

**Untersuchung
thermisch-hydraulisch-
mechanisch-chemischer
Einwirkungen auf
zementbasierte
Dichtelemente**

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Projekt

Untersuchung thermisch-hydraulisch-mechanisch-chemischer
Einwirkungen auf zementbasierte Dichtelemente

THyMeCZ

in der Fördermaßnahme

BMUKN-Forschungsförderung zur nuklearen Sicherheit

Autoren

Thorsten Meyer, Uwe Hertes, Kyra Jantschik, Annett Ruprecht
thorsten.meyer@grs.de

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH,
Theodor-Heuss-Str. 4, 38122 Braunschweig

Projektlaufzeit: 01.09.2018 – 31.12.2024

Erstellungsdatum: 31.12.2025

Projektpartner

Förderkennzeichen 02E11698

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde durch das Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz
und nukleare Sicherheit

**Untersuchung
thermisch-hydraulisch-
mechanisch-chemischer
Einwirkungen auf
zementbasierte
Dichtelemente**

Kurztitel: THyMeCZ

Thorsten Meyer
Uwe Hertes
Kyra Jantschik
Annett Ruprecht

Dezember 2025

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrunde liegende Eigenforschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMUKN) unter dem Förderkennzeichen 02E11698 durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der GRS.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung der GRS wieder und muss nicht mit der Meinung des BMUKN übereinstimmen.

Deskriptoren

Abdichtelement, Baustoffentwicklung, Baustoffintegrität, geochemische Modellierung, Geotechnische Barriere, Korrosion, Langzeitstabilität, Salzbeton, Sorelbeton, THEREDA, THMC-Prozesse, Verschlussbauwerk

Kurzfassung

Ziel des Projekts war die systematische Untersuchung gekoppelter thermisch-hydraulisch-mechanisch-chemischer (THMC) Prozesse und ihrer Auswirkungen auf die Integrität geotechnischer Barrieren. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf zwei repräsentative Baustofffamilien: Salzbeton (Rezeptur M2) und Sorelbeton (Variante AX, eine Modifikation der A1-Rezeptur mit erhöhter Anfangspermeabilität). Die hierfür durchgeführten Untersuchungen lieferten weitreichende Erkenntnisse zum unterschiedlichen Durchströmungs- und Korrosionsverhalten der beiden Baustofffamilien.

Die experimentellen Untersuchungen belegen fundamental unterschiedliche Verhaltensweisen. Sorelbeton AX erwies sich im Kontakt mit NaCl-Lösung (gesättigt) als instabil, was zu starken Gefügeschädigungen und schließlich zum Versagen der Abdichtung durch einen Lösungsdurchbruch führte. Die Temperatur beschleunigte diesen Zersetzungsprozess signifikant: Während bei 60°C das Versagen bereits nach circa 100 Tagen eintrat, war bei Raumtemperatur zum selben Zeitpunkt noch eine leichte Permeabilitätsreduktion zu beobachten, bevor das Versagen erst nach ca. zwei Jahren erfolgte. Salzbeton M2 hingegen zeigte im Kontakt mit magnesiumreichen Lösungen (z.B. IP21) komplexe Wechselwirkungen mit einer tendenziellen Abnahme der Permeabilität, was u.a. auf die Bildung neuer, voluminöser Mineralphasen zurückgeführt werden kann.

Das Projekt erzielte wesentliche methodische Fortschritte, u.a. wurde ein voll-gekoppelter THMC-Messstand entwickelt und in Betrieb genommen, der erstmals Permeabilitätsmessungen unter realistischen Endlagerbedingungen (Drücke bis 15 MPa, Temperaturen bis 60°C) und mit höchster Präzision ermöglicht. Darüber hinaus wurden die experimentellen Daten aus Langzeitkorrosionsversuchen (Kaskadenversuche) erfolgreich zur Validierung geochemischer Modellrechnungen (mit PHREEQC und der THEREDA-Datenbank) genutzt. Diese Verknüpfung von Experiment und Simulation sichert das Prozessverständnis theoretisch ab und stärkt die Aussagekraft von Langzeitprognosen.

Zusammenfassend hat das Projekt THyMeCZ durch die gezielte Kombination aus komplexen Experimenten, der Entwicklung fortschrittlicher Untersuchungsmethoden und validierter geochemischer Modellierung das Prozessverständnis für das komplexe Systemverhalten zementbasierter Abdichtelemente entscheidend vertieft. Damit liefert das Vorhaben eine wissenschaftlich untermauerte und belastbarere Grundlage für die Prognose der Langzeitintegrität von Verschlussbauwerken, die für den Nachweis der Langzeitsicherheit eines Endlagers im Salinar von Bedeutung ist.

Inhaltsverzeichnis

	Kurzfassung.....	I
	Abkürzungsverzeichnis.....	VI
	Symbole	VII
	Extended Summary of the THyMeCZ Project: An Integrated Analysis of Cementitious Barrier Performance in Saline Repositories.....	1
1	Einleitung	11
1.1	Zielsetzung und Vorgehensweise	13
1.2	Langzeitstabilität von Abdichtsystemen im Salinar.....	16
1.2.1	Korrosion in zementbasierten Abdichtsystemen.....	16
1.2.2	Korrosion in Sorelbeton-basierten Abdichtsystemen.....	22
1.3	Deformationsverhalten von Salzgestein.....	29
2	Materialien.....	33
2.1	Salzbeton	34
2.1.1	Rezeptur M2.....	34
2.1.2	Rezeptur M4.....	35
2.1.3	Asse Salzbeton.....	36
2.2	Sorelbeton AX	37
2.3	Herstellung von Prüfkörpern	37
2.4	Herstellung von Salzlösungen.....	39
2.4.1	Reinstwasser	40
2.4.2	Gesättigte NaCl-Lösung.....	40
2.4.3	IP21-Lösung	40
2.4.4	Q-TEC 4.0 Lösung.....	40
2.5	Lösungszusammensetzungen der hergestellten/berechneten Lösungen.....	41

3	Experimentelle Methoden	43
3.1	Kaskadenversuch (C)	43
3.2	Durchströmungsversuche in Advektionszellen (HC)	45
3.3	Durchströmungsversuche in Advektionszellen bei erhöhter Temperatur (THC).....	47
3.4	Durchströmungsversuche in Hassler-Zellen (HMC)	47
3.5	Untersuchung des thermisch-mechanischen Verformungsverhaltens in einer TDZ-Maschine (TM).....	49
3.6	Durchströmungsversuche in einem THMC-Messstand	51
3.7	Lösungsanalytik.....	54
3.7.1	Haupt- und Spurenelemente ICP-OES	54
3.7.2	Bestimmung von Elementen durch Massenspektrometrie mittels ICP- MS.....	55
3.7.3	Chlorid (Cl ⁻).....	55
3.7.4	Dichtebestimmung	56
3.7.5	pH-Wert Bestimmung	56
3.8	Feststoffanalytik - XRD	56
3.9	Bestimmung der Viskosität einer Lösung	57
3.10	Bestimmung der Permeabilität	57
3.10.1	Messung der Gas-Permeabilität.....	57
3.10.2	Messung der Lösungs-Permeabilität.....	58
4	Ergebnisse des T-H-M-C Untersuchungsprogramms	59
4.1	Hydraulisch-chemische Untersuchungen der Entwicklung des Abdichtsystems bei Lösungszutritt (HC)	59
4.1.1	Monolithische Prüfkörper	59
4.1.2	Kombinierte Prüfkörperkörper	62
4.1.3	Hydraulisch-chemische Untersuchungen am Einströmbereich.....	66
4.2	Untersuchungen zur Entwicklung des Abdichtsystems bei Lösungszutritt unter Berücksichtigung thermischer Einflüsse (THC)	71
4.2.1	Monolithische Prüfkörper	71
4.2.2	Kombinierte Prüfkörper	77

4.2.3	Vergleich der Ergebnisse aus den HC- und THC-Untersuchungen.....	80
4.3	Untersuchungen zur Entwicklung des Abdichtsystems bei Lösungszutritt unter Berücksichtigung mechanischer Einflüsse (HMC)....	81
4.3.1	Monolithische Prüfkörper	81
4.3.2	Kombinierte Prüfkörper	84
4.4	Untersuchung des thermisch-mechanischen Verformungsverhaltens (TM).....	95
4.4.1	Salzbeton M2.....	97
4.4.2	Sorelbeton AX	102
4.5	Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Permeabilitätsentwicklung an Abdichtsystemen bei Lösungszutritt und vorhandenem Gebirgsdruck (THMC)	108
4.6	Untersuchung der Prüfkörper aus der WIPP	110
4.7	Langzeitkorrosionsexperimente (HC/THC).....	114
4.8	Langzeitkorrosionsexperimente (C)	115
4.8.1	Reaktion von Salzbeton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung	115
4.8.2	Reaktion von Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung	119
5	Modelltheoretische Untersuchungen	135
5.1	Referenzdatenbank THEREDA.....	136
5.1.1	Pitzer-Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Silikat- und Aluminatspezies	137
5.2	Stabilität wichtiger Mineralphasen im Zementsystem.....	139
5.3	Zusammensetzungen der verwendeten Salzbetone	145
5.4	Modellrechnungen zum Salzbeton M2 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung.....	149
5.5	Modellrechnungen zum Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung.....	152
6	Zusammenfassung	155
	Literaturverzeichnis.....	158
	Abbildungsverzeichnis.....	171

Tabellenverzeichnis.....	178
---------------------------------	------------

Anhang – Workshop „Zementbasierte Verschlussbauwerke im Salinar“.....	181
--	------------

Abkürzungsverzeichnis

BG	Bestimmungsgrenze des Mess- bzw. Analyseverfahrens
BGE	Bundesgesellschaft für Endlagerung
CASH	Calcium(alumo)silikat-Hydrat-Phasen
CEMDATA(18)	Datenbank für zementhaltige Systeme
CNASH	Calcium-Natrium(alumo)silikat-Hydrat-Phasen
CSH	Calciumsilikat-Hydrat-Phasen
EDZ	Auflockerungszone (excavation damaged zone)
ewG	einschlusswirksamen Gebirgsbereiches
FLV	Feststoff/Lösungsverhältnis
GRS	Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH
HZ	Hochofenzement
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	opt. Emissionsspektrometrie mit induktiv-gekoppeltem Plasma
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KP	kombinierte Prüfkörper
MP	monolithische Prüfkörper
MSH	Magnesium-Silikat-Hydrat-Phasen
MW	Mittelwert
n.a.	nicht analysiert
n.b.	nicht bestimmbar
PK	Prüfkörper
Q-TEC 4.0	technische Q-Lösung mit 4 Mol Mg/kg _{H2O}
TDZ-Maschine	Torsions-Druck-Zug-Maschine
THEREDA	Thermodynamische Referenzdatenbank
WIPP	Waste Isolation Pilot Plant
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction)

Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	m ²	Probenfläche
c	mol/kg H ₂ O	Konzentration (molal)
K	m ²	Permeabilität
L	m	Probenlänge
n	kg/m*s	dynamische Viskosität des Fluids
p*	kg/m*s ²	Differenzdruck
P _i	kg/m*s ²	mittlerer Poreninnendruck
P _L	MP	Lösungsdruck
Q	m ³ /s	Volumenstrom
RT	°C	Raumtemperatur
ε _{axial}	-	axiale Verzerrung
ε _{cr}	-	Kriechverzerrungen
ε _{el}	-	elastische Verzerrung
ε _p	-	plastische Verzerrung
ε _{radial}	-	radiale Verzerrung
ε _{th}	-	thermische Verzerrung
ε _v	-	viskosen Verzerrung
ε _{vp}	-	viskoplastische Verzerrung

Extended Summary of the THyMeCZ Project: An Integrated Analysis of Cementitious Barrier Performance in Saline Repositories

The Challenge of Long-Term Sealing in Nuclear Waste Repositories

The long-term safety of nuclear waste repositories sited in deep geological salt formations depends fundamentally on the integrity of their geotechnical sealing systems. These engineered barriers, typically constructed from cementitious materials, are designed to isolate radioactive waste over geological timescales. However, their performance is challenged by a complex and continuous interaction of coupled thermal (T), hydraulic (H), mechanical (M), and chemical (C) processes. The heat generated by the waste, the confining pressure of the host rock, the potential ingress of corrosive saline brines, and the inherent chemical evolution of the materials themselves all interact to influence the long-term sealing function of these critical barriers.

The primary objective of the project was to systematically investigate these coupled THMC processes and their cumulative impact on the long-term integrity and sealing performance of cement-based barrier materials. By moving beyond empirical material testing towards a more fundamental, process-based predictive capability, the project aimed to provide a robust scientific basis for the safety assessment of repository closure systems, which is essential for building a defensible, long-term safety case.

To achieve this, the project employed a sophisticated, integrated approach that combined advanced experimental methods under simulated repository conditions with validated geochemical modeling. This strategy allows for a deeper interpretation of complex interactions and creates a more reliable framework for predicting the long-term performance of these essential safety components. The project focused on a carefully selected suite of cementitious materials designed for saline environments.

Core Materials and Geochemical Environments Under Investigation

The strategic selection of appropriate sealing materials is paramount, as their long-term stability is not an intrinsic property but is instead critically dependent on the specific geochemical conditions of the repository environment. Different materials can exhibit vastly different, even opposing, behaviors when exposed to chemically distinct saline solutions. The THyMeCZ project therefore focused its investigations on two primary classes of

cementitious materials, each with unique properties tailored to different potential repository horizons.

The two main material classes examined were salt concrete, a Portland cement-based formulation, and Sorel concrete, a magnesium oxychloride cement. Specific variants of each were developed and tested to explore a range of properties and behaviors. A Portland cement-based material characterized by a high content of salt aggregate. The primary variants investigated were M2, a well-established reference formulation, and M4, a formulation modified from M2, characterized by a higher proportion of sand and limestone flour ('Kalksteinmehl'), a correspondingly lower content of salt aggregate, but contains no fly ash. A magnesium oxychloride cement formed from magnesium oxide and a concentrated MgCl_2 solution. The variants investigated were A1 (a reference recipe) and AX, a formulation intentionally prepared with a lower molarity (2 molal) MgCl_2 solution compared to the reference A1 recipe (4-5 molal). This under-stoichiometric condition results in a less dense binder matrix, intentionally increasing its initial permeability for experimental flow-through studies.

To simulate the diverse and potentially corrosive chemical conditions within a salt repository, the project utilized several well-defined saline solutions. These included a saturated NaCl solution, representative of brines found in halite formations, and two highly corrosive, magnesium-rich solutions: IP21 and Q-TEC 4.0. These Mg-rich brines simulate the aggressive fluids that can form upon water contact with potassium-magnesium salt layers (e.g., carnallite), which are common in many salt domes. The interaction between these specific materials and saline solutions gives rise to a series of fundamental chemical reactions that govern their long-term degradation or stability.

Fundamental Corrosion Mechanisms in Saline Environments

A thorough understanding of the fundamental corrosion chemistry is essential for interpreting experimental results and for developing predictive models of long-term material degradation. This process-level understanding is a prerequisite for moving repository science from empirical observation to a mechanistically-based predictive capability. The corrosion processes affecting cement-based materials in saline environments can be broadly divided into two main categories, which can occur independently or in combination.

Dissolving Attack:

- **Mechanism:** This process involves the selective leaching of individual mineral phases from the material matrix. Corrosive solutions dissolve key components of the cement binder.
- **Consequences:** The leaching of material leads to a direct increase in porosity and, consequently, permeability. Critically, the dissolution of the primary strength-forming phases in Portland cement, the Calcium-Silicate-Hydrates (C-S-H), results in a significant and progressive reduction in mechanical strength.

Expansive Attack:

- **Mechanism:** This form of attack occurs when chemical reactions within the material's pore space lead to the formation of new mineral phases that occupy a larger volume than the parent materials they replace.
- **Consequences:** As these new minerals crystallize and grow, they exert significant pressure on the surrounding matrix. Once the available pore space is filled, this crystallization pressure induces micro-cracking, which can propagate and ultimately lead to the complete structural destruction of the material. While the formation of ettringite is a classic example of this phenomenon, it is crucial to note that the formation of secondary ettringite is not a dominant damage mechanism in MgSO_4 -induced corrosion. Since the C-S-H lattice is already severely damaged at this point, any subsequent ettringite formation has little expansive effect.

A particularly relevant combined corrosion mechanism for repositories in salt formations is the magnesium sulfate attack on Portland cement-based salt concrete. The source text describes a well-defined, multi-stage process /BON 92/:

- 1 **Initial Diffusion and Precipitation:** Hydroxide ions (OH^-) from the highly alkaline pore solution of the concrete diffuse outward into the surrounding brine. Simultaneously, magnesium (Mg^{2+}) and sulfate (SO_4^{2-}) ions from the corrosive brine diffuse into the concrete. The immediate reaction is the precipitation of Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) directly on the concrete surface, which can initially clog pores.
- 2 **Gypsum Formation and Cracking:** The continuous loss of OH^- from the pore solution destabilizes the chemical equilibrium. Governed by Le Chatelier's principle, the system attempts to counteract this pH drop by dissolving Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), the primary pH buffer in the cement. The released calcium ions (Ca^{2+}) then react with inwardly diffusing sulfate to form expansive Gypsum

($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The crystallization pressure from gypsum formation causes mechanical stress and cracking in the cement matrix.

- 3 ***C-S-H Phase Destabilization and Conversion:*** Once the Portlandite buffer is exhausted, the pH within the pore solution drops below 9. This lower pH destabilizes the critical, strength-forming C-S-H phases. The C-S-H structure is subsequently attacked and converted into mechanically inferior Magnesium-Silicate-Hydrate (M-S-H) phases. This conversion results in a progressive softening and ultimate failure of the material's structural integrity.

In contrast, the key vulnerability of Sorel concrete lies in its instability when exposed to low-mineral or NaCl-dominated solutions. Water or brines lacking a high concentration of magnesium chloride will dissolve the strength-forming magnesium oxychloride phases that constitute its binder, leading to a rapid loss of cohesion and strength.

Advanced Methodological Framework for Coupled THMC Analysis

To capture the complex, multi-physical reality of a repository environment, the THyMeCZ project developed and applied a comprehensive suite of sophisticated experimental methods. These setups were specifically designed to investigate both isolated physical processes and their fully coupled interactions, providing a holistic view of barrier performance.

The experimental framework included several specialized test rigs, each targeting a different combination of processes:

- ***Chemical Evolution (C):*** Cascade Leaching Tests were used to simulate very slow fluid-rock interaction over long effective time periods. In these tests, a corrosive solution is repeatedly equilibrated with fresh batches of powdered concrete material. This method allows for the systematic mapping of the chemical reaction path as the system moves towards thermodynamic equilibrium, providing critical data for validating geochemical models.
- ***Hydraulic-Chemical (HC/THC) Permeability:*** Advection cells were employed to measure changes in permeability as corrosive solutions flowed through intact concrete samples. These experiments were conducted at ambient temperature (HC, 25°C) and under elevated thermal conditions (THC, up to 60°C) to quantify the accelerating effect of temperature on corrosion kinetics and hydraulic performance.

- **Hydro-Mechanical (HMC) Permeability:** Hassler cells were used to investigate the crucial influence of mechanical stress on hydraulic properties. By applying a confining pressure to the sample, these tests simulate the convergence of the host rock and measure how this mechanical load affects the permeability of both the sealing material and the critical contact zone with the surrounding rock salt.
- **Thermo-Mechanical (TM) Deformation:** A Torsion-Pressure machine (TDZ) was utilized to study the time-dependent deformation and creep behavior of the concrete specimens. These tests applied combined mechanical (axial and radial) and thermal loads (up to 90°C) to characterize how the materials deform under conditions representative of the long-term stress and temperature evolution in a repository.

A key innovation of the project was the development and commissioning of a dedicated THMC test rig. This advanced measuring device represents a significant leap in performance and enables fully coupled experiments that simultaneously apply thermal, hydraulic, and mechanical stresses under precisely controlled conditions. The centerpiece of this rig is a high-precision Quizix double piston pump, which enables the accurate measurement of extremely low flow rates. This allows for the determination of permeabilities below $K < 10^{-20} \text{ m}^2$, a level of sensitivity essential for characterizing high-performance sealing materials.

This comprehensive experimental framework generated the detailed results needed to build and validate a process-level understanding of long-term barrier evolution.

Analysis of Key Experimental Findings

The application of this diverse methodological framework yielded critical insights into the performance of both salt concrete and Sorel concrete under a range of coupled process conditions. The experimental results consistently demonstrated that the long-term stability of a given material is not an absolute property but is dictated by the specific THMC environment to which it is exposed. The following subsections analyze these results thematically to elucidate the underlying mechanisms.

Hydraulic-Chemical (HC) Interactions at Ambient Temperature

Experiments conducted at a constant 25°C revealed significantly different behaviors between Sorel concrete AX and salt concrete M2 when exposed to corrosive solutions.

Sorel concrete AX demonstrated significant instability when permeated with a saturated NaCl solution. This environment led to the progressive dissolution of its magnesium oxychloride binder phase, resulting in a massive increase in permeability. This degradation culminated in a complete solution breakthrough after a period of 500-1100 days, signifying a total failure of the material's sealing function under these specific chemical conditions.

Salt concrete M2 exhibited a more complex reaction when exposed to the highly corrosive, Mg-rich IP21 solution. Although this solution is known to be chemically aggressive towards the C-S-H phases of Portland cement, the initial interaction consistently led to a decrease in the material's permeability. This counterintuitive sealing effect is attributed to the rapid precipitation of new mineral phases, such as Brucite and Gypsum, within the pore network, which effectively clog the primary flow paths and reduce hydraulic conductivity.

The Accelerating Effect of Temperature (THC)

Elevating the experimental temperature to 60°C had a profound impact on the kinetics of the observed chemical interactions, acting as a powerful accelerator for degradation processes.

The most dramatic finding was the accelerated failure of Sorel concrete AX in contact with the NaCl solution. At 60°C, the complete solution breakthrough and material failure occurred in just 90-100 days. This represents a drastic reduction in life timespan compared to the 500-1100 days required for failure at 25°C. Post-test inspection of the samples revealed a complete softening of the material at the inflow face, confirming the rapid chemical decomposition of the binder.

Crucially, further experiments demonstrated that saturating the NaCl solution with magnesium stabilized the corrosion process even at 60°C, a result that would have been unobservable at 25°C within the project timeframe due to much slower reaction kinetics.

This result powerfully underscores the critical dependence of material stability on the precise chemistry of the contacting fluid.

In contrast, salt concrete M2 reacting with the IP21 solution showed a similar overall corrosion pattern at both 25°C and 60°C, with the primary effect of temperature being an acceleration of the reaction kinetics.

Interplay of Mechanical Stress and Hydraulic Performance (HMC)

Experiments investigating the influence of mechanical confining pressure on permeability revealed that stress plays a critical and generally beneficial role in maintaining the sealing function.

The key finding from tests on combined samples of rock salt and salt concrete M2 was that systematically increasing the confining stress led to a significant decrease in gas permeability. In some cases, permeability was reduced by several orders of magnitude, from an initial value of $\sim 10^{-18} \text{ m}^2$ down to $\sim 10^{-21} \text{ m}^2$. This demonstrates a powerful mechanical compaction and sealing effect. This compaction was observed to be only partially reversible when the confining stress was removed.

When a corrosive IP21 solution was flowed through a sample under progressively increasing confining stress, a more complex behavior was observed. The permeability initially decreased due to mechanical compaction, then temporarily increased, and finally followed a fluctuating but overall downward trend as the confining pressure was raised further. This complex behavior reveals a critical competition in the repository environment: the beneficial sealing effect of mechanical compaction from host rock convergence is simultaneously challenged and sometimes temporarily counteracted by chemically induced porosity changes, underscoring the necessity of fully coupled HMC analysis for accurate long-term prediction.

Thermo-Mechanical Deformation and Creep Behavior (TM)

The thermo-mechanical tests on salt concrete M2 and Sorel concrete AX provided crucial data on their long-term deformation characteristics.

The results confirmed that the thermo-mechanical response is dominated by the high-volume fraction of salt aggregate, causing the composites to exhibit time-dependent transient creep behavior analogous to pure rock salt.

It was determined that both higher mechanical stresses and higher temperatures lead to correspondingly higher rates of deformation. Within each stage of constant load or temperature, the deformation rate was observed to decrease over time, which is the defining characteristic of transient creep.

These findings are critical for the long-term safety case, as they provide the constitutive data needed to predict the mechanical convergence of the sealing structure, the evolution of stress within the barrier, and its interaction with the surrounding host rock over geological timescales.

Geochemical Modeling and Process Validation

Geochemical modeling played a strategic and integral role in the THyMeCZ project. It was employed not only to interpret the complex experimental data but also to elucidate the underlying reaction pathways and provide a validated theoretical basis for long-term performance predictions that extend far beyond the timescale of laboratory experiments.

The modeling was performed using the widely recognized geochemical code PHREEQC, coupled with the THEREDA (Thermodynamic Reference Database) version 2023a. THEREDA is a database specifically developed for modeling geochemical processes in high-salinity systems relevant to nuclear waste disposal, while PHREEQC is a standard code for such reactive transport calculations. This combination provides a validated tool-set for the specific chemical environment under investigation.

A key part of the work was the rigorous validation of the modeling approach. This was achieved by directly comparing model calculations against the experimental results from the cascade leaching tests performed on salt concrete M2 and M4 in contact with the corrosive Q-TEC 4.0 solution.

The comparison demonstrated a strong agreement between the model predictions and the experimental data. The models successfully reproduced the key experimental observations, including:

- The progressive depletion of magnesium (Mg^{2+}) from the solution as it was consumed and incorporated into newly forming solid mineral phases within the concrete.
- The corresponding sharp and significant increase in the calcium (Ca^{2+}) concentration in the solution, which is the chemical signature of the dissolution and breakdown of the concrete's C-S-H phases.

Furthermore, the modeling provided detailed insights that went beyond what could be directly measured in the experiments. It successfully predicted the sequence of secondary mineral formation, identifying phases such as magnesite, dolomite, sepiolite, and various M-S-H phases, thereby confirming the conceptual model of the corrosion process.

Synthesis and Strategic Implications for Long-Term Repository Safety

The THyMeCZ project has significantly advanced the process-level understanding of the coupled thermal, hydraulic, mechanical, and chemical phenomena that govern the long-term performance of cementitious sealing systems in saline repository environments. By integrating a suite of advanced, coupled experimental techniques with validated geochemical modeling, the project moves repository science from empirical material testing toward a more fundamental, process-based predictive capability, which is essential for building a robust and scientifically defensible long-term safety case.

The project's findings yield several overarching strategic implications for the selection of materials and the design of safe, long-term nuclear waste repositories:

Environment-Specific Material Stability: The project definitively proves the absence of a 'one-size-fits-all' or universally superior sealing material. The starkly different performance of Sorel concrete (stable in Mg-rich brines but fails in NaCl brines) and salt concrete (vulnerable to Mg-rich brines) demonstrates a paradigm shift: material selection must be precisely tailored to the specific, local geochemical conditions expected over the repository's lifetime.

Impact of Temperature: Elevated temperatures, which are expected from heat-emitting nuclear waste, act as a powerful kinetic accelerator for chemical degradation processes. This was dramatically demonstrated by the accelerated failure of Sorel concrete at 60°C,

which drastically shortens the timescale for potential material failure and must be a key consideration in the safety analysis.

Beneficial Role of Mechanical Stress: The convergence of the host rock, which exerts mechanical pressure on the sealing elements, generally has a positive effect on the system's sealing integrity. This confining stress effectively compacts the barrier material and the surrounding contact zone, significantly reducing permeability and enhancing the overall isolation function.

Validated Predictive Capabilities: The combination of advanced, coupled experiments and validated geochemical models elevates the safety assessment from a reliance on empirical data to a foundation of mechanistic process understanding. This provides a more scientifically reliable basis for extrapolating barrier performance over geological timescales, thereby strengthening the long-term prognoses required for the licensing of a nuclear waste repository.

1 Einleitung

Für die Endlagerung hochradioaktiver und Wärme entwickelnder Abfälle ist die Einlagerung dieser Abfälle in tiefen geologischen Formationen vorgesehen. Das Ziel der tiefengeologischen Entsorgung ist es, die Abfälle langfristig, bis zu einer Millionen Jahre, aus der Biosphäre auszuschließen, um Mensch und Umwelt vor ionisierender Strahlung und ihren Auswirkungen zu schützen. Daher werden gemäß den Sicherheitsanforderungen des BMU unter anderem die Konzentration und der Einschluss der hochradioaktiven Abfälle innerhalb des einschlusswirksamen Gebirgsbereiches (ewG) gefordert /BMU 10/. Zur Gewährleistung des dauerhaften sicheren Einschlusses der Schadstoffe ist ein System aus einer natürlichen und mehreren künstlichen Barrieren vorgesehen. Für den dauerhaft sicheren Einschluss im ewG kommt als Wirtsgestein neben Tonstein und Kristallin auch Salinargestein in Betracht /GRS 12/.

Primäres Ziel ist die Isolation der Abfälle im einschlusswirksamen Gebirgsbereich (ewG), so dass ein Zufluss von Lösungen oder das Austreten kontaminierter Lösungen vermieden wird, um eine potenzielle Ausbreitung der Radionuklide entlang der bei der Auffahrung eines Endlagers geschaffenen Wegsamkeiten zu verhindern. Der sichere Einschluss der Abfälle im ewG soll über ein Multibarrierensystem, bestehend aus geologischer Barriere sowie geotechnischen und technischen Barrieren gewährleistet werden. Der langzeitsichere Verschluss von Zugangsschächten und Strecken durch geotechnische Barrieren muss daher im Rahmen eines Sicherheitsnachweises aufgezeigt werden /BRA 08/.

Bei den geotechnischen Barrieren werden vor allem die Verfüllung mit *Salzgrus*, *Verchlussssysteme* wie die Schachtverschlüsse in vertikaler Ausrichtung und *Abdichtsysteme*, wie z.B. Querschnittabdichtungen im Sinne von horizontalen Streckenverschlüssen unterschieden. Für die Beurteilung der Dichtfunktion eines solchen Verschlussystems (bestehend aus dem intakten Wirtsgestein, Auflockerungszone, der Kontaktfuge zwischen Dichtelement und umgebenden Gestein und dem Dichtelement selbst) sind die Wechselwirkungen thermischer (T), hydraulischer (H), mechanischer (M) und chemischer (C) Einwirkungen (T-H-M-C) für alle Bestandteile eines solchen Verschlussystems zu berücksichtigen.

In den letzten Jahrzehnten wurden hierzu bereits FuE-Arbeiten im Labor und *in situ* durchgeführt, um potenzielle Materialien und Techniken zu entwickeln, die nach dem Stand von Wissenschaft und Technik für die Endlagerung radioaktiver Abfälle geeignet

sind und insbesondere den Sicherheitsanforderungen des ehemaligen Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) entsprechen /BRA 08, GRS 24/.

Für die Endlagerung im Steinsalz ist vorgesehen, dass Einlagerungsstrecken und -kammern mit Salzgrus verfüllt werden. In Folge der Gebirgskonvergenz wird der Salzgrus mit der Zeit kompaktiert und soll dann dauerhaft eine möglichst ähnliche hydraulische Dichtwirkung wie das intakte Salzgestein erreichen. Bis dieser Status erreicht wird, ist es jedoch notwendig, den sicheren Einschluss der Abfälle durch Schacht- und Streckenverschlüsse sicher zu stellen. Für die Verschlussbauwerke im Salinar ist je nach geologischer Standortsituation der Einsatz von $MgCl_2$ -basiertem Sorelbeton bzw. von NaCl-basiertem Salzbeton vorgesehen. Eine wesentliche Funktion dieser Verschlussbauwerke ist es, den Zutritt von Lösung zu den Abfällen zu ver- bzw. zu behindern /MOE 12/.

Ein Verschlussbauwerk in einem Salzstock kann zahlreichen Einwirkungen ausgesetzt sein: dem Anstehen einer salinaren Lösung durch Lösungszufluss oder Freisetzung von Lösungseinschlüssen, dem aus der Gebirgskonvergenz resultierenden Gebirgsdruck sowie einer Temperatureinwirkung bis zu einer Höhe von $60^\circ C$, die aus der Wärmefreisetzung der radioaktiven Abfälle resultiert /MUE 12/, /CZA 24/. Diese Einwirkungen können sich z. B. durch Korrosion oder Spannungsaufbau auf die Integrität des Verschlussbauwerkes auswirken.

Um die integrale Permeabilität eines Abdichtsystems in einem Endlager zu betrachten, reicht die Kenntnis der chemisch-hydraulischen Eigenschaften des einzubringenden Abdichtmaterials alleine nicht aus. Eine wichtige Voraussetzung für die Berechnung der integralen Permeabilitätsentwicklung eines komplexen Abdichtsystems ist es, die Entwicklung der vier wichtigen Integritätsbereiche mit unterschiedlichen hydraulischen Eigenschaften prognostizieren zu können /RUE 14/. Es handelt sich dabei um:

- die **intakte Baustoffmatrix**, bei der aufgrund einer sehr niedrigen Permeabilität Korrosionsprozesse nur sehr langsam ablaufen und damit diffusionsbestimmt sein können,
- **gestörte Bereiche des Baukörpers**, in denen mögliche Schrumpfungsrisse auftreten können, die bei einem großvolumigen Bauwerk nicht völlig auszuschließen sind und auf denen die Korrosion, wahrscheinlich advektiv bestimmt, schneller abläuft als in der ungestörten Matrix,

- die **Kontaktfläche** Baukörper-Salzgebirge, die vor allem am Anfang, gleich nach der Errichtung der Abdichtungen, eine bevorzugte Wegsamkeit für Lösungen darstellt, auf der die Korrosion advektiv bestimmt ebenfalls schneller abläuft als im Innern des Bauwerks, und
- die **Auflockerungszone** des umgebenden Gebirges.

Um die Korrosion und die Permeabilitätsentwicklung in diesen vier Bereichen beschreiben zu können, sind spezielle experimentelle und modelltheoretische Methoden erforderlich.

1.1 Zielsetzung und Vorgehensweise

Ziel des Vorhabens ist die systematische Untersuchung der thermischen, hydraulischen, mechanischen und chemischen Prozesse (THMC-Prozesse), die sich auf die Integrität eines Abdichtelements bzw. des gesamten Abdichtsystems in einem Endlager auswirken können. Die potentiell ablaufenden Prozesse und Einwirkungen sind schematisch in Abb. 1.1 dargestellt.

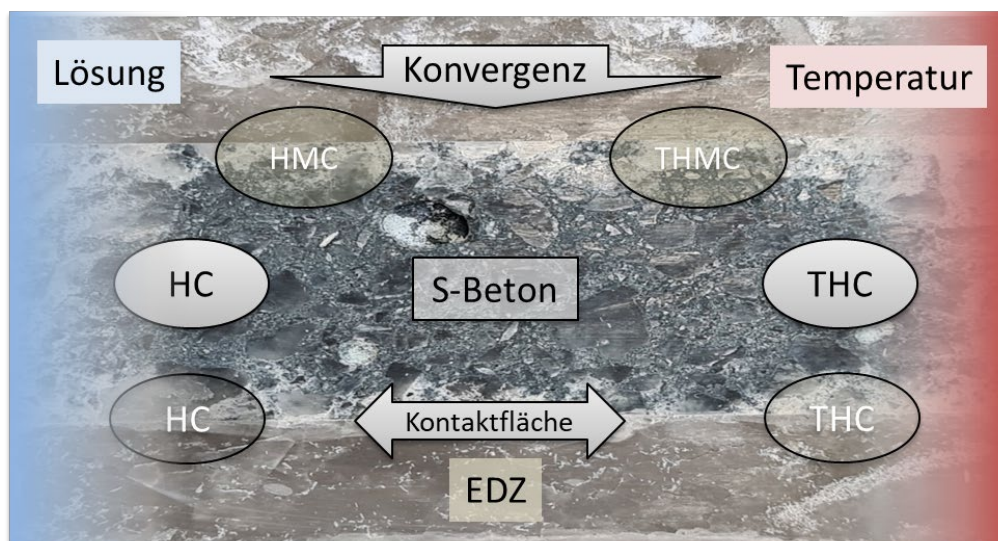


Abb. 1.1 Schematische Darstellung potentieller Einwirkungen auf ein Dichtelement im Salinar (T – Thermische Prozesse, H – Hydraulische Prozesse, M – Mechanische Prozesse, C – Chemische Prozesse)

Aufbauend auf den Erkenntnissen zahlreicher Pilotversuche an kombinierten Prüfkörpern aus Salzbeton und Steinsalz, die im Rahmen von LAVA-2 und LASA-EDZ gewonnen wurden, sollen, anhand systematisch aufgebauter Versuchsreihen, einzelne/

gekoppelte THMC-Prozesse untersucht und die daraus resultierende Wirkung auf die Integrität der geotechnischen Barriere herausgearbeitet werden.

Um das Verständnis zu den im System ablaufenden Prozessen weiterzuentwickeln, sollen zunächst rein hydraulisch-chemische Prozesse (HC) untersucht werden. An kombinierten Prüfkörpern aus Abdichtmaterial/Steinsalz, die die Kontaktzone Abdichtelement/Auflockerungszone simulieren, soll der Einfluss von salinaren Lösungen auf Permeabilitätsentwicklung und Transportprozesse des Systems Abdichtmaterial/Steinsalz untersucht werden. Dabei gilt es zunächst das bereits beobachtete Schließen der Kontaktfuge durch die Durchströmung der Prüfkörper Salzbeton/Steinsalz mit NaCl-Lösung zu reproduzieren. Im weiteren Versuchsverlauf soll dann die Durchströmung mit korrosiver Lösung erfolgen, um die Fragestellung des Einflusses korrosiver Lösung auf die Integrität des Systems Abdichtelement/Steinsalz zu untersuchen. In einem zweiten Arbeitsschritt sollen die hydraulisch-mechanisch-chemischen Prozesse (HMC) gemeinsam untersucht werden.

Diese Untersuchungen dienen zur Klärung der Fragestellung, welchen (zeitlichen) Einfluss die Minimalspannung auf die Entwicklung eines Abdichtsystems (Permeabilität, Chemismus) haben kann. Hierbei gilt es zu klären, ob bereits der Aufbau einer sehr geringen Minimalspannung in Kombination mit der Einwirkung einer salinaren Lösung den Verheilungsprozess (Verringerung der Permeabilität) beschleunigt.

In einem weiteren Arbeitsschritt sollen ergänzend zu den hydraulischen, mechanischen und chemischen Einflüssen auch die thermischen Einflüsse berücksichtigt werden (THC, TM, THMC), die aus der Wärmefreisetzung der radioaktiven Abfälle resultieren. Entsprechend den Untersuchungen zur chemisch-hydraulischen Entwicklung der Kontaktfuge zwischen Steinsalz und zementbasiertem Dichtbaustoff bei Lösungszutritt erfolgen die Untersuchungen zur Permeabilitätsentwicklung der Kontaktfuge Abdichtmaterial/Steinsalz unter thermisch-hydraulisch-chemischen (THC) Gesichtspunkten. Die Beaufschlagung der Prüfkörper Abdichtmaterial/Steinsalz erfolgt bei dieser Versuchsreihe in einem Thermoschrank bei 60°C.

Die Untersuchungen der thermisch-hydraulisch-mechanisch-chemischen Prozesse (THMC) dienen zur Klärung der Fragestellung, welchen Einfluss die Minimalspannung auf die Entwicklung eines Abdichtsystems (Permeabilität, Chemismus) unter erhöhten Temperaturbedingungen (60°C) haben kann. Hierbei gilt es zu klären, welchen Einfluss die Minimalspannung unter diesen Temperaturbedingungen, in Kombination mit der

Einwirkung einer salinaren Lösung, auf die hydraulisch-chemischen Prozesse besitzt. Es wird der Fragestellung nachgegangen, ob die auftretenden (Korrosions)-Prozesse vergleichbar sind mit denen unter Standardtemperaturbedingungen (25°C) oder ob z. B. Änderungen im resultierenden Phasenensemble zu beobachten sind.

Neben den hydraulisch gekoppelten Prozessen sollen auch rein thermisch-mechanische Untersuchungen (TM) durchgeführt werden, in dem das thermisch aktivierte Verformungsverhaltens bei Raumtemperatur sowie die Bestimmung des langzeitigen Deformationsverhaltens unterschiedlicher vorgeschädigter Abdichtmaterialien bei zusätzlicher thermischer Belastung untersucht wird. Die systematische Bestimmung des thermisch aktivierten Verformungsverhaltens erfolgt dabei in Kriechversuchen bei thermischer Belastung bis 60°C. Es wird der Fragestellung nachgegangen, inwieweit das Bruchverhalten auf die Vorschädigung des Prüfkörpers zurückgeführt werden kann und wie sich die ungeschädigten Prüfkörper bei Temperaturerhöhung verhalten.

Die im Arbeitsprogramm vorgestellten Methoden ermöglichen es, THMC-gekoppelte Versuche an zementbasierten Abdichtbaustoffen im Kontakt zum umliegenden Gebirge (EDZ) durchzuführen und den derzeitigen Kenntnisstand zu den einzelnen gekoppelten Prozessen zu erweitern.

Zur Beurteilung der zukünftigen Entwicklung des Endlagers sind ausreichende Kenntnisse des Materialverhaltens und der hydraulisch-mechanischen Beständigkeit von Abdichtungen erforderlich, und es müssen entsprechende mathematische Modelle vorhanden sein, um Vorhersagen über die langfristige Sicherheit des Endlagers treffen zu können. Die Integration eines einfachen Korrosionsmodells zur Entwicklung des Widerstandes einer Abdichtung ist in Abb. 1.2 gezeigt. Die Stabilität von Salz- und Sorelbetonen sowie das Ausmaß der Integritätsänderung durch die Reaktion im Kontakt mit salinaren Lösungen kann dabei durch Experimente und geochemische Modellrechnungen abgeschätzt werden und ist bei der langfristigen Sicherheitsbewertung zu berücksichtigen. Daher muss ein chemisches Prozessmodell formuliert werden, um das Langzeitverhalten von Abdichtungen aus Salz- und Sorelbetonen beschreiben zu können und den hydraulischen Widerstand und das Transportverhalten von Radionukliden durch das Abdichtelement bzw. seine Umgebung (EDZ) zu beurteilen. (/GRS 24/ Wolf et al. und Niemeyer et al.). Mit Hilfe der durchgeführten Korrosionsuntersuchungen und geochemischer Modellierungen mit PHREEQC soll für die Reaktionen des Salzbetons im Kontakt zu korrosiven salinaren Lösungen ein chemisches Prozessmodell formuliert werden

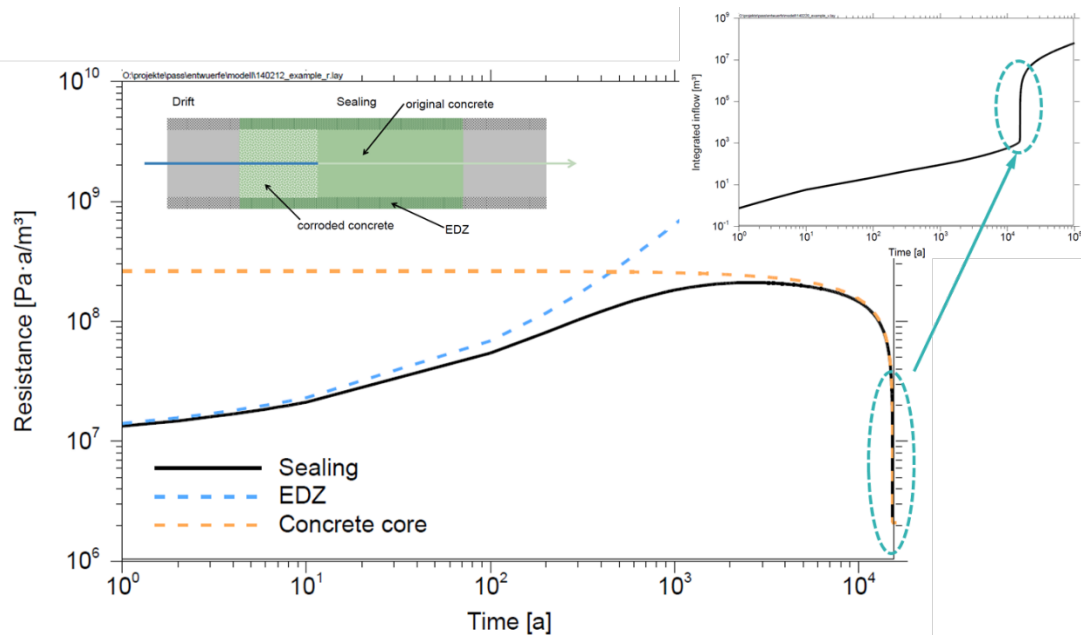


Abb. 1.2 Beispiel für die Entwicklung des Widerstandes einer Abdichtung über der Zeit – einfaches Korrosionsmodell /GRS 16/

1.2 Langzeitstabilität von Abdichtsystemen im Salinar

Salzbetone und Sorelbetone gelten als geeignete Materialien für Dichtelemente für Strecken und Schächte im Salinar. Da in einer Salzumgebung stark salzhaltige Lösungen zu erwarten sind, ist für die Beurteilung der Langzeitstabilität dieser Baustoffe zu berücksichtigen, ob sich die Phasenzusammensetzung (Bindemittelphasen, Additive) im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer möglichen Zuflußlösung befindet, deren Zusammensetzung von der Mineralogie des Wirtsgesteins abhängt. Andernfalls können die Abdichtelemente aus Salzbeton oder Sorelbeton beim Eindringen von Sole in das Endlager durch wesentliche Veränderungen in der Phasenzusammensetzung deren Integrität beeinträchtigen.

1.2.1 Korrosion in zementbasierten Abdichtsystemen

Salzbeton wird aus Zement und gesättigter Natriumchlorid-Lösung hergestellt. Der im Normalbeton herkömmliche Sand/Kies-Zuschlag wird durch Salzgrus ersetzt. Je nach konkreter Rezeptur können noch Zusätze wie Flugasche, Kalksteinmehl, etc. enthalten sein. Über die exotherme Abbindereaktion entsteht ein verfestigtes Gefüge mit der Bildung von Calcium(alumo)silikat-Hydraten (C(A)SH-Phasen), den Bindemittelphasen. Unter der Voraussetzung, dass die Zuschläge und Zusätze in den Baustoffrezepturen inert sind bzw. sich im thermodynamischen Löslichkeitsgleichgewicht mit potentiell

zutretenden Salzlösungen befinden (wie Steinsalzgrus mit gesättigten NaCl-Lösungen), ist für Aussagen zur Langzeitbeständigkeit das Reaktionsverhalten der Bindemittelphasen zu bewerten. Die chemische Beständigkeit dieser Materialien über geologische Zeiträume hinweg ist ein zentraler Faktor für die Sicherheit des Gesamtsystems. Phänomenologisch lassen sich die Korrosionsprozesse auf zementgebundene Baustoffe in zwei Hauptkategorien unterteilen: den lösenden und den treibenden Angriff (Tab. 1.1).

Tab. 1.1 Vergleich der Korrosionsprozesse lösender und treibender Angriff

Lösender Angriff	Treibender Angriff
Mechanismus: Bei diesem Prozess werden einzelne Mineralphasen des Baustoffs selektiv aus der Matrix herausgelöst.	Mechanismus: Hierbei bilden sich im Porenraum des Baustoffs neue Mineralphasen, die ein größeres Volumen als die Ausgangsstoffe aufweisen.
Konsequenzen: Das Herauslösen von Komponenten führt zu einer Erhöhung der Porosität und der Permeabilität des Materials. Insbesondere die Auflösung der festigkeitsbildenden Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen (C-S-H) führt zu einer signifikanten Reduzierung der mechanischen Tragfähigkeit.	Konsequenzen: Das zusätzlich gebildete Volumen füllt zunächst freie Porenräume aus. Ist dieser Raum aufgebraucht, erzeugt der Kristallisationsdruck Dehnungserscheinungen, die zu Mikrorissen, fortschreitender Rissbildung und schließlich zur Zerstörung der Baustoffstruktur führen.
Auslösende Substanzen: Dieser Angriff wird vor allem durch Säuren wie Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H ₂ SO ₄) oder Kohlensäure (H ₂ CO ₃) hervorgerufen.	Beispiele für Phasenbildung: Typische Beispiele sind die Bildung von voluminösem Ettringit (ein Calciumsulfataluminat-Hydrat) oder die Bildung spezieller Chloride wie Friedelsches Salz. Auch das sogenannte Alkalitreiben durch reaktiven Zuschlag fällt in diese Kategorie.

Es ist wichtig zu betonen, dass in realen Szenarien auch Kombinationen aus lösendem und treibendem Angriff auftreten können, was die Komplexität der Abbauprozesse erhöht. Eine besonders relevante Form der kombinierten Korrosion für Endlagersysteme im Salinar ist der durch Magnesiumsulfat induzierte Angriff (s.u.). Einen Überblick über die Korrosion zementgebundener Baustoffe geben mit verschiedenen Schwerpunkten die Arbeiten /BIC 68/, /KNÖ 82/, /SKA 89/, /SKA91/, /SKA 92/, /TAY 97/ und /HEW/.

Einfluss von Chloriden auf den Korrosionsprozess

Da salinare Lösungen in Endlagern typischerweise hohe Konzentrationen an Chlorid-Ionen aufweisen, ist deren Einfluss auf den Korrosionsprozess von großer Bedeutung. Die wissenschaftliche Diskussion hierzu ist jedoch nicht eindeutig, und es existieren teils widersprüchliche Aussagen. Einerseits ist die Frage umstritten, ob Chlorid die MgSO_4 -induzierte Korrosion beschleunigt. Andererseits deuten Ergebnisse von /BIC 68/ darauf hin, dass Magnesiumchlorid die Anfälligkeit gegenüber Magnesiumsulfat sogar senken kann. Die Anwesenheit von Chloriden führt auf jeden Fall zu spezifischen chemischen Prozessen, die den Gesamtablauf beeinflussen:

- **Bildung von Magnesiumhydroxichlorid:** Die Bildung von Magnesiumhydroxichlorid-Phasen könnte die Aktivität von MgOH^+ -Ionen in der Porenlösung senken. Dies würde die thermodynamische Triebkraft für die Fällung von M-S-H-Phasen reduzieren und deren Bildung somit erschweren /FTI 85/.
- **Erschwerte Ettringitbildung:** Hohe Chloridgehalte erschweren die Bildung von sekundärem Ettringit. Stattdessen kann sich Friedelsches Salz bilden, eine Mineralphase, die in Salzbeton-Rezepturen allerdings bereits als Bestandteil enthalten ist /BIC 68/.
- **Korrosionshemmende Wirkung von NaCl:** Die Anwesenheit von Natriumchlorid (NaCl) scheint die Korrosion ebenfalls zu verlangsamen. Dies wird auf die schlechtere Ettringitbildung sowie auf eine Senkung der Löslichkeit von Kieselsäure zurückgeführt /NOW 92/, /HAR 90/, /FTI 85/.

Die Bildung von sekundärem Ettringit ist bei der MgSO_4 -induzierten Korrosion kein dominierender Schadensmechanismus. Er kann sich nur in Bereichen bilden, die einen ausreichend hohen pH-Wert aufweisen und gleichzeitig von Sulfat erreicht werden. Da das C-S-H-Gitter zu diesem Zeitpunkt bereits stark geschädigt ist, wirkt die Ettringitbildung kaum treibend /BIC 68/, /FTI 85/, /SKA 02/.

Im Fall des Salzbetons zeigen die bisherigen experimentellen Befunde, dass Salzbeton in Gegenwart NaCl -gesättigter Lösung beständig ist. Die bei Lösungskontakt einsetzende Substitution von Calcium durch Natrium in den CSH-Phasen führt wahrscheinlich zu keinem Integritätsverlust des Betonbauwerkes /HÄU 24/.

Modellverständnis der Magnesiumsulfat-induzierten Korrosion

Für Abdichtmaterialien im Kontext des Endlagers für radioaktive Abfälle im Salinar ist die durch Magnesiumsulfat (MgSO_4) induzierte Korrosion von besonderer Relevanz. Dieser Prozess tritt auf, wenn die zementbasierten Barrieren in Kontakt mit potenziell auftretenden salinaren Lösungen geraten, die sich durch den Kontakt mit Kalisalzen mit Magnesium und Sulfat anreichern können. Die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Korrosion hängen entscheidend von den ablaufenden Transportprozessen ab. Das von /BON 92/, /BON 92a/, /BON 92b/ entwickelte Modell bietet eine grundlegende Referenz für die Analyse dieser komplexen Wechselwirkungen (s. Abb. 1.3). Die Prozesse lassen sich chronologisch wie folgt gliedern:

1. **Stoffströme und initiale Reaktionen:** An der Grenzfläche zwischen Beton und Lösung bilden sich zwei entgegengesetzte Stoffströme aus. Zum einen diffundieren Hydroxid-Ionen (OH^-) aus der alkalischen Porenlösung des Zementkörpers in die angrenzende Lösung, gleichzeitig diffundieren Sulfat-Ionen (SO_4^{2-}) aus der Lösung in den Zementkörper hinein. Die unmittelbare Folge ist die Fällung von Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) direkt an der Betonoberfläche.
2. **Auflösung und Gipsbildung:** Der stetige Verlust von OH^- -Ionen aus der Porenlösung stört das chemische Gleichgewicht und führt zur Auflösung von primär vorhandenem Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), der als pH-Puffer wirkt. Das dadurch freigesetzte Calcium reagiert mit dem eindringenden Sulfat zu Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Der durch die Gipskristallisation entstehende Druck wirkt treibend und verursacht Rissbildung in der Zementmatrix. Diese treibenden Prozesse können auch zu einer Druckerhöhung auf das umgebende Salzgestein führen.
3. **Destabilisierung der C-S-H-Phasen:** Nachdem der Portlandit-Puffer verbraucht ist, sinkt der pH-Wert in der Porenlösung auf Werte unter 9. In diesem weniger alkalischen Milieu werden die festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen instabil. Sie zerfallen in Kieselsäure und gelöstes Calcium, was zu einem fundamentalen Verlust der strukturellen Integrität führt. Bei modernen Salzbeton-Rezepturen, die keinen Portlandit enthalten, setzt dieser Angriff auf die C-S-H-Phasen unmittelbar ein /MEH 00/.

Die schematische Darstellung in Abb. 1.3 verdeutlicht diese komplexen Wechselwirkungen an der Zement-Lösungs-Grenzfläche. Eingehende Ionen (Mg^{2+} , SO_4^{2-}) reagieren

mit den austretende Ionen (OH^- , Ca^{2+}) und Komponenten der Zementmatrix. Es bilden sich distinkte Zonen aus Brucit und Gips, während der Kristallisationsdruck Risse in der Zementmatrix erzeugt. Innerhalb dieser Matrix sind Kernkomponenten wie Alumosilikate, CSH-Phasen und Friedelsches Salz ebenfalls dem korrosiven Angriff und dem nachfolgenden strukturellen Zerfall ausgesetzt.

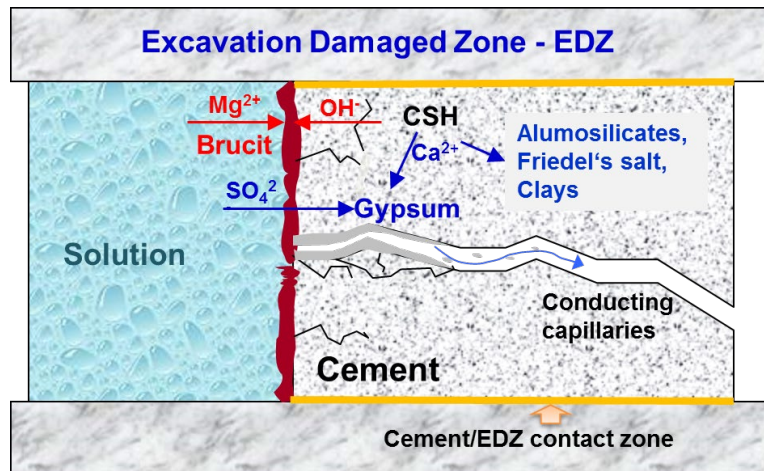


Abb. 1.3 Schematische Darstellung des diffusiven und advektiven Magnesiumsulfat-Angriffs und der mikrostrukturellen Veränderung eines Portlandzementes nach /BON 92/

Enthält die Zutrittslösung Magnesium, kommt es zur Umbildung der CSH-Phasen in MSH-Phasen. Dabei gehen Gefügeveränderungen einher, die mit großer Wahrscheinlichkeit zum Integritätsverlust führen.

Bildung und Auswirkungen von Magnesium-Silikat-Hydrat-Phasen (M-S-H)

Untersuchungen von /BON 92/ und /WAK 94/ zeigen, dass sich Magnesium-Silikat-Hydrat-Phasen (M-S-H) wie Serpentin oder Talk erst in nennenswerten Mengen bilden, nachdem die ursprüngliche Zementstruktur bereits weitgehend aufgelöst ist. Eine verstärkte M-S-H-Bildung tritt erst dann ein, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit von Hydroxid-Ionen aus dem Zementkörper geringer wird als die Fällungsgeschwindigkeit von Brucit an der Oberfläche. Unter dieser Bedingung kann Magnesium tiefer in den Betonkörper eindringen und mit der freigesetzten Kieselsäure reagieren.

Die Umwandlung von C-S-H- zu M-S-H-Phasen führt zu einem signifikanten Verlust der mechanischen Stabilität. Obwohl sich die M-S-H-Phasen in neu entstandenen Mikrorissen ablagern, bewirken sie kein selbstheilendes Schließen der Risse. Im Gegenteil,

M-S-H-Phasen weisen deutlich geringere Festigkeiten auf als die ursprünglichen C-S-H-Phasen. Dies resultiert in einer fortschreitenden Erweichung und letztendlich der völligen Zerstörung des Baustoffs. Die Kinetik dieser Reaktion kann unter bestimmten Bedingungen schnell sein; Untersuchungen von /TEM 98/ und /YAN 60/ belegen, dass bei erhöhten Temperaturen ($> 80^{\circ}\text{C}$) eine vollständige Umwandlung in Magnesium-Schichtsilikate bereits nach 24 Stunden erfolgen kann. Die Anwesenheit weiterer Ionen in der Lösung, insbesondere von Chloriden, kann diese Prozesse zusätzlich modifizieren. Der Calcium-Magnesium-Austausch in diesen Systemen wurde auch von /BER 18a, BER 18b, BER 20/ untersucht, allerdings beziehen sich diese Arbeiten mehr auf mechanistische Ansätze.

Untersuchungen von Salzbeton im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung sind auch in /HEN 23/, /HEN 24/ dokumentiert. Die Ergebnisse zeigen, dass Calciumsilikat-Hydrat (C-S-H) oder natriumsubstituiertes Calcium(alumo)silikat-Hydrat (C-N-A-S-H) und Friedelsalz die wichtigsten Ausgangsmineralphasen in den Betonen vor der Einwirkung der Salzlösung waren. Es kam bei allen Betonen zu einem massiven Anstieg der Durchlässigkeit, der wahrscheinlich durch Rissbildung infolge der Bildung von Gips aus Anhydrit im Salzzuschlagstoff verursacht wurde.

Mechanismen des langfristigen Abbaus von zementhaltigen Materialien in Kontakt mit salzhaltigen Lösungen wurden in /KLA 23/ experimentell, basierend auf Beobachtungen in Feld- und Laborstudien, sowie mittels thermodynamischer Modellierung, untersucht. Karbonate in der interagierenden Lösung können die Bildung von Ettringit unterdrücken. Ist Magnesium in der Lösung vorhanden, fällt dieses als Brucit, M-S-H oder hydrotalcit-artige Phase aus.

Transportprozesse: Diffusion und Advektion

Obwohl sowohl diffusive als auch advektive Transportprozesse eine Rolle spielen können, dominiert bei intakten, rissfreien Baustoffen mit sehr niedriger Permeabilität – wie sie für Salzbeton M2 gemessen wurde – der diffusive Stoffaustausch. Unabhängig vom dominanten Transportmechanismus bleiben die grundlegenden chemischen Korrosionsabläufe dieselben. Liegen leitende Kapillare und eine signifikante Druckdifferenz vor, kann die korrosive Lösung durch Advektion in den Betonkörper eindringen. Dies beschleunigt den Prozess erheblich und verursacht Schädigungen entlang des gesamten Fließweges. Experimentelle Beobachtungen zeigen, dass sich initial Sekundärphasen in den Kapillaren bilden können, die die Permeabilität temporär verringern /BON 92/.

Implikationen für die integrale Permeabilität von Abdichtsystemen

Für eine umfassende Sicherheitsbewertung reicht die Analyse der Materialeigenschaften allein nicht aus. Es ist unerlässlich, das gesamte Abdichtsystem zu betrachten, das aus verschiedenen Bereichen mit unterschiedlichen hydraulischen Eigenschaften besteht. Die Prognose der Entwicklung der integralen Permeabilität eines Verschlussbauwerks hängt von der Charakterisierung dreier entscheidender Integritätsbereiche ab:

1. **Die intakte Baustoffmatrix:** Dieser Bereich weist eine extrem niedrige Permeabilität von ca. 10^{-21} m^2 auf. Korrosionsprozesse sind hier rein diffusionsbestimmt und laufen daher äußerst langsam ab.
2. **Gestörte Bereiche des Baukörpers:** Mögliche Schrumpfrisse, die in großvolumigen Bauwerken nicht gänzlich auszuschließen sind, stellen potenzielle Wegsamkeiten dar. Hier wären die Korrosionsprozesse wahrscheinlich advektiv bestimmt und würden deutlich schneller ablaufen als in der intakten Matrix. Obwohl durchgängige Risse als unwahrscheinlich gelten, muss dieses Szenario bewertbar sein.
3. **Die Kontaktfläche Baukörper-Salzgebirge:** Insbesondere kurz nach der Errichtung des Bauwerks stellt diese Kontaktzone, bedingt durch die umgebende Auflockerungszone, eine bevorzugte Wegsamkeit für Lösungen dar. Die Korrosion verläuft hier ebenfalls advektiv bestimmt und schneller als im Inneren des Bauwerks.

Diese Differenzierung macht deutlich, dass zur validen Beschreibung der Korrosion und der damit verbundenen Permeabilitätsentwicklung in diesen drei unterschiedlichen Bereichen jeweils spezifische experimentelle Ansätze und angepasste modelltheoretische Methoden erforderlich sind.

1.2.2 Korrosion in Sorelbeton-basierten Abdichtsystemen

Sorelbeton ist ein Spezialbaustoff, der seit über einem Jahrhundert für geotechnische Barrieren in Salzformationen eingesetzt wird. Seine Eignung für Endlageranwendungen wird insbesondere für Bereiche in Betracht gezogen, in denen mit dem Zutritt magnesiumchloridreicher Lösungen zu rechnen ist (z. B. Carnallit-Horizonte). Die Langzeit-

Stabilität und damit die Dichtfunktion eines solchen Bauwerks hängen entscheidend von der Interaktion des Betons mit den zutretenden salinaren Lösungen ab.

Sorelbeton besteht aus Magnesiumoxychlorid-Zement mit Zuschlägen und ist nach seinem Entdecker Sorel benannt [AWW 05]. Sorelbeton wird aus kaustischem Magnesiumoxid (MgO) und einer konzentrierten MgCl_2 -Lösung als Anmischlösung hergestellt. Über die exotherme Abbindereaktion entstehen basische Magnesiumchlorid-Hydrate, $x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot y\text{MgCl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (Sorelphasen), die Bindemittelphasen, welche zu einem verfestigten Gefüge kristallisieren und dem Sorelbeton seine mechanische Stabilität verleiht. Als Zuschläge werden z.B. Salzgrus oder silikatische Hartgesteinskörnung (Sand/Kies) verwendet.

Beim Sorelzement (ohne Zuschläge) handelt es sich um ein $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ Mischsystem. Die Hauptreaktionsprodukte bestehen aus kristallinen Stoffen, die durch ihre Mole an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in der Strukturformel in Bezug auf die Mole MgCl_2 gekennzeichnet werden:

- **Phase 5 (5-1-8):** $5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- **Phase 3 (3-1-8):** $3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

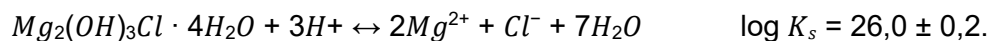
Die Phase 3 ist die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Phase. Die Temperatur während des Aushärtens hat einen entscheidenden Einfluss auf die Phasenbildung. Durch die exotherme Reaktion können im Inneren eines großen Bauwerks Temperaturen von 80°C oder höher erreicht werden. Bei diesen erhöhten Temperaturen bilden sich zunächst die metastabilen 5-1-8- und 9-1-4-Phasen. Erst während des langsamen, über Monate andauernden Abkühlprozesses wandeln sich diese Vorläuferphasen in die thermodynamisch stabile und für die Endfestigkeit entscheidende 3-1-8-Phase um. Die Abbindezeit des Sorelbetons lässt sich über die Reaktivität des verwendeten Magnesiabinders und die MgCl_2 -Konzentration der Lösung einstellen.

Im Fall der Sorelphasen liegt mittlerweile eine umfassende Datenbasis vor. Die im abgebundenen Baustoff oft vorliegende 3-1-8-Bindemittelphase steht im Gleichgewicht mit MgCl_2 -Lösungen als auch mit NaCl -gesättigten Lösungen, die geringe MgCl_2 -Gehalte (ab 0,5 molal bei 25°C ; ab 1 molal bei 40°C) aufweisen.

Ebenso besteht ein Löslichkeitsgleichgewicht mit komplexen Lösungen des hexären Systems der ozeanischen Salze, wie Q- oder R-Lösung, IP 21, IP 19 etc. Die weitere mögliche Bindemittelphase 5-1-8 (Bindemittelphasenbildung in Abhängigkeit von der Baustoffrezeptur), ist keine Gleichgewichtsphase und wandelt sich bei Lösungskontakt in die 3-1-8-Phase (ggf. und/oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$) um. Das stellt jedoch kein Ausschluss-

kriterium für den Nachweis der Langzeitbeständigkeit von Bauwerken mit dieser Bindemittelphase dar. Die Phasenumwandlung findet im Oberflächenkontaktbereich statt, verbunden mit einem Festphasenzuwachst im primär lösungszugänglichen Porenraum, wodurch das Eindringen weiterer Lösung rückläufig ist. Die Integrität des Bauwerkes bleibt damit erhalten. Der Nachweis der Langzeitbeständigkeit kann daher zusätzlich noch über einen Integritätsnachweis geführt werden /FRE 15a/, /FRE 15b/, /PAN 17/, /PAN 23/.

Sorelbeton ist gegenüber gering mineralisierten Lösungen nicht beständig. Es kommt durch Wasserzutritt zur Auflösung und Auswaschung von Chlorid. Dadurch verliert der Sorelbeton an Festigkeit /GRS 12/. Die Gleichgewichtskonstante im Säuren wird für das Lösungsgleichgewicht der 3-1-8-Phase gegeben /ALT 03/ und liegt auf der Seite der Produkte:



Im Zusammenhang mit konzentrierten MgCl_2 -reichen Lösungen wird Sorelbeton in der Literatur eine hohe Korrosionsbeständigkeit zugesprochen, in den bisherigen Untersuchungen waren keine Korrosionsvorgänge nachweisbar. Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) und die 3-1-8-Phase sind in diesem Milieu thermodynamisch stabil. Brucit bildet sich bereits bei geringen Konzentrationen von MgCl_2 .

Auch für die Sorelphasen liegen inzwischen thermodynamische Daten vor. Die Reaktion im Kontakt mit salinaren Lösungen ist nun berechenbar. Bei nachträglichem Lösungszutritt findet die Umwandlung der chloridischen Bindemittelphase 5-1-8-Phase ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) des Sorelbetons in die 3-1-8 Phase ($3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) statt. Ohne diesen bleibt die 5-1-8-Phase stabil. Mit Hilfe des angepassten und erweiterten THEREDA-Datensatzes können die Löslichkeitsdaten von $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ und der Sorelphasen übereinstimmend mit den experimentellen Daten im Temperaturbereich von 25°C bis 120°C berechnet werden. Bei NaCl-Sättigung (System Na-Mg-Cl-OH- H_2O) beschreibt der erweiterte THEREDA-Datensatz das Löslichkeitsverhalten von $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ und der 3-1-8 Phase bei 25°C und 40°C gut. Von der TUBAF wurden zahlreiche Veröffentlichungen publiziert, die das System des Sorelbetons beschreiben /FRE 15a/, /FRE 15b/, /PAN 17/, /PAN 23/.

Ein Einfluss der Sulfat-Konzentration in Lösungen auf die Stabilität von Sorelbeton konnte in bisherigen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Die Löslichkeit

verschiedener Phasen im System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wurde von der TU Bergakademie Freiberg untersucht /FRE 15a, FRE 15b/. Die Ergebnisse zeigen, dass Magnesium-Hydroxid-Sulfat-Hydrate ($x \text{ Mg}(\text{OH})_2 \cdot y \text{ MgSO}_4 \cdot z \text{ H}_2\text{O}$) in diesem System gebildet werden. In einer neuerlichen Kommunikation im THEREDA-Verbund wurden Ergebnisse zur Reaktion von Sorelbetonphasen mit sulfatreichen salinaren Lösungen (z.B. IP21, Q-TEC 4.0) gezeigt. Die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen zeigen die Bildung der 5-1-2-Sulfatphase bei 40°C /FRE 25/.

Thermodynamische Stabilität

Die Langlebigkeit von Sorelbeton hängt kritisch von der thermodynamischen Stabilität seiner Hauptbindemittelphase, der 3-1-8-Phase, ab. Untersuchungen zeigen, dass diese Phase nur unter spezifischen geochemischen Bedingungen stabil ist:

- **Stabilität:** Die 3-1-8-Phase ist in Lösungen mit einem hohen Magnesiumchlorid-Gehalt thermodynamisch stabil. In NaCl-gesättigten Lösungen liegt die Stabilitätsgrenze bei einer Konzentration von $\geq 0,5 \text{ mol Mg}^{2+}/\text{kg H}_2\text{O}$. Im Gegensatz zum Verhalten in NaCl-Lösungen zeigt Sorelbeton in Kontakt mit MgCl_2 -reichen Lösungen eine hohe Stabilität und sogar eine Verbesserung seiner Dichteigenschaften.
- **Instabilität:** Im Gegensatz dazu korrodiert Sorelbeton in reinen, Halit-gesättigten Natriumchlorid-Lösungen (NaCl), da die Mg^{2+} -Konzentration unter der Stabilitätsgrenze der 3-1-8-Phase liegt. Dies führt zur Auflösung der Zementmatrix.

Die Eignung von Sorelbeton als Dichtungsmaterial in einem geologischen Endlager ist daher nicht absolut, sondern hängt von der spezifischen geochemischen Umgebung ab, in der er eingesetzt wird. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen zwei klar voneinander abgrenzbare Szenarien mit gegensätzlichen Auswirkungen auf die Materialintegrität und Dichtfunktion. Daher ist die Anwendung von Sorelbeton auf geochemische Horizonte zu beschränken, in denen MgCl_2 -reiche Lösungen stabil das Porenwasser dominieren. Ein solcher Einsatz, beispielsweise für Dichtungsbauwerke in Carnallit-Horizonten, ist aufgrund der ausgezeichneten geochemischen Stabilität und der sogar zu erwartenden Verbesserung der Dichtwirkung durch Porenverschluss als ideal zu bewerten. Ein Einsatz in Steinsalzformationen mit potenziellen Zutrittspfaden für NaCl-gesättigte Lösungen, die kein Magnesium enthält, ist aus Gründen der Langzeitsicherheit zu vermeiden.

Ergebnisse vorangegangener GRS-Projekte

Zur Validierung des Prozessverständnisses und zur Quantifizierung der Korrosionsauswirkungen sind experimentelle und modelltheoretische Untersuchungen unerlässlich. Seit Ende der 1990er Jahre wurden bei der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) umfassende Untersuchungen an relevanten Materialien wie Salzbeton (M2-4) und Sorelbeton (MG-7) durchgeführt /MET 01/, /MET 02/, /MET 03a/, /MET 03b/, /MET 09/, /HER 11/. Hierfür kamen vier verschiedene Arten von Korrosionsversuchen zur Anwendung:

- **Kaskadenversuche:** Aufgemahlener Feststoff wurde mehrfach mit salinarer Lösung versetzt. Nach jeder Reaktionsphase wurde die Lösung analysiert, um den Reaktionspfad bei steigendem Feststoff/Lösungsverhältnis zu ermitteln.
- **Einfach-Durchströmungsversuche:** Kompakte Probenkörper wurden einem einmaligen Austausch des Porenvolumens über definierte Zeiträume (50, 100, 150 Tage) ausgesetzt.
- **Mehrfach-Durchströmungsversuche:** Das Porenvolumen kompakter Proben wurde wiederholt ausgetauscht, während die Entwicklung der Permeabilität kontinuierlich gemessen wurde.
- **Langzeitversuche:** Salzbeton-Probenkörper wurden über einen Zeitraum von fünf Jahren mit einer magnesiumreichen IP21-Lösung beaufschlagt.

Die Untersuchungen zeigten eine fundamentale Divergenz in der chemischen Beständigkeit: Magnesiabinder (Sorelbeton) erwies sich gegenüber NaCl-Lösungen als instabil, was durch die Auflösung seiner festigkeitsbildenden Phasen belegt wurde. Im Gegensatz dazu zeigte er sich im Kontakt mit der Mg-reichen IP21-Lösung als stabiler. Bei Salzbeton hingegen führte der Kontakt mit Mg-reichen Lösungen (IP21) zur Auflösung der C-S-H-Phasen, was sich in einer deutlichen Erhöhung der Calcium-Konzentration in der Lösung manifestierte.

Die experimentellen Daten wurden durch modelltheoretische Betrachtungen mit dem Programmpaket EQ3/6 gestützt. Die berechneten Reaktionspfade zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kaskadenversuche /MET 02/, /MET 03/. Weiterführende Unsicherheits- und Sensitivitätsanalysen ermöglichten die Quantifizierung

des Korrosionsausmaßes. Das maximale Korrosionspotential, definiert als die Masse Salzbeton, die von einem Kubikmeter Lösung bis zum Erreichen eines stabilen Zustands umgesetzt werden kann, wurde für die Reaktion mit IP21-Lösung auf 6,44 t/m³ berechnet, mit einem 95%-Vertrauensbereich von 4,15 bis 9,92 t/m³ /HAS 09/, /MET 07/, /XIE 10/.

In verschiedenen BGE geförderten Projekten (ERAM-Herstellung von Korrosionslösungen, ERAM-Eluate) wurden u.a. Korrosionslösungen hergestellt. Hierzu wurde seitens GRS eine Mg-reiche Lösung entwickelt – Q-TEC 4.0 – die einer IP21-Lösung in ihrer Zusammensetzung nahekommmt, jedoch einfacher und repräsentativer hergestellt werden kann /MET 20/. Des Weiteren wurden Kurzzeitkorrosionsuntersuchungen (Säulenextraktion, Kaskadenversuch) an einem Salzbeton M4 durchgeführt /MET 18/.

In den vom BMWi geförderten FuE-Vorhaben LAVA (FKZ: 02E11122) und LAVA-2 (FKZ: 02E11324) /JAN 17, JAN 18/ wurden durch die GRS gGmbH geochemische Prozesse an Sorel- und Salzbeton bei Zutritt salinarer Lösungen untersucht. In Advektions- und Diffusionsexperimenten wurden Untersuchungen im Zusammenhang mit chemischen und hydraulischen Prozessen vorgenommen. In den parallel durchgeführten Vorhaben LASA (FKZ: 02E11132) /CZA 18b/ und LASA-EDZ (FKZ: 02E11243) /CZA 18a, 18c/ wurden die hydraulisch-mechanischen Eigenschaften und Prozesse an Salzbeton sowie zwischen Salzbeton und der Auflockerungszone (EDZ) untersucht.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus LASA-EDZ wurden im Rahmen von LAVA-2 gezielt hydraulisch-chemische Versuche an Prüfkörpern mit Kontaktfläche (kombinierte Prüfkörper) durchgeführt. Die Prüfkörper wurden bei einem Manteldruck von 1 MPa und 10 MPa in Autoklaven mit gesättigter NaCl-Lösung beaufschlagt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Permeabilität in beiden Fällen um mehrere Größenordnungen auf Werte $K < 1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ zurückging. Dies ist vermutlich vor allem auf das Schließen der Kontaktfuge zwischen Salzbeton und Steinsalz zurückzuführen. Nachdem eine Permeabilität $K < 1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ erreicht war, wurden die Prüfkörper aus den Autoklaven ausgebaut, in Stahlzylinder eingesetzt und der Ringraum mit Araldit vergossen. An diesen Prüfkörpern sollten Advektionsversuche mit MgCl₂-Lösung ohne Manteldruck durchgeführt werden. Allerdings öffnete sich durch die Druckentlastung beim Ausbau des Prüfkörpers aus den Druckbehältern die Kontaktfuge zwischen Steinsalz und Salzbeton wieder, so dass im nachfolgenden Versuch die MgCl₂-Lösung sofort an der Kontaktfuge durchlief. Um diese Annahme zu bestätigen, wurden die beiden Stahlzylinder mit den eingebauten Proben geöffnet und durch Druckluft die noch in der Probe befindliche MgCl₂-Lösung

herausgepresst. Dabei war eindeutig sichtbar, dass die Lösung den Prüfkörper auf den Kontaktfugen durchströmte. Geringe Lösungsmengen konnten jedoch auch beim Austritt aus dem Bereich der Auflockerungszone des Steinsalzes beobachtet werden. In einem nachfolgenden Schritt wurden die Stahlzylinder mit den Proben wieder verschlossen und anstelle von MgCl_2 -Lösung nun mit gesättigter NaCl -Lösung beaufschlagt. Die weiteren Permeabilitätsmessungen zeigten, dass die Permeabilität unter Einwirkung der NaCl -Lösung wieder abnahm (Phase 2). Nach 4 Wochen konnten Lösungspermeabilitäten von $K < 1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ ermittelt werden.

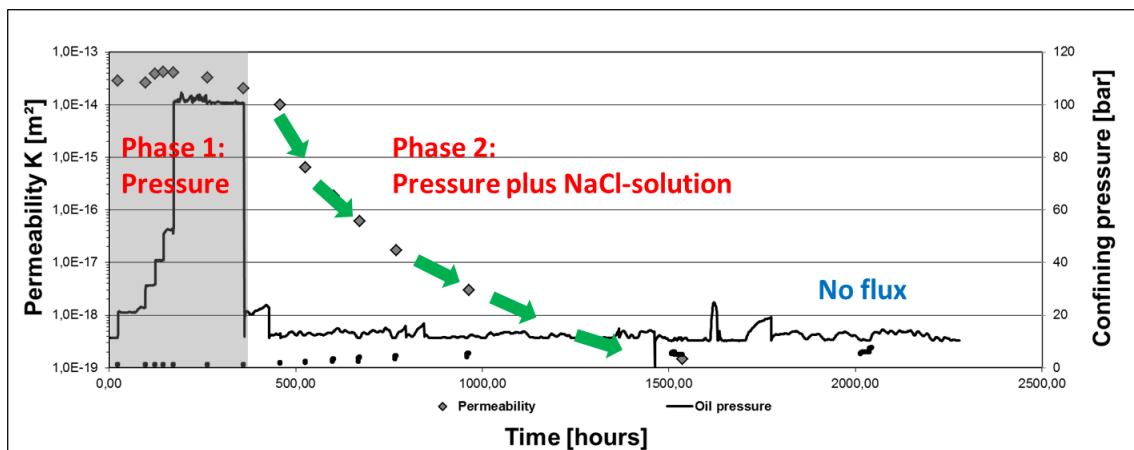


Abb. 1.4 Permeabilitätsmessung von kombinierten Prüfkörpern mit NaCl -Lösung

Diese Versuche haben also gezeigt, dass ein Verschließen der Kontaktfuge nicht wie bislang angenommen, nur durch die Kombination von hydraulischen, mechanischen und chemischen Prozessen möglich ist, sondern allein hydraulisch-chemische Prozesse eine signifikante Permeabilitätsabnahme im Bereich der Kontaktfuge Salzbeton/Steinsalz bewirken können.

In einem weiteren Versuch wurde ein kombinierter Prüfkörper aus Salzbeton/Steinsalz, dessen Permeabilität im Druckbehälter unter isostatischer Einspannung auf $K < 1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ reduziert worden ist, untersucht (Abb. 1.5). Die NaCl -Lösung wurde durch eine MgCl_2 -Lösung ersetzt, gleichzeitig wurde der Lösungsinjektionsdruck um 3 bar erhöht. Dies führte dazu, dass die Permeabilität zunächst sprunghaft zunahm (Phase 3). Der Lösungsinjektionsdruck wurde wieder reduziert und anschließend konnte während der Durchströmung mit MgCl_2 -Lösung eine Abnahme der Permeabilität beobachtet werden. Nach etwa 2 Monaten stagnierte die Permeabilitätsabnahme. Anschließend wurde eine Zunahme der Permeabilität ermittelt. Der finale Permeabilitätswert lag über dem Wert der ersten Permeabilitätsmessung mit MgCl_2 -Lösung (Abb. 1.5).

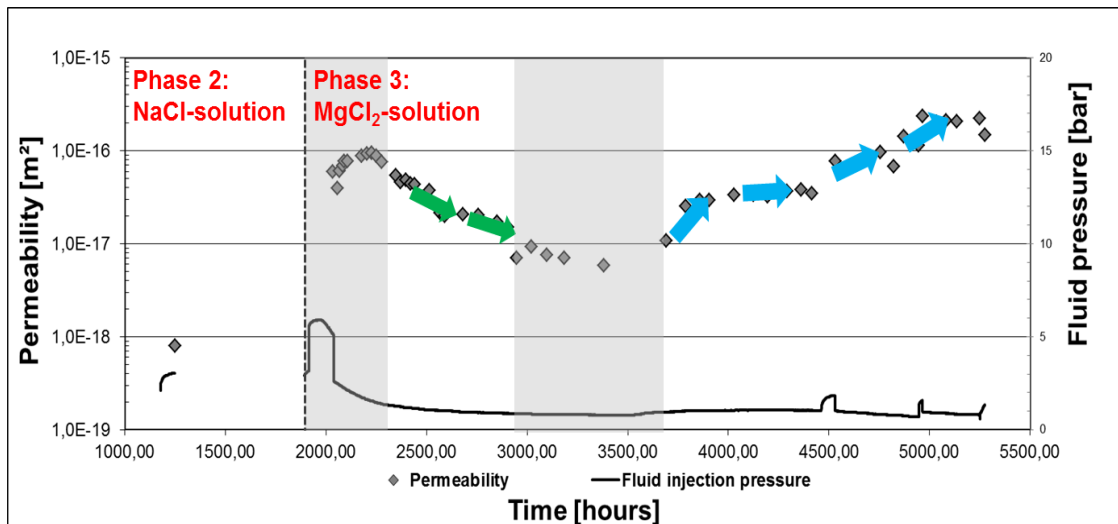


Abb. 1.5 Permeabilitätsmessung von kombinierten Prüfkörpern mit MgCl_2 -Lösung

Eine entsprechende Beobachtung wurde von /MET 03/ für eine reine Salzbetonprobe ebenfalls beschrieben. Bislang nicht berücksichtigt wurden die thermischen Einwirkungen, die durch die Wärmeentwicklung der eingelagerten Abfallgebinde hervorgerufen werden.

1.3 Deformationsverhalten von Salzgestein

In diesem Kapitel wird das grundlegende Deformationsverhalten von Salzgestein dargestellt, um die nachfolgenden TM-Versuche an Salz- und Sorelbeton besser nachvollziehen zu können. Das Verhalten dieser Spezialbetone ist aufgrund des hohen Anteils an Salzgrus stark vom Deformationsverhalten von Steinsalz geprägt.

Salz ist ein polykristallines Evaporitgestein, welches sich aus verschiedenen Salzmineralen wie z.B. Sylvit, Carnallit, Polyhalit, Kainit, Kieserit, Gips, Anhydrit und Halit zusammensetzt /BRA 08/. Für die Endlagerung ist aufgrund seiner günstigen mechanischen Eigenschaften vor allem das Steinsalz von Interesse, welches größtenteils aus Halit besteht mit geringen Einschlüssen z.B. von Kieserit, Polyhalit, Anhydrit oder auch Ton. Das Verformungsverhalten ist stark von den Kristalleigenschaften und dem Verhalten der Kristalle an den Korngrenzen abhängig /GÜN 09/. Die Temperatur, mechanische Spannungen sowie die Feuchtigkeit des Materials beeinflussen dessen Deformationsverhalten.

Zur Beschreibung des Deformationsverhaltens von Steinsalz werden die mechanischen Parameter Spannung σ , Verzerrung ε und Verzerrungsrate $\dot{\varepsilon}$ genutzt, um das mechanische Verhalten unabhängig von der lokalen Mikrostruktur beschreiben zu können. Abb. 1.6 zeigt hierzu das typische Verhalten von Steinsalz in einem verformungsgeregelten Festigkeitsversuch mit Abbildung der Spannung σ und den resultierenden volumetrischen Verzerrungen ε_{vol} . Mit Aufbringen der Spannung erfolgt zunächst eine direkte elastische Verzerrung, die vollständig reversibel ist und zu einer Kompression der Probe führt (atomare Bindungen bleiben hier erhalten).

Aufgrund der Verdichtung des Kristallgitters, verfestigt sich die Probe nachfolgend immer weiter, sodass für eine gleichbleibende Verzerrungsrate eine immer höhere Spannung aufgebracht werden muss und schlussendlich durch Versetzungen im Kristallgitter (Lösen atomarer Bindungen im Kristallgitter) irreversible, plastische Verzerrungen entstehen.

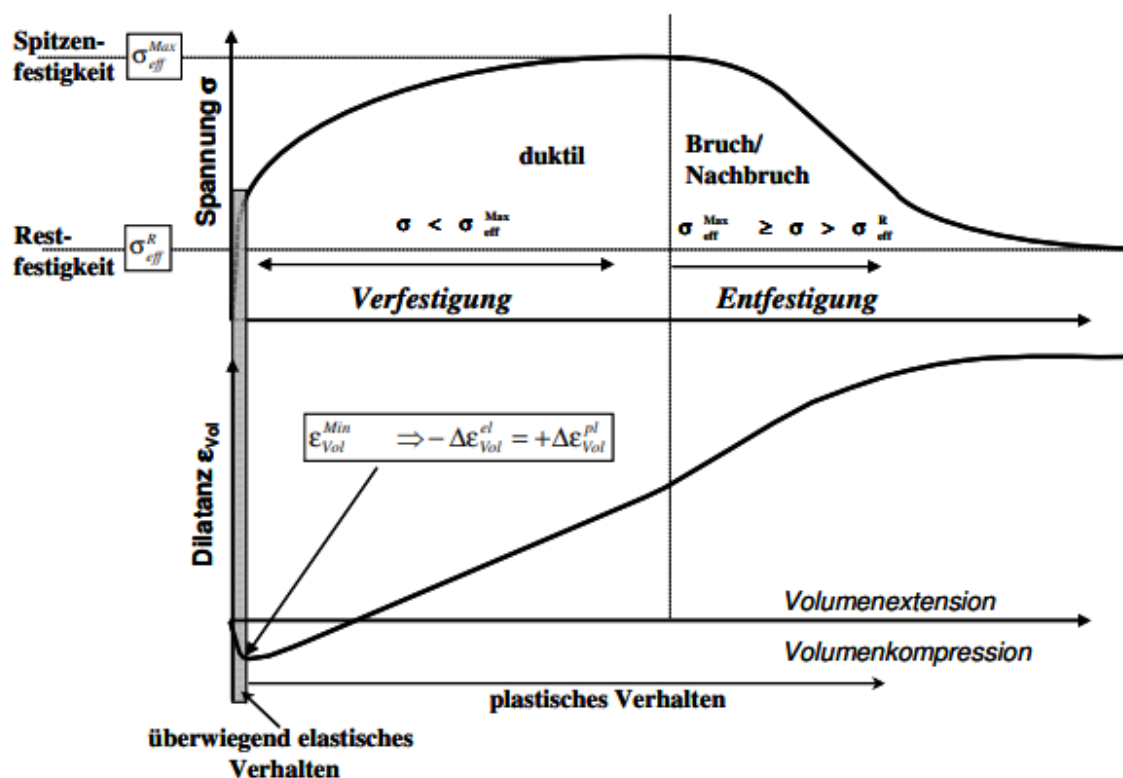


Abb. 1.6 Charakteristisches Spannungs-, Verformungs- und Dilatanz-Verhalten von Steinsalz im Festigkeitsversuch /GÜN 09/

Kommt es zu einem Aufstau solcher Versetzungen, wird das Kristallgitter immer unbeweglicher und das Material versprödet, sodass es an solchen Stellen zu Mikrorissen kommt, die wiederum zu einer Volumenzunahme (Dilatanz) des Materials führen. Ist die

Volumenzunahme durch plastische Verzerrungen größer als deren Kompaktion durch elastische Verzerrungen, so spricht man von einem duktilen Materialverhalten. Infolge der immer höheren Spannungen verfestigt sich die Probe immer weiter, bis es schlussendlich zu einem Versagen des Materials kommt, dem duktilen Bruch /GÜN 09/.

Wie eingangs erwähnt, wird das Deformationsverhalten weiterhin von der Temperatur beeinflusst (steigende Temperaturen begünstigen die Deformation), sodass sich die volumetrischen Verzerrungen zusammengefasst aus elastischen (ϵ_{el}), thermischen (ϵ_{th}), plastischen (ϵ_p) und viskosen (ϵ_v) Verzerrungen zusammen setzen /GÜN 09, ALB 80, GÜN 09, GÜN 09/. Aufgrund des stark ausgeprägten zeitabhängigen Verformungsverhaltens von Steinsalz ist eine Unterscheidung zwischen den plastischen und viskosen Verzerrungen kaum möglich, sodass diese als viskoplastische Verzerrungen (ϵ_{vp}) zusammengefasst werden.

Das nachfolgend beschriebene Kriechverhalten von Steinsalz bezieht sich auf die viskoplastischen Verzerrungen. Daher werden die zuvor beschriebenen viskoplastischen Verzerrungen nachfolgend mit den Kriechverzerrungen (ϵ_{cr}) gleichgesetzt: ($\epsilon_{vp} = \epsilon_{cr}$).

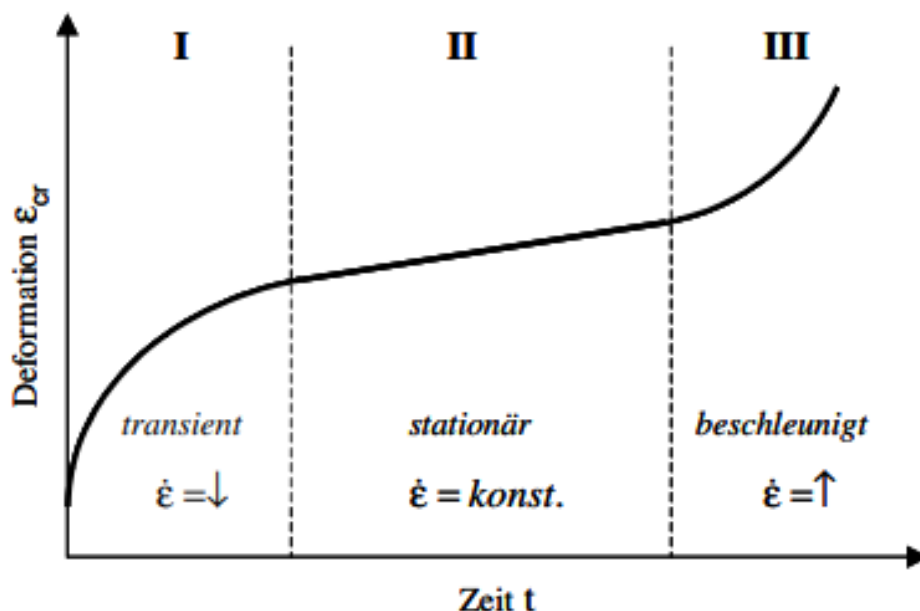


Abb. 1.7 Kriechphasen in einem Kriechversuch /GÜN 09/

Das Kriechverhalten von Salz kann anhand von drei Kriechphasen beschrieben werden /ALB 80/, /GÜN 09/:

- **Primäres oder transientes Kriechen:** Gekennzeichnet durch hohe Verzerrungsraten und eine Volumenabnahme. Die Verzerrungsraten werden bei gleichbleibender Belastung kleiner, da es zu einer Materialverfestigung kommt.
- **Sekundäres oder stationäres Kriechen:** Gekennzeichnet durch konstante Verzerrungsraten und ein gleichbleibendes Volumen.
- **Tertiäres Kriechen:** Zunahme der Verzerrungsraten und Volumenzunahme infolge der Entfestigung des Materials nach Überschreitung der Dilatanzgrenze.

Der Ablauf der oben genannten Kriechphasen bezieht sich immer auf denselben gleichbleibenden Spannungszustand. Mit jeder Erhöhung der Spannung wird ein neues transientes Kriechen initiiert, sodass die drei Kriechphasen von vorne durchlaufen werden und das transiente Kriechen nach entsprechender Zeit in das stationäre und ggfs. tertiäre Kriechen übergeht.

2 Materialien

Die Auswahl der in Betracht kommenden Materialien für das Projekt THyMeCZ wurde in Abstimmungsgesprächen zwischen GRS und BGE diskutiert. Schließlich wurden 2 Baustoffe aus der Familie der Sorelbetone und 2 aus der Familie der Salzbetone ausgewählt sowie in-situ Proben des M2 aus dem ERAM-Abdichtbauwerk und der Kontaktzone aus dem Abdichtbauwerk mit dem Salzbeton „Typ Asse“ ausgewählt und hergestellt bzw. zur Verfügung gestellt. Eine Übersicht der Baustoffe ist in der nachfolgenden Abb. 2.1 gegeben.

Sorelbeton A1 (318-Rezeptur)	Sorelbeton D4 (518-Rezeptur)	Salzbeton M2	Salzbeton M4
11,3 Ma-% MgO (Reaktivität 200 – 250 sec)	15,95 Ma-% MgO (Reaktivität 200 ± 50 sec)	16,4 Ma-% CEM III/B	14,4 Ma-% CEM III/B
63,7 Ma-% Steinsalzgrus (Größtkorn 4 mm)	68,1 Ma-% Kies / Sand (0 – 8 mm)	53,8 Ma-% Steinsalzgrus	32,8 Ma-% Steinsalzgrus
25,0 Ma-% MgCl ₂ - Lösung (4-5 molal)	15,95 Ma-% MgCl ₂ - Lösung (5 molal)	13,4 Ma-% Wasser	7,7 Ma-% Wasser 7,2 NaCl-Lsg. Typ I
In-situ Proben M2 – Abdichtung ERAM SBA – Salzbeton „Typ Asse“ (Kontaktzone)		16,4 Ma-% Steinkohleflugasche (HKV mit Prüfzeichen PA VII/21)	21,3 Ma-% Sand 16,9 Ma-% Kalksteinmehl
Salzzylinder aus der Asse und ERAM		US-Proben aus der WIPP site	

Abb. 2.1 Baustoffe zur Untersuchung in den einzelnen Arbeitspaketen

Aufgrund der Vielzahl an möglichen Materialien ist ein umfangreiches Programm aufgestellt worden. Prioritär wurden die Materialien M2 und A1 bzw. AX untersucht. Der Sorelbeton AX wurde mit einer 2 molalen MgCl₂-Lösung hergestellt, um die Durchlässigkeit zu erhöhen. Des Weiteren wurden auch kombinierte Prüfkörper bestehend aus Salzhohlzylinder, in die das zu untersuchende Abdichtmaterial eingegossen worden ist, hergestellt. Diese kombinierten Prüfkörper stellen experimentell das Modell des Abdichtsystems dar. Die kombinierten Prüfkörper mit dem Abdichtmaterial M2 wurden in der MPA-Braunschweig gegossen, der Sorelbaustoff AX wurde seitens GRS hergestellt. Der Sorelbeton D4 wurde nur für Voruntersuchungen (HMC) verwendet und stammte noch aus einer Charge von 2015, das Material M4 wurde nur als monolithische Prüfkörper in die HC- und THC-Messstände eingebaut.

2.1 Salzbeton

Salzbeton wurde für den Einsatz in Bereichen mit reinem Steinsalz entwickelt und eingehend untersucht. Die Rezepturen M2 und M4 werden von der BGE und bereits früher vom BfS/DBE untersucht. Es liegen ebenfalls aus Kernbohrungen Proben der Kontaktzone Salzbeton/EDZ aus dem 1991/1992 im Forschungsbergwerk Asse errichteten Vordamm auf der 945-m-Sohle vor, die der GRS von der DBE-Technology seinerzeit zur Verfügung gestellt wurden.

2.1.1 Rezeptur M2

Für die Herstellung des Salzbetons M2 wurde ein Hochofenzement (HZ, CEM III/B 32,5 N – LH/HS1/NA) der Fa. Holcim verwendet. Dieser entsprach den Anforderungen der DIN 1164-10 /DIN 04/ und DIN EN 197-1 /DIN 11/ sowie der Europäischen Chromatrichtlinie 2003/35/EG /EUR 06/.

Als Betonzusatzstoff des Typs II gemäß DIN EN 206-1, Stand 2010 /DIN 01/ wurde eine siliziumreiche Steinkohlenflugasche verwendet (Safament HKV, Fa. SAFA-Saarfilterasche-Vertriebs-GmbH & Co. KG). Diese entspricht den Anforderungen der DIN EN 450-1, Stand 2010 /DIN 08/.

Tab. 2.1 Mengenverhältnisse der Salzbetonbestandteile

Betonkomponente	Herkunft	Menge [kg/m ³]
Hochofenzement CEM III/B 32,5 N LH/HS/NA	Holcim (Deutschland) GmbH, Zementwerk Höver	328
Betonzusatzstoff Typ II (Steinkohlenflugasche)	SAFA-SaarfilterascheVertriebs-GmbH & Co. KG	328
Zugabewasser	Trinkwasser	267
Salzzuschlag*	Aufbereitungsrückstände Werk Zielitz der K+S GmbH	1.072
Summe		1.995

* Bei der Herstellung wurde der Feuchteanteil des Salzes berücksichtigt

Der Salzzuschlag enthält über 90 Massen-% Halit und stammte aus dem laufenden Aufbereitungsbetrieb des Kaliwerkes Zielitz. Als Zugabewasser wurde Trinkwasser gemäß DIN EN 1008 /DIN 02/ verwendet. Die Zusammensetzung des Salzbetons M2 wird in Tab. 2.1 beschrieben. Weitere Informationen bzgl. des Materials und seiner Daten finden sich in /DBE 09/ und in /DBE 04/.

2.1.2 Rezeptur M4

Bei den Ausgangsstoffen des Salzbetons M4 handelt es sich um Bindemittel (Zement der Spezifikation CEM III/B 32,5 - NW/HS/NA nach DIN EN 197-1 /DIN 11/), einen anorganischen Zusatzstoff (Kalksteinmehl) sowie Gesteinskörnung bzw. Zuschlag (Sand und Salz). Als Bindemittel wurde ein Zement der Spezifikation CEM III/B 32,5 - NW/HS/NA nach DIN EN 197-1 verwendet. Der Hochofenzement erfüllte somit die Anforderungen der DIN EN 197-1 an einen Normalzement mit niedriger Hydratationswärme. Der Zement muss den Anforderungen der DIN 1164-10 /DIN 04/ und der DIN EN 197-1 /DIN 11/ entsprechen. Das Kalksteinmehl ist ein anorganischer Zusatzstoff des Typs I nach DIN EN 206 /DIN 01/ und entspricht den Vorgaben der DIN EN 13043 /DIN 15a/ sowie der DIN EN 197-1, Abschnitt 5.2.6 /DIN 11/. Als Gesteinskörnung wurden Sand und Salzzuschlag geogenen bzw. natürlichen Ursprungs verwendet.

Tab. 2.2 Chemischer Stoffbestand der NaCl-Lösung Typ I. Angabe der gelösten Ionen in Massenanteilen in Prozent (Massen-%) und Gramm pro Liter (g/L) sowie der Dichte in Gramm pro Kubikzentimeter (g/cm³)

Gelöste Ionen	[Massen-%]			[g/L]		
	Minimalwert	Mittelwert	Maximalwert	Minimalwert	Mittelwert	Maximalwert
Na ⁺	9,10	9,58	10,21	107,8	114,5	123,6
K ⁺	0,00	0,28	0,46	0,0	3,3	5,5
Mg ²⁺	0,00	0,07	0,11	0,5	0,9	1,3
Ca ²⁺	0,02	0,12	0,23	0,2	1,4	2,7
Cl ⁻	14,1	15,12	16,16	165,9	180,8	195,7
SO ₄ ²⁻	0,30	0,44	0,60	3,6	5,2	7,1
Dichte [g/cm ³]	1,188	1,196	1,204	1,184	1,196	1,211

Tab. 2.3 Zusammensetzung des Salzbetons M4 in kg/m³ und Massenanteile in Prozent (Massen-%)

Betonkomponenten/ Ausgangsstoff	Menge je m ³ Salzbeton [kg/m ³]	Anteil [Massen-%]
Zement	300	14,4
Kalksteinmehl	350	16,9
Sand	442	21,3
Salzzuschlag	675	32,5
NaCl-Lösung Typ I	150	7,2
Wasser	160	7,7
Summe	2.077	100,0

Der Natursand (vgl. DIN EN 206-1 /DIN 01/, Abschnitt 3.1.24) erfüllte die Spezifikationen der DIN EN 12620 /DIN 15b/ bzw. der DIN EN 13139 /DIN 15c/. Zum Anmischen des Salzbetons wurde Frisch- bzw. Leitungswasser verwendet sowie eine konzentrierte NaCl-Lösung, die im Folgenden als NaCl-Lösung Typ I bezeichnet wird. Diese Lösung wurde durch Auflösen von Salzzuschlag in Leitungswasser hergestellt. Der chemische Stoffbestand der NaCl-Lösung Typ I ist in Tab. 2.2 dargestellt. Die Bestandteile und die Mengenanteile der Ausgangsstoffe des Salzbetons M4 beschreibt die Tab. 2.3.

2.1.3 Asse Salzbeton

Die Referenzrezeptur für Salzbeton in der Asse-Schachtanlage besteht aus Hochofenzement, Steinsalzgrus und NaCl-Lösung. Die untersuchten Prüfkörper der Kontaktzone wurden nach der Errichtung des Vordammes gebohrt. Die Zusammensetzung ist wie folgt:

- Hochofenzement: 18 Massen-%
- Steinsalzgrus: 72 Massen-%
- NaCl-Lösung: 10 Massen-%

In diesem Projekt wurden ausschließlich Prüfkörper der Kontaktzone untersucht.

2.2 Sorelbeton AX

Sorelbeton wurde für den Einsatz in Steinsalzformationen mit Kalilagern entwickelt und ist bereits eingehend untersucht worden. Erfahrungen mit Sorelbeton für den Bau von Dichtelementen im Steinsalz bestehen seit mehr als 100 Jahren. Sorelbeton besteht aus gemahlenem Salz, Magnesiumoxid (MgO) und MgCl₂-Lösung. Beim Aushärten entstehen Sorelphasen /FRE 07/. Für die Herstellung von Sorelbeton gibt es verschiedene Rezepte und Verfahren.

In den hier dargestellten Untersuchungen wurde die Rezeptur AX verwendet. Die Zusammensetzung ist in Tab. 2.4 gegeben.

Tab. 2.4 Zusammensetzung von Sorelbeton AX im Vergleich zum A1

Betonkomponenten/ Ausgangsstoff A1	Betonkomponenten/ Ausgangsstoff AX	Menge je m ³ Salzbeton [kg/m ³]	Anteil [Massen-%]
Magnesium oxide (Reaktivität 200-250 s)	Magnesium oxide (Reaktivität 200-250 s)	218	11,3
Crushed salt	Crushed salt	1237	63,7
MgCl ₂ -solution (4-5 molal)	MgCl ₂ -solution (2 molal)	485	25
Summe		1940	100

Die so genannte 318-Phase (3Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O) entsteht beim Aushärten von Sorelbeton A1/AX. Für die Bildung der 3-1-8-Phase ist es notwendig, die Reaktivität von MgO und die Molalität der MgCl₂-Lösung wie in /FRE 15/ beschrieben zu berücksichtigen. Der Sorelbeton für die folgenden Untersuchungen wurde im GRS-Labor hergestellt.

2.3 Herstellung von Prüfkörpern

Die Prüfkörper (PK) wurden im Auftrag der GRS gGmbH Braunschweig von der Materialprüfanstalt für das Bauwesen in Braunschweig, die in Kooperation mit dem Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig arbeitet, angefertigt.

Für die betrachteten Versuche wurden monolithische und kombinierte Prüfkörper, die aus Steinsalz und Salzbeton M2 bestehen, verwendet. So gesehen stellt der Prüfkörper ein einzelnes Dichtsystem aus Salzbeton M2 im Salzgestein im Labormaßstab dar. Diese kombinierten Proben setzen sich aus einem hohlen Salzzylinder (Höhe: 100 mm, $\varnothing_a$ 70 mm, $\varnothing_i$ 35 mm) und einem Kern aus Salzbeton M2 ($\varnothing$ 35 mm) zusammen. Die Salzzylinder sind aus einem Bohrkern, der aus der EDZ eines in situ-Dammbauwerks entnommen wurde, hergestellt. Der Beton wurde direkt in den Salzzylinder eingegossen. In der Abb. 2.2 ist der Aufbau eines kombinierten Prüfkörpers schematisch dargestellt.

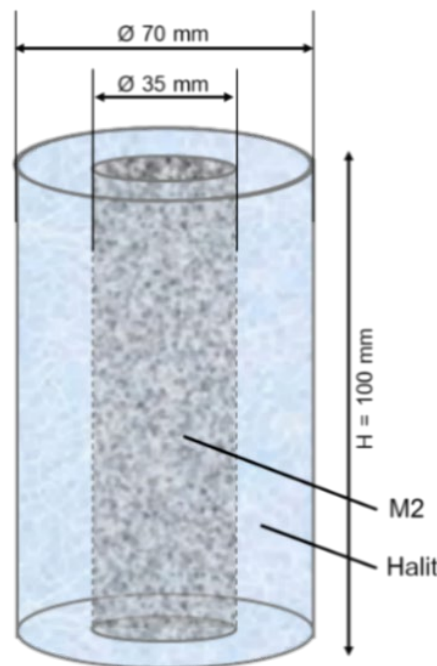


Abb. 2.2 Schema eines kombinierten Prüfkörpers

Für die Versuche sollte der Prüfkörper im Idealfall eine Anfangspermeabilität von $K \sim 10^{-18} \text{ m}^2$ aufweisen, damit ein möglicher Durchfluss technisch gut messbar ist und sie damit auch der ursprünglich angenommenen Zielpermeabilität eines Abdichtbauwerkes entspricht. Jeder einzelne Prüfkörper wird umfangreich für den Versuch präpariert. Das bedeutet, dass er auf die vorgegebenen Maße in einer Drehbank abgedreht wird und herausgebrochene Ecken und scharfe Kanten mit Zweikomponentenkleber ausgespachtelt werden, damit das Gummijacket, das die gesamte Probe inklusive der Hydraulikstempel umschließt, durch die aufgebrachte Belastung nicht beschädigt wird. So wird bei den HMC- und THMC-Versuchen ein Eindringen von Ringraumöl in den Strömungsraum vermieden.

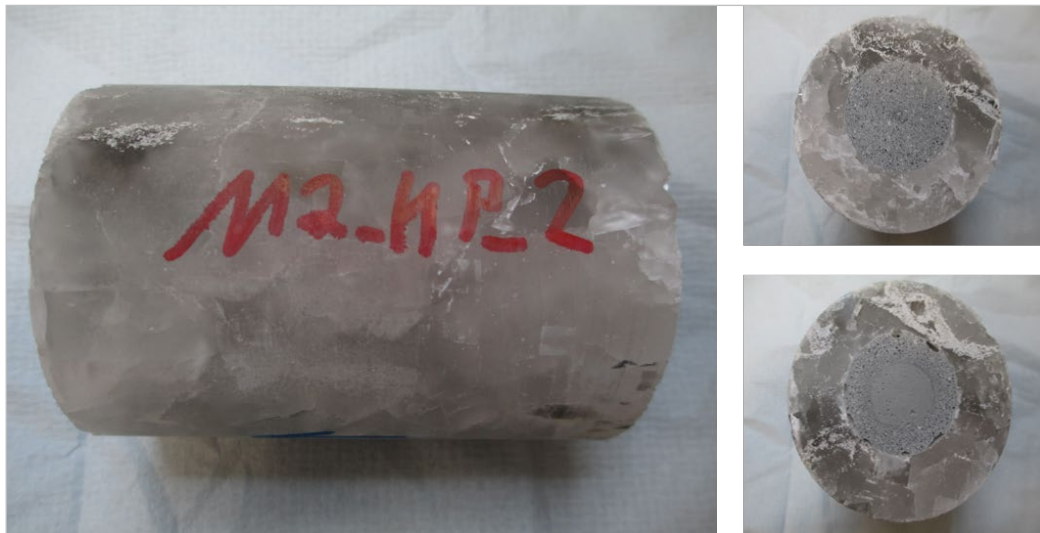


Abb. 2.3 Darstellung des Prüfkörpers M2_KP2 vor Probeneinbau

2.4 Herstellung von Salzlösungen

Als salinare Lösungen für die Durchströmungs -und Korrosionsuntersuchungen der Baustoffe wurden eine gesättigte NaCl-Lösung, IP21-Lösung sowie eine Q-TEC 4.0 Lösung hergestellt. Die Lösungen wurden nach GRS-Laboranweisungen hergestellt. Die zur Herstellung der Salzlösungen eingesetzten Salze hatten ein Reinheitsgrad von mind. 99% (s. Tab. 2.5).

Tab. 2.5 Komponenten für die Herstellung der Salzlösungen mit Reinheitsgrad

Salz	Lösungskomponenten			Reinheit
	Formel	Herkunft	Artikel-Nr.	
Natriumchlorid	NaCl	VWR Chemicals	27800.460	min. 99% Rectapur
Kaliumchlorid	KCl	VWR Chemicals	26759.462	min. 99% Rectapur
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	VWR Chemicals	28114.260	p.A.
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	MgSO ₄ ·7H ₂ O	A.R.C.O.-Chemie GmbH	196850100	99%, reinst.
Magnesiumchlorid-Hexahydrat	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Merck	1.05832.9029	99.0 - 101.0% emprove

2.4.1 Reinstwasser

Die Herstellung von Reinstwasser erfolgte durch Demineralisierung von Leitungswasser durch Ionenaustausch.

2.4.2 Gesättigte NaCl-Lösung

Die gesättigte NaCl-Lösung wurde durch Auflösen von Halit in deionisiertem Wasser hergestellt.

2.4.3 IP21-Lösung

Als weitere Lösung für die Korrosionsuntersuchungen diene eine Lösung der Zusammensetzung nahe dem invarianten Punkt Q. Die IP21-Lösung bildet sich durch Eindringen von Wasser in den Kalispiegel und ist eine mit Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sylvin (KCl), Kainit ($\text{K}_4\text{Mg}_4[\text{Cl}_4\text{SO}_4]_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), Halit (NaCl) und Polyhalit ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gesättigte hexäre Lösung des Systems der ozeanischen Salze. Für die Herstellung der IP21-Lösung wurden Natriumsulfat, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid-Hexahydrat in deionisiertem Wasser aufgelöst.

2.4.4 Q-TEC 4.0 Lösung

Als weitere Lösung für die Korrosionsuntersuchungen diene eine Lösung nahe dem invarianten Punkt Q, im weiteren technische Q-Lösung (Q-TEC 4.0 Lösung) bezeichnet. Die Q-Lösung ist eine an Carnallit, Sylvin, Kainit und Halit gesättigte quinäre Lösung des Systems der ozeanischen Salze.

Da es schwierig ist eine Lösung am invarianten Punkt Q herzustellen, wurde von der GRS eine technische Q-Lösung (Q-TEC 4.0 Lösung) entwickelt /BGE 20/. Die Q-TEC 4.0 Lösung wurde so definiert, dass die Mg-Konzentration in Lösung bei ca. 4 mol/kg H_2O liegt.

Zuerst wird das Reinstwasser eingewogen; die Wassertemperatur sollte dabei bereits Raumtemperatur besitzen. Danach wird die entsprechende Salzmenge hinzugegeben und unter Rühren aufgelöst. Für die Entwicklung der Q-TEC 4.0 Lösung wurden Natriumsulfat, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat-Heptahydrat, Magnesiumchlorid-Hexahydrat

und Natriumchlorid in deionisiertem Wasser aufgelöst und nach einem Tag mit Natriumchlorid aufgesättigt (s. Tab. 2.5).

2.5 Lösungszusammensetzungen der hergestellten/berechneten Lösungen

Die hergestellten Lösungen wurden im akkreditierten GRS-Labor chemisch analysiert. Die Elementkonzentrationen, Dichte und pH sind in der Tab. 2.6 zusammengefasst.

Tab. 2.6 Lösungszusammensetzung der hergestellten NaCl-, IP21- und Q-TEC 4.0 Lösung [mg/l]

Element	NaCl-Lösung (gesättigt)	IP21-Lösung	Q-TEC 4.0 /BGE 20/
	[mg/l]		
Na	128.000	9.890	10.500
K	<0,0495	21.700	19.700
Ca	<0,00105	<0,00108	8,90
Mg	<0,0349	91.500	86.500
Cl	193.000	274.000	270.000
SO ₄	<0,0019	24.700	22.500
Dichte [g/cm ³], 25°C	1,2000	1,2898	1,2836
pH	6,4	4,7	5,3

Tab. 2.7 Lösungszusammensetzung der NaCl- und IP21-Lösung sowie der Q-TEC 4.0 Lösung [mol/kg_{H2O}]

Element	NaCl-Lösung /MET 03/	IP21-Lösung /MET 03/	Q-TEC 4.0
	[mol/kg _{H2O}]		
Na	6,1	0,463	0,522
K	-	0,556	0,576
Ca	-	0,000	0,000
Mg	-	4,250	4,070
Cl	6,1	8,892	8,710
SO ₄	-	0,314	0,268

3 Experimentelle Methoden

3.1 Kaskadenversuch (C)

In der GRS wurde in Anlehnung an bzw. unter Berücksichtigung von nationalen und internationalen Standardverfahren ein Auslaugversuch entwickelt, der es erlaubt, schrittweise (in mehreren Kaskaden) den chemischen Reaktionspfad der Wechselwirkung zwischen Feststoff und Lösung in Richtung thermodynamisches Gleichgewicht zu belegen (Kaskadenversuch). Zu diesen Standardverfahren gehören:

- Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (DEV S4),
- Toxicity Characteristic Leaching Procedure EPA 1311 (TCLP),
- Kaskadenauslaugung (Wisconsin Test A und B).

Bei einem Kaskadenversuch werden Feststoff und Lösung in einem bekannten initialen Massenverhältnis vermischt und ins Gleichgewicht gebracht. Eine bestimmte Menge Feststoff reagiert über einen definierten Zeitraum unter ständiger Bewegung mit einer festgelegten Lösungsmenge bzw. einem bestimmten Lösungsvolumen. Kaskadenversuche stellen eine Aneinanderreihung von Batchversuchen dar, bei denen die äquilibrierte Lösung (Eluat) als Ausgangslösung der nächsten Kaskade dient. Auf diese Weise kann eine große Bandbreite von Feststoff-/Lösungsverhältnissen abgedeckt werden. Im Kaskadenversuch entspricht jeder experimentelle Schritt (Kaskade) einem Punkt auf dem Reaktionspfad. Dieser ist spezifisch für unterschiedliche Massenverhältnisse aus eingesetzter Lösung und Feststoff und wird durch entsprechende Gleichgewichtszusammensetzungen der Lösungs- und der Festphase charakterisiert.

Für die Auslauguntersuchungen wurde das Probenmaterial aufbereitet, wobei zunächst die Randbereiche des Probenmaterials entfernt wurden. Im Anschluss wurde die Probe zerkleinert (Backenbrecher) und mit einer Kugelmühle auf 350 µm aufgemahlen. Die Äquilibrierungszeit je Kaskade ist so zu wählen, dass am Ende jeder Kaskade annähernd ein Gleichgewicht erreicht ist. Mit fortschreitender Kaskadenanzahl werden immer größere Feststoff-/Lösungsverhältnisse erreicht, die in Korrelation mit den Konzentrationen der analysierten Elemente den Reaktionspfad der Reaktion zwischen Feststoff und Lösung charakterisieren. Er simuliert somit eine sehr langsame Durchströmung einer Lösung durch einen Feststoff (Barriere). Die Prinzipskizze eines Kaskadenversuches ist in Abb. 3.1 dargestellt.

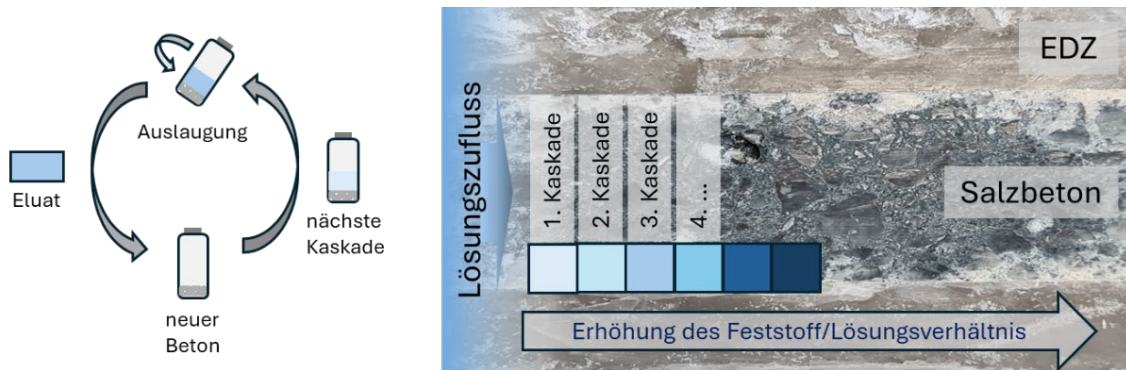


Abb. 3.1 Schematische Darstellung der Langzeitkorrosionsversuche

Nach erfolgter Auslaugung wird das Eluat abgetrennt und seine Zusammensetzung mittels ICP-OES und ICP-MS sowie weiterer Methoden bestimmt. Das abfiltrierte Eluat lässt man in der nächsten Kaskade mit neuem Feststoff reagieren. Es wird angestrebt, durch die Versuche möglichst realitätsnahe Feststoff-/Lösungsverhältnisse zu erreichen. Standardmäßig wird ein Feststoff-/ Lösungsverhältnis von 0,33 je Kaskade angewendet. Die Versuche werden unter Inertgas bei $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ gefahren. Das Schüttelregime wird durch die Drehfrequenz beim Rollschüttler realisiert (Abb. 3.2, links). Das Umfüllen in die nächste Kaskade erfolgt mittels Druckfiltration unter N_2 -Atmosphäre in einem sogenannten SoloLab (Abb. 3.2, rechts). Die Versuchsdurchführung wurde von der GRS entwickelt, um mit möglichst großem Anfangsvolumen und langen Versuchslaufzeiten eine möglichst große Anzahl an Kaskaden fahren zu können.

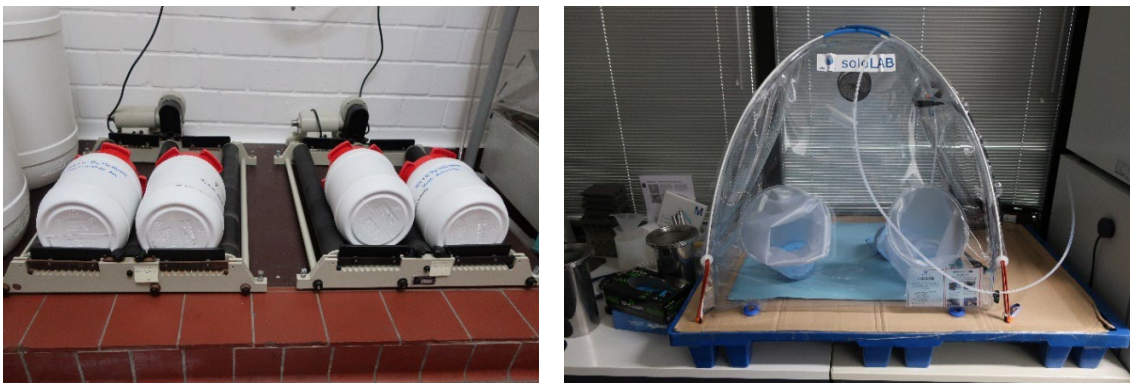


Abb. 3.2 Rollschüttler mit Auslauggefäßen (links) und SoloLab zur Druckfiltration der Eluate

Des Weiteren zeigten die Blindwertkonzentrationen, dass sich die eingesetzten Weithalsfässer am besten für die zu untersuchenden Parameter eignen. Die Anzahl der Kaskaden wird durch die stetig abnehmende Eluatmenge begrenzt. Es ist unvermeidlich, dass nach jeder Kaskade weniger an Eluat für die darauffolgende Kaskade zur

Verfügung steht, da stets ein gewisser Anteil der Lösung am Feststoff haften bleibt und ein anderer Anteil für die Analyse benötigt wird. Der Kaskadenversuch muss daher abgebrochen werden, sobald die verfügbare Lösung für eine weitere Kaskade nicht mehr ausreicht. Dieser Umstand setzt dem realisierbaren Feststoff-/Lösungsverhältnis eine experimentell bedingte Grenze.

Die Analytik der Eluate wurde im Rahmen von Laborprüfungen des GRS-Labors durchgeführt. Die Eluate wurden mit unterschiedlichen analytischen Verfahren untersucht. Die Analysen der Lösungen wurden nach aktuellem Stand der Technik, geltenden Normen (DIN) sowie Richtlinien durchzuführen. Als Prüfung auf Richtigkeit der Ionengehalte wurde die Anionen-Kationen-Bilanz berechnet und auf Plausibilität geprüft (s. Kap. 3.6).

Des Weiteren wurde die Dichte mittels Schwingungsmessgerät, d. h. Biegeschwinger (3 Nachkommastellen) inkl. Temperaturmessung, und der pH-Wert der Eluate bestimmt, um das geochemische Milieu zu charakterisieren.

3.2 Durchströmungsversuche in Advektionszellen (HC)

Für die Messung der Permeabilität wurden die Baustoffe mit der jeweiligen Lösung in einem von der GRS aufgebauten Permeabilitätsmessstand ohne die Aufbringung einer isostatischen Spannung (Manteldruck) durchströmt. Hierzu wurden die Prüfkörper mit einem Kautschuk (Araldit) in Metallrohre eingegossen. Zur Komplettierung der Advektionszelle wurden an den beiden Enden Verschlusskappen aufgeschraubt. Diese kann nun über Schnellkupplungen oder Verschraubungen der Fa. Swagelok in den Advektionsmessstand eingebaut werden. In der Abb. 3.3 sind der schematische Aufbau einer Advektionszelle sowie ein Foto des in Araldit eingegossenen Prüfkörpers Salzbeton/Salzzylinder dargestellt.

Der Versuchsaufbau ist schematisch und photographisch in der Abb. 3.4 dargestellt. Über die zentrale Gasversorgung wird N_2 -Gas über auf Gaswaschflaschen gegeben. In den Waschflaschen befinden sich die für die Durchströmungen zu verwendenden Lösungen (IP21, NaCl). Mit dem so erzeugten Injektionsdruck wurden die Prüfkörper mit der entsprechenden Lösung und dem eingestellten Druck beaufschlagt. Der Volumenstrom wurde dabei standardmäßig gravimetrisch über die ausströmende Lösung gemessen. Allerdings kann der austretende Volumenstrom auch mittels einer Quizix-Pumpe

gemessen werden. Hierfür wurden die Advektionszellen kurzfristig aus dem Advektionsstand ausgebaut und an eine Quizix-Pumpe angeschlossen (s. Kap. 4.1.3).

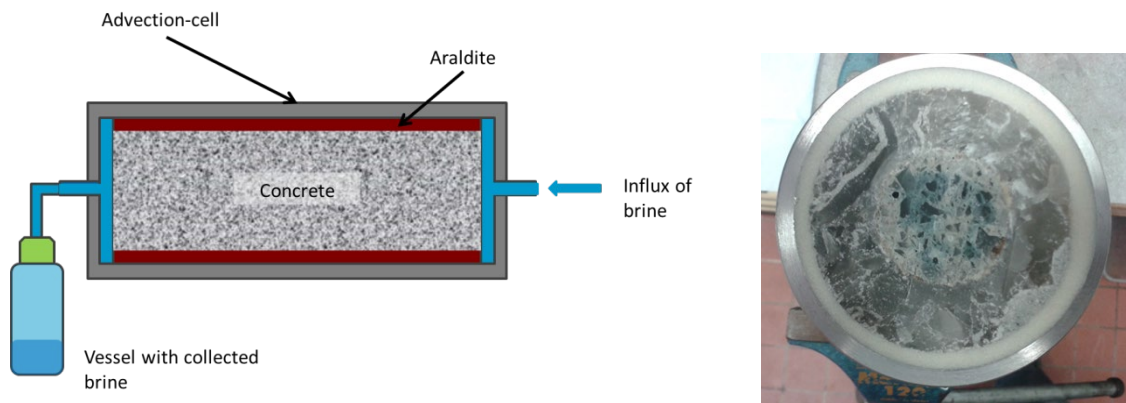


Abb. 3.3 Schematischer Aufbau einer Advektionszelle (links) und Foto eines eingegossenen Prüfkörpers Salzbeton/Salzzylinder

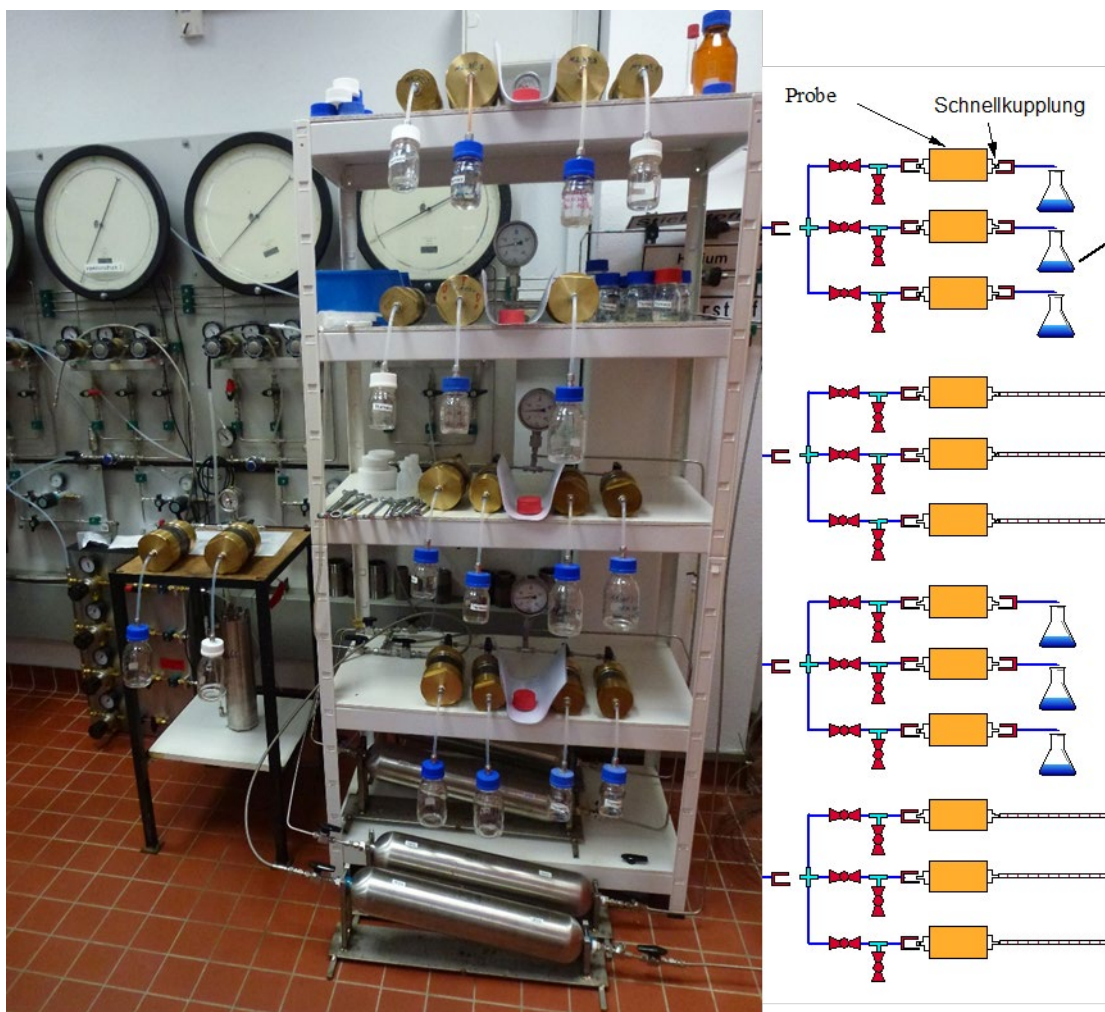


Abb. 3.4 Schematischer Aufbau und Foto des HC-Permeabilitätsmessstandes

3.3 Durchströmungsversuche in Advektionszellen bei erhöhter Temperatur (THC)

Zur Untersuchung der Permeabilitätsentwicklung eines Baustoffes im Kontakt zu salina-
rer Lösung bei erhöhter Temperatur (60°C) wurde ein THC-Messstand errichtet, wobei
der Aufbau entsprechend den HC-Versuchen in einem Klimaschrank realisiert worden
ist. Die Abb. 3.5 zeigt den Aufbau des THC-Messstands. Mittels Gasdrucks (N_2 , rote,
temperaturbeständige PEEK-Leitung) werden die Prüfkörper über eine Waschflasche
mit Lösung beaufschlagt. Der Volumenstrom wird gravimetrisch über die ausströmende
Lösung ermittelt.

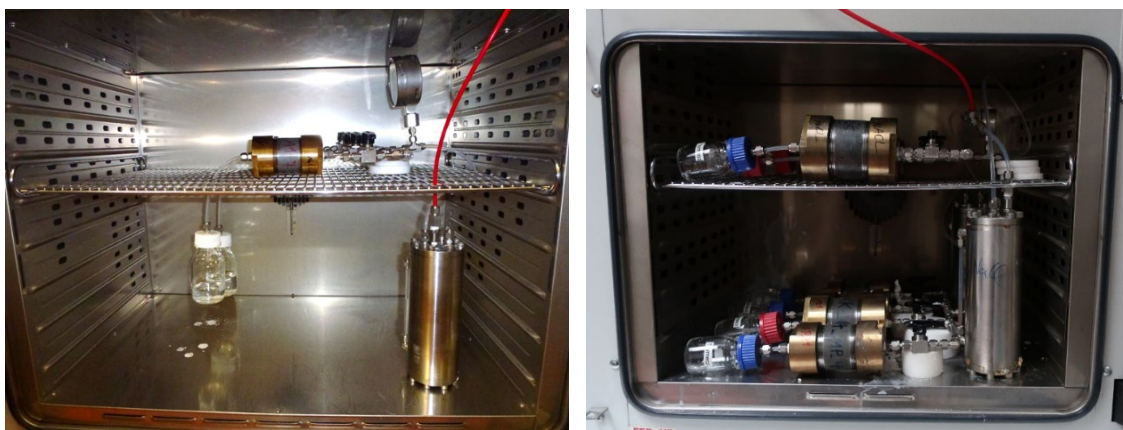


Abb. 3.5 Versuchsaufbau des THC-Messstands in einem Thermoschrank: Gas-
waschflasche (rechts), Advektionszelle (Mitte) und Auffanggefäße für die
durchströmte Lösung (links)

3.4 Durchströmungsversuche in Hassler-Zellen (HMC)

Die Untersuchungen zur Entwicklung der Baustoffe und der hergestellten Modellabdicht-
systeme zwischen Steinsalz und zementbasiertem Dichtbaustoff bei Lösungszutritt unter
Berücksichtigung mechanischer Einflüsse (HMC) wurden in Manteldruckzellen (Hassler-
Zellen) durchgeführt. Es stehen 4 Hassler-Zellen zur Verfügung, so dass vier Prüfkörper
gleichzeitig untersucht werden können. Um einen axialen Durchfluss von Gas oder Flüs-
sigkeit zu ermöglichen und die Systempermeabilität zu bestimmen, sind die Hydraulik-
stempel über Kapillare an Edelstahlflaschen, in denen sich die entsprechende Lösung
oder das Gas für die Permeabilitätsmessungen befindet, angeschlossen. Auf der Aus-
gangsseite kann der Volumenstrom gravimetrisch bestimmt werden, für Gas-Permeabi-
litäten wird der Volumenstrom über die Wasserverdrängung in einer Bürette bestimmt.
Die Abb. 3.6 zeigt den schematischen Versuchsaufbau des HMC-Messstandes.

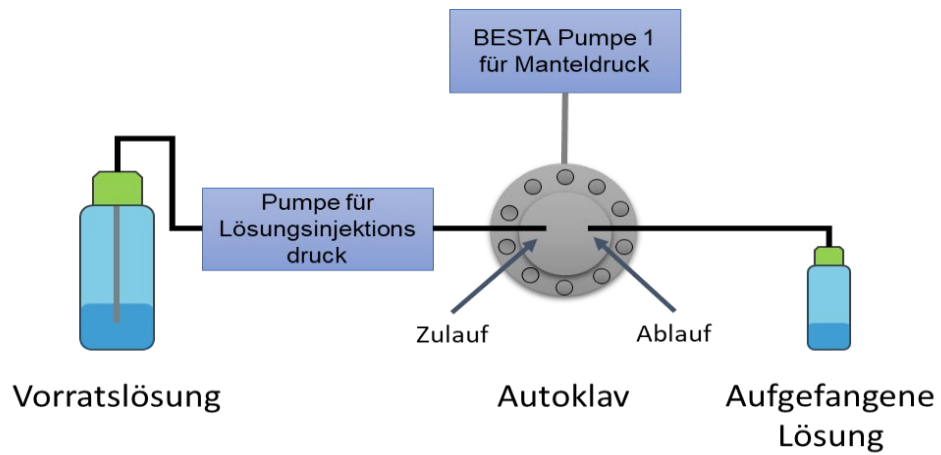


Abb. 3.6 Vereinfachte Darstellung des Versuchsaufbaus der HMC-Versuche



Abb. 3.7 Versuchsaufbau zur Durchführung der Permeabilitätsmessungen von kombinierten Prüfkörpern in Hassler-Zellen (Manteldruckzellen)

In der Abb. 3.7 ist oben links ein Prüfkörper, die Gummimanschette und ein Auflagestempel dargestellt. Der mit Auflagestempeln versehene Prüfkörper wird in die Hassler-

Zelle eingebaut, in der nach Befüllung mit Öl der entsprechende Manteldruck aufgebracht werden kann. Jeder einzelne Prüfkörper wird umfangreich für den Versuch präpariert. Das bedeutet, dass er auf die vorgegebenen Maße in einer Drehbank abgedreht wird und herausgebrochene Ecken und scharfe Kanten mit Zweikomponentenkleber ausgespachtelt werden, damit das Gummijacket, das die gesamte Probe inklusive der Hydraulikstempel umschließt, durch die aufgebrachte Belastung nicht beschädigt wird. So wird ein Eindringen von Ringraumöl in den Strömungsraum vermieden. Im Anschluss wird der Prüfkörper in die Hassler-Zelle eingebaut.

Der Einschlussdruck, der in den Hassler-Zellen auf den Prüfkörper wirkt, wird durch Öl (Minimalspannung) mit Hilfe einer Syring-Pumpe und durch das entsprechende Fluid (Injektionsdruck) erzeugt. Je nach Randbedingungen kann dieser Druck variieren. Der Druck des Fluids muss weniger als 70 % des Öldrucks betragen, um einen Durchfluss entlang der Oberfläche zwischen Probe und Gummimantel zu vermeiden.

3.5 Untersuchung des thermisch-mechanischen Verformungsverhaltens in einer TDZ-Maschine (TM)

Ziel der thermisch-mechanischen Versuche ist es, das Deformationsverhalten von Salz- und Sorelbeton unter dem Einfluss mechanischer und thermischer Randbedingungen zu untersuchen. Hierfür steht in der GRS Braunschweig eine Torsions-Druck-Zug-Maschine (TDZ-Maschine) zur Verfügung, in der zylindrische Prüfkörper untersucht werden können.

Der zylindrische Prüfkörper hat einen Durchmesser von 50 mm und eine Höhe von 100 mm. Der Prüfkörper wird in der Drehbank auf die entsprechenden Maße abgedreht. Evtl. vorhandene Vertiefungen auf der Mantelfläche werden mit einer Spachtelmasse gefüllt und nach dem Trocknen mit Sandpapier geglättet. Mit diesem Vorgehen soll eine Schädigung des Gummijackets durch scharfe Kanten vermieden werden, in welches der Prüfkörper für den Versuch eingesetzt wird. Anschließend erfolgt der Einbau des Prüfkörpers inklusive des Gummijackets in die TDZ-Maschine. Während des Versuchs wird der Ringraum zwischen dem Prüfkörper (im Gummijacket) und der Mantelglocke zum Aufbringen des Manteldrucks mit Öl gefüllt. Die Axialkraft wird mittels einer Kraftmessdose aufgebracht. Durch Wegaufnehmer und eine Umfangmesskette werden die Verzerrungen des Prüfkörpers ermittelt. Die Öltemperatur innerhalb der Mantelglocke wird über zwei Heizplatten an den beiden Stirnseiten des Prüfkörpers reguliert. Die in Abb.

3.8 abgebildeten Syring-Pumpen für die Durchströmung des Prüfkörpers werden in dem hier beschriebenen TM-Versuch nicht verwendet und sind dementsprechend inaktiv.

Im geowissenschaftlichen Labor der GRS Braunschweig steht für Kriechversuche ein Dauerprüfstand in Form einer triaxialen Prüfmaschine zur Verfügung (s. Abb. 3.9). Der Triaxialstand weist zusätzlich eine Einrichtung zur Temperaturkontrolle auf. Zur Trennung zwischen Prüfkörper und Ringraumlösung wird die Probe in ein Gummijacket eingefasst und in den Triaxialstand eingebaut. Es werden Wegaufnehmer (axiale Verformungen) und eine Umfangsmesskette (radiale Verformung) zur Erfassung der Verformung installiert. Angestrebt ist die Einspannung des Prüfkörpers unter isotropen Randbedingungen. Dies ist jedoch technisch nicht zu realisieren, so dass eine minimal benötigte Deviatorspannung mit ca. 1 MPa anliegt und ein annähernd hydrostatischer Spannungszustand gegeben ist.

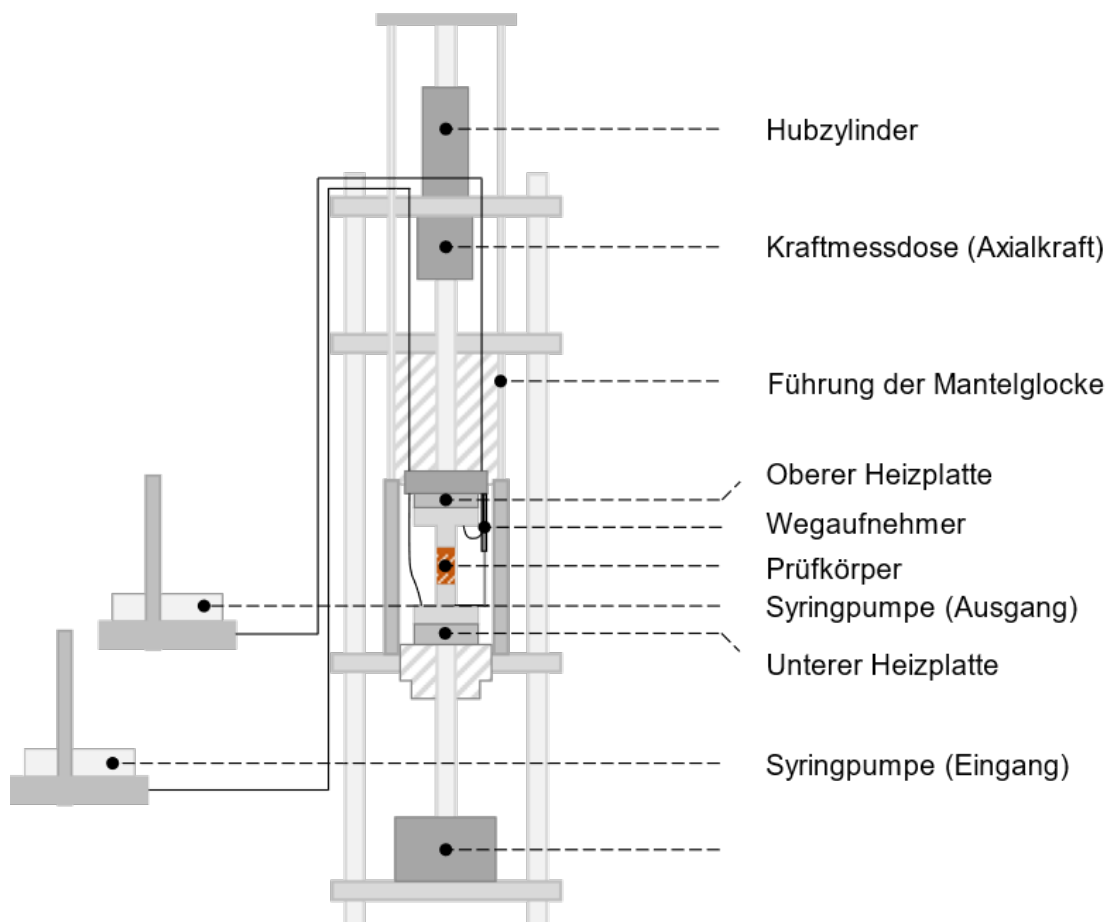


Abb. 3.8 Schematischer Aufbau der TDZ-Maschine (TM)

Das Prüfverfahren besteht aus einer 3-stufigen mechanischen Lasterhöhung bei konstanten Temperaturbedingungen (Phase 1) und anschließend einer thermischen Belas-

tung mit drei Temperaturwechseln bei konstanter Spannung. Zum Versuchsende wird der Prüfkörper mechanisch entlastet und die Temperatur auf die Ausgangstemperatur gesenkt (Phase 2) (s. Kap. 3.4.1).

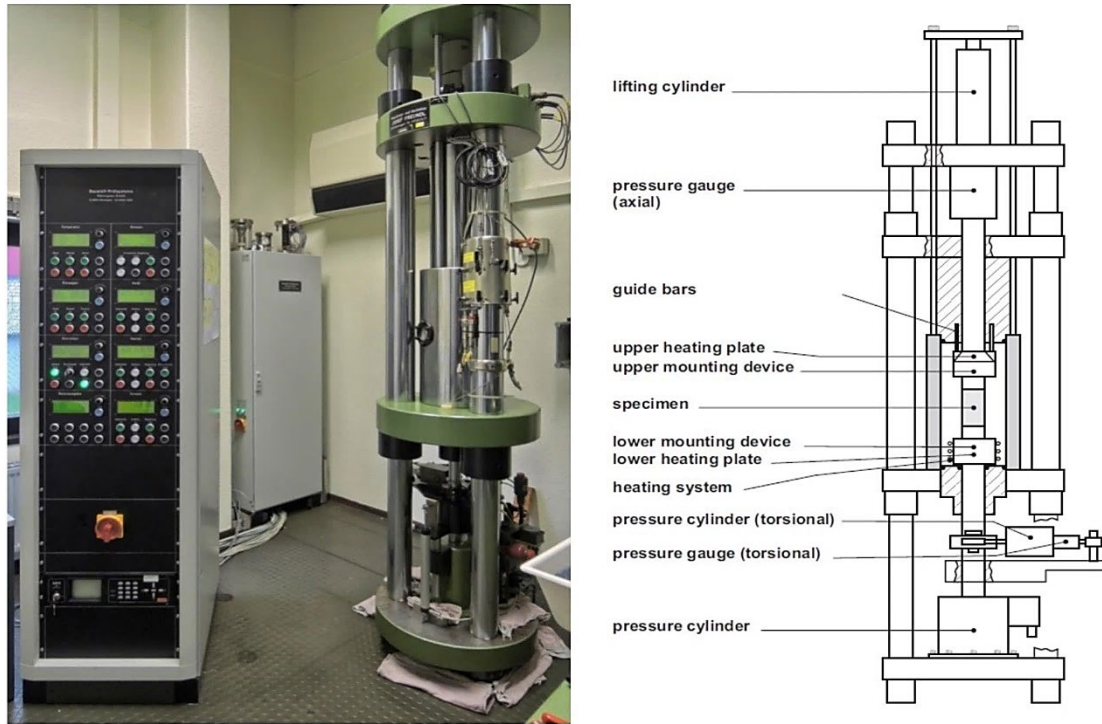


Abb. 3.9 Versuchsaufbau und -technik eines triaxialen Prüfstandes

3.6 Durchströmungsversuche in einem THMC-Messstand

Zur Untersuchung der Entwicklung der Baustoffe und der hergestellten Modellabdichtsysteme zwischen Steinsalz und zementbasiertem Dichtbaustoff bei Lösungszutritt unter Berücksichtigung mechanisch-thermischer Einflüsse (THMC) wurde ein THMC-Messplatz konzipiert und aufgebaut, mit dem zum ersten Mal THMC-gekoppelte Untersuchungen durchgeführt werden können. In diesem können Permeabilitätsmessungen bei isostatischen Drücken bis 15 MP und Temperaturen bis 60°C durchgeführt und so die Untersuchungen unter unterschiedlichen T-P-Endlagerbedingungen erfolgen. Das „Herz“ der Anlage bildet eine Quizix-Doppelkolbenpumpe, deren Elektronik bis 60°C ausgelegt ist. Mit dieser Versuchsanordnung ist es möglich, sowohl die einströmende als auch die ausströmende Lösung volumetrisch zu erfassen. Alternativ können bei Systemen mit sehr geringer Permeabilität (ohne Ausströmlösung) auch zwei Systeme parallel gefahren werden. Mit Hilfe dieser hochpräzisen Pumpe können Volumenströme

unterhalb $1\mu\text{l}/\text{min}$ detektiert und so Lösungs-Permeabilitäten von $K < 10^{-20} \text{ m}^2$ bestimmt werden (s. Abb. 3.10).

Der Versuchsaufbau befindet sich in einem Klimaschrank, so dass konstante Temperaturbedingungen eingestellt werden können. Des Weiteren muss sich auch die bei 60°C im Gleichgewicht befindliche Reaktionslösung im Thermoschrank befinden. Diese wird über eine Rühreinheit kontinuierlich bewegt (nicht dargestellt).

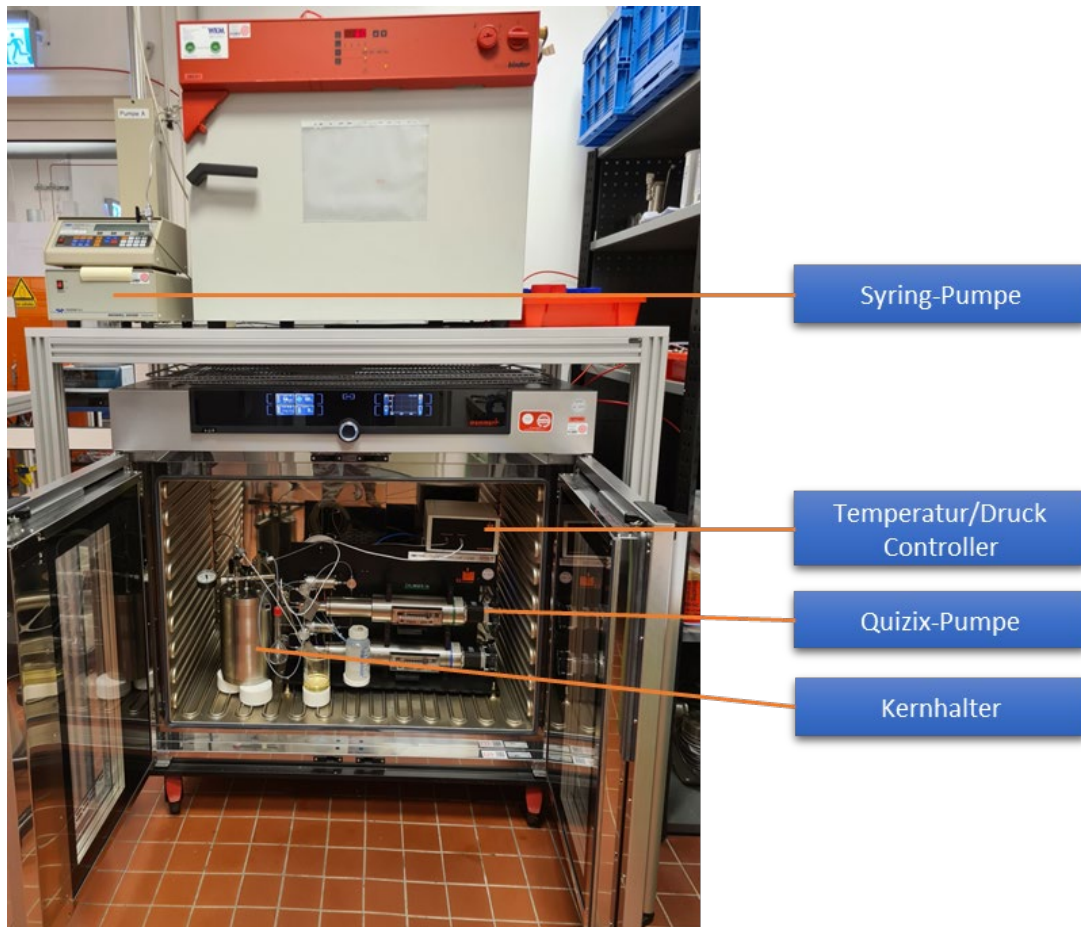


Abb. 3.10 Versuchsaufbau zur Durchführung der Permeabilitätsmessungen unter Manteldruck und Temperaturregime (THMC-Messstand)

Die Prüfkörper befinden sich in einem Kernhalter (Abb. 3.11). Dieser ist mit dem oberen Deckel der Druckmesszelle verschraubt. Über eine Syring-Pumpe wird die Minimalspannung mittels Öldruck eingestellt. In der Druckmesszelle befinden sich noch Drucksensoren und ein Temperaturfühler. Sie dienen der präzisen Messung und Aufzeichnung der Parameter Druck und Temperatur im Druckbehälter.

PD-Regler der einzelnen Pumpenzylinder zu sehen. Die Einstellungen müssen für unterschiedliche Systeme bzw. Systemvolumina (tatsächlich nach der „trail and error“ Methode) bestimmt werden. Das rechte obere Fenster zeigt den Verlauf des Druckes über der Zeit, in diesem Fall wurden für beide Pumpen 0,5 MPa eingestellt. Die Abweichungen liegen bei ca. $\pm 0,002$ MPa und sind für die vorgesehenen Messungen ausreichend. Rechts unten wird die Volumenzunahme über der Zeit dargestellt. Das DataLog-File (unten links) komplettiert die zur Verfügung stehenden Informationen. Aufgezeichnet werden neben Uhrzeit und Datum u.a. die Drücke an den Pumpenzylindern, das Volumen der Pumpenzylinder sowie der berechnete Volumenstrom.

3.7 Lösungsanalytik

Die Analytik der Ausgangslösungen, Eluate und Porenlösungen wurde im Rahmen von Laborprüfungen des GRS-Labors durchgeführt. Sie umfasste die Parameter: Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Sulfat, Chlorid, Bromid und Cäsium. Des Weiteren wurden die Dichten und der pH-Wert gemessen.

Im Folgenden werden die angewendeten Analyseverfahren für die chemischen Analysen der Eluate der Auslaugversuche beschrieben.

3.7.1 Haupt- und Spurenelemente ICP-OES

Das hier angewendete Verfahren der optischen Emissionsspektrometrie (OES), kombiniert mit der Anregung der Atome mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP), ist eine Methode der Atomspektroskopie. Diese Methode beruht darauf, dass angeregte Atome oder Ionen eine für diese chemischen Elemente charakteristische elektromagnetische Strahlung aussenden. Die Proben werden zerstäubt und das dabei erzeugte Aerosol in eine Plasmafackel transportiert. Mittels eines durch induktive Hochfrequenz-Kopplung erzeugten Plasmas (ICP) werden die Elemente entsprechend angeregt und charakteristische Emissionsspektren für die einzelnen Elemente generiert. Mittels eines Polychromators werden diese Spektren in Linien zerlegt und mit einem Detektor beobachtet. Die vom Detektor erzeugten Signale werden mit einem Computersystem verarbeitet und ausgewertet.

Die mit der ICP-OES (Thermo iCAP 7400 DUO) bestimmten Elemente sind: Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Schwefel (umgerechnet in Sulfat).

3.7.2 Bestimmung von Elementen durch Massenspektrometrie mittels ICP-MS

Bei der Bestimmung von Spuren- und Ultraspurenelementen in unterschiedlichen wässrigen Lösungen mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) handelt es sich um ein Normverfahren, welches im GRS-Labor nach den Vorgaben der DIN EN ISO 17294-2 /DIN 16/ mit einigen Modifizierungen verwendet wird.

Die internationale Norm DIN EN ISO 17294-2 legt ein Verfahren für die Bestimmung von gelösten Elementen in verschiedenen Wässern wie z. B. Grund-, Oberflächen-, Roh-, Trink- und Abwasser für die folgenden Elemente fest: Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Beryllium, Bismut, Blei, Bor, Cadmium, Caesium, Calcium, Cer, Chrom, Cobalt, Dysprosium, Erbium, Europium, Gadolinium, Gallium, Germanium, Gold, Hafnium, Holmium, Indium, Iridium, Kalium, Kupfer, Lanthan, Lithium, Lutetium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Neodym, Nickel, Palladium, Phosphor, Platin, Praseodym, Rhenium, Rhodium, Rubidium, Ruthenium, Samarium, Scandium, Selen, Silber, Strontium, Tellur, Terbium, Thallium, Thorium, Thulium, Uran, Vanadium, Wolfram, Ytterbium, Yttrium, Zink, Zinn und Zirkonium.

Abweichend von der Norm werden im GRS-Labor mit diesem Verfahren auch die Elemente Brom, Eisen, Iod, Niob, Osmium, Quecksilber und Titan bestimmt. Durch apparative Veränderungen und unterschiedliche präparative Probenbehandlung vor der Durchführung der Messungen, können diese Elemente ebenfalls entsprechend der Norm EN ISO 17294-2 bestimmt werden.

Die unterstrichenen Elemente waren die für diese Untersuchungen relevanten Parameter. Das verwendete Massenspektrometer ist von der Fa. Thermo - X-Series II.

3.7.3 Chlorid (Cl⁻)

Bei der Bestimmung des Chloridgehalts in wässrigen salinaren Lösungen mittels potentiometrischer Titration handelt es sich um ein standardisiertes und genormtes Prüfverfahren, welches im GRS-Labor nach den Vorgaben der DIN 38405-1 /DIN 85/ mit der Titrationsanlage Titrand 857 der Firma Metrohm durchgeführt wird. Als Elektroden kommen die chlorid-ionensensitive Elektrode (Metrohm 6.0502.120) sowie eine Ag/AgCl-Referenz-Elektrode (Metrohm 6.0726.110) zum Einsatz. Titriert wird mit einer Silbernitratlösung ($c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/l}$).

Für die wässrigen schwach salinaren Proben erfolgte die Bestimmung der Chlorid-Konzentration nach der DIN EN ISO 10304-1 /DIN 09/.

3.7.4 Dichtebestimmung

Ein Biegeschwinger ist ein Gerät zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Gasen. Die Dichte wird aus der Messung der Eigenfrequenz eines mit dem Medium gefüllten Biegeschwingers errechnet. Das Prinzip der Messung beruht auf einem Feder-Masse-Schwinger, dessen Masse teilweise durch das zu messende Medium gebildet wird. In digitalen Biegeschwinger-Messgeräten wird die mechanische Schwingung des Biegeschwingers z. B. elektromagnetisch in eine Wechselspannung gleicher Frequenz umgewandelt. Die Periodendauer T [s] ist mit hoher Auflösung messbar und steht in einfacher Weise mit der Dichte ρ [kg/m³] des im Schwinger befindlichen Mediums in Zusammenhang:

$$\rho = A \cdot T^2 - B \quad (3.1)$$

A [kg/(m³ s²)] und B [kg/m³] sind Gerätekonstanten des jeweiligen Schwingers. Ihre Werte sind mittels Kalibrierung an zwei Substanzen mit exakt bekannten Dichten bestimmbar. Für diese beiden Kalibrierungsmessungen werden häufig Luft und Wasser verwendet.

3.7.5 pH-Wert Bestimmung

Die Messung des pH-Wertes beruht auf der Messung der Kettenspannung (Potentialdifferenz) einer elektrochemischen Zelle mit einer geeigneten pH-Messeinrichtung. Die Kettenspannung ist von der Temperatur abhängig und wird automatisch kompensiert. Die pH-Wert-Messungen unter Laborbedingungen erfolgten mit dem Titrand 808 der Firma Metrohm. Als Elektrode wurde die Ross-Elektrode Orion 8102SC der Fa. Thermo Scientific verwendet.

3.8 Feststoffanalytik - XRD

Der nach jeder Kaskade reagierte Feststoff wird standardmäßig im Exsikkator mit Kieselgel im Vakuum getrocknet und anschließend mittels Röntgendiffraktometrie untersucht, um den neuen Mineralphasenbestand zu charakterisieren (ausgewählte Kaskaden).

Es wird die Datenbank von JCPDS („Joint Committee on Powder Diffraction Standards“) verwendet, die in elektronischer Form im Steuerrechner des Röntgendiffraktometers vorhanden ist. Es handelt sich dabei um die Software X'Pert Highscore Plus der Fa. Malvern Panalytical B.V.; Version 4.7a (01.07.2018).

3.9 Bestimmung der Viskosität einer Lösung

Die Messung der Viskosität erfolgt gemäß DIN 53015 2018-07 „Viskosimetrie - Messung der Viskosität mit dem Kugelfallviskosimeter nach Höppler“. Es steht ein Gerät DMA 4100 / LOVIS 2000 ME der Fa. Anton Paar zur Verfügung. Die dynamische Viskosität wird dabei in Pascalsekunden [Pa·s] gemessen.

3.10 Bestimmung der Permeabilität

In der GRS können sowohl Gas- als auch Lösungs-Permeabilitäten gemessen werden.

3.10.1 Messung der Gas-Permeabilität

Die Permeabilität K in m^2 wurde nach der Darcy-Gleichung für kompressible Medien berechnet.

$$K = \frac{Q * n * p_1 * L}{(p^* * p_i * A)} \quad (3.2)$$

mit

Q : Volumenstrom am Probenausgang [m^3/s]

n : Dynamische Viskosität des Fluids [$\text{kg}/\text{m s}$]

p_1 : Gasdruck am Ausgang der Probe (Atmosphärendruck) [$\text{kg}/\text{m s}^2$]

p_2 : Gasdruck am Eingang der Probe [$\text{kg}/\text{m s}^2$]

p^* : Differenzdruck ($p_2 - p_1$) [$\text{kg}/\text{m s}^2$]

p_i : Mittlerer Poreninnendruck ($\frac{1}{2}(p_1 + p_2)$) [$\text{kg}/\text{m s}^2$]

A : Probenfläche bzw. Durchmesser [m^2]

L : Probenlänge [m]

Der Volumenstrom des Gases (in diesem Projekt N₂-Gas) wird dabei volumetrisch mittels der Verdrängung eines Wasservolumens in einer Bürette gemessen.

3.10.2 Messung der Lösungs-Permeabilität

Die Lösungs-Permeabilität K in m² wurden nach der Darcy-Gleichung für inkompressible Medien berechnet. Sie stellt eine leicht vereinfachte Formulierung der Darcy-Gleichung für kompressible Medien dar:

$$K = \frac{Q * n * L}{p^* * A} \quad (3.3)$$

mit

Q: Volumenstrom am Probenausgang [m³/s]

n: Dynamische Viskosität des Fluids [kg/m s]

p^* : Differenzdruck ($p_2 - p_1$) [kg/m s²]

A: Probenfläche bzw. Durchmesser [m²]

L: Probenlänge [m]

Der Volumenstrom der Lösung kann entweder gravimetrisch mittels Wägung der austretenden Lösung oder durch eine Quizix-Pumpe volumetrisch gemessen werden. Es konnte gezeigt werden, dass beide Verfahren in guter Übereinstimmung liegen (s. Kap. 4.1.3).

In einigen Systemen, deren Durchlässigkeit zu gering ist als das Lösung in absehbarer Zeit durch diesen Prüfkörper dringen kann, kann auch der Volumenstrom der eindringenden Lösung verwendet werden. Es ist allerdings zu beachten, dass dieser nicht zwingend dem Volumenstrom der austretenden Lösung entsprechen muss.

4 Ergebnisse des T-H-M-C Untersuchungsprogramms

4.1 Hydraulisch-chemische Untersuchungen der Entwicklung des Abdichtsystems bei Lösungszutritt (HC)

Die hydraulisch-chemischen Untersuchungen werden in der GRS an einem Advektionsmessstand durchgeführt. Es können insgesamt 16 Proben parallel angeschlossen werden. Bei den Untersuchungen der monolithischen Prüfkörpern, also den PK aus reinem Abdichtmaterial, wurden Prüfkörper der Materialien M2, M2-ERAM, M4 und AX an den HC-Messstand angeschlossen, bei den kombinierten Prüfkörpern wurden die Materialien M2 und AX sowie die Asse-Kontaktzone untersucht. Ein Überblick über die untersuchten Proben ist in Tab. 4.1 und Tab. 4.2 gegeben.

4.1.1 Monolithische Prüfkörper

Bei den HC-Untersuchungen zeigten alle Materialien der Familie der M-Baustoffe (Salzbetone), dass die PK nicht in dem vorhandenen Zeitraum durchströmt werden konnten. Sie werden auch nach Abschluss des Projektes weiterhin unter den gegebenen P,T-Bedingungen konditioniert (s. Tab. 4.1). Die Proben des Sorelbeton AX (MP) zeigten eine Permeabilität von $K \sim 10^{-18} \text{ m}^2$ (s. Abb. 4.1 und Abb. 4.2) sowohl für die Beaufschlagung mit NaCl- als auch mit IP21-Lösung. Erst nach einem Zeitraum $> 500 \text{ d}$ zeigten die mit NaCl-Lösung beaufschlagten Prüfkörper eine starke Permeabilitätserhöhung um mehrere Größenordnungen, was einem Lösungsdurchbruch entspricht, der zwischen 500 d und 1100 d in den untersuchten PK erfolgte. Die festigkeitsbildende 3-1-8-Phase wird dabei aufgelöst und es entsteht u.a. Brucit /MET 03/. Im Gegensatz hierzu verhält sich die Permeabilität des Baustoffes AX im Kontakt zu IP21-Lösung stabil. Es ist davon auszugehen, dass keine Phasenumwandlungen stattgefunden haben, die das hydraulische System beeinflussen.

Tab. 4.1 Hydraulisch-chemische Untersuchungen an monolithischen Prüfkörpern (MP)

Material	Prüfkörper	Lösung	Beobachtung/Auswertung
Salzbeton M2	MP	NaCl/IP21	Kein Fluss
Salzbeton M4	MP	NaCl/IP21	Kein Fluss
Salzbeton M2-ERAM	MP	NaCl/IP21	Kein Fluss
Sorelbeton AX	MP	NaCl	$K \sim 10^{-18} \text{ m}^2 \rightarrow$ Versagen
Sorelbeton AX	MP	IP21	$K \sim 10^{-18} \text{ m}^2$

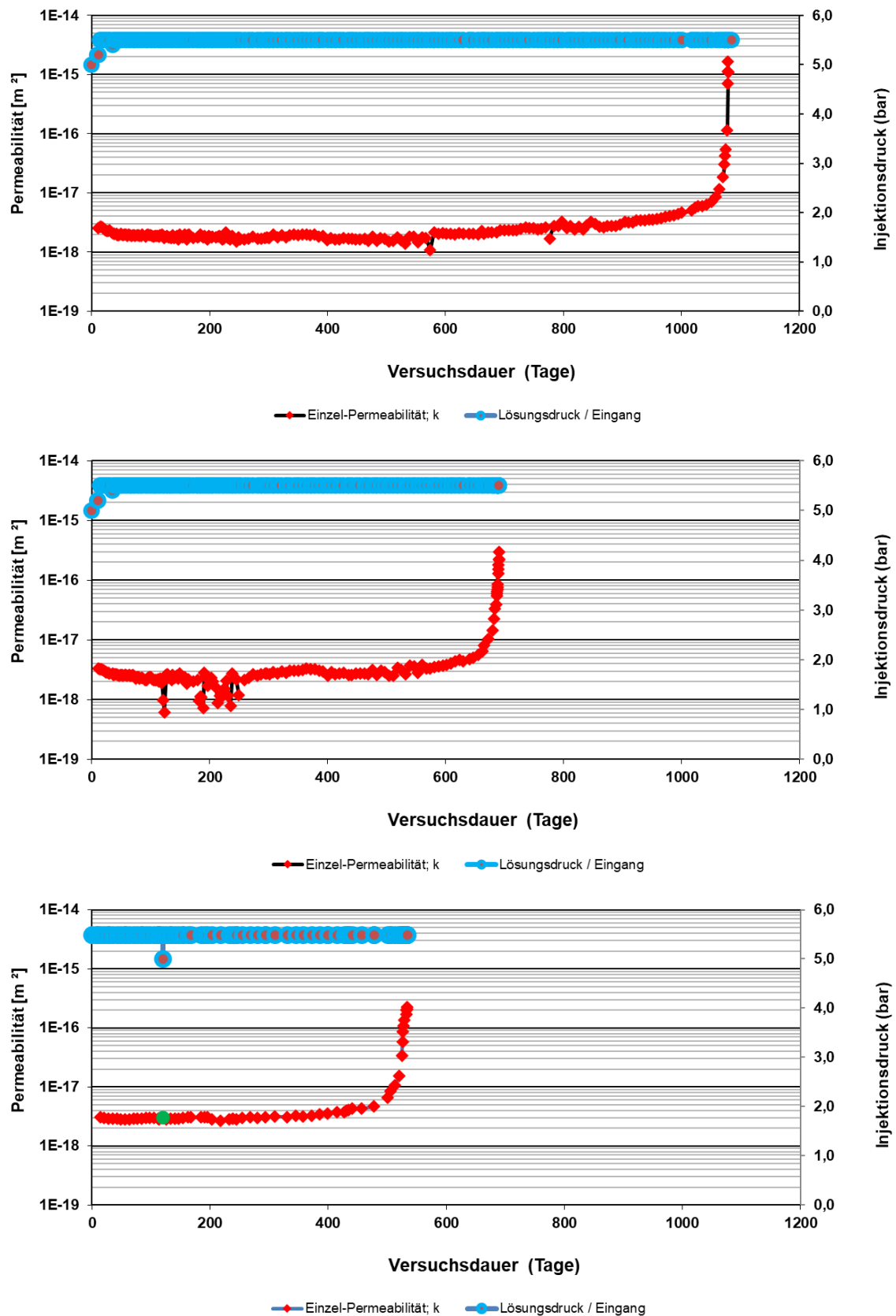


Abb. 4.1 Messung der Lösungspermeabilität am Sorelbeton AX (MP) mit NaCl-Lösung (PK: AX_MP-1, AX_MP-2, AX_MP-9)

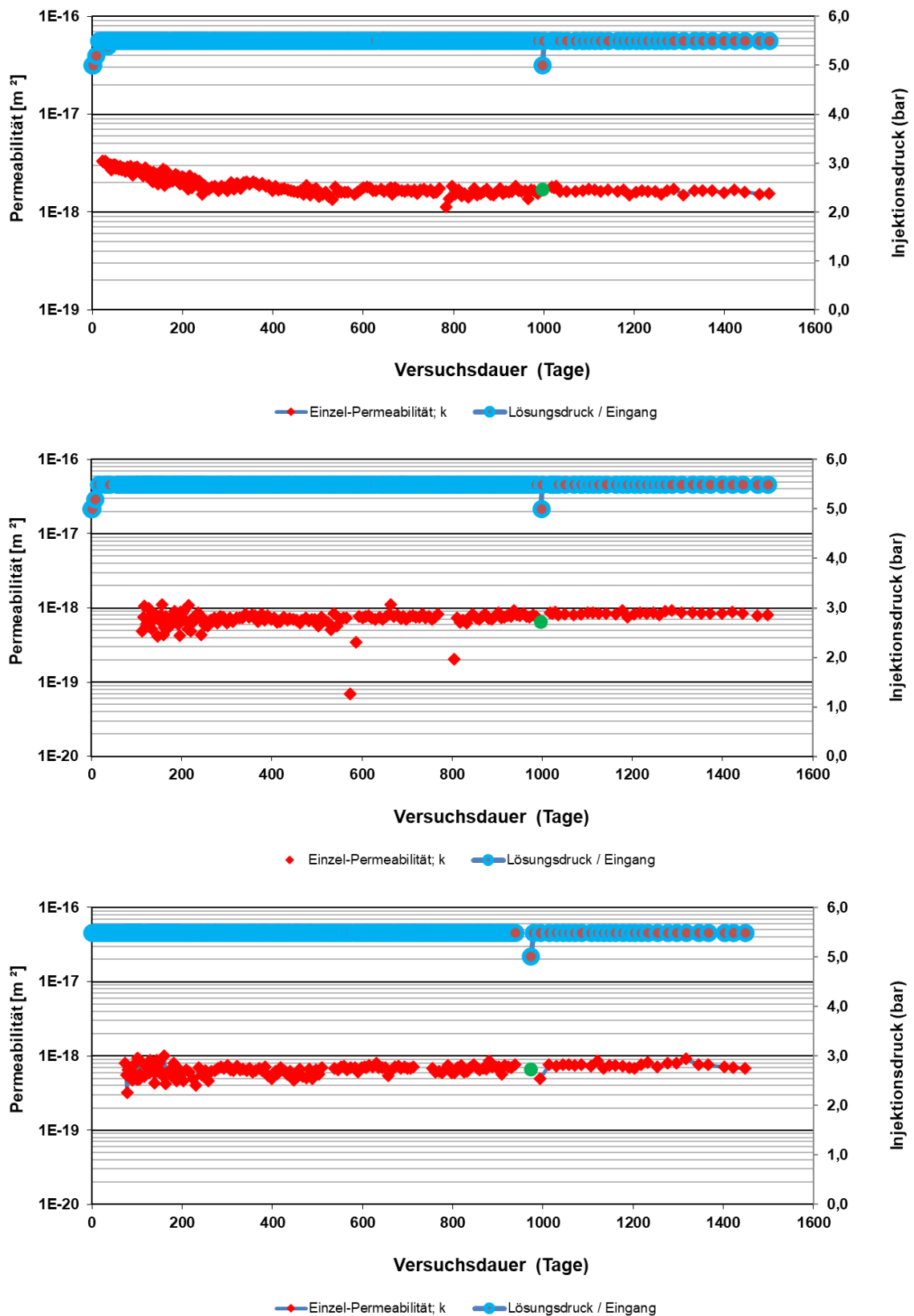


Abb. 4.2 Messung der Lösungspermeabilität am Sorelbeton AX (MP) mit IP21-Lösung (PK: AX_MP-3, AX_MP-4, AX_MP-5)

4.1.2 Kombinierte Prüfkörperkörper

Bei den kombinierten Prüfkörpern (Abdichtmaterial/Salz) wurden die Materialien AX und M2 eingesetzt sowie ein PK aus der Asse-Kontaktzone. Einen Überblick der Untersuchungen gibt Tab. 4.2. Alle Messungen wurden mit einem Lösungsdruck von 0,55 MPa bei RT durchgeführt.

Salzbeton M2

Im Kontakt der KP des Salzbetons M2 mit NaCl-Lösung konnte ein Permeabilitätsabfall um ca. ein bis zwei Größenordnungen beobachtet werden (Abb. 4.3). Die Permeabilitäten liegen nach 800 d unter einer hohen Schwankungsbreite bei $K \sim 10^{-20} \text{ m}^2$.

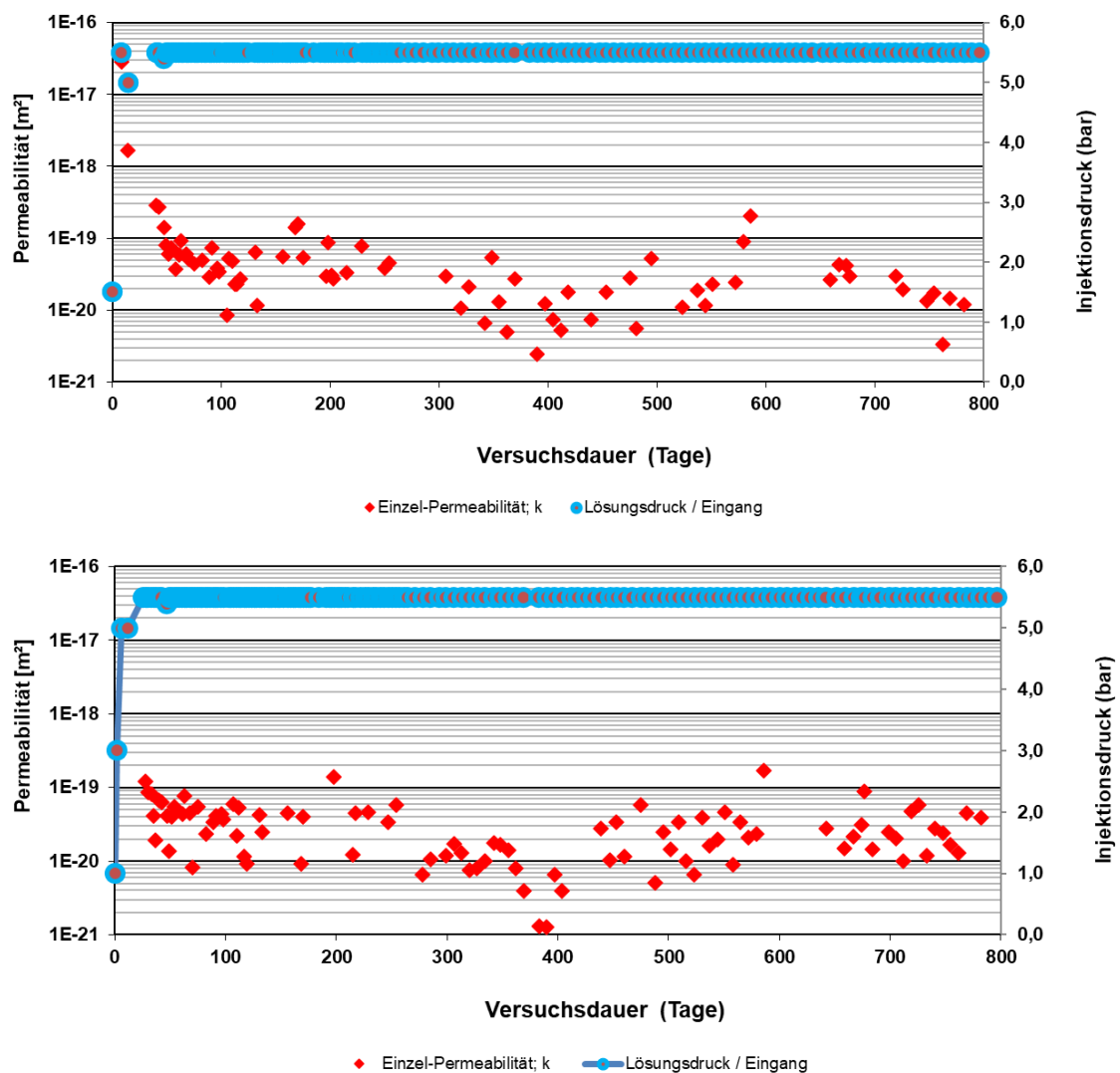


Abb. 4.3 Messung der Lösungs-Permeabilität am Salzbeton M2 (KP) mit NaCl-Lösung (PK: M2_KP-5, M2_KP-6)

Im Kontakt der kombinierten Prüfkörper M2 mit IP21-Lösung wurde zunächst ein Anstieg der Permeabilität um eine Größenordnung beobachtet (Abb. 4.4) bevor die Permeabilität wieder auf einen Wert unterhalb der Anfangspermeabilität von $K \sim 10^{-18} \text{ m}^2$ fällt.

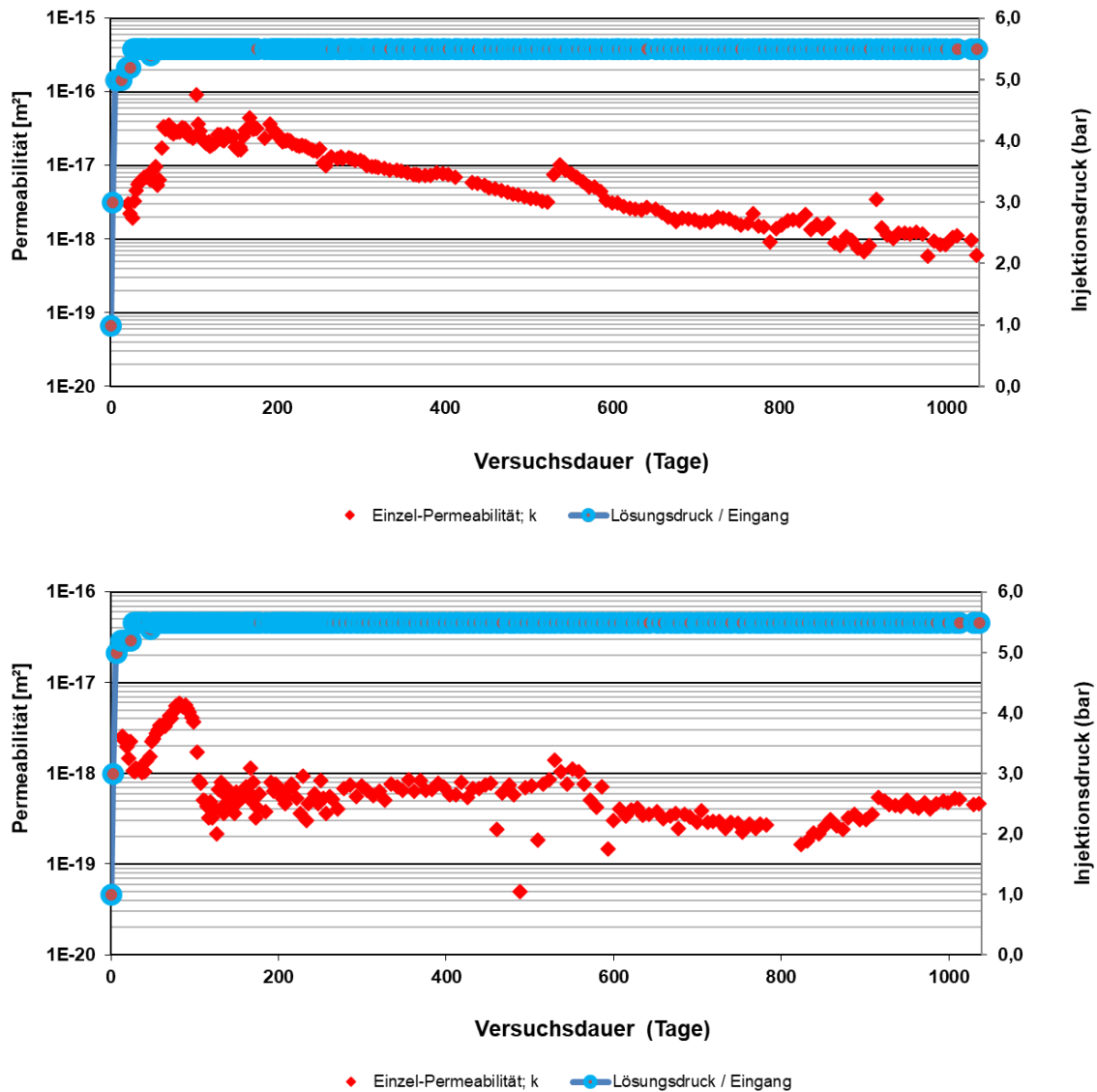


Abb. 4.4 Messung der Lösungs-Permeabilität am Salzbeton M2 (KP) mit IP21-Lösung (PK: M2_KP-7, M2_KP-8)

Ähnliche Ergebnisse wurden bereits in früheren Untersuchungen an ähnlichen Materialien beobachtet /MET 03/. Auch die Messungen unter Aufbringung einer Minimalspannung zeigten einen ähnlichen Permeabilitätsverlauf über die Zeit (s. Kap. 4.3). Es scheint durch die Umwandlungsprozesse zur Bildung neuer voluminöser Mineralphasen zu kommen, die die Fließwege für die korrosive Lösung beeinträchtigen und zu deren Verlangsamung führen. Wie man in den Langzeitkorrosionsversuchen (Kaskadenversuche) gesehen hat, kommt es sicherlich zur Ausfällung von Gips und sehr wahrscheinlich wird

das in der Lösung befindliche Mg^{2+} zunächst als Brucit gefällt. Allerdings ist diese Mineralphasen meistens nicht kristallin, so dass sie röntgenamorph und demzufolge mittels XRD-Analytik nicht bestimmbar ist.

Sorelbeton AX

Die PK des Sorelbetons AX zeigten hohe Durchlässigkeiten, dass für die HC-Untersuchungen nur die Anfangspermeabilität gemessen worden ist. Aufgrund der bestimmten Permeabilitäten von $K \sim 10^{-13} \text{ m}^2$, und demzufolge hohen Durchströmungsrate, wurden diese PK nicht weiter untersucht.

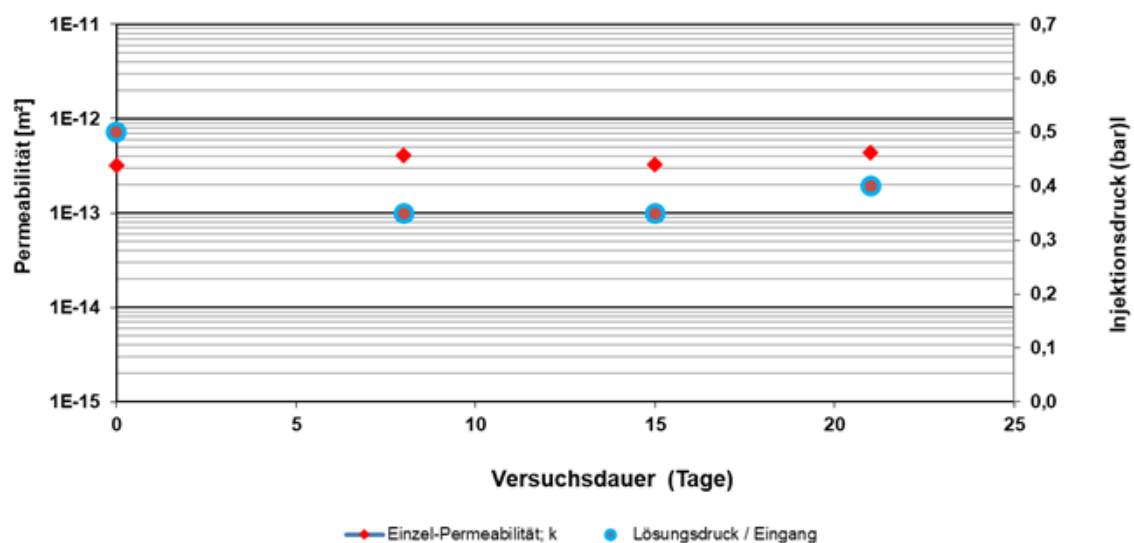


Abb. 4.5 Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton AX (KP) mit NaCl-Lösung (PK: AX_KP-2)

Asse Kontaktzone Salzbeton Asse/Wirtsgestein

Die PK aus der Kontaktzone des Asse-Dammbauwerkes wurden sowohl mit NaCl- als auch mit IP21-Lösung beaufschlagt (s. Abb. 4.6 und Abb. 4.7). Für beide Systeme zeigte sich ein ähnlicher Verlauf der Permeabilität über der Zeit. In den ersten 450 d zeigte sich kein Fluss bei dem mit NaCl-Lösung beaufschlagten PK. Ebenfalls konnte bei dem mit IP21-Lösung beaufschlagten PK zunächst kein Lösungsfluss beobachtet werden. Allerdings konnte hier die erste Permeabilität aufgrund austretender Lösung schon nach 150 d gemessen werden. Eine Tendenz der Permeabilitätsentwicklung ist nicht erkennbar, da bei den gemessenen Permeabilitäten eine hohe Schwankungsbreite zu beobachten ist.

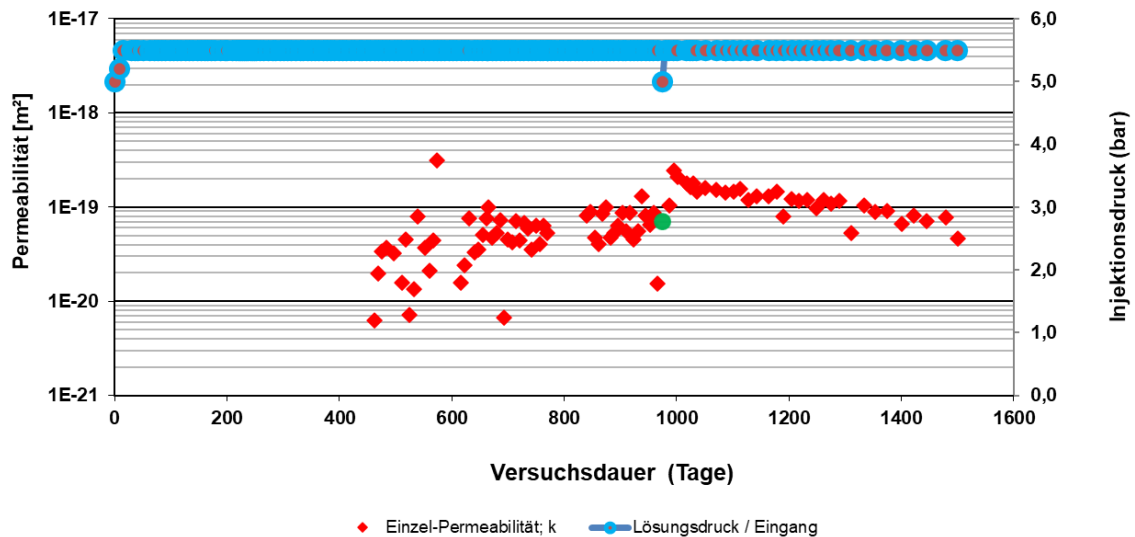


Abb. 4.6 Messung der Lösungs-Permeabilität der Kontaktzone Salzbeton Asse/Salz mit NaCl-Lösung (PK: AK_3).

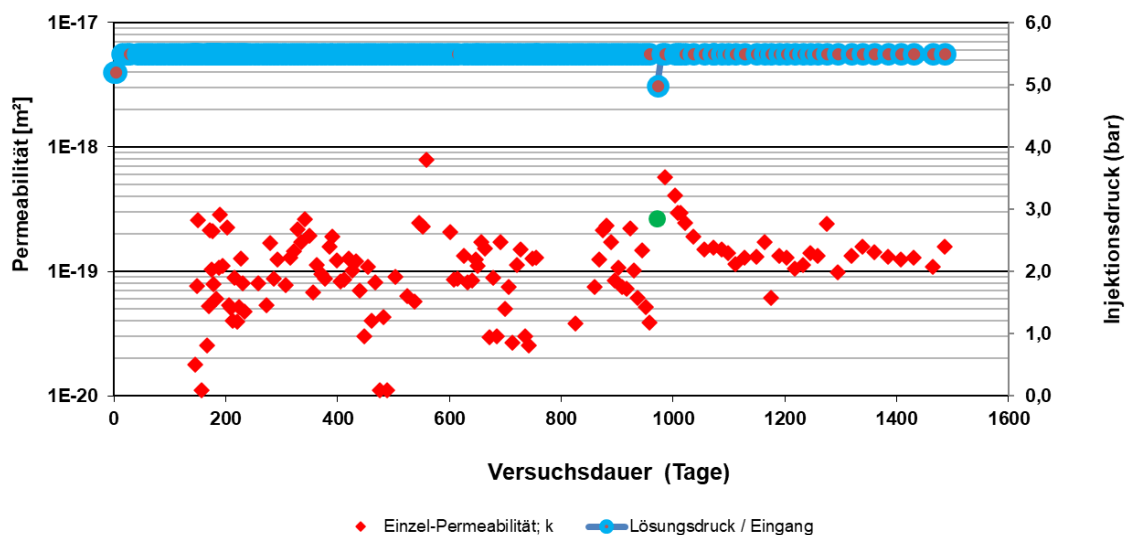


Abb. 4.7 Messung der Lösungs-Permeabilität der Kontaktzone Salzbeton Asse/Salz mit IP21-Lösung (PK: AK_4)

Nach fast 1000 d wurden die PK jeweils aus dem Advektionsstand ausgebaut und kurzfristig an eine Quizix-Pumpe angeschlossen, um mit Hilfe dieser Methode Vergleichswerte für die ermittelten Permeabilitäten zu erhalten (grüner Punkt). In Kap. 4.1.3 wird näher auf diese Messungen eingegangen. Man erkennt, dass nach dem Wiedereinbau in den Advektionsmessstand das System kurzfristig gestört ist und höhere Permeabilitäten gemessen werden, die im weiteren Verlauf der Messung allerdings wieder Werte

erreichen, wie sie vor der Quizix-Messung zu beobachten waren. Nach 1500 d können Permeabilitäten von $K \sim 10^{-19} \text{ m}^2$ gemessen werden.

Aus den bisherigen Messungen lässt sich schließen, dass es u.a. aufgrund des nur sehr geringen Flusses, nicht zu beobachtbaren Effekten bei den hydraulischen Untersuchungen gekommen ist, diese aber höchst wahrscheinlich, aufgrund der Materialzusammensetzung, früher oder später im Kontakt zu der IP21-Lösung auftreten werden.

4.1.3 **Hydraulisch-chemische Untersuchungen am Einströmbereich**

Neben den gravimetrisch bestimmten Lösungs-Permeabilitäten wurden auch Vergleichsmessungen mit der Quizix-Pumpe (grüne Punkte in den Grafiken) durchgeführt. Hierfür wurden die PK aus dem Advektionsmessstand ausgebaut, an eine Quizix-Pumpe angeschlossen und mit Lösung beaufschlagt. Es konnten entweder 2 PK gleichzeitig angeströmt werden (s. Abb. 4.8 , links) oder ein Prüfkörper wurde mit einem Kolben der Quizix-Pumpe mit Lösung beaufschlagt, während der Volumenstrom der austretenden Lösung über den zweiten Kolben aufgenommen wurde (Abb. 4.8, rechts). Mit Hilfe des Gesetzes von Darcy wurden die Permeabilitäten des Einström- sowie Ausströmbereiches berechnet. Es sei aber bemerkt, dass die Permeabilität immer über die austretende Lösung definiert ist; im Falle sehr dichter Baustoffe kann allerdings diese als „Einström-Permeabilität“ bezeichnete Größe das hydraulische System charakterisieren.

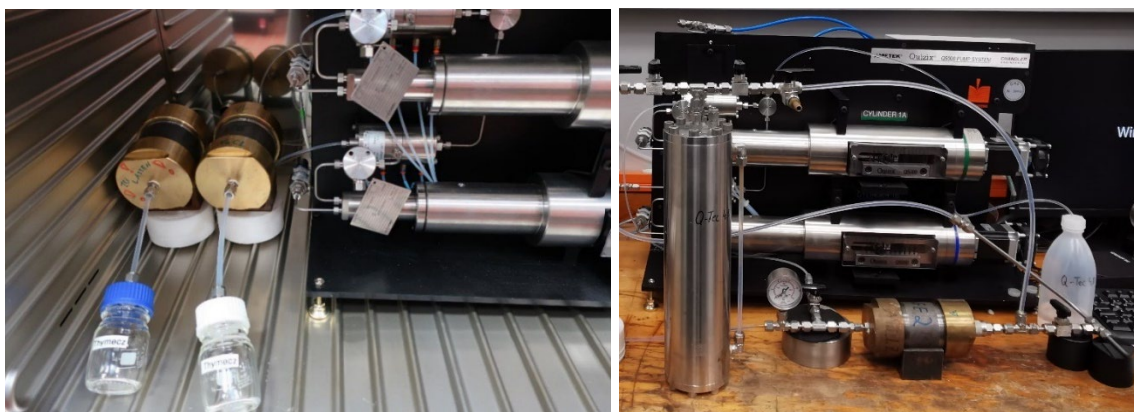


Abb. 4.8 Messung der HC-Proben am Ein-/Ausströmbereich (Versuchsaufbau)

Ein solcher Vergleich der im Advektionsmessstand gemessenen Permeabilität mit den gemessenen Permeabilitäten der Quizix-Pumpe (Ein- und Ausgangsbereich) ist in der Abb. 4.9 gezeigt. Zunächst wurde über 120 Tage die Permeabilität in dem Advektionsmessstand gemessen, anschließend wurde der gleiche Prüfkörper an die Quizix-Pumpe

angeschlossen, so dass sowohl der Volumenstrom der eindringenden Lösung als auch der Volumenstrom der austretenden Lösung bestimmt werden konnte. Die eingeblendete Grafik zeigt die berechneten Permeabilitäten des Prüfkörper an der Eingangsseite (grüne Kreise) als auch die berechneten Permeabilitäten an der Ausgangsseite (rote Kreise). Sowohl die über die Quizix-Pumpe gemessenen Permeabilitäten der Eingangs- und Ausgangsseite als auch im Vergleich zu den im Advektionsmessstand bestimmten Permeabilitäten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Es zeigte sich allerdings, dass die Messwerte der Volumenströme an der Ausgangsseite des PK eine etwas höhere Streuung aufweisen.

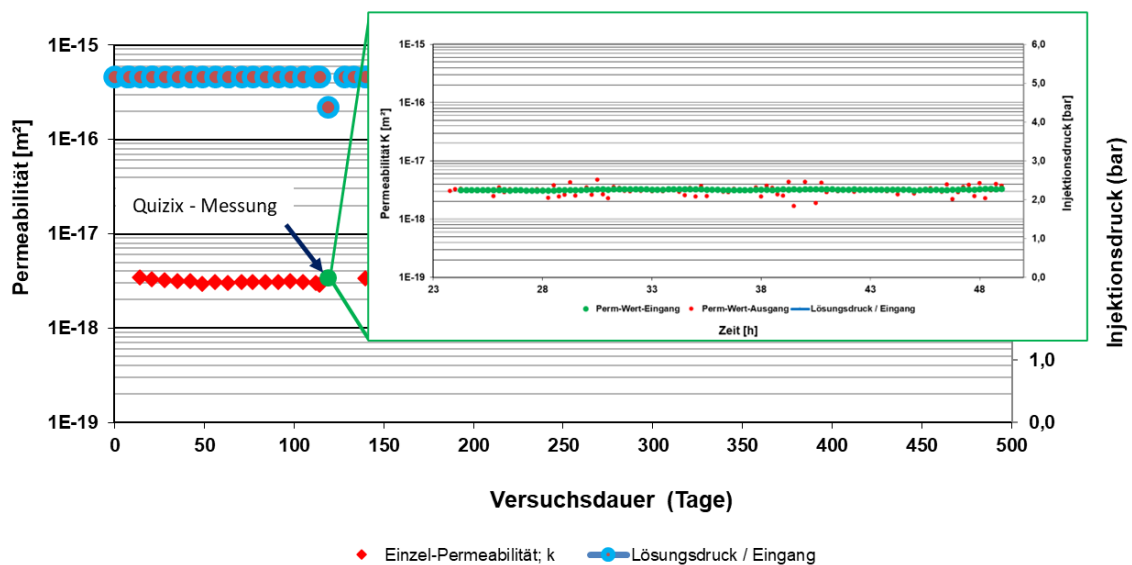


Abb. 4.9 Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton (MP) mit NaCl-Lösung im Vergleich zur Permeabilitätsmessung mit der Quizix-Pumpe (Ein- und Ausströmbereich)

Bei der in Abb. 4.9 durchgeführten Permeabilitätsmessung wurde ein Lösungseingangsdruck von 1 MPa eingestellt, während am Ausgang ein Lösungsdruck von 0,5 MPa eingestellt worden ist. Damit zeigt diese Art der Versuchsdurchführung auch, dass die gemessene Permeabilität auch unabhängig von einem Poreninnendruck ist. Die Messungen, an denen nur von der Ausgangsseite ein Lösungsdruck aufgegeben worden ist, entsprechen den Versuchsbedingungen der Permeabilitätsmessung im Advektionsmessstand.

Interessant ist die Messtechnik mittels Quizix-Pumpe für Materialien, die aufgrund ihrer geringen Permeabilität keinen hydraulischen Fluss an der Ausgangsseite zeigen.

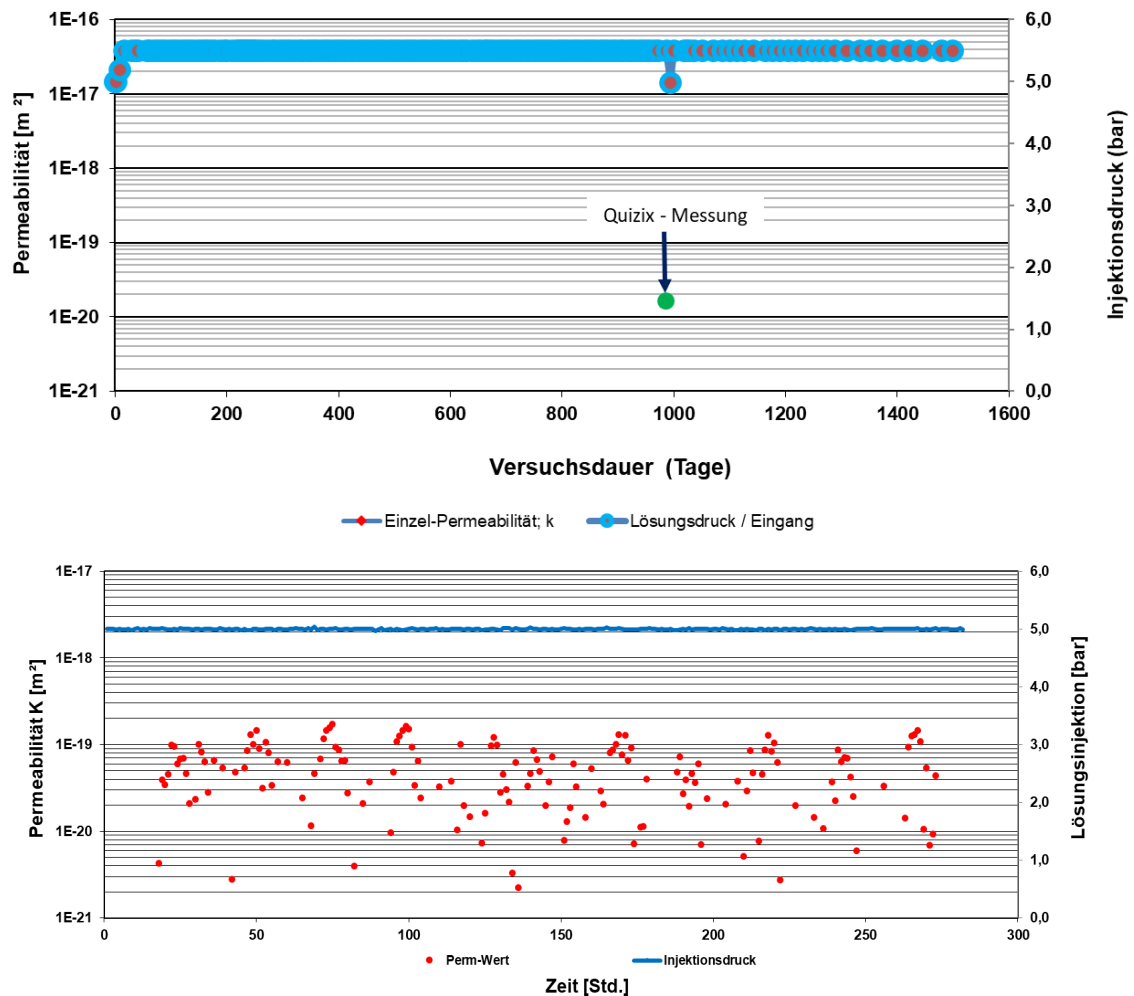


Abb. 4.10 Messung der Lösungspermeabilität am Salzbeton ERAM-M2 (MP) mit NaCl-Lösung im Advektionsmesssstand (oben) und an der Quizix-Pumpe (PK: ERAM-M2_MP-2)

In der Abb. 4.10 und Abb. 4.11 sind diese Permeabilitätsmessungen für die Prüfkörper der M-Baustoff – M2-ERAM und Salzbeton M4 dargestellt. Die Untersuchungen der Volumenströme im Eingangsbereich mittels Quizix-Pumpe zeigten, dass mit der neuen Methodik Einstrom-Permeabilitäten von Prüfkörpern gemessen werden können, die über einen Zeitraum von 3 Jahren nicht für Permeabilitätsmessung am Probenausgang zugänglich waren, da keine Lösungsfluss am Ausgang zu beobachten war. Sowohl für die Systeme Salzbeton M2-ERAM/NaCl-Lösung als auch für den Salzbeton M4/IP21-Lösung wurden unter erhöhter Streuung Permeabilitäten zwischen $K = 10^{-19} \text{ m}^2$ bis $K = 10^{-20} \text{ m}^2$ bestimmt. Diese Permeabilitäten der M-Baustoffe liegen in der gleichen Größenordnung wie sie an Prüfkörpern des reinen Salzes der Asse gemessen worden sind (s. Abb. 4.12).

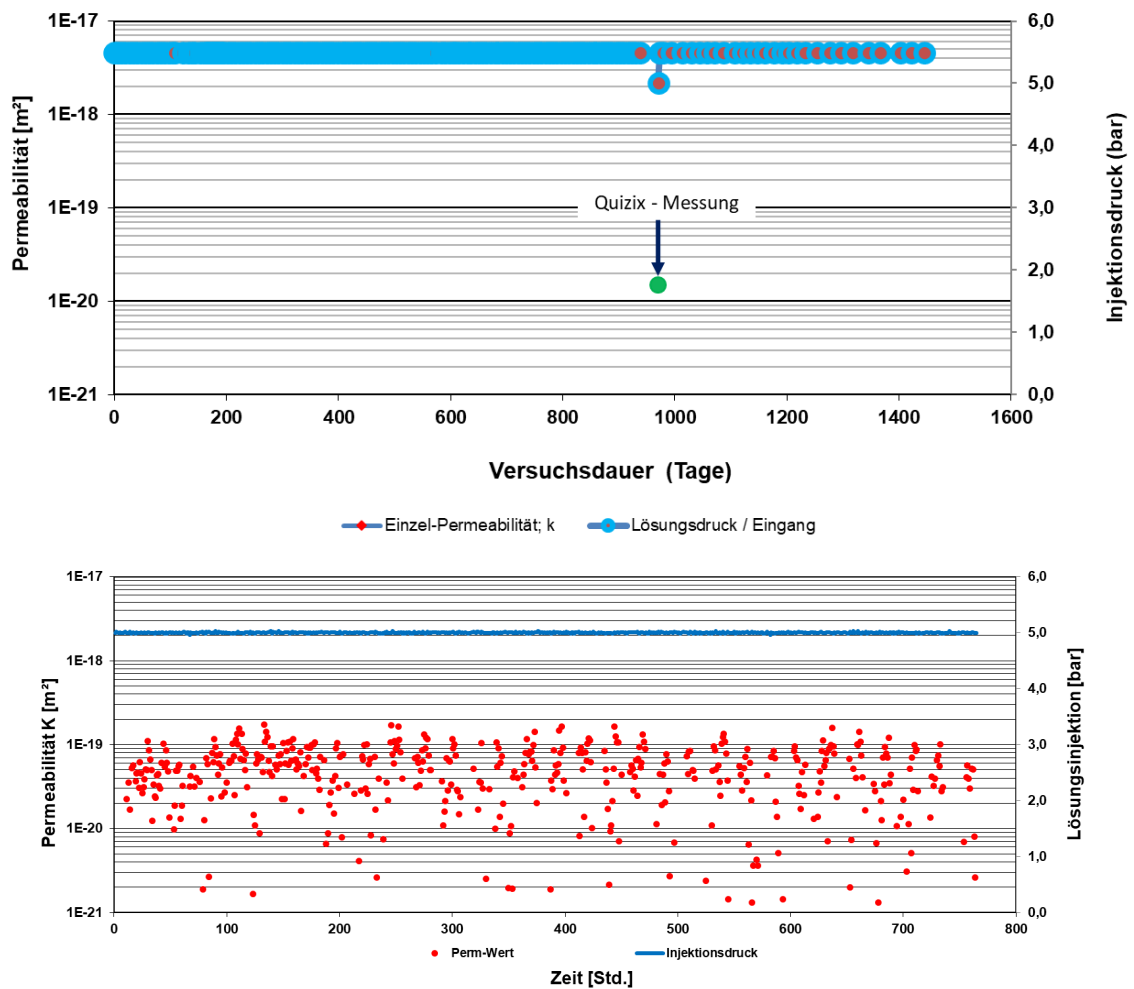


Abb. 4.11 Messung der Lösungspermeabilität am Salzbeton M4 (MP) mit IP21-Lösung im Advektionsmessstand (oben) und an der Quizix-Pumpe (PK: M4_MP-1)

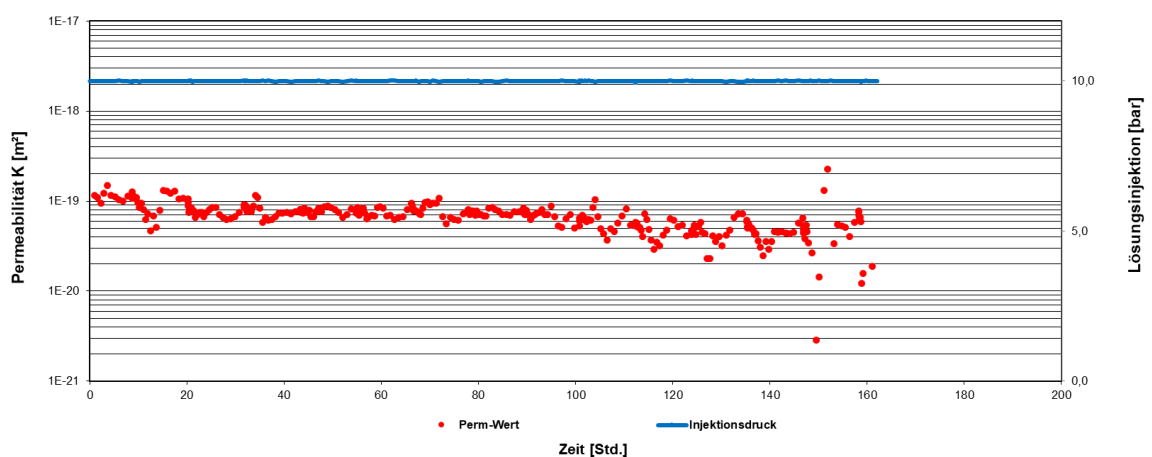


Abb. 4.12 Messung der Lösungspermeabilität am reinen Salzkern aus der Asse (MP) mit NaCl-Lösung (PK: SK_2)

Eine Übersicht der durchgeführten Permeabilitätsmessungen an den KP ist in der Tab. 4.2 gegeben.

Tab. 4.2 Hydraulisch-chemische Untersuchungen an kombinierten Prüfkörpern (KP)

Material	Prüfkörper	Lösung	Beobachtung/Auswertung
Salzbeton M2	KP	NaCl	Permeabilität $K \sim 10^{-19} - 10^{-20} \text{ m}^2$
	KP	IP21	Permeabilität $K \sim 10^{-18} \rightarrow 10^{-16} \rightarrow 10^{-18} \text{ m}^2$
Asse-Kontaktzone	KP	NaCl	Permeabilität $K \sim 10^{-19} \text{ m}^2$
	KP	IP21	Permeabilität $K \sim 10^{-19} \text{ m}^2$
Sorelbeton AX	KP	NaCl	$K > 10^{-13} \text{ m}^2$
	KP	IP21	$K > 10^{-13} \text{ m}^2$

4.2 Untersuchungen zur Entwicklung des Abdichtsystems bei Lösungszutritt unter Berücksichtigung thermischer Einflüsse (THC)

Bei den THC-Versuchen wurde die Entwicklung der Permeabilität der Kontaktfuge unter thermisch-hydraulisch-chemischen Gesichtspunkten untersucht. Die Untersuchungen erfolgten in einem Thermoschrank bei 60°C. Das Ziel der Versuche in diesem Arbeitspaket war es, die Permeabilitätsentwicklung eines Baustoffes im Kontakt zu salinarer Lösung bei erhöhter Temperatur (60°C) zu beobachten. Ein Überblick der durchgeführten Permeabilitätsmessungen an den monolithischen Prüfkörpern zeigt Tab. 4.3. und an den kombinierten Prüfkörpern Tab. 4.4.

4.2.1 Monolithische Prüfkörper

Entsprechend den HC-Untersuchungen konnte man an den monolithischen Prüfkörpern der M-Baustoffe keinen Lösungsdurchtritt beobachten, sowohl für die mit NaCl-Lösung als auch die mit IP21-Lösung beaufschlagten Prüfkörper.

Sorelbeton AX

Vergleicht man in Abb. 4.13 die Permeabilitätsentwicklung des Abdichtmaterials Sorelbeton AX im Kontakt mit NaCl-Lösung zeigt sich deutlich der Temperatureinfluss bei der Reaktion im Kontakt mit NaCl-Lösung.

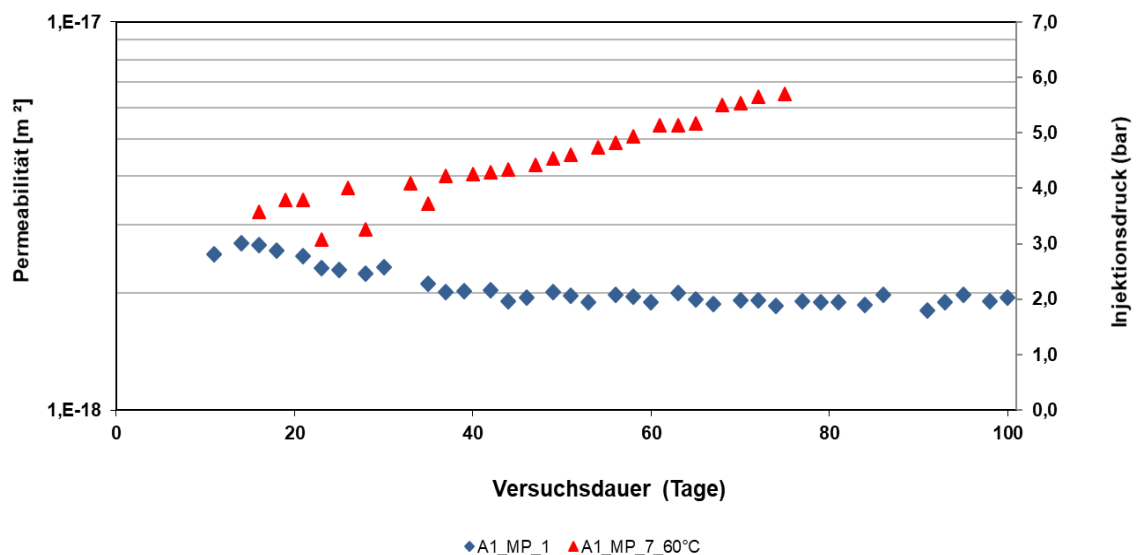


Abb. 4.13 Vergleich der Permeabilitätsentwicklung der monolithischen Prüfkörper des AX bei 25°C (blau) und 60°C (rot)

Während bei 25°C nach ca. 50 Tagen eine geringfügige Verringerung der Permeabilität zu beobachten war (blaue Rauten), hatte sich die Permeabilität des Abdichtmaterials Sorelbeton AX bei 60°C bereits verdoppelt (rote Dreiecke).

Schließlich beobachtet man nach 90 - 100 Tagen das hydraulische Versagen des (Lösungsdurchbruch), d.h. die Permeabilität nahm sprunghaft um mehrere Größenordnungen zu. An dieser Stelle würde die Abdichtung keine Barrierewirkung mehr besitzen und letztendlich versagt haben. Ein solches Versagen ist mit Hilfe eines numerischen Modells in der Abb. 4.14 dargestellt.

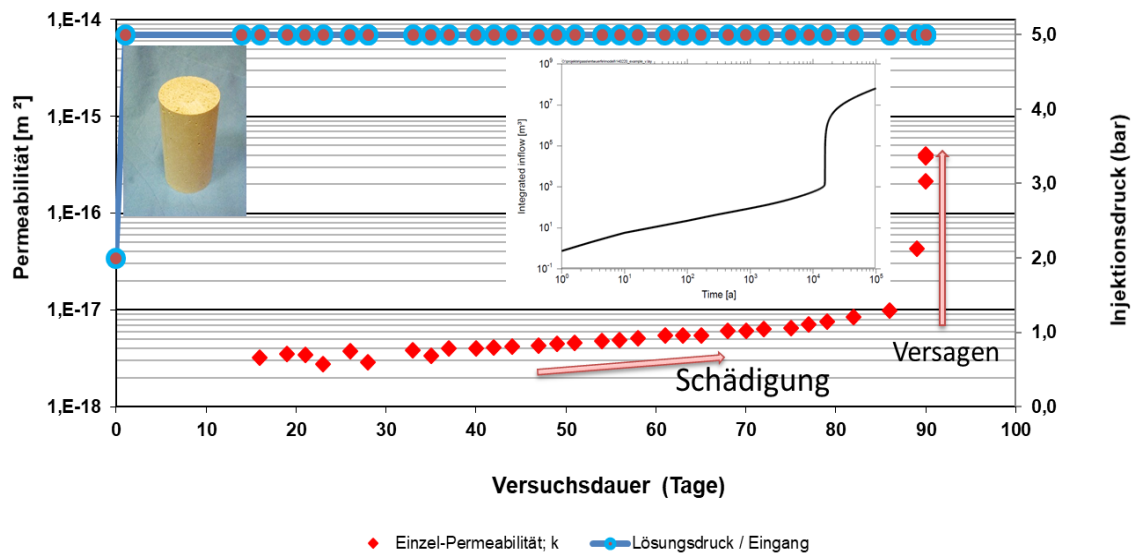


Abb. 4.14 Durchströmung eines monolithischen Prüfkörpers des Sorelbetons AX bei 60°C bis zum hydraulischen Versagen

Ein solches Modell liegt auch dem numerischen Modell der Langzeitsicherheitsanalyse zugrunde, in dem die Korrosion eines Abdichtelementes betrachtet worden ist (s. Kap. 1.1 /GRS 16/).

Bei den ausgebauten Prüfkörper sieht man deutlich das Erweichen/Quellen des Materials (Abb. 4.16, links); der erste Zentimeter des Prüfkörpers konnte mit einem Löffel mühelos abgetragen werden. Bei der Wiederholung des Versuches konnte der Permeabilitätsdurchbruch reproduziert werden, in diesem Falle wurde, aufgrund von Feiertagen, der Durchbruch bis zum Überlauf des Auffanggefäßes beobachtet (s. Abb. 4.16, rechts). Insgesamt wurden 4 Wiederholungsmessungen unter identischen Bedingungen durchgeführt (Abb. 4.15). Ein Vergleich der Permeabilitätsentwicklung aus den THC- und den HC-Langzeitversuchen ist in der Abb. 4.17 zu sehen.

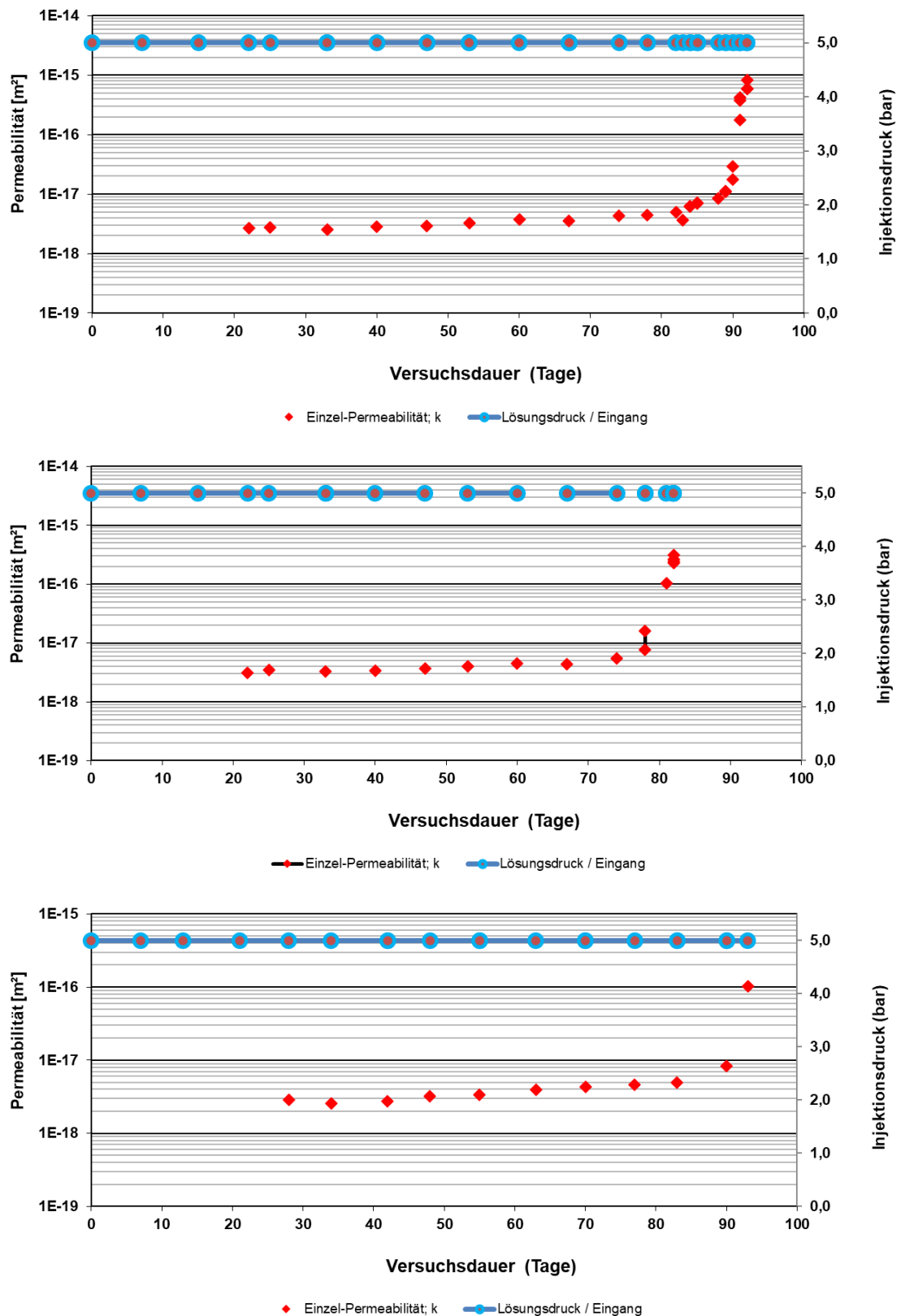


Abb. 4.15 Durchströmung der monolithischen Prüfkörper des Sorelbetons AX bei 60°C bis zum hydraulischen Versagen (Wiederholungsmessungen mit den PK: AX_MP-104, AX_MP-106, AX_MP-107)



Abb. 4.16 Foto eines monolithischen Prüfkörper des Sorelbetons AX nach Durchströmung bei 60°C bis zum hydraulischen Versagen (links); Auskristallisation der Lösung am Auffanggefäß nach deren Überlauf

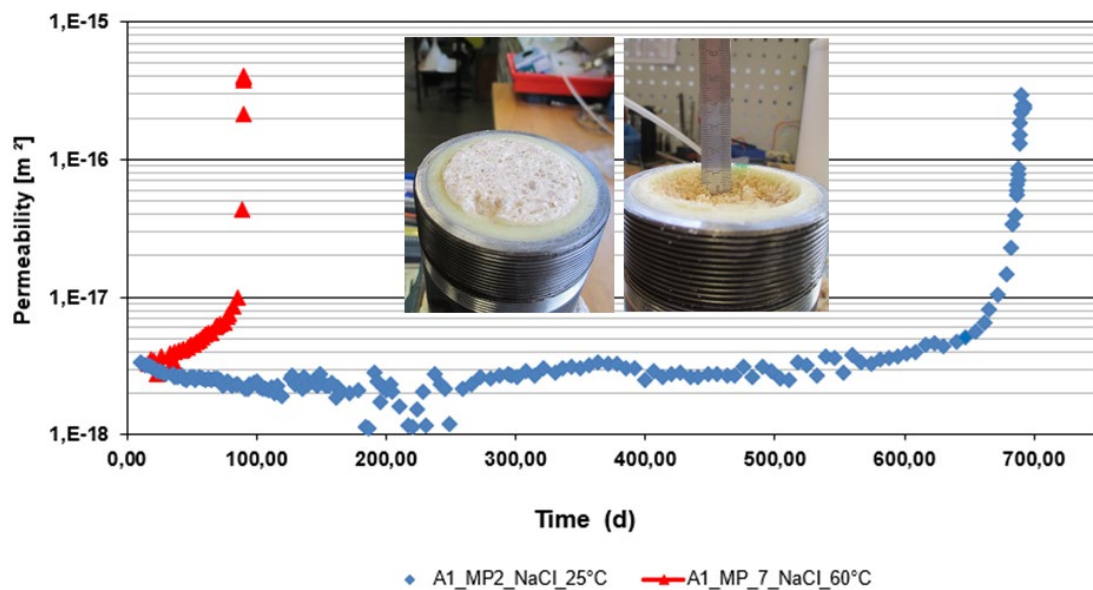


Abb. 4.17 Durchströmung eines monolithischen Prüfkörper des Sorelbetons AX mit NaCl-Lösung bei 25°C und 60°C bis zum hydraulischen Versagen

Man erkennt, dass der Lösungsdurchbruch aufgrund der beschleunigten Kinetik um den Faktor 5-10 schneller verläuft. Die Versuche zeigen hier schon belastbar, dass der Baustoff AX im Kontakt zu gesättigter NaCl-Lösung korrodieren wird und ein Bauwerk entsprechend seine Barrierewirkung verlieren würde. Im Gegensatz zu den mit NaCl-Lösung (gesättigt) beaufschlagten Proben, konnte keine Änderung der Permeabilität des Baustoffes im Kontakt mit IP21-Lösung gemessen werden. Die Permeabilität wurden nahezu konstant mit $K = 10^{-18} \text{ m}^2$ gemessen (Abb. 4.18).

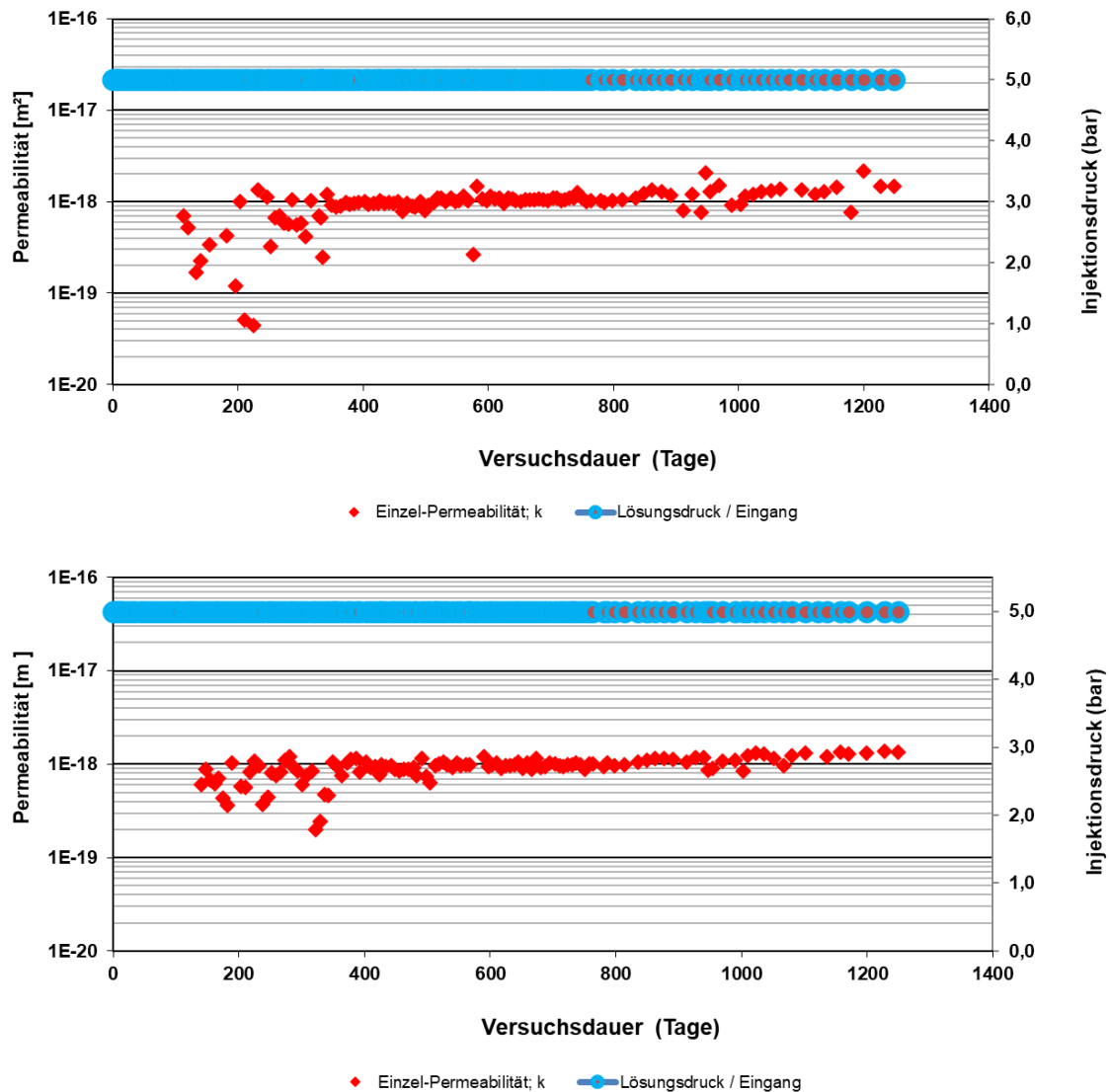


Abb. 4.18 Durchströmung eines monolithischen Sorelbetons AX Prüfkörper mit IP21-Lösung bei 60°C (PK: AX_MP-102, AX_MP-103)

Da sich die PK in MgCl_2 -reicher Lösung als stabil erwiesen, sollte durch Zugabe durch MgCl_2 in die NaCl-Lösung gezeigt werden, ob auch geringere Menge an Mg^{2+} in Lösung das System stabilisieren kann. Die mit NaCl/0,6 M MgCl_2 -Lösung beaufschlagten Proben der monolithischen Prüfkörper zeigten eine kontinuierliche Erhöhung der Permeabilität in den ersten 300 - 400 Tagen. Danach erfolgte eine Zeit, in dem die Permeabilität zunächst konstant blieb, bis im Bereich von 550 – 650 Tagen aber auch bei diesen Systemen ein Lösungsdurchbruch zu beobachten.

Eine Übersicht der durchgeführten Permeabilitätsmessungen an den monolithischen Prüfkörpern ist in der Tab. 4.3 gegeben.

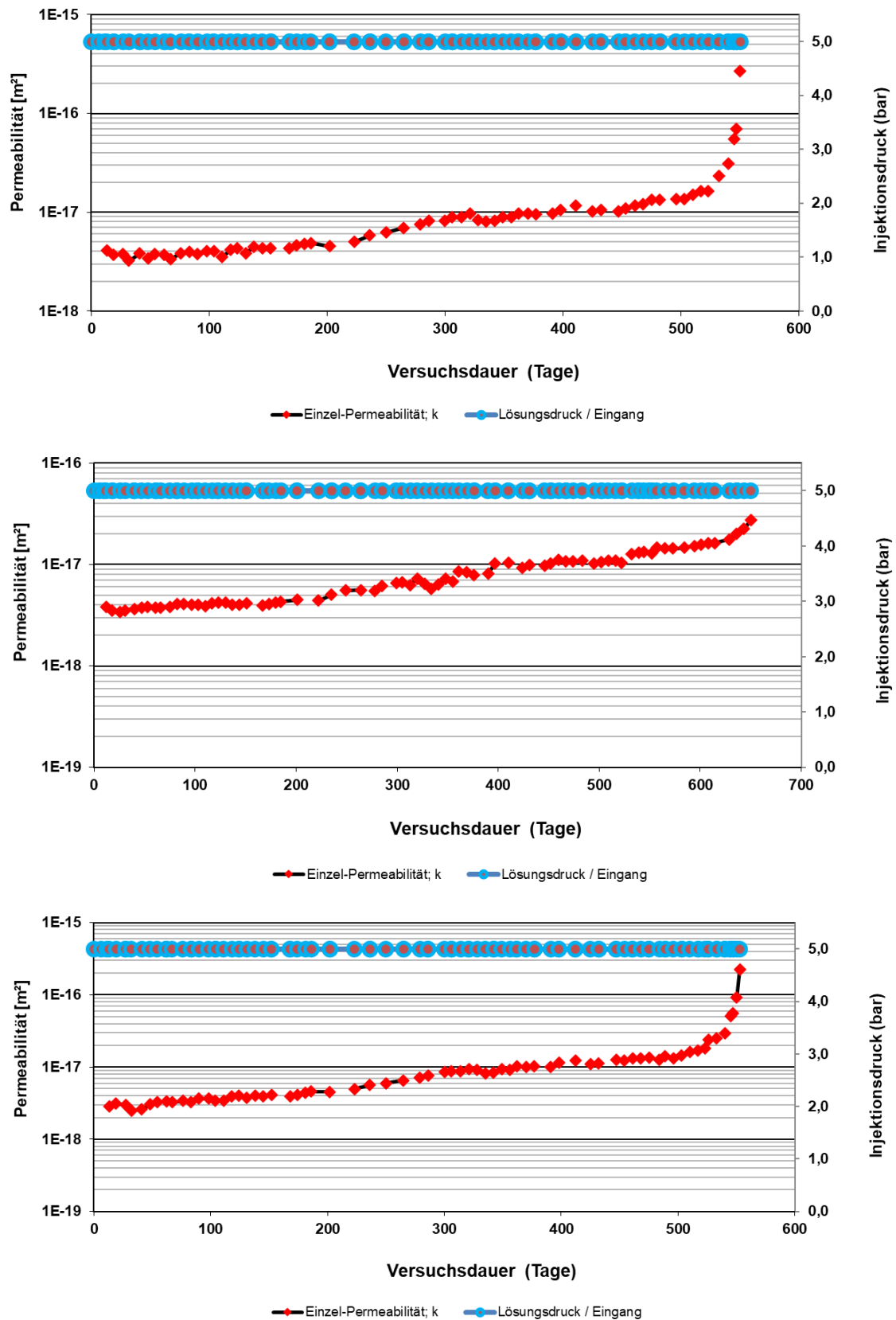


Abb. 4.19 Durchströmung eines monolithischen Prüfkörper des Sorelbetons AX mit NaCl/0,6 M MgCl_2 -Lösung bei 60°C (PK: AX_MP-108, AX_MP-109, AX_MP-110)

Tab. 4.3 Thermisch-hydraulisch-chemische Untersuchungen an monolithischen Prüfkörpern (MP)

Material	Prüfkörper	Lösung	Beobachtung/Auswertung
Salzbeton M2	MP	NaCl/IP21	Kein Fluss
Salzbeton M4	MP	NaCl/IP21	Kein Fluss
Sorelbeton AX	MP	NaCl	Versagen nach ca. 100 Tagen $K > 10^{-15} \text{m}^2$
		IP21	Konst. Permeabilität $K = 10^{-18} \text{m}^2$
		NaCl/0,6 M MgCl_2 -Lsg.	zunächst Stabilisierung bis ca. 500 d danach Versagen mit Per- meabilitäten $K > 10^{-15} \text{m}^2$

4.2.2 Kombinierte Prüfkörper

Salzbeton M2

Im Kontakt der KP des Salzbetons M2 mit NaCl-Lösung konnte ein Permeabilitätsabfall um ca. ein bis zwei Größenordnungen beobachtet werden, nachdem in den ersten 40 Tagen kein Lösungsfluss zu beobachten war. In dem Zeitraum zwischen 40 – 160 Tagen können Permeabilitäten von $K \sim 10^{-19} \text{m}^2$ bestimmt werden. Im Anschluss konnte wieder ein Anstieg der Permeabilität auf $K \sim 10^{-18} \text{m}^2$ beobachtet werden, der nicht mit einer bestimmten chemischen Reaktion zu erklären ist; evtl. kann es an der Kontaktfläche zu einer Setzung gekommen sein, die neue Lösungswege ermöglichte.

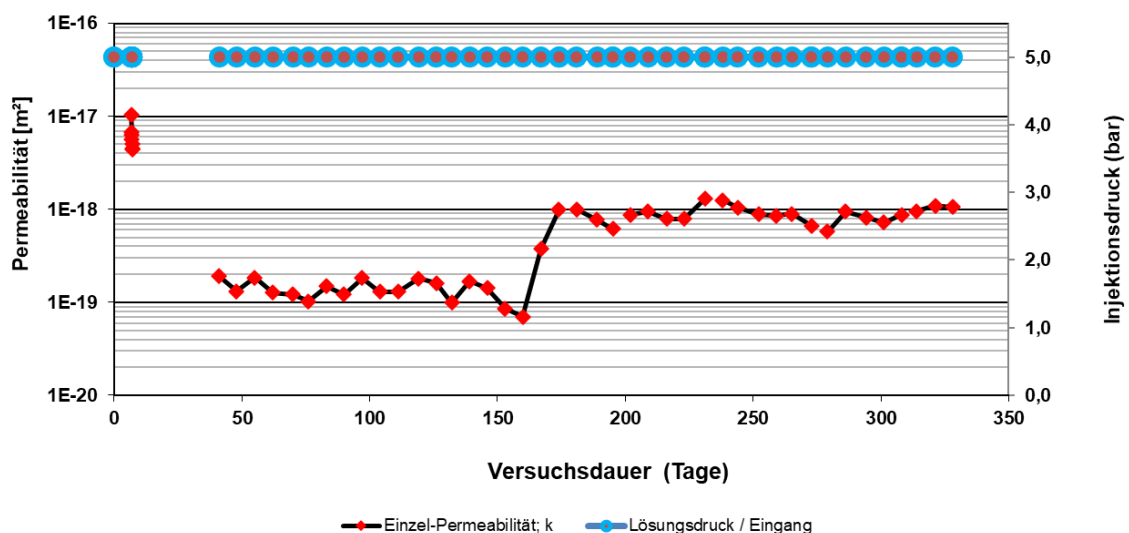


Abb. 4.20 Messung der Lösungs-Permeabilität am Salzbeton M2 (KP) mit NaCl-Lösung (PK: M2_KP-10)

Im Kontakt eines kombinierten Prüfkörpers M2 mit IP21-Lösung wurde zunächst ein Anstieg der Permeabilität um ca. eine Größenordnung beobachtet (Abb. 4.21) bevor die Permeabilität wieder auf einen Wert unterhalb der Anfangspermeabilität von $K \sim 10^{-18} \text{ m}^2$ fällt. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits in den HC-Untersuchungen und in früheren Untersuchungen beobachtet /MET 03/. Es scheint durch die Umwandlungsprozesse zur Bildung neuer voluminöser Mineralphasen zu kommen, die die Fließwege für die korrosive Lösung beeinträchtigen und zu deren Verlangsamung führen.

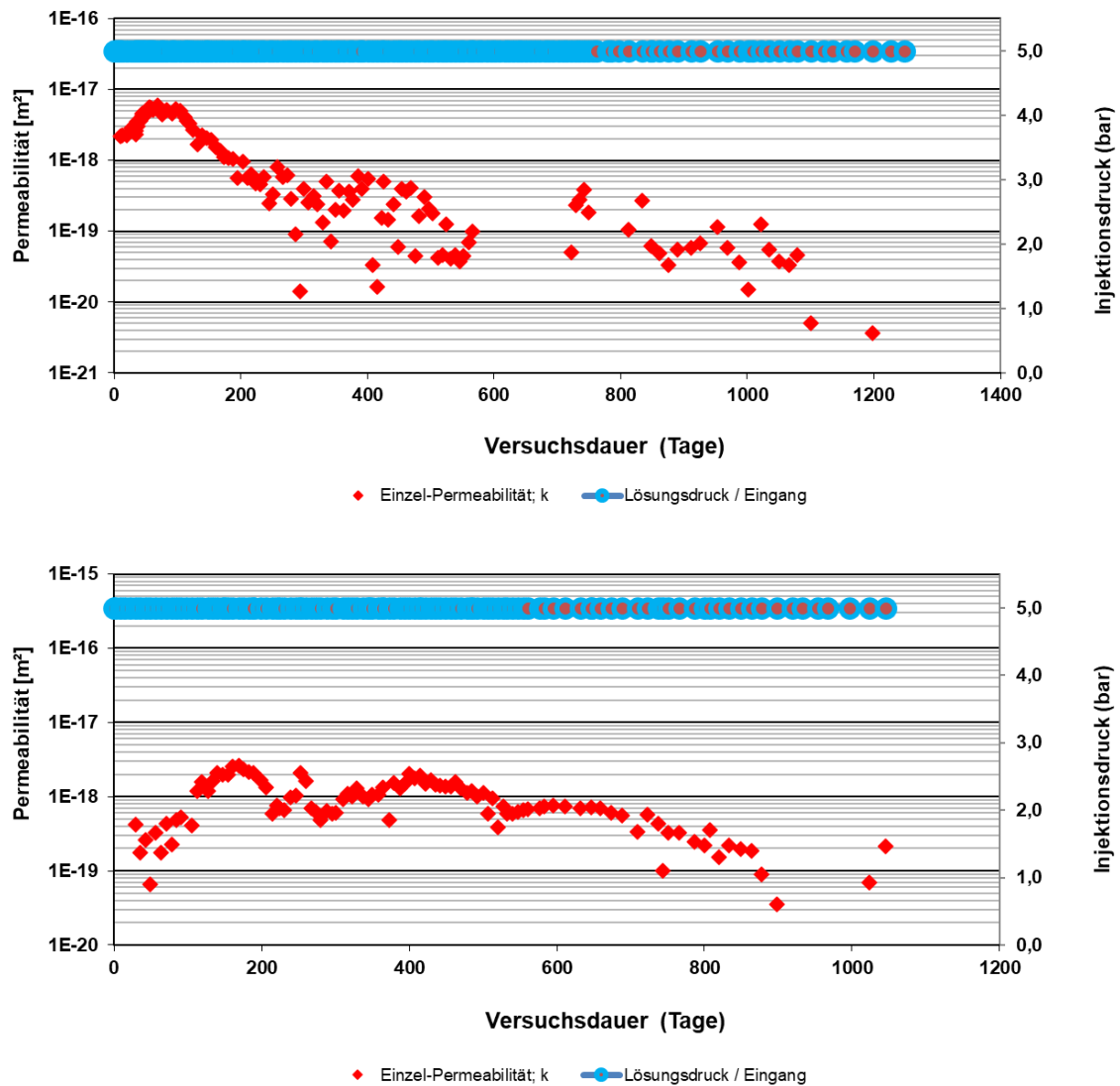


Abb. 4.21 Messung der Lösungs-Permeabilität am Salzbeton M2 (KP) mit IP21-Lösung (PK: M2_KP-11, M2_KP-13)

Auch diese Beobachtungen lassen auf die Ausfällung von Mineralphasen z.B. Gips oder Brucit schließen, die den Porenraum reduzieren und so den advektiven Transport verlangsamen.

Asse Kontaktzone Salzbeton Asse/Wirtsgestein

Bei der Asse-Kontaktzone im Kontakt zu NaCl-Lösung konnte kein Fluss während des Versuchszeitraums beobachtet werden. Bei Beaufschlagung einer Parallelprobe mit IP21-Lösung konnte zunächst auch kein Lösungsfluss beobachtet werden. Nach 300 d konnten die ersten Permeabilitäten gemessen werden, die im weiteren Verlauf um eine Größenordnung auf $K = 10^{-18} \text{ m}^2$ nach ca. 500 d anstiegen. Nach 800 d kam es dann zum Lösungsdurchbruch, bis eine Verstopfung im System beobachtet und behoben werden konnte. Nachdem sich das System nach 900 Tagen wieder bei $K = 3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ stabilisiert hatte, erfolgte ein erneuter Durchbruch nach 1050 Tagen.

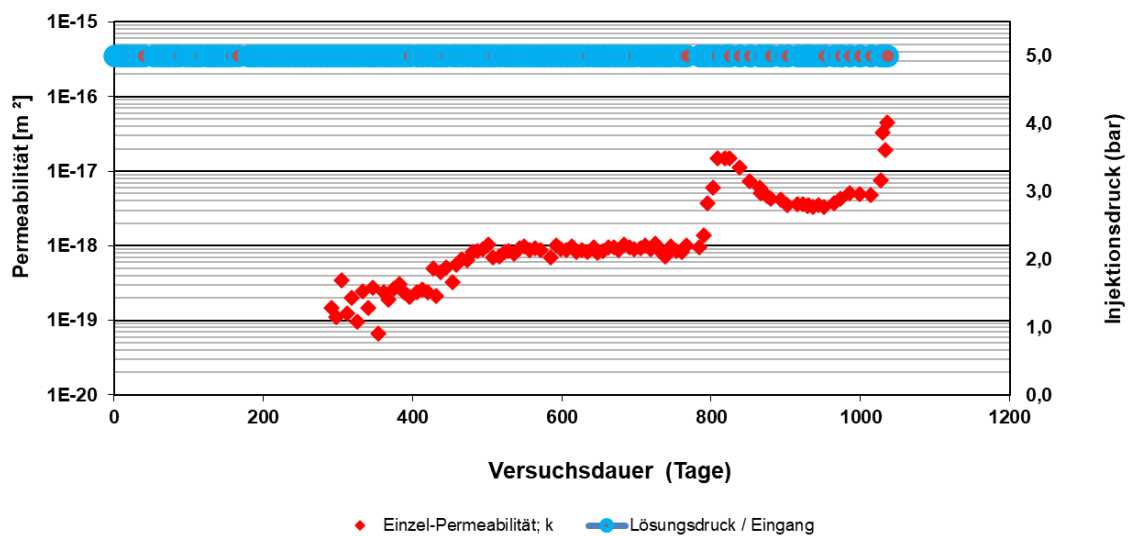


Abb. 4.22 Messung der Lösungs-Permeabilität der Assekontaktzone mit IP21-Lösung (PK: AK_6)

Einen Überblick über die durchgeführten Versuche ist in der Tab. 4.4 gegeben.

Tab. 4.4 Thermisch-hydraulisch-chemische Untersuchungen an kombinierten Prüfkörpern (KP)

Material	Prüfkörper	Lösung	Beobachtung/Auswertung
Salzbeton M2	KP	NaCl	Permeabilität $K \sim 10^{-19} - 10^{-20} \text{ m}^2$
	KP	IP21	Permeabilität $K \sim 10^{-18} \rightarrow 10^{-17} \rightarrow 10^{-19} \text{ m}^2$
Asse-Kontaktzone	KP	NaCl	Kein Fluss
	KP	IP21	Permeabilitätsanstieg um 2 Größenordnungen
Sorelbeton AX	KP	NaCl	$K > 10^{-13} \text{ m}^2$
	KP	IP21	$K > 10^{-13} \text{ m}^2$

4.2.3 Vergleich der Ergebnisse aus den HC- und THC-Untersuchungen

Aus den bisherigen Untersuchungen kann sich ableiten lassen, dass es bei der modelltheoretischen Betrachtung einzelner Prozesse mit hoher Wahrscheinlichkeit die Wechselwirkung zwischen Baustoff und Lösung zu betrachten ist. Hier konnte man mit dem System AX/IP21-Lösung die bisherige konservative Betrachtung des Korrosionsprozesses bestätigen. Eine verstärkte Korrosion in der Kontaktfuge Baustoff/Auflockerungszone, mit der Folge einer starken permanenten Permeabilitätserhöhung, konnte aus den bisherigen Beobachtungen der untersuchten Systeme nicht geschlossen werden, da nach einem gewisse Zeitraum Heilungsprozesse auftraten. In der Abb. 4.23 ist eine Übersicht über die Systeme AX(MP)/NaCl, AX(MP)/NaCl/0,6M MgCl_2 sowie M2(KP)/IP21 gegeben.

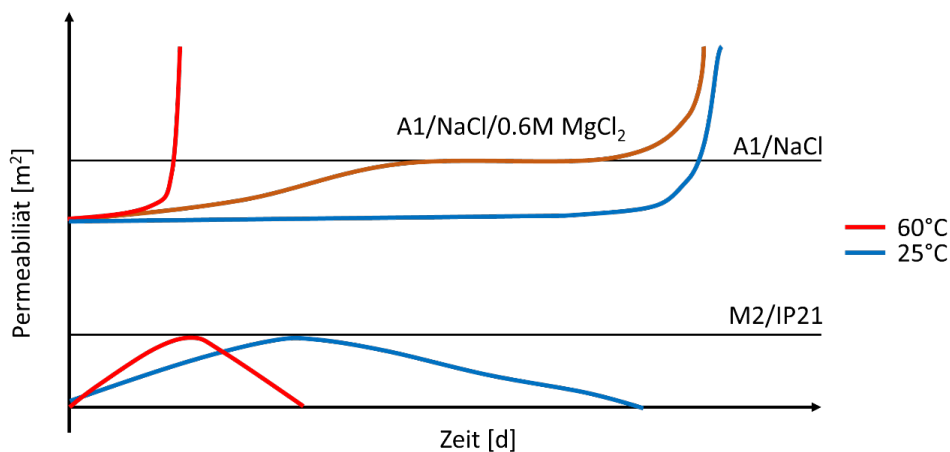


Abb. 4.23 Vergleich der Ergebnisse aus den HC- und THC-Untersuchungen

Bei den Systemen mit Sorelbeton (MP) mit NaCl-Lösung kommt es zu einem Lösungsdurchbruch und damit zu einem Versagen des Abdichtmaterials bzw. Abdichtsystems. Bei 60°C erfolgt dies bereits in einem Zeitraum von 85 – 100 Tagen, bei den Untersuchungen bei 25°C benötigt die Lösung 500 – 1000 Tage, bis ein Lösungsdurchbruch/Materialversagen zu beobachten ist. Durch MgCl_2 in der NaCl-Lösung kann die Korrosion verlangsamt werden, allerdings kommt es auch bei geringen MgCl_2 -Konzentrationen nach einer Stabilisierungsphase zu einem Lösungsdurchbruch. Erst bei höheren MgCl_2 -Konzentrationen würde das System stabilisiert und keiner Korrosion mehr unterliegen.

Die Prüfkörper des Salzbetons M2 im Kontakt zu IP21-Lösung zeigen bei 25°C und 60°C einen ähnlichen Verlauf, allerdings erfolgt auch hier die Reaktion aufgrund erhöhter Temperatur und beschleunigter Kinetik schneller.

4.3 Untersuchungen zur Entwicklung des Abdichtsystems bei Lösungszutritt unter Berücksichtigung mechanischer Einflüsse (HMC)

Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Advektionsversuche für die Bestimmung von hydraulisch-mechanisch-chemischen Eigenschaften von Dichtelementen/-systemen haben zum Ziel, die mechanischen Einwirkungen bzw. deren Konsequenzen zusammen mit dem Einfluss von salinaren Lösungen, vor dem Hintergrund des Korrosionsverhaltens der zementbasierten Baustoffe, zu untersuchen. Es wurde der Einfluss der Minimalspannung auf die Permeabilitätsentwicklung der MP und KP untersucht. Hierzu wurden Versuche in Hassler-Zellen durchgeführt. Um bei den KP die Kontaktfuge zunächst zu verdichten, wurden erhöhte Minimalspannungen aufgegeben und nach dem Erreichen der Ziel-Permeabilität von $K = 10^{-18} \text{ m}^2$ wieder auf 1 MPa reduziert. Es wurde zunächst beobachtet, wie sich der Prüfkörper bei einer Druckentlastung verhält. Im Anschluss wurde die vorhandene Lösung gegen eine korrosive getauscht, um die Permeabilitätsentwicklung zu ermitteln. Der Einfluss des Manteldrucks wird auch hier berücksichtigt, indem die Prüfkörper bei unterschiedlichen Manteldrücken mit korrosiver Lösung durchströmt wurden. Der Einfluss des Manteldrucks wird durch mehrere unterschiedliche Manteldrücke ermittelt, indem eine Druckrampe mit mehreren Druckstufen gefahren wurde. Die Druckstufen wurden auf Basis der Ergebnisse aus dem Vorhaben LASA-EDZ gewählt.

4.3.1 Monolithische Prüfkörper

Die HMC-Untersuchungen an monolithischen Prüfkörpern konzentrierten sich ausschließlich auf die Sorel-Baustoffe AX und D4, da selbst ohne Manteldruck kein Durchströmen der Proben der M-Baustoffe in den HC/THC-Untersuchungen erfolgte.

Sorelbeton D4

Zunächst erfolgten Messungen der Gas- und Lösungs-Permeabilität des Sorelbaustoffs D4. Die Abb. 4.24 zeigt die Messungen der Gas-Permeabilität (N_2 -Gas) an dem Baustoff D4. Die Messungen erfolgten bei RT (ca. 25°C) bei 1 MPa Manteldruck und 0,6 MPa Gasdruck. Es konnte eine Gas-Permeabilität von $K = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ bestimmt werden. Nachfolgend wurde versucht mit einem weiteren PK die Lösungs-Permeabilität des Baustoffs D4 mit NaCl-Lösung zu bestimmen. Es war jedoch kein Fluss zu beobachten, so dass keine Permeabilität bestimmt werden konnte (s. Abb. 4.25). Auf weitere Versuche am Sorelbeton D4 wurde daher verzichtet.

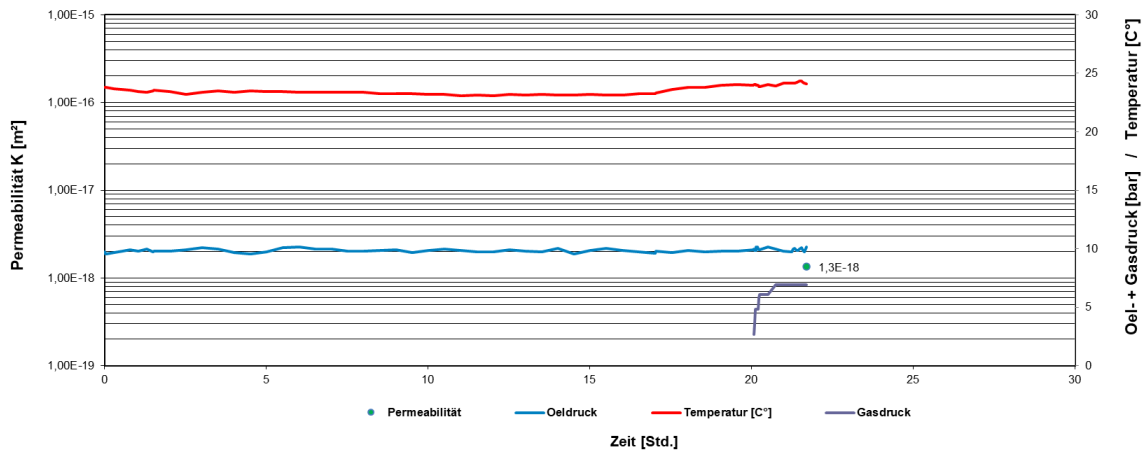


Abb. 4.24 Messung der Gas-Permeabilität am Sorelconcrete D4 (MP, Prüfkörper D4_MP_1).

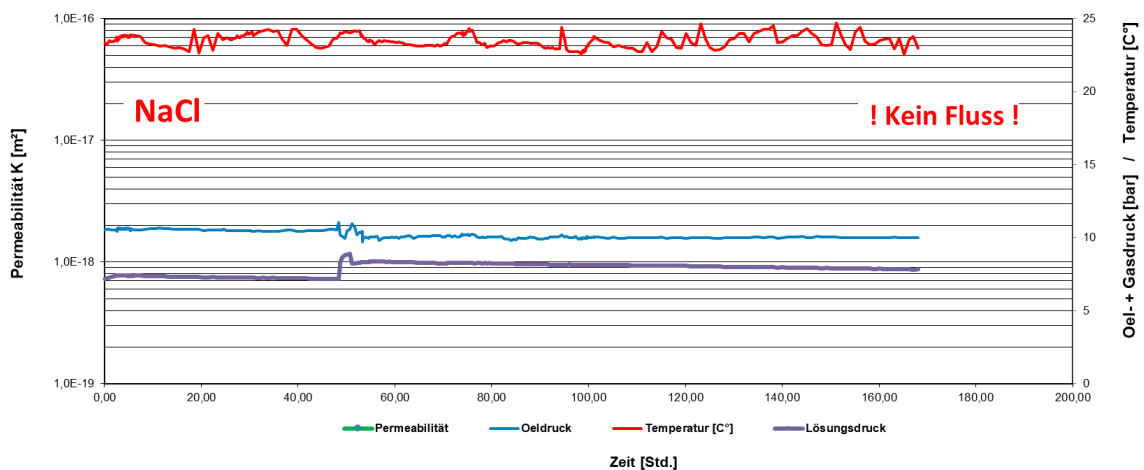


Abb. 4.25 Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelconcrete D4 (MP, Prüfkörper D4_MP_2) im Kontakt mit NaCl-Lösung

Sorelconcrete AX

Die Untersuchungen an den monolithischen Prüfkörpern des Sorelbetons AX im Kontakt mit NaCl-Lösung, bei denen bei den HC-Untersuchungen ein starker Anstieg der Permeabilität beobachtet worden war, sollten noch einmal unter Mantelspannung durchgeführt werden, um - im Hinblick auf die Kriechfähigkeit des Materials - deren Einfluss zu untersuchen. Zum einen wurde ein PK bei 1 MPa über 650 Tage beobachtet und die Entwicklung der Lösungs-Permeabilität im Kontakt mit NaCl-Lösung beobachtet, zum anderen wurden Druckrampen von 1 MPa, 5 MPa und 10 MPa gefahren, um ebenfalls die Permeabilität im Hinblick auf die unterschiedlichen Minimalspannungen betrachten zu können. Die Messungen erfolgten bei RT und einem Lösungsdruck von 0,3 MPa bzw.

1 MPa. Zunächst erkennt man bei dem PK, der mit 1 MP Lösungsdruck über 650 Tage beaufschlagt worden ist, eine nur geringfügige Permeabilitätsabnahme über die Zeit. Nach dem in den ersten 30 Tagen eine Permeabilität von $1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ erreicht wird, nimmt sie im weiteren Verlauf des Versuches um eine halbe Größenordnung ab. (Abb. 4.26)

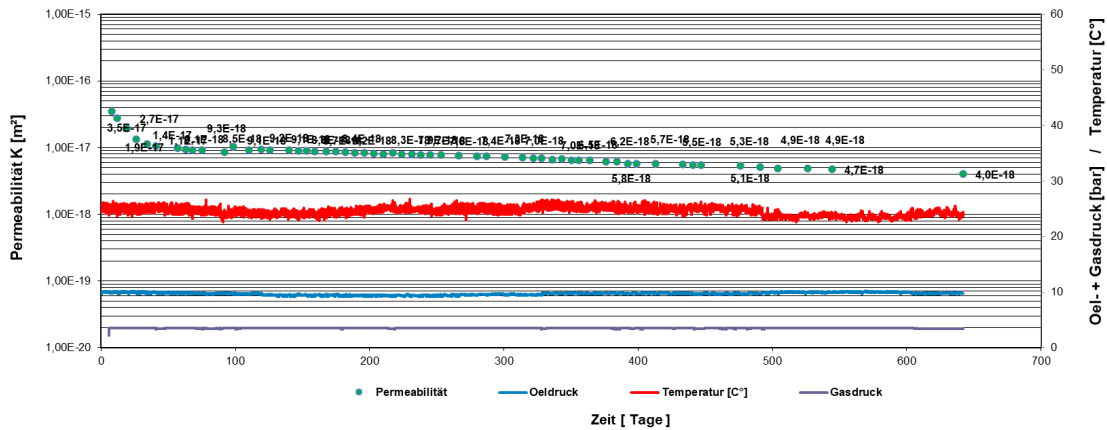


Abb. 4.26 Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton AX (MP, Prüfkörper AX_MP-12) im Kontakt mit NaCl-Lösung

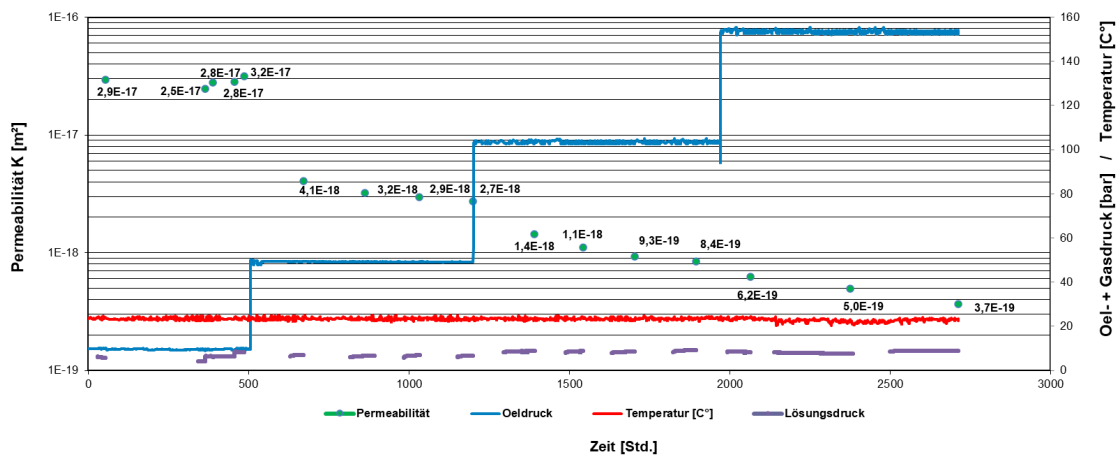


Abb. 4.27 Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton AX (MP, Prüfkörper AX_MP-27) im Kontakt mit NaCl-Lösung

Einen Permeabilitätsabfall in ähnlicher Größenordnung beobachtet man bei der ersten Permeabilitätsmessung der PK, die mit einer Minimalspannung von 5 MPa belastet worden sind (s. Abb. 4.27 und Abb. 4.28). Mit ansteigender Minimalspannung nimmt die Permeabilität ab, wobei auch innerhalb der einzelnen Druckstufen eine Permeabilitätsabnahme über die Zeit zu beobachten ist (Kriechen). Letztendlich werden Permeabilitäten von $K = 10^{-19} \text{ m}^2$ bei einer Minimalspannung von 15 MPa erreicht.

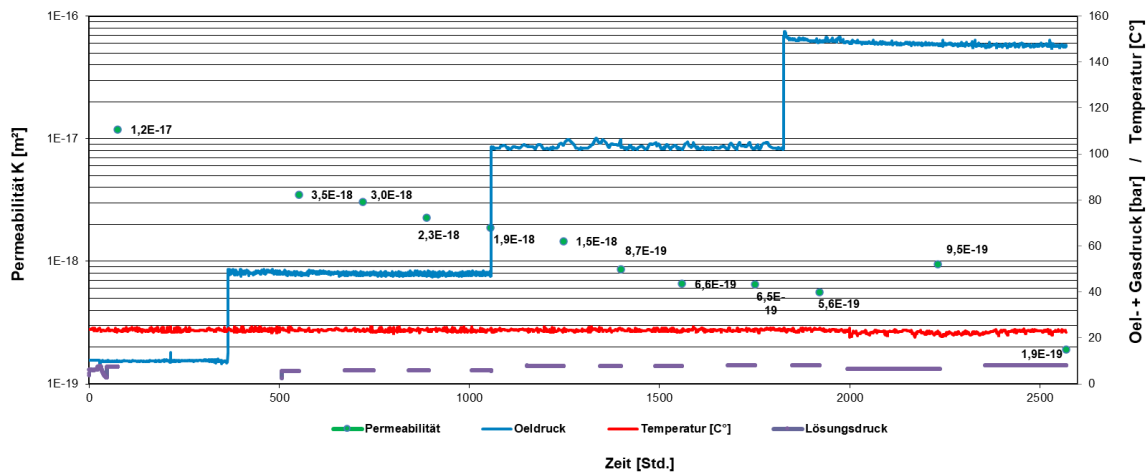


Abb. 4.28 Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton AX (MP, Prüfkörper AX_MP-26) im Kontakt mit IP21-Lösung

4.3.2 Kombinierte Prüfkörper

Die Untersuchungen an kombinierten Prüfkörpern wurde sowohl an PK mit Sorelbeton AX als auch mit Prüfkörpern des Salzbeton M2 durchgeführt.

Es soll zunächst auf die Untersuchungen der kombinierten Prüfkörper mit Salzbeton eingegangen werden.

Salzbeton M2

Bei den vier durchgeführten HMC-Untersuchungen können drei Teilversuche unterschieden werden. Prüfkörper 2 (M2_KP-2) und Prüfkörper 3 (M2_KP-3) wurden ausschließlich mit Stickstoff durchströmt und deren Gaspermeabilität gemessen. Bei der Probe 1 (M2_KP-1) wurde nur die initiale Permeabilität mit N₂ gemessen und der Versuch anschließend mit einer NaCl-Lösung fortgeführt. Im Autoklav der Probe 4 (M2_KP-4) wurde statt der NaCl-Lösung eine IP21-Lösung verwendet, die in dem Fall korrosiv gegenüber dem Salzbeton wirkt.

Messung der Gas-Permeabilität an den KP des Salzbeton M2

Die Messwerte der Gas-Permeabilität der einzelnen Prüfkörper sind in Abb. 4.29 und Abb. 4.30 grün gekennzeichnet. Es zeigen sich bei M2_KP-2 und M2_KP-3 bereits bei einem Manteldruck von 1 MPa Veränderungen mit abnehmender Tendenz über der Zeit. Die initiale Gas-Permeabilität lag bei beiden Versuchen in der Größenordnung von $10^{-18} \text{ m}^2 - 10^{-17} \text{ m}^2$.

Für den M2_KP-2 aus Abb. 4.29 ist ab der zweiten Laststufe mit 5 MPa Minimalspannung eine abnehmende Tendenz der Messwerte bis in eine Größenordnung von 10^{-21} m^2 erkennbar (Einzelmessung bei 1500 h sogar $3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$). Bei dieser Probe wurde im Anschluss nach der Druckentlastung auf 1 MPa zuletzt noch eine Permeabilitätsmessung durchgeführt, die zeigt, dass der Wert von 10^{-21} m^2 auf 10^{-20} m^2 nochmals angestiegen ist (viskoplastische Verformung).

Bei der Probe M2_KP-3 (s. Abb. 4.30) ließen sich nur bei 1 MPa Minimalspannung Durchlässigkeitswerte ermitteln. Demnach erwies sich dieser Prüfkörper nach der Lasterhöhung auf 5 MPa als dicht. Innerhalb der ersten Laststufe nehmen die Werte bereits um eineinhalb Größenordnungen ab. Nach der Entlastung des Prüfkörpers ergab eine abschließende Permeabilitätsmessung einen Wert von $K = 7 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$, der ca. eine halbe Größenordnung niedriger ist als der Wert der Probe M2_KP-2.

Da die Permeabilität in diesem Versuch für eine direkte Messung bei 5 MPa und 10 MPa zu gering war, wurde für eine Abschätzung, ob der Prüfkörper noch permeabel ist, der Injektionsdruck des Stickstoffs (in den Abbildungen als Gasdruck bezeichnet) in der Probe eingeschlossen und beobachtet, ob ein Abfall des Druckes erkennbar ist. Nimmt diese eingestellte Spannung ab, ist anzunehmen, dass noch durchströmbare Porenräume verfügbar sind und eine Restdurchlässigkeit besteht. Dieser hier theoretisch beschriebene Verlauf ist in der Abb. 4.30 dargestellt. Es strömt kein Gas durch den Prüfkörper hindurch, dennoch ist zu sehen, dass Stickstoff in den Prüfkörper bzw. in die Porenhohlräume eindringt. Dies lässt auf eine sehr geringe restliche Permeabilität schließen.

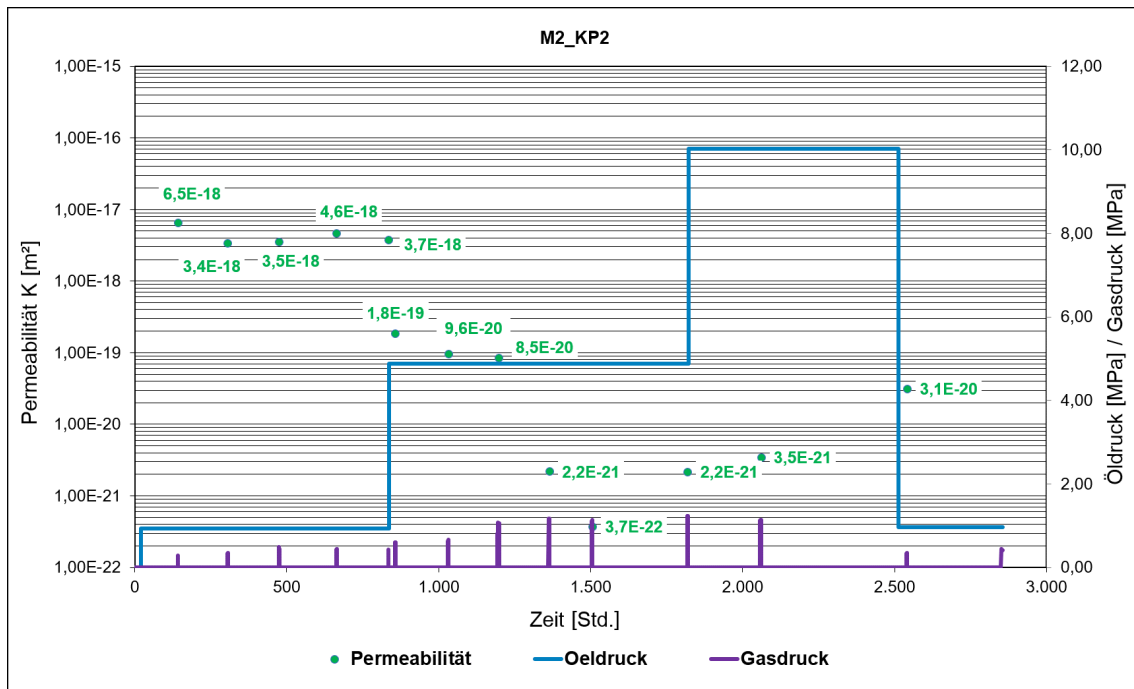


Abb. 4.29 Gas-Permeabilitätswerte aus dem HMC-Versuch der Probe M2_KP-2 (500 Std. entsprechen 20-21 Tagen)

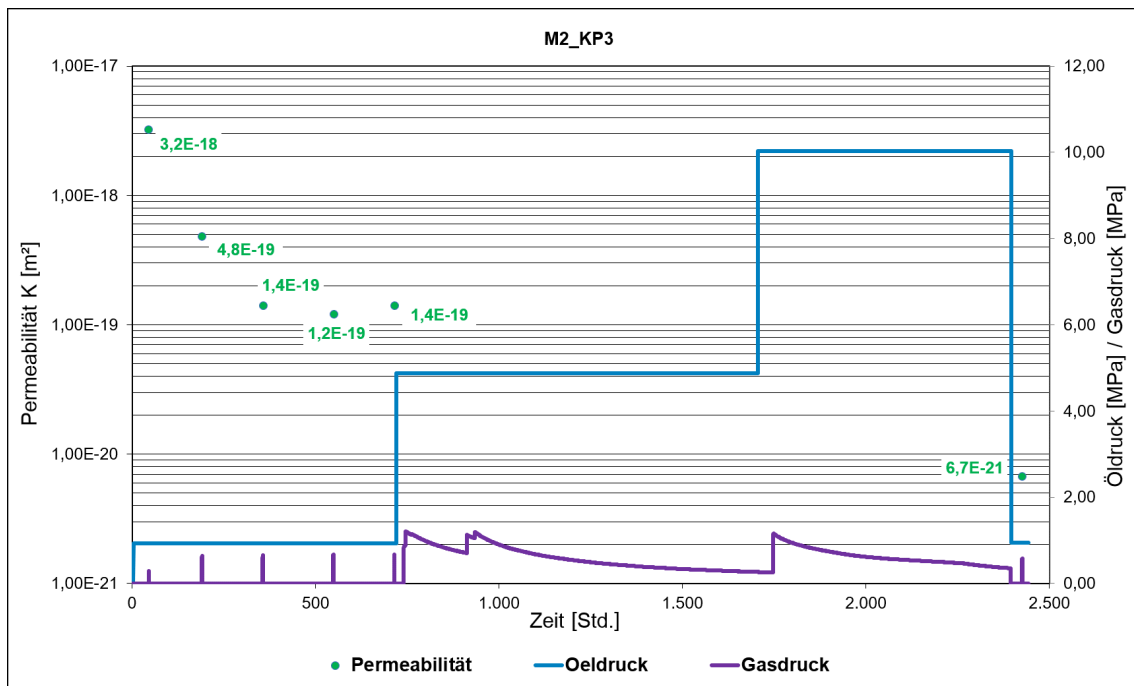


Abb. 4.30 Gaspermeabilitätswerte aus dem HMC-Versuch der Probe M2_KP-3 (500 Std. entsprechen 20-21 Tagen)

Die Untersuchungen zur initialen Gas-Permeabilität haben bei allen Prüfkörpern einen Wert im Bereich von $K = 10^{-18} \text{ m}^2$ ergeben. Erklärungsansätze für die Unterschiede

innerhalb dieser Größenordnungen sind zum einen eine verschiedene Zusammensetzung des für die kombinierten Prüfkörper verwendeten Steinsalzes (bzw. der Gefügebestandteile), welches gegebenenfalls aus unterschiedlichen Horizonten stammt (spezifisches Verformungsverhalten) und zum anderen die Qualität der jeweiligen Kontaktfuge zwischen dem Salz und dem Salzbeton M2, die bei den vier Prüfkörpern unterschiedlich sein kann (geringe Umläufigkeiten an der Kontaktfuge durch die Herstellung der Proben). Ist die initiale Gaspermeabilität im Vergleich etwas höher (z.B. $M2_KP-3 > M2_KP-2$), kann die Probe damit ein größeres Kompaktionspotenzial durch die aufgebrachte Minimalspannung besitzen. Eine schnellere Abnahme der Durchlässigkeit bei $M2_KP-3$ gegenüber $M2_KP-2$ könnte u.a. dadurch erklärt werden.

In den beiden HMC-Versuchen mit Gaspermeabilitätsmessungen an $M2_KP-2$ und $M2_KP-3$ stellte sich insgesamt heraus, dass durch die steigende mechanische Einwirkung die Gaspermeabilität abgenommen hat. Nach der Druckentlastung stellte sich eine geringe Erhöhung der Permeabilität gegenüber Stickstoff auf 10^{-20} m^2 bzw. 10^{-21} m^2 heraus, im Vergleich zu den messbaren bzw. nicht messbaren Werten in der vorherigen Laststufe bei 10 MPa. Das kann bedeuten, dass die mechanische Verdichtung nur zum Teil irreversibel ist und mit der Entspannung des Systems kurzzeitig zugeführte Poren Hohlräume sich teilweise wieder öffnen.

Messung der Lösungs-Permeabilität an KP des Salzbeton M2 mit NaCl-Lösung

Die Probe $M2_KP-1$ wies wie die zuvor dargestellten Proben $M2_KP-2$ und $M2_KP-3$ eine ursprüngliche Gaspermeabilität im Bereich $K \sim 10^{-18} - 10^{-17} \text{ m}^2$ auf (s. Abb. 4.31). Im Anschluss wurde sie mit NaCl-Lösung beaufschlagt, die sich für dieses System nicht korrosiv auswirkt. Analog zur Permeabilitätsermittlung bei $M2_KP-3$ wurde bei dem Prüfkörper $M2_KP-1$ und der NaCl-Lösung versucht, anhand des Verlaufs des Lösungsinjektionsdrucks eine Restpermeabilität nachzuweisen, da auch hier die direkt messbaren Durchlässigkeitswerte unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Zu sehen ist in Abb. 4.32, dass bei 1 MPa der aufgebaute Lösungsinjektionsdruck langsam kleiner wird. Darüber hinaus ließ sich in Stufe zwei des Versuches keine Veränderung am eingestellten Injektionsdruck mehr feststellen. Die NaCl-Lösung hat den Prüfkörper demnach gar nicht durchstörmt, und damit ist dieser Prüfkörper als undurchlässig zu bezeichnen. Auch nach der Entlastung auf 1 MPa blieb der aufgebrachte Lösungsdruck konstant, so dass keine Restdurchlässigkeit festzustellen war.

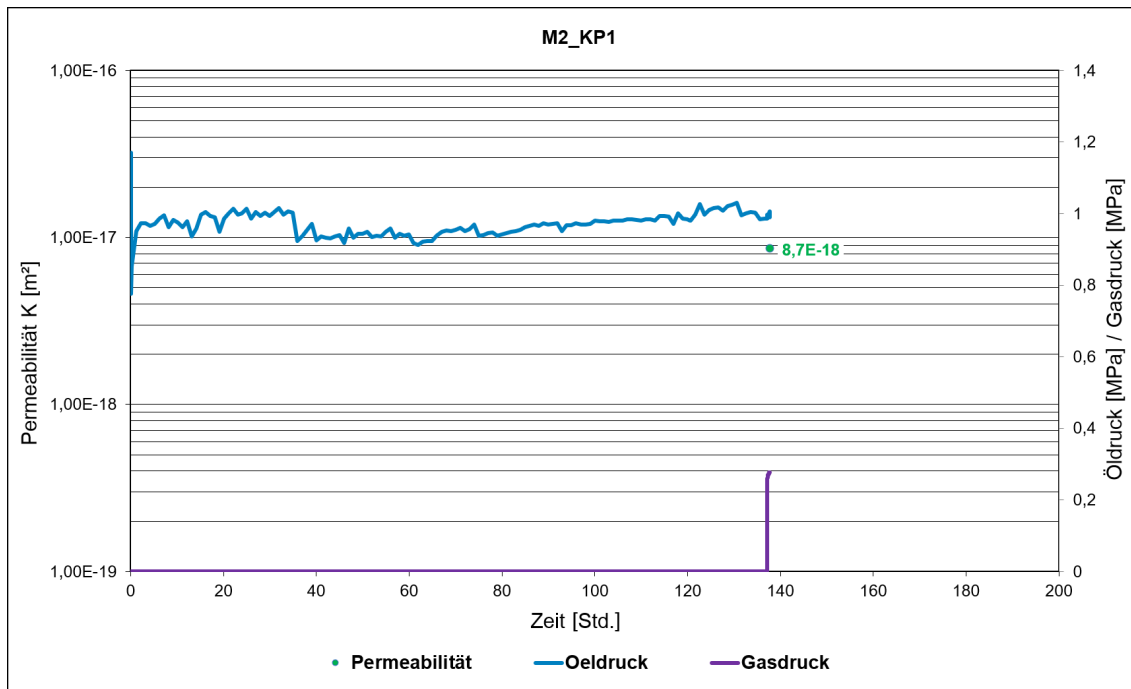


Abb. 4.31 Messwerte der initialen Gaspermeabilität des M2_KP-1

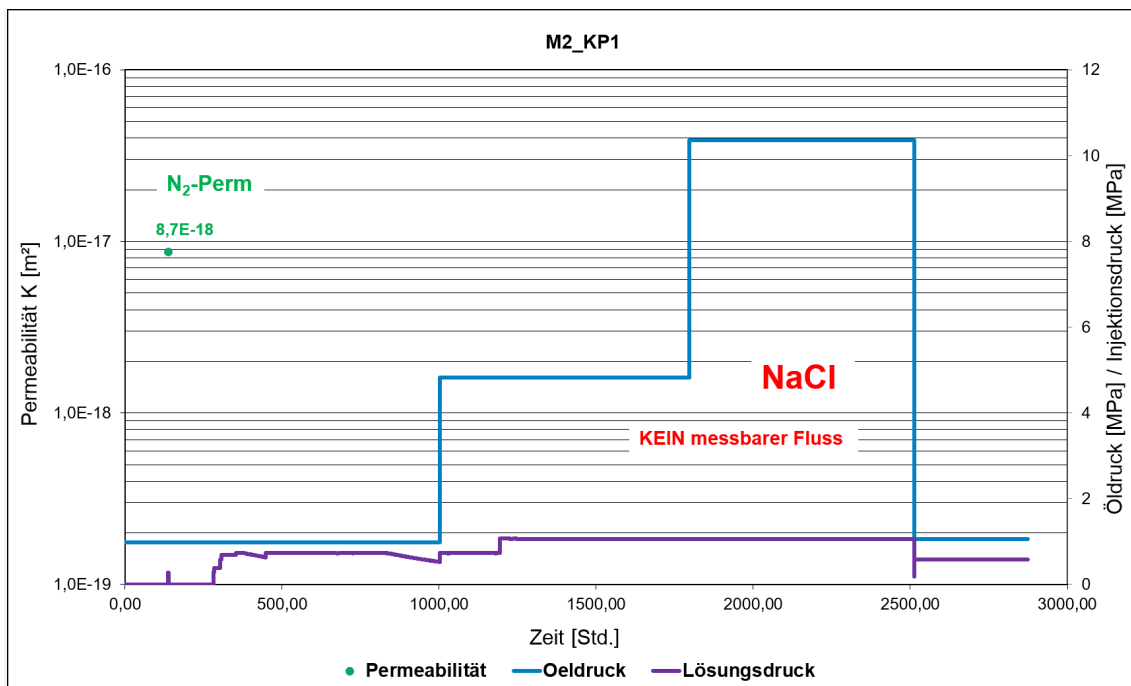


Abb. 4.32 Lösungspermeabilitätswerte aus dem HMC-Versuch mit NaCl-Lösung der Probe M2_KP-1 (500 Std. entsprechen 20-21 Tagen)

Messung der Lösungs-Permeabilität an KP des Salzbeton M2 mit IP21-Lösung

Die Anfangsmessung der Durchlässigkeit mit Stickstoff ergab wie bei den anderen Prüfkörpern bei dem M2_KP-4 einen Wert von $K \sim 10^{-18} \text{ m}^2$ (s. Abb. 4.33). Danach wurde

eine IP21-Lösung in das System eingebracht. Die Lösungs-Permeabilitätswerte sind im nachfolgenden Diagramm (Abb. 4.34) rot dargestellt.

Die Abb. 4.34 zeigt, dass die Permeabilitätswerte in der ersten Belastungsstufe bei 1 MPa und in einer Zeit von zwei Wochen erst deutlich um eine Größenordnung abnehmen und direkt wieder auf 10^{-18} m^2 ansteigen. Ab einer Minimalspannung von 5 MPa schwanken die Permeabilitätswerte, weisen insgesamt aber eine abnehmende Tendenz auf. Die Schwankungen der Permeabilitätswerte sind u.a. dadurch zu erklären, dass die Messwerte bei derart geringer Durchlässigkeit und der angewendeten Messtechnik nur noch eine begrenzte Genauigkeit besitzen. Die Permeabilitätsunterschiede sind sehr gering und die kleinsten durch die verwendete Versuchstechnik entstandenen Messungenauigkeiten können sich daher erheblich auswirken. Die Permeabilitäten bei 5 MPa in der Höhe von $K = 7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ und $K = 7,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ bei 10 MPa könnten daher auch als Ausreißer identifiziert und vernachlässigt werden (s. Markierung in Abb. 4.34).

Insgesamt ist von den gemessenen Durchlässigkeitswerten in Kontakt mit der IP21-Lösung eine abnehmende Tendenz von 10^{-18} m^2 auf 10^{-20} m^2 zu beobachten. Ein Messwert nach Entlastung der Probe wurde im Vergleich zu den anderen Prüfkörpern nicht ermittelt.

Vergleich der mit NaCl- und IP21-Lösung durchgeführten HMC-Untersuchungen

In der Versuchsdurchführung mit NaCl-Lösung war über den gesamten Verlauf kein axialer Durchfluss messbar. Nach dem Entlastungsvorgang waren ebenfalls keine Permeabilitätswerte zu ermitteln. Möglicherweise hatten hierbei Umlöse- bzw. Kristallisationsprozesse Auswirkungen auf die Durchlässigkeit. Trotz dessen, dass eine gesättigte NaCl-Lösung eingesetzt wurde, kann sich die Kristallstruktur durch die im Gleichgewicht stehenden Auflösungs- und Bildungsprozesse in Gegenwart der Lösung innerhalb des Salzes verschoben haben, so dass eine Abdichtung des Prüfkörpers begünstigt wurde. Zusammenhängend mit der Porosität des Materials könnten ebenso Oberflächenspannungseffekte, die die Poren mit Lösung verschließen, bei der Abdichtung des Prüfkörpers beteiligt sein. In /BON 09/ wird bei dieser Thematik auf der Grundlage von Injektionsgelen argumentiert. Bezogen auf Flüssigkeiten mit vergleichsweise höheren Oberflächenspannungen, in dem Fall NaCl-Lösung, und auf die Undurchlässigkeit der Probe könnte das bedeuten, dass die Poren zu klein waren (Kapillareffekte durch Grenzflächenspannungen), als dass die NaCl-Lösung die Hohlräume durchfließen konnte.

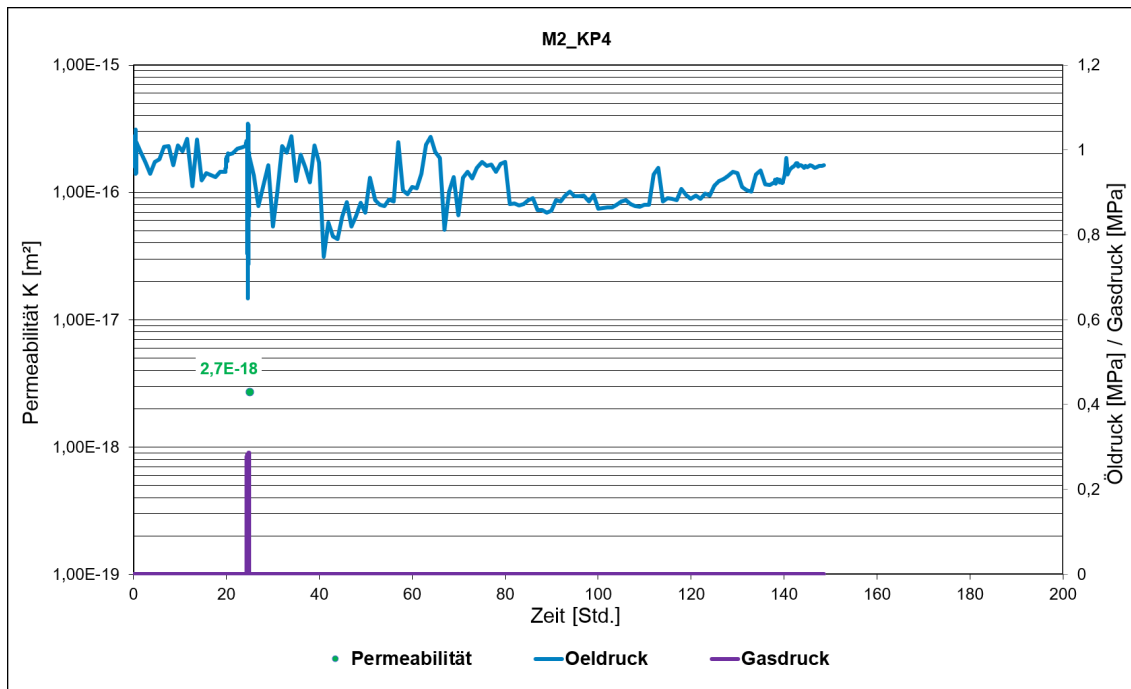


Abb. 4.33 Messwerte der initialen Gaspermeabilität des M2_KP-4

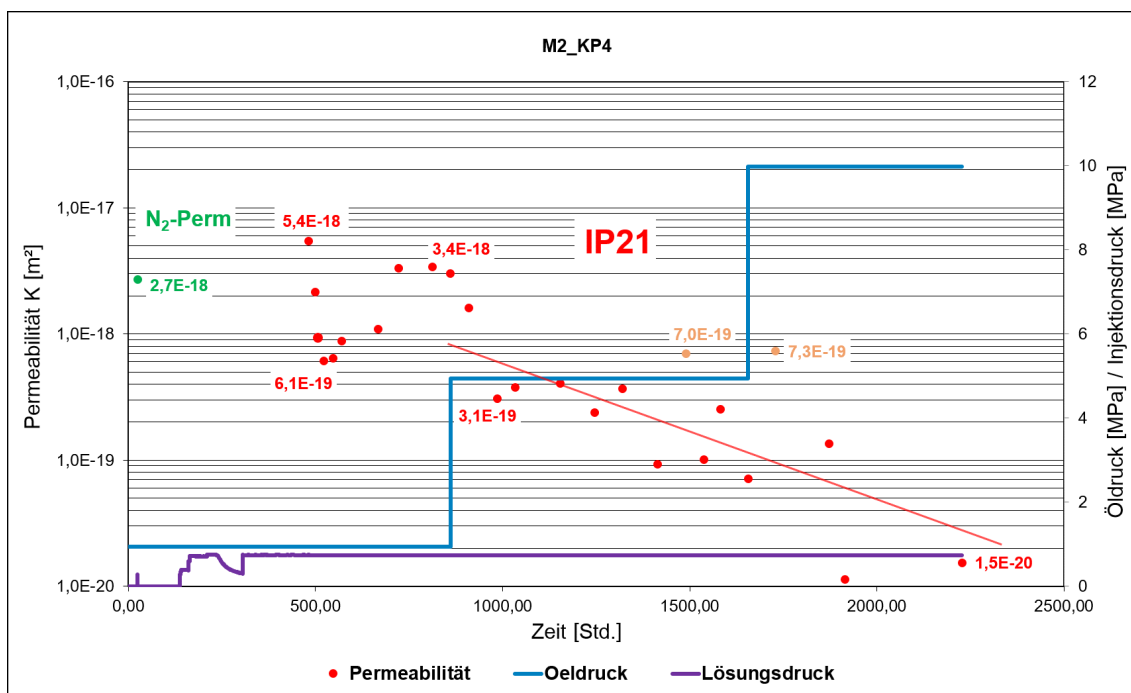


Abb. 4.34 Lösungspereabilitätswerte aus dem HMC-Versuch mit IP21-Lösung der Probe M2_KP-4 (500 Std. entsprechen 20-21 Tagen)

Daneben wäre ein anderer Erklärungsansatz, dass die Gegenwart einer solchen Lösung das Kriechen des Probenmaterials begünstigt und die Porenhohlräume so geschlossen werden.

Bei den Prüfkörpern mit Lösungsinjektion kommt es zu einer Überlagerung mechanischer und chemischer Prozesse. Die reinen Gas-Permeabilitäts-Messungen dienen nur zu Abschätzung, welche Auswirkungen die Mechanik und die Chemie haben.

Durch das Einbringen von IP21-Lösung sollte untersucht werden, welcher Prozess schneller abläuft – das Schließen der Porenräume bzw. der Fließwege aufgrund der Minimalspannung oder die Korrosion des Materials. Jedoch sind die Korrosionsprozesse bei der Auswertung nicht zu vernachlässigen, so dass die wesentlichen Vorgänge beschrieben und einige Anhaltspunkte in dem Zusammenhang berücksichtigt werden.

Der wellenartige Verlauf der Permeabilitätswerte bei 1 MPa Minimalspannung, ebenso wie die deutlichen Schwankungen mit abnehmender Tendenz in den nachfolgenden Laststufen des HMC-Versuches mit IP21-Lösung (vgl. Abb. 4.34), sind u.a. schon aus dem Pilotversuch in /JAN 18/ bekannt. Es wurde ein vorgeschädigter Salzbeton-Prüfkörper in Kontakt mit einer IP21-Lösung gebracht und wie bei diesem HMC-Versuch währenddessen die Minimalspannung stufenweise erhöht. Allgemein könnte sich der Kurvenverlauf damit begründen lassen, dass mit der anstehenden IP21-Lösung u.a. zu einer Phasenneubildung kam. Diese Phasen verstopfen temporär die Porenräume, bevor sie sich wieder lösen und mit der Lösung ausgespült werden und sich die Durchlässigkeit damit wieder erhöht. Allerdings ist das Auftreten dieser Schwankungsbreite an Permeabilitätswerten in anderen Untersuchungen nicht reproduzierbar gewesen und auch nicht zuverlässig nachgewiesen worden. Demnach sind weitere Versuche, um belastbare Ergebnisse zum Vergleich zu erzielen, notwendig.

Grundsätzlich ist Salzbeton M2 ein sehr dichtes Material. Allerdings kann sich eine anfänglich geringe Korrosion im weiteren Verlauf steigern, da durch diesen Prozess allmählich eine größere Reaktionsfläche im Porenraum entsteht. Zudem kann es aber auch zu einem Stillstand der Korrosion kommen, wenn die durchströmten Porenräume nach einer gewissen Reaktionszeit im Gleichgewicht mit der Lösung stehen. Darüber hinaus bietet der Übergang zwischen dem Steinsalz und dem Salzbeton (die Kontaktfuge) eine gute Angriffsfläche, da beide Materialien unterschiedliche Rauigkeiten und Oberflächen besitzen.

Da der Prüfkörper M2_KP-4 dennoch mit zunehmender Mantelspannung geringere Durchlässigkeiten aufweist, ist davon auszugehen, dass hier hauptsächlich die mechanische Einwirkung von Bedeutung ist.

Es stellt sich allgemein bei den Versuchen mit Lösungseinfluss die Frage, ob die chemisch-hydraulischen Einwirkungen sich schneller auswirken als die mechanischen oder umgekehrt. Ebenso ist zu hinterfragen, welche Anteile den jeweiligen Einwirkungen oder den jeweiligen Komponenten des Dichtsystems (hier nur EDZ, Kontaktfuge oder Dichtelement) bei der Permeabilitätsentwicklung des kombinierten Prüfkörpers zukommen.

Die Versuche mit kombinierten Prüfkörper des Salzbetons M2 zeigten bei geringem Manteldruck ein ähnliches Bild wie bei den HC-Untersuchungen (s. Abb. 4.34); nach einem anfänglichen Permeabilitätsabfall beginnt die Permeabilität wieder auf den ursprünglichen Wert anzusteigen. Nach ca. 900 h erfolgte eine Erhöhung des Manteldruckes von 10 bar auf 50 bar, was dem Prozess der Permeabilitätserhöhung entgegenwirkte. Nach 1700 h wurde der Manteldruck auf 100 bar erhöht und es konnte nur noch eine Permeabilität von $K \sim 10^{-20} \text{ m}^2$ beobachtet werden.

Messung der Lösungs-Permeabilität KP des Sorelbetons AX mit NaCl-Lösung

Bei den Untersuchungen an den kombinierten Prüfkörper des Sorelbetons AX, die bei den HC-Untersuchungen eine hohe Permeabilität von ca. 10^{-13} m^2 zeigten, konnten durch „Vorkompaktion“ bei zunächst 10 MPa und anschließend 5 MPa nach ca. 100 h reproduzierbar Permeabilitäten im Bereich von 10^{-18} m^2 erzielt werden. Hierzu wurde der PK wie zuvor mit 10 MPa belastet, bis Permeabilitäten von $K \sim 10^{-19} \text{ m}^2$ erreicht worden waren. Danach wurde die Minimalspannung über eine Zwischenstufe (6 MPa) auf 1 MPa reduziert, so dass sich die Permeabilität des Gesamtsystem auf $K \sim 10^{-18} \text{ m}^2$ erhöhte.

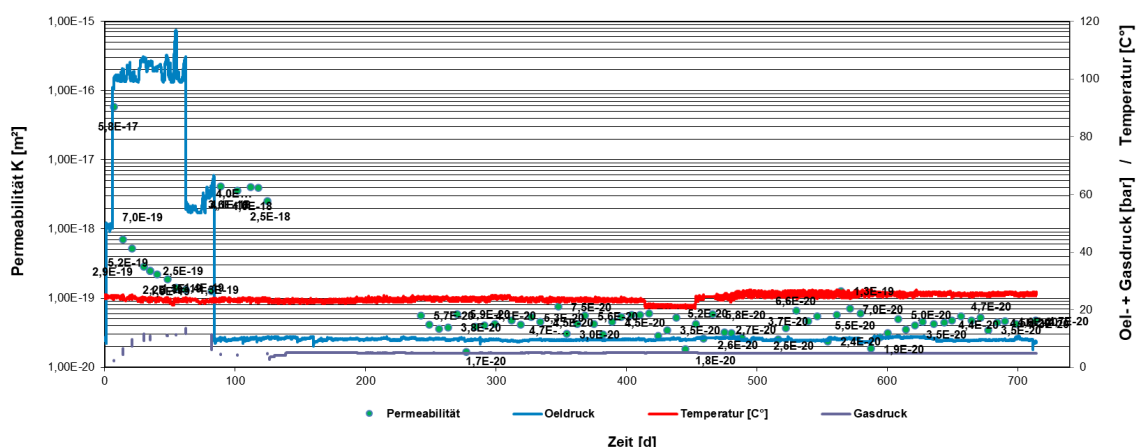


Abb. 4.35 Messung der Lösungspermeabilität am Sorelbeton AX (KP) mit NaCl-Lösung

Danach wurden die Permeabilitäten der Proben mit einem Manteldruck von 1 MPa und bei einem Lösungsdruck von 0,5 MPa über 720 Tage gemessen. Erstaunlicherweise konnte in den nächsten 150 d kein Lösungsfluss gemessen werden. Erst nach 250 d ist wieder ein geringer Lösungsfluss zu beobachten, der über den weiteren Versuchszeitraum (450 d) konstant bleibt. Die ermittelten Lösungs-Permeabilitäten mit $K < 10^{-19} \text{ m}^2$ zeigten damit sogar noch geringere Werte als im kompaktierten Zustand. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann zu diesem Zeitpunkt nicht gegeben werden.

Messung der Lösungs-Permeabilität KP des Sorelbetons AX mit IP-21-Lösung

Während die mit NaCl-Lösung beaufschlagte Probe (s. Abb. 4.35) einen Abfall der Permeabilität um mehr als eine Größenordnung zeigte, wurde bei der mit IP21-Lösung durchströmten Proben zunächst ein Anstieg der Permeabilität um ca. eine Größenordnung beobachtet.

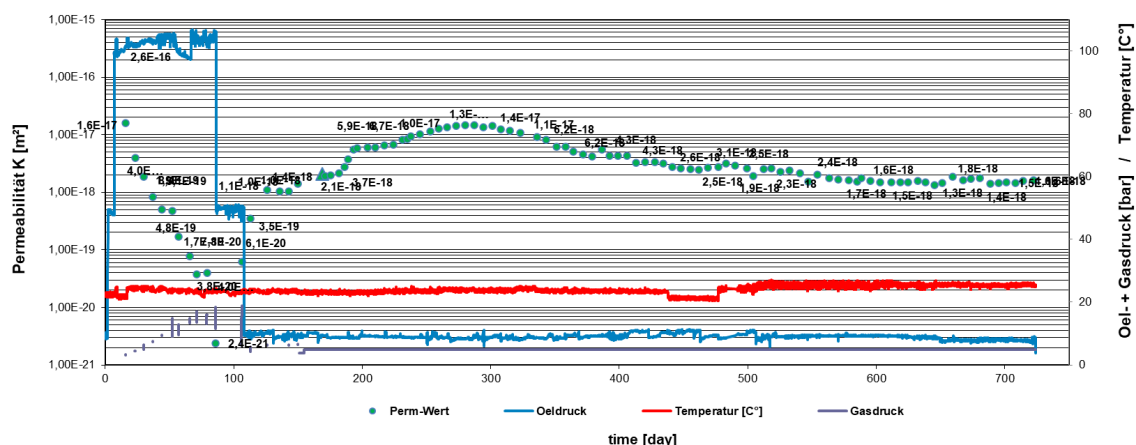


Abb. 4.36 Messung der Lösungspermeabilität am Sorelbeton AX (KP) mit IP21-Lösung

Danach erfolgte wieder ein Abfall auf den ursprünglichen Wert (s. Abb. 4.36). Auch bei dieser Untersuchung würde man eher ein Schließen der Kontaktfuge erwarten, durch den Druckabfall scheint aber die Kontaktfuge sich zunächst vergrößert zu haben, einhergehend mit der Erhöhung der Permeabilität. Erst nach ca. 300 d tritt der erwartete Verheilungsprozess auf. Nach 2 Jahren sind diese Versuche aufgrund des Eindringens von Öl in den Prüfkörper beendet worden.

Messung der Gas-Permeabilität an der Asse-Kontaktzone

Da bei Beginn der HMC-Untersuchungen der Asse-Kontaktzone bei den Prüfkörpern der Asse-Kontaktzone in den HC-Untersuchungen noch kein Fluss zu beobachten war, sowohl für die Probe an der NaCl-Lösung anstand als auch die an der IP21-Lösung anstand, wurden an dem letzten Prüfkörper der Asse-Kontaktzone die Gas-Permeabilität unter Einspannung gemessen (s. Abb. 4.37).

Die Messungen fanden bei RT zunächst unter einem Manteldruck von 10 MPa statt. Es wurde eine Gas-Permeabilität von $K = 1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ bestimmt. Anschließend wurde der Manteldruck auf 5 MPa erhöht und über einem Zeitraum von 1500 h (ca. 60 Tagen) der Verlauf weitere Permeabilitätsmessungen durchgeführt.

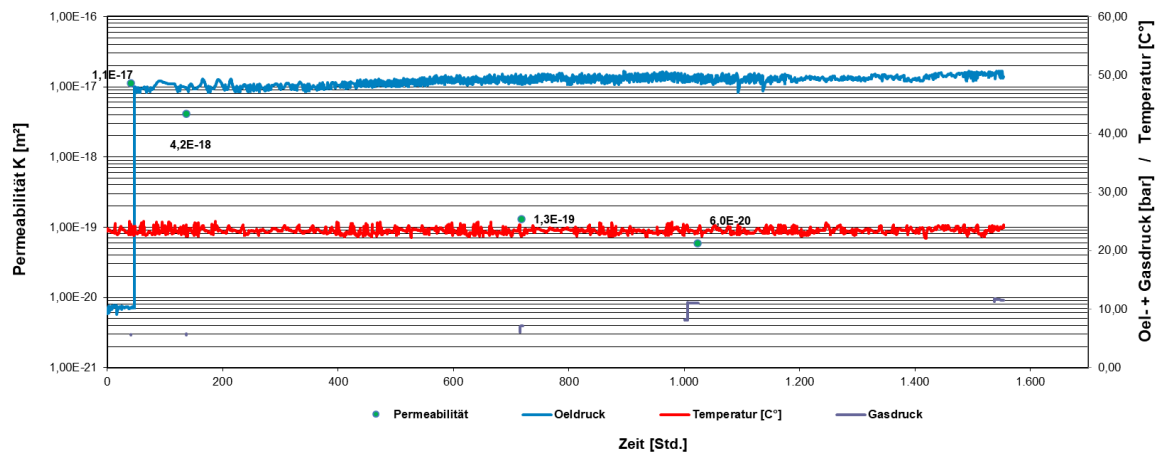


Abb. 4.37 Messung der Gas-Permeabilität an der Asse-Kontaktzone

Auch bei der Asse-Kontaktzone konnte eine Abnahme der Permeabilität über der Zeit auf $K = 6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ beobachtet werden. Hierfür sind zwei Mechanismen verantwortlich, zum einen wird auch der Asse-Beton (Salzbeton) Kriecheigenschaften besitzen, zum anderen wird durch die Minimalspannung die Kontaktfuge zusammengedrückt.

4.4 Untersuchung des thermisch-mechanischen Verformungsverhaltens (TM)

Ziel der thermisch-mechanischen Versuche ist es das Deformationsverhalten von Salz- und Sorelbeton unter dem Einfluss mechanischer und thermischer Randbedingungen zu untersuchen.

Der TM-Versuch wird an jeweils zwei Prüfkörpern des Salzbetons M2 und des Sorelbetons AX unter einem nahezu isotropen Spannungszustand durchgeführt. Aus technischen Gründen muss die Axialspannung immer etwas höher sein als die Radialspannung, sodass kein vollständig isotroper Spannungszustand angefahren werden kann. Es gibt zwei Versuchsphasen (s. Abb. 4.38): Zunächst die mechanische Versuchsphase (Phase 1), während der alle Prüfkörper bei einer gleichbleibenden Temperatur von 30°C belastet werden und die Axial- und Radialspannungen stufenweise erhöht werden:

- Laststufe 1: axial 5 MPa / radial 4 MPa
- Laststufe 2: axial 10 MPa / radial 9 MPa
- Laststufe 3: axial 15 MPa / radial 14 MPa.

Daraus ergibt sich ein Spannungsdeviator von 1 MPa. Die Laststufen 1 und 2 werden für 7 Tage gehalten, die Laststufe 3 für 14 Tage. Im Anschluss folgt die thermische Phase des Versuchs (Phase 2). In dieser Versuchsphase bleiben die Axial- und Radialspannungen konstant bei axial 15 MPa / radial 14 MPa (finale mechanische Randbedingungen aus Phase 1) und die Temperatur wird nun stufenweise erhöht, bzw. gesenkt:

- Temperaturstufe 1: 60°C
- Temperaturstufe 2: 90°C
- Temperaturstufe 3: 60°C.

Jede Temperaturstufe umfasst 14 Tage. Abschließend wird die Temperatur auf 30°C gesenkt und der Prüfkörper ausgebaut.

Während des Versuchs werden die Axial- und Mantelspannung, die auf den Prüfkörper wirken, aufgezeichnet. Es wird die axiale Längenänderung mittels des Wegaufnehmers ermittelt sowie die Umfangsänderung des Prüfkörpers mittels der Messkette.

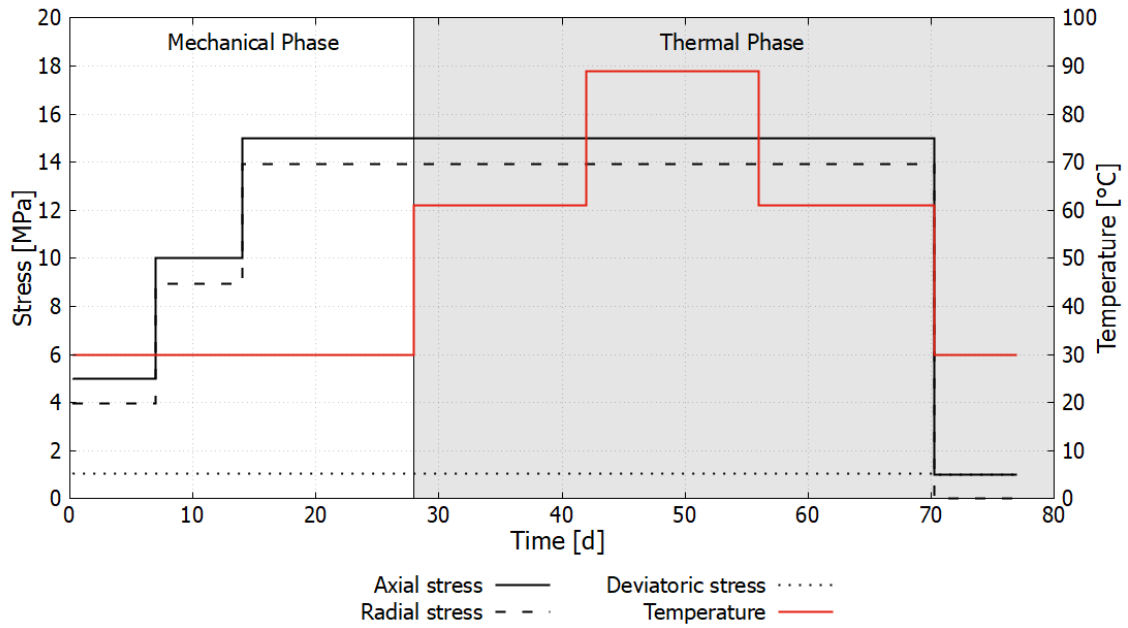


Abb. 4.38 Darstellung des Ablaufs des TM-Versuchs mit seinen thermischen und mechanischen Randbedingungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der vier TM-Tests (zwei Tests am Salzbeton M2, zwei Tests am Sorelbeton AX) dargestellt. Durch den hohen Steinsalzanteil von rund 54 % im Salzbeton M2 und rund 64 % im Sorelbeton AX wird das thermisch-mechanische Verhalten dieser Betone maßgeblich durch das Deformationsverhalten von Steinsalz beeinflusst. Die axialen und radial Verzerrungen (ϵ_{axial} / ϵ_{radial}) berechnen sich wie folgt:

$$\epsilon_{axial} = \frac{\Delta L}{L_0} [\%]$$

$$\epsilon_{radial} = \frac{\Delta D}{D_0} [\%] \quad \text{mit} \quad \Delta D = \frac{\Delta u}{\pi} [mm] \quad \text{und} \quad D_0 = \frac{u_0}{\pi} [mm]$$

Aus den axialen und radialen Verzerrungen wird nachfolgend die Verzerrungsrate $\dot{\epsilon}$ berechnet:

$$\dot{\epsilon}_{axial} = \frac{\Delta \epsilon_{axial}}{t_2 - t_1} \left[\frac{1}{s} \right] \quad \text{mit} \quad \Delta \epsilon_{axial} = \epsilon_{axial,t2} - \epsilon_{axial,t1}$$

$$\dot{\epsilon}_{radial} = \frac{\Delta \epsilon_{radial}}{t_2 - t_1} \left[\frac{1}{s} \right] \quad \text{mit} \quad \Delta \epsilon_{radial} = \epsilon_{radial,t2} - \epsilon_{radial,t1}$$

4.4.1 Salzbeton M2

Beide Prüfkörper des Salzbetons M2 zeigen in der mechanischen Phase eine Abnahme der Prüfkörperhöhe und des Prüfkörperumfangs (Abb. 4.39). Mit jeder Lasterhöhung ist zu erkennen, dass die Verzerrungen zunächst deutlich und im weiteren Verlauf langsam weiter zunehmen. Dies gibt auch die Darstellung der axialen (Abb. 4.40, oben) und radialen (Abb. 4.41, oben) Verzerrungsraten wieder. Bei Betrachtung der Verzerrungsraten über die prozentuale Verzerrung (Abb. 4.40, unten und Abb. 4.41, unten) wird deutlich, dass die Verzerrungen in axialer Richtung in der ersten Laststufe für Prüfkörper M2-2 sowie in radialer Richtung für beide M2-Prüfkörper im Wesentlichen zeitunabhängig sind (keine signifikante Zunahme der Verzerrungen bei gleichbleibenden Randbedingungen). Hier überwiegt also der elastische Verzerrungsanteil. In den zwei folgenden Laststufen wird auch ein viskoplastischer Verzerrungsanteil sichtbar, weil die Verzerrungen innerhalb einer Laststufe bei gleichbleibenden Randbedingungen weiter zunehmen. Basierend auf den höheren viskoplastischen Verzerrungsanteilen in den Laststufen 2 und 3, in denen sich das Deformationsverhalten von Steinsalz wiederfinden lässt, ist anzunehmen, dass die radialen und axialen Spannungen ab einer Spannung von 9 bzw. 10 MPa vor allem über den Salzgrusanteil im Beton abgetragen werden. Ähnlich wie im Steinsalz führen die Spannungserhöhungen also zunächst zu instantanen elastischen Verzerrungen, die nachfolgend in ein transientes Kriechen übergehen. Da sich keine konstanten Verzerrungsraten einstellen, ist noch kein Übergang zum stationären Kriechen erreicht. Insgesamt erreicht der Prüfkörper M2-1 am Ende der mechanischen Phase eine Verzerrung von 0.5 % in axialer und 0.22 % in radialer Richtung, der Prüfkörper M2-2 eine axiale Verzerrung von 0.33 % und eine radiale Verzerrung von 0.19 %.

In der thermischen Phase verhalten sich die Prüfkörper in axialer und radialer Richtung unmittelbar nach der Erhöhung der Temperatur unterschiedlich. In axialer Richtung führen die Temperaturerhöhungen auf 60°C und 90°C zu einer Zunahme der Verzerrungen (Abb. 4.39, oben). Die Verzerrungsraten erhöhen sich zunächst sprunghaft mit dem Temperaturanstieg und nehmen über die Zeit wieder ab (Abb. 4.40, oben). Aus Abb. 4.40 unten ist zu erkennen, dass die Erhöhung der Temperatur (bei gleichbleibenden mechanischen Randbedingungen) in den Temperaturstufen 1 und 2 zu viskosen Verzerrungen führt, die sich als transientes Kriechen innerhalb der Salzgruskörner des Betons interpretieren lassen. Durch die steigende Temperatur wird also das Deformationsverhalten des Salzbetons M2 ebenso begünstigt wie im reinen Steinsalz. Wird die Temperatur von 90°C auf 60°C gesenkt, erfahren beide M2-Prüfkörper eine weitere, aber instantane Zunahme der axialen Verzerrungen, d.h. die axiale Höhe nimmt weiter ab. Die

Erklärung hierfür wird die temperaturbedingte Volumenabnahme durch die Abkühlung des Materials sein. Im weiteren Versuchsverlauf finden innerhalb dieser Temperaturstufe keine signifikanten Verzerrungen mehr statt (vgl. Abb. 4.40, unten). Vor dem Ausbau des Prüfkörpers wird die Zelltemperatur auf 30°C abgekühlt und der Prüfkörper axial und radial entlastet. Die mechanische Entlastung führt dazu, dass sich die während des Versuches initiierten elastischen Verzerrungsanteile durch die Entspannung des Prüfkörpers zurückbilden und sich der Prüfkörper vor allem in axialer Richtung wieder ausdehnt (Abb. 4.39, oben). Die plastischen Verzerrungsanteile bleiben jedoch erhalten.

In radialer Richtung ist die thermische Phase zunächst durch eine Zunahme des Prüfkörperumfangs gegenüber der vorherigen Last-/Temperaturstufe bei Temperaturerhöhung auf 60°C und 90°C gekennzeichnet (Abb. 4.39, unten). D.h. die absoluten radialen Verzerrungen nehmen bezogen auf den Ausgangszustand wieder ab. Die nachfolgenden prozentualen Prüfkörperverzerrungen innerhalb der jeweiligen Temperaturstufe sind radial deutlich geringer als in axialer Richtung und zeigen nur eine geringe zeitabhängige Komponente (vgl. Abb. 4.40, unten und Abb. 4.41, unten). Aufgrund der höheren axialen Belastung des Prüfkörpers kommt es in aller Regel zu einer radialen Ausdehnung in dieser Richtung, anstelle der hier im Verlauf beobachteten Abnahme des radialen Umfangs.

Es kann daher vermutet werden, dass in diesem Versuch durch die Deviatorspannung zwar eine radiale Ausdehnung initiiert wird, die radiale Kompaktion dieser aber entgegenwirkt und es so zu deutlich geringeren radialen Verzerrungen kommt. Der Prüfkörper M2-1 zeigt am Ende der 2. Temperaturstufe Verzerrungen von 1.08 % (axial) und 0.43 % (radial), der Prüfkörper M2-2 von 0.86 % (axial) und 0.39 % (radial). Wird zu Versuchsende die Temperatur auf 60°C reduziert, nehmen die radialen Verzerrungen sprunghaft zu, was auf eine Reduzierung des Prüfkörperumfangs infolge der Abkühlung des Materials und eine daraus resultierende temperaturinduzierte Volumenabnahme schließen lässt. Wie zuvor auch schon in axialer Richtung ist im letzten Schritt mit der Entlastung der Prüfkörper eine Entspannung und damit eine leichte radiale Ausdehnung der Prüfkörper zu beobachten.

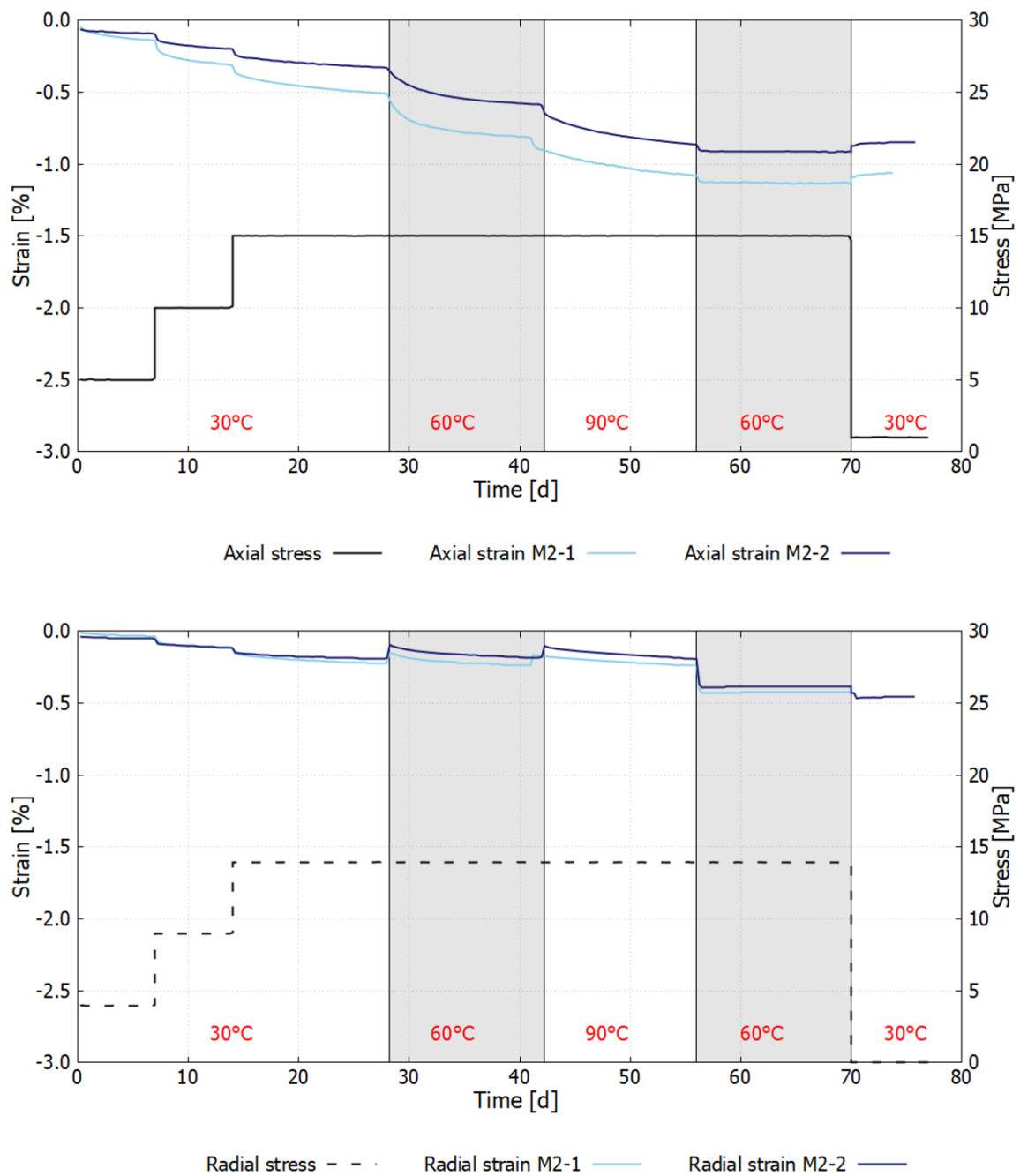


Abb. 4.39 Entwicklung der axialen (oben) und radialen (unten) Verzerrungen für den Salzbeton M2 in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung

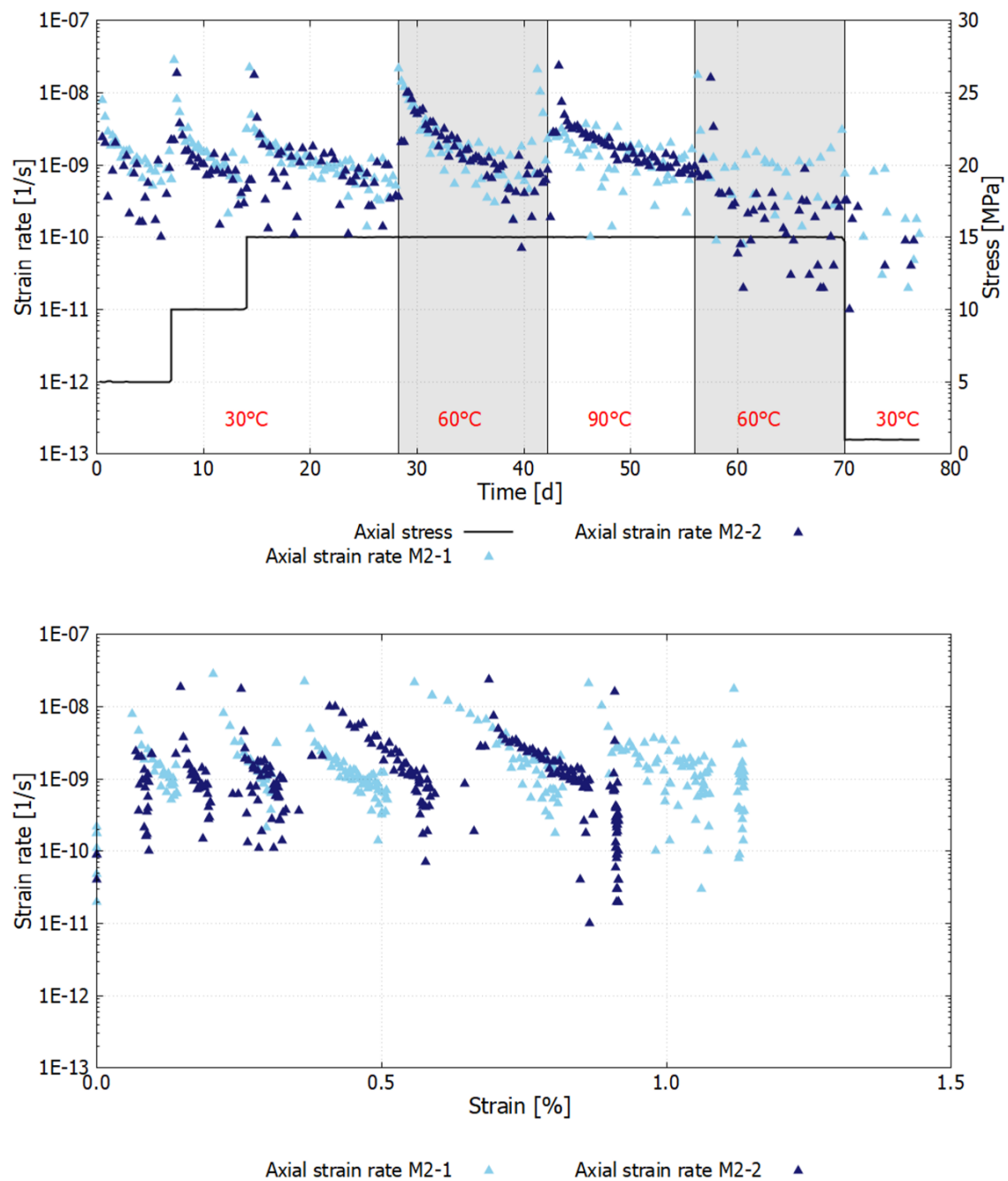


Abb. 4.40 Entwicklung der axialen Verzerrungsraten für den Salzbeton M2 in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung über die Zeit (oben) und über die Verzerrungen (unten)

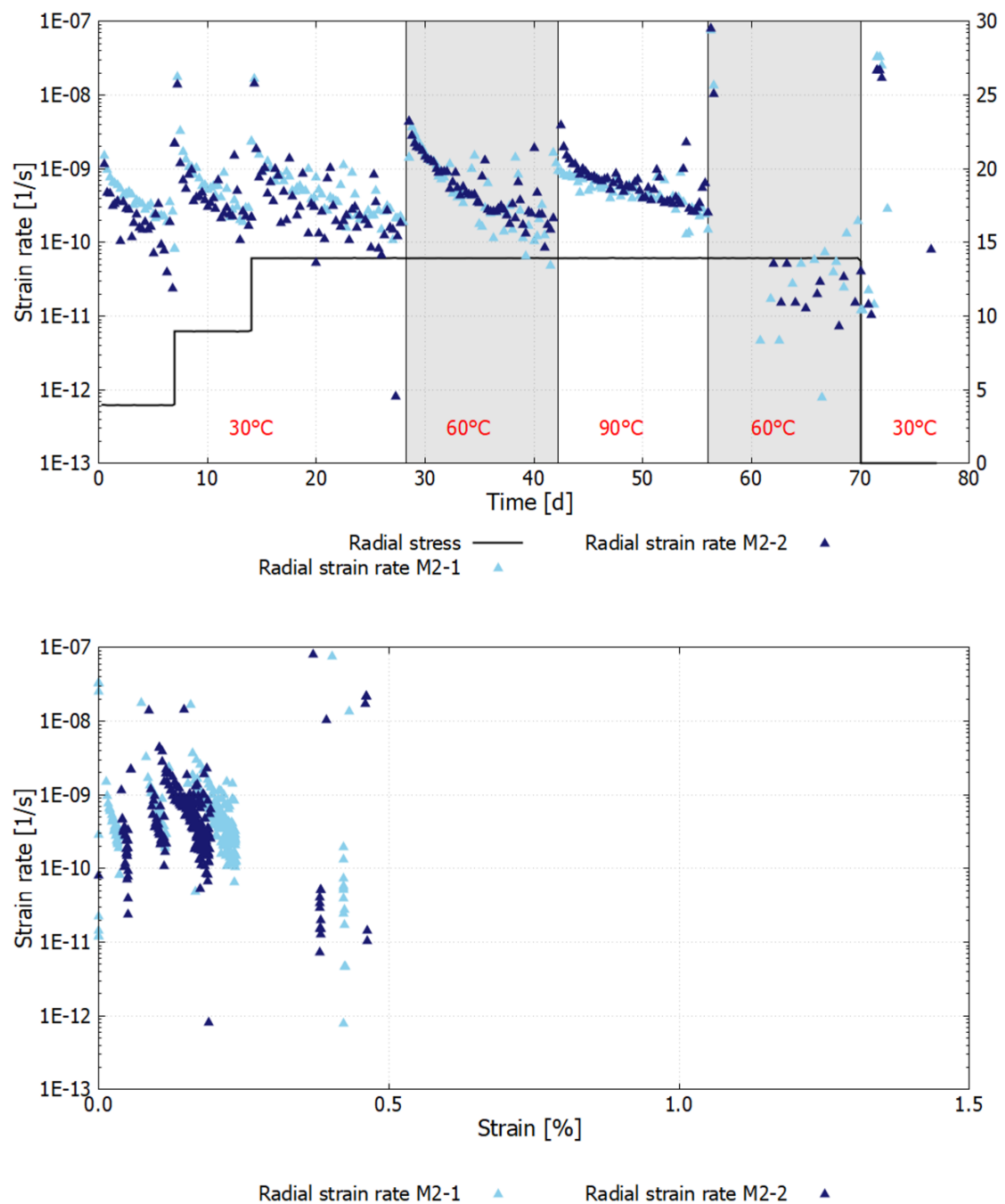


Abb. 4.41 Entwicklung der radialen Verzerrungsraten für den Salzbeton M2 in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung über die Zeit (oben) und über die Verzerrungen (unten)

4.4.2 Sorelbeton AX

Die Prüfkörper des Sorelbetons AX (A1-1 und A1-2) zeigen analog zu den Prüfkörpern aus Salzbeton M2 in der mechanischen Phase eine Abnahme der Prüfkörperhöhe und des Prüfkörperumfangs (Abb. 4.42). Dabei ist auch hier zu beobachten, dass in der 1. Laststufe sowohl in axialer als auch radialer Richtung vor allem zeitunabhängige, elastische Verzerrungen stattfinden und ab der zweiten Laststufe ein viskoses Verzerrungsverhalten einsetzt, welches sich als transientes Kriechen interpretieren lässt. Der Prüfkörper A1-1 erfährt die 3-fachen axialen und etwa 2.5-fachen radialen Verzerrungen gegenüber dem Prüfkörper A1-2 bis zum Ende der 3. Laststufe. Insgesamt erreicht der Prüfkörper A1-1 am Ende der mechanischen Phase eine Verzerrung von 1.16 % in axialer und 0.88 % in radialer Richtung, während der Prüfkörper A1-2 axiale Verzerrungen von 0.37 % und radiale Verzerrungen von 0.34 % erreicht.

Bei einem Vergleich der Verzerrungen des A1-2 Prüfkörpers mit den M2-Prüfkörpern innerhalb der mechanischen Phase fällt zudem auf, dass die Verzerrungen dieser drei Prüfkörper trotz unterschiedlicher Materialien in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Die Verzerrungen des Prüfkörpers A1-1 hingegen sind signifikant höher. Unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses der AX-Prüfkörper könnte das unterschiedlich stark ausgeprägte Verformungsverhalten der AX-Prüfkörper durch eine abweichende Ausgangsporosität der beiden AX-Prüfkörper ausgelöst werden: Der AX wurde zum Abbinden in 55 cm Rohre gegossen, die anschließend aufrecht gelagert worden sind. Somit haben die Betonprüfkörper aus dem unteren Rohrabschnitt im Abbindeprozess eine höhere axiale Spannung erfahren als Prüfkörper aus dem oberen Rohrabschnitt. Hierdurch können die unteren Prüfkörper eine gewisse Kompaktion erfahren haben und daher eine geringere Porosität besitzen. Die Prüfkörper des Salzbeton M2 hingegen wurden alle einzeln vergossen, sodass es keine Spannungsunterschiede zwischen den einzelnen Prüfkörpern im Abbindeprozess gegeben hat. Aus Untersuchungen der Porosität des Sorelbetons A1 ist für das unverdichtete Material eine Porosität um 19,7 Vol.-% und für das verdichtete Material von $17,9 \pm 0,9$ Vol.-% ermittelt worden /ENG 08/. Die Porosität für den Salzbeton M2 wird mit 18,2 Vol.-% angegeben /DBE 04/. Damit liegt die Porosität für den kompaktierten Sorelbeton in einer ähnlichen Größenordnung wie für den Salzbeton, während die Porosität für den nicht kompaktierten Sorelbeton etwa 1,5 Größenordnungen höher ausfällt. Diese Angaben aus der Literatur im Zusammenhang mit den Randbedingungen während des Abbindeprozesses, der im GRS-Labor untersuchten Prüfkörper können somit eine Erklärung für das deutlich unterschiedlich ausgeprägte Verformungsverhalten der Sorelbetonprüfkörper. Inwieweit die axialen Spannungen bei

den im unteren Teil des Rohres abgebundenen Sorelbetonprüfkörpern mit den Spannungen beim Abbinden der Proben aus /ENG 08/ übereinstimmen, lässt sich aufgrund fehlender Angaben zu den Kompaktionsbedingungen in der Literatur nicht prüfen.

In der thermischen Phase reagieren die beiden AX-Prüfkörper in axialer Richtung mit nahezu gleichen Verzerrungsanteilen und viskosen Verzerrungen auf die Temperaturerhöhungen: Abb. 4.43 (oben) zeigt bei Temperaturerhöhungen auf 60°C und 90°C keine signifikanten Unterschiede in den Verzerrungsraten zwischen den Prüfkörper A1-1 und A1-2. Infolge der Temperaturerhöhung werden die axialen Verzerrungsraten zunächst erhöht und nehmen über die Zeit wieder ab, sodass auch hier eine Art transientes Kriechen beobachtet werden kann. In radialer Richtung zeigen die Sorelbetonprüfkörper wie zuvor schon die Prüfkörper des Salzbetons M2 (in radialer Richtung), dass mit jeder Temperaturerhöhung zunächst eine instantane Abnahme der absoluten radialen Verzerrungen erfolgt, weil die temperaturinduzierte Volumenzunahme der Prüfkörper der radialen Kompaktion entgegenwirkt (vgl. Kapitel 4.4.1). Nachfolgend nimmt der Prüfkörperumfang infolge der radialen Belastung wieder ab und es lässt sich analog zu den axialen Verzerrungen ein viskoplastisches Deformationsverhalten erkennen.

Im Vergleich zeigen die Prüfkörper A1-1 und A1-2 in der Temperaturstufe von 60°C ein ähnliches Verformungsverhalten, wobei die Verzerrungsraten des Prüfkörpers A1-2 minimal höher sind als beim Prüfkörper A1-1. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 90°C nimmt die Differenz zwischen den Verzerrungsraten der beiden AX-Prüfkörper weiter zu, sodass der Prüfkörper A1-2 gegenüber dem Prüfkörper A1-1 höhere Verzerrungsraten aufweist (Abb. 4.44). Verglichen mit der mechanischen Versuchsphase erfährt in der thermischen Phase also der Prüfkörper A1-2 die höheren Deformationen. Eine Erklärung hierfür kann sein, dass die Salzgruskörner des Prüfkörpers A1-1 durch die signifikant höheren Deformationen in der mechanischen Phase schon mehr verfestigt wurde und deshalb geringere Deformationen durch den Wärmeeintrag in der thermischen Phase induziert werden. Der Prüfkörper A1-1 zeigt am Ende der 1. Temperaturstufe Verzerrungen von 2.21 % (axial) und 1.53 % (radial) und am Ende der 2. Temperaturstufe von 2.67 % (axial) und 1.64 % (radial). Der Prüfkörper A1-2 weist gegenüber dem Prüfkörper A1-1 geringere Verzerrungen von 1.41 % (axial) und 1.14 % (radial) nach der 1. Temperaturstufe und 2.14 % (axial) und 1.47 % (radial) nach der 2. Temperaturstufe auf.

Grundsätzlich ist in der thermischen Phase ein ausgeprägteres Verformungsverhalten für den Sorelbeton AX gegenüber dem Salzbeton M2 zu beobachten. Die Ursache hierfür kann in dem um 10 % höheren Steinsalzgrusanteil im Sorelbeton AX gegenüber dem

Salzbeton M2 liegen (vgl. Abb. 2.1), sodass der Sorelbeton ein ausgeprägteres temperaturabhängiges Verformungsverhalten zeigt.

Zu Versuchsende werden die Sorelbetonprüfkörper zunächst auf 60°C und später auf 30°C abgekühlt. Dies führt analog zum Salzbeton M2 zu einer Abnahme von Prüfkörperhöhe und Prüfkörperumfang. Ebenfalls wird durch die Entlastung der Prüfkörper eine Entspannung der Prüfkörper hervorgerufen, wodurch sich die elastischen Verzerrungsanteile zurückbilden und nur noch die plastischen Verzerrungen erhalten bleiben.

Zusammenfassend ist sowohl für den Salzbeton M2 als auch für den Sorelbeton AX festzuhalten, dass deren Verformungsverhalten signifikant vom Verformungsverhalten von Steinsalz geprägt ist. Sowohl durch die Erhöhung der mechanischen Spannungen als auch durch eine Temperaturerhöhung wird in allen untersuchten Prüfkörper eine neue transiente Kriechphase initiiert. Zu keinem Zeitpunkt der Versuche konnte jedoch der Übergang vom transienten zum stationären Kriechen beobachtet werden. Hierzu sind längere Versuchszeiträume mit identischen mechanischen und thermischen Randbedingungen nötig. Um das tertiäre Kriechen und den Kriechbruch zu untersuchen, müssten höhere mechanische Spannungen verwendet werden.

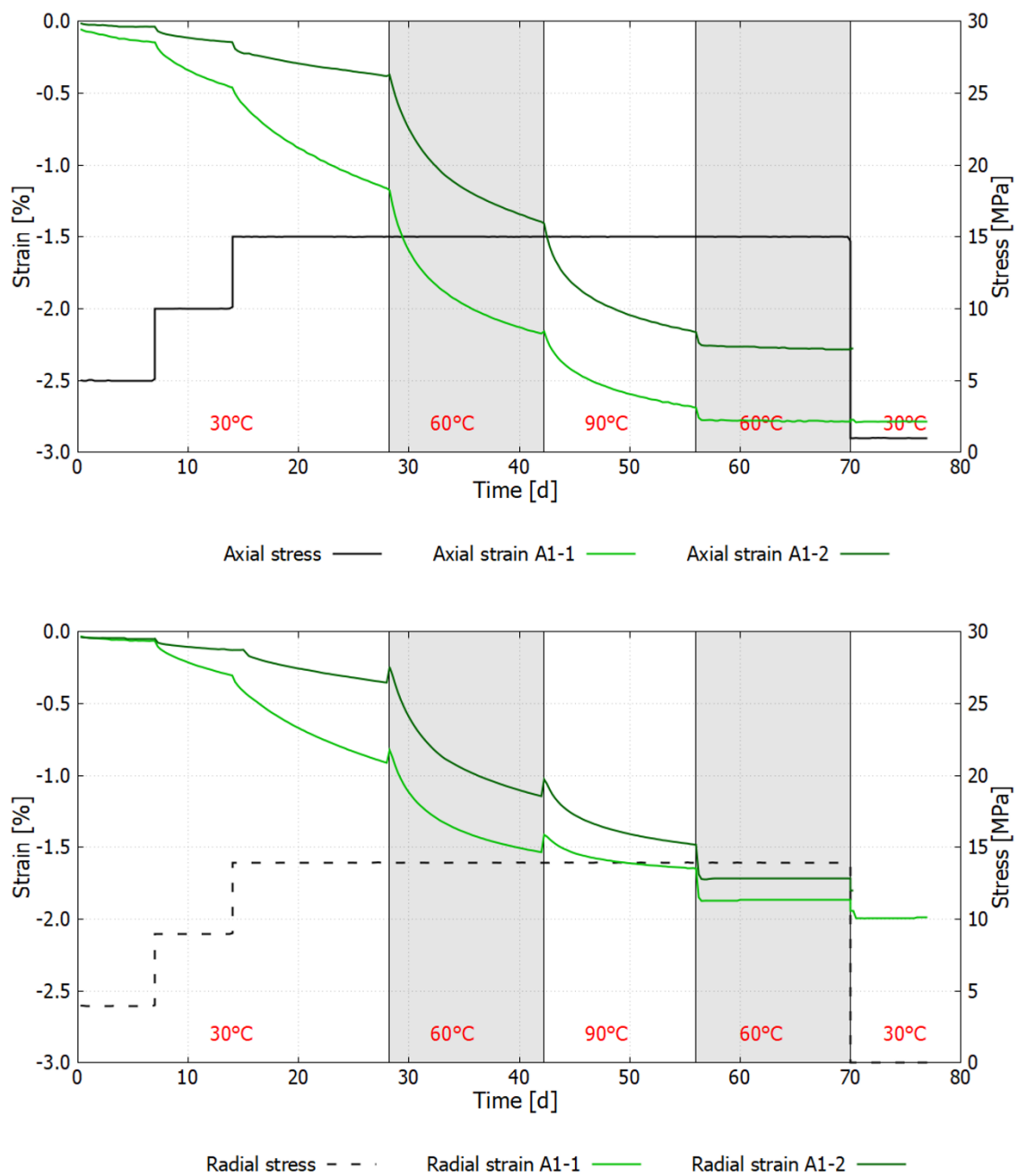


Abb. 4.42 Entwicklung der axialen (oben) und radialen (unten) Verzerrungen für den Sorelbeton AX in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung

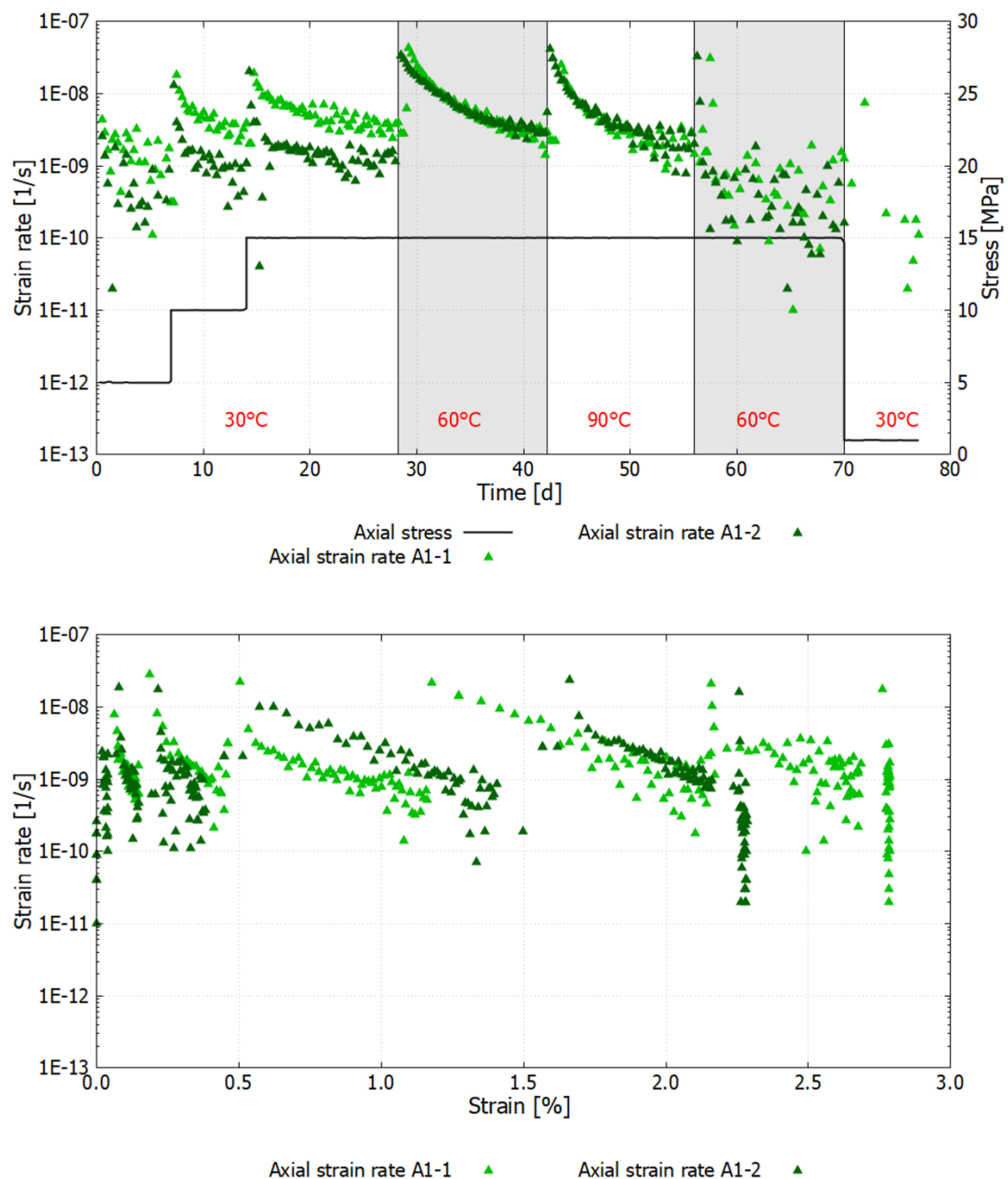


Abb. 4.43 Entwicklung der axialen Verzerrungsraten für den Sorelbeton AX in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung über die Zeit (oben) und über die Verzerrungen (unten)

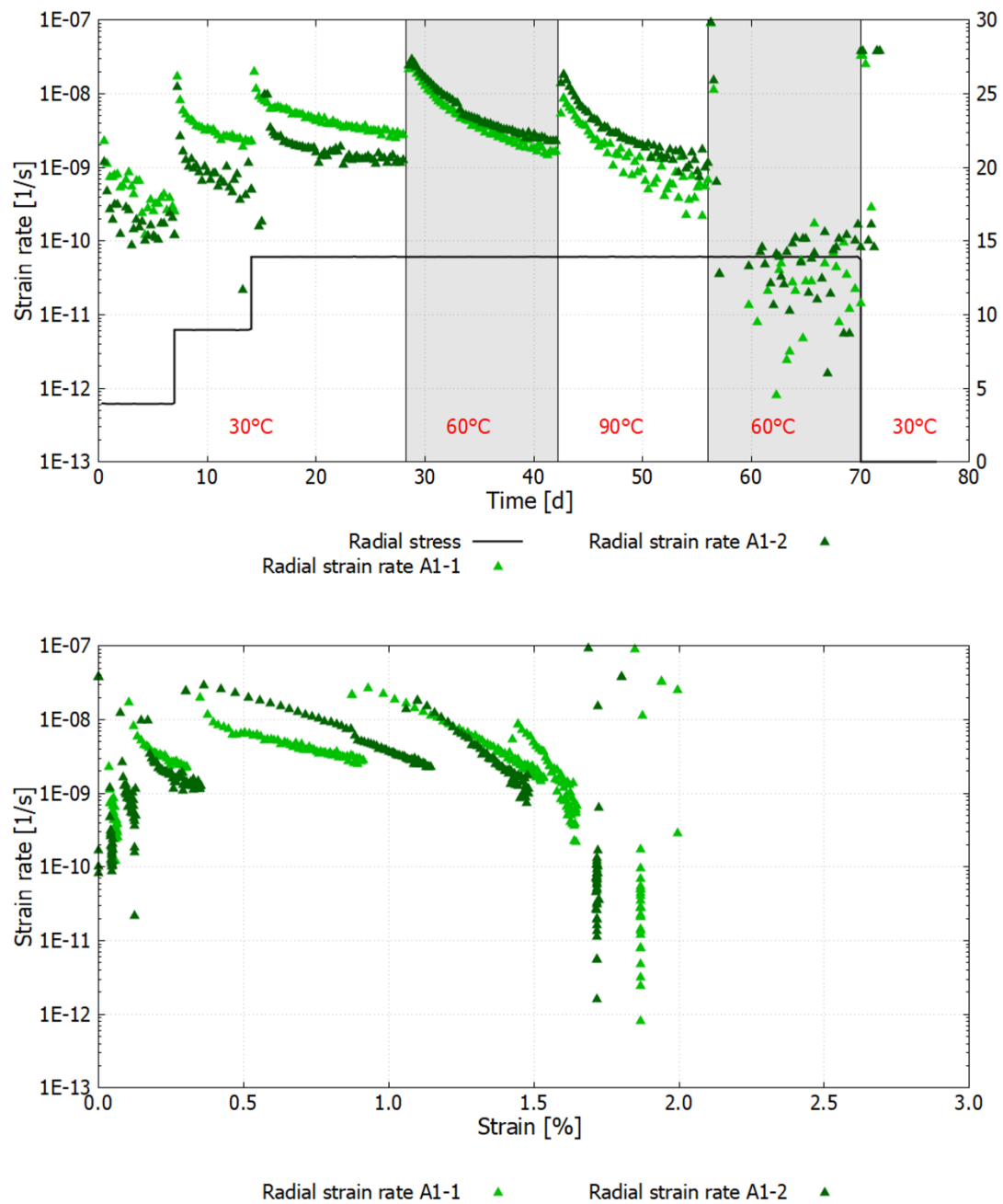


Abb. 4.44 Entwicklung der radialen Verzerrungsraten für den Sorelbeton AX in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung über die Zeit (oben) und über die Verzerrungen (unten)

4.5 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Permeabilitätsentwicklung an Abdichtsystemen bei Lösungszutritt und vorhandenem Gebirgsdruck (THMC)

Es wird erwartet, dass durch eine erhöhte Temperatur an einem Abdichtelement sowohl die chemischen als auch die mechanischen Prozesse schneller ablaufen als bei einer Raumtemperatur von 25°C. Durch die Durchführung von Advektionsversuchen in speziell dafür entwickelten THMC-Messstand, der sowohl die Injektion von salinarer Lösung als auch die Einstellung eines Manteldrucks unter variablen Temperaturbedingungen erlaubt, wurde bei diesen Versuchen der Einfluss des Manteldrucks auf die Permeabilitätsentwicklung bei erhöhten Temperaturen von 60°C durchgeführt.

Die Prüfkörper, die zunächst Permeabilitäten von $K \sim 10^{-13} \text{ m}^2$ zeigten, wurden durch Vorkompaktion konditioniert, so dass die Permeabilitäten von beiden Prüfkörpern nun $K \sim 10^{-18} \text{ m}^2$ aufwiesen. Die Kompaktion auf die gewünschte Zielpermeabilität von $K = 10^{-18} \text{ m}^2$ erfolgte bei der Sorelbeton-Probe deutlich schneller, als dieses bei der Probe mit Salzbeton zu beobachten war.

Salzbeton M2

Bei dem KP des Salzbetons M2 dauerte die Vorkompaktion ca. 130 Tage. In diesem Zeitraum sankt die Permeabilität auf $K \sim 10^{-17} \text{ m}^2$. Nachdem die Minimalspannung wieder auf 1 MPa reduziert worden war, wurde diese unter großen Schwankungsbreiten gehalten. Auch ein erneutes Aufbringen einer Minimalspannung von bis zu 12 MPa führte zu keiner geringeren Permeabilität.

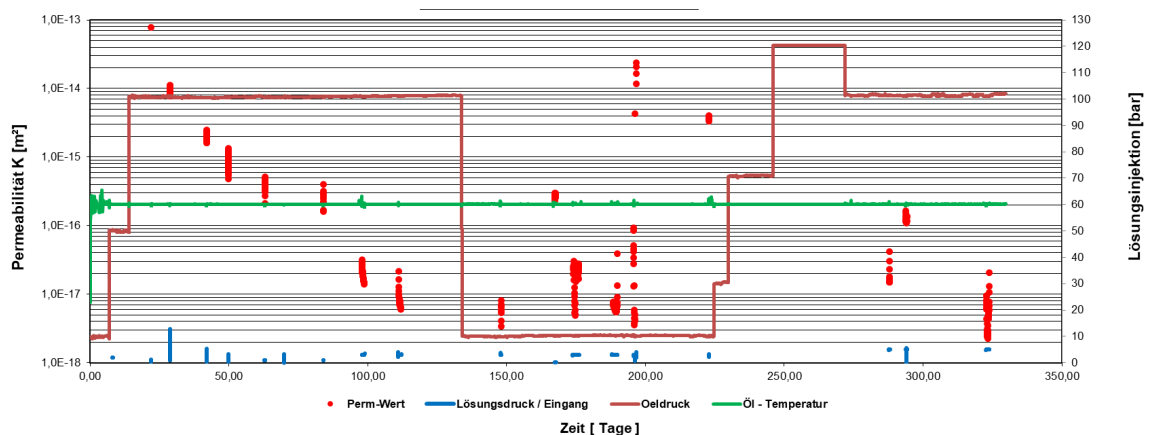


Abb. 4.45 Messung der Lösungspermeabilität am Salzbeton M2 (Prüfkörper M2 KP-16) im Kontakt mit IP21-Lösung bei 60°C

Aufgrund der hohen Schwankungsbreiten der gemessenen Permeabilitäten, ist die Interpretation der Messergebnisse jedoch äußerst schwierig und soll daher hier nicht weiter vertieft werden.

Sorelbeton AX

Die Proben, die zunächst Permeabilitäten von ca. 10^{-13} m^2 zeigten, wurden durch Vorkompaktion konditioniert, so dass die Permeabilitäten von beiden Prüfkörpern nun ca. $K = 10^{-18} \text{ m}^2$ aufwiesen. Die Kompaktion auf die gewünschte Zielpermeabilität von $K = 10^{-18} \text{ m}^2$ erfolgte bei der Sorelbeton-Probe deutlich schneller (50 d), als dieses bei der Probe mit Salzbeton zu beobachten war. Nach ca. 340 Tagen wurde der Manteldruck auf 30 bar erhöht, um den Einfluss einer erhöhten Minimalspannung auf die Probe zu untersuchen. Es konnte jedoch keine weitere Verringerung der Permeabilität bei 30 bar Manteldruck beobachtet werden. Erst bei einer Minimalspannung von 10 MPa erfährt das System eine weitere Verringerung der Permeabilität auf Werte von $K \sim 10^{-20} \text{ m}^2$.

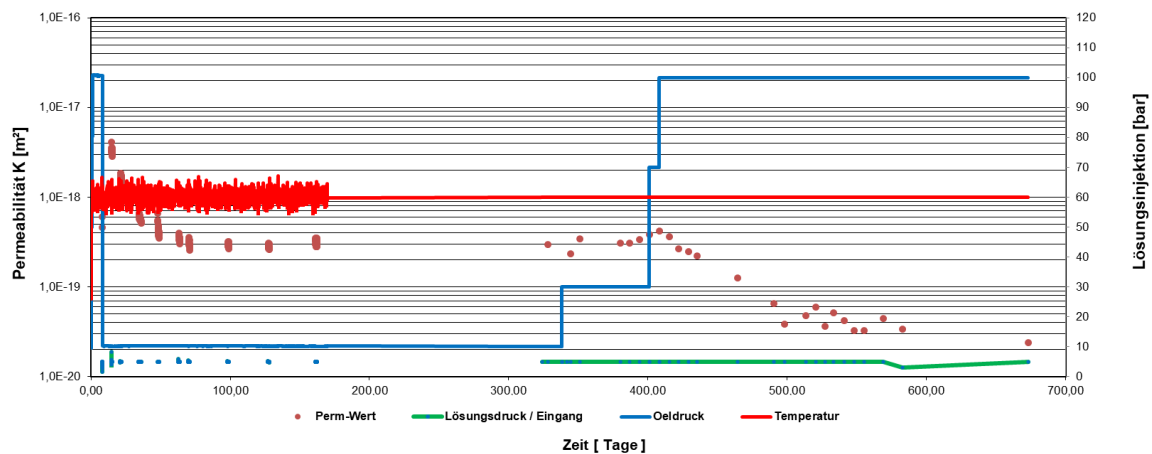


Abb. 4.46 Messung der Lösungspermeabilität am Sorelbeton AX Prüfkörper AX_KP-1 im Kontakt mit NaCl-Lösung bei 60°C

Bei einer weiteren Probe konnte trotz einer beaufschlagten Minimalspannung von 15 MP keine dauerhafte Permeabilität $K < 10^{-14} \text{ m}^2$ erreicht werden.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurden in den THMC-Messstand die ersten Prüfkörper aus der WIPP Site eingebaut.

4.6 Untersuchung der Prüfkörper aus der WIPP

Innerhalb dieses Projektes erfolgte eine enge Kooperation mit den Sandia National Laboratories (SNL, USA). Die Kooperation erfolgt in Form von Austausch von Methoden und Probenmaterial. In diesem Zusammenhang wurden von der GRS Prüfkörper getestet, die in den SNL hergestellt und der GRS zur Verfügung gestellt worden sind (s. Abb. 4.49). Die Abstimmung der Arbeiten erfolgt in regelmäßigen Online-Gesprächen und dem US-German Workshop on Salt Repository Research, Design and Operation.

Zunächst wurden Gas-Permeabilitäten der Zement-Prüfkörper (USA_salt_1 und USA_salt_2) durchgeführt (Abb. 4.47, Abb. 4.48).

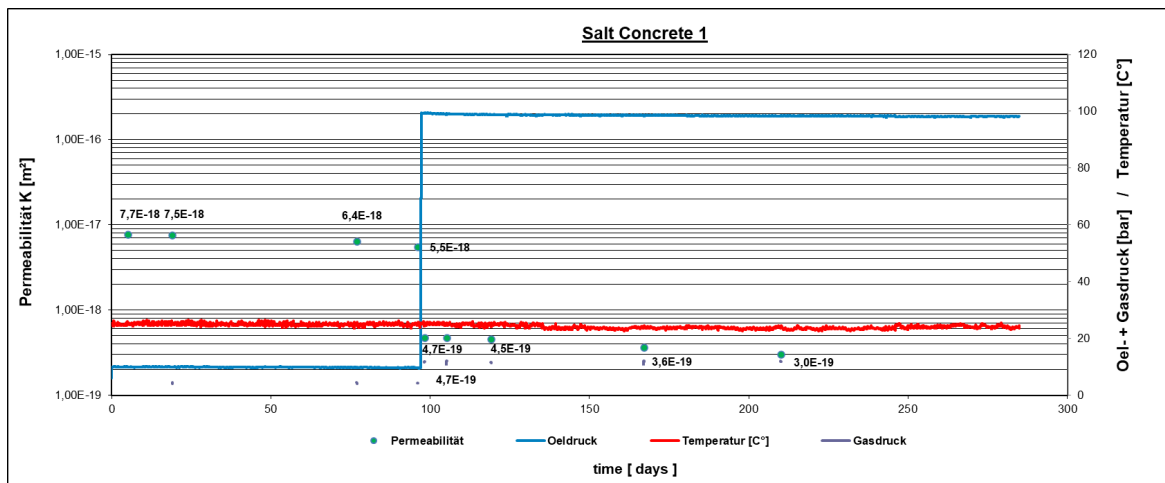


Abb. 4.47 Messung der Lösungspermeabilität am Salzbeton der WIPP (USA_salt_1, Hassler-Zelle)

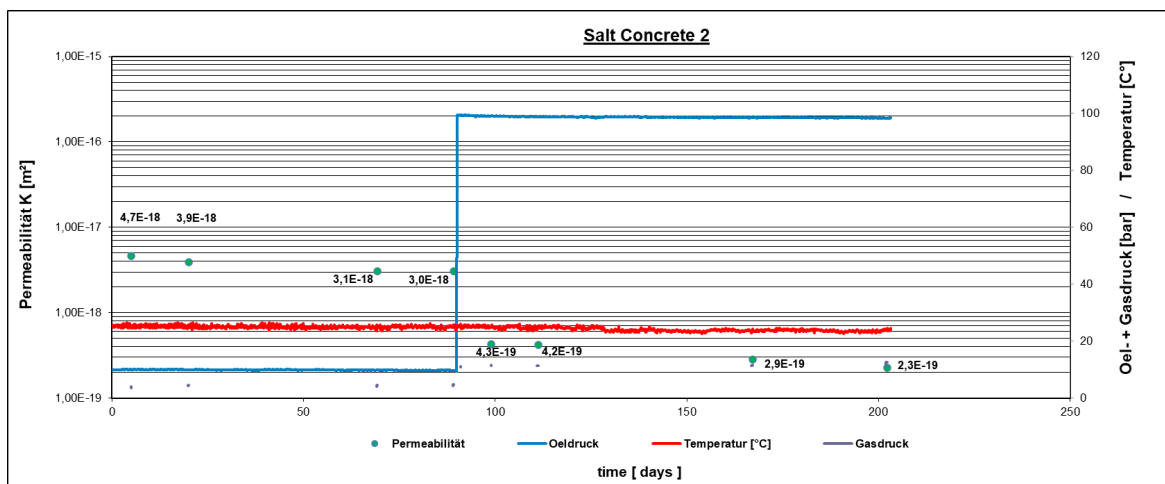


Abb. 4.48 Messung der Lösungspermeabilität am Salzbeton der WIPP (USA_salt_2, Hassler-Zelle)



Abb. 4.49 Prüfkörper aus der WIPP: zementierte Salzhohlzylinder mit Salzbeton der Rezeptur der WIPP (oben), Salzhohlzylinder hergestellt aus Salzbohrkernen der WIPP (Mitte), Salzbeton der Rezeptur WIPP (unten)

Entsprechend der Gas-Permeabilitätsmessungen in Kap. 4.3 wurden die Prüfkörper in die Hassler-Zellen eingebaut und mit N₂-Gasdruck beaufschlagt. Die PK wurden mit einer isostatischen Spannung (Öl-Druck) von 1 MP belastet. Die Messung der Gas-Permeabilität erfolgte bei einem Gas-Druck von ca. 0,5 MP. Über die ersten ca. 90 Tage wurden die Gas-Permeabilitäten zunächst bei diesen Druckbelastungen gemessen.

Für den Prüfkörper USA_salt_1 wurden N₂-Gas-Permeabilitäten von $K = 7,7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ nach 5 Tagen gemessen, die sich nach fast 100 Tagen auf $K = 5,5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ verringerten, bei dem Prüfkörper USA_salt_2 wurden N₂-Gas-Permeabilitäten von $K = 4,7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ gemessen, die sich nach weiteren 85 Tagen auf $K = 3,0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ verringerte.

Im weiteren Versuchsverlauf wurde der isostatische Druck auf die Prüfkörper auf 10 MP erhöht. Nach erfolgter Druckerhöhung verringerte sich die Gas-Permeabilität beider Prüfkörper um ca. eine Größenordnung auf $K = 4,7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ für den PK USA_salt_1 und auf $K = 4,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ für den PK USA_salt_2. Nach über 200 Tagen hat sich die Gas-Permeabilität noch einmal leicht auf $K = 3,0 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ bzw. $K = 2,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ verringert. Die Gas-Permeabilitätsbestimmung erfolgte bei einem Gas-Druck von 1 MP. Die hier gezeigten HMC-Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur (RT).

Das Verhalten der PK aus der WIPP läßt auf ein gewisses Kriechen des Materials schließen. Betrachtet man die röntgendiffraktometrische Analyse des Salzbetons WIPP, fällt ein hoher Salzgehalt (Halit) im kristallinen Phasenbestand des Salzbetons auf, der hierfür verantwortlich sein dürfte. Des Weiteren wurden im Ausgangsmaterial noch Anhydrit, Friedelsches Salz und CaCO₃ analysiert (s. Abb. 4.50 und Abb. 4.51).

Einen Vergleich der identifizierten und quantifizierten Mineralphasen der Salzbetone M4 und Salzbeton WIPP ist in der Tab. 4.5 gezeigt. Für den Salzbeton M2 erfolgte noch keine Quantifizierung.

Tab. 4.5 Vergleich der identifizierten und quantifizierten Mineralphasen der Salzbetone M4 und Salzbeton WIPP

Mineralphase/ Material	Anhydrit	Halit	Friedel- sches Salz	CaCO ₃	Quarz
SB M4 (%)	-	40,6	7,8	27	24,6
SB WIPP (%)	1,5	80	14,1	4,4	-

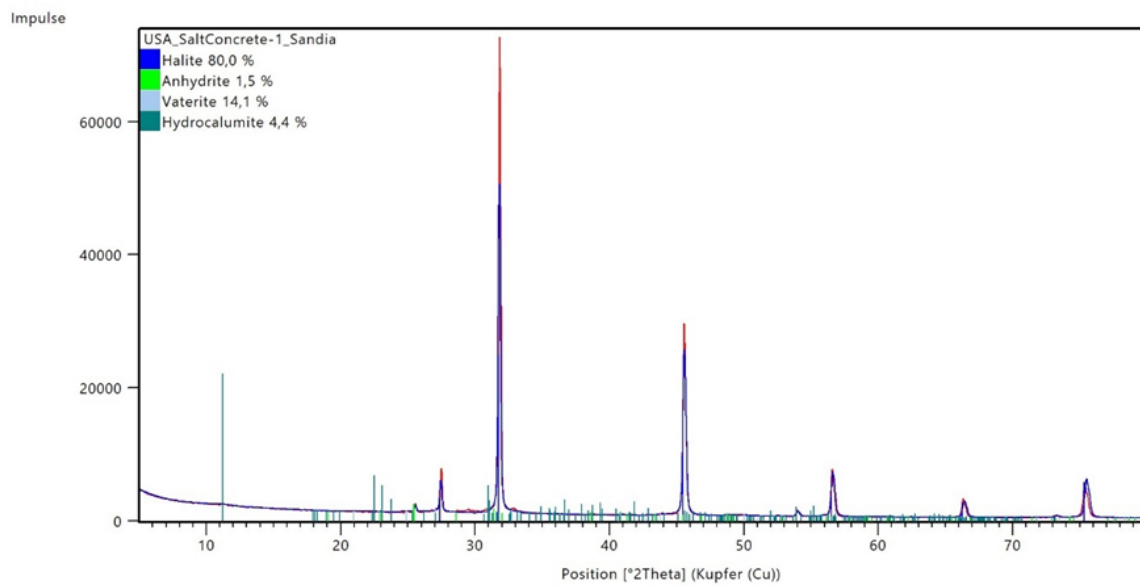


Abb. 4.50 Röntgendiffraktogramm von Salzbeton WIPP - Ausgangsmaterial

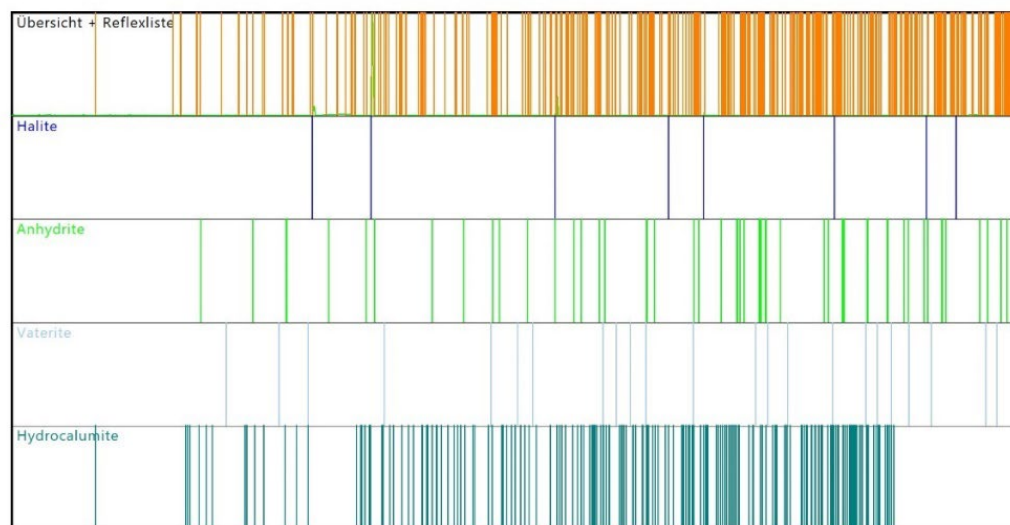


Abb. 4.51 Reflex-Liste des untersuchten Salzbetons der WIPP im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Halit, Anhydrit, CaCO_3 (Vaterit), Friedelsches Salz (Hydrocalumit)

In einem weiteren Versuch wurden kombinierte PK (Salz/Salzbeton) in dem THMC-Messstand untersucht. Aufgrund der hohen Gas-Permeabilität im Ausgangszustand, sollten diese zunächst vorkompaktiert werden. Leider stellte es sich heraus, dass selbst bei 15 MP keine Verringerung der Gas-Permeabilität erfolgt, so dass diese vernünftig hätte gemessen werden können ($K > 10^{-13} \text{ m}^2$). Am Ende des Projektes wurden diese Untersuchungen beendet.

4.7 Langzeitkorrosionsexperimente (HC/THC)

Die Proben aus den hydraulisch-chemischen Untersuchungen (HC) und den thermisch-hydraulischen Untersuchungen (THC) wurden während der Projektlaufzeit in die Langzeituntersuchungen überführt. Nach der Beendigung des Projektes werden diese weiterhin unter definierten Bedingungen (RT, Lösungsdruck $PL=0,5 \text{ MP}$) konditioniert und stehen für weitere Untersuchungen in Folgevorhaben zur Verfügung. Die Ergebnisse der hydraulisch-chemischen Untersuchungen sowie der thermisch-hydraulisch-chemischen Untersuchungen, auch die langfristige Entwicklung der untersuchten Materialien und Systeme, wurden bereits in Kap. 4.1 und Kap. 4.2 dargestellt. An dieser Stelle sollen nur noch einmal die Prüfkörper aufgelistet werden, die für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen.

Tab. 4.6 Übersicht über die unter definierten Bedingungen immer noch in der Konditionierung befindlichen Rückstellproben aus den HC- und THC-Langzeitversuchen

Prüfkörper	Lösung	Prüfkörper	Lösung	T
M2_KP_5, M2_KP_6	NaCl	M2_KP_7, M2_KP_8	IP21	RT
M2_ERAM_MP1	NaCl	M2_ERAM_MP_2	IP21	RT
M4_MP_2	NaCl	M4_MP_1	IP21	RT
AK_3	NaCl	AK_4	IP21	RT
AX_MP_3	IP21	AX_MP_4, AX_MP_5	IP21	RT
AK_5	NaCl	AK_6	IP21	60°C
M2_200	NaCl	M2_202	IP21	60°C
M2_201	NaCl	M2_204	IP21	60°C
M4_MP3	NaCl	M4_MP4	IP21	60°C

4.8 Langzeitkorrosionsexperimente (C)

Zur Ermittlung der experimentellen Reaktionspfade zwischen Salzbeton M2 sowie Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung wurden die Kaskadenversuche zunächst für jedes System mit doppeltem Ansatz begonnen. Während eines BGE-Projektes /BGE 20/ wurde eine Lösung nahe der IP21-Lösung entwickelt, die jedoch einfacher in der Herstellung und stabiler in der Lagerung ist als die IP21-Lösung. In den Kaskadenversuchen fand daher diese Lösung Anwendung. Nach der 4. Kaskade (C4) wurden die Ansätze zusammengeführt und es konnten 4 weitere Kaskaden im System M2/Q-TEC 4.0 Lösung bzw. 6 weitere im System Salzbeton M4/Q-TEC 4.0 Lösung durchgeführt werden. Für das System Salzbeton M2/Q-TEC 4.0 Lösung wurden somit insgesamt 8 Kaskaden, für das System M4/Q-TEC 4.0 Lösung insgesamt 10 Kaskaden erreicht.

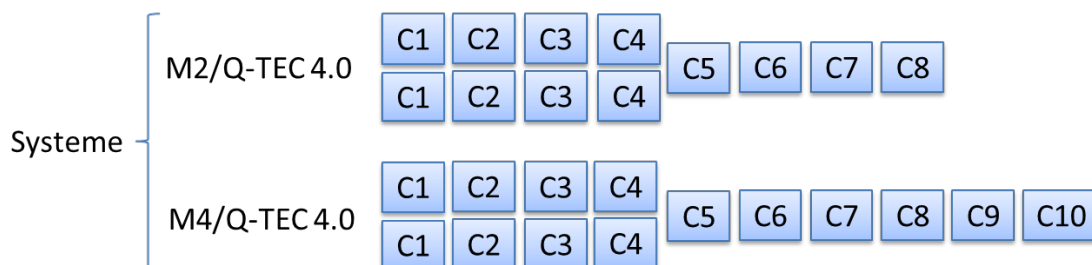


Abb. 4.52 Schematische Darstellung der durchgeführten Kaskadenanzahl je System

Bei der Analytik der Eluate wurden die Hauptelemente - Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Schwefel (umgerechnet in Sulfat, die Nebenelemente (Aluminium, Ammonium, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Silizium, Thallium, Zink) sowie der pH, Eh und die Dichte gemessen.

4.8.1 Reaktion von Salzbeton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung

In der Abb. 4.53 ist die Entwicklung der Hauptelemente bei der Reaktion von Salzbeton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung über die Kaskaden-Nr. dargestellt. Bei einem Feststoff-/Lösungsverhältnis von 0,33 je Kaskade entspricht die 3. Kaskade somit einem Feststoff-/Lösungsverhältnis von ca. 1 (kg Feststoff pro kg Lösung). Die Konzentrationen der Kaskade 0 entsprechen den Konzentrationen der Ausgangslösung.

Entsprechend bereits durchgeführter Versuche mit ähnlichen Materialien /MET 03/ wird ein starker, linearer Abfall der Mg^{2+} -Konzentration in Lösung (rot) beobachtet, einhergehend mit einem starken Anstieg der Ca^{2+} -Konzentration. Die Q-TEC 4.0 Lösung wirkt

dabei korrosiv auf den Baustoff ein, so dass die CSH-Phasen, aufgelöst werden und Calcium (blau) in Lösung geht. Im Modell werden die Mineralphasen Sepiolit und $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ berechnet; zusätzlich wird die Phase CNASH_INFCA_SS gebildet, in der Na^+ in die CSH-Struktur eingebaut wird. Auf die Korrosionsphasen soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden. In der 8. Kaskade ist das Mg^{2+} quantitativ aus der Lösung ausgeschieden. Aufgrund des stetigen Lösungsverlustes von Kaskade zu Kaskade, konnte der Versuch für das System Salzbeton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung nur bis zur 8. Kaskade gefahren werden. In dieser Kaskade wurde eine Ca^{2+} -Konzentration von ca. 124 g/l gemessen. Die Ergebnisse der geochemischen Gleichgewichtsmodellierung zeigen, dass bei höheren Feststoff-/Lösungsverhältnissen das gesamte Mg^{2+} aus der Lösung ausgetragen wird und bis dahin Ca^{2+} noch weiter in Lösung geht. Somit sollte die experimentell beobachtete Ca^{2+} -Konzentration ihr Maximum erreicht haben. Ein entsprechender Verlauf wird auch für das System Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung beobachtet (Abb. 4.56).

Des Weiteren findet man noch einen stetigen Konzentrationsanstieg von Na^+ und K^+ im Eluat. Es wurde ein Anstieg der Na^+ -Konzentration von 11,3 g/l auf 18,9 g/l analysiert, die K^+ -Konzentration stieg von 20,4 g/l auf 31,1 g/l. Die Chlorid-Konzentration verhielt sich relativ konstant bei Konzentrationen von ca. 265 g/l.

SO_4^{2-} wurde in der ersten Kaskade fast vollständig aus der Lösung ausgetragen und als Gips gebunden. Geringe SO_4^{2-} -Konzentrationen konnten auch in höheren Kaskaden beobachtet werden, da auch im Ausgangsmaterial Salzbeton M2 SO_4^{2-} in Form von Anhydrit vorhanden ist (s. Abb. 4.59).

Des Weiteren können in den XRD-Aufnahmen noch Halit (NaCl) und Quarz (SiO_2) sowie Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) und Friedelsches Salz ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) identifiziert werden (s. Abb. 4.59). Die Phasen Halit und Quarz werden auch bei der geochemischen Modellrechnung als stabile Mineralphasen berechnet. In den Bodenkörpern des Kaskadenversuches konnte in der 1. Kaskade neben Calcit (CaCO_3), Halit und Quarz noch die Phasen Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) identifiziert werden und in der letzten Kaskade wurde Sylvit (KCl) detektiert; Friedelsches Salz konnte nicht mehr gefunden werden (s. Abb. 4.61 - Abb. 4.64).

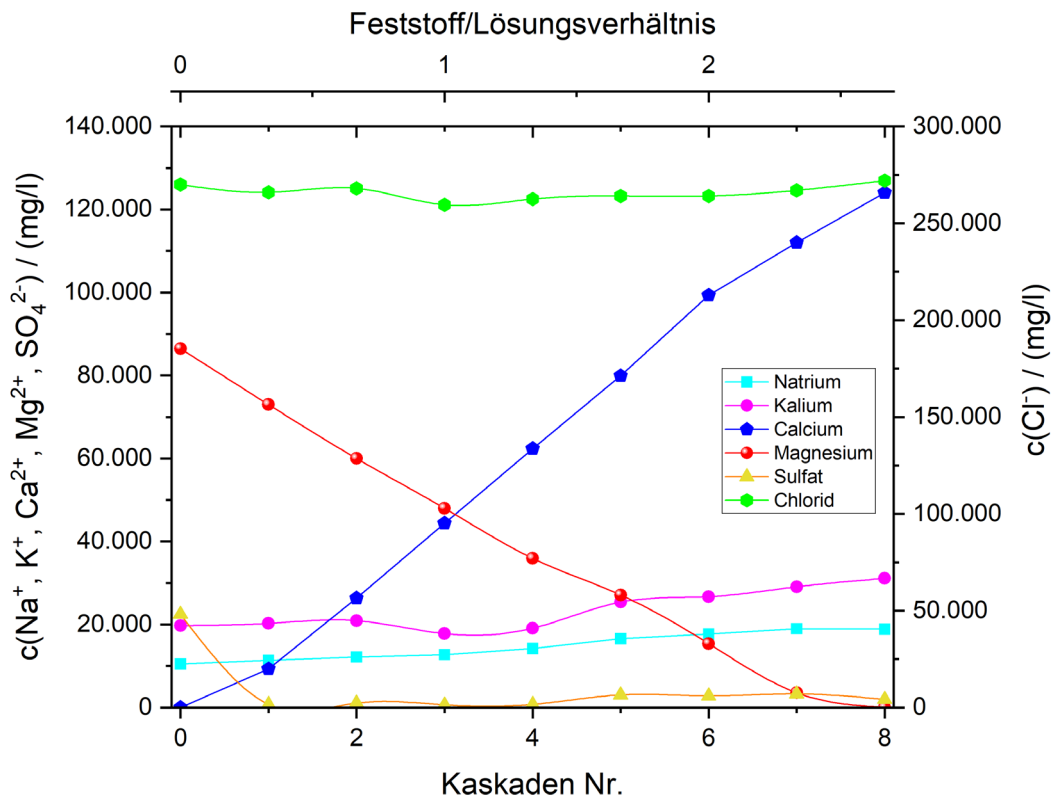


Abb. 4.53 Entwicklung der Elementkonzentration bei der Reaktion von Salzbeton M2 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung

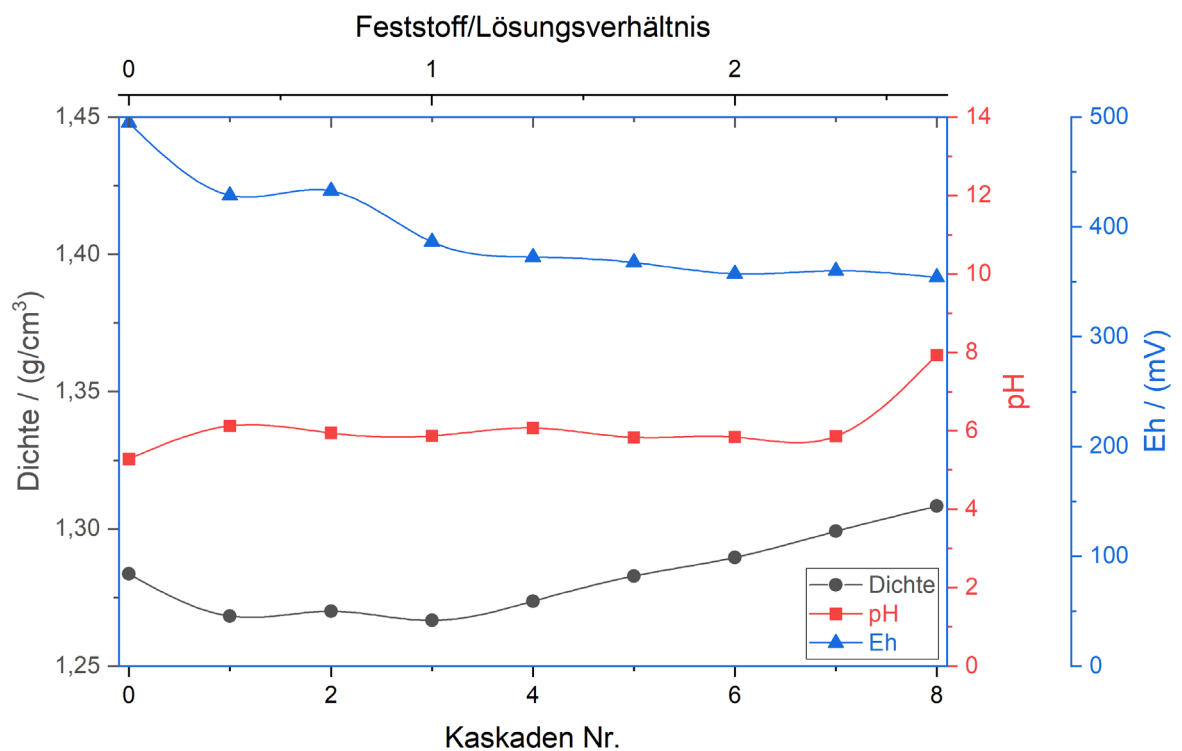


Abb. 4.54 Entwicklung der Dichte, des pH und Eh bei der Reaktion von Salzbeton M2 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung

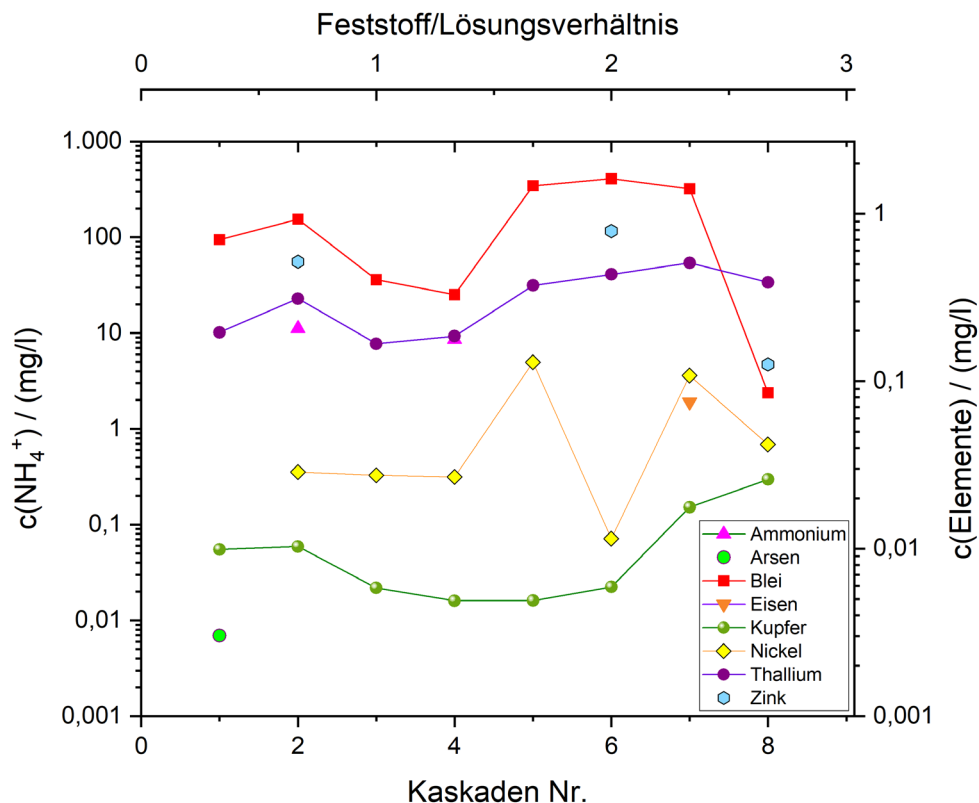


Abb. 4.55 Entwicklung der Nebenelementkonzentrationen bei der Reaktion von Salz-
beton M2 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung

Der pH-Wert der Lösungen stieg in der ersten Kaskade auf ca. pH 6 und erhöhte sich im System M2/Q-TEC sprunghaft in der 8. Kaskade auf pH 8 (s. Abb. 4.54). Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, dass dieser Wert nicht die Wasserstoff-Ionen-Konzentration $p_c(H^+)$ widerspiegelt, hierfür müsste der Wert um ca. 1,5 nach oben korrigiert werden.

Nach einem Abfall der Dichte von 1,2836 (Ausgangslösung) auf 1,2686 g/cm³ in der ersten Kaskade, stieg sie bei der Reaktion von Salz-
beton M2 mit Q-TEC 4.0 Lösung auf 1,3083 g/l in der 8. Kaskade an. Der Eh fiel von ca. 500 mV in der Ausgangslösung auf 350 mV in der letzten Kaskade (s. Abb. 4.54).

In der Abb. 4.55 ist die Entwicklung der Nebenelemente bei der Reaktion von Salz-
beton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung über die Kaskaden-Nr. dargestellt. Für Aluminium (BG 0,05 mg/l), Cadmium (BG 0,00131 bzw. 0,00069), Chrom (BG 0,05 mg/l), Quecksilber (0,0257 mg/l), Fluorid (BG 6,7mg/l) und Silizium (BG 10 mg/l) waren die Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenzen (BG).

Ammonium (BG 6 mg/l), Arsen (BG 0,00171), Eisen (BG 0,05) und Zink (BG 0,0698) wurden nur in einigen Kaskaden oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Arsen

wurde mit 0,003 mg/l in der 1. Kaskade analysiert, während Ammonium in der 2. und 4. Kaskade mit einer Konzentration von ca. 10 mg/l detektiert worden ist. Eisen war nur einmal in der 7. Kaskade oberhalb der Bestimmungsgrenze bestimmbar. Zink war in drei Kaskaden mit abnehmender Tendenz bestimmbar.

Die Konzentrationen von Kupfer und Thallium steigen während der Reaktion und zum Ende mit Konzentrationen von 0,026 mg/l bzw. ca. 0,389 mg/l an, während Nickel (BG 0,00628 mg/l) unter einer größeren Schwankungsbreite eher einen konstanten Konzentrationsverlauf zwischen 0,04 mg/l und 0,1 mg/l zeigt. Die Konzentrationen von Blei schwanken in den ersten 7 Kaskaden zwischen 0,3 mg/l und 1,6 mg/l, nehmen jedoch in der letzten Kaskade stark auf 0,085 mg/l ab, was auf die Bildung von Bleihydroxychloriden hinweist, die durch höhere pH-Werte begünstigt werden.

4.8.2 Reaktion von Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung

In der Abb. 4.56 ist der Kaskadenversuch von Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung dargestellt. Gezeigt ist die Entwicklung der Hauptelemente über der Kaskaden-Nr. Bei einem Feststoff-/Lösungsverhältnis von 0,33 je Kaskade entspricht die 3. Kaskade somit einem Feststoff-/Lösungsverhältnis von ca. 1 (kg Feststoff pro kg Lösung). Die Konzentrationen der Kaskade 0 entsprechen den Konzentrationen der Ausgangslösung.

Entsprechend der Reaktion von Salzbeton M2 mit Q-TEC 4.0 Lösung, wird ein linearer Abfall der Mg^{2+} -Konzentration in Lösung (rot) beobachtet, einhergehend mit einem starken Anstieg der Ca^{2+} -Konzentration (blau). Die Q-TEC 4.0 Lösung wirkt dabei korrosiv auf den Baustoff ein, so dass die CSH-Phasen, aufgelöst werden und Calcium (blau) in Lösung geht. Im Modell sind es die Phasen M-S-H_M075SH_ss und M-S-H15SH_ss sowie Magnesit und Dolomit in denen Magnesium gebunden wird. Auf die Korrosionsphasen soll hier jedoch nicht weiter eingegangen werden. In der 8. Kaskade ist das Mg^{2+} quantitativ aus der Lösung ausgeschieden. Die Konzentration von Ca^{2+} erreicht in dieser Kaskade ihr Maximum von 107 g/l, bevor sie in den beiden darauffolgenden Kaskaden wieder auf ca. 93 g/l abnimmt. Aufgrund der höheren Kaskadenanzahl konnte bei dieser Reaktion das Durchschreiten des Maximums der Ca^{2+} -Konzentration in Lösung entsprechend den modelltheoretischen Betrachtungen beobachtet werden (vgl. Abb. 5.3).

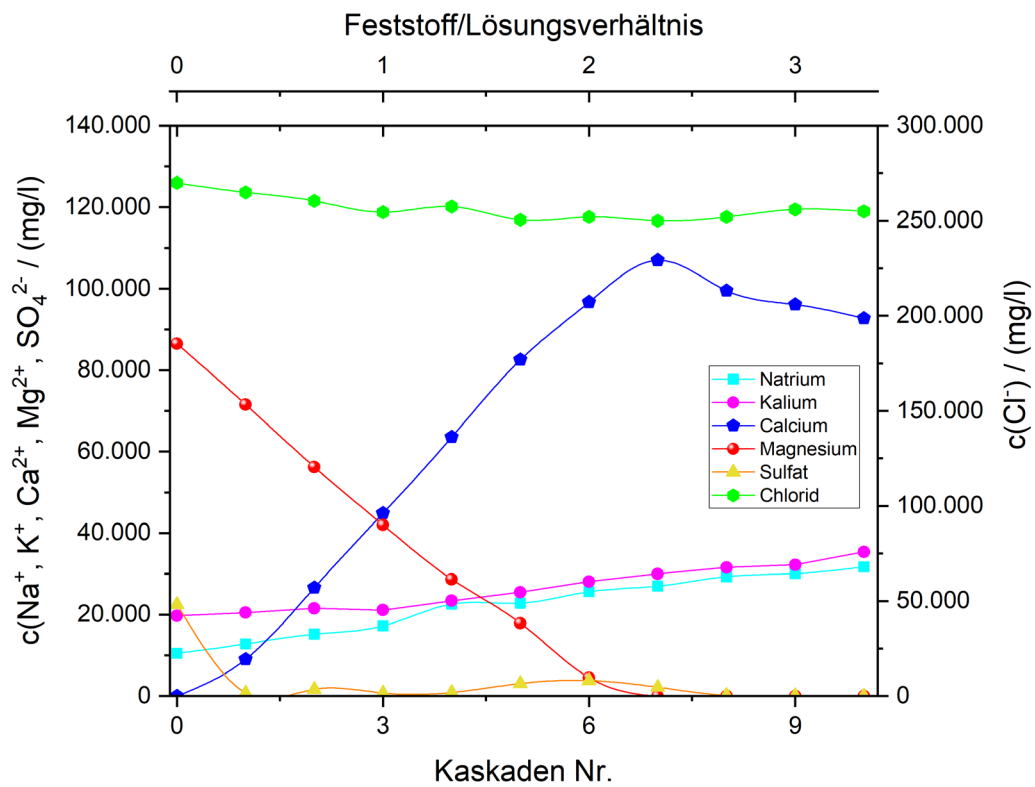


Abb. 4.56 Entwicklung der Elementkonzentration bei der Reaktion von Salzbeton M4 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung

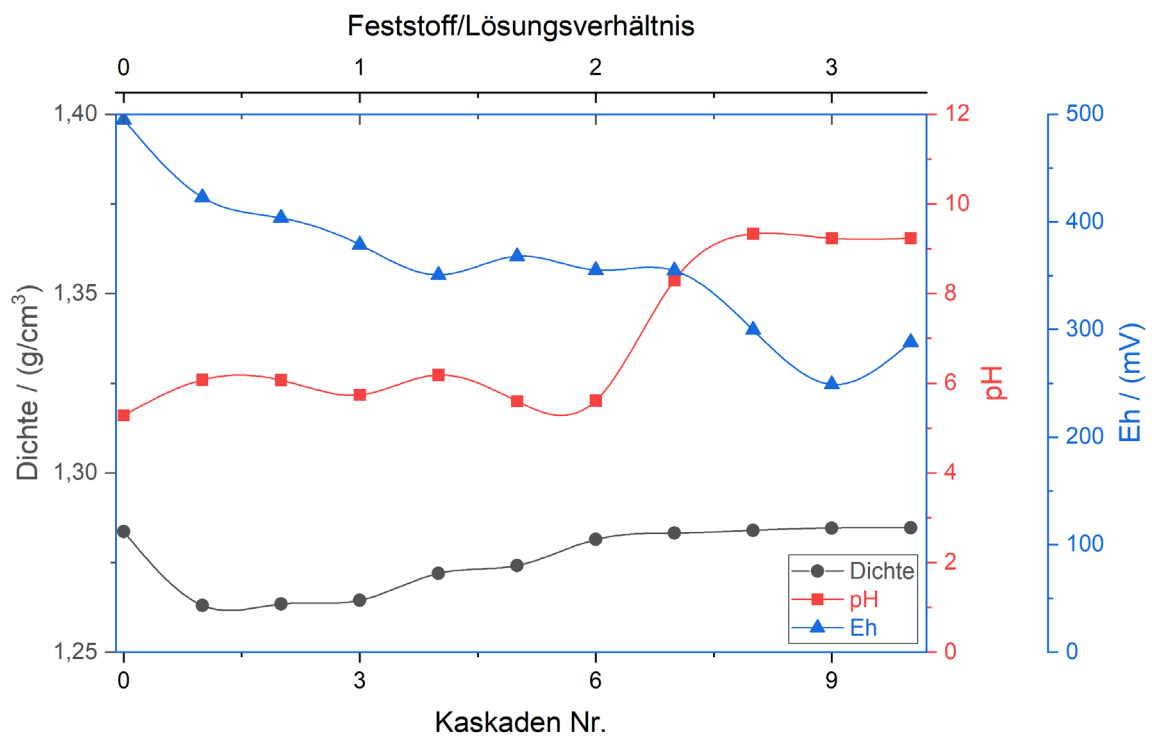


Abb. 4.57 Entwicklung der Dichte, des pH und Eh bei der Reaktion von Salzbeton M4 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung

Des Weiteren findet noch einen stetigen Konzentrationsanstieg von Na^+ und K^+ im Eluat statt. Es wurde ein Anstieg der Na^+ -Konzentration 12,6 g/l auf 31,7 g/l analysiert, die K^+ -Konzentration steigt von 20,0 g/l auf ca. 35,4 g/l. Die Chlorid-Konzentration (grün) nimmt leicht auf eine Konzentration von ca. 255 g/l ab.

SO_4^{2-} wird in der ersten Kaskade fast vollständig aus der Lösung ausgetragen und als Gips gebunden. Geringe SO_4^{2-} -Konzentrationen können auch in höheren Kaskaden beobachtet werden, da auch im Ausgangsmaterial Salzbeton M4 SO_4^{2-} in Form von Anhydrit vorhanden ist (s. Abb. 4.60). In der letzten Kaskade ist SO_4^{2-} quantitativ aus der Lösung ausgeschieden worden.

Des Weiteren können in den XRD-Aufnahmen noch Halit und Quarz als Mineralphasen beobachtet werden. Diese beiden Phasen sowie Friedelsches Salz und Calcit befinden sich auch im Ausgangsmaterial (s. Abb. 4.60). Die Phasen Anhydrit, Halit und Quarz werden auch bei der geochemischen Modellrechnung als stabile Mineralphasen berechnet. In den Bodenkörpern des Kaskadenversuches können in der 1. Kaskade neben Calcit, Halit und Quarz noch die Phasen Bischofit, Carnallit und Gips identifiziert werden (s. Abb. 4.65 und Abb. 4.66). In der letzten Kaskade wird Sylvit detektiert (s. Abb. 4.69 und Abb. 4.70); Friedelsches Salz konnte nicht mehr gefunden werden.

In der Abb. 4.57 ist die Entwicklung der gemessenen pH- und Eh-Werte sowie der Dichten dargestellt. Der pH-Wert der Lösungen steigt in der ersten Kaskade auf ca. pH 6 und erhöht sich im System M2/Q-TEC sprunghaft in der 8. Kaskade auf pH 8. Im weiteren Verlauf der Reaktion erhöht sich der pH auf 9,2 in der 10. Kaskade.

Nach einem Abfall der Dichte von 1,2836 (Ausgangslösung) auf 1,262 g/cm³ in der ersten Kaskade, steigt die Dichte während der Reaktion von Salzbeton M4 mit Q-TEC 4.0 Lösung auf 1,2847 g/l in der 10. Kaskade und liegt damit geringfügig oberhalb der Dichte der Ausgangslösung. Der Eh-Wert fällt in den ersten Kaskaden zunächst stark ab, fällt dann im weiteren Reaktionsfortschritt auf ca. 300 mV in der 10. Kaskade ab.

In der Abb. 4.58 ist die Entwicklung der Nebenelemente bei der Reaktion von Salzbeton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung über die Kaskaden-Nr. dargestellt. Für Aluminium (BG 0,05 mg/l), Arsen (BG 0,00171 mg/l), Cadmium (BG 0,00131 bzw. 0,00069 mg/l), Quecksilber (0,0257 mg/l bzw. 0,0051 mg/l) und Silicium (BG 10 mg/l) waren die Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenzen (BG).

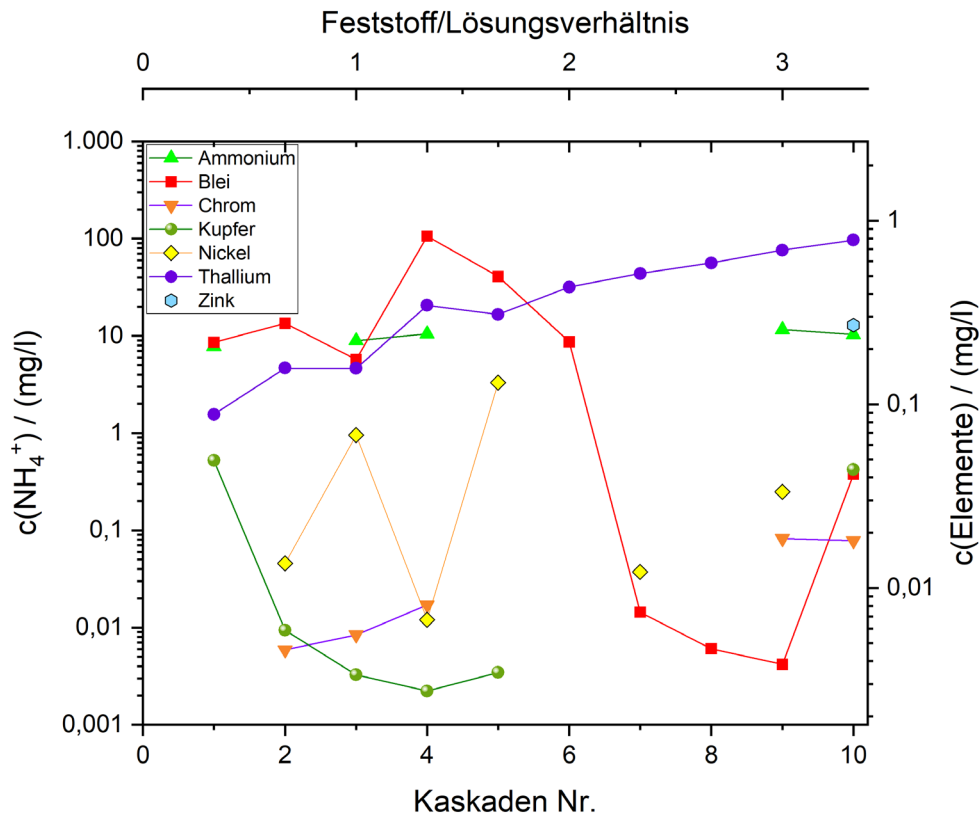


Abb. 4.58 Entwicklung der Nebenelementkonzentrationen bei der Reaktion von Salz-
beton M4 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung

Ammonium wurde mit Konzentrationen von ca. 10 mg/l in der dritten und vierten sowie in den letzten beiden Kaskaden analysiert, während Chrom in der 2. bis 4. Kaskade und in den beiden letzten Kaskaden mit einem Konzentrationsanstieg von ca. 0,005 mg/l auf ca. 0,02 mg/l in detektiert worden ist. Eisen war nur einmal in der 7. Kaskade oberhalb der Bestimmungsgrenze bestimmbar (nicht dargestellt). Zink wurde nur in der letzten Kaskade mit einer Konzentration von 0,27 mg/l analysiert.

Die Konzentration von Kupfer fällt zunächst um zwei Größenordnung auf 0,002 mg/l ab, erreicht jedoch in der letzten Kaskade die Konzentration der ersten Kaskade von 0,04 mg/l. Thallium steigt stetig bis zu einer Konzentration von 0,784 mg/l. Nickel (BG 0,00628 mg/l) zeigt wie zuvor bei der Reaktion von Salz-
beton M2 mit Q-TEC 4.0 Lösung unter einer größeren Schwankungsbreite eher einen konstanten Konzentrationsverlauf zwischen 0,01 mg/l und 0,25 mg/l. Die Konzentrationen von Blei schwanken in den ersten 7 Kaskaden zwischen 0,1 mg/l und 0,9 mg/l, nehmen jedoch in den letzten Kaskaden (bis auf die letzte) stark ab, was auf die Bildung von Bleihydroxychloriden hinweist, die durch höhere pH-Werte begünstigt werden.

Tab. 4.7 Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M2 / Q-TEC 4.0 Lösung

Probenbezeichnung	Aluminium [mg/l]	Ammonium [mg/l]	Arsen [mg/l]	Blei [mg/l]	Cadmium [mg/l]	Calcium [mg/l]	Chlorid [mg/l]	Chrom [mg/l]
SB M2 / Q-TEC 4.0 K1	<0,05	<6,00	0,00293	0,731	<0,00131	9.310	261.000	0,012
SB M2 / Q-TEC 4.0 K1	<0,05	<6,00	0,00313	0,669	<0,00131	9.270	271.000	<0,00417
SB M2 / Q-TEC 4.0 K2	<0,05	8,0	<0,00171	0,976	<0,00131	26.400	268.000	0,0115
SB M2 / Q-TEC 4.0 K2	<0,05	14,3	<0,00171	0,881	<0,00131	26.300	268.000	0,00873
SB M2 / Q-TEC 4.0 K3	<0,05	10,7	<0,00171	0,412	<0,00131	44.700	262.000	<0,00417
SB M2 / Q-TEC 4.0 K3	<0,05	<6,00	<0,00171	0,394	<0,00131	44.100	257.000	<0,00417
SB M2 / Q-TEC 4.0 K4	<0,05	8,71	<0,00171	0,348	<0,00131	62.000	263.000	0,0137
SB M2 / Q-TEC 4.0 K4	<0,05	8,46	<0,00171	0,309	<0,00131	62.800	262.000	0,00887
SB M2 / Q-TEC 4.0 K5	<0,05	<6,00	<0,00172	1,470	<0,00069	79.900	264.000	<0,0152
SB M2 / Q-TEC 4.0 K6	<0,05	<6,00	<0,00172	1,620	<0,00069	99.300	264.000	<0,0152
SB M2 / Q-TEC 4.0 K7	<0,05	<6,00	<0,00172	1,410	<0,00069	112.000	267.000	<0,0152
SB M2 / Q-TEC 4.0 K8	<0,05	<6,00	<0,00172	0,085	<0,00069	124.000	272.000	<0,0152

Tab. 4.8 Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M2 / Q-TEC 4.0 Lösung (Fortsetzung)

Probenbezeichnung	Eisen [mg/l]	Fluorid [mg/l]	Kalium [mg/l]	Kupfer [mg/l]	Magnesium [mg/l]	Natrium [mg/l]	Nickel [mg/l]	Quecksilber [mg/l]
SB M2 / Q-TEC 4.0 K1	<0,05	<6,7	20.400	0,0119	71.800	11.300	<0,00628	<0,0257
SB M2 / Q-TEC 4.0 K1	<0,05	<6,7	20.100	0,0079	74.200	11.500	<0,00628	<0,0257
SB M2 / Q-TEC 4.0 K2	<0,05	<6,7	21.500	0,0108	59.900	12.200	0,0373	<0,0257
SB M2 / Q-TEC 4.0 K2	<0,05	<6,7	20.400	0,00982	60.100	12.200	0,02	<0,0257
SB M2 / Q-TEC 4.0 K3	<0,05	<6,7	18.300	0,00512	48.300	13.100	0,0352	<0,0257
SB M2 / Q-TEC 4.0 K3	<0,05	<6,7	17.300	0,00653	47.700	12.400	0,0196	<0,0257
SB M2 / Q-TEC 4.0 K4	<0,05	<6,7	19.300	0,00407	36.200	14.400	0,0371	<0,0257
SB M2 / Q-TEC 4.0 K4	<0,05	<6,7	18.900	0,00569	35.700	14.000	0,0166	<0,0257
SB M2 / Q-TEC 4.0 K5	<0,05	<6,7	25.400	0,00489	27.100	16.600	0,13	<0,0051
SB M2 / Q-TEC 4.0 K6	<0,05	<6,7	26.700	0,0059	15.400	17.700	0,0115	<0,0051
SB M2 / Q-TEC 4.0 K7	0,075	<6,7	29.100	0,0177	3.550	19.000	0,108	<0,0051
SB M2 / Q-TEC 4.0 K8	<0,05	<6,7	31.100	0,0259	<100	18.900	0,042	<0,0051

Tab. 4.9 Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M2 / Q-TEC 4.0 Lösung (Fortsetzung)

Probenbezeichnung	Silicium [mg/l]	Sulfat ber. [mg/l]	Thallium [mg/l]	Zink [mg/l]	Ionenbilanz [%]	Dichte [g/cm ³]	pH [-]	Eh [mV]
SB M2 / Q-TEC 4.0 K1	<10	684	0,208	<0,0698	0,10	1,2686	6,14	422,8
SB M2 / Q-TEC 4.0 K1	<10	793	0,183	<0,0698	-0,52	1,2679	6,11	434,7
SB M2 / Q-TEC 4.0 K2	<10	1030	0,324	<0,0698	-1,75	1,2705	5,93	440,4
SB M2 / Q-TEC 4.0 K2	<10	1090	0,299	<0,0698	-1,74	1,2694	5,96	425,1
SB M2 / Q-TEC 4.0 K3	<10	588	0,173	0,886	-1,05	1,2703	5,86	388,7
SB M2 / Q-TEC 4.0 K3	<10	664	0,162	0,148	-1,13	1,263	5,88	383,8
SB M2 / Q-TEC 4.0 K4	<10	808	0,212	<0,0698	-1,63	1,2763	6,04	374,2
SB M2 / Q-TEC 4.0 K4	<10	665	0,160	<0,0698	-1,60	1,2710	6,10	370,5
SB M2 / Q-TEC 4.0 K5	<10	3.030	0,373	<0,079	0,43	1,2828	5,83	367,5
SB M2 / Q-TEC 4.0 K6	<10	2.830	0,434	0,789	1,15	1,2896	5,84	357,2
SB M2 / Q-TEC 4.0 K7	<10	3.270	0,509	<0,079	-0,92	1,2991	5,86	359,9
SB M2 / Q-TEC 4.0 K8	<10	1.970	0,389	0,126	0,52	1,3083	7,93	354,0

Tab. 4.10 Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M4 / Q-TEC 4.0 Lösung

Probenbezeichnung	Aluminium [mg/l]	Ammonium [mg/l]	Arsen [mg/l]	Blei [mg/l]	Cadmium [mg/l]	Calcium [mg/l]	Chlorid [mg/l]	Chrom [mg/l]
SB M4 / Q-TEC 4.0 K1	<0,05	7,75	<0,00171	0,195	<0,00131	8.260	264.000	<0,00417
SB M4 / Q-TEC 4.0 K1	<0,05	7,84	<0,00171	0,24	<0,00131	9.790	266.000	<0,00417
SB M4 / Q-TEC 4.0 K2	<0,05	8,57	<0,00171	0,249	<0,00131	25.800	260.000	<0,00417
SB M4 / Q-TEC 4.0 K2	<0,05	<6,00	<0,00171	0,303	<0,00131	27.400	261.000	0,0092
SB M4 / Q-TEC 4.0 K3	<0,05	8,07	<0,00171	0,109	<0,00131	43.800	253.000	<0,00417
SB M4 / Q-TEC 4.0 K3	<0,05	9,77	<0,00171	0,242	<0,00131	46.000	256.000	0,0111
SB M4 / Q-TEC 4.0 K4	<0,05	11,3	<0,00171	0,904	<0,00131	62.200	258.000	0,00748
SB M4 / Q-TEC 4.0 K4	<0,05	9,69	<0,00171	0,745	<0,00131	64.900	257.000	0,00866
SB M4 / Q-TEC 4.0 K5	<0,05	<6,00	<0,00172	0,249	<0,00069	82.600	251.000	<0,0152
SB M4 / Q-TEC 4.0 K5	<0,05	<6,00	<0,00172	0,154	<0,00069	82.500	250.000	<0,0152
SB M4 / Q-TEC 4.0 K6	<0,05	<6,00	<0,00172	0,219	<0,00069	96.700	252.000	<0,0152
SB M4 / Q-TEC 4.0 K7	<0,05	<6,00	<0,00172	0,00739	<0,00069	107.000	250.000	<0,0152
SB M4 / Q-TEC 4.0 K8	<0,05	<6,00	<0,00172	0,00467	<0,00069	99.500	252.000	<0,0152
SB M4 / Q-TEC 4.0 K9	<0,05	11,6	<0,00177	0,00384	<0,0005	96.100	256.000	0,0186
SB M4 / Q-TEC 4.0 K10	<0,05	10,3	<0,00177	0,0416	<0,0005	92.700	255.000	0,0181

Tab. 4.11 Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M4 / Q-TEC 4.0 Lösung (Fortsetzung)

Probenbezeichnung	Eisen [mg/l]	Fluorid [mg/l]	Kalium [mg/l]	Kupfer [mg/l]	Magnesium [mg/l]	Natrium [mg/l]	Nickel [mg/l]	Quecksilber [mg/l]
SB M4 / Q-TEC 4.0 K1	<0,05	<6,7	20.000	0,0457	72.100	12.600	<0.00628	<0,0257
SB M4 / Q-TEC 4.0 K1	<0,05	<6,7	20.900	0,0533	71.000	13.000	<0.00628	<0,0257
SB M4 / Q-TEC 4.0 K2	<0,05	<6,7	21.200	0,00681	56.800	15.000	0,00533	<0,0257
SB M4 / Q-TEC 4.0 K2	<0,05	<6,7	21.900	0,00497	55.600	15.400	0,0219	<0,0257
SB M4 / Q-TEC 4.0 K3	<0,05	<6,7	20.100	0,00371	42.600	17.200	0,0688	<0,0257
SB M4 / Q-TEC 4.0 K3	0,06	<6,7	22.100	0,00303	41.400	17.200	0,0671	<0,0257
SB M4 / Q-TEC 4.0 K4	<0,05	<6,7	23.100	0,00408	29.200	22.100	0,0134	<0,0257
SB M4 / Q-TEC 4.0 K4	<0,05	<6,7	23.700	0,00141	28.100	23.000	<0.00628	<0,0257
SB M4 / Q-TEC 4.0 K5	<0,05	<6,7	25.400	<0.00229	18.500	22.700	0,00923	<0,0051
SB M4 / Q-TEC 4.0 K5	<0,05	<6,7	25.600	0,00694	17.300	22.900	0,253	<0,0051
SB M4 / Q-TEC 4.0 K6	<0,05	<6,7	28.100	<0.0031	4.530	25.600	<0.006	<0,0051
SB M4 / Q-TEC 4.0 K7	<0,05	<6,7	30.000	<0.0031	<100	27.000	0,0122	<0,0051
SB M4 / Q-TEC 4.0 K8	<0,05	<6,7	31.600	<0.0031	<100	29.300	<0.006	<0,0051
SB M4 / Q-TEC 4.0 K9	<0,05	<6,7	32.200	<0.014	<50	30.100	0,0334	<0.012
SB M4 / Q-TEC 4.0 K10	<0,05	<6,7	35.400	0,0442	<50	31.700	<0.0045	<0.012

Tab. 4.12 Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M4 / Q-TEC 4.0 Lösung (Fortsetzung)

Probenbezeichnung	Silicium [mg/l]	Sulfat ber. [mg/l]	Thallium [mg/l]	Zink [mg/l]	Ionenbilanz [%]	Dichte [g/cm ³]	pH [-]	Eh [mV]
SB M4 / Q-TEC 4.0 K1	<10	766	0,0864	<0,0698	-0,4	1,2623	6,07	426
SB M4 / Q-TEC 4.0 K1	<10	752	0,0899	<0,0698	-0,63	1,2638	6,08	429
SB M4 / Q-TEC 4.0 K2	<10	1760	0,135	0,106	-1,5	1,2625	6,09	404
SB M4 / Q-TEC 4.0 K2	<10	1530	0,18	<0,0698	-1,53	1,2643	6,05	404
SB M4 / Q-TEC 4.0 K3	<10	761	0,119	<0,0698	-1,36	1,2629	5,75	381
SB M4 / Q-TEC 4.0 K3	<10	716	0,195	<0,0698	-1,66	1,2660	5,73	377
SB M4 / Q-TEC 4.0 K4	<10	837	0,343	<0,0698	-1,7	1,2713	6,17	355
SB M4 / Q-TEC 4.0 K4	<10	877	0,348	<0,0698	-0,7	1,2727	6,2	347
SB M4 / Q-TEC 4.0 K5	<10	3000	0,305	<0,079	0,96	1,2740	5,57	367
SB M4 / Q-TEC 4.0 K5	<10	3140	0,312	0,12	0,42	1,2744	5,63	369
SB M4 / Q-TEC 4.0 K6	<10	3810	0,435	<0,079	-1,2	1,2814	5,61	355
SB M4 / Q-TEC 4.0 K7	<10	2180	0,515	<0,079	1,32	1,2832	8,3	355
SB M4 / Q-TEC 4.0 K8	<10	150	0,588	<0,079	-0,48	1,2840	9,33	300
SB M4 / Q-TEC 4.0 K9	<10	60,5	0,691	<0,023	-2,1	1,2846	9,23	249
SB M4 / Q-TEC 4.0 K10	<10	<59.9	0,784	0,27	-1,95	1,2847	9,23	288

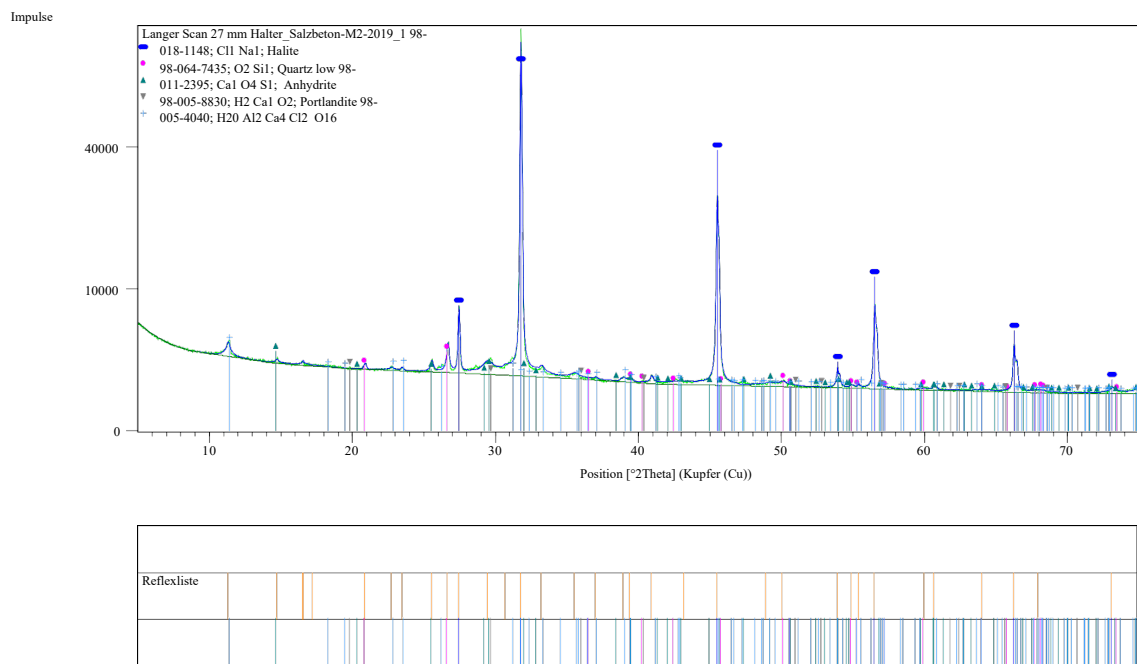


Abb. 4.59 Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M2 – Ausgangsmaterial mit den zugeordneten JCPDF-Karten der identifizierten Mineralphasen

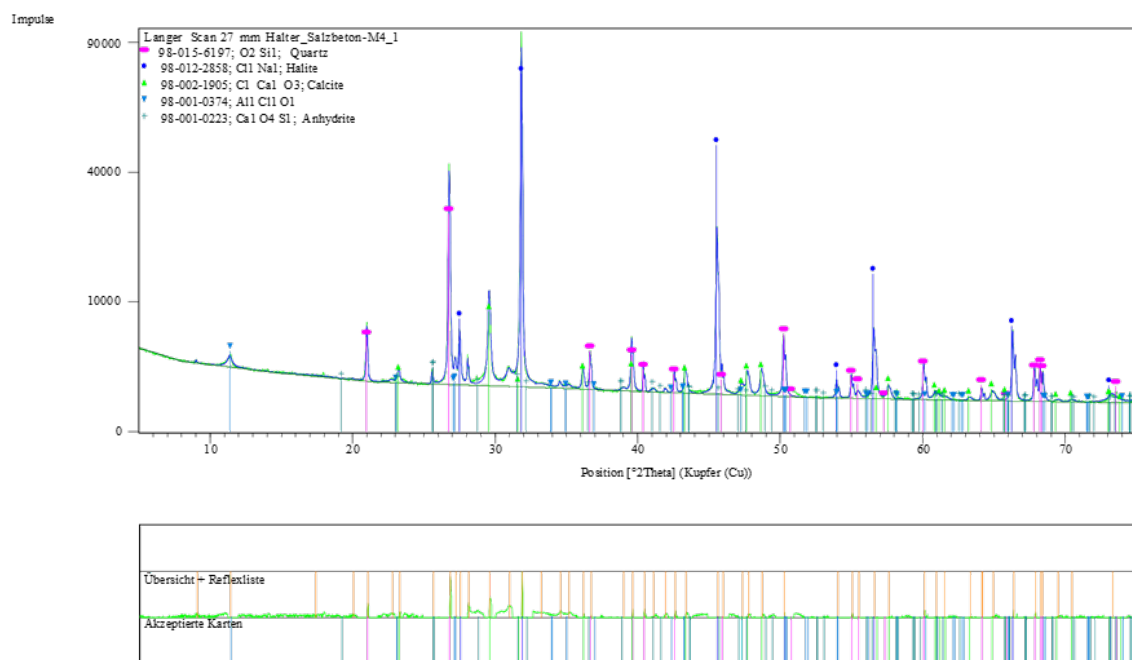


Abb. 4.60 Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M4 – Ausgangsmaterial mit den zugeordneten JCPDF-Karten der identifizierten Mineralphasen

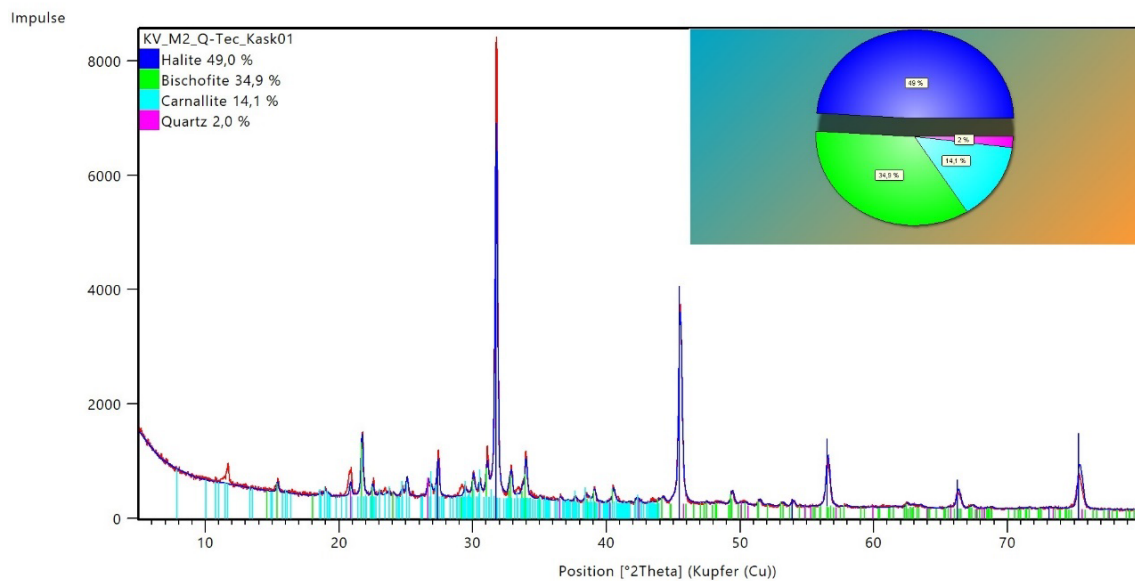


Abb. 4.61 Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung – 1. Kaskade

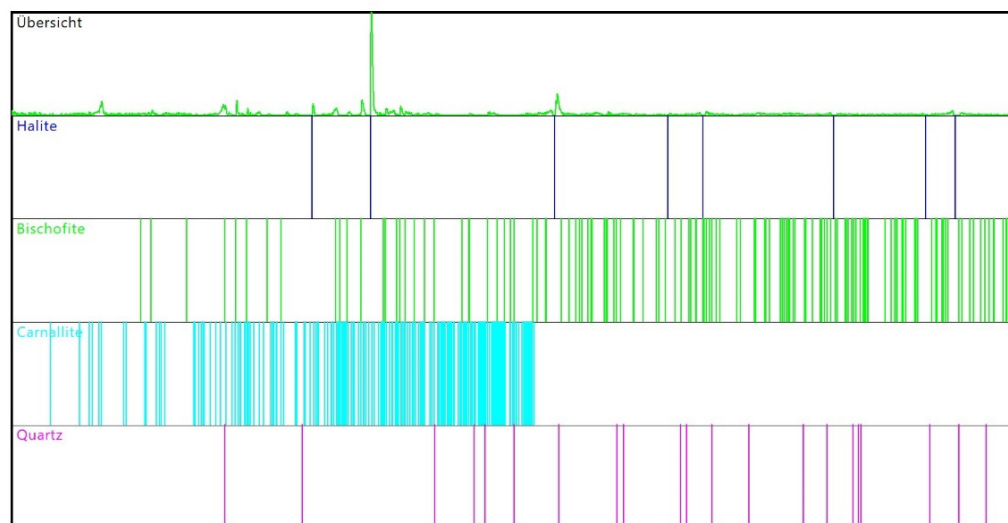


Abb. 4.62 Reflex-Liste des untersuchten Systems Salzbetons M2/Q-TEC 4.0 Lösung (1. Kaskade) im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Halit, Bischofit, Carnallit und Quartz

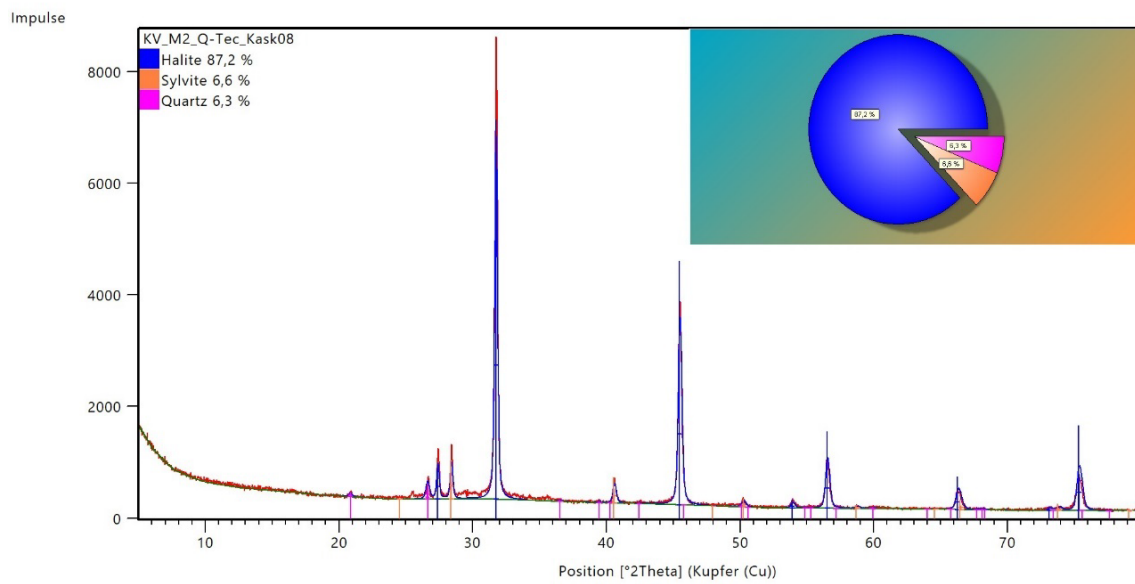


Abb. 4.63 Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung – 8. Kaskade

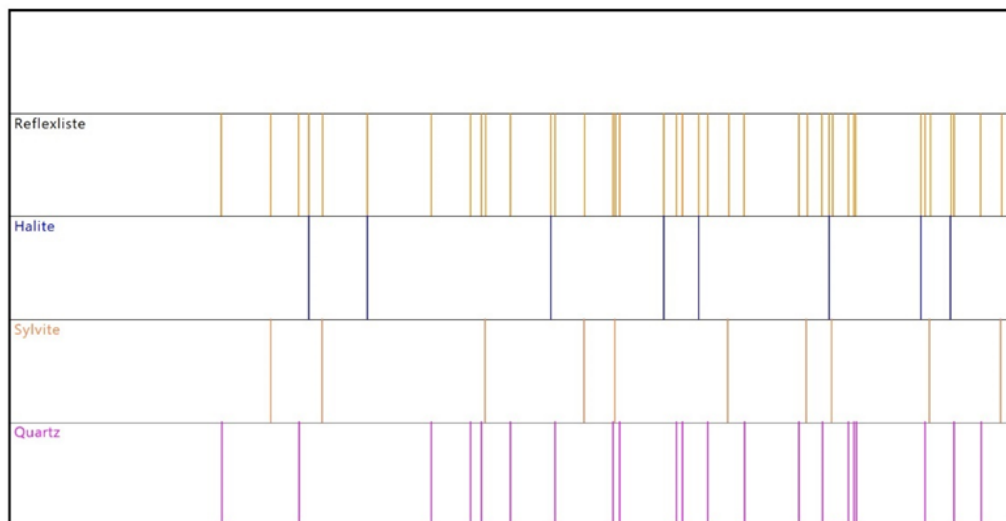


Abb. 4.64 Reflex-Liste des untersuchten Systems Salzbetons M2/Q-TEC 4.0 Lösung (8. Kaskade) im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Halit, Sylvin, Quarz

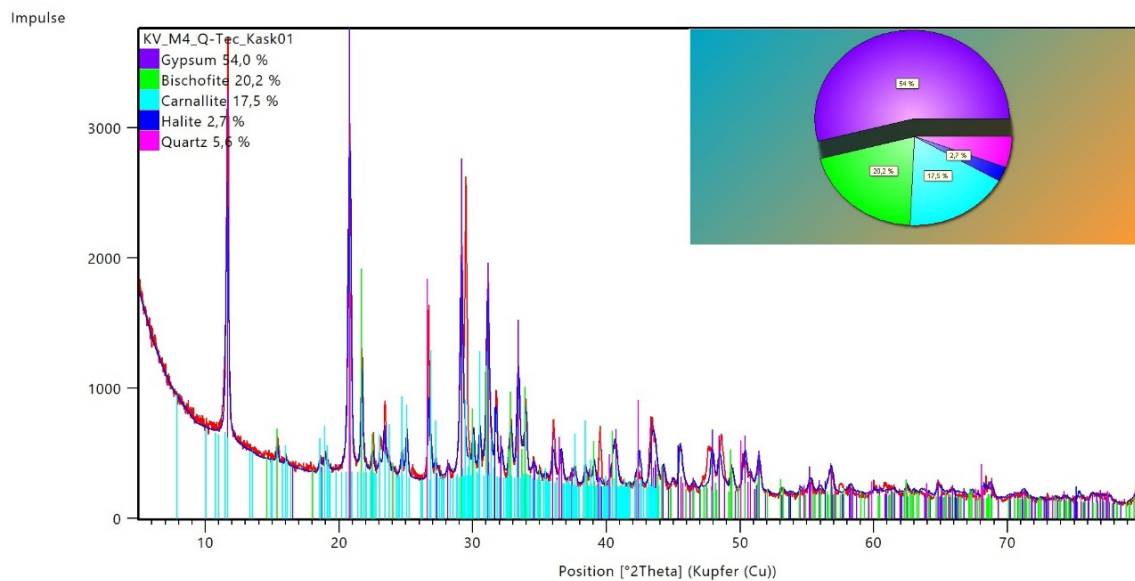


Abb. 4.65 Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung – 1. Kaskade

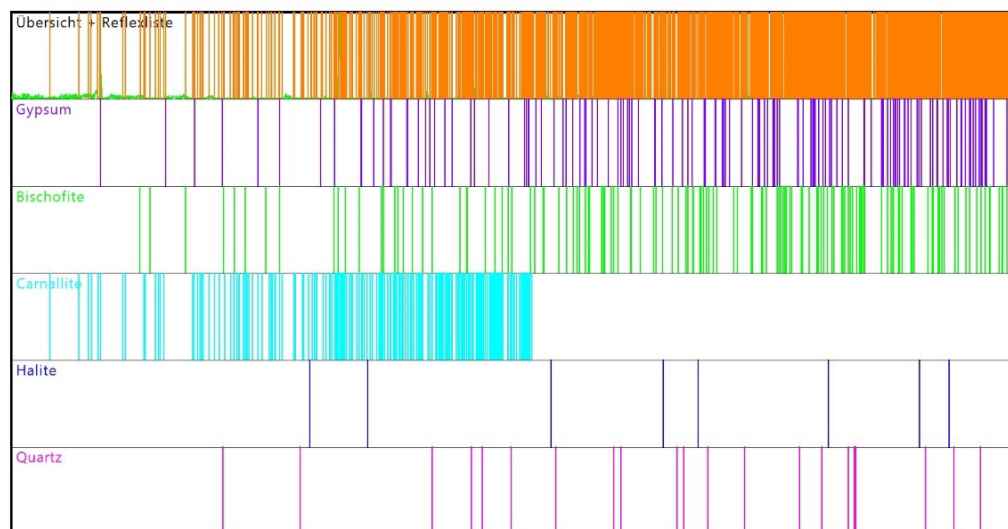


Abb. 4.66 Reflex-Liste des untersuchten Systems Salzbetons M4/Q-TEC 4.0 Lösung (1. Kaskade) im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Gips, Bischofit, Carnallit, Halit, Quarz

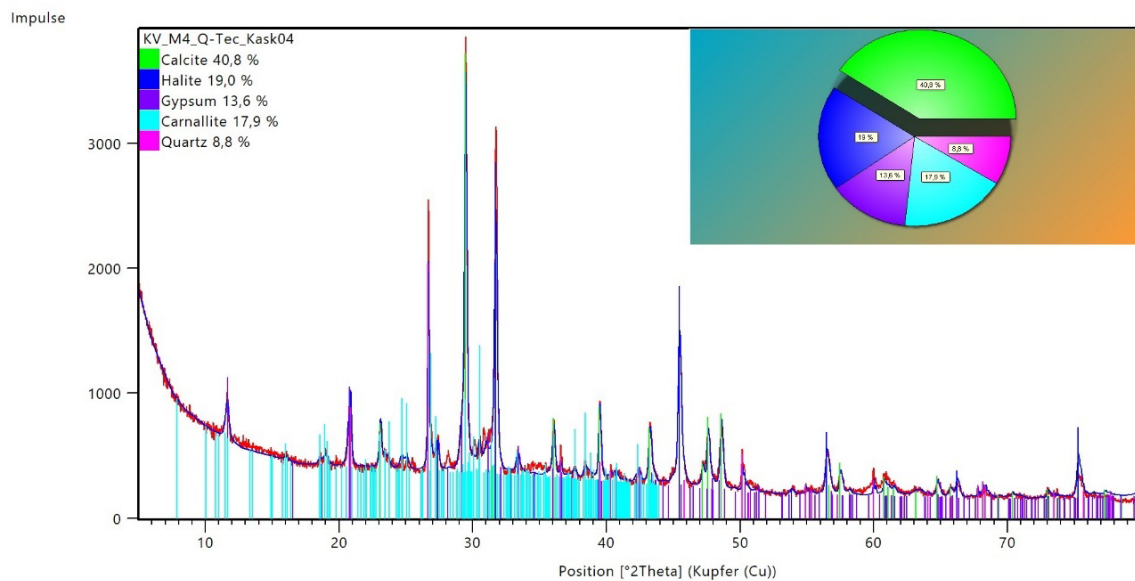


Abb. 4.67 Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung – 4. Kaskade

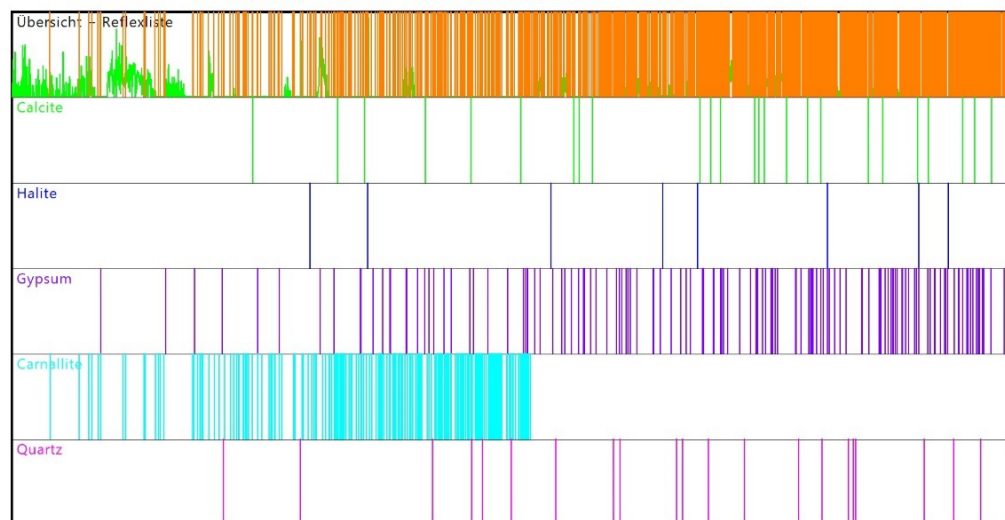


Abb. 4.68 Reflex-Liste des untersuchten Systems Salzbetons M4/Q-TEC 4.0 Lösung (4. Kaskade) im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Calcit, Halit, Gips, Carnallit und Quarz

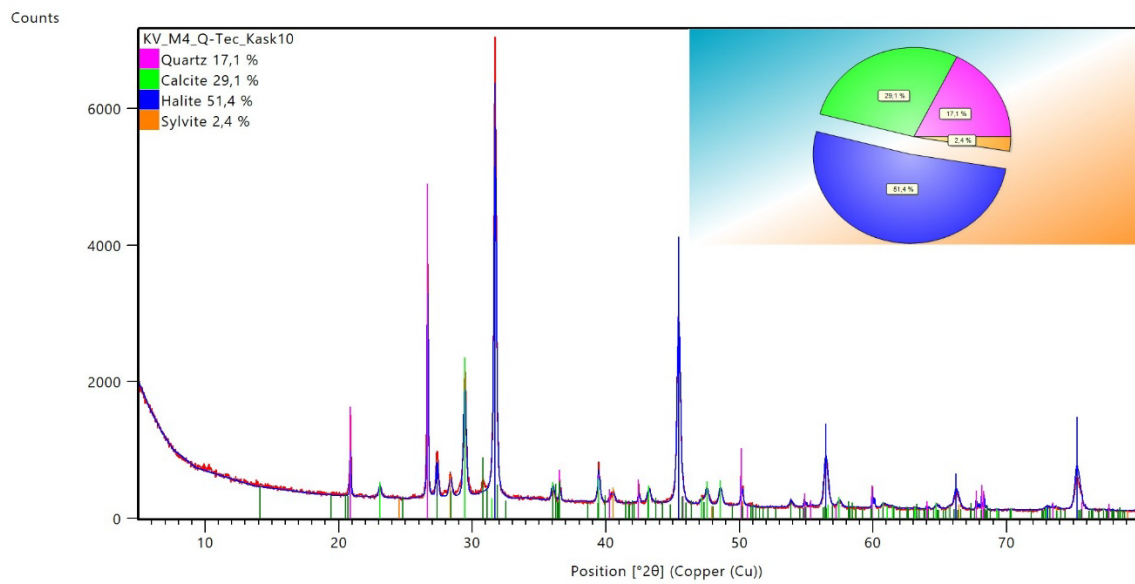


Abb. 4.69 Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung – 10. Kaskade

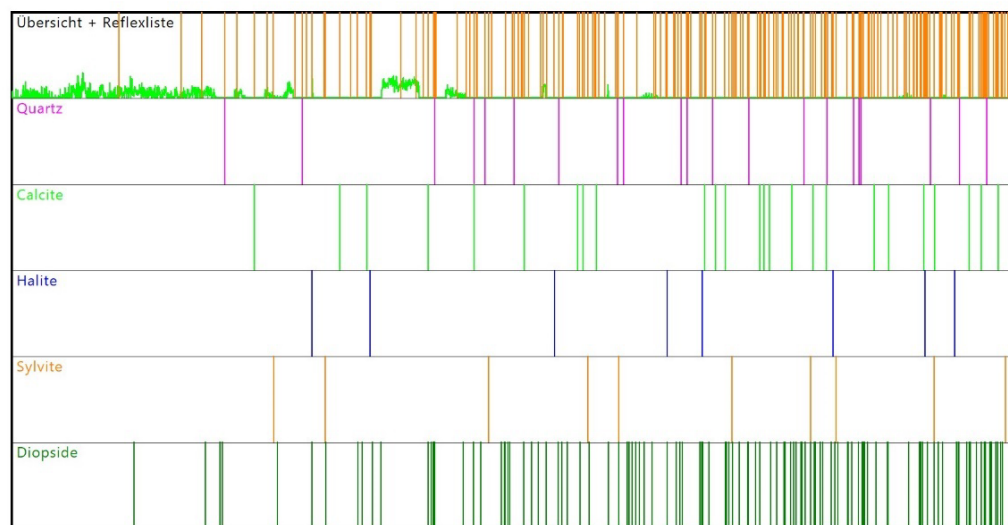


Abb. 4.70 Reflex-Liste des untersuchten Systems Salzbetons M4/Q-TEC 4.0 Lösung (10. Kaskade) im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Quarz, Calcit, Halit, Sylvit

5 Modelltheoretische Untersuchungen

Die thermodynamische Modellierung ermöglicht es, die Entwicklung von zementhaltigen Materialien in verschiedenen Umgebungen (z. B. Meerwasser, Sole, Benetzungs- und Temperaturzyklen), ihre Wechselwirkung mit verschiedenen Materialien (Metalle, Ton, organische Stoffe) und die Entwicklung der Dauerhaftigkeit über sehr lange Zeiträume abzuschätzen, wie sie z. B. bei Sicherheitsanalysen zur Entsorgung radioaktiver Abfälle von Interesse sind. Modelltheoretische Betrachtungen erlauben es, Gleichgewichtszustände zwischen korrosiver Lösung und Baustoff für höhere Feststoff/Lösungsverhältnisse zu berechnen, als sie z.B. durch Kaskadenversuchen realisiert werden können. Als Eingangsparameter für die modelltheoretischen Arbeiten wurden die Elementzusammensetzungen der charakterisierten Ausgangsstoffe verwendet. Von besonderem Interesse sind die Elemente, die bei den modelltheoretischen Arbeiten betrachtet werden. Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung wurden die Datenblätter mit der Zusammensetzung des zu bewertenden Feststoffes herangezogen /BGE 21/. Der Ausgangsmineralphasenbestand (kristallin) der Festkörper wurde qualitativ mit der Röntgendiffraktometrie (XRD) verglichen.

Wie die Feststoffe müssen auch die zur Auslaugung verwendeten salinaren Lösungen charakterisiert werden. Die genaue Zusammensetzung der hergestellten Ausgangslösung wurde mittels analytischer Methoden bestimmt (s. Kap. 3.6).

Die wichtigsten Voraussetzungen für die Modellierung von zementhaltigen Materialien sind:

- ein genauer und vollständiger thermodynamischer Datensatz für die Zementhydratphasen, einschließlich der Modelle und Parameter für Mischkristallmodelle (z.B. C-S-H, M-S-H, etc.),
- thermodynamische Daten für die wässrigen Spezies, ein Aktivitätsmodell, das eine genaue Beschreibung ihrer Eigenschaften über weite Konzentrationsbereiche ermöglicht,
- sowie Modellierungswerkzeuge, die die Modelle und Daten kombinieren, um das konzeptionelle Modell zu definieren und die Berechnungen durchzuführen.

Für die geochemischen Modellrechnungen wurde das Programm PHREEQC Version 3.7.3 -15968 /PHR 99, PAR 13/ eingesetzt. In PHREEQC können für die Berechnung

des Reaktionspfades eines zementhaltigen Feststoffes mit einer Lösung der Feststoff als „Mineralphase“ (elementare Zusammensetzung) in mol/kg_{Feststoff} sowie die Lösungszusammensetzung in mol/kg_{H₂O} eingegeben werden.

Als Ergebnis der Reaktionspfadberechnung mit PHREEQC erhält man

- die Elementkonzentration in Lösung,
- die Stoffmenge ausgefallter bzw. gelöster Mineralphasen,
- den Sättigungsstatus einzelner Mineralphasen,
- den $-\log c(\text{H}^+)$ in der Lösung in Korrelation zum Reaktionsfortschritt.

Der Reaktionsfortschritt gibt an, welche Feststoffmasse (in kg) in Bezug zu 1 kg Wasser in der Ausgangslösung umgesetzt worden ist. Dieses Verhältnis wird als Feststoff/Lösungsverhältnis bezeichnet (FLV). Die Angabe dieses Verhältnisses erfolgt in kg/kg_{H₂O}.

Die Modellrechnungen wurden mit der nationalen thermodynamischen Referenzdatenbasis THEREDA (Version THEREDA_2023a_PHRQ.dat) durchgeführt /MOO 15/.

5.1 Referenzdatenbank THEREDA

Das THEREDA-Datenbankprojekt wurde für die Modellierung von Systemen im Zusammenhang mit der Entsorgung radioaktiver Abfälle entwickelt /MOO 15/. Um die Wechselwirkung von Zementen mit salinaren Lösungen bis zur Salzsättigung modellieren zu können, hat sich das Pitzer-Modell bei der akkuraten Modellierung hochkonzentrierter Mehrkomponentensysteme mit mehreren hochlöslichen Salzen bewährt. Das Pitzer-Modell /PIT 91/ bietet eine genauere Darstellung des nicht idealen Verhaltens von Elektrolyten wie z.B. Debye-Hückel, insbesondere bei hohen Konzentrationen, und ermöglicht Berechnungen von Mehrkomponentensalzlöslichkeiten bis zu hohen Konzentrationen. In THEREDA wurde ein polythermaler Satz von Pitzer-Parametern für mögliche Wechselwirkungen von Aluminium- und Kieselsäure-Spezies im System Natrium-Kalium-Calcium-Magnesium-Sulfat-Carbonat-Chlorid zur Verfügung gestellt.

Die Eigenschaften und die Langzeitbeständigkeit von Betonen werden weitgehend durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Zementhydratphasen bestimmt. Diese Phasen spielen eine entscheidende Rolle bei der Einbindung verschiedener Kationen wie Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Eisen-Kationen, unedlen Metallkationen etc., die für

die Entsorgung radioaktiver Abfälle wichtig sind. Die wichtigsten Zementhydratphasen wie z.B. C-S-H lassen sich jedoch nur schwer modellieren, da sie in realen Systemen feste Lösungen bilden. Feste Lösungen machen die Modellierung und Simulation von zementbasierten Systemen komplexer, sind aber für eine korrekte Beschreibung notwendig. Das Verhalten dieser Phasen im Kontakt zu salinaren Lösungen hat erhebliche Auswirkungen auf die Eigenschaften der Porenlösung, den pH-Wert und die Rückhaltung/Mobilität relevanter Ionen in zementbasierten Materialien, die als Verfüllmaterial oder technische Barrieren verwendet werden. Daher sind genaue chemische, thermodynamische Modelle für die Vorhersage der Stabilität, Dichte, Löslichkeit und Zusammensetzung dieser Phasen erforderlich.

5.1.1 Pitzer-Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Silikat- und Aluminatspezies

Als Ausgangsbasis für die Modellierung der komplexen Wechselwirkungen zwischen zementhaltigen Baustoffen, Salzlösungen und Salzgesteinen bei 25°C dient die, auf dem von Pitzer und seinen Mitarbeitern entwickelten Ionenwechselwirkungsmodell beruhende, thermodynamische Datenbasis von HARVIE, MØLLER und WEARE (HMW-Datenbasis) /HAR 84/. Diese 1984 entwickelte Datenbasis beschreibt das hexäre System der ozeanischen Salze bei 25°C am besten. Die Beschreibung der spezifischen Wechselwirkungen der unterschiedlichen Spezies erfolgt dabei über binäre und ternäre Pitzer-Koeffizienten (β^0 , β^1 , β^2 , C^ϕ , Θ , λ und Ψ). Einen Überblick über den aktuellen Stand des Systems der ozeanischen Salze wurde in /FRE 23/ gegeben.

Da in der HMW-Datenbasis nur die binären und ternären Pitzer-Koeffizienten für die Spezies des hexären Systems der ozeanischen Salze (K, Na, Mg, Ca, Cl und SO_4) enthalten sind, wurden zunächst die Koeffizienten für die binären Wechselwirkungen β^0 , β^1 , β^2 und C^ϕ der Spezies H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ mit den aus dem hexären System bekannten Spezies in die Datenbasis implementiert. Es wurden für die Betrachtung gleichsinnig geladener Ionen Θ -Werte für die Betrachtung der Wechselwirkungen von Anionen eingefügt. Komplettiert wurde die Datenbasis durch λ - und Ψ -Werte. Eine tabellarische Auflistung der Wechselwirkungsparameter befindet sich in /REA 90/ und ein aktueller Parametersatz in /MIR 23/.

Tab. 5.1 Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Silikatspezies

Parameter	/REA 90/	/MIR 23/	Parameter	/REA 90/	/MIR 23/
$\beta^{(0)} (\text{Na}^+, \text{H}_3\text{SiO}_4^-)$	0,0454	0,0277	$\beta^{(0)} (\text{Na}^+, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$	0,0196	0,0520
$\beta^{(1)} (\text{Na}^+, \text{H}_3\text{SiO}_4^-)$	0,3980	0,0411	$\beta^{(1)} (\text{Na}^+, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$	1,1130	1,5500
$C^\gamma (\text{Na}^+, \text{H}_3\text{SiO}_4^-)$	0,0000	0,0060	$C^\gamma (\text{Na}^+, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$	0,0050	0,0044
$\beta^{(0)} (\text{Ca}^{2+}, \text{H}_3\text{SiO}_4^-)$	0,2145	0,0000	$\beta^{(0)} (\text{Ca}^{2+}, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$	0,2000	0,0000
$\beta^{(1)} (\text{Ca}^{2+}, \text{H}_3\text{SiO}_4^-)$	2,5300	0,0000	$\beta^{(1)} (\text{Ca}^{2+}, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$	3,1973	0,0000
$C^\gamma (\text{Ca}^{2+}, \text{H}_3\text{SiO}_4^-)$	0,0000	0,0000	$C^\gamma (\text{Ca}^{2+}, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})$	0,0000	0,0000

Es sei hier noch einmal erwähnt, dass die Pitzer-Koeffizienten der Silikat- und Aluminatspezies zunächst aus theoretischen Überlegungen stammten, und es sich nicht um experimentell bestimmte Werte handelte. Ein vollständiger Satz experimentell bestimmter Pitzer-Koeffizienten zur Beschreibung der Wechselwirkungen von Silikatspezies und Aluminatspezies mit den Ionen des ozeanischen Systems lag lange Zeit nicht vor. Die Modellierungen von Si/Al-Systemen in salinaren Lösungen griffen auf Parametersätze zurück, die nicht vollständig waren /AZA 97/, nicht veröffentlicht wurden /GRA 91/, unklare Quellen hatten /REV 97/ oder auf Schätzungen beruhten /REA 90/.

Die ersten für Silikatspezies bestimmten Pitzer-Koeffizienten stammen von /HER 86/. Sie bestimmten Pitzer-Koeffizienten für die Wechselwirkungen zwischen H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ und Na^+ aus Daten der potentiometrischen Titration von /SJÖ 83/. Wegen der begrenzten Versuchsdatengrundlage ist die Anwendbarkeit auf Ionenstärken bis 2 mol/kg beschränkt. Wechselwirkungskoeffizienten für gelöste Kieselsäure H_4SiO_4 (aq) bestimmte erstmals /GRA 91/ in den Lösungen des ozeanischen Systems. Als Datengrundlage dienten Löslichkeitsversuche von /MAR 80/ sowie /CHE 82/. Letztlich schlossen /AZA 97/ die Lücke und erhielten auf der gleichen experimentellen Grundlage fast exakt die gleichen Pitzer-Parameter. Mit beiden Datensätzen ließ sich die Löslichkeit von amorpher Kieselsäure $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{am})$ sowohl in reinen als auch in Mischlösungen des hexären Systems sehr gut nachvollziehen. Da anionische Silikatspezies in den Betrachtungen fehlen, sind die Parameter nur bis etwa pH 8 anwendbar.

Als Schätzung sind die Parameter von /REA 90/ anzusehen. Er übernahm die Wechselwirkungskoeffizienten von H_2CO_3 als Schätzung für H_4SiO_4 , von HSO_4^- für H_3SiO_4^- und

SO_4^{2-} für $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Als Basis dienten dabei jeweils die Parameter von /HAR 84/. Trotz dieser etwas groben Vorgehensweise ließen sich damit viele Löslichkeitsphänomene in Lösungen mit höheren pH-Werten zufriedenstellend beschreiben und wurden daher für die Reaktionspfadberechnungen verwendet.

Ein weiterer wichtiger Parameter sind die in THEREDA implementierte Protonierungsreaktionen der Si-Spezies zu Kieselsäure. In der Tab. 5.2 sind die Protonierungsreaktionen der Spezies $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ und H_3SiO_4^- mit den dazugehörigen log k-Werten dargestellt. Die Werte von /MIR 23/ stellen den aktuellen Status in der THEREDA-Datenbank dar.

Tab. 5.2 Übersicht über Speziesgleichgewichtskonstanten

Spe-zies	Reaktion	log k	Quelle
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$	23,140 23,193	NEA /GRE 92/ Review /MIR 23/
H_3SiO_4^-	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$	9,810 9,833	NEA /GRE 92/ Review /MIR 23/

5.2 Stabilität wichtiger Mineralphasen im Zementssystem

Bei den geochemischen Reaktionen ist langfristig von einem vollständigen chemischen Umsatz der vorhandenen Stoffe bis zum Erreichen eines thermodynamischen Gleichgewichtes auszugehen. Die Menge der entstehenden Minerale und Lösungen ist dabei von der Masse der am Anfang vorhandenen Elemente, nicht aber von ihrer anfänglichen Bindungsform abhängig. Welche Korrosionsprodukte langfristig stabil sind, entscheiden ihre thermodynamischen Stabilitäten.

Während im System der ozeanischen Salze die Art der möglichen Mineralbildungen bei 25°C als bekannt gelten kann, trifft diese Aussage für Umsetzungen mit Zementssystemen nicht uneingeschränkt zu. Welche Festphasen hier als dauerhaft stabile und tatsächlich auch auftretende Produkte anzusehen sind, ist weiterhin Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Untersuchungen und Diskussionen. Für diesen Umstand ist wesentlich, die komplizierte Strukturchemie der Calciumsilikat-Hydrat-Phasen (C-S-H) verantwortlich. Die Hydratisierung der Zementklinkerphasen (Calciumsilikate, Calciumaluminate, Calciumferrate) führt nicht zu eindeutig abgrenzbaren, in sich homogenen Phasengebieten. Stattdessen bilden sich dreidimensionale Strukturnetzwerke mit

schwankender lokaler Zusammensetzung. Selbst in historischen Zeiträumen (einige Tausend Jahre) findet keine Homogenisierung statt, der Zustand bleibt also dauerhaft metastabil /ROY 83/. Solche Gebilde sind thermodynamischen Rechnungen nur schwer zugänglich. Für praktische Rechnungen ist eine vorherige vereinfachende Modellbildung unerlässlich. Hierbei wird das Stabilitätsgebiet der C-S-H-Phasen entweder durch eine Folge definierter Phasen diskretisiert /REV 97/ oder durch Definition von Teilgebieten aus festen Lösungen aufgebaut (z.B. /BER 90/).

Beide Modelle benötigen als Stützstellen thermodynamische Daten für diskrete Phasen. Es können zwar einzelne C-S-H-Phasen definierter Zusammensetzung isoliert oder auch gezielt synthetisiert werden, die Bestimmung von Löslichkeitskonstanten bereitet wegen der inkongruenten Auflösung der Minerale jedoch erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, so dass viele in der Literatur auffindbare thermodynamische Daten auf Schätzungen oder theoretischen Berechnungen beruhen (z.B. /BER 90/). In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Löslichkeitskonstanten für die bis 2023 durchgeführten Reaktionspfadberechnungen aufgelistet. Die Mineralphase Trichlorid existierte zwar in der Datenbank, wurde experimentell bei derartigen Korrosionsversuchen nie beobachtet.

Umgekehrt treten bei der Modellierung immer wieder Phasen auf, die im Experiment bislang nicht gefunden worden sind. Ihre Bildung ist entweder kinetisch dauerhaft gehemmt oder die thermodynamischen Daten müssen falsch sein (z.B. Trichlorid). Der Modellierer muss letztlich eine Auswahl an Phasen treffen, die aufgrund seiner experimentellen und theoretischen Erfahrung als potentielle Reaktionsprodukte anzusehen sind. Die Phasenauswahl ist kritisch und wirkt sich direkt auf das Modellierungsergebnis aus.

CSH-Phasen treten in Betonen in der Regel nicht als gut auskristallisierte Phasen mit festen Löslichkeitskonstanten auf. Es entsteht eine Vielzahl von Verbindungen mit unterschiedlichen Ca/Si-Verhältnissen und variablem Wassergehalt. Zur Beschreibung der CSH-Phasen im Zement wurden zunächst das von Berner /BER 90/ entwickelte Modell mit den drei CSH-Phasen CSH(0.8), CSH(1.1) und CSH(1.8) in die Datenbasis implementiert. Eine Erweiterung fand die modelltheoretische Beschreibung der CSH-Phasen durch die Implementierung von Mischphasen zwischen hypothetisch angenommenen Endgliedern /KUL 01/.

Tab. 5.3 Bei der Modellierung von Salzbeton M2 und M4 mit IP21 verwendete Mineralphasen des Zementsystems

Phase	Formel	Reaktionsgleichung	log K _{25°C}
Afwill	CaSi ₂ O ₅ ·3H ₂ O	1 Afwill + 2 H ⁺ <=> 1 Ca ²⁺ + 4 H ₂ O + 2 SiO ₂ (aq)	46,9
Anhydrit	CaSO ₄	1 Anhydrit <=> 1 Ca ²⁺ + 1 SO ₄ ²⁻	-4,3621
Brucit	Mg(OH) ₂	1 Brucit + 2 H ⁺ <=> 1 Mg ²⁺ + 2 H ₂ O	17,109
Chabazit	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ ·6H ₂ O	1 Chabazit + 8 H ⁺ <=> 2 Al ³⁺ + 10 H ₂ O + 1Ca ²⁺ + 4 SiO ₂ (aq)	13
Chrysotil	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	1 Chrysotil + 6 H ⁺ <=> 3 Mg ²⁺ + 5 H ₂ O + 2 SiO ₂ (aq)	32,2
C-S-H(0.8)	Ca _{0,8} SiO _{2,8} ·H ₂ O	1 C-S-H(0.8) + 1,6 H ⁺ <=> 0,8 Ca ²⁺ + 1 SiO ₂ (aq) + 1,8 H ₂ O	11,07
C-S-H(1.1)	Ca _{1,1} SiO _{3,1} ·3H ₂ O	1 C-S-H(1.1) + 2,2 H ⁺ <=> 1,1 Ca ²⁺ + 1 SiO ₂ (aq) + 4,1 H ₂ O	16,71
C-S-H(1.8)	Ca _{1,8} SiO _{3,8} ·5H ₂ O	1 C-S-H(1.8) + 3,6 H ⁺ <=> 1,8 Ca ²⁺ + 1 SiO ₂ (aq) + 6,8 H ₂ O	32,54
Dicalcium-aluminat-hydrat	Ca ₂ Al ₂ O ₅ ·8H ₂ O	1 Dicalciumaluminathydrat + 10 H ⁺ <=> 2 Al ³⁺ + 2 Ca ²⁺ + 13 H ₂ O	59,67
Ettringit	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O	1 Ettringit + 12 H ⁺ <=> 2 Al ³⁺ + 3 SO ₄ ²⁻ + 6 Ca ²⁺ + 38 H ₂ O	55,3527
Friedelsches Salz	Ca ₄ Al ₂ Cl ₂ O ₆ ·10H ₂ O	1 Friedelsches Salz + 12 H ⁺ <=> 2 Al ³⁺ + 4 Ca ²⁺ + 16 H ₂ O + 2 Cl ⁻	72,52
Gehlenithydrat	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ ·8H ₂ O	1 Gehlenithydrat + 10 H ⁺ <=> 2 Al ³⁺ + 2 Ca ²⁺ + 13 H ₂ O + 1 SiO ₂ (aq)	49,38
Gibbsit	Al(OH) ₃	1 Gibbsit + 3 H ⁺ <=> 1 Al ³⁺ + 3 H ₂ O	8,025
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1 Gips <=> 1 Ca ²⁺ + 1 SO ₄ ²⁻ + 2 H ₂ O	-4,5805
Halit	NaCl	1 Halit <=> 1 Na ⁺ + 1 Cl ⁻	1,5704
Hydrogarnet	Ca ₃ Al ₂ O ₆ ·6H ₂ O	1 Hydrogarnet + 12 H ⁺ <=> 2 Al ³⁺ + 3 Ca ²⁺ + 12 H ₂ O	80,55
Hydrotalcit	Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₄ ·3H ₂ O	1 Hydrotalcit + 14 H ⁺ <=> 4 Mg ²⁺ + 17 H ₂ O + 2 Al ³⁺	83,22

Phase	Formel	Reaktionsgleichung	log K
Jennit	$\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{21} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$1 \text{ Jennit} + 18 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 6 \text{ SiO}_2(\text{aq}) + 9 \text{ Ca}^{2+} + 20 \text{ H}_2\text{O}$	150,81
Monosulfat	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_4\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$1 \text{ Monosulfat} + 12 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{ Al}^{3+} + 4 \text{ Ca}^{2+} + 18 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ SO}_4^{2-}$	71,36
Muscovit	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$1 \text{ Muscovit} + 10 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 1 \text{ K}^+ + 3 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ SiO}_2(\text{aq}) + 6 \text{ H}_2\text{O}$	11,0217
Mg-Oxichlorid	$\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$1 \text{ Mg-Oxichlorid} + 3 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 1 \text{ Cl}^- + 2 \text{ Mg}^{2+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$	26,0297
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1 \text{ Portlandit} + 2 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 1 \text{ Ca}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	22,8035
Quarz	SiO_2	$1 \text{ Quarz} \rightleftharpoons 1 \text{ SiO}_2(\text{aq})$	-4
Sepiolit		$1 \text{ Sepiolit} + 4 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{ Mg}^{2+} + 5,5 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ SiO}_2(\text{aq})$	15,76
Si-Hydrogarnet	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$1 \text{ Si-Hydrogarnet} + 12 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ Ca}^{2+} + 10 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ SiO}_2(\text{aq})$	69,35
$\text{SiO}_2(\text{am})$	SiO_2	$1 \text{ SiO}_2(\text{am}) \rightleftharpoons 1 \text{ SiO}_2(\text{aq})$	-2,66
Talk	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1 \text{ Talk} + 6 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{ Mg}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ SiO}_2(\text{aq})$	22,41
Tetracalciumaluminat	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$1 \text{ Tetracalciumaluminat} + 14 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{ Al}^{3+} + 4 \text{ Ca}^{2+} + 20 \text{ H}_2\text{O}$	104
Tobermorit	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$1 \text{ Tobermorit} + 10 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 6 \text{ SiO}_2(\text{aq}) + 5 \text{ Ca}^{2+} + 14 \text{ H}_2\text{O}$	64,35
Tricalciumaluminathemisilikat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_{0,5}\text{O}_7$	$1 \text{ Tricalciumaluminathemisilikat} + 12 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ Ca}^{2+} + 6 \text{ H}_2\text{O} + 0,5 \text{ SiO}_2(\text{aq})$	74,12
Trichlorid	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{Cl}_2)_3\text{O}_6 \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	$1 \text{ Trichlorid} + 12 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{ Al}^{3+} + 6 \text{ Ca}^{2+} + 6 \text{ Cl}^- + 36 \text{ H}_2\text{O}$	56,84

Die Art und Zusammensetzung der Korrosionsprodukte nach der Umsetzung von Zement mit magnesiumsulfathaltigen Lösungen ist nur in groben Zügen als bekannt anzusehen. Während makroskopisch erkennbare und mit Röntgendiffraktometrie leicht identifizierbare Phasen unstrittig sind (z.B. Gips, Quarz, Friedelsches Salz), hängt die Auffindung anderer Phasen von der Arbeitsweise und den Messmethoden des Experimentators ab.

Ein Meilenstein bei der Erstellung einer Datenbank für die Zementphasen war die Entwicklung der CEMDATA. In der aktuellen Version stellt die CEMDATA18 /LOT 19/ eine umfangreiche Datenbank für zementhaltige Systeme dar, die thermodynamische Daten für eine Vielzahl von Zementhydraten wie z.B. C-S-H, AFm (Aluminat-Ferrit-Monosulfat), AFt (Aluminat-Ferrit-Trisulfat), Hydrogarn, Hydrotalcit, Zeolithe und M-S-H enthält. Die Daten sind für Temperaturen zwischen 0 und 100°C anwendbar und mit den Modellierungswerkzeugen GEMS /KUL 13/ und PHREEQC /PAR 13/ kompatibel. In der CEMDATA18 sind mehrere alternative C-S-H-Modelle verfügbar, z. B. CSHQ /KUL 11/, das für Portlandzement-Systeme verwendet werden kann, und CNASH /MYE 14/, das für die Modellierung alkaliaktivierter Systeme nützlich ist.

Die THEREDA-Datenbank (Stand 2023) wurde um thermodynamische Daten für Zementhydratphasen aus der CEMDATA18 Datenbank erweitert. Auf Basis experimenteller Löslichkeitsdaten wurde zunächst jedoch ein Pitzerdatensatz entwickelt, mit welchem polytherme Berechnungen im System der ozeanischen Salze möglich sind, der mit den Datenbanken THEREDA und Cemdata18 konsistent ist /MIR 15/. Die thermodynamischen Eigenschaften der Zementphasen aus CEMDATA18 und die Erweiterung des Pitzer-Modells für die Simulation zementhaltiger Materialien in hochsalinen Systemen haben die Anwendbarkeit der THEREDA-Datenbank erheblich erweitert. Basierend auf z.B. den Ergebnissen von Häussler et al. und Miron et al. (in /GRS 24/) wird die THEREDA-Datenbasis ständig aktualisiert und verbessert. Eine Übersicht relevanter Mineralphasen für die Modellierung von zementbasierten Systemen im Kontakt zu salinen Lösungen ist in Tab. 5.4 gegeben.

Allerdings muss für Salzbeton eine Phasenauswahl getroffen werden, da ansonsten Phasen berechnet werden, die in diesen Systemen nicht zu erwarten sind. Langzeitkorrosionsexperten können dabei Anwendung finden, den zu erwartenden Mineralphasensatz einzuschränken. Des Weiteren sollten alle Dichten bzw. die molaren Volumina der beteiligten Phasen bekannt sein. Sie sind notwendig, um Volumenveränderungen durch chemische Reaktionen korrekt wiedergeben zu können, und um Veränderungen der Porosität und Porenstruktur von Werkstoffen beschreiben zu können. Diese sind wiederum von entscheidender Bedeutung für alle Transportprozesse in der THC- und der THM-Modellierung.

Tab. 5.4 Relevante Mineralphasen des Zementsystems für die Modellierung von Salzbeton M2 und Salzbeton M4 mit salinaren Lösungen (Q-TEC 4.0)

Phase	Formel	log K _{25°C}
Al(OH) ₃ (am)	Al(OH) ₃	-13,7586
Brucit	Mg(OH) ₂	17,1197
Calcit	CaCO ₃	-8,4731
CNASH_INFCA_ss	Al _{0.3125} CaH _{3.3125} O _{5.5} Si _{1.1875}	8,955
CNASH_INFCA_ss	Al _{0.3125} CaH _{2.625} Na _{0.6875} O _{5.5} Si _{1.1875}	17,479
CNASH_TobH_ss	CaSi _{1.5} H ₅ O _{6.5}	12,799
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	-18,931
Ettringite-H ₂ O_ett-ringit32_ss	Ca ₆ Al ₂ H ₆₄ O ₅₀ S ₃	11,161
Friedelsches Salz	Ca ₄ Al ₂ Cl ₂ O ₆ ·10H ₂ O	28,887
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-4,5805
Glauberit	CaNa ₂ O ₈ S ₂	-5,2156
Halit	NaCl	1,5704
Kerolit	H ₄ Mg ₃ O ₁₃ Si ₄	26,04
Hydrotalcit	Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₄ ·3H ₂ O	27,988
Magnesit	MgCO ₃	-8,9115
MgAl-OH-LDH_M4AH10_ss	Al ₂ H ₂₀ Mg ₄ O ₁₇	34,307
MgAl-OH-LDH_M6AH12_ss	Al ₂ H ₂₄ Mg ₆ O ₂₁	67,989
M-S-H_M075SH_ss	H ₅ Mg _{1.5} O ₈ Si ₂	13,2
M-S-H_M15SH_ss	H ₅ Mg _{1.5} O ₆ Si	18,43
Portlandit	Ca(OH) ₂	22,8703
Sepiolit	H ₇ Mg ₂ O _{11.5} Si ₃	15,91
SiO ₂ (am)	SiO ₂	-2,7135
SO ₄ -CO ₃ -Aft_ett-ringit03_ss	Al _{0.666668} Ca _{1.999998} H _{21.333334} O _{16.666667} S	3,72

Phase	Formel	log K _{25°C}
CSHQ_TobH_ss	$\text{Ca}_{0.6667}\text{H}_3\text{O}_{4.1667}\text{Si}$	8,288
Sylvin	KCl	0,91485
Straetlingite-H ₂ O_straetlingite7_ss	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,814
Straetlingite-H ₂ O_straetlingite8_ss	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4,113
Straetlingite_5.5H ₂ O	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	7,096
CO ₃ -Hydrotalcite	$\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	22,719
CNASH_T2C_ss	$\text{Ca}_{1.5}\text{H}_5\text{O}_6\text{Si}$	25,567
CNASH_T5C_ss	$(\text{CaO})_{1.25}(\text{SiO}_2)_{1.25} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	18,447
CSHQ_TobD_ss	$(\text{CaO})(\text{SiO}_2)_{1.5} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	12,799
CSH_II_Jen_ss	$\text{SiO}(\text{CaO}) \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$	29,318
CSH_II_Tob_ss	$\text{SiO}_2(\text{CaO})_{0.833333} \cdot 1.333333\text{H}_2\text{O}$	11,145
CSHQ_NaSiOH_ss	$((\text{NaOH})_{2.5}\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_{0.2}$	5,7
CSHQ_KSiOH_ss	$((\text{KOH})_{2.5}\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_{0.2}$	5,8

5.3 Zusammensetzungen der verwendeten Salzbetone

Die Zusammensetzungen der Salzbetone M2 und M4 sind in Tab. 5.5 gegeben. Während im Salzbeton M2 noch eine Steinkohlenfilterasche Bestandteil des Salzbetons war, wurde diese im Salzbeton M4 durch Kalksteinmehl und Sand ersetzt. Die Zusammensetzung der jeweiligen Betonbestandteile der Salzbetone M2 und M4 wurden aus /MET 03/ für die Steinkohlenflugasche entnommen. Für die untersuchten Salzbetone geht der Hüttensand nach /TAY 97/ nur zu ca. 20% als reaktiver Bestandteil in die Rechnungen ein /MET 03/. Es hat sich jedoch in den Rechnungen (H20%) gezeigt, dass gerade für den Salzbeton M2 von einem höheren reaktiven Bestandteil auszugehen ist. Daher wurden die Rechnungen zusätzlich mit einem reaktiven Bestandteil von 80% (H80%) durchgeführt.

Tab. 5.5 Zusammensetzung der Salzbetone M2 und M4 sowie die Zusammensetzungen der Ausgangslösung Q-TEC 4.0 (Ladungsausgleich Cl mit * markiert)

Elemente	Salzbeton M2 (H20%)	Salzbeton M2 (H80%)	Salzbeton M4 (H20%)	Salzbeton M4 (H80%)	Q-TEC 4.0 Lösung
	mol/kg _{Feststoff}	mol/kg _{Feststoff}	mol/kg _{Feststoff}	mol/kg _{Feststoff}	mol/kg _{H2O}
Aluminium	0,96878	1,11310	0,16210	0,28852	-
Calcium	0,92124	1,36053	2,19470	2,57941	-
Chlorid	8,77178	8,77178	5,63120	5,62344	8,6485*
Kalium	0,16114	0,16876	0,11860	0,12526	0,6390
Kohlenstoff	0,01643	0,01643	1,50550	1,50549	-
Magnesium	0,25636	0,43959	0,21550	0,37594	4,0370
Natrium	8,79696	8,80482	5,52230	5,52996	0,3823
Sauerstoff	14,50783	16,22426	14,87100	15,78062	111,02
Schwefel	0,17585	0,17602	0,11160	0,11175	0,2234
Silicium	1,73817	2,17286	0,41960	0,80030	-
Wasserstoff	15,49410	15,49390	14,87060	14,87060	55,51
pH (-)	-	-	-	-	5,28
Dichte / (g/cm ³)	-	-	-	-	1,2836

Als Zugabewasser wurde im Falle des Salzbetons M2 reines H₂O, im Falle des Salzbetons M4 zusätzlich eine NaCl-Lösung Typ I verwendet. Der Sandbestandteil (Quarz) des Salzbetons M4 wurde als inert angesehen, in der Modellrechnung wird Quarz als Mineralphase nicht betrachtet. Die Zusammensetzungen der Eingangsparameter für die Modellrechnungen sind in Tab. 5.5 gegeben.

In Tab. 5.6 und Tab. 5.7 sind die reaktiven Bestandteile in Massenanteilen (%) (ohne Sandanteil) der Salzbetone M2 und M4 zusammengefasst. Für den Hüttensand muss die jeweilige Reaktivität (H20%, H80%) beachtet werden.

Tab. 5.6 Reaktive Bestandteile des Salzbetons M2, die in die geochemischen Modellrechnungen eingehen (aus /BGE 25/ und /MET 03/)

	CEM III/B			Steinkohlen- flugasche /MET 03/	Salz- zuschlag	Wasser (H ₂ O)
Massen- anteil / %	Port- land- Zement- klinker	Hütten- sand	Gips- zusatz + CaCO ₃			
SiO ₂	21,68	38,55	-	52,0	-	-
Al ₂ O ₃	5,39	10,86	-	27,0	-	-
CaO	66,96	36,36	45,31	3,6	-	-
MgO	0,91	10,9	-	2,9	-	-
SO ₃	1,03	0,02	42,47	0,7	-	-
Na ₂ O	0,26	0,36	-	3,2	-	-
K ₂ O	0,74	0,53	-	-	-	-
CO ₂	-	-	12,21	-	-	-
Na ⁺	-	-	-	-	36,8	-
K ⁺	-	-	-	-	1,1	-
Mg ²⁺	-	-	-	-	0,3	-
Ca ²⁺	-	-	-	-	0,5	-
Cl ⁻	-	-	-	-	57,9	-
SO ₄ ²⁻	-	-	-	-	2,3	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	100
Massenan- teil im Ze- ment/%	27,72	68,68	3,6			
Massenan- teil im Be- ton / %	16,4			16,4	53,7	13,4

Tab. 5.7 Reaktive Bestandteile des Salzbetons M4, die in die geochemischen Modellrechnungen eingehen (aus /BGE 25/)

	CEM III/B			Kalkstein- mehl	Salzzu- schlag	NaCl- Lösung Typ1	Wasser (H ₂ O)
Massenan- teil / %	Portland- Zement- klinker	Hütten- sand	Gipszu- satz + CaCO ₃				
SiO ₂	21,68	38,55	-	5,1	-	-	-
Al ₂ O ₃	5,39	10,86	-	2,3	-	-	-
CaO	66,96	36,36	45,31	49,47	-	-	-
MgO	0,91	10,9	-	2,6	-	-	-
SO ₃	1,03	0,02	42,47	-	-	-	-
Na ₂ O	0,26	0,36	-	0,03	-	-	-
K ₂ O	0,74	0,53	-	0,32	-	-	-
CO ₂	-	-	12,21	38,83	-	-	-
Na ⁺	-	-	-	-	36,8	9,608	-
K ⁺	-	-	-	-	1,1	0,377	-
Mg ²⁺	-	-	-	-	0,3	0,118	-
Ca ²⁺	-	-	-	-	0,5	0,118	-
Cl ⁻	-	-	-	-	57,9	15,365	-
SO ₄ ²⁻	-	-	-	0,015	2,3	0,468	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	73,945	100
Massenan- teil im Zement / %	27,72	68,68	3,6				
Massenan- teil im Beton / %	14,4			16,9	32,5	7,2	7,7

5.4 Modellrechnungen zum Salzbeton M2 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung

Die Reaktion von Salzbeton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung konnte im Kaskadenversuch über 8 Kaskaden gefahren werden, was einem FLV von 2,66 entspricht. Die Modellrechnung erfolgte bis zu einem FLV von 10. In der Abb. 5.1 sind die berechneten Elementkonzentrationen über den Reaktionspfad dargestellt. Zum Vergleich hierzu werden ebenfalls die experimentellen Ergebnisse der Kaskadenversuche gezeigt. Abb. 5.2 zeigt die bei der Modellierung berechneten Mineralphasen. In der Tab. 5.8 ist die Umrechnung der Eluatanalysen in mol/kg_{H₂O} gegeben.

Es wird ein linearer Abfall der Mg²⁺-Konzentration in Lösung beobachtet, bei einem FLV > 2,33 ist Mg²⁺ quantitativ aus der Lösung ausgeschieden. Im Modell wird die Mineralphase Sepiolit berechnet. Einhergehend mit dem Abfall der Magnesium Konzentration wird ein starker Anstieg der Ca²⁺-Konzentration auf 3,5 mol/kg/H₂O beobachtet. Die Q-TEC 4.0 Lösung wirkt dabei korrosiv auf den Baustoff ein, so dass die CSH-Phasen aufgelöst werden und Calcium in Lösung geht. Im Modell wird die Mineralphase CNASH_INFCA_ss berechnet. Die Modellrechnungen für eine Hüttensandreaktivität von 20% zeigen sowohl für Calcium als auch im Besonderen für Magnesium eine unzureichende Anpassung an die im Kaskadenversuch ermittelten Elementkonzentrationen.

Des Weiteren findet noch ein Anstieg der Konzentration von Na⁺ und K⁺ im Eluat statt. Im Modell wird diese Tendenz ebenfalls berechnet, wobei die Na⁺-Konzentration überschätzt wird.

Sulfat wird im Kaskadenversuch in der ersten Kaskade (FLV 0,33) fast vollständig aus der Lösung ausgetragen und als Gips gebunden. Während man bei den Kaskadenversuchen entlang des Reaktionspfades einen leichten Anstieg der SO₄²⁻Konzentration auf 10⁻² mol/kgH₂O beobachten konnte, bleibt SO₄²⁻ im Modell mit einer Konzentration von 10⁻³ mol/kgH₂O quasi ausgeschieden. Im Salzbeton M4 liegt SO₄²⁻ als Anhydrit vor.

Im Modell werden die Mineralphasen Calcit, Gips, Halit und Friedelsches Salz berechnet, Quarz (Sandanteil im Beton) wurde als inert von der geochemischen Modellierung ausgeschlossen. In dem Ausgangsstoff Salzbeton M2 wurden mittels Röntgendiffraktometrie die Mineralphasen Anhydrit, Halit, Friedelsches Salz und Quarz bestimmt, sowie das aus dem Kalksteinmehl stammende Calcit (s. Kap. 4.8).

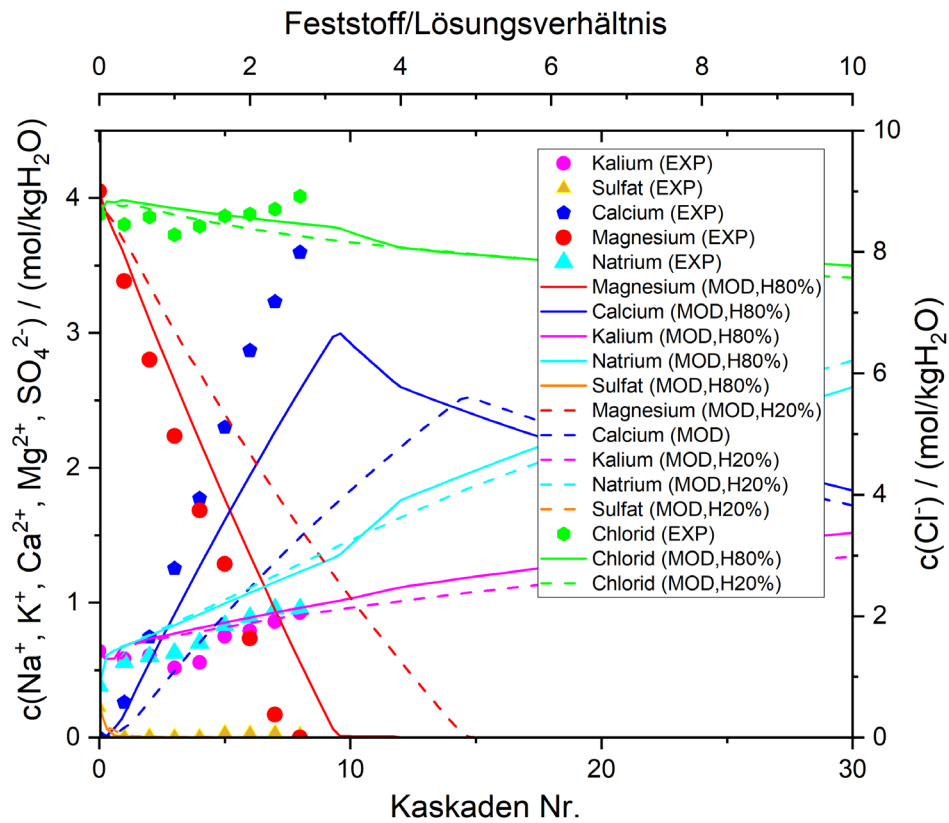


Abb. 5.1 Entwicklung der Elementkonzentrationen in Lösung bei der Reaktionspfadberechnung von Salzbeton M2 mit Q-TEC 4.0 Lösung

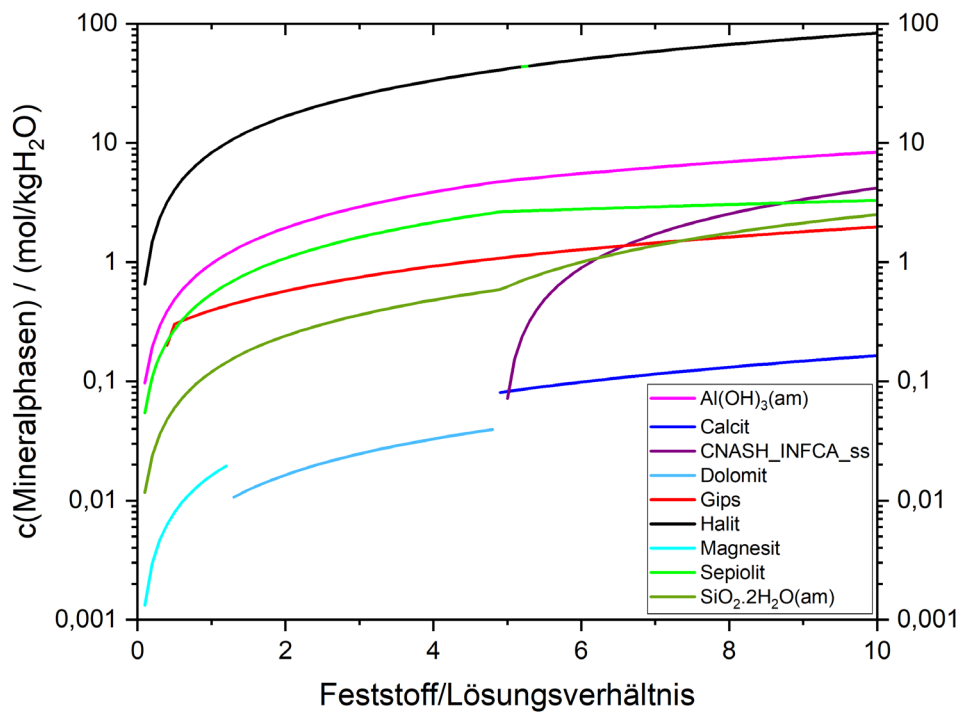


Abb. 5.2 Entwicklung der Mineralphasenmengen bei der Reaktionspfadberechnung von Salzbeton M2 mit Q-TEC 4.0 Lösung

Im Modell wird Carbonat aufgrund des zunächst hohen Gehalts an Mg^{2+} in Lösung als Magnesit, dann als Dolomit und schließlich als Calcit gebunden, wenn das gesamte Magnesium aus der Lösung ausgeschieden ist; im Gegensatz zum Salzbeton M4 jedoch in geringen Mengen. Als weitere Mineralphasen werden Halit sowie $Al(OH)_3(am)$ und $SiO_2 \cdot 2H_2O(am)$ berechnet. Auch für diese amorphen Phasen gibt es die thermodynamisch stabilere Phasen Gibbsit und Quarz, die bei der Modellierung der Datenbasis nicht zur Verfügung stehen dürfen.

Vergleicht man die Modellrechnung mit einer Hüttensandreaktivität von 80% mit den experimentellen Werten, ist eine deutlich bessere Anpassung zu beobachten. Magnesium wird modelltheoretisch gut wiedergegeben und auch beim Calcium ist eine wesentlich bessere Anpassung im Vergleich zu den Eluatkonzentrationen aus dem Kaskadenversuch zu beobachten. Die maximale Calcium Konzentration in Lösung wird allerdings etwas unterschätzt.

Tab. 5.8 Umrechnung der Eluatanalyse des Kaskadenversuches Salzbeton M2 / Q-TEC 4.0 in mol/kg

Kas.-Nr.	Calcium / (mol/kg)	Chlorid / (mol/kg)	Kalium / (mol/kg)	Magne- sium (mol/kg)	Natrium / (mol/kg)	Sulfat / (mol/kg)
K1	0,261	8,453	0,584	3,384	0,630	0,009
K2	0,746	8,577	0,608	2,801	0,682	0,013
K3	1,254	8,284	0,515	2,235	0,692	0,007
K4	1,772	8,426	0,556	1,683	0,801	0,009
K5	2,300	8,591	0,750	1,286	0,872	0,036
K6	2,869	8,622	0,791	0,734	0,915	0,034
K7	3,230	8,705	0,860	0,169	0,980	0,039
K8	3,596	8,918	0,925	0,000	1,056	0,024

5.5 Modellrechnungen zum Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung

Die Reaktion von Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung konnte im Kaskadenversuch über 10 Kaskaden gefahren werden, was einem FLV von 3,33 entspricht. Die Modellrechnungen erfolgten bis zu einem FLV von 10. In Abb. 5.3 sind die berechneten Elementkonzentrationen über den Reaktionspfad dargestellt. Zum Vergleich hierzu werden ebenfalls die experimentellen Ergebnisse der Kaskadenversuche gezeigt. Die Abb. 5.4 zeigt die bei der Modellierung berechneten Mineralphasen. In der Tab. 5.9 ist die Umrechnung der Eluatanalysen in mol/kg_{H₂O} gegeben.

Es wird ein linearer Abfall der Magnesium Konzentration in Lösung beobachtet, einhergehend mit einem starken Anstieg der Calcium Konzentration. Das aus der Lösung ausgeschiedene Mg²⁺ wird im Modell in den Mineralphasen M-S-H_M075SH_ss, M-S-H_M15SH_ss und MgAl-OH-LDH_M6AH12_ss berechnet. Im Modell wird die Löslichkeitsgrenze einer CNASH-Phase bis zu einem FLV von 10 noch nicht erreicht. Des Weiteren findet noch ein Anstieg von Na⁺ und K⁺ im Eluat statt. Im Modell wird diese Tendenz ebenfalls berechnet, wobei die Konzentrationen von Na⁺ und K⁺ leicht unterschätzt wird. SO₄²⁻ wird im Kaskadenversuch in der ersten Kaskade (FLV 0,33) fast vollständig aus der Lösung ausgetragen und als Gips gebunden. Während man bei den Kaskadenversuchen entlang des Reaktionspfades einen leichten Anstieg der SO₄²⁻ Konzentration von 10⁻² mol/kgH₂O beobachten konnte, bleibt SO₄²⁻ im Modell mit einer Konzentration von 10⁻³ mol/kgH₂O quasi ausgeschieden. Im Salzbeton M4 liegt SO₄²⁻ als Anhydrit vor.

Im Modell werden die Phasen Gips, Halit und Friedelsches Salz berechnet. Carbonat wird aufgrund des zunächst hohen Gehalts an Magnesium in Lösung als Magnesit, dann als Dolomit und schließlich als Calcit berechnet, wenn das gesamte Magnesium aus der Lösung ausgeschieden ist. Die Umwandlung von Magnesit in Dolomit ist auch in den Elementkonzentrationen von Calcium und Magnesium bei einem FLV von 0,5 sichtbar. In dem Ausgangsstoff Salzbeton M4 wurden mittels Röntgendiffraktometrie die Mineralphasen Anhydrit, Halit, Friedelsches Salz und Quarz bestimmt, sowie das aus dem Kalksteinmehl stammende Calcit (s. Kap. 4.8).

In dem System Salzbeton M4/Q-TEC 4.0 wird die Reaktion mit einer Hüttensandreaktivität von H20% bereits gut beschrieben, eine erhöhte Hüttensandreaktivität führt jedoch zu einer sehr guten Anpassung der modellierten Elementkonzentrationen im Besonderen von Calcium und Magnesium.

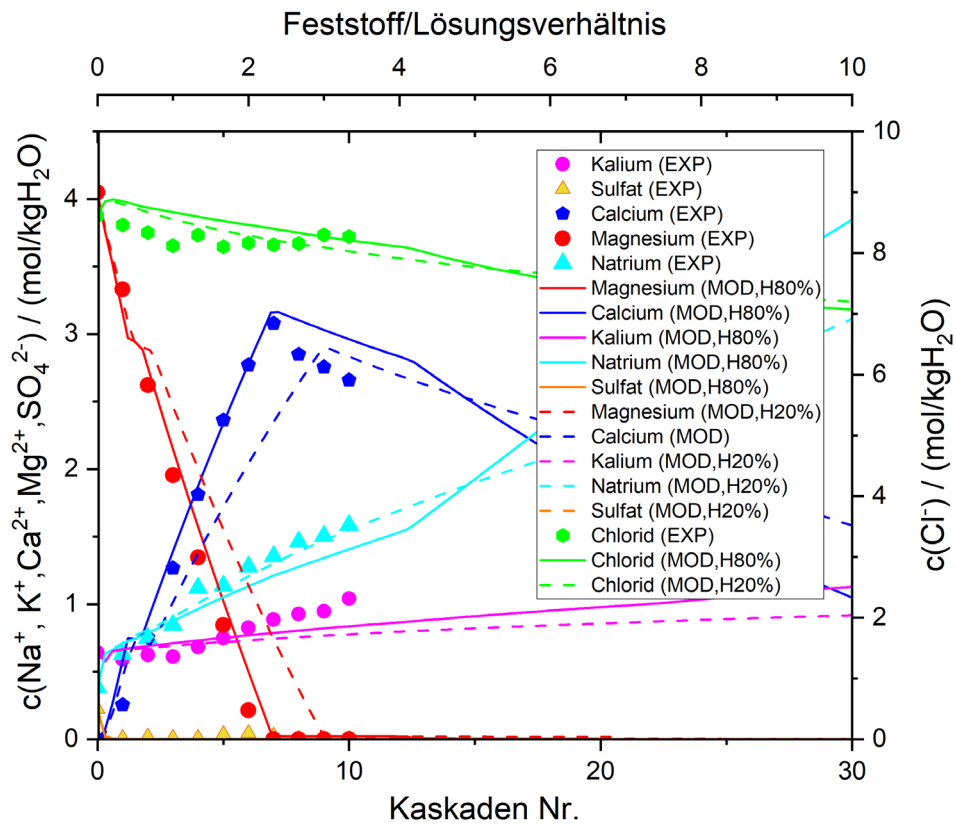


Abb. 5.3 Entwicklung der Elementkonzentrationen in Lösung bei der Reaktionspfadberechnung von Salzbeton M4 mit Q-TEC 4.0 Lösung

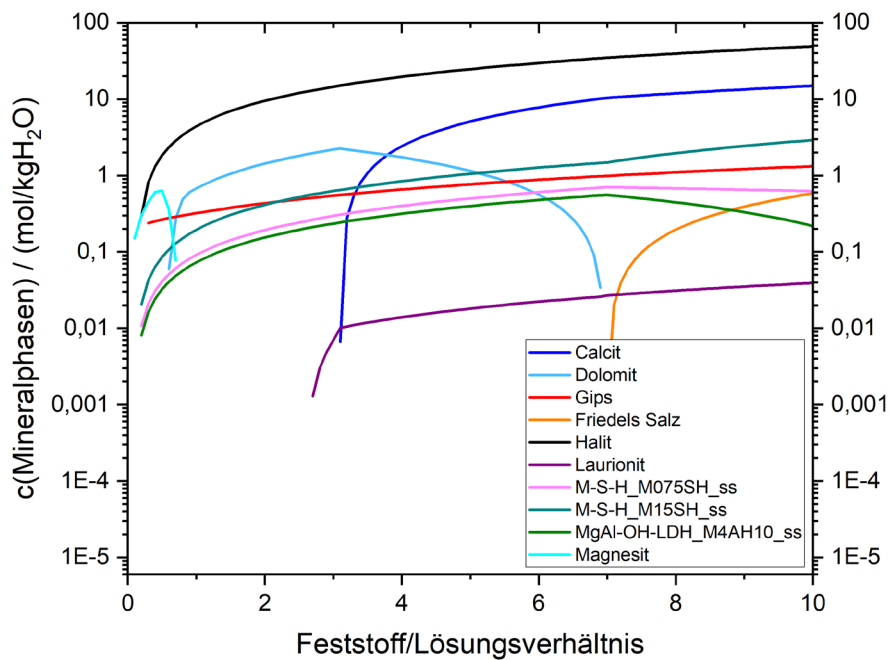


Abb. 5.4 Entwicklung der Mineralphasenmengen bei der Reaktionspfadberechnung von Salzbeton M4 mit Q-TEC 4.0 Lösung

Tab. 5.9 Umrechnung der Eluatanalyse des Kaskadenversuches Salzbeton M4 / Q-TEC 4.0 in mol/kg

Kas.-Nr.	Calcium / (mol/kg)	Chlorid / (mol/kg)	Kalium / (mol/kg)	Magne- sium / (mol/kg)	Natrium / (mol/kg)	Sulfat / (mol/kg)
K1	0,255	8,461	0,592	3,332	0,630	0,009
K2	0,753	8,334	0,625	2,623	0,750	0,019
K3	1,267	8,120	0,610	1,955	0,846	0,009
K4	1,811	8,296	0,684	1,346	1,120	0,010
K5	2,362	8,104	0,748	0,845	1,137	0,037
K6	2,771	8,164	0,825	0,214	1,279	0,046
K7	3,079	8,133	0,885	0,000	1,355	0,026
K8	2,849	8,157	0,927	0,000	1,462	0,002
K9	2,756	8,298	0,946	0,000	1,505	0,001
K10	2,659	8,268	1,041	0,000	1,585	0,000

6 Zusammenfassung

Die Langzeitsicherheit eines Endlagers für radioaktive Abfälle in Salzformationen beruht auf der dauerhaften Integrität des gesamten geotechnischen Verschlussystems. Dieses komplexe System, bestehend aus dem intakten Wirtsgestein, der umgebenden Auflockerungszone (EDZ), der Kontaktfuge zwischen Dichtelement und Gestein sowie dem Dichtelement selbst, muss den sicheren Einschluss der Abfälle über geologische Zeiträume gewährleisten.

Das Forschungsvorhaben THyMeCZ wurde initiiert, um das komplexe Zusammenspiel von thermischen (T), hydraulischen (H), mechanischen (M) und chemischen (C) Einwirkungen auf diese Barrieren systematisch zu untersuchen. Hauptziel war die Bewertung der langfristigen Integrität von zementbasierten Dichtelementen unter endlagerrelevanten Bedingungen, insbesondere bei Kontakt mit hochsalinaren Lösungen. Um ein fundiertes Prozessverständnis zu entwickeln, kombinierte das Projekt ein umfassendes experimentelles Programm mit einer validierenden modelltheoretischen Analyse.

Die Untersuchungen konzentrierten sich auf zwei repräsentative Baustofffamilien: Salzbeton (Rezeptur M2) und Sorelbeton (Variante AX, eine Modifikation der A1-Rezeptur mit erhöhter Anfangspermeabilität). Die hierfür durchgeführten Untersuchungen lieferten weitreichende Erkenntnisse zum unterschiedlichen Durchströmungs- und Korrosionsverhalten der beiden Baustofffamilien und belegen fundamentale Unterschiede in der Verhaltensweise der untersuchten Baustoffe.

Sorelbeton AX erwies sich im Kontakt mit NaCl-Lösung (gesättigt) als instabil, was zu starken Gefügeschädigungen durch Auflösung der festigkeitsbildenden Magnesiumoxychlorid-Binderphasen (Sorelphasen) und schließlich zum Lösungsdurchbruch und damit zum Versagen der Abdichtung führte. Die Temperatur beschleunigte diesen Zersetzungsprozess signifikant: Während bei 60°C das Versagen bereits nach circa 100 Tagen eintrat, war bei Raumtemperatur zum selben Zeitpunkt noch eine leichte Permeabilitätsreduktion zu beobachten, bevor das Versagen erst nach ca. zwei Jahren erfolgte.

Im Gegensatz zum Sorelbeton AX zeigte der Salzbeton M2 im Kontakt mit Mg-reichen, korrosiven Lösungen (z. B. IP21) einen anfänglichen Rückgang der Permeabilität. Dieser Effekt ist auf die Bildung und Ausfällung neuer Mineralphasen (wie Gips und Brucit) im Porenraum zurückzuführen, die Fließwege blockieren und so einen potenziellen Selbstabdichtungseffekt induzieren. Diese Beobachtung erfordert jedoch eine differenzierte

Bewertung: Der scheinbare Abdichtungseffekt ist gekoppelt mit der fortschreitenden chemischen Umwandlung der festigkeitsbildenden Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen (C-S-H) in signifikant schwächere Magnesium-Silikat-Hydrat-Phasen (M-S-H). Dieser Prozess degradiert sukzessive die langfristige strukturelle Integrität des Materials, auch wenn Porenräume temporär verschlossen werden.

Die Untersuchungen bestätigten, dass ansteigender mechanischer Druck die Permeabilität des Gesamtsystems verringert, indem er insbesondere die Kontaktfuge zwischen Dichtelement und Wirtsgestein als primären potenziellen Fließweg effektiv kompaktiert. Das Deformationsverhalten der Materialien Salzbeton M2 und Sorelbeton AX ist dabei stark vom hohen Anteil an Salzgrus geprägt und ähnelt dem von reinem Steinsalz. Dieser positive Effekt auf die Dichtheit steht jedoch dem negativen Einfluss der Temperatur gegenüber. Die Ergebnisse zeigten durchgängig, dass erhöhte Temperaturen die Kinetik der korrosiven chemischen Reaktionen beschleunigten und somit den Abbau instabiler Materialien wie dem Sorelbeton AX signifikant vorantrieben.

Ein wesentlicher Fortschritt des Projekts war der erfolgreiche Aufbau eines neuartigen, voll gekoppelten THMC-Messstandes. Dieses System ermöglicht es erstmals, die kombinierten Einwirkungen von Druck (bis 15 MPa), Temperatur (bis 60°C) und chemisch aggressiven Lösungen simultan zu untersuchen. Seine hohe Präzision erlaubt die Messung extrem niedriger Permeabilitäten ($K < 10^{-20} \text{ m}^2$) und liefert damit wichtige Daten unter realitätsnahen Endlagerbedingungen.

In der GRS wurde in Anlehnung an bzw. unter Berücksichtigung von nationalen und internationalen Standardverfahren ein Auslaugversuch entwickelt und für das vorliegende Projekt modifiziert. Mit Hilfe dieser Kaskadenversuche konnten die chemischen Reaktionspfade der untersuchten Abdichtmaterialien (Salzbeton M2/M4, Sorelbeton AX) im Kontakt zu den betrachteten salinaren Lösungen aufgezeigt werden.

Die experimentellen Untersuchungen im Rahmen des THyMeCZ-Projekts lieferten kritische Einblicke in die Materialbeständigkeit und zeigten fundamental unterschiedliche Verhaltensweisen der beiden untersuchten Baustofffamilien – Sorelbeton und Salzbeton – auf. Insbesondere der Einfluss von Temperatur und mechanischer Spannung auf die Dichtfunktion konnte quantifiziert werden, was für das Prozessverständnis und die Bewertung von Barrierenmaterialien von Bedeutung ist.

Um die experimentellen Daten zu validieren und die beobachteten Prozesse über geologische Zeiträume zu extrapolieren, war die geochemische Modellierung ein zentraler Bestandteil des THyMeCZ-Projekts. Die Befunde der Kaskadenversuche, die den Reaktionspfad der Korrosion von Salzbeton aufzeigten, wurden erfolgreich mit geochemischen Modellrechnungen verglichen. Unter Verwendung des Codes PHREEQC und der thermodynamischen Referenzdatenbank THEREDA konnten die Modelle die beobachteten chemischen Umwandlungsprozesse und die Entwicklung der Lösungsschemie theoretisch nachbilden. Diese Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell bestätigt das formulierte Prozessverständnis und stärkt die Verlässlichkeit der Prognosen.

Das Projekt THyMeCZ hat durch die systematische Kombination von innovativen Laborexperimenten und validierter geochemischer Modellierung das Systemverständnis für das komplexe Verhalten zementbasierter Dichtelemente maßgeblich verbessert. Die Untersuchungen haben die kritischen Einflussparameter – insbesondere die Lösungszusammensetzung und die Temperatur – auf die Materialstabilität quantifiziert und das Potenzial für Selbstabdichtungsprozesse im Salzbetonen M2 aufgezeigt.

Das THyMeCZ-Projekt hat zu einem signifikant verbesserten, prozessbasierten Verständnis des komplexen Systemverhaltens von zementbasierten Dichtelementen unter endlagerrelevanten Bedingungen geführt. Die Ergebnisse unterstreichen, dass eine isolierte Betrachtung einzelner Materialien oder Prozesse nicht ausreicht, um die Langzeitintegrität einer geotechnischen Barriere zu bewerten.

Literaturverzeichnis

- /ALB 80/ Albrecht, H., Hunsche, U. (1980): Gebirgsmechanische Aspekte bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in Salzdiapiren unter besonderer Berücksichtigung des Fließverhaltens von Steinsalz. Fortschr. Miner. Bd. 58, 212-247, Stuttgart.
- /ALT 03/ Altmaier, M., Metz, V., Neck, V., Müller, R., Fanghänel, T.: Solid-liquid equilibria of $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{cr})$ and $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ in the system $\text{Mg-NaH-OH-Cl-H}_2\text{O}$ at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 19, S. 3595-3601, DOI 10.1016/s0016-7037(03)00165-0, 2003.
- /AZA 97/ Azaroual M., Fouillac C. und Matray, J. M. (1997): Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, 1. Activity coefficient of aqueous silica from 25°C to 250°C, Pitzer's parameterisation. *Chem. Geol.* (140), S. 155-165.
- /BER 18a/ E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, C. Chlique, A. Dauzères, I. Pochard, Magnesium and calcium silicate hydrates, part I: investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H), *Applied Geochemistry* 89 (2018) 229–242.
- /BER 18b/ E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, C. Chlique, A. Dauzères, I. Pochard, Magnesium and calcium silicate hydrates, part II: Magnesium and calcium silicate hydrates, Part II: Mg-exchange at the interface "low-pH" cement and magnesium environment studied in a C-S-H, *Applied Geochemistry* 89 (2018) 210-218.
- /BER 20/ E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, I. Pochard, D. Rentsch, Aluminum incorporation into magnesium silicate hydrate (M-S-H), *Cem. Concr. Res.* 128 (2020), 105931.
- /BER 90/ Berner, U. (1990): A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement, PSI-Report Nr. 62, Paul Scherrer Institut, Villingen.

- /BGE 20/ ERAM - Herstellung von Lösungen für Korrosionsuntersuchungen – Abschlussbericht, 9M/32344026/ECC/GH/BZ/0065/00, DokID 11917103, ULV-Nr. 770117, Stand 12.11.2020.
- /BGE 21/ Leistungsbeschreibung/-verzeichnis der Ausschreibung „Salzbeton M4 – GU3 - Voruntersuchungen zur rechnerischen Simulation“.
- /BGE 25/ ERAM – Salzbeton M4 – Untersuchungen von Eluaten der Salzbetonrezeptur M4, 9M/32341021/ECC/GH/BZ/0057/00, DokID 11851966, ULV-Nr. 718263, Stand 14.12.2025.
- /BIC 68/ Biczók, I. (1968): Betonkorrosion - Betonschutz. Bauverlag, Wiesbaden.
- /BMU 10/ Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle, Stand 30. September 2010. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- /BON 09/ Bonk, M. (Edit.) (2009): Lufsky Bauwerksabdichtung. 7., vollständig aktualisierte und erweiterte Auflage. – Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden. Online-Ressource.
- /BON 92/ Bonen, D. (1992): Composition and appearance of magnesium silicate hydrate and its relation to deterioration of cement-based materials, J. Am. Ceram. Soc. (75), S. 2904-2906.
- /BON 92a/ Bonen, D.; Cohen, M. D. (1992): Magnesium sulfate attack on portland cement paste - I. microstructural analysis, Angew. Chem. (22), S. 169-180.
- /BON 92b/ Bonen, D.; Cohen, M. D. (1992): Magnesium sulfate attack on portland cement paste - II. chemical and mineralogical analysis, Angew. Chem. (22), S. 707-718.
- /BRA 08/ Brasser, T., Herbert, H.J., Mieke, R., Schmidt, G. (2008): Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland – Anhang Wirtsgesteine – Potenzielle Wirtsgesteine und ihre Eigenschaften. ISBN: 978-3-939355-22-9. Anhang zu GRS-247. Braunschweig/Darmstadt.

- /CHE 82/ Chen, C.-T. A.; Marshall, W. L. (1982): Amorphous silica solubilities IV. Behavior in pure water and aqueous sodium chloride, sodium sulfate, magnesium chloride, and magnesium sulfate solutions up to 350°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (46), S. 279-287.
- /CZA 18a/ Czaikowski, O., Hertes, U., Jantschik, K., Wieczorek, K. (2018): Hydro-mechanics in a seal/rock salt system, *Saltmech IX*, Hannover, im Druck.
- /CZA 18b/ Czaikowski O.; Dittrich J.; Hertes U.; Jantschik K.; Wieczorek K. Zehle B. (2016): Development of mechanical-hydraulic models for the prediction of the long-term sealing capacity of concrete based sealing materials in rock salt - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, GRS-432, 132 S., Köln.
- /CZA 18c/ Czaikowski O.; Dittrich J.; Hertes U.; Jantschik K.; Wieczorek K. Zehle B. (2018): Experimentelle und modelltheoretische Untersuchungen zum HM-gekoppelten Rekompaktionsverhalten der Auflockerungszone - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, in Vorbereitung.
- /CZA 24/ O. Czaikowski, B. Förster, M. Hinze, K.-M. Mayer, A. Meleshyn, M. Middelhoff, A. Rübel, K. Wieczorek, J. Wolf (2024): Ableitung der wirtsgesteinsspezifischen Temperaturverträglichkeit von Endlagerkomponenten – Steinsalz, GRS-756, 103 S.
- /DBE 04/ Deutsche Gesellschaft für den Bau und Betrieb von Endlagern (DBE) (2004): Planfeststellungsverfahren zur Stilllegung des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben. Verfahrensunterlagen. Verfüllmaterial für Strecken mit hohen Anforderungen – Materialeigenschaften und Materialkennwerte Salzbeton M2. P-192. Bundesamt für Strahlenschutz.
- /DBE 09/ DBE: "Anforderungen an Salzbeton als Baustoff für Abdichtungsbauwerke im Steinsalz"; 2009, G 296 [Online verfügbar unter: https://mule.sachsen-anhalt.de/fileadmin/Bibliothek/Politik_und_Verwaltung/MLU/MLU/02_Umwelt/Strahlenschutz/Endlager_Morsleben/lfdnr109_296_00_v01_g296.pdf; Stand 07.2018].

- /DIN 01/ DIN EN 206-1: "Beton – Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität"; Juli 2001, Beuth Verlag GmbH, Berlin – Anmerkung: Inzwischen veraltete Version, die jedoch beim in situ-Versuch zum Einsatz kam.
- /DIN 02/ DIN EN 1008: "Zugabewasser für Beton - Festlegung für die Probenahme, Prüfung und Beurteilung der Eignung von Wasser, einschließlich bei der Betonherstellung anfallendem Wasser, als Zugabewasser für Beton"; Deutsches Institut für Normung, Beuth-Verlag, Berlin, 2002, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- /DIN 04/ DIN 1164-10: "Zement mit besonderen Eigenschaften – Teil 10: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Normalzement mit besonderen Eigenschaften"; August 2004, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- /DIN 08/ DIN EN 450-1: "Flugasche für Beton – Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien"; 2008, Beuth Verlag GmbH, Berlin – Anmerkung: Inzwischen veraltete Version, die jedoch beim in situ-Versuch zum Einsatz kam.
- /DIN 11/ DIN EN 197-1: "Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement", November 2011.
- /DIN 15a/ DIN EN 13043:2015-06: Gesteinskörnungen für Asphalt und Oberflächenbehandlungen für Straßen, Flugplätze und andere Verkehrsflächen.
- /DIN 15b/ DIN EN 12620:2015-06: Gesteinskörnungen für Beton.
- /DIN 15c/ DIN EN 13139:2015-06: Gesteinskörnungen für Mörtel.
- /DIN 16/ DIN EN ISO 17294-2:2016 - Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope.

- /DIN 85/ DIN 38405-1:1985-12 - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung der Chlorid-Ionen (D1).
- /ENG 08/ Engelhardt, J. (2008): Sorelbeton A1 – Rezepturzusammensetzung und Materialeigenschaften. DBE Technology-KZL: A/AJ/GH/BY/0005/00. Unveröffentlicht
- /EUR 06/ ABI EU, 2003: "Richtlinie 2003/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2003 zur 26." Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Nonylphenol, Nonylphenolethoxylat und Zement), Nr.-L178, S. 24; berichtigt durch ABI EU, 2006, Typ L 10, S. 72 vom 14. Januar 2006.
- /FRE 07/ Freyer, D. and Voigt, W.: Zur Problematik des MgO-Betons. ISBN 3-936028-50-8, In: Band 37 Bauchemie: Tagung der GDCh-Fachgruppe Bauchemie, 27./28. September 2007 in Siegen. GDCh-Fachgruppe Bauchemie, 2007.
- /FRE 15a/ Freyer, D., Gruner, M. und Popp, T.: Zusammenhang von Chemismus und mechanischen Eigenschaften des MgO-Baustoffs. TU Bergakademie Freiberg, E15 Naturwissenschaften, ISBN 978-3-86012-516-8, Technical Report, Freiburger Forschungshefte, Freiberg, Sachsen, 2015.
- /FRE 15b/ Freyer, D. Laboruntersuchungen am Magnesiabaustoffsystem – Fragestellungen und Vorgehensweise. In: Fachgespräch "Verschlusssysteme – In-situ-Bauwerke aus Magnesiabaustoff und dessen chemisch-mechanische Eigenschaften im Hinblick auf HAW-Endlager“, 28.-29. April 2015, Freiberg, http://www.ptka.kit.edu/downloads/ptka-wte-e/FG_Verschluss_2015_Vortraege_Web-Version.pdf (January 2018), 2015.
- /FRE 23/ D. Freyer: The host rock salt - an overview on the oceanic salt system Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O. ABC-SALT VII, Santa Fe, New Mexico, USA, 15.-16.06.2023.

- /FRE 25/ Pannach, M., Paschke, I., Freyer, D.: Vortrag innerhalb des THEREDA-Projektes.
- /FTI 85/ Ftikos, C.; Parissakis, G. (1985): The combined action of Mg^{2+} and Cl^- ions in cement pastes, *Cement and Concrete Research* (15), S. 593-599.
- /GRA 91/ Grambow, B. (1991): Pitzermodell zur Löslichkeit von $SiO_2(am)$ in hexären Salzlaugen. In: Grambow B. und Kloß V. : Beiträge zum Workshop "Geochemische Modellierung" vom 19. - 20. September 1990 im Kernforschungszentrum Karlsruhe", KfK 4976., S. 77-88.
- /GRE 92/ Grenthe, I., Wanner, H., Forest, I. (1992): Chemical thermodynamics of uranium. North-Holland, Amsterdam.
- /GRS 12/ Seher H., Bracke, G. (2012), Chemische Vorgänge in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle in Ton- und Salzgestein – Synthesebericht, GRS-301, 97 S., Köln.
- /GRS 16/ A. Rübel, D. Buhmann, J. Kindlein, T. Lauke (2016): Performance Assessment of Sealing Systems - Conceptual and integrated modelling of plugs and seals, GRS-415, 75 S., Köln.
- /GRS 24/ Tagungsband des AKB-Workshops "Zementbasierte Verschlussbauwerke im Salinar", 05.-07.09.2023, Braunschweig, GRS-765, 758 S.
- /GÜN 09/ Günther, R.-M. (2009): Erweiterter Dehnungs-Verfestigungs-Ansatz: phänomenologisches Stoffmodell für duktile Salzgesteine zur Beschreibung primären, sekundären und tertiären Kriechens. Ph.D. dissertation, Institut für Geotechnik, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- /HAR 84/ Harvie, C.E., Möller, N. und Weare, J.H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strength at 25°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (48), S. 723-751.

- /HAR 90/ Harrison, W. H. (1990): Effect of chloride in mix ingredients on sulphate resistance of concrete, Magazine of Concrete Research (42/152), S. 113-126.
- /HAS 09/ Hagemann, S., Xie, M. & Herbert, H.-J.: „Endlager Morsleben. Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse zur Korrosion von Salzbeton durch salinare Lösungen.“ GRS-Bericht GRS-A-3458. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Braunschweig, 30. März 2009.
- /HÄU 24/ Löslichkeitsverhalten von C-S-H-Phasen in NaCl-gesättigten Lösungen vs. THEREDA (Stand Cemdata18) - aus Tagungsband des AKB-Workshops “Zementbasierte Verschlussbauwerke im Salinar“, 05.-07.09.2023, Braunschweig, GRS-765, 758 S.
- /HER 11/ Xie, M. and Herbert, H.-J. (2011): Simulation of Geochemical Reactions of shaft solution gathered during the Exploration Period with Shaft Sealing Materials for the HLW Repository Gorleben. - Bericht für das Vorhaben VSG, AP9b.
- /HER 86/ Hershey, J. P.; Millero, F. J. (1986): The dependence of the acidity constants of silicic acid on NaCl concentration using Pitzer's equations, Mar. Chem. (18), S. 101-105.
- /HEW 98/ Hewlett, P.C. (ed.) (1998): Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Fourth Ed. Arnold, London.
- /JAN 17/ Jantschik K.; Czaikowski O.; Hertel U.; Meyer T.; Moog H.; Zehle B. (2017): Development of chemical-hydraulic models for the prediction of long-term sealing capacity of concrete based sealing materials in rock salt - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, GRS-493, 294 S.
- /JAN 18/ Jantschik, K. (2018): Experimental and model-theoretical investigations of the chemical-hydraulic behaviour of soerel and salt concrete as sealing elements in rock salt, Dissertation, Braunschweig, 281 pp.

- /KLA 23/ Klaartje De Weerd, Ellina Bernard, Wolfgang Kunther, Malene Thostrup Pedersen, Barbara Lothenbach (2023): Phase changes in cementitious materials exposed to saline solutions, *Cement and Concrete Research* 165 (2023), 107071.
- /KNÖ 82/ Knöfel, D. (1982): *Stichwort Baustoffkorrosion*. Bauverlag, Wiesbaden.
- /KUL 01/ Kulik D. A. und Kersten M. (2001): Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: 2. End-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions. *J. Am. Chem. Soc.* (84), S. 3017-3026.
- /KUL 11/ Kulik, D.A., 2011. Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models. *Cem Concr Res* 41, 477–495. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.012>
- /KUL 13/ Kulik, D.A., Wagner, T., Dmytrieva, S. V., Kosakowski, G., Hingerl, F.F., Chudnenko, K. V., Berner, U.R., 2013. GEM-Selektor geochemical modeling package: Revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Comput Geosci* 17, 1–24. <https://doi.org/10.1007/s10596-012-9310-6>
- /LOT 19/ Lothenbach, B., Kulik, D.A., Matschei, T., Balonis, M., Baquerizo, L., Dilnesa, B., Miron, G.D., Myers, R.J., 2019. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials. *Cem Concr Res* 115, 472–506. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.018>
- /MAR 80/ Marshall, W. L.; Warakowski, M. (1980): Amorphous silica solubilities - II. Effect of aqueous salt solutions at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (44), S. 915-924.
- /MEH 00/ Mehta, K. (2000): Sulfate Attack on Concrete: Separating Myths from Reality, *Concrete international* (8), S. 57-61.

- /MET 01/ Herbert, H.-J.; Meyer Th. (2001): Experimentelle Untersuchungen von Einzeleffekten zur Langzeitsicherheit. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-2884, 171 S., Köln.
- /MET 02/ Meyer Th.; Herbert, H.-J.; Schmidt-Döhl, F.; Dettmer F. (2002): Endlager Morsleben – Zementkorrosion. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Köln, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBMB), Braunschweig, GRS-A-3034, GRS-Bericht für das BfS, 221 S., Köln.
- /MET 03/ Meyer Th., Herbert, H.-J, Schmidt-Döhl, F.(2003): Endlager Morsleben – Korrosion von Salzbeton durch salinaren Lösungen, GRS-Bericht GRS-A-3170 für das BfS, PSP-Element 9M 212 200 11/12, 210 S., 2003.
- /MET 03a/ Meyer, Th.; Herbert, H.-J. (2003): The Long-Term Performance of Cementitious Materials in Underground Repositories for Nuclear Waste. – Proceedings of the International Congress on the Chemistry of Cement, 11 -16 May 2003 in Durban, South Africa, 10 p.
- /MET 03b/ Meyer, Th.; Herbert, H.-J.; Schmidt-Döhl, F. (2003): Endlager Morsleben – Korrosion zementhaltiger Materialien bei Mehrfachdurchströmung mit salinaren Lösungen. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBMB) der TU Braunschweig und Materialprüfanstalt (MPA) Braunschweig, GRS-A-3150, 205 S., Köln.
- /MET 07/ Meyer Th.; Herbert H.-J. (2007): Endlager Morsleben – Modelltheoretische Untersuchung der Umlösekapazität von IP21-Lösung bei der Korrosion von Salzbeton. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-Bericht, 40 S., Köln.
- /MET 09/ Meyer Th.; Herbert H.-J. (2009): Endlager Morsleben - Langzeitversuche zur Korrosion von Salzbeton durch salinare Lösungen- - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-3492, 42 p., Köln.
- /MET 18/ Meyer, T., Jantschik, K., (2018): ERAM —Salzbeton M4 - Untersuchung von Eluaten der Salzbetonrezeptur M4, Bericht für die BGE, 165 S.

- /MET 20/ Meyer, T., Scharge, T. (2020): ERAM - Herstellung von Lösungen für Korrosionsuntersuchungen, Bericht für die BGE, 102 S.
- /MET 22/ Meyer, T., Jantschik, K., Czaikowski, O (2020): Investigation of T-H-M-C processes on sealing systems in rock salt, Vortrag, Goldschmidt Conference 2022.
- /MOE 12/ Mönig, J.; Buhmann, D.; Rübel, A.; Wolf, J.; Baltes, B.; Fischer-Appelt, K.: Sicherheits- und Nachweiskonzept. Bericht zum Arbeitspaket 4. Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, Köln, ISBN 978-3-939355-53-3, GRS-277, Juni 2012.
- /MOO 15/ Moog, H.C.; Bok, F.; Marquardt, C.M.; Brendler, V. (2015) "Disposal of nuclear waste in host rock formations featuring high-saline solutions – Implementation of a thermodynamic reference database (THEREDA)", Appl. Geochem., 55, 72–84.
- /MUE 12/ Müller-Hoeppe, N., Breustedt, M., Czaikowski, O., Wieczorek, K., Wolf, J.W.: Integrität geotechnischer Barrieren – Teil 2: Vertiefte Nachweisführung. Bericht zum Arbeitspaket 9.2, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit: Köln, ISBN: 978-3-939355-64-9, GRS-288, Oktober 2012.
- /MYE 14/ Myers, R.J., Bernal, S.A., Provis, J.L., 2014. A thermodynamic model for C-(N-)A-S-H gel: CNASH-ss. Derivation and validation. Cem Concr Res 66, 27–47. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.005>
- /NOW 92/ Nowak E. J., Wakeley L. D., Poole T. S. und Burkes J. P. (1992): Investigations of deteriorated concrete from the liner of the waste isolation pilot plant waste shaft, Sandia Report 91-2733, Sandia National Laboratories, Albuquerque.
- /PAN 17/ Pannach, M., Bette, S., Freyer, D.: Solubility Equilibria in the System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ from 298 K to 393 K. J. Chem. Ing. Data 2017, 62, 1384-1396.

- /PAN 23/ Pannach, M., Paschke, I., Freyer, D.: Magnesiabaustoff - Stand von W&T. Teil 2: Thermodynamische Berechnung der Beständigkeit im Wirtsgestein Salz (Stand THEREDA). Beitrag Tagungsband AKB-Workshop "Zementbasierte Verschlussbauwerke im Salinar", 05.-07.09.2023, Braunschweig.
- /PAR 13/ Parkhurst, D.L., Appelo, C. a. J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43, 497 p., Techniques and Methods, book 6, chapter A43. U.S. Geological Survey.
- /PHR 99/ USER'S GUIDE TO PHREEQC (VERSION 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse chemical calculations, David L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, Denver, Colorado 1999, U.S. Department of the Interior.
- /PTK 15/ PTKA-WTE und BMWi (2015): Forschung zur Entsorgung radioaktiver Abfälle Förderkonzept des BMWi (2015-2018) Hrsg. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) Referat IIA5 „Reaktorsicherheits- und Endlagerforschung, Uranbergbausanierung“ und Projektträger Karlsruhe – Wassertechnologie und Entsorgung (PTKA-WTE) Karlsruher Institut für Technologie, 110 S., Karlsruhe.
- /REA 90/ Reardon, E.J. (1990): An ion interaction model for the determination of chemical equilibrium in cement/water systems, Cement and Concrete Research (20), S. 175-192.
- /REV 97/ Revertegat E., Adenot F. Richet C. Wu L., Glasser F. P., Daminot D. und Stronach S. A. (1997): Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment, CEC Report (EUR 17642 EN), Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

- /ROY 83/ Roy D. M. und Langton C. A. (1983): Characterization of cement-based ancient building materials in support of repository seal materials studies. Technical Report BMI/ONWI-523, Office of Nuclear Waste Isolation, Columbus.
- /RUE 14/ Rübel, A.; Buhmann, D.; Kindlein, J. (2014): Status report on conceptual and integrated modelling activities, DOPAS Deliverable n°5.6, Contract Number: FP7 – 323273, Deutschland.
- /SJÖ 83/ Sjöberg S., Hägglund Y., Nordin A. und Ingri N. (1983): Equilibrium and Structural Studies of Silicon (IV) and Aluminium (III) in Aqueous Solution. Mar. Chem. (13), S. 35-44.
- /SKA 02/ Skalny J., Marchand, J., Odler I. (2002): Sulfate attack on concrete, Spon Press, London.
- /SKA 91/ Skalny, J.P.; Mindess, S. (ed.) (1991): Materials science of concrete, Vol.II. American Ceramic Society, Westerville.
- /SKA 92/ Skalny, J.P. (ed.) (1992): Materials science of concrete, Vol.III. American Ceramic Society, Westerville.
- /TAY 97/ Taylor, H.F.W. (1997): Cement Chemistry. 2nd ed. Thomas Telford, London.
- /TEM 98/ Temuujin, J.; Okada, K.; MacKenzie, K. J. D. (1998): Role of water in the mechanochemical reactions of MgO-SiO₂ systems, J. Solid State Chem. (138), S. 169-177.
- /WAK 94/ Wakeley, L. D.; Poole, T. S.; Burkes, J. P. (1994): Durability of Concrete Materials in High-Magnesium Brine, Sandia Report 93-7073, Sandia National Laboratories, Albuquerque.
- /XIE 10/ Xie, M. et al. (2010): Sensitivity and uncertainty analysis in reactive transport modeling - an overview. - XVIII International Conference on Computational Methods in Water Resources, June 21-24, 2010, Barcelona, Spain.

/YAN 60/ Yang, J. C.-S. (1960): The system magnesia-silica-water below 300°C: I. Low-temperature phases from 100°to 300°C and their properties, J. Am. Ceram. Soc. (43), S. 542-549.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Schematische Darstellung potentieller Einwirkungen auf ein Dichteelement im Salinar (T – Thermische Prozesse, H – Hydraulische Prozesse, M – Mechanische Prozesse, C – Chemische Prozesse).	13
Abb. 1.2	Beispiel für die Entwicklung des Widerstandes einer Abdichtung über der Zeit – einfaches Korrosionsmodell /GRS 16/.....	16
Abb. 1.3	Schematische Darstellung des diffusiven und advektiven Magnesiumsulfat-Angriffs und der mikrostrukturellen Veränderung eines Portlandzementes nach /BON 92/.	20
Abb. 1.4	Permeabilitätsmessung von kombinierten Prüfkörpern mit NaCl-Lösung.....	28
Abb. 1.5	Permeabilitätsmessung von kombinierten Prüfkörpern mit MgCl ₂ -Lösung.....	29
Abb. 1.6	Charakteristisches Spannungs-, Verformungs- und Dilatanz-Verhalten von Steinsalz im Festigkeitsversuch /GÜN 09/.....	30
Abb. 1.7	Kriechphasen in einem Kriechversuch /GÜN 09/.	31
Abb. 2.1	Baustoffe zur Untersuchung in den einzelnen Arbeitspaketen.	33
Abb. 2.2	Schema eines kombinierten Prüfkörpers.	38
Abb. 2.3	Darstellung des Prüfkörpers M2_KP2 vor Probeneinbau.	39
Abb. 3.1	Schematische Darstellung der Langzeitkorrosionsversuche.	44
Abb. 3.2	Rollschüttler mit Auslauggefäßen (links) und SoloLab zur Druckfiltration der Eluate.....	44
Abb. 3.3	Schematischer Aufbau einer Advektionszelle (links) und Foto eines eingegossenen Prüfkörpers Salzbeton/Salzzylinder.	46
Abb. 3.4	Schematischer Aufbau des HC-Permeabilitätsmessstandes.....	46
Abb. 3.5	Versuchsaufbau des THC-Messstands in einem Thermoschrank: Gaswaschfläche (rechts), Advektionszelle (Mitte) und Auffanggefäße für die durchströmte Lösung (links).	47
Abb. 3.6	Vereinfachte Darstellung des Versuchsschemas der HMC-Versuche.....	48
Abb. 3.7	Versuchsaufbau zur Durchführung der Permeabilitätsmessungen von kombinierten Prüfkörpern in Hassler-Zellen (Manteldruckzellen).	48

Abb. 3.8	Schematischer Aufbau der TDZ-Maschine (TM).	50
Abb. 3.9	Versuchsaufbau und -technik eines triaxialen Prüfstandes.	51
Abb. 3.10	Versuchsaufbau zur Durchführung der Permeabilitätsmessungen unter Manteldruck und Temperaturregime (THMC-Messstand).	52
Abb. 3.11:	Kernhalter des THMC-Messstands.	53
Abb. 3.12	Pumpworks – Software zur Steuerung der Quizix-Pumpe.....	53
Abb. 4.1	Messung der Lösungspermeabilität am Sorelbeton AX (MP) mit NaCl-Lösung (PK: AX_MP-1, AX_MP-2, AX_MP-9).	60
Abb. 4.2	Messung der Lösungspermeabilität am Sorelbeton AX (MP) mit IP21-Lösung (PK: AX_MP-3, AX_MP-4, AX_MP-5).	61
Abb. 4.3	Messung der Lösungs-Permeabilität am Salzbeton M2 (KP) mit NaCl-Lösung (PK: M2_KP-5, M2_KP-6).	62
Abb. 4.4	Messung der Lösungs-Permeabilität am Salzbeton M2 (KP) mit IP21- Lösung (PK: M2_KP-7, M2_KP-8).	63
Abb. 4.5	Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton AX (KP) mit NaCl-Lösung (PK: AX_KP-2).	64
Abb. 4.6	Messung der Lösungs-Permeabilität der Kontaktzone Salzbeton Asse/Salz mit NaCl-Lösung (PK: AK_3).	65
Abb. 4.7	Messung der Lösungs-Permeabilität der Kontaktzone Salzbeton Asse/Salz mit IP21-Lösung (PK: AK_4).	65
Abb. 4.8	Messung der HC-Proben am Ein-/Ausströmbereich (Versuchsaufbau).	66
Abb. 4.9	Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton (MP) mit NaCl- Lösung im Vergleich zur Permeabilitätsmessung mit der Quizix- Pumpe (Ein- und Ausströmbereich).	67
Abb. 4.10	Messung der Lösungspermeabilität am Salzbeton ERAM-M2 (MP) mit NaCl-Lösung im Advektionsmessstand (oben) und an der Quizix- Pumpe (PK: ERAM-M2_MP-2).	68
Abb. 4.11	Messung der Lösungspermeabilität am Salzbeton M4 (MP) mit IP21- Lösung im Advektionsmessstand (oben) und an der Quizix-Pumpe (PK: M4_MP-1).	69
Abb. 4.12	Messung der Lösungspermeabilität am reinen Salzkern aus der Asse (MP) mit NaCl-Lösung (PK: SK_2).	69

Abb. 4.13	Vergleich der Permeabilitätsentwicklung der monolithischen Prüfkörper des AX bei 25°C (blau) und 60°C (rot).....	71
Abb. 4.14	Durchströmung eines monolithischen Prüfkörper des Sorelbetons AX bei 60°C bis zum hydraulischen Versagen.....	72
Abb. 4.15	Durchströmung der monolithischen Prüfkörper des Sorelbetons AX bei 60°C bis zum hydraulischen Versagen (Wiederholungsmessungen mit den PK: AX_MP-104, AX_MP-106, AX_MP-107).....	73
Abb. 4.16	Foto eines monolithischen Prüfkörper des Sorelbetons AX nach Durchströmung bei 60°C bis zum hydraulischen Versagen (links); Auskristallisation der Lösung am Auffanggefäß nach deren Überlauf.	74
Abb. 4.17	Durchströmung eines monolithischen Prüfkörper des Sorelbetons AX mit NaCl-Lösung bei 25°C und 60°C bis zum hydraulischen Versagen.	74
Abb. 4.18	Durchströmung eines monolithischen Sorelbetons AX Prüfkörper mit IP21-Lösung bei 60°C (PK: AX_MP-102, AX_MP-103).....	75
Abb. 4.19	Durchströmung eines monolithischen Prüfkörper des Sorelbetons AX mit NaCl/0,6 M MgCl ₂ -Lösung bei 60°C (PK: AX_MP-108, AX_MP-109, AX_MP-110).	76
Abb. 4.20	Messung der Lösungs-Permeabilität am Salzbeton M2 (KP) mit NaCl-Lösung (PK: M2_KP-10).....	77
Abb. 4.21	Messung der Lösungs-Permeabilität am Salzbeton M2 (KP) mit IP21-Lösung (PK: M2_KP-11, M2_KP-13).	78
Abb. 4.22	Messung der Lösungs-Permeabilität der Assekontaktzone mit IP21-Lösung (PK: AK_6).....	79
Abb. 4.23	Vergleich der Ergebnisse aus den HC- und THC-Untersuchungen.....	80
Abb. 4.24	Messung der Gas-Permeabilität am Sorelbeton D4 (MP, Prüfkörper D4_MP_1).	82
Abb. 4.25	Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton D4 (MP, Prüfkörper D4_MP_2 im Kontakt mit NaCl-Lösung.	82
Abb. 4.26	Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton AX (MP, Prüfkörper AX_MP-12) im Kontakt mit NaCl-Lösung.....	83
Abb. 4.27	Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton AX (MP, Prüfkörper AX_MP-27) im Kontakt mit NaCl-Lösung.....	83

Abb. 4.28	Messung der Lösungs-Permeabilität am Sorelbeton AX (MP, Prüfkörper AX_MP-26) im Kontakt mit IP21-Lösung.	84
Abb. 4.29	Gas-Permeabilitätswerte aus dem HMC-Versuch der Probe M2_KP-2 (500 Std. entsprechen 20-21 Tagen).....	86
Abb. 4.30	Gaspermeabilitätswerte aus dem HMC-Versuch der Probe M2_KP-3 (500 Std. entsprechen 20-21 Tagen).	86
Abb. 4.31	Messwerte der initialen Gaspermeabilität des M2_KP-1.	88
Abb. 4.32	Lösungspereabilitätswerte aus dem HMC-Versuch mit NaCl-Lösung der Probe M2_KP-1 (500 Std. entsprechen 20-21 Tagen).....	88
Abb. 4.33	Messwerte der initialen Gaspermeabilität des M2_KP-4.	90
Abb. 4.34	Lösungspereabilitätswerte aus dem HMC-Versuch mit IP21-Lösung der Probe M2_KP-4 (500 Std. entsprechen 20-21 Tagen).....	90
Abb. 4.35	Messung der Lösungspereabilität am Sorelbeton AX (KP) mit NaCl-Lösung.....	92
Abb. 4.36	Messung der Lösungspereabilität am Sorelbeton AX (KP) mit IP21-Lösung.....	93
Abb. 4.37	Messung der Gas-Permeabilität an der Asse-Kontaktzone.	94
Abb. 4.38	Darstellung des Ablaufs des TM-Versuchs mit seinen thermischen und mechanischen Randbedingungen.	96
Abb. 4.39	Entwicklung der axialen (oben) und radialen (unten) Verzerrungen für den Salzbeton M2 in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung.	99
Abb. 4.40	Entwicklung der axialen Verzerrungsraten für den Salzbeton M2 in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung über die Zeit (oben) und über die Verzerrungen (unten).	100
Abb. 4.41	Entwicklung der radialen Verzerrungsraten für den Salzbeton M2 in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung über die Zeit (oben) und über die Verzerrungen (unten).	101
Abb. 4.42	Entwicklung der axialen (oben) und radialen (unten) Verzerrungen für den Sorelbeton AX in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung.	105
Abb. 4.43	Entwicklung der axialen Verzerrungsraten für den Sorelbeton AX in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung über die Zeit (oben) und über die Verzerrungen (unten).	106

Abb. 4.44	Entwicklung der radialen Verzerrungsraten für den Sorelbeton AX in Abhängigkeit der mechanischen und thermischen Belastung über die Zeit (oben) und über die Verzerrungen (unten).	107
Abb. 4.45	Messung der Lösungspemeabilität am Salzbeton M2 (Prüfkörper M2 KP-16) im Kontakt mit IP21-Lösung bei 60°C.	108
Abb. 4.46	Messung der Lösungspemeabilität am Sorelbeton AX Prüfkörper AX_KP-1 im Kontakt mit NaCl-Lösung bei 60°C.	109
Abb. 4.47	Messung der Lösungspemeabilität am Salzbeton der WIPP (USA_salt_1, Hassler-Zelle).	110
Abb. 4.48	Messung der Lösungspemeabilität am Salzbeton der WIPP (USA_salt_2, Hassler-Zelle).	110
Abb. 4.49	Prüfkörper aus der WIPP: zementierte Salzhohlzylinder mit Salzbeton der Rezeptur der WIPP (oben), Salzhohlzylinder hergestellt aus Salzbohrkernen der WIPP (Mitte), Salzbeton der Rezeptur WIPP (unten).	111
Abb. 4.50	Röntgendiffraktogramm von Salzbeton WIPP - Ausgangsmaterial.	113
Abb. 4.51	Reflex-Liste des untersuchten Salzbetons der WIPP im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Halit, Anhydrit, CaCO_3 (Vaterit), Friedelsches Salz (Hydrocalumit).	113
Abb. 4.52	Schematische Darstellung der durchgeführten Kaskadenanzahl je System.	115
Abb. 4.53	Entwicklung der Elementkonzentration bei der Reaktion von Salzbeton M2 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung.	117
Abb. 4.54	Entwicklung der Dichte, des pH und Eh bei der Reaktion von Salzbeton M2 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung.	117
Abb. 4.55	Entwicklung Nebenelementkonzentration bei der Reaktion von Salzbeton M2 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung.	118
Abb. 4.56	Entwicklung der Elementkonzentration bei der Reaktion von Salzbeton M4 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung.	120
Abb. 4.57	Entwicklung der Dichte, des pH und Eh bei der Reaktion von Salzbeton M4 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung.	120
Abb. 4.58	Entwicklung der Nebenelementkonzentration bei der Reaktion von Salzbeton M4 im Kontakt zu Q-TEC 4.0 Lösung.	122

Abb. 4.59	Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M2 – Ausgangsmaterial mit den zugeordneten JCPDF-Karten der identifizierten Mineralphasen.....	129
Abb. 4.60	Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M4 – Ausgangsmaterial mit den zugeordneten JCPDF-Karten der identifizierten Mineralphasen.....	129
Abb. 4.61	Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung – 1. Kaskade.....	130
Abb. 4.62	Reflex-Liste des untersuchten Systems Salzbetons M2/Q-TEC 4.0 Lösung (1. Kaskade) im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Halit, Bischofit, Carnallit und Quarz.	130
Abb. 4.63	Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M2 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung – 8. Kaskade.....	131
Abb. 4.64	Reflex-Liste des untersuchten Systems Salzbetons M2/Q-TEC 4.0 Lösung (8. Kaskade) im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Halit, Sylvin, Quarz.	131
Abb. 4.65	Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung – 1. Kaskade.....	132
Abb. 4.66	Reflex-Liste des untersuchten Systems Salzbetons M4/Q-TEC 4.0 Lösung (1. Kaskade) im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Gips, Bischofit, Carnallit, Halit, Quarz.	132
Abb. 4.67	Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung – 4. Kaskade.....	133
Abb. 4.68	Reflex-Liste des untersuchten Systems Salzbetons M4/Q-TEC 4.0 Lösung (4. Kaskade) im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Calcit, Halit, Gips, Carnallit und Quarz.....	133
Abb. 4.69	Röntgendiffraktogramm von Salzbeton M4 im Kontakt mit Q-TEC 4.0 Lösung – 10. Kaskade.....	134
Abb. 4.70	Reflex-Liste des untersuchten Systems Salzbetons M4/Q-TEC 4.0 Lösung (10. Kaskade) im Vergleich zu den im Programm hinterlegten JCPDF-Karten mit den Peak-Mustern der analysierten Mineralphasen: Quarz, Calcit, Halit, Sylvin.	134
Abb. 5.1	Entwicklung der Elementkonzentrationen in Lösung bei der Reaktionspfadberechnung von Salzbeton M2 mit Q-TEC 4.0 Lösung....	150

Abb. 5.2	Entwicklung der Mineralphasenmengen bei der Reaktionspfadberechnung von Salzbeton M2 mit Q-TEC 4.0 Lösung....	150
Abb. 5.3	Entwicklung der Elementkonzentrationen in Lösung bei der Reaktionspfadberechnung von Salzbeton M4 mit Q-TEC 4.0 Lösung....	153
Abb. 5.4	Entwicklung der Mineralphasenmengen bei der Reaktionspfadberechnung von Salzbeton M4 mit Q-TEC 4.0 Lösung....	153
Abb. A.1	Teilnehmer des Workshops „Zementbasierte Verschlussbauwerke im Salinar“, Braunschweig, 05.-07. September 2023.....	182

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1	Vergleich der Korrosionsprozesse lösender und treibender Angriff.....	17
Tab. 2.1	Mengenverhältnisse der Salzbetonbestandteile.....	34
Tab. 2.2	Chemischer Stoffbestand der NaCl-Lösung Typ I. Angabe der gelösten Ionen in Massenanteilen in Prozent (Massen-%) und Gramm pro Liter (g/L) sowie der Dichte in Gramm pro Kubikzentimeter (g/cm ³).....	35
Tab. 2.3	Zusammensetzung des Salzbetons M4 in kg/m ³ und Massenanteile in Prozent (Massen-%). Die Angaben für eine NaCl-Lösung Typ I, die an Halit gesättigt ist.....	36
Tab. 2.4	Zusammensetzung von Sorelbeton AX im Vergleich zum A1.....	37
Tab. 2.5	Komponenten für die Herstellung der Salzlösungen mit Reinheitsgrad.	39
Tab. 2.6	Lösungszusammensetzung der hergestellten NaCl-, IP21- und Q-TEC 4.0 Lösung [mg/l].	41
Tab. 2.7	Lösungszusammensetzung der NaCl- und IP21-Lösung sowie der Q-TEC 4.0 Lösung [mol/kg _{H2O}].	41
Tab. 4.1	Hydraulisch-chemische Untersuchungen an monolithischen Prüfkörpern (MP).	59
Tab. 4.2	Hydraulisch-chemische Untersuchungen an kombinierten Prüfkörpern (KP).....	70
Tab. 4.3	Thermisch-hydraulisch-chemische Untersuchungen an monolithischen Prüfkörpern (MP).....	77
Tab. 4.4	Thermisch-hydraulisch-chemische Untersuchungen an kombinierten Prüfkörpern (KP).....	79
Tab. 4.5	Vergleich der identifizierten und quantifizierten Mineralphasen der Salzbetone M4 und Salzbeton WIPP.	112
Tab. 4.6	Übersicht über die unter definierten Bedingungen immer noch in der Konditionierung befindlichen Rückstellproben aus den HC- und THC-Langzeitversuchen.....	114
Tab. 4.7	Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M2 / Q-TEC 4.0 Lösung.....	123
Tab. 4.8	Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M2 / Q-TEC 4.0 Lösung (Fortsetzung).....	124

Tab. 4.9	Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M2 / Q-TEC 4.0 Lösung (Fortsetzung).....	125
Tab. 4.10	Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M4 / Q-TEC 4.0 Lösung.....	126
Tab. 4.11	Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M4 / Q-TEC 4.0 Lösung (Fortsetzung).....	127
Tab. 4.12	Eluatanalyse des Langzeitkaskadenversuches Salzbeton M4 / Q-TEC 4.0 Lösung (Fortsetzung).....	128
Tab. 5.1	Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Silikatspezies,	138
Tab. 5.2	Übersicht über Speziesgleichgewichtskonstanten.....	139
Tab. 5.3	Bei der Modellierung von Salzbeton M2 und M4 mit IP21 verwendete Mineralphasen des Zementsystems.....	141
Tab. 5.4	Relevante Mineralphasen des Zementsystems für die Modellierung von Salzbeton M2 und Salzbeton M4 mit salinaren Lösungen (Q-TEC 4.0).	144
Tab. 5.5	Zusammensetzung der Salzbetone M2 und M4 sowie die Zusammensetzungen der Ausgangslösung Q-TEC 4.0 (Ladungsausgleich Cl mit * markiert).	146
Tab. 5.6	Reaktive Bestandteile des Salzbetons M2, die in die geochemischen Modellrechnungen eingehen (aus /BGE 25/ und /MET 03/).	147
Tab. 5.7	Reaktive Bestandteile des Salzbetons M4, die in die geochemischen Modellrechnungen eingehen (aus /BGE 25/).	148
Tab. 5.8	Umrechnung der Eluatanalyse des Kaskadenversuches Salzbeton M2 / Q-TEC 4.0 in mol/kg.	151
Tab. 5.9	Umrechnung der Eluatanalyse des Kaskadenversuches Salzbeton M4 / Q-TEC 4.0 in mol/kg.	154

Anhang – Workshop „Zementbasierte Verschlussbauwerke im Salinar“

2018 wurde von Thorsten Meyer der Arbeitskreis „Integrität zementbasierter Verschlussbauwerke im Salinar (AKB)“ im Rahmen der Deutschen Arbeitsgemeinschaft für Endlagerforschung (DAEF) gegründet. Teilnehmende Organisationen sind die BAM Berlin, BGE, BGE-TEC, BGR, CSD, GRS, IfG, MPA-Braunschweig, TU Bergakademie Freiberg, TU Clausthal und TU Hamburg/TuTech.

Innerhalb des Arbeitskreises werden Fragestellungen zur Baustoffintegrität zementbasierter Abdichtmaterialien im Salinar bearbeitet:

- experimentelle Methoden (Laborversuche, in-situ Versuche),
- modelltheoretische Betrachtungen (THMC-Kopplungsprozesse) zum Abdichtsystemverhalten von zementbasierten Verschlussbauwerken im Salinar,
- sowie die Langzeitsicherheit eines Endlagersystems mit zementbasierten Abdichtsystemen (relevante Prozesse und Prozessmodelle).

Als wesentliches Ergebnis wird der derzeitige Stand von Wissenschaft und Technik aufgezeigt. Darauf basierend können Defizite formuliert und Empfehlungen für weiterführende Arbeiten gegeben werden.

In dem Zeitraum vom 05.-07. September 2023 fand in Braunschweig der Workshop „Zementbasierte Verschlussbauwerke im Salinar“ im Rahmen der Deutschen Arbeitsgemeinschaft für Endlagerforschung (DAEF) statt.

Die Organisation und Durchführung des Workshops erfolgte durch die GRS, inhaltlich wurde der Workshop im Arbeitskreis Betonintegrität (AKB) vorbereitet /GRS 24/.

Ziel des Workshops war es, Experten zusammenzubringen und einen Überblick im Bereich zementbasierter Verschlussbauwerke zu geben, sowie weiteren Forschungsbedarf aufzuzeigen. An dem Workshop nahmen neben Vertretern der GRS, u.a. Vertreter von BMUV, BGE, BGR und Universitäten in Clausthal, Hamburg-Harburg sowie Freiberg teil.



Abb. A.1 Teilnehmer des Workshops „Zementbasierte Verschlussbauwerke im Salinar“, Braunschweig, 05.- 07. September 2023.

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln

Telefon +49 221 2068-0

Telefax +49 221 2068-888

Boltzmannstraße 14

85748 Garching b. München

Telefon +49 89 32004-0

Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200

10719 Berlin

Telefon +49 30 88589-0

Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4

38122 Braunschweig

Telefon +49 531 8012-0

Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de

ISBN 978-3-911727-40-2