lokalisation	450 nm filtiert		unfiltriert	
					Uran [μgdm^{-3}]	Uran [mol dm^{-3}]	Uran [μgdm^{-3}]	Uran [mol dm^{-3}]
25	25.09.84	5982	QL	oben	5,8	4,87E-06	4,85	4,08E-06
				mitte	4,2	3,53E-06	4,02	3,38E-06
				unten	3,96	3,33E-06	4,21	3,54E-06
26	25.09.84	5982	QL	oben	5,18	4,35E-06	4,2	3,53E-06
				mitte	3,01	2,53E-06	4,24	3,56E-06
				unten	2,89	2,43E-06	4,59	3,86E-06
27	25.09.84	5982	NaCl	oben	3,76	3,16E-06	0,61	5,13E-07
				mitte	0,58	4,87E-07	0,23	1,93E-07
				unten	0,15	1,26E-07	0,2	1,68E-07
31	09.11.88	4498	NaCl	oben	0,05	4,20E-08	0,04	3,36E-08
				mitte	< NWG		0,02	1,68E-08
				unten	< NWG		< NWG	
32	09.11.88	4498	NaCl	oben	0,03	2,52E-08	0,09	7,56E-08
				mitte	< NWG		0,02	1,68E-08
				unten	< NWG		0,02	1,68E-08
33	25.09.89	4182	QL	oben	0,03	2,52E-08	0,32	2,69E-07
				mitte	0,05	4,20E-08	0,94	7,90E-07
				unten	0,09	7,56E-08	0,358	3,01E-07
34	25.09.89	4182	QL	oben	0,06	5,04E-08	0,52	4,37E-07
				mitte	0,07	5,88E-08	0,36	3,03E-07

Tab. 7-5 Nachweisgrenze der gemessenen Elementkonzentrationen

Element	Nachweisgrenze
	mmol dm^{-3}
Ca	5,0 / 0,5
Na	8,7
Si	1,0
Cr	0,4
Fe	0,3
Al	3,7
K	5,1
Mg	8,2 / 0,8
SO ₄	1,0
Cl	2,8
NO ₃	1,6

Tab. 7-6 Gemessene Elementkonzentrationen in den Lösungen der Q-Lösungs-Systeme (Probennahme im Mai 2001, Proben gefiltert durch 450nm)

keine Angabe: Messwert < Nachweisgrenze (NWG) nach Tab. 7-5

Versuch Nr.	Probe	Ca (mol dm ⁻³)	Na (mol dm ⁻³)	Si (mol dm ⁻³)	Cr (mol dm ⁻³)	Fe (mol dm ⁻³)	Al (mol dm ⁻³)	K (mol dm ⁻³)	Mg (mol dm ⁻³)	SO ₄ (mol dm ⁻³)	Cl bal. ^c (mol dm ⁻³)	NO ₃ (mol dm ⁻³)	TDS g dm ⁻³
20	Oben 1	2,93E-03	3,71E-01					2,58E-01	3,44E+00	7,76E-01	5,85E+00	1,14E-01	391,2
	Mitte 2	1,55E-03	3,76E-01		3,96E-04			2,36E-01	3,50E+00	7,35E-01	6,01E+00	1,26E-01	394,5
	Unten 3	5,74E-04	4,45E-01					2,47E-01	3,51E+00	7,62E-01	6,07E+00	1,17E-01	401,0
21	Oben 4	9,83E-04	3,06E-01					2,04E-01	3,63E+00	7,93E-01	6,11E+00	7,55E-02	400,6
	Mitte 5	1,39E-03	3,16E-01		4,58E-04			2,07E-01	3,61E+00	7,95E-01	6,08E+00	8,52E-02	400,4
	Unten 6	1,04E-03	3,43E-01		< NWG ^d			2,08E-01	3,69E+00	7,78E-01	6,28E+00	9,31E-02	408,7
22	Oben 7	1,04E-03	2,99E-01					1,87E-01	3,50E+00	7,94E-01	5,82E+00	7,55E-02	386,5
	Mitte 8	1,24E-03	3,10E-01					1,97E-01	3,58E+00	7,89E-01	6,01E+00	9,10E-02	396,5
	Unten 9	1,44E-03	3,81E-01					2,37E-01	3,53E+00	1,53E-03	7,57E+00	1,02E-01	378,6
24	Oben 13	9,83E-04	2,06E-01		9,85E-04	4,94E-04	2,14E-03	9,54E-02	3,45E+00	8,61E-01	5,43E+00	6,10E-02	371,4
	Mitte 14	3,54E-03	2,05E-01		1,15E-03		1,93E-03	9,26E-02	3,58E+00	8,61E-01	5,69E+00	5,89E-02	383,9
	Unten 15	n.b.	2,31E-01		< NWG			9,90E-02	3,66E+00	8,56E-01	5,87E+00	5,97E-02	392,2
25	Oben 16	2,98E-03	4,65E-01					3,04E-01	3,35E+00	7,15E-01	5,51E+00	5,37E-01	401,5
	Mitte 17	2,32E-03	4,62E-01					3,17E-01	3,32E+00	6,26E-01	5,95E+00	2,25E-01	388,9
	Unten 18	9,83E-04	4,98E-01		< NWG			3,63E-01	3,31E+00	6,44E-01	5,95E+00	2,40E-01	393,7
26	Oben 19	1,75E-03	5,28E-01		< NWG			3,27E-01	3,18E+00	6,09E-01	5,77E+00	2,25E-01	379,1
	Mitte 20	1,24E-03	5,09E-01					3,13E-01	3,25E+00	6,21E-01	5,85E+00	2,28E-01	384,2
	Unten 21	9,33E-04	5,39E-01		3,85E-04			3,30E-01	3,28E+00	6,18E-01	5,98E+00	2,09E-01	389,5

^c Cl⁻ wurde über Kationen-Anionen Bilanz bestimmt

^d NWG = Nachweisgrenze

Tabellen

Versuch Nr.		Probe	Ca (mol dm ⁻³)	Na (mol dm ⁻³)	Si (mol dm ⁻³)	Cr (mol dm ⁻³)	Fe (mol dm ⁻³)	Al (mol dm ⁻³)	K (mol dm ⁻³)	Mg (mol dm ⁻³)	SO ₄ (mol dm ⁻³)	Cl bal. ^e (mol dm ⁻³)	NO ₃ (mol dm ⁻³)	TDS g dm ⁻³
28	Oben	25	1,32E+00	2,22E+00		< NWG			4,58E-01	1,18E+00	2,05E-03	6,44E+00	1,24E+00	455,9
	Mitte	26	1,57E+00	3,31E+00		< NWG			5,79E-01	6,25E-01	4,60E-03	6,57E+00	1,72E+00	516,7
	Unten	27	1,60E+00	3,62E+00					6,02E-01	4,34E-01	4,35E-03	6,27E+00	2,01E+00	529,3
29	Oben	28	1,40E+00	2,00E+00		< NWG			4,36E-01	1,08E+00	3,32E-03	6,56E+00	8,48E-01	430,9
	Mitte	29	1,91E+00	3,26E+00		< NWG			5,88E-01	1,73E-01	3,07E-03	6,24E+00	1,77E+00	510,0
	Unten	30	1,78E+00	4,56E+00	7,90E-04	6,42E-04		2,14E-03	8,42E-01	1,50E-01	4,09E-03	7,12E+00	2,13E+00	597,8
33	Oben	40	1,64E+00	2,89E+00					6,61E-01	1,49E-01	4,09E-03	5,75E+00	1,38E+00	451,3
	Mitte	41	1,60E+00	3,16E+00		6,27E-04		2,22E-03	6,96E-01	1,27E-01	4,86E-03	5,84E+00	1,47E+00	466,1
	Unten	42	1,59E+00	3,41E+00		7,89E-04		2,12E-03	7,49E-01	1,21E-01	4,09E-03	4,92E+00 ^e	1,52E+00	443,4
34	Oben	43	1,65E+00	2,84E+00		6,46E-04	5,37E-04	2,02E-03	6,07E-01	1,37E-01	4,86E-03	5,68E+00	1,33E+00	442,9
	Mitte	44	1,67E+00	3,48E+00		3,92E-04			7,73E-01	1,34E-01	5,12E-03	4,92E+00 ^e	1,44E+00	444,6
36	Oben	48	1,70E+00	3,07E+00	1,23E-03	6,81E-04		1,68E-03	7,04E-01	1,33E-01	1,72E-01	5,74E+00	1,36E+00	473,8
	Mitte	49	1,69E+00	3,28E+00	1,54E-03	5,62E-04		1,79E-03	7,31E-01	1,25E-01	4,09E-03	6,15E+00	1,49E+00	485,8
	Unten	50	1,67E+00	3,22E+00	2,19E-03	8,08E-04		1,90E-03	7,32E-01	1,22E-01	3,32E-03	5,14E+00 ^e	1,51E+00	448,6

^e: Messwerte

^e Cl⁻-Messwert aus Ionenchromatographie

Tab. 7-7 Gemessene Elementkonzentrationen in den Lösungen der Q-Lösungs-Systeme (Probennahme im Mai 2001, Proben ungefiltert)

keine Angabe: Messwert < Nachweisgrenze (NWG) nach Tab. 7-5

Versuch Nr.		Probe	Ca (mol dm ⁻³)	Na (mol dm ⁻³)	Si (mol dm ⁻³)	Cr (mol dm ⁻³)	Fe (mol dm ⁻³)	Al (mol dm ⁻³)	K (mol dm ⁻³)	Mg (mol dm ⁻³)
20	Oben	51	3,75E-03	3,96E-01		1,20E-03		2,19E-03	2,58E-01	3,63E+00
	Mitte	52	2,26E-03	4,73E-01		1,11E-03		2,17E-03	2,96E-01	3,61E+00
	Unten	53	5,89E-04	4,17E-01		1,19E-03		2,57E-03	2,22E-01	3,53E+00
21	Oben	54	1,10E-03	3,29E-01		4,15E-04			2,18E-01	3,72E+00
	Mitte	55	2,91E-03	3,85E-01	7,26E-04	9,31E-04		1,90E-03	2,55E-01	3,70E+00
	Unten	56	1,29E-03	3,20E-01		1,18E-03	4,98E-04	2,27E-03	1,91E-01	3,60E+00
22	Oben	57	1,33E-03	3,05E-01		1,08E-03		2,42E-03	1,84E-01	3,54E+00
	Mitte	58	1,15E-03	3,88E-01		9,31E-04		1,66E-03	2,48E-01	3,55E+00
	Unten	59	1,47E-03	4,05E-01		9,42E-04	4,40E-04	1,93E-03	2,50E-01	3,51E+00
24	Oben	63		2,44E-01		1,07E-03		1,82E-03	1,12E-01	3,73E+00
	Mitte	64		2,04E-01		1,26E-03		2,53E-03	8,41E-02	3,74E+00
	Unten	65		2,05E-01	1,07E-03	1,17E-03		2,36E-03	1,01E-01	3,63E+00
25	Oben	66	3,14E-03	4,43E-01		4,15E-04	< NWG		3,01E-01	3,45E+00
	Mitte	68	2,17E-03	5,36E-01	1,30E-03	9,46E-04		1,34E-03	3,61E-01	3,47E+00
	Unten	67		4,24E-01		1,17E-03	3,69E-04	2,56E-03	3,45E-01	3,41E+00
26	Oben	69	2,59E-03	4,80E-01		1,16E-03	3,69E-04	2,52E-03	2,93E-01	3,25E+00
	Mitte	70	3,10E-03	5,12E-01		9,15E-04		2,28E-03	3,20E-01	3,21E+00
	Unten	71	1,08E+00	5,93E-01			< NWG		3,94E-01	3,35E+00
28	Oben	75	1,19E+00	2,23E+00					4,90E-01	1,14E+00
	Mitte	76	1,13E+00	2,32E+00	7,12E-04	8,15E-04		2,35E-03	4,26E-01	4,92E-01
	Unten	77	1,56E+00	3,93E+00	8,62E-04	6,46E-04		1,55E-03	6,75E-01	4,98E-01
29	Oben	78	1,37E+00	1,74E+00	7,12E-04	8,77E-04	3,65E-04	2,56E-03	3,87E-01	1,04E+00
	Mitte	79	1,99E+00	3,21E+00					6,58E-01	1,79E-01
	Unten	80	1,79E+00	3,47E+00		1,00E-03		2,16E-03	6,05E-01	1,69E-01

Tabellen

Versuch Nr.		Probe	Ca (mol dm ⁻³)	Na (mol dm ⁻³)	Si (mol dm ⁻³)	Cr (mol dm ⁻³)	Fe (mol dm ⁻³)	Al (mol dm ⁻³)	K (mol dm ⁻³)	Mg (mol dm ⁻³)
33	Oben	90	1,69E+00	3,23E+00	8,97E-04	6,96E-04		1,79E-03	6,79E-01	1,30E-01
	Mitte	91	1,63E+00	4,22E+00		7,23E-04		1,35E-03	9,88E-01	1,14E-01
	Unten	92	1,55E+00	3,04E+00			3,88E-03		6,82E-01	1,41E-01
34	Oben	93	1,75E+00	3,78E+00	9,61E-04	6,12E-04		1,45E-03	8,66E-01	1,76E-01
	Mitte	94	1,67E+00	2,49E+00		1,24E-03	5,84E-04	2,76E-03	4,95E-01	1,36E-01
36	Oben	98	1,66E+00	3,63E+00	9,33E-04	5,04E-04		1,31E-03	8,65E-01	1,21E-01
	Mitte	99	1,60E+00	2,80E+00		8,46E-04	4,69E-04	2,44E-03	6,05E-01	1,15E-01
	Unten	100	1,86E+00	2,58E+00		9,85E-04	8,20E-04	2,61E-03	5,36E-01	1,46E-01

Anionen konnten in ungefilterten Proben nicht gemessen werden

Tab. 7-8 Gemessene Elementkonzentrationen in den Lösungen der NaCl-Lösungs-Systeme (Probennahme im Mai 2001, Proben gefiltert durch 450nm)

keine Angabe: Messwert < Nachweisgrenze (NWG) nach Tab. 7-5

Versuch Nr.		Ca Probe	K (mol dm ⁻³)	Si (mol dm ⁻³)	Cr (mol dm ⁻³)	Fe (mol dm ⁻³)	Al (mol dm ⁻³)	Mg (mol dm ⁻³)	Na (mol dm ⁻³)	SO ₄ (mol dm ⁻³)	NO ₃ (mol dm ⁻³)	Cl bal. (mol dm ⁻³)	TDS g dm ⁻³	
23	Oben	10	3,85E-02	1,67E-01		8,77E-04	5,98E-04	2,69E-03	3,56E-03	6,68E+00	5,93E-02	2,75E-01	6,53E+00	416,13
23	Mitte	11	3,73E-02	1,94E-01	9,12E-04	1,03E-03	4,76E-04	4,28E-03	2,02E-03	6,61E+00	6,26E-02	3,14E-01	6,45E+00	415,27
23	Unten	12	3,74E-02	1,79E-01		7,65E-04	6,77E-04	2,28E-03	1,46E-03	6,72E+00	6,59E-02	3,51E-01	6,50E+00	421,53
27	Oben	22	5,80E-03	3,36E-01	8,05E-04	6,92E-04		2,79E-03	1,70E-02	6,81E+00	7,61E-02	6,25E-01	6,41E+00	443,90
27	Mitte	23	1,63E-02	3,38E-01	1,25E-03	6,85E-04	5,52E-04	2,51E-03	1,09E-03	6,92E+00	7,36E-02	6,72E-01	6,47E+00	451,28
27	Unten	24	1,38E-02	3,48E-01	1,25E-03	8,35E-04	5,91E-04	2,48E-03	5,09E-03	7,04E+00	7,37E-02	6,84E-01	6,60E+00	459,56
30	Oben	31		3,11E-01	9,54E-04	6,62E-04	4,51E-04	2,39E-03	1,11E-03	7,04E+00	8,89E-02	6,01E-01	6,57E+00	452,97
30	Mitte	32	7,93E-04	2,87E-01		7,12E-04	5,73E-04	3,09E-03	1,37E-03	7,03E+00	9,08E-02	6,66E-01	6,48E+00	452,66
30	Unten	33	1,49E-03	2,95E-01	1,21E-03	9,85E-04	3,87E-04	2,56E-03	1,28E-03	7,08E+00	8,88E-02	6,43E-01	6,56E+00	455,29
31	Oben	34	1,02E-01	4,80E-01		6,12E-04	3,76E-04	2,57E-03	1,84E-03	6,60E+00	2,81E-02	8,53E-01	6,38E+00	456,67
31	Mitte	35	1,15E-01	5,19E-01	2,50E-03				6,38E-03	6,89E+00	3,84E-02	8,73E-01	6,70E+00	478,94
31	Unten	36	1,39E-01	3,88E-02	2,26E-03					7,14E+00	3,75E-02	8,80E-01	6,51E+00	460,10
32	Oben	37	7,99E-02	4,72E-01		6,58E-04	3,62E-04	2,57E-03	2,68E-03	6,66E+00	2,55E-02	8,65E-01	6,38E+00	457,27
32	Mitte	38	1,09E-01	5,00E-01	7,62E-04	6,12E-04	5,16E-04	2,57E-03	2,14E-03	6,79E+00	2,99E-02	8,60E-01	6,60E+00	470,32
32	Unten	39	1,42E-01	3,89E-02	2,86E-03					6,83E+00	3,36E-02	8,32E-01	6,26E+00	440,98
35	Oben	45	3,03E-03	2,82E-01	7,41E-04	6,89E-04	3,80E-04	2,87E-03	1,74E-03	7,96E+00	7,12E-02	9,42E-01	7,16E+00	513,44
35	Mitte	46	4,64E-03	2,44E-01	1,57E-03	1,06E-03	5,05E-04	2,85E-03	1,32E-03	6,96E+00	7,09E-02	9,60E-01	6,11E+00	452,84
35	Unten	47	4,61E-03	2,34E-02	1,50E-03					7,67E+00	7,00E-02	9,26E-01	6,63E+00	476,72

Tab. 7-9 Gemessenen Elementkonzentrationen in den Lösungen der NaCl-Lösungs-Systeme (Probennahme im Mai 2001, Proben nicht gefiltert)

keine Angabe: Messwert < Nachweisgrenze (NWG) nach Tab. 7-5

Versuch Nr.		Probe	Ca (mol dm ⁻³)	K (mol dm ⁻³)	Si (mol dm ⁻³)	Cr (mol dm ⁻³)	Fe (mol dm ⁻³)	Al (mol dm ⁻³)	Mg (mol dm ⁻³)	Na (mol dm ⁻³)
23	Oben	60	3,57E-02	1,31E-02	8,62E-04				5,32E-02	6,65E+00
23	Mitte	61	3,71E-02	1,75E-01		8,31E-04	1,03E-03	3,25E-03	2,32E-03	6,79E+00
23	Unten	62	3,88E-02	1,75E-01	1,25E-03	9,92E-04	5,94E-04	2,57E-03	3,46E-03	6,80E+00
27	Oben	72	4,29E-03	2,64E-02						7,18E+00
27	Mitte	73	1,32E-02	2,44E-02	8,26E-04					6,88E+00
27	Unten	74	1,37E-02	3,70E-01					6,43E-03	6,87E+00
30	Oben	81		2,38E-02	2,63E-03					6,99E+00
30	Mitte	82	1,09E-03	2,56E-02	2,07E-03					7,09E+00
30	Unten	83	1,26E-03	2,47E-02	1,15E-03				7,52E-02	7,21E+00
31	Oben	84	8,57E-02	4,18E-02	1,64E-03					7,00E+00
31	Mitte	85	1,16E-01	4,10E-02	1,50E-03					6,36E+00
31	Unten	86	1,26E-01	5,01E-02	1,79E-03				1,95E-03	6,91E+00
32	Oben	87	7,92E-02	5,13E-01						6,69E+00
32	Mitte	88	1,09E-01	4,15E-02	2,63E-03	8,04E-04	4,19E-04	2,48E-03		6,72E+00
32	Unten	89	1,42E-01	3,62E-02	1,62E-03					6,78E+00
35	Oben	95	4,64E-03	1,96E-02	2,33E-03					6,89E+00
35	Mitte	96	5,54E-03	2,14E-02	2,03E-03					7,53E+00
35	Unten	97	1,26E-02	1,90E-02	1,10E-03				1,99E-03	7,34E+00

Anionen konnten in ungefilterten Proben nicht gemessen werden

Tab. 7-10 Gemessene Cäsium-Aktivität (Probennahme am 11.5. 2001)

Container	Start	Dauer Tage	Lösung	Position	Aktivität Bq ml ⁻¹	Aktivität Bq g ⁻¹	Konzentration mg l ⁻¹
20	11.11.80	7486	QL	oben			1638
				mitte			1647
				unten			1688
21	2.6.81	7283	QL	oben	63,7	48,7	
				mitte	71,0	54,2	
				unten	63,4	48,4	
22	2.6.81	7283	QL	oben	63,9	48,9	
				mitte	75,7	57,8	
				unten	69,7	53,2	
23	7.7.81	7248	NaCl	oben	381,0	315,1	
				mitte	351,1	289,7	
				unten	412,8	340,6	
24	7.7.81	7248	QL	oben	96,5	72,9	
				mitte	95,6	72,1	
				unten	90,4	68,2	
28	26.9.84	6071	QL	oben	1070,0	822,4	
				mitte	1495,0	1160,7	
				unten	1804,0	1378,2	
29	26.9.84	6071	QL	oben	878,6	686,4	
				mitte	1473,0	1123,6	
				unten	1899,0	1447,4	
30	26.9.84	6071	NaCl	oben	568,9	464,4	
				mitte	606,4	493,8	
				unten	598,4	486,9	