

**Einfluss bauchemisch relevanter Schadstoffe auf Mineralphasen und
mechanisch-hydraulische Eigenschaften werksfertiger
Einphasen-Dichtwandmassen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Jörg Dietrich
Kiel 2005

Referent:
Korreferenten:
Tag der mündlichen Prüfung:
Zum Druck genehmigt: Kiel, den

.....
(Dekan)

Danksagung

Herrn Prof. Dr.-Ing. V. Feeser möchte ich besonders herzlich für die Betreuung der Arbeit, seine ständige Gesprächsbereitschaft und die zahlreichen fördernden Anregungen und Diskussionen danken.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. P. Stoffers und Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Stahlmann für die Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Herrn Dr. Andreas Märten danke ich herzlich für die Möglichkeit, die Laboreinrichtungen der Fa. Anneliese Baustoffe für Umwelt und Tiefbau nutzen zu dürfen, für seine stetige Unterstützung und seinen fachkundigen Rat.

Für die Betreuung und Durchführung der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen danke ich besonders Herrn Prof. Dr. R. Klaska.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. R. Wienberg, für seinen fachkundigen Rat zu Fragen des diffusiven Schadstofftransportes.

Meinen Eltern danke ich herzlich für ihre ständige Unterstützung und ihre liebevolle Aufmunterung.

Ganz besonders möchte ich meiner Frau danken, die immer für mich da war und mir in jeder nur erdenklichen Art geholfen hat. Ohne ihre Geduld und ihr Verständnis wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

		<u>Seite</u>
1	Einleitung	1
1.1	Einsatz von Dichtwandmassen zur Altlastensicherung	1
1.2	Problemstellung	2
1.3	Aufgabenstellung und Vorgehensweise	3
2	Grundlagen	5
2.1	Schadstoffeinfluss auf Betone	5
2.2	Schadstoffeinfluss auf Einphasen-Dichtwandmassen	14
2.3	Diffusiver Schadstofftransport in Dichtwandmassen	22
3	Versuche - Material und Methoden	28
3.1	Verwendete Dichtwandmassen	28
3.2	Herstellung der Prüfkörper	29
3.3	Schadstoffe und Schadstoffkonzentrationen	31
3.3.1	Verwendete Schadstoffe	31
3.3.2	Massenkonzentrationen, Stoffmengenkonzentrationen und Aktivitäten	32
3.3.3	Massenkonzentrationen, Stoffmengenkonzentrationen und Aktivitäten der verwendeten Lagerungswässer	32
3.4	Lagerungsversuche	36
3.5	Mechanische und hydraulische Untersuchungen	38
3.5.1	Vicat-Versuch	39
3.5.2	Bestimmung der Längenänderung und der bezogenen Masse	40
3.5.3	Einaxialer Druckversuch	40
3.5.4	Durchlässigkeitsversuch	43
3.6.	Mineralogische Untersuchungen	46
3.6.1	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	46
3.6.2	Röntgenfluoreszenzanalytische und photometrische Untersuchungen	47
3.6.3	Ermittlung der Diffusionsparameter	48
3.6.4	Bestimmung des pH-Wertes der Dichtwandmassen	50
3.6.5	Bestimmung des Carbonatgehaltes	50
3.6.6	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	50
3.7.	Untersuchungsprogramm - Versuchsmatrix	54

	<u>Seite</u>
4	Ergebnisse..... 56
4.1	Vicat-Versuche 56
4.1.1	Lagerung in Leitungswasser (Referenzversuch) 56
4.1.2	Lagerung in Magnesiumlösungen 57
4.1.3	Lagerung in Sulfatlösungen 59
4.1.4	Lagerung in kombinierten Magnesium-/Sulfatlösungen 60
4.1.5	Lagerung in kohlenensäurehaltigem Wasser 61
4.2	Längenänderung und bezogene Masse 64
4.3	Einaxiale Druckversuche 69
4.3.1	Dichtwandmasse Na-230 69
4.3.2	Dichtwandmasse Na-540 74
4.4	Durchlässigkeitsversuche 76
4.4.1	Dichtwandmasse Na-230 77
4.4.2	Dichtwandmasse Na-540 77
4.4.3	Kombinierte Konsolidierungs-Durchlässigkeitsversuche 78
4.5	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen 80
4.6	Röntgenfluoreszenzanalyse 83
4.7	pH-Werte der Dichtwandmassen 93
4.8	Carbonatgehalte 97
4.9	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen 98
5	Diskussion..... 105
5.1	Nullprobe 105
5.2	Lagerung in Leitungswasser 106
5.3	Lagerung in Sulfatlösungen 108
5.4	Lagerung in Magnesiumlösungen 110
5.4.1	Mechanische und hydraulische Eigenschaften sowie diffusiver Schadstofftransport 110
5.4.2	Einfluss auf die Mineralphasen 115
5.5	Lagerung in kombinierten Magnesium-/Sulfatlösungen 117
5.6	Lagerung in kohlenensäurehaltigem Wasser 119
5.6.1	Einfluss auf die Mineralphasen 119
5.6.2	Aufweichungsgeschwindigkeit und diffusiver Schadstoff- transport 121
5.6.3	Einfluss der Rezeptierung auf die Kohlenensäurebeständigkeit .. 124

	<u>Seite</u>
6	
Schlussfolgerungen	126
Zusammenfassung	129
Literatur	130
Anhang	136
I Gaußsche Fehlerfunktion	137
II Lagerungsversuche	138
III Vicat-Versuche	140
IV Einaxiale Druckversuche	156
V Durchlässigkeitsversuche	161
VI Photometermessung	181
VII Röntgenfluoreszenzanalyse	182

Symbole und Abkürzungen

A. Lateinische Zeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
F	m ²	Querschnittsfläche
D ₀	m ² /s	Diffusionskoeffizient in Wasser
D _a	m ² /s	apparenter Diffusionskoeffizient
D _{eff}	m ² /s	effektiver Diffusionskoeffizient
E _u	N/mm ²	Modul des einaxialen Druckversuches
I	-	Ionenstärke
K _d	ml/g	Verteilungskoeffizient
Q	m ³ /s	Durchflussmenge
R	-	Retardationskoeffizient
S	kg/m ³	Feststoffanteil der Suspension
T ₀	-	Tortuosität
a	mol/l	Aktivität
b _{rel}	-	Relative Abweichung der einaxialen Druckfestigkeit
c	mol/l	Stoffmengenkonzentration
c [*]	mol/l	Standardstoffmengenkonzentration
d	mm	Prüfkörperdurchmesser
h	mm	Prüfkörperhöhe
i	-	Hydraulisches Gefälle
k	m/s	Durchlässigkeitsbeiwert
k ₁₀	m/s	auf 10°C normierter Durchlässigkeitsbeiwert
k _k	m/s	Durchlässigkeitsbeiwert Prüfkörperkern
k _s	m/s	Durchlässigkeitsbeiwert Aufweichungsschicht
q _u	N/mm ²	Einaxiale Druckfestigkeit
q _{uk}	N/mm ²	Einaxiale Druckfestigkeit des Prüfkörperkernes
m _b	%	Bezogene Masse
m _d	g	Trockenmasse
m _r	g	Masse der wassergesättigten Probe
m _w	g	Masse des in der Probe enthaltenen Wassers
n	-	Porenanteil
w _a	-	spezifischer Wasseranteil
v _a	m/s	Geschwindigkeit der Grenzfläche
v _i	mm/d	Aufweichungsgeschwindigkeit
\bar{v}_s	mm/d	mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit
x	mm	Diffusionsweg
x _v	mm	Eindringtiefe der Vicat-Nadel
y	-	Impedanzfaktor
z	-	Ladungszahl Ion

B. Griechische Zeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
Δl	mm/m	Längenänderung
α	-	Korrekturfaktor zur Berechnung von k_{10}
γ	-	Aktivitätskoeffizient
δ	d	Prüfkörperalter
ε	%	Stauchung
ε_{ini}	%	Initialer Stauchungsanteil
ε_u	%	Bruchstauchung
$\varepsilon_{u,korr}$	%	Korrigierte Bruchstauchung
μ	mg/l	Massenkonzentration der Lösung
μ_{calc}	mg/g	errechnete Massenkonzentration im feuchten Baustoff
μ_{eq}	mg/l	Massenkonzentration der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen
μ_{ges}	mg/g	Massenkonzentration im feuchten Baustoff
μ_s	mg/g	am Feststoff sorbierter Schadstoffanteil
ρ_d	g/cm ³	Trockendichte
ρ_r	g/cm ³	Dichte der wassergesättigten Probe
ρ_s	g/cm ³	Korndichte
ρ_w	g/cm ³	Dichte des Porenwassers
σ	N/mm ²	Normalspannung

1 Einleitung

1.1 Einsatz von Dichtwandmassen zur Altlastensicherung

Ein wesentliches Einsatzgebiet von Dichtwandmassen ist die Sicherung von Altlasten. Die Aufgabe der Dichtwand besteht darin, im Verbund mit Basis- und Oberflächenabdichtung eine Schadstoffausbreitung aus dem kontaminierten Bereich in das umgebende Grundwasser zu verhindern (Abb. 1). Voraussetzung hierfür ist die Schadstoffbeständigkeit der erhärteten Dichtwandmasse über den Zeitraum der geplanten Lebensdauer bei gleichzeitiger Einhaltung der Festigkeits- und Durchlässigkeitskriterien.

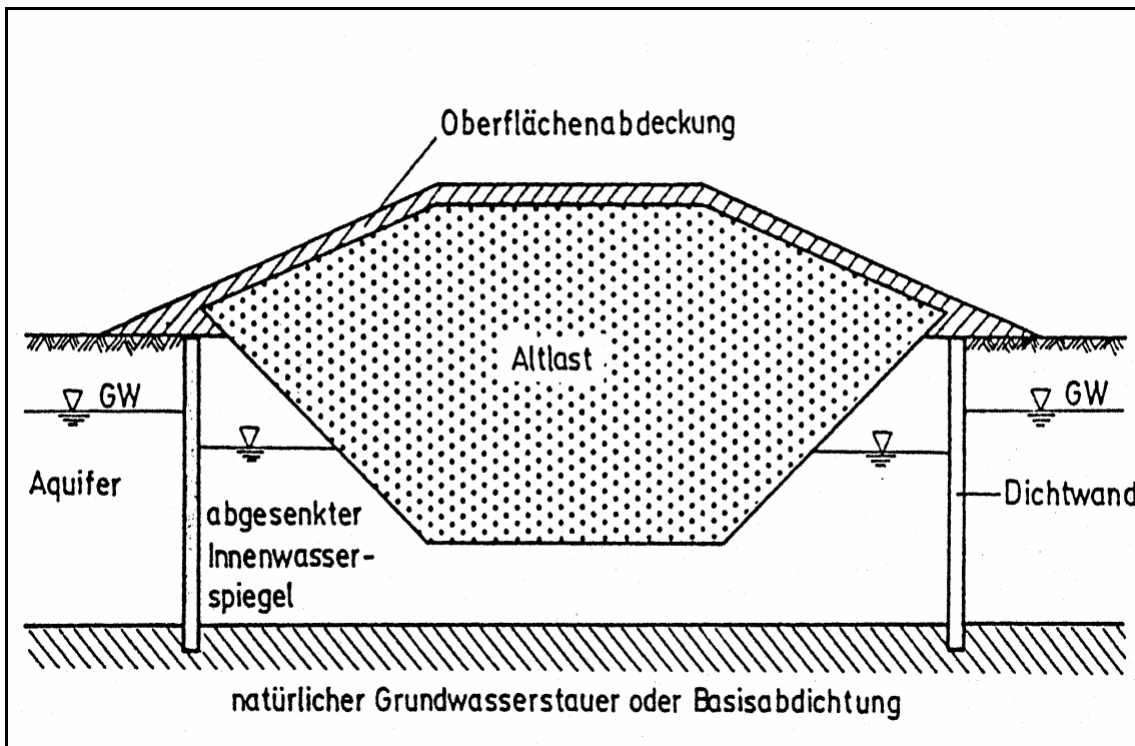


Abb.1: Durch eine Dichtwandmaßnahme gesicherte Altlast (aus ROGNER 1993).

Die Herstellung der Dichtwände erfolgt in Europa überwiegend im Einphasenverfahren. Dabei wird der Dichtwandschlitz im Schutz einer bindemittelhaltigen Stützsuspension ausgehoben. Diese verbleibt im Schlitz und bildet nach ihrer Erhärtung das Dichtwandbauwerk.

Werksfertige Einphasen-Dichtwandmassen erreichen heute aufgrund des aufwändigen werksseitigen Qualitäts- und Rohstoffmanagements Durchlässigkeitsbeiwerte von $< 1 \cdot 10^{-10}$ m/s. Von den werksfertigen Dichtwandmassen, die vor Ort nur noch mit Wasser angemischt werden müssen, sind die konventionellen Einphasenmassen zu unterscheiden.

Bei den konventionellen Dichtwandmassen wird auf der Baustelle zunächst eine reine Tonsuspension hergestellt, die bis zu 24 Stunden vorquellen muss. Erst anschließend wird die Bindemittelkomponente zugegeben.

Auch in den USA werden überwiegend Dichtungsschlitzwände zur Sicherung von Altlasten eingesetzt (EPA 2004). Hinsichtlich der verwendeten Dichtwandtechnologie gibt es jedoch grundlegende Unterschiede zu Europa. Bei dem US-amerikanischen Standardverfahren erfolgt zunächst ebenfalls der Aushub eines suspensionsgestützten Schlitzes. Das ausgehobene Bodenmaterial wird dann mit Bentonit vermischt und als Füller (Backfill) wieder in den Schlitz verbracht. Die Durchlässigkeitsbeiwerte dieser Mischungen liegen im Durchschnitt bei etwa $1 \cdot 10^{-9}$ m/s (PEARLMAN 1999).

Vereinzelt und für Abdichtungsaufgaben außerhalb kontaminierter Bereiche werden sogenannte Cement-Bentonit-Barriers erstellt. Der stützenden Bentonitsuspension werden dabei bis zu 20 Massen-% Portlandzement zugemischt (MUTCH et al 1997). Diese Zementzugabe verursacht einen drastischen Rückgang des Quellvermögens der Bentonitkomponente. Hieraus resultieren vergleichsweise hohe Durchlässigkeitsbeiwerte von $1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-8}$ m/s. Daher werden Cement-Bentonit-Barriers in den USA nur bei erhöhten Festigkeitsanforderungen und i.d.R. nicht zur Altlastensicherung eingesetzt (EPA 1998).

1.2 Problemstellung

Die fallspezifische Auswahl einer geeigneten Dichtwandrezeptur erfolgt im Allgemeinen durch eine labormäßige Eignungsprüfung. Hierbei wird überprüft, ob die rheologischen, mechanischen und hydraulischen Eigenschaften der untersuchten Dichtwandmassen den im Qualitätssicherungsplan festgelegten Anforderungen genügen (DGGT 1997). Darüber hinaus werden Lagerungsversuche zur Bestimmung der Beständigkeit gegenüber den in situ vorhandenen Grund- und Sickerwässern durchgeführt (SCHOLZ et al. 2003).

Dichtwandmassen, die keine ausreichende Schadstoffbeständigkeit aufweisen, werden auch bei Erfüllung der Festigkeits- bzw. Durchlässigkeitskriterien als ungeeignet eingestuft. Gegebenenfalls resultieren hieraus aufwändige kosten- und zeitintensive Nachuntersuchungen an modifizierten Rezepturen. Daher ist es von zentraler Bedeutung, bereits eine möglichst optimal auf die vorliegenden Kontaminationen abgestimmte Dichtwandmasse in die labormäßige Eignungsprüfung einzureichen.

Bisher existieren keine Richtlinien, nach denen der Einfluss im Grundwasser gelöster Schadstoffe auf Dichtwandmassen beurteilt werden kann. In der Baupraxis wird daher behelfsweise DIN EN 206, Teil 1 (2001) herangezogen. Diese stuft die konzentrationsabhängige Entfestigungswirkung relevanter Wasserinhaltsstoffe auf Betone ein.

Im Unterschied zu Betonen enthalten Dichtwandmassen ein extrem hüttensandreiches Spezialbindemittel und eine Tonkomponente in Form eines Na- oder Ca-Bentonits. Zudem liegen die Feststoffgehalte bisher in der Baupraxis eingesetzter Einphasen-Dichtwandmassen zwischen 200 und 600 kg/m³. Die Feststoffgehalte von Betonen (Normalbeton > 2.000 kg/m³) werden damit deutlich unterschritten. Vor diesem Hintergrund ist es fraglich, inwiefern eine Beurteilung der Schadstoffresistenz von Dichtwandrezepturen nach Normvorgaben für Betone zulässig ist.

Untersuchungen zum Schadstoffeinfluss auf die mechanisch-hydraulischen Eigenschaften und den Mineralbestand von Dichtwandmassen liegen bisher nur vereinzelt vor. Auch wurde der Einfluss von Rezepturmodifikationen auf die Schadstoffbeständigkeit noch nicht systematisch untersucht. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge ist jedoch wesentlich, um im Zuge der Produktweiterentwicklung eine gezielte Verbesserung der Schadstoffbeständigkeit erreichen zu können.

1.3 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Für die vorliegende Arbeit ergaben sich aus der aufgezeigten Problematik folgende Fragestellungen:

- Ist eine Beurteilung der Schadstoffbeständigkeit von Dichtwandmassen nach den Kriterien der DIN EN 206, Teil 1 (2001) zulässig, obwohl sich die Zusammensetzungen von Dichtwandbaustoffen und Betonen grundlegend unterscheiden?
- Wie wirkt sich die Zusammensetzung der Dichtwandrezeptur auf die Beständigkeit gegenüber betonaggressiven Schadstoffen aus?

Um diese Fragestellungen zu klären, wurden neun verschiedene Dichtwandmassen bis zu 273 Tage in Magnesium- und Sulfatlösungen unterschiedlicher Konzentration sowie in kohlensäurehaltigem Wasser gelagert. Die verwendeten Dichtwandbaustoffe unterschieden sich dabei hinsichtlich ihres Feststoffgehaltes, der Bentonitsorte sowie des Füllstoffgehaltes. Neben Lagerungslösungen, die nur einen Schadstoff enthielten, wurde auch der Einfluss von Mehrkomponentenlösungen untersucht.

In regelmäßigen Zeitabständen wurde die Oberflächenaufweichung, die einaxiale Druckfestigkeit und die Durchlässigkeit der eingelagerten Prüfkörper bestimmt. Darüber hinaus wurden Veränderungen der mineralogischen Zusammensetzung der Dichtwandmassen mit Hilfe röntgenfluoreszenzanalytischer, röntgendiffraktometrischer und elektronenmikroskopischer Verfahren untersucht. Zudem wurde die Schadstoffverteilung im Prüfkörper in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer bestimmt und mit der Oberflächenaufweichung verglichen.

Die in den Lagerungsversuchen verwendeten Schadstoffe Magnesium, Sulfat und Kohlensäure sind nach DIN EN 206, Teil 1 (2001) als betonaggressiv eingestuft. Eine Verwendung dieser Schadstoffspezies ermöglicht es, zu überprüfen, ob eine Beurteilung der Schadstoffbeständigkeit von Dichtwandmassen nach den Vorgaben der DIN EN 206, Teil 1 (2001) zulässig ist. Um aus den durchgeführten Versuchsserien praxisrelevante Ergebnisse gewinnen zu können, wurden Dichtwandrezepturen untersucht, die in der Baupraxis Verwendung finden.

Die aus den Untersuchungsergebnissen gezogenen Schlussfolgerungen sollen als Orientierungshilfe für eine möglichst optimale fallspezifische Auswahl der Dichtwandmasse im Vorfeld von labormäßigen Eignungsprüfungen dienen.

2 Grundlagen

2.1 Schadstoffeinfluss auf Betone

Die in Betonen eingesetzten Zemente werden entsprechend DIN EN 197, Teil 1 (2004) nach ihrer Zusammensetzung in verschiedene Zementarten untergliedert.

Portlandzement enthält zwischen 95 und 100 Massen-% gemahlene Portlandzementklinker sowie einen geringfügigen Calciumsulfatanteil. Mineralogisch setzt sich der Portlandzementklinker im Wesentlichen aus den Klinkermineralen Tricalciumsilicat (C_3S), Dicalciumsilicat (C_2S), Tricalciumaluminat (C_3A) und Calciumaluminatferrit ($C_2(A,F)$) zusammen (Tab. 1).

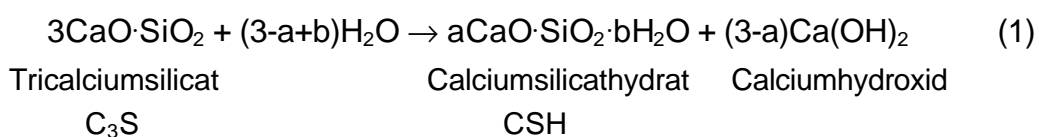
Tab. 1: Durchschnittliche Phasenzusammensetzung deutscher Zementklinker, errechnet aus der chemischen Zusammensetzung (aus VDZ 2000).

Klinkerphase	Formel	Kurzform	Durchschnittlicher Gehalt [M.-%]
Tricalciumsilicat	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	63
Dicalciumsilicat	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	16
Tricalciumaluminat	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	11
Calciumaluminatferrit	$2 \text{ CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$	$C_2(A,F)$	8
freies CaO	CaO	---	1

Weitere häufig verwendete Zementarten sind Portlandhüttenzemente und Hochofenzemente. Diese enthalten neben dem Zementklinker bis zu 35 Massen-% bzw. bis zu 80 Massen-% Hüttsand.

Bei Hüttsanden handelt es sich um eine granuliert, glasig erstarrte Hochofenschlacke, die als Nebenprodukt bei der Stahlerzeugung anfällt. Die Hochofenschlacke setzt sich aus Beimengungen des Eisenerzes, der Asche des Kokes und während des Eisengewinnungsprozesses zugegebenen Zusätzen zusammen. Der Glasgehalt des Hüttsandes liegt meist über 95%.

Bei der Hydratation von C_3S und C_2S kommt es zur Bildung von Calciumsilicathydraten (CSH) und Calciumhydroxid (Portlandit) (RICHARDSON 1999). Für C_3S kann die Hydratationsreaktion näherungsweise durch Gleichung (1) wiedergegeben werden:



Bei hüttensandhaltigen Zementen erfolgt zunächst die Hydratation des Klinkeranteiles. Dies führt zu einer starken Erhöhung des pH-Wertes der Porenlösung. Durch das alkalische Milieu kommt es zum Herauslösen von Ca^{2+} -, Na^+ -, Mg^{2+} und Mn^{2+} -Ionen aus der Glasphase des Hüttensandes. Hierdurch wird das Netzwerk aus SiO_4 -Tetraedern und AlO_6 -Oktaedern geschwächt und bricht zusammen (STARK & WICHT 1998). Die herausgelösten Siliciumkomponenten reagieren dann mit dem im Zuge der C_3S -/ C_2S -Hydratation gebildeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu Calciumsilicathydraten. Diese Reaktion führt dazu, dass erhärtete hüttensandhaltige Zemente deutlich weniger Calciumhydroxid enthalten (0-3 Massen-%) als Portlandzemente (ca. 26 Massen-%) (GOLLOP & TAYLOR 1996, BEAUDOIN et al. 2001).

Zudem ist der Si- und Al-Gehalt des CSH bei hydratisierten hüttensandhaltigen Zementen höher und der Ca-Gehalt niedriger, als bei reinen Portlandzementen (ESCALANTE-GARCIA & SHARP 2004). Das geringere Ca/Si-Verhältnis hüttensandhaltiger Zemente beeinflusst den Habitus der CSH-Phasen. Die siliciumreichen CSH-Phasen bilden keine nadelförmigen Kristalle, wie im Fall des Portlandzementes, sondern liegen folienartig vor (RICHARDSON 2004).

Durch die beschriebenen Hydratationsprozesse entsteht ein Netzwerk aus CSH-Phasen, welches eine zunehmende Festigkeitsentwicklung von Betonen bewirkt. Neben Calciumsilicathydraten und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthalten die beschriebenen Zemente im erhärteten Zustand Ettringit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) und Monosulfat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot12\text{H}_2\text{O}$). Zur Ausbildung dieser sulfathaltigen Produkte kommt es durch die Reaktion zwischen C_3A und dem Sulfatträger (Gips und / oder Anhydrit). Darüber hinaus führt die Hydratation von C_3A und $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ zur Entstehung von Calciumaluminathydraten ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot19\text{H}_2\text{O}$) und Calciumaluminatferrithydraten ($4\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot19\text{H}_2\text{O}$) (LOCHER 2000).

Beurteilung der Schadstoffbeständigkeit von Betonen

Die nach DIN EN 206, Teil 1 (2001) als betonaggressiv eingestuftene Wasserinhaltsstoffe und pH-Wert-Bereiche sind in Tabelle 2 aufgeführt. Für jeden Einzelschadstoff sind Konzentrationsbereiche definiert, die der Expositionsklasse XA1 (schwacher Angriff), XA2 (mäßiger Angriff) oder XA3 (starker Angriff) entsprechen. Die höchste Klasse, die bei der Betrachtung aller Einzelschadstoffe auftritt, bestimmt die Gesamtbeurteilung.

Tab. 2: Betonaggressive Wasserinhaltsstoffe. Grenzwerte der Expositionsklassen nach DIN EN 206, Teil 1 (2001).

	Expositionsklasse		
	XA1	XA2	XA3
Wasserinhaltsstoff	schwach angreifend	mäßig angreifend	stark angreifend
SO_4^{2-} [mg/l]	200 - 600	> 600 - 3000	> 3000 - 6000
NH_4^+ [mg/l]	15 - 30	> 30 - 60	> 60 - 100
Mg^{2+} [mg/l]	300 - 1000	> 1000 - 3000	> 3000 bis zur Sättigung
pH-Wert	6,5 – 5,5	< 5,5 – 4,5	< 4,5
$\text{CO}_{2(\text{aq})}$ [mg/l]	15 - 40	> 40 - 100	> 100 bis zur Sättigung

Für jede Expositionsklasse legen DIN EN 206, Teil 1 (2001) bzw. ergänzend DIN 1045, Teil 2 (2001) fest, welche Zementsorten zulässig sind. Des Weiteren wird ein maximal zulässiger Wasser/Zement-Wert sowie eine Mindestdruckfestigkeit und ein Mindestzementgehalt des Betons vorgegeben.

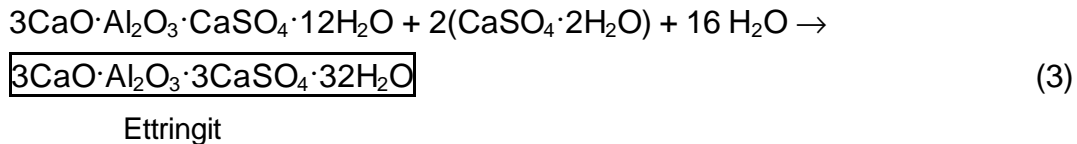
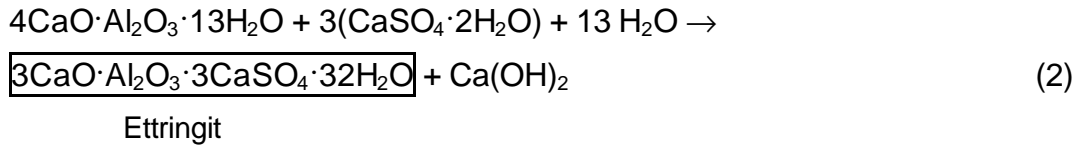
Die Normvorgaben gehen davon aus, dass die Schadstoffbeständigkeit des Betons eine Nutzungsdauer von mindestens 50 Jahren ermöglichen muss.

Einfluss magnesium- und sulfathaltiger Lösungen auf Betone

Bei einem Kontakt von magnesiumhaltigen Lösungen mit Betonen kommt es im oberflächennahen Bereich zur Umwandlung der CSH-Phasen in nicht festigkeitsbildende Magnesiumsilikathydrate (MSH). Gleichzeitig bildet sich auf der Prüfkörperoberfläche eine Passivierungsschicht aus Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (EGLINTON 1998; KURDOWSKI 2004). Hierdurch wird das weitere Eindringen von Magnesiumionen in den Zementstein erschwert und so der Entfestigungsfortschritt gehemmt (LOCHER 2000).

Bei einer 10jährigen Lagerung von Betonprismen in einer Magnesiumchloridlösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 2.500 mg/l stellten RECHENBERG & SYLLA (1996) nach Ausbildung der Passivierungsschicht keine weitere Entfestigung der Baustoffkörper fest. Die Autoren fordern daher magnesiumhaltige Wässer bis zu einer Magnesiumkonzentration von 2.500 mg/l als nicht betonaggressiv einzustufen.

Dringen sulfathaltige Lösungen in den Zementstein ein, so kommt es durch die Reaktion mit Calciumaluminatthydrat (Gl. 2) bzw. Monosulfat (Gl. 3) zur Ausbildung von leisten- oder nadelförmigen Ettringitkristallen (LIPUS & PUNTKE 2003):



Diese sogenannte sekundäre Ettringitbildung kann zu einer Expansion des Zementsteines, dem sogenannten Sulfatreiben, führen. Der Ausdehnungsprozess verursacht dabei zunächst eine Gefügauflockerung und schließlich den völligen Zerfall des Betons.

Die im erhärteten Zement vorliegende Aluminatferritphase wird durch Sulfate ebenfalls in Ettringit überführt. Hierbei entsteht jedoch kein schädigender Kristallisationsdruck, da nur kleine und langsam wachsende Ettringitkristalle entstehen (LOCHER 2000).

Bei einem Kontakt hydratisierter Zemente mit sulfathaltigen Lösungen kann zudem das im Zuge der Hydratation gebildete $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Gips umgewandelt werden. Welche Voraussetzungen hierzu gegeben sein müssen und ob die Entstehung von Gips eine Schädigung des Betonkörpers bewirken kann, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Nach GOLLOP & TAYLOR (1992, 1996) erfolgt eine Gipsbildung in erhärteten Portland- bzw. Hochofenzementen nur, wenn die eindringende Schadstofflösung neben Sulfat auch Magnesiumionen enthält.

SANTHANAM et al. (2003) stellten hingegen auch bei einer Lagerung von Portlandzement- bzw. C_3S -Prüfkörpern in einer Na_2SO_4 -Lösung eine signifikante Gipsbildung und eine Prüfkörperexpansion fest (Abb. 2). Die Ausdehnung im Fall der C_3S -Körper kann dabei nur aus der Entstehung von Gips resultieren. Eine Ausbildung von Ettringit findet hier wegen der fehlenden Aluminatphase nicht statt. Aus diesen Versuchsergebnissen folgern die Autoren, dass auch die durch sulfathaltige Lösungen hervorgerufene Gipsbildung eine Gefügauflockerung des Betons bewirken kann.

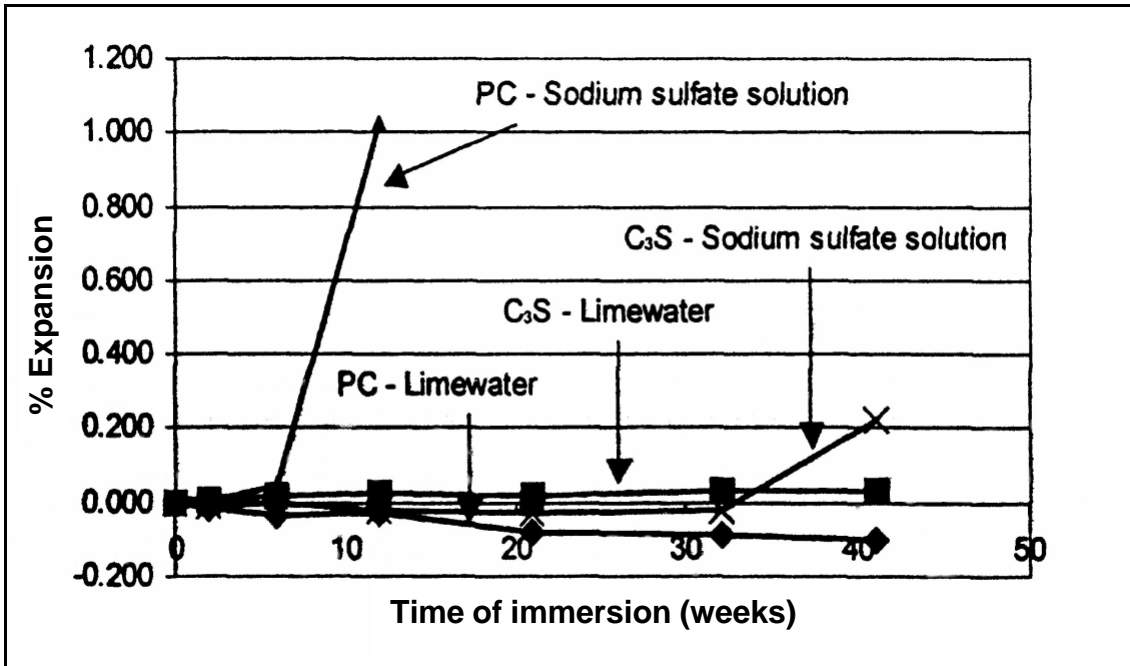


Abb. 2: Dehnung der Prüfkörper in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer. Lagerungsmedien: Na₂SO₄-Lösung (SO₄²⁻-Konzentration: 30.000 ppm) und gesättigte Ca(OH)₂-Lösung (Limewater). Prüfkörper aus Portlandzement (PC) und C₃S (aus SANTHANAM et al. 2003).

Im Fall eines Sulfatangriffes hängt der Ablauf des Entfestigungsprozesses entscheidend vom Kation des Sulfates ab (SANTHANAM et al. 2002, 2003a).

Bei einer Lagerung in Na₂SO₄-Lösung kommt es zunächst zu einer Ettringitbildung in den oberflächennahen Bereichen der Prüfkörper. In dieser Phase findet nur eine langsame oder keine Expansion statt. Der Kristallisationsdruck verursacht die Entstehung von Rissen, die in eine tiefere, bisher vom Sulfatangriff nicht beeinflusste Zone reichen. Ist auch dieser tiefergelegene Bereich der Sulfatlösung direkt ausgesetzt, nimmt die Expansionsgeschwindigkeit sprunghaft zu und bleibt bis zur völligen Zerstörung des Prüfkörpers konstant.

Die Lagerung in MgSO₄-Lösung führt zunächst zur Ausbildung einer passivierenden Brucitschicht auf der Betonoberfläche. Sulfationen diffundieren durch diese Schutzschicht in den Prüfkörper. Es kommt zu einer Ettringit- bzw. Gipsbildung und zu einem kontinuierlichen Anstieg der Expansionsrate. Die Ausdehnung verursacht schließlich eine Rissentstehung in der Betonoberfläche und der Brucitschicht. Der Zementstein steht nun im Bereich der Risse in direktem Kontakt mit der Magnesiumsulfatlösung. Ausgehend von diesen Zonen erfolgt eine Umwandlung des CSH in Magnesiumsilikathydrate (MSH) und somit eine fortschreitende Aufweichung des Zementsteines.

Wesentlich für die Sulfatbeständigkeit von Betonen ist der C_3A -Gehalt der eingesetzten Zemente. Eine Abnahme des C_3A -Gehaltes im Portlandzement führt zu einer verminderten Ettringitbildung und daher zu einer geringeren Expansion. Hochsulfatbeständige Portlandzemente nach DIN 1164, Teil 10 (2004) enthalten weniger als 3 Massen-% C_3A . Auch Prüfkörper aus Zementen mit einem Hüttensandanteil > 66 Massen-% (CEM III/B) weisen eine nur geringe Expansion und damit einen hohen Sulfatwiderstand auf (Abb. 3). Ursache hierfür ist ein dichtes Korngefüge, welches durch den hohen Hüttensandanteil erreicht wird. Der hieraus resultierende hohe Diffusionswiderstand führt dazu, dass kaum Sulfationen in den Prüfkörper eindringen (BAKKER 1980).

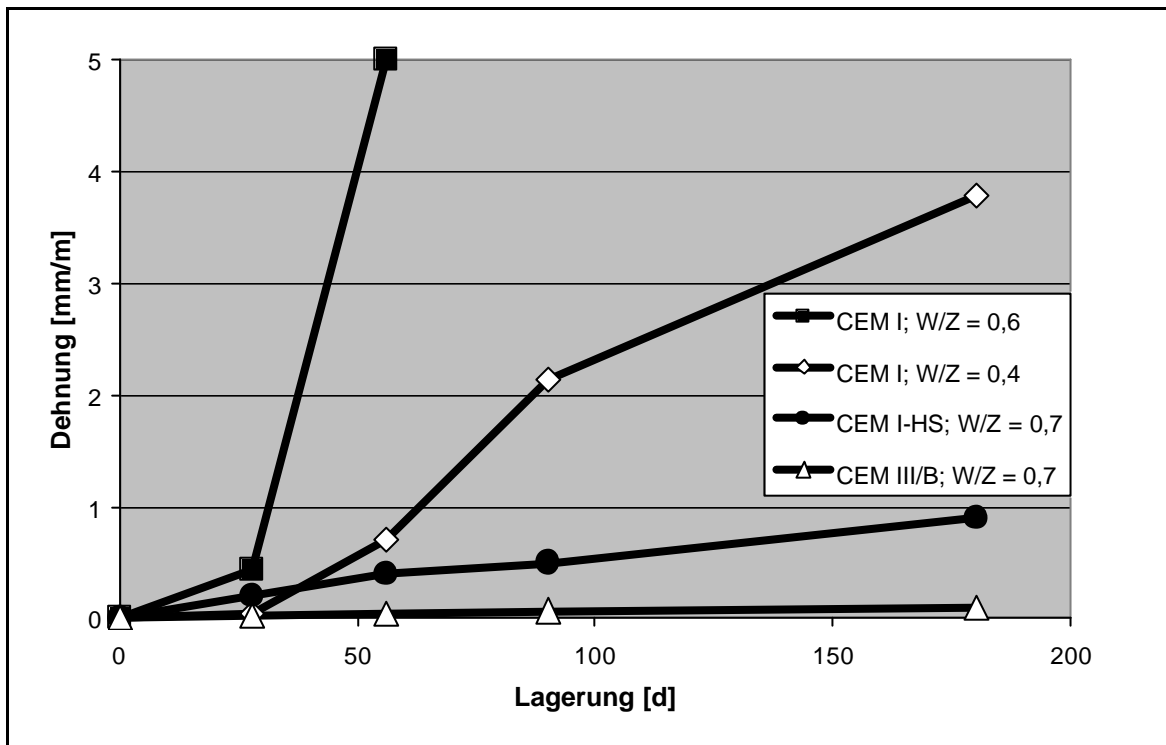


Abb.3: Dehnung von Mörtelprismen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer. Lagerungsmedium: Na_2SO_4 -Lösung (SO_4^{2-} -Konzentration: 29.800 mg/l). Prüfkörper aus Portlandzement (CEM I; 11 Massen-% C_3A) sowie HS-Portlandzement (CEM IHS; < 3 Massen-% C_3A) und Hochofenzement (CEM III/B). Zuschlag: Normsand (nach LIPUS & PUNTKE 2003).

Neben dem C_3A - und Hüttensandgehalt wird die Sulfatbeständigkeit auch vom Wasser/Zement-Verhältnis (W/Z-Wert) der Prüfkörper bestimmt. Eine Verringerung des W/Z-Wertes führt zu einer signifikanten Abnahme der Prüfkörperexpansion. Bei der Lagerung von Portlandzementprismen (CEM I) in Na_2SO_4 -Lösung (SO_4^{2-} -Konzentration 29.800 mg/l) lag die Expansion im Fall eines W/Z-Wertes von 0,6 bereits nach 56 Tagen über 5 mm/m und war nach 91 Tagen aufgrund von Abplatzungen nicht mehr messbar.

Dem gegenüber wiesen CEM I-Prüfkörper mit W/Z 0,4 nach 180 Tagen eine Expansion von lediglich 3,8 mm/m auf (LIPUS & PUNTKE 2003) (Abb. 3).

Auch durch microtomographische Untersuchungen (MCT) an Portlandzementsteinen (W/Z 0,45 bis 0,6) konnte bestätigt werden, dass eine Schädigung des Gefüges bei einer Sulfatlagerung umso später erfolgt, je niedriger der W/Z-Wert liegt (STOCK et al. 2002). Bei konstantem W/Z-Wert kann die Durchlässigkeit des Zementsteines durch die Zugabe von Microsilica (Feinstpulver aus amorphen SiO_2) reduziert werden. Der Microsilicastaub füllt die Porenräume zwischen den Zementpartikeln auf und wird durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus der Calciumsilicathydratation zum Teil in CSH umgewandelt (puzzolanische Reaktion). Die so erreichte Durchlässigkeitsverringering führt bei einer Lagerung in sulfathaltigen Lösungen zu einer Verringerung der Prüfkörperexpansion (KHATRI et al. 1997) (Abb. 4).

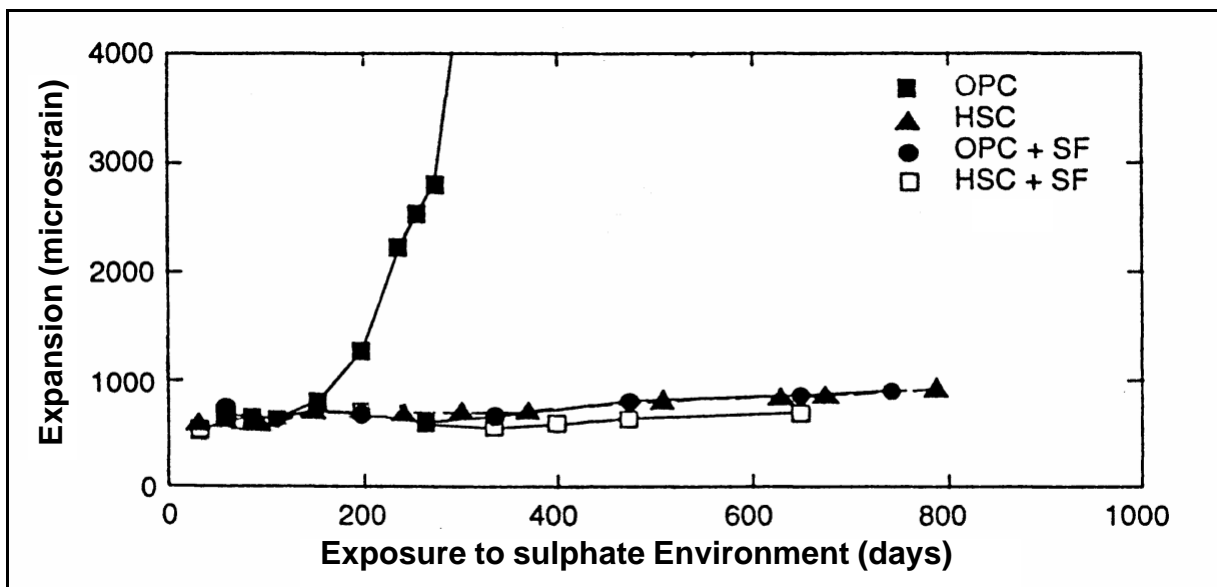


Abb.4: Dehnung von Mörtelprismen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer. Lagerungsmedium: 5%ige Na_2SO_4 -Lösung. Prüfkörper aus Portlandzement (OPC) und Hochofenzement (HSC) mit und ohne Microsilica (SF) (aus KHATRI et al. 1997).

Einfluss saurer Lösungen auf Betone

Bei einer Lagerung von Betonen in kohlenstoffhaltigem Wasser wird zunächst das im Zuge der Hydratation gebildete $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Calciumcarbonat überführt (LOCHER & SPRUNG 1975). Die zunehmende Carbonatisierung verursacht eine Verfestigung der oberflächennahen Bereiche des Betonkörpers. Bei weiterer Zufuhr von H_2CO_3 wird das ausgefällte CaCO_3 in gut lösliches Calciumhydrogencarbonat umgewandelt und ausgespült. Aus den beschriebenen Reaktionen resultiert eine Aufzehrung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Puffers und schließlich eine Herabsetzung des pH-Wertes. Hierdurch kommt es zu einer Destabilisierung der festigkeitsbildenden CSH-Phasen und zu einer fortschreitenden Entfestigung des Betons.

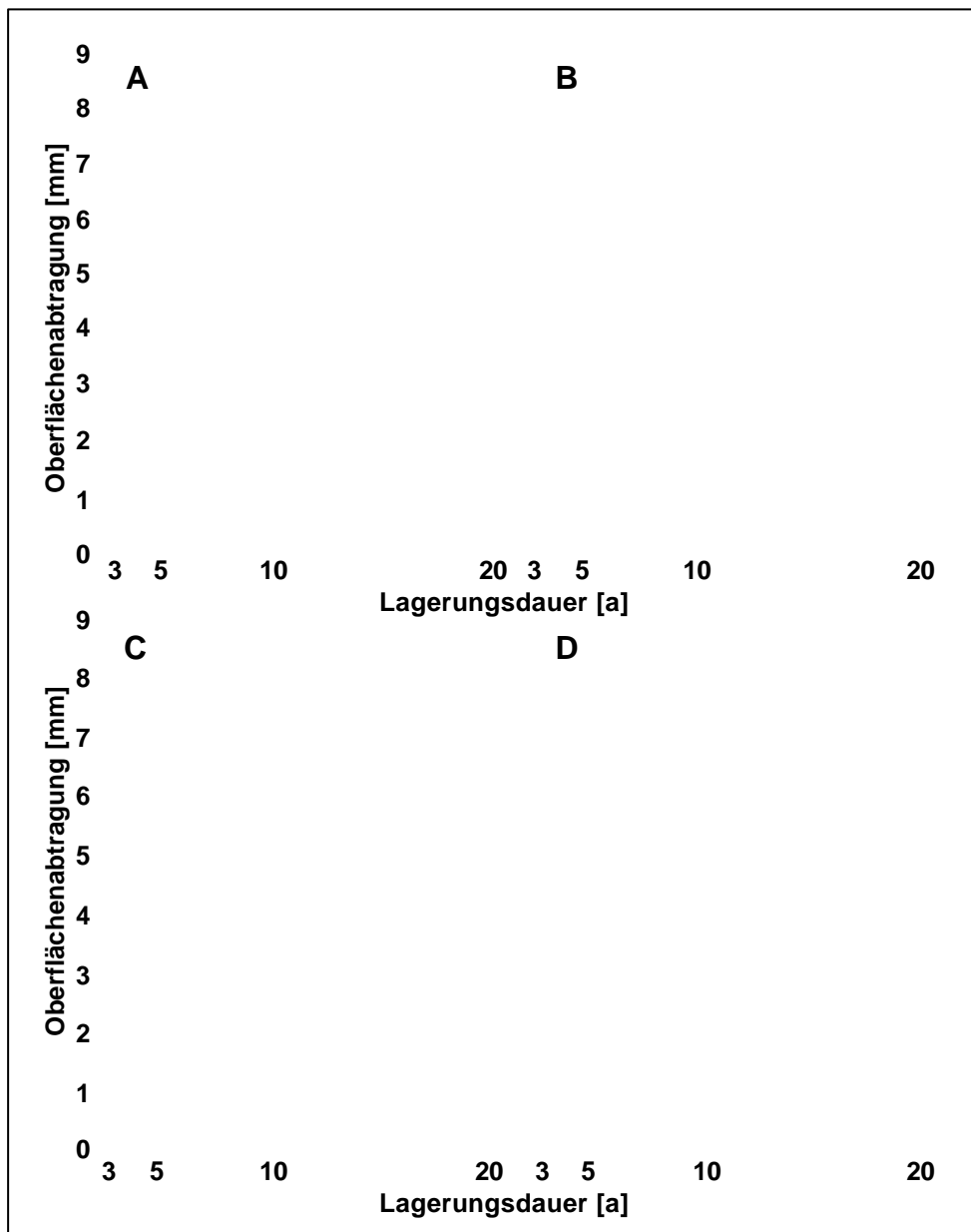


Abb.5: Oberflächenabtragung von Mörtelprismen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer. Lagerungsmedium: kohlenstoffreiches Wasser (100-120 mg $\text{CO}_{2(\text{aq})}$). Prüfkörper mit unterschiedlichen Zementmengen (A), Zementsorten (B), Wasser/Zement-Werten (C) und Zuschlägen (D). PZ = Portlandzement, Trz = Trasszement, HOZ = Hochofenzement (Hüttensandgehalt > 66 Massen-%) (aus LOCHER et al. 1985).

In umfangreichen Lagerungsversuchen mit einer Laufzeit von 20 Jahren wurde der Einfluss von kohlenstoffreichem Wasser ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100-120 mg/l) auf Zementmörtel unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht (LOCHER et al. 1985). Neben einer visuellen Beurteilung der Prüfkörper fand dabei eine regelmäßige Bestimmung der Oberflächenabtragung statt. Eine Abnahme des Oberflächenabtrags und damit eine Erhöhung der Kohlenstoffbeständigkeit ergab sich bei einem Anstieg des Hüttensandgehaltes, bei einer Verringerung der Zementmenge und des Wasser/Zement-Verhältnisses. Der Einsatz kalkhaltiger Zuschläge verminderte die Kohlenstoffbeständigkeit deutlich (Abb. 5).

2.2 Schadstoffeinfluss auf Einphasen-Dichtwandmassen

Zusammensetzung von Einphasen-Dichtwandmassen

Werkfertige Einphasen-Dichtwandmassen enthalten ein hüttensandreiches Spezialbindemittel und eine Natrium- oder Calcium-Bentonitkomponente. Darüber hinaus werden z.T. Zusatzstoffe, wie z.B. Kalksteinmehle, eingesetzt.

Die rheologischen Eigenschaften der Dichtwandsuspension werden durch den Bentonitanteil gesteuert. In Einphasen-Dichtwandmassen finden heute überwiegend zementstabile aktivierte Natriumbentonite Verwendung, die eine vergleichsweise geringe Ionenaustauschfähigkeit aufweisen.

Diese Bentonite tauschen nur in geringem Maße Na^+ -Ionen aus den Zwischenschichten gegen die im Zuge der Bindemittelhydratation freigesetzten Calciumionen aus (MÜLLER et al. 2003). Folglich nimmt die Quellfähigkeit nur geringfügig ab und die Dichtwandsuspension bleibt stabil. Neben zementstabilen Natriumbentoniten finden speziell in feststoffreichen Dichtwandmassen auch die weniger quellfähigen Calciumbentonite Verwendung. Die frühe Festigkeitsentwicklung der Dichtwandmasse wird überwiegend durch den Portlandzementklinkeranteil des Bindemittels gesteuert. Demgegenüber hängt die langfristige Festigkeitszunahme nahezu ausschließlich von den hydraulischen Eigenschaften des Hüttensandes ab.

Während Tonmehle (wenn sie z.B. geringe Smectitanteile enthalten) die Suspensionsstabilität positiv beeinflussen können, werden Kalksteinmehle zumeist als reine Füllstoffe eingesetzt.

Labormäßige Untersuchungen von Schadstoffangriffen auf Dichtwandmassen

In labormäßigen Eignungsprüfungen wird die Schadstoffbeständigkeit von Dichtwandmassen untersucht, indem erhärtete zylinderförmige Prüfkörper in schadstoffhaltige Lösungen eingelagert werden. In regelmäßigen Zeitabständen wird mit Hilfe der Vicat-Nadel die Oberflächenaufweichung der Prüfkörper ermittelt. Darüber hinaus werden die Dichtwandmassen visuell begutachtet sowie vermessen und gewogen. Aufgabe der Lagerungsversuche ist es, zu überprüfen, ob die eingelagerte Dichtwandmasse über den Zeitraum der geplanten Lebensdauer eine ausreichende Schadstoffbeständigkeit gegenüber den Grund- und Sickerwässern im Bereich der Dichtwandtrasse aufweist. Als Lagerungsmedium werden daher in der Baupraxis häufig vor Ort entnommene Sickerwasserproben oder synthetisch erstellte Sickerwässer verwendet. Die synthetischen Sickerwässer werden auf die wesentlichen in situ angetroffenen Schadstoffspezies abgestimmt, wobei sich die Schadstoffkonzentration meist an den höchsten vor Ort angetroffenen Werten orientiert.

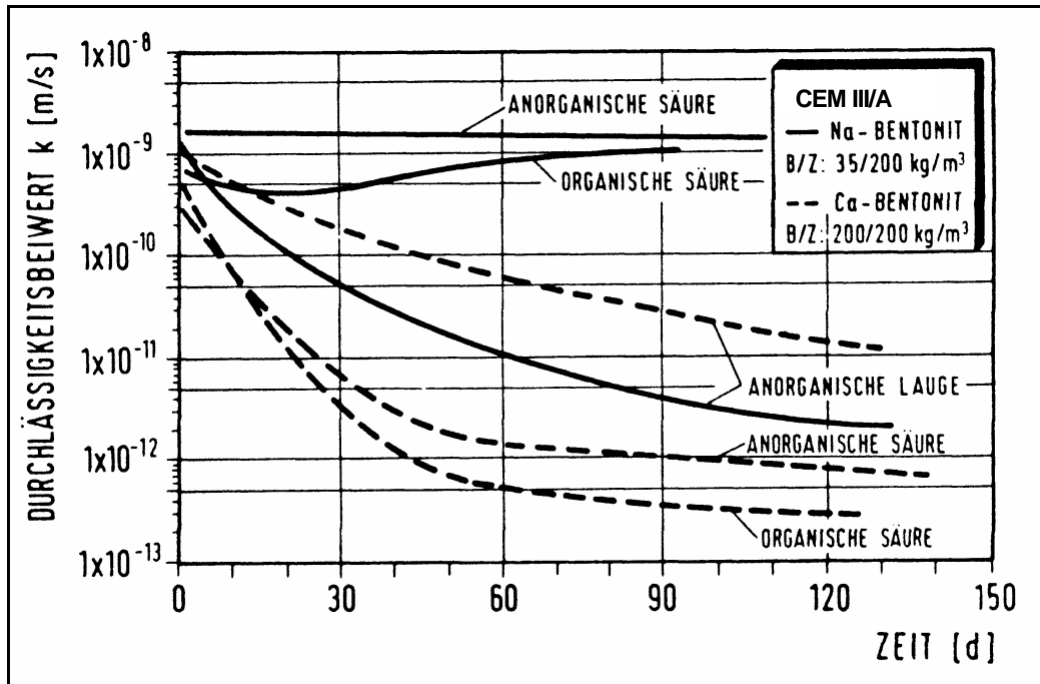


Abb.7: Durchlässigkeitsbeiwert in Abhängigkeit von der Durchströmungsdauer. Durchströmungsmedien: Gemisch anorganischer Säuren (je 33 Volumen-% HCl, H₂SO₄ und HNO₃), Gemisch organischer Säuren (je 50 Volumen-% Essigsäure und Propionsäure) sowie Natronlauge (5 Massen-% NaOH). Prüfkörper: konventionelle Dichtwandmasse auf Basis CEM III/A (aus SIMONS & REUTER 1985).

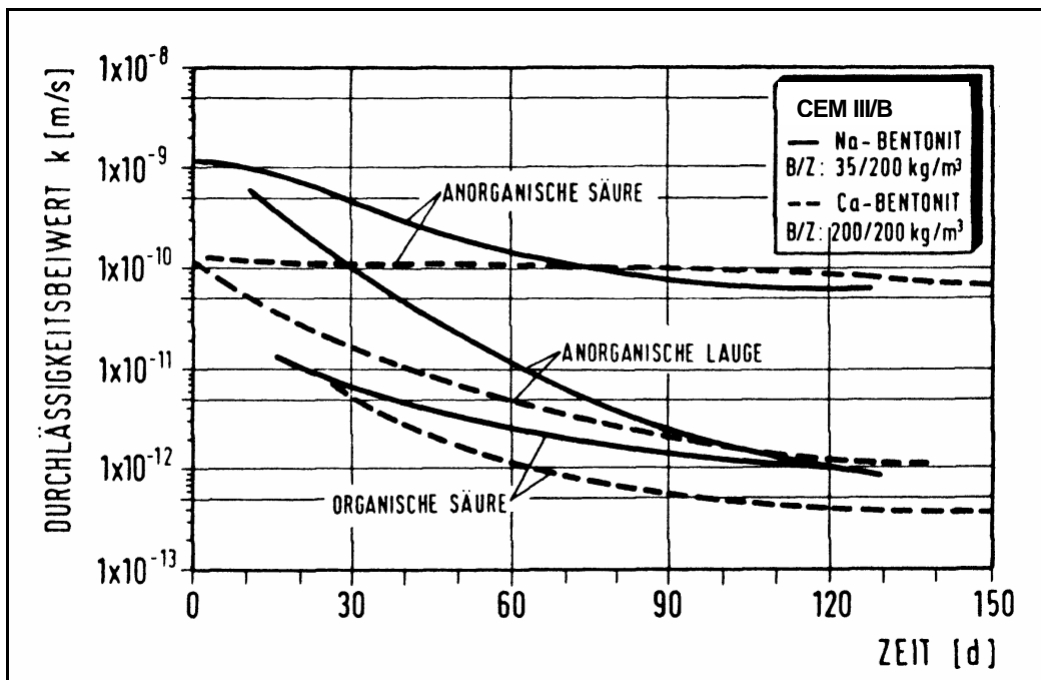


Abb.8: Durchlässigkeitsbeiwert in Abhängigkeit von der Durchströmungsdauer. Durchströmungsmedien: Gemisch anorganischer Säuren (je 33 Volumen-% HCl, H₂SO₄ und HNO₃), Gemisch organischer Säuren (je 50 Volumen-% Essigsäure und Propionsäure) sowie Natronlauge (5 Massen-% NaOH). Prüfkörper: konventionelle Dichtwandmasse auf Basis CEM III/B (aus SIMONS & REUTER 1985).

Im Fall der natriumbentonithaltigen Dichtwandmasse mit einem hüttensandarmen Bindemittel war sowohl bei der Durchströmung mit organischen als auch mit anorganischen Säuren keine Abnahme des k-Wertes zu beobachten.

Die natriumbentonithaltige Dichtwandmasse mit einem hüttensandreichen Bindemittel zeigte hingegen bei einer Beaufschlagung mit den Säuregemischen eine kontinuierliche Abnahme des k-Wertes.

Bei der hochgefüllten calciumbentonithaltigen Masse wurde unabhängig von der Bindemittelsorte bei allen eingesetzten Prüf Flüssigkeiten eine Verringerung des k-Wertes auf unter $1 \cdot 10^{-10}$ m/s festgestellt.

Aus diesen Ergebnissen leiten die Autoren eine Erhöhung der Säurebeständigkeit mit zunehmendem Feststoffgehalt bzw. mit steigendem Hüttensandanteil des Bindemittels ab. Die Durchlässigkeitsversuche mit Natronlauge ergaben bei allen untersuchten Dichtwandrezepturen eine kontinuierliche Abnahme des k-Wertes auf unter $1 \cdot 10^{-10}$ m/s.

Bei einer Durchströmung von konventionellen natriumbentonitbasierten Massen (195 kg/m^3) mit 1 %iger Schwefelsäure stellte GEIL (1989) einen deutlichen Calciumaustrag aus den Prüfkörpern fest. Die Säure führt demnach zu einer massiven Lösung calciumhaltiger Verbindungen wie den Calciumsilicathydraten oder Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

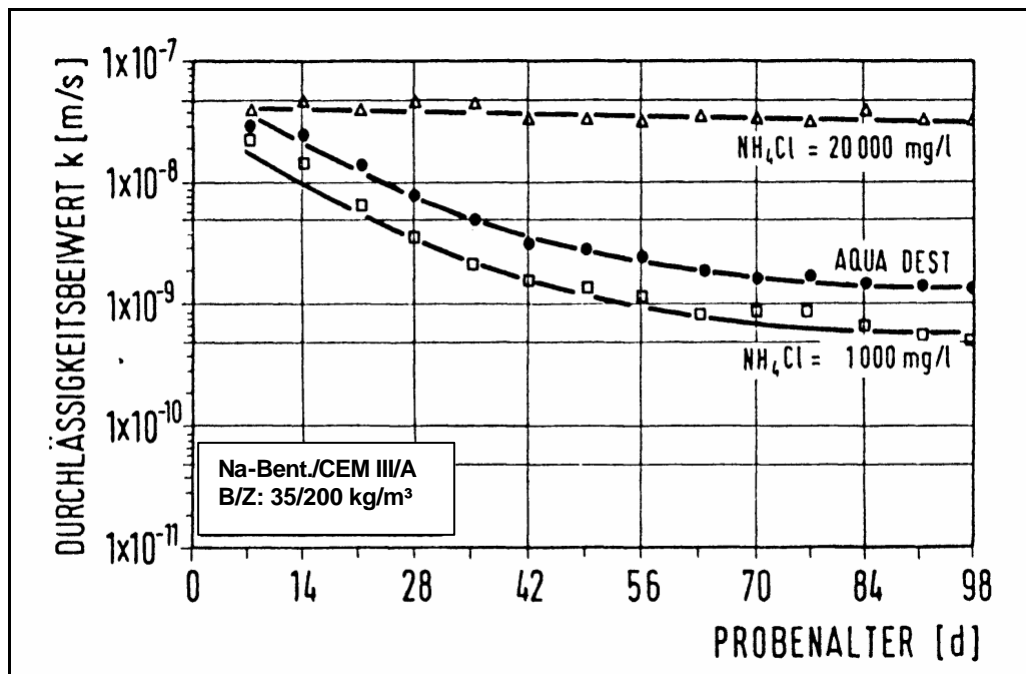


Abb.9: Durchlässigkeitsbeiwert in Abhängigkeit von der Durchströmungsdauer. Durchströmungsmedien: NH_4^+ -Lösungen mit unterschiedlicher Konzentrationen. Prüfkörper: konventionelle Dichtwandmasse auf Basis CEM III/A (aus HERMANN'S et al. 1987).

HERMANNS et al. (1987) führten mit Ammoniumchloridlösungen Durchlässigkeitsversuche an einer konventionellen natriumbentonithaltigen Dichtwandmasse (235 kg/m^3) durch (Abb. 9). Im Fall einer NH_4Cl -Konzentration von 1.000 mg/l wurde dabei eine kontinuierliche Abnahme des k-Wertes beobachtet. Nach 98 Tagen lag der k-Wert bei $5 \cdot 10^{-10} \text{ m/s}$ und unterschied sich damit nicht signifikant vom k-Wert der mit Aqua dest. durchströmten Probe. Bei einer NH_4Cl -Konzentration von 20.000 mg/l war hingegen während der gesamten Versuchsdauer keine Verringerung des k-Wertes festzustellen ($4 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ nach 98 Tagen).

ROGNER (1993) lagerte Dichtwandmassen unterschiedlicher Zusammensetzung über einen Zeitraum von bis zu 800 Tagen in synthetischen Sickerwässern. Alle 56 Tage wurde an den eingelagerten Prüfkörpern die Eindringtiefe der Vicat-Nadel bestimmt. Die Zusammensetzung der verwendeten Lagerungslösungen ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung der von ROGNER (1993) verwendeten Lagerungslösungen.

Inhaltsstoff	Lagerungslösungen			
	Konzentrationen in [mg/l]			
Bezeichnung der Prüflösung	S 3400	S1700	S 850	M 1
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28380	14190	7095	
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3840	1920	960	735
NaCl	46800	23400	1170	37440
KCl				3725
NH_4NO_3	1300	650	325	
Na_2SO_4	57200	28600	14300	12070
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				3700
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$				11550
CH_3COOH				9000

Die mit S gekennzeichneten Lösungen simulieren das elektrolythaltige Sickerwasser einer Sondermülldeponie. S 3400, S 1700 und S 850 enthalten die gleichen Schadstoffspezies und der pH-Wert liegt jeweils im neutralen Bereich. Die Schadstoffkonzentration nimmt jedoch von S 3400 über S 1700 nach S 850 ab.

Durch die säurehaltige Lösung M1 (pH 5,5) wurde das Sickerwasser einer Hausmülldeponie nachgestellt.

In Abbildungen 10 sind exemplarisch die an einer feststoffreichen Dichtwandmasse (490 kg/m³) bestimmten Eindringtiefen der Vicat-Nadel in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer aufgetragen. Neben der Bentonitkomponente enthielt die Masse ein nichtquellfähiges Tonmehl (ca. 30 Massen-%).

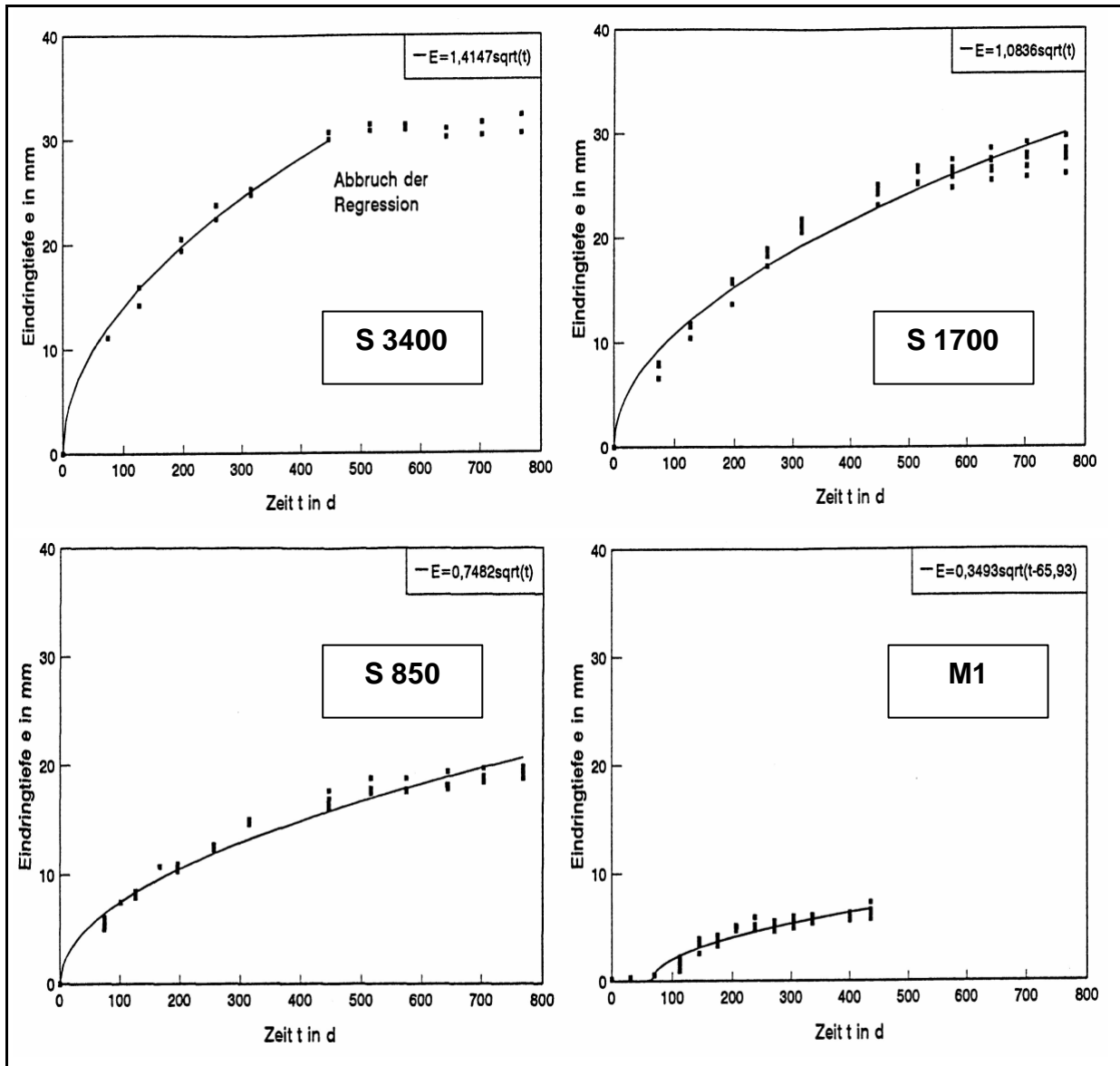


Abb.10: Eindringtiefe der Vicat-Nadel in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer. Lagerungsmedien: Lösungen S 3400, S 1700, S 850 und M 1. Prüfkörper: Calciumbentonithaltige Dichtwandmasse (490 kg/m³) mit nichtquellfähigem Tonmehlanteil (nach ROGNER 1993).

Alle verwendeten Lagerungslösungen verursachten eine Vergrößerung der Nadeleindringtiefen mit zunehmender Lagerungsdauer. Eine Erhöhung der Schadstoffkonzentration (Schadstoffkonzentration S 3400 > S 1700 > S 850) führte zu einer Erhöhung der Eindringtiefen der Vicat-Nadel.

Bei allen eingesetzten Schadstofflösungen wurde eine exponentiell abklingende Aufweichungsgeschwindigkeit festgestellt (Abb. 10). Allerdings weist ROGNER (1993) darauf hin, dass ein Austausch des Lagerungswassers nur alle vier Wochen stattfand, so dass fraglich ist, ob während der gesamten Versuchsdauer eine gleichbleibende Schadstoffkonzentration gewährleistet war. Die langen Intervalle zwischen den Wasserwechseln dürften insbesondere im Fall des Sickerwassers M1 zu einer Pufferung der Säure geführt haben. Hieraus resultiert vermutlich die vergleichsweise geringe Oberflächenaufweichung der in M1 gelagerten Prüfkörper.

Um die chemische Beständigkeit von Dichtwandmassen gegenüber einem Angriff kalklösender Kohlensäure zu ermitteln, führten WIENBERG & KHORASANI (1995) Lagerungsversuche mit sechs verschiedenen Dichtwandmassen durch.

Die Prüfkörper (Prismen und Zylinder) wurden in einem Alter von vier Tagen entformt und in kohlensäurehaltiges Wasser ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100mg/l) eingelagert. Die Lagerungsdauer betrug 56 Tage.

Im 14tägigen Rhythmus wurde an der oberen Stirnseite der Zylinder die Eindringtiefe der Vicat-Nadel bestimmt. Darüber hinaus fanden an den eingelagerten Prismen nach einer Lagerungsdauer von 28, 42 und 56 Tagen Druckfestigkeitsprüfungen nach DIN 1164, Teil 7 (1996) statt.

Alle unter Kohlensäureeinfluss gelagerten Dichtwandmasse zeigten im Vergleich zu in Leitungswasser gelagerten Dichtwandmassen signifikant erhöhte Nadeleindringtiefen und verringerte Druckfestigkeiten. In den Abbildungen 11 und 12 sind exemplarisch die an drei Massen bestimmten Nadeleindringtiefen und einaxialen Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer aufgetragen.

Die feststoffarme natriumbentonithaltige Dichtwandmasse (KT5; 230 kg/m³) wies die größte Abnahme der Druckfestigkeit und die größte Zunahme der Nadeleindringtiefe auf.

Bei der feststoffreichen calciumbentonithaltigen Dichtwandmasse (KT1, 490 kg/m³), die ein nicht quellfähiges Tonmehl enthielt, nahm die Nadeleindringtiefe im Laufe des Versuches hingegen nur geringfügig zu. Auch fiel der Druckfestigkeitsrückgang niedriger aus als im Fall der feststoffarmen Dichtwandmasse.

Die geringste Abnahme der Druckfestigkeit ergab sich bei einer extrem feststoffreichen, erdbetonähnlichen Dichtwandmasse (KT6, 1700 kg/m³), die zu ca. 75% aus Kalksteinmehl bzw. –splitt bestand. Diese hohe Schadstoffbeständigkeit wird von den Autoren auf die aus dem Kalkzuschlag resultierende Pufferkapazität zurückgeführt. Die Eindringtiefe der Vicat-Nadel wurde an der Dichtwandmasse KT6 nicht bestimmt, da der enthaltene Splittanteil zu einer Verfälschung der Ergebnisse geführt hätte.

Aus den USA liegen keine Untersuchungen zum Schadstoffeinfluss auf die mechanisch-hydraulischen Eigenschaften von zementhaltigen Dichtwandmassen vor, da diese, wie in Abschnitt 1.1 beschrieben, dort nicht zur Altlastensicherung eingesetzt werden.

2.3 Diffusiver Schadstofftransport in Dichtwandmassen

Aufgrund der geringen Durchlässigkeit von Dichtwandmassen wird der konvektive Schadstofftransport stark behindert. Somit resultiert der wesentliche Anteil des Schadstoffeintrages in die Dichtwandmasse aus diffusiven Transportprozessen (MÜLLER-KIRCHENBAUER et al. 1988). Die Kenntnis des diffusiven Schadstofftransportes ist notwendig, um bei einem chemischen Angriff Aussagen über den zeitlichen Verlauf des Entfestigungsfortschrittes treffen zu können.

In diesem Abschnitt wird zunächst dargelegt, welche Parameter den diffusiven Transport in porösen Medien steuern. Anschließend erfolgt eine Zusammenstellung der bisher durchgeführten Untersuchungen. Zur Vereinfachung werden bei theoretischen Ausführungen die Dimensionen M (Masse), L (Länge) und T (Zeit) verwendet.

Transportgleichung

Im Fall einer Altlasteneinkapselung mit Hilfe einer Dichtwand kann vereinfachend davon ausgegangen werden, dass auf der Wandinnenseite großflächig eine gleich hohe Schadstoffkonzentration vorliegt, so dass Quertransporte innerhalb der Dichtwand nicht auftreten und mit einem eindimensionalen Transportmodell gearbeitet werden kann.

Bei einer Betrachtung des transportbestimmenden Prozesses Diffusion lässt sich der Schadstofftransport durch folgende Gleichung beschreiben:

$$D_{\text{eff}} \cdot \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} - \frac{\partial \mu}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

In der Gleichung bedeuten:

μ : Massenkonzentration des Schadstoffes in der Lösung [ML^{-3}]; D_{eff} : effektiver Diffusionskoeffizient [L^2T^{-1}]; t : Zeit [T]; x : Diffusionsweg [L].

In Abbildung 13 ist die Konzentrationsverteilung des diffundierenden Stoffes über die Eindringtiefe für den Fall einer Moving boundary aufgetragen. Es ergibt sich ausgehend von der exponierten Oberfläche zunächst ein Konzentrationsplateau (Zone des diffusiven Ausgleiches). Im Anschluss daran stellt sich ein Konzentrationsabfall ein. Der abfallende Ast der Kurve weist dabei stets einen Wendepunkt auf. Da die Schadstoffkonzentration in der Zone des diffusiven Ausgleiches der Konzentration in der umgebenden freien Lösung entspricht, liegt auch an der Grenzfläche eine gleichbleibende Schadstoffkonzentration vor. Die Grenzfläche wandert daher mit der konstanten Geschwindigkeit v_a durch den Prüfkörper.

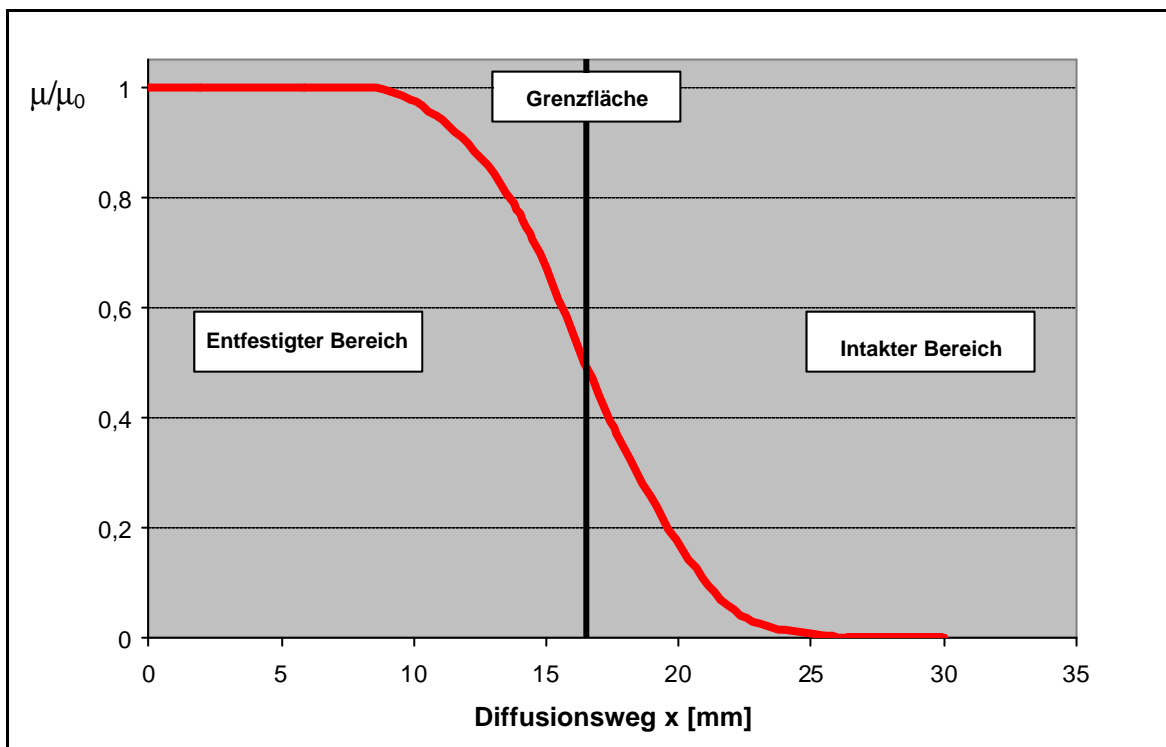


Abb. 13: Diffusionsprofil (Moving boundary). Konzentrationsverteilung innerhalb eines einseitig an der Stelle $x=0$ mit der relativen Konzentration $\mu/\mu_0=1$ beaufschlagten Prüfkörpers nach 70 Tagen Diffusionszeit. Diffusionskoeffizient D_a : $2 \cdot 10^{-12}$ m/s²; Geschwindigkeit der Grenzfläche v_a : $2,8 \cdot 10^{-9}$ m/s.

Bisher an Dichtwandmassen durchgeführte Diffusionsversuche

WIENBERG & FÖRSTNER (1994) führten an unterschiedlichen Dichtwandmassen Diffusionsversuche mit radioaktiv markierten organischen Schadstoffen in Anlehnung an ANS-16.01 (1984) durch. Bei diesem Verfahren werden schadstoffhaltige Prüfkörper in Wasser gelagert und es wird die Schadstoffmenge registriert, die innerhalb vorgegebener Zeitintervalle aus der kontaminierten Probe in das Lagerungswasser diffundiert.

Neben den vergleichsweise gut wasserlöslichen Verbindungen 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Toluol und 1,1,2-Trichlorethan wurde auch das schlechter wasserlösliche 1,2-Dichlorbenzol sowie das lipophile Anthracen verwendet.

In Tabelle 4 sind exemplarisch die an einer feststoffarmen natriumbentonithaltigen Masse (KT5, 230 kg/m³) gemessenen apparenten Diffusionskoeffizienten sowie die jeweiligen Retardationskoeffizienten zusammengestellt.

Tab.4: Apparente Diffusionskoeffizienten D_a , Diffusionskoeffizienten in Wasser D_0 sowie Retardationskoeffizienten R für verschiedene organische Schadstoffe (nach WIENBERG & FÖRSTNER 1994).

Parameter	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	Toluol	1,1,2-Trichlorethan	1,2-Dichlorbenzol	Anthracen
D_a [m/s ²]	$4,6 \cdot 10^{-13}$	$5,5 \cdot 10^{-13}$	$7,2 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$9,4 \cdot 10^{-14}$
D_0 [m/s ²]	$5,7 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$8,1 \cdot 10^{-10}$	$7,3 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$
R [-]	26,76	31,42	24,3	829,89	135,57

Gut wasserlösliche Verbindungen wurden demnach deutlich weniger retardiert als schlechter lösliche Schadstoffe.

Zudem wurden die Impedanzfaktoren der Dichtwandmassen im Rahmen von Diffusionsversuchen an arretiert gelagerten (im Schalkörper befindlichen) Prüfkörpern bestimmt (FÖRSTNER et al. 1995). Zur Vermeidung von Sorptionseffekten wurde dabei tritiiertes Wasser als idealer Tracer eingesetzt. Unter der Annahme, dass der diffusive Transport von ³H₂O nicht durch sorptive Einflüsse behindert wird (d.h. $R = 1$), kann mit Hilfe der Gleichungen 5 und 6 der Impedanzfaktor der jeweiligen Dichtwandmasse errechnet werden (Literaturwert D_0 für ³H₂O: $5,5 \cdot 10^{-9}$ [m/s²] (LIDE 2004)).

Bei allen untersuchten Dichtwandmassen ergaben sich extrem geringe Impedanzen zwischen 0,002 (feststoffreiche Einphasenmasse; 500 kg/m³) und 0,02 (feststoffarme Masse; 230 kg/m³). Die ermittelten Werte unterschreiten die Impedanzen dicht gepackter Tone (ca. 0,1) damit um mindestens eine Zehnerpotenz.

Die niedrigen Impedanzfaktoren resultieren vermutlich daraus, dass nur etwa die Hälfte des Porenraums für die Schadstoffdiffusion zur Verfügung steht. Isolierte Poren, die nicht mit dem übrigen Porensystem kommunizieren sowie Bereiche mit extrem kleinen Porenradien und blind endende Porenkanäle behindern den Schadstofftransport.

Bei Diffusionsversuchen (arretierte Prüfkörperlagerung) mit radioaktivem ^{36}Cl wurden von FÖRSTNER et al. (1995) Diffusionsprofile bestimmt, die ausgehend von der exponierten Oberfläche ein deutliches Maximum durchlaufen (Abb.14).

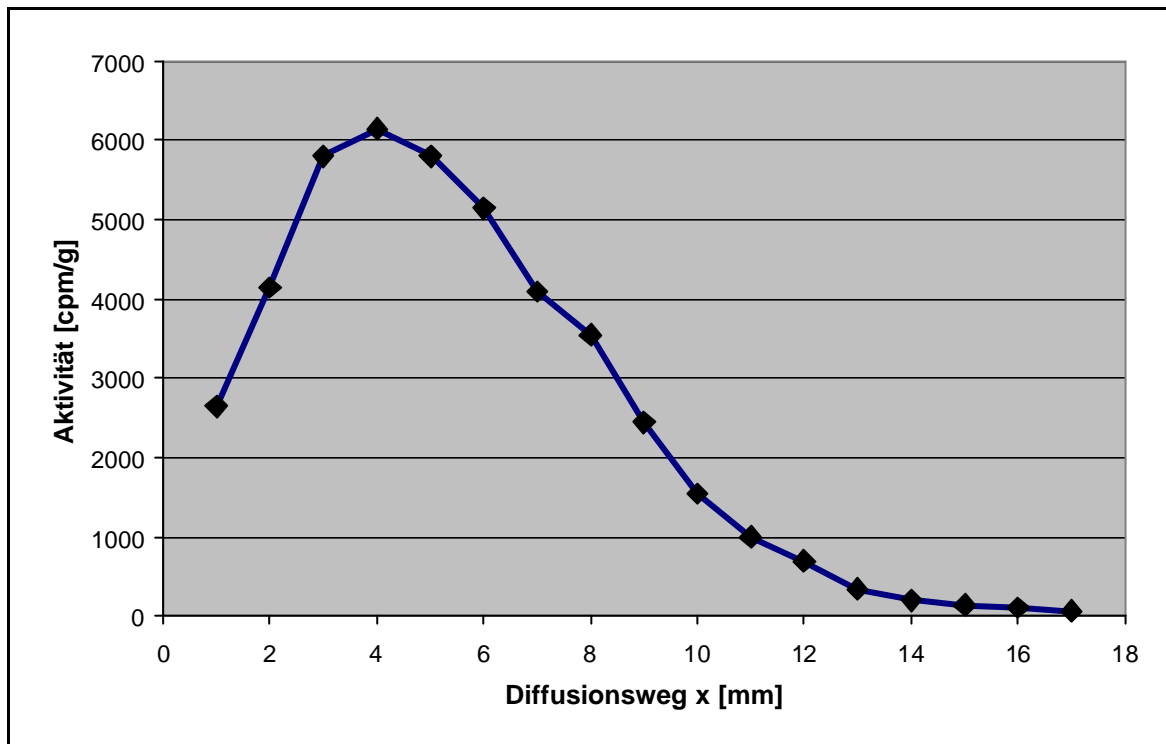


Abb.14: Diffusionsprofil nach 28tägiger Lagerung. Lagerungsmedium: ^{36}Cl -haltigen wässrigen Lösung (Aktivität 5000 cpm/ml). Prüfkörper: feststoffreiche Dichtwandmasse (490 kg/m^3) (nach FÖRSTNER et al. 1995).

Dieser Profilverlauf konnte gut durch eine iterative Anpassung nach dem Modell der Moving boundary beschrieben werden. Das Aktivitätsmaximum des Profils liegt über der Aktivität der Lagerungslösung (5000 cpm/ml). Demnach findet eine Schadstoffadsorption an der Feststoffmatrix statt. Der Aktivitätsabfall in Richtung der Prüfkörperoberfläche ist vermutlich dadurch zu erklären, dass sorptionsbeeinflussende Bestandteile aus den oberflächennahen Bereichen in die freie Lösung diffundieren. Hierdurch nimmt die Sorptionskapazität der Dichtwandmasse zur offenen Stirnseite hin stark ab.

3 Versuche - Material und Methoden

3.1 Verwendete Dichtwandmassen

Insgesamt wurden neun verschiedene werksfertige Dichtwandmassen untersucht. Als Dichtwandmasse bezeichnet man den mit Wasser zu einer Suspension angerührten und anschließend erhärteten Dichtwandbaustoff. Die Zusammensetzung des trockenen Dichtwandbaustoffes wird durch die Rezeptur angegeben. Alle verwendeten Rezepturen enthielten ein identisch zusammengesetztes hüttensandreiches Spezialbindemittel. Als Bentonit wurde entweder ein aktivierter zementstabiler Natriumbentonit oder ein Calciumbentonit eingesetzt. Die Montmorillonitgehalte der Bentonite lagen zwischen 75 und 80 Massen-%. Als Nebengemengteile traten Calcit, Dolomit, Feldspat und Quarz auf. Die genaue Zusammensetzung der Bindemittel- und der Bentonitkomponente unterliegen dem Firmengeheimnis und werden daher nicht näher beschrieben.

Zwei Rezepturen enthielten als Füller ein nach DIN 4226, Teil 1 (2001) überwacht Kalkmergelmehl mit einem Kalkgehalt von ca. 66 Massen-%.

Die Bezeichnung der einzelnen Dichtwandmassen sowie eine Kurzbeschreibung der Rezepturen ist in Tabelle 5 aufgeführt. Als bezogener Kalkmergelgehalt [-] der Rezeptur wird der Quotient aus Kalkmergelgehalt [Massen-%] zu Bentonitgehalt [Massen-%] bezeichnet.

Der Feststoffgehalt [kg/m^3] gibt an, wie groß die Feststoffmasse in einem Kubikmeter Dichtwandsuspension ist. Der Feststoff in der Dichtwandsuspension besteht dabei aus den Komponenten der Rezeptur (Bindemittel, Bentonit und gegebenenfalls Füller).

Es ist zu beachten, dass mit abnehmendem Feststoffgehalt ein höherer Bentonitgehalt benötigt wird, um eine ausreichend stabile Suspension herstellen zu können. Mit abnehmendem Feststoffgehalt steigt somit der Bentonitgehalt der Dichtwandrezeptur auf Kosten des Bindemittelgehaltes an.

Da zur Herstellung der Dichtwandmasse Na-250 sowie der kalkmergelhaltigen Dichtwandmassen Na-250K bzw. Na-250KK Suspensionen mit dem gleichen Feststoffgehalt angerührt wurden (250 kg/m^3), ist der Bentonitgehalt der jeweiligen Rezepturen identisch. Mit steigendem Füllergehalt nimmt zwangsläufig der Bindemittelgehalt ab.

Tab. 5: Bezeichnung der verwendeten Dichtwandmassen und Kurzbeschreibung der Rezepturen. Bezogener Kalkmergelgehalt [·]: Kalkmergelgehalt [Massen-%] bezogen auf den Bentonitgehalt [Massen-%.] der Rezeptur.

Dichtwand-masse	Kurzbeschreibung Rezepturen	Feststoff-gehalt [kg/m³]
Na-230	Hüttensandreiches Spezialbindemittel Aktivierter Na-Bentonit	230
Na-250		250
Na-400		400
Na-540		540
Na-250K	Hüttensandreiches Spezialbindemittel Aktivierter Na-Bentonit Bezogener Kalkmergelgehalt 0,7	250
Na-250KK	Hüttensandreiches Spezialbindemittel Aktivierter Na-Bentonit Bezogener Kalkmergelgehalt 1,4	250
Ca-300	Hüttensandreiches Spezialbindemittel Ca-Bentonit	300
Ca-400		400
Ca-500		500

3.2 Herstellung der Prüfkörper

Das Anmischen der Dichtwandsuspensionen erfolgte in 3-Liter Kunststoffbechern. Hierbei wurden 1800 g Leitungswasser vorgelegt (chemische Analyse Tab. 7). Anschließend wurde die Rührwelle des verwendeten hoctourigen Rührers (Fa. IKA; Typ RE 166) azentrisch in den Kunststoffbecher eingesetzt. Der Rührer wurde gestartet (Drehzahl 5.000 U/min) und der abgewogene Baustoff innerhalb von 30 Sekunden kontinuierlich zugegeben. Die Mischdauer betrug 5 Minuten, wobei die Zeitnahme ab dem Beginn der Baustoffzugabe erfolgte.

Nach Abschluss des Rührvorganges wurde die Frischsuspension in Zylinderformen (120 mm Höhe, 100 mm Innendurchmesser) gegossen. Die Lagerung der Prüfkörper erfolgte für 24 Std. an der Luft (20 °C und 65% relative Luftfeuchte). Im Anschluss daran wurden die Formen bis zu einem Probenalter von 28 Tagen in Leitungswasser gelagert.

Zur Sicherstellung gleichbleibender Suspensionseigenschaften wurden an jedem zehnten Ansatz der Dichtwandmasse Na-230 und an jedem Ansatz der übrigen Dichtwandmassen folgende rheologischen Kennwerte der frisch angemischten Suspensionen ermittelt:

- Marshzeit in Anlehnung an DIN V 4126, Teil 100 (1996). Die Marshzeit ist der zentrale Wert zur Beurteilung der Konsistenz einer Dichtwandsuspension und sollte etwa 40 Sekunden betragen.
- Fließgrenze mit Hilfe des Kugelharfengerätes nach DIN V 4126, Teil 100 (1996). Um eine ausreichende Stützwirkung im Dichtwandschlitz zu erreichen, sollte die Fließgrenze einer Dichtwandsuspension nicht unter 20 N/m² liegen.
- Filtratwasser nach DIN V 4126, Teil 100 (1996).
- Wasserabsetzen: Zur Ermittlung des Wasserabsetzens wurde die frische Suspension in einen 250 cm³ fassenden Messzylinder gegeben. Der Messzylinder wurde mit einem Verdunstungsschutz versehen und für 24 h stehen gelassen. Anschließend wurde die Menge des überstehenden Wassers mit Hilfe eines 10 ml Messzylinders bestimmt.

Das Absetzmaß für einen Liter Suspension ergibt sich aus:

$$\text{Absetzmaß} = \frac{\text{überstehende Wassermenge [ml]}}{2,5} \quad [\text{Vol.-%}] \quad (9)$$

- Suspensionsdichte: Zur Bestimmung der Suspensionsdichte wurde die frische Suspension in das Litergefäß des Einlaufgerätes nach BÖHME gefüllt. Die überschüssige Suspension wurde mit einem Abstreichlineal entfernt und die Masse der Suspension wurde durch Wägung auf 0,1 g genau bestimmt.

Die durchschnittlichen Suspensionskennwerte der untersuchten Suspensionen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tab.6: Rheologische Parameter der Suspensionen bei der Herstellung der Dichtwandmassen (gemittelte Werte).

Dichtwand-masse	Anzahl Messungen	W/F	Marsh -zeit [s]	Fließ-grenze [N/m ²]	Filtrat-wasser [ml]	Wasser-absetzen [%]	Suspensions - dichte [g/dm ³]
Na-230	52	4,0	40	47,0	39	0,6	1145,9
Na-250	4	3,6	40	36,8	48	0,9	1155,9
Na-400	4	2,15	40	45,5	75	1,0	1245,7
Na-540	4	1,5	38	45,5	89	1,2	1344,3
Na-250K	4	3,6	38	45,5	50	0,8	1155,4
Na-250KK	4	3,6	40	45,5	49	0,6	1156,9
Ca-300	4	3,0	38	26,2	72	0,6	1189,7
Ca-400	4	2,15	38	35,6	75	0,6	1256,5
Ca-500	4	1,6	38	35,6	80	0,2	1316,7

3.3 Schadstoffe und Schadstoffkonzentrationen

3.3.1 Verwendete Schadstoffe

Die Lagerung der verschiedenen Dichtwandmassen erfolgte in Lagerungslösungen, die Magnesium, Sulfat oder Kohlensäure enthielten. Diese Schadstoffspezies sind nach DIN EN 206, Teil 1 (2001) als betonaggressiv eingestuft. Ihre Verwendung ermöglicht es zu überprüfen, ob eine Beurteilung der Schadstoffbeständigkeit von Dichtwandmassen nach den Normvorgaben von DIN EN 206, Teil 1 (2001) zulässig ist. Zudem treten die eingesetzten Schadstoffe häufig im Bereich von Altlasten auf. Die Untersuchung der Beständigkeit von Dichtwandmassen gegenüber diesen Schadstoffspezies hat daher eine hohe Praxisrelevanz.

Die Herstellung von magnesium- und sulfathaltigen Lösungen erfolgte mit Hilfe von Magnesiumchlorid-Hexahydrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) und Natriumsulfat (Na_2SO_4). Zur Herstellung von kohlensäurehaltigem Wasser wurde CO_2 in Leitungswasser eingeleitet (Abschnitt 3.4).

3.3.2 Massenkonzentrationen, Stoffmengenkonzentrationen und Aktivitäten

Konzentrationsgrenzwerte für Inhaltstoffe wässriger Lösungen werden von Richtlinien, Gesetzestexten (z.B. Trinkwasserverordnung) und DIN-Normen im Allgemeinen als Massenkonzentrationen μ [mg/l] angegeben.

Die Stoffmengenkonzentration c [mol/l] findet bei Fragestellungen Verwendung, bei denen wesentlich ist, wie viele Teilchen eines gelösten Stoffes pro Volumen Lösungsmittel vorhanden sind.

Bei stark verdünnten elektrolythaltigen Lösungen kann die Aktivität a [mol/l] einer Ionensorte der Stoffmengenkonzentration c [mol/l] zahlenmäßig gleichgesetzt werden. Mit steigender Stoffmengenkonzentration kommt es zu einer verstärkten gegenseitigen Abschirmung der Ionen sowie zur vermehrten Bildung aquatischer Komplexe (z.B. CaSO_4^0 , MgOH^- usw.). Beide Effekte führen dazu, dass die Aktivität der betrachteten Ionenspezies kleiner ist als die Stoffmengenkonzentration.

3.3.3 Massenkonzentrationen, Stoffmengenkonzentrationen und Aktivitäten der verwendeten Lagerungswässer

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit besteht darin, zu überprüfen, ob eine Beurteilung der Schadstoffbeständigkeit von Dichtwandmassen nach DIN EN 206, Teil 1 (2001) zulässig ist. Die Norm gibt Schadstoffkonzentrationen in Form von Massenkonzentrationen an. Daher werden auch die Konzentrationen der in den Lagerungsversuchen verwendeten Schadstoffe standardmäßig ebenfalls in Form von Massenkonzentrationen μ [mg/l] angegeben.

Bei den magnesiumhaltigen Lösungen wurde untersucht, welchen Einfluss die Magnesiumaktivität auf die Aufweichungsgeschwindigkeit des Baustoffes hat.

Die Magnesiumaktivitäten in den verwendeten Lagerungslösungen wurden mit Hilfe des Programms PHREEQC (PARKHURST 1995) berechnet. Grundlage der Aktivitätsberechnungen sind die Analysedaten des verwendeten Leitungswassers (Tab. 7).

Tab. 7: Analyse des verwendeten Anmach- und Lagerungswassers (Leitungswasser Ennigerloh)¹.

alle Angaben in mmol/l											
pH	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	K	Si	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Alk
7,82	1,6	n.n.	0,2	n.n.	1,3	0,1	0,1	0,9	0,2	0,5	3,5
n.n. = nicht nachweisbar											

Zu diesen Hintergrundwerten wurden die Konzentrationen an Magnesium, Natrium, Chlorid und Sulfat addiert, die sich aus der Zugabe von MgCl₂ bzw. Na₂SO₄ ergaben. Aus den so erhaltenen Stoffmengenkonzentrationen wurde die Ionenstärke der Lösung ermittelt (Gl. 10).

$$I = 0,5 \cdot \sum \frac{c_i}{c^*} \cdot z_i^2 \quad (10)$$

Dabei ist I die Ionenstärke [], c_i ist die Stoffmengenkonzentration [mol/l], c* ist die Standardstoffmengenkonzentration [1 mol/l] und z_i die Ladungszahl des Ions i.

Mit Hilfe der DAVIES-Gleichung erfolgt die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für alle in der Lösung vorliegenden Ionenspezies.

$$\log \gamma_i = -L \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0,3 \cdot I \quad (11)$$

γ_i ist der Aktivitätskoeffizient des Ions i [-], Λ ist ein temperaturabhängiger Koeffizient [-].

Aus den Aktivitäten der Ionenspezies ermittelt das Programm mit Hilfe der in einer Datenbank hinterlegten thermodynamischen Stabilitätskonstanten die Aktivitäten und anschließend die Stoffmengenkonzentrationen der entstandenen aquatischen Komplexe. Anschließend werden unter Berücksichtigung der Komplexkonzentrationen die Konzentrationen aller vorhandenen Spezies neu berechnet. Die resultierende korrigierte Ionenstärke dient als Ausgangswert für den nächsten Iterationsschritt.

¹ Die Analyse der Kationen erfolgte durch ein Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES; Gerät: Varian Vista), die der Anionen mittels Ionenchromatographie (Gerät: Dionex, DX 500). Die Alkalinität wurde durch HCl-Titration und der pH-Wert potenziometrisch ermittelt.

Die DAVIES-Gleichung ist bis zu einer Ionenstärke von $I \approx 0,5$ hinreichend genau (DAVIES 1938). Bei den verwendeten Lagerungslösungen traten nur Ionenstärken bis 0,41 auf. Somit war die Berechnung der Aktivitäten mittels PHREEQC bei allen Lagerungslösungen zulässig (Tab.8).

Tab.8: Massenkonzentrationen, Stoffmengenkonzentrationen, Aktivitätskoeffizienten und Aktivitäten von Magnesium bei den verwendeten magnesiumhaltigen Lagerungslösungen.

MgCl ₂ -Lösungen			
Massen- konzentration $\mu_{\text{Mg}^{2+}}$ [mg/l]	Stoffmengen- konzentration $c_{\text{Mg}^{2+}}$ [mmol/l]	Aktivitäts- koeffizient $\gamma_{\text{Mg}^{2+}}$ [-]	Aktivität $a_{\text{Mg}^{2+}}$ [mmol/l]
125	5,14	0,58	3,0
250	10,28	0,51	5,29
500	20,57	0,44	9,16
1.000	41,15	0,38	15,65
2.000	83,20	0,33	26,98
MgCl ₂ + Na ₂ SO ₄ – Lösungen (Sulfatkonzentration 7.500 mg/l)			
Massen- konzentration $\mu_{\text{Mg}^{2+}}$ [mg/l]	Stoffmengen- konzentration $c_{\text{Mg}^{2+}}$ [mmol/l]	Aktivitäts- koeffizient $\gamma_{\text{Mg}^{2+}}$ [-]	Aktivität $a_{\text{Mg}^{2+}}$ [mmol/l]
125	5,14	0,57	3,10
1.000	41,15	0,17	7,31

Bei einer MgCl₂-Lösung mit einer Magnesiumkonzentration von 5,14 mmol/l (125 mg/l) ergibt sich für Mg²⁺ ein Aktivitätskoeffizient von 0,58. Im Vergleich zu einer stark verdünnten Lösung ($\gamma = 1$) erfolgt demnach eine erhebliche Reduzierung der Reaktivität der Mg²⁺-Ionen. Eine Erhöhung der Magnesiumkonzentration von 10,28 mmol/l (250 mg/l) auf 83,20 mmol/l (2.000 mg/l) führt zu einer Verringerung des Aktivitätskoeffizienten von 0,51 auf 0,33 (Tab. 8).

Innerhalb des Konzentrationsintervalls zwischen 10,28 mmol/l (250 mg/l) und 83,20 mmol/l (2.000 mg/l) besteht eine näherungsweise lineare Abhängigkeit zwischen der Magnesiumstoffmengenkonzentration c [mmol/l] und der Magnesiumaktivität a [mmol/l] (Abb. 15).

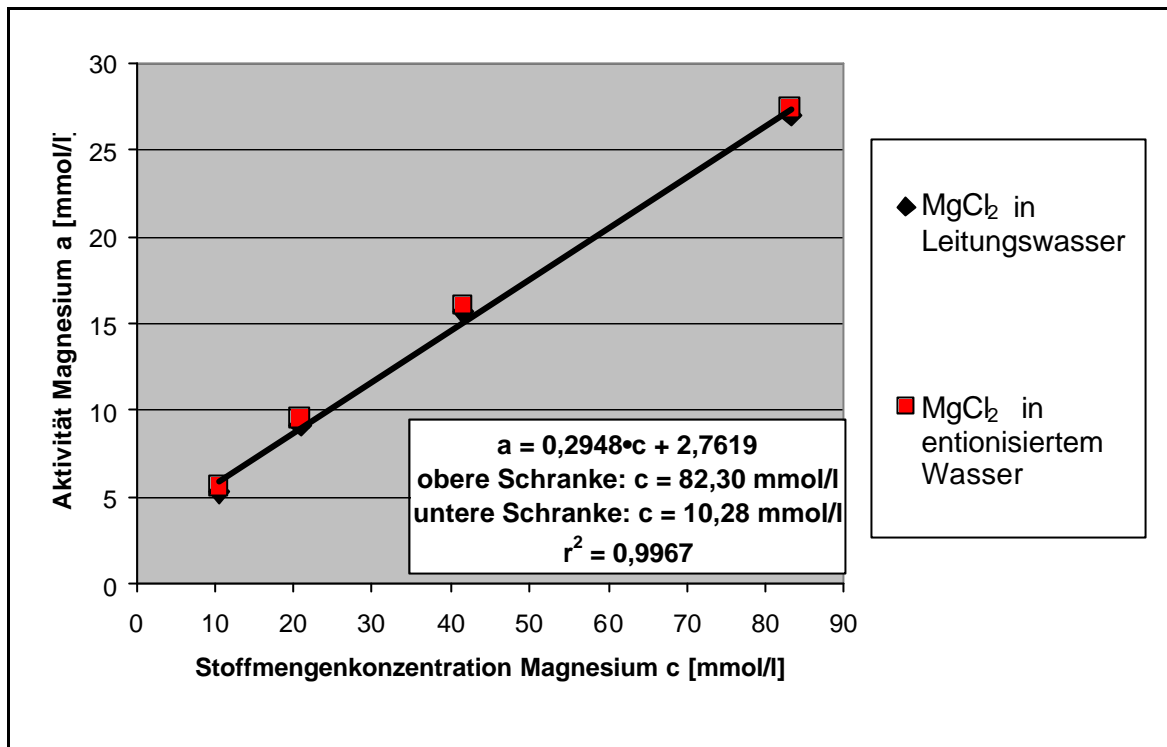


Abb.15: Magnesiumaktivität a einer MgCl_2 -Lösung als Funktion der Magnesiumkonzentration c. Lösungsmittel Leitungswasser bzw. entionisiertes Wasser.

Da für die Lagerungsversuche große Wassermengen benötigt wurden (ca. 60 m^3), erfolgte die Anmischung der Lösungen grundsätzlich mit Leitungswasser. Um den Einfluss der gelösten Inhaltsstoffe des Leitungswassers auf die Magnesiumaktivität der Lösung abschätzen zu können, sind in Abbildung 15 auch die Aktivitäten dargestellt, die sich bei einer Verwendung von entionisiertem Wasser ergeben. Der Einfluss des Leitungswassers auf die Magnesiumaktivität der Lösung ist demnach vernachlässigbar. Des Weiteren sind die Mg^{2+} -Konzentrationen und die Sulfatkonzentrationen des Leitungswassers (Tab.7) so gering, dass sie keinen Einfluss auf die Angriffswirkung der mit Leitungswasser angesetzten Lösungen haben.

3.4 Lagerungsversuche

Bei den Lagerungsversuchen wurden Prüfkörper in einem vorgegebenen Prüfkörperalter für eine festgelegte Versuchsdauer in schadstoffhaltigen Lösungen definierter Zusammensetzung oder in Leitungswasser (Referenzproben) gelagert. Ziel war es, den schadstoffspezifischen Einfluss auf die mechanisch-hydraulischen Eigenschaften und die mineralogische Zusammensetzung der Prüfkörper zu untersuchen.

An festgelegten Prüfterminen erfolgte die Bestimmung der mechanischen und hydraulischen Kennwerte der im Lagerungsmedium gelagerten Prüfkörper (Abschnitt 3.5).

Prüfkörperpräparation

Prüfkörper, an denen mechanische oder hydraulische Kennwerte ermittelt wurden, wurden freien Lagerungsversuchen unterzogen. Bei diesen Versuchen wurden die Prüfkörper vor Beginn der Lagerung entformt und auf einem Kunststoffgitter in der Schadstofflösung gelagert. Hierdurch standen die Prüfkörper allseitig mit der Schadstofflösung in Kontakt.

Nach dem Entformen wiesen die Prüfkörper eine Höhe von ca. 120 mm und einen Durchmesser von ca. 100 mm auf. Um die Auswirkung von Sedimentationseffekten zu minimieren, wurden alle Prüfkörper im Kopfbereich mit Hilfe einer halbautomatischen Fräse (Fa. Schindler; Typ SKF 849B) bis auf eine Prüfkörperhöhe von ca. 100 mm abgeglichen.

Prüfkörper, an welchen chemische oder mineralogische Untersuchungen durchgeführt werden sollten, wurden arretiert, d.h. im Schalkörper eingelagert. Dadurch war gewährleistet, dass der Schadstoffangriff nur eindimensional über die der Schadstofflösung zugewandten Probenstirnseite erfolgte. Zur Vermeidung des Einflusses von Sedimentationseffekten wurde dabei die Stirnfläche der Lagerungslösung ausgesetzt, die während des Erhärtungsprozesses die Unterseite des Prüfkörpers gebildet hatte. Zu Beginn des Lagerungsversuches betrug das Prüfkörperalter sowohl bei der freien als auch bei der arretierten Lagerung 28 Tage.

Lagerung in Magnesium- bzw. Sulfatlösungen

Es wurden jeweils 2 Prüfkörper in mit 10 Liter Schadstofflösung gefüllten Eimern (20 Liter Fassungsvermögen) eingelagert. Durch einen Austausch der Prüflösung im 14tägigen Rhythmus wurde eine näherungsweise gleichbleibende Schadstoffkonzentration über die gesamte Versuchsdauer von maximal 273 Tagen gewährleistet.

Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser

Eine Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser kann nicht in Form einer Eimerlagerung erfolgen, da die eingelagerten Prüfkörper den pH-Wert des Lagerungswassers puffern würden, sodass es bereits nach kurzer Zeit zu einer Neutralisation der Säure käme. Um einen gleichbleibenden sauren Angriff zu gewährleisten, wurde eine ständige Umströmung der Prüfkörper mit frischem kohlensäurehaltigen Wasser realisiert.

Versuchstechnisch kann diese Anforderung mit Hilfe eines von WIENBERG (2004) vorgeschlagenen Versuchsaufbaus erreicht werden (Abb. 16). Dabei wird ein kontinuierlicher Leitungswasserzufluss (Regelung über einen Durchflussmesser) in einen Vorlagebehälter eingebracht. Das im Vorlagebehälter befindliche Wasser wird mit einem konstanten CO₂-Strom begast. Der Gasstrom wird dabei ebenfalls über einen Durchflussmesser geregelt. Über einen Überlauf gelangt das kohlensäurehaltige Wasser des Vorlagebehälters in den Lagerungsbehälter, umströmt die Proben und fließt über einen Überlauf ab.

Zur Kontrolle gleichbleibender Versuchsrandbedingungen wurden in regelmäßigen Abständen der pH-Wert und die Temperatur des Lagerungswassers gemessen. Während der gesamten Versuchsdauer lag der pH-Wert des Lagerungswassers zwischen pH 5,68 und pH 6,20 und die Wassertemperatur zwischen 15,5 °C und 18,6 °C.

Zudem wurde einmal wöchentlich die CO_{2(aq)}-Konzentration [mg/l] im Lagerungswassers entsprechend DIN 4030, Teil 2 (1991) bestimmt. Diese lag zwischen 93 mg/l und 122 mg/l.

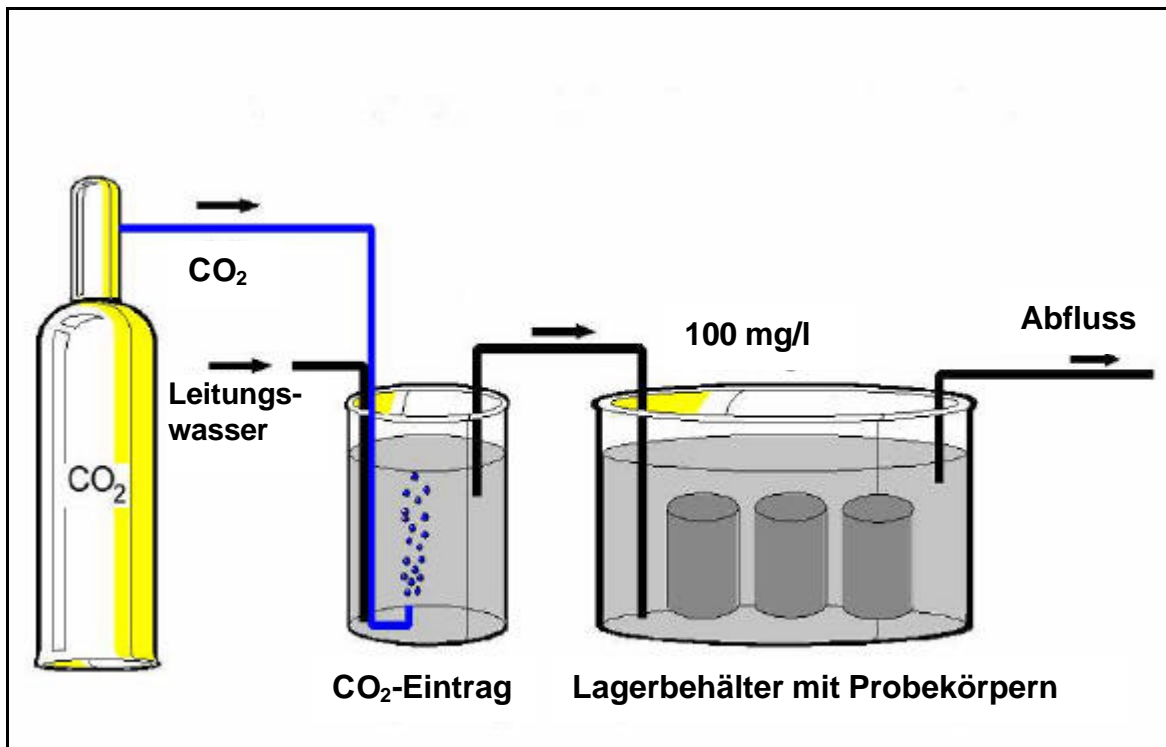


Abb.16: Versuchsaufbau zur Simulation eines Kohlensäureangriffes auf Dichtwandmassen (nach WIENBERG 2004).

Eine Zusammenstellung aller verwendeten Lagerungslösungen und der an den eingelagerten Dichtwandmassen durchgeführten Untersuchungen kann der Versuchsmatrix in Abschnitt 3.7 entnommen werden.

3.5 Mechanische und hydraulische Untersuchungen

Ziel der mechanischen und hydraulischen Untersuchungen war es, die Veränderung der Oberflächenaufweichung, Masse, Abmessungen, Festigkeit und Durchlässigkeit der in schadstoffhaltigen Lösungen gelagerten Prüfkörpern zu bestimmen. Die Längenänderung und die bezogene Masse wurde durch Vermessen bzw. Wiegen der Prüfkörper, die Oberflächenaufweichung mit Hilfe des Vicat-Versuches und die einaxiale Druckfestigkeit mit Hilfe des einaxialen Druckversuches bestimmt. Zur Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes wurden Durchlässigkeitsversuche in der Triaxialzelle durchgeführt.

Um eine Aussage über den Einfluss des Lagerungsmedium treffen zu können, wurden diese Kennwerte mit den entsprechenden Kennwerten eines gleich alten in Leitungswasser gelagerten Referenzprüfkörpers verglichen (Referenzversuch: Lagerung in Leitungswasser).

3.5.1 Vicat-Versuch

Die Bestimmung der Eindringtiefe der Vicat-Nadel erfolgte alle 28 Tage über eine maximale Lagerungsdauer von 182 Tagen.

Vorversuch zum Einfluss von Sedimentationseffekten

In Vorversuchen wurde geprüft, ob die chemische Beständigkeit der oberen Prüfkörperbereiche durch Sedimentationseffekte in der frischen Suspension herabgesetzt wird. Hierzu wurden Prüfkörper der Dichtwandmasse Na-230 mit einer Höhe von 30 cm hergestellt. Vor Beginn des Lagerungsversuches wurden im Kopfbereich der Prüfkörper 2 cm abgetragen und der verbleibende Prüfkörper in vier Segmente gleicher Höhe unterteilt (von oben nach unten: A bis D). Anschließend wurden alle Segmente in einer Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l) gelagert. Zwischen den an verschiedenen Segmenten bestimmten Nadeleindringtiefen ergaben sich keine signifikanten Unterschiede (Anhang III; Abb.III.1). Die an der oberen Stirnseite eines Dichtwandzylinders bestimmte Oberflächenaufweichung ist demnach ein Maß für die Beständigkeit des gesamten Prüfkörpers.

Versuchsdurchführung

Die bei den Vicat-Versuchen verwendete Vicat-Nadel entsprach DIN EN 196, Teil 3 (1990). Bei dem eingesetzten Vicat-Gerät wird die Position der Nadel durch eine Messuhr (Genauigkeit von $\pm 0,01$ mm) angezeigt.

Zur Bestimmung der Oberflächenaufweichung wurde die Stirnseite der Prüfkörper normal zur Vicat-Nadel positioniert und die Nadel soweit abgesenkt, dass ihre Spitze die Stirnseite des Prüfkörpers berührte. Die Anfangsposition der Nadel wurde an der Messuhr abgelesen, die Arretierung der Nadel gelöst und anschließend die Endposition notiert.

An jedem Prüftermin erfolgten fünf Einzelmessungen. Die Messpunkte waren dabei gleichmäßig über die Stirnfläche verteilt und lagen mindestens zwei cm von der Prüfkörperkante entfernt.

3.5.2 Bestimmung der Längenänderung und der bezogenen Masse

Die Bestimmung der Längenänderung und der bezogenen Masse erfolgte alle 28 Tage über eine Lagerungsdauer von 182 Tagen. Am jeweiligen Prüftermin wurde der Prüfkörper zunächst mit einem Tuch vorsichtig abgetrocknet und anschließend gewogen. Danach wurde die Höhe des zylinderförmigen Prüfkörpers an drei Stellen mittels einer digitalen Schieblehre (Genauigkeit $\pm 0,01$ mm) bestimmt. Die bezogene Masse m_b [-] ergibt sich aus dem Quotienten aus der am jeweiligen Prüftermin bestimmten Masse und der Masse zu Versuchsbeginn. Aus der Differenz zwischen dem Höhenmesswert zu Versuchsbeginn und dem Wert am jeweiligen Prüftermin ergibt sich die Längenänderung Δl [mm/m] der Prüfkörper.

Auf eine Angabe der Volumenänderung wird verzichtet, da bei der Vermessung der Prüfkörperdurchmesser große Messwertstreuungen auftraten.

3.5.3 Einaxialer Druckversuch

Der Einfluss der verwendeten Schadstofflösungen auf die einaxiale Druckfestigkeit von eingelagerten Prüfkörpern wurde nach 0 Tagen (Nullprobe) sowie 28, 56, 98, 182 und 273 Tagen Lagerungsdauer bestimmt.

Prüfkörperpräparation

Die eingelagerten Prüfkörper wiesen zu Beginn des Lagerungsversuches Endmaße von $h = d \cong 100$ mm auf. Zeigten die Prüfkörper nach Ablauf der vorgegebenen Lagerungsdauer Oberflächenaufweichungen, wurde die aufgeweichte Schicht im Bereich beider Prüfkörperstirnflächen mittels einer halbautomatischen Fräse der Fa. Schindler (Typ: SKF 849B) abgetragen.

Als Richtlinie für die Mächtigkeit der zu entfernenden Schicht diente die an Vergleichsproben ermittelte Eindringtiefe der Vicat-Nadel. Zusätzlich wurde visuell kontrolliert, ob durch den an den Stirnflächen vorgenommenen Abtrag bereits der noch nicht angegriffene Probenkern freigelegt werden konnte. Aufweichungsschichten im Bereich der Mantelflächen wurden nicht bearbeitet.

Durch den Versuchsaufbau des freien Lagerungsversuches (siehe Abschnitt 3.4) ist ein allseitiger Kontakt des Lagerungsmediums mit den Prüfkörpern gewährleistet. Demzufolge kann im Fall eines entfestigenden Schadstoffangriffes davon ausgegangen werden, dass die Aufweichungsschicht im Bereich der Mantelflächen und der Prüfkörperstirnflächen die gleiche Mächtigkeit aufweist.

Wird die Aufweichungsschicht an den Stirnflächen abgetragen, um eine optimale Krafteinleitung in den Prüfkörper zu gewährleisten, so verringert sich die Prüfkörperhöhe im Vergleich zur Nullprobe (Höhe Nullprobe ca. 100 mm).

Das Höhen/Durchmesser-Verhältnis (h/d) des nicht aufgeweichten Prüfkörperkerns ist näherungsweise 1 und entspricht damit dem der Nullprobe.

In Vorversuchen wurde überprüft, ob das Spannungs-Verformungs-Verhalten von einer Änderung der Prüfkörperabmessungen beeinflusst wird, wenn das h/d -Verhältnis konstant bleibt.

Versuchsdurchführung

Die Durchführung der einaxialen Druckversuche erfolgte in Anlehnung an DIN 18136 (1996). Die zylinderförmigen Prüfkörper wiesen nicht das von der Norm geforderte Höhen/Durchmesser-Verhältnis von zwei auf. Stattdessen wurden die in den GDA-Empfehlungen (DGGT 1997) vorgeschlagenen Prüfkörperabmessungen (Höhe/Durchmesser = 1) verwendet. Alle Versuche wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,2 mm/min durchgeführt.

Vorversuche

Bei den Vorversuchen kam eine servo-hydraulische Universalprüfpresse ToniComp III (300 KN) der Fa. Tonitechnik mit einer hohen Steifigkeit zum Einsatz. Die verwendete Prüfpresse besitzt planparallele und kippgesicherte Druckplatten mit polierter Oberfläche.

Die Messwertaufnahme der axialen Prüfkraft erfolgte elektrisch mittels Wägezelle (Fa. HMB Typ C2/2DT) mit einer Genauigkeit von ± 10 kg. Zur Messung der axialen Verformung des Prüfkörpers diente ein induktiver Wegaufnehmer (Fa. HBM Typ W5K). Die Genauigkeit der Verformungsmessung beträgt $\pm 0,005$ mm.

Die Vorversuche wurden an 56 Tage alten zylindrischen Prüfkörpern mit einem Höhen/Durchmesser-Verhältnis von 1 und folgenden Durchmessern durchgeführt: 100 mm, 90 mm, 70 mm, 60 mm und 50 mm (jeweils Dichtwandmasse Na-230). Die Ergebnisse zeigen keinen signifikanten Einfluss der Prüfkörpergröße auf die einaxiale Druckfestigkeit (Anhang IV; Abb.IV.1). Demnach wird die einaxiale Druckfestigkeit durch eine Änderung der Prüfkörperhöhe nicht beeinflusst solange das Höhen/Durchmesser-Verhältnis konstant bleibt.

Einaxiale Druckversuche an Prüfkörpern aus dem freien Lagerungsversuch

Bei den einaxialen Druckversuchen an Prüfkörpern aus dem freien Lagerungsversuch kam eine Universalprüfmaschine der Fa. WALTER+BAI, Typ BP 100 zum Einsatz, die aufgrund ihrer Bauart auch im Grenzlastbereich von 100 kN nur geringe Eigenverformungen aufweist. Die Prüfmaschine besitzt eine servo-hydraulische Regelung. Der Druckstempel ist in einer Kalotte beweglich gelagert. Die Verformungsmessung erfolgte über einen induktiven Wegaufnehmer vom Typ TRS 100-A 502 (Auflösung 0,01 mm).

Um eine möglichst geringe Endflächenreibung und damit eine homogene einaxiale Spannungsverteilung im Prüfkörper zu erreichen, wurde auf die Druckplatten der Prüfpresen eine Schmierschicht auf Silikonbasis aufgebracht.

Vor Beginn der Versuche erfolgte die Bestimmung der Probendichte durch Auswiegen und Ausmessen. Zur Ermittlung des Wassergehaltes wurde nach Versuchsende der gesamte zerstörte Prüfkörper bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Aus den ermittelten Spannungs-Verformungs-Kurven (Abb. 17) wurde die einaxiale Druckfestigkeit q_u [N/mm²] bestimmt, die dem höchsten Wert der einaxialen Druckspannung σ_{\max} entspricht. Darüber hinaus wurde der Modul des einaxialen Druckversuches E_u [N/mm²] bestimmt. Dieser ergibt sich aus der Tangentensteigung der Spannungs-Verformungs-Kurve zwischen 30% und 70% der maximalen Druckspannung σ_{\max} . ϵ_u entspricht der Stauchung beim Erreichen der einaxialen Druckfestigkeit. Der Betrag der Bruchstauchung wird jedoch vom sogenannten initialen Stauchungsanteil ϵ_{ini} [%] überlagert (Abb. 17), welcher maßgeblich von nicht materialspezifischen Faktoren wie der Prüfkörperpräparation (z.B. dem Endflächenabgleich) und gerätespezifischen Faktoren (Steifigkeit der Prüfpresse, Dynamik des Antriebes) abhängt.

Die um den initialen Stauchungsanteil korrigierte Bruchstauchung wird als $\epsilon_{u,\text{kor}}$ [%] bezeichnet. FEESER et al (2000) wiesen nach, dass die Bruchstauchung als Maß zur Beschreibung der bruchlosen Verformbarkeit von Dichtwandmassen ungeeignet ist, da bereits vor Erreichen der einaxialen Druckfestigkeit Rissbildungen auftreten. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf die Verwendung der Bruchstauchung verzichtet.

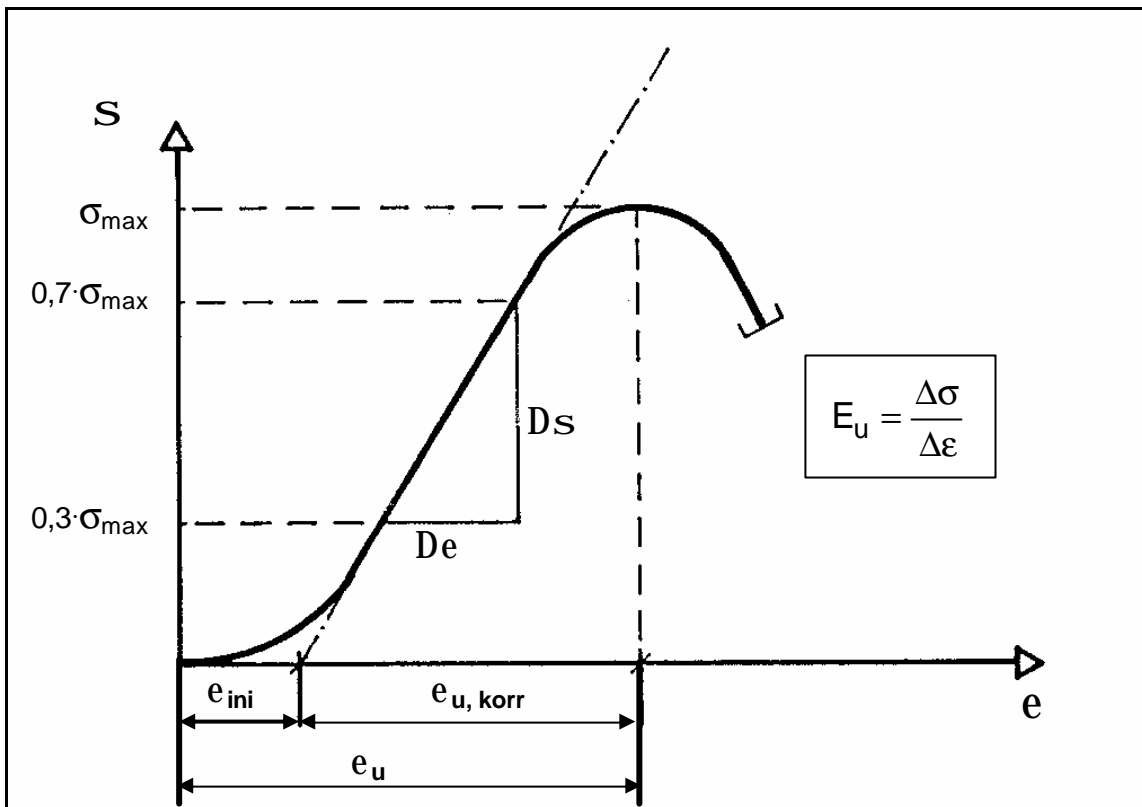


Abb.17: Spannungs-Verformungsdiagramm.

3.5.4 Durchlässigkeitsversuch

Bei den in Leitungswasser oder in Sulfatlösung gelagerten Dichtwandzylindern kam es zu keiner oder nur zu einer langsam fortschreitenden und lokal begrenzten Oberflächenaufweichung (siehe Anhang II, Abb. II.1). Die Bestimmung des k -Wertes erfolgte an den oben genannten Prüfkörpern vor Beginn des Lagerungsversuches sowie nach einer Lagerungsdauer von 28, 56, 98 und 182 Tagen.

Im Fall einer Lagerung in einer magnesiumhaltigen Lösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l) kam es zu einer schnell fortschreitenden Aufweichung der gesamten Prüfkörperoberfläche.

Nach einer Lagerungsdauer von 56 Tagen wurde durch einen kombinierten Durchströmungs-Konsolidierungs-Versuch der k -Wert der Aufweichungsschicht bestimmt. Die Prüfkörperpräparation entspricht der unter 3.5.3 beschriebenen Vorgehensweise.

Versuchsdurchführung

Die Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes erfolgte in Anlehnung an DIN 18130, Teil 1 (1998) in Triaxialzellen unter isotroper statischer Belastung. Abweichend zur Norm und im Einklang mit den GDA-Empfehlungen (DGGT 1997) wurden die Durchlässigkeitsversuche mit nicht entlüftetem Wasser durchgeführt. Wie SCHOLZ et al. (2002) zeigen konnten, hat die Verwendung von nicht entlüftetem Wasser anstelle von entlüftetem Wasser keinen Einfluss auf den k -Wert.

Die präparierten Prüfkörper wurden nach dem Einbau in die Triaxialzellen zunächst mit dem vorgegebenen Zelldruck beaufschlagt und anschließend von unten nach oben mit Leitungswasser durchströmt. Während des Versuches wurde die zulaufende Wassermenge (über entsprechende Einlaufkontrollen) und die Wassermenge im Auslauf (Messzylinder mit Verdunstungsschutz) täglich bestimmt.

Der Durchlässigkeitsversuch wurde solange durchgeführt, bis die zulaufende Wassermenge der auslaufenden Wassermenge entsprach, mindestens aber zwei Wochen. Auf einen Nachweis der Wassersättigung der Probe durch Aufbringen eines entsprechenden Sättigungsdruckes wurde verzichtet.

Für die Durchlässigkeitsversuche an in Leitungswasser bzw. Sulfatlösungen gelagerten Prüfkörpern wurde unter Beachtung der GDA-Richtlinien (DGGT 1997) ein Zelldruck von 0,6 bar gewählt. Der Durchströmungsdruck betrug 0,3 bar. Dies entspricht einem hydraulischen Gefälle von $i = 30$. Um Umläufigkeiten zu vermeiden, wurden die Stellen, an denen es zu einer Oberflächenaufweichung gekommen war, mit einem feuchten Tuch abgetupft und so das entfestigte Material entfernt.

Im Zuge der Versuchsauswertung wurde der Durchlässigkeitsbeiwert k [m/s] aus dem gemessenen Durchfluss Q [m³/s] sowie der bekannten Querschnittsfläche F [m²] und dem vorgegebenen hydraulischen Gefälle i [-] berechnet.

Unter Verwendung des in DIN 18130, Teil 1 (1998) angegebenen Korrekturbeiwertes α [-] erfolgte anschließend die Umrechnung der k -Werte in die auf 10°C normierten k_{10} -Werte [m/s].

Bei den Durchströmungs-Konsolidierungs-Versuchen an den in Magnesiumlösung gelagerten Prüfkörpern wurde ein Durchströmungsdruck von 0,2 bar gewählt, um die Gefahr einer Feststoffverlagerung in der Aufweichungsschicht zu minimieren.

Um nachvollziehen zu können, wie stark die Durchlässigkeit der Aufweichungsschicht durch den Zelldruck beeinflusst wird, erfolgte eine stufenweise Erhöhung des Zelldruckes von 0,4 bar, über 0,6 bar auf 1,2 bar. Nach jeder Druckerhöhung wurde die Durchströmung des Prüfkörpers für etwa 1 Woche ausgesetzt, um die Konsolidierung der Aufweichungsschicht abzuwarten. Anschließend wurde der Prüfkörper erneut durchströmt.

Damit sollte überprüft werden, ob und gegebenenfalls in welcher Größenordnung der angelegte Zelldruck eine signifikante Verringerung der Durchlässigkeit in der Aufweichungsschicht bewirkt.

Es wurden folgende Annahmen getroffen:

- Die Durchströmungsfläche des noch nicht entfestigten Prüfkörperkerns F_K [m²] kann aus den Daten der Vicat-Versuche errechnet werden.
- Der Durchlässigkeitsbeiwert des noch nicht entfestigten Prüfkörperkerns k_K [m/s] entspricht näherungsweise den Durchlässigkeitsbeiwerten, die an in Leitungswasser gelagerten Prüfkörpern ermittelt wurden.

Der Durchlässigkeitsbeiwert der Aufweichungsschicht k_S [m/s] ergibt sich damit zu:

$$k_S = \frac{(Q - (k_K \cdot F_K \cdot i))}{(F - F_K) \cdot i} \quad [\text{m/s}] \quad (12)$$

Dabei ist F [m²] die gesamte Durchströmungsfläche (Kern + Aufweichungszone) des in Magnesiumlösung gelagerten Prüfkörpers. Q [m³/s] ist der gemessene Durchfluss und i das gewählte hydraulische Gefälle. Die verbleibenden Parameter ergeben sich aus den Annahmen. Die Umrechnung von k_S in den auf 10°C normierten Wert k_{S10} erfolgte mit Hilfe des Korrekturbeiwertes α [-].

3.6 Mineralogische Untersuchungen

Durch die mineralogischen Untersuchungen wurde festgestellt, welche quantitativen Änderungen der Elementgehalte und des pH-Werts der Dichtwandmasse aus einer Lagerung in den Schadstofflösungen sowie aus einer Leitungswasserlagerung resultieren. Zudem wurde eine qualitative bzw. semiquantitative Bestimmung des Mineralbestandes der eingelagerten Dichtwandmassen durchgeführt. Die Bestimmung der Elementgehalte erfolgte mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse, die Bestimmung des Mineralbestandes mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Da es sich bei Dichtwandmassen um Multikomponentensysteme handelt, sind Bilanzierungen wie im Fall von Einphasensystemen (z.B. reines C_3S ; Bilanzierung der $Ca(OH)_2$ -Produktion bei der Hydratation von C_3S) nicht möglich.

3.6.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Durchführung rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen erfolgte an Proben der Dichtwandmasse Na-230, die zuvor über 182 Tage arretiert in Leitungswasser bzw. in verschiedenen Schadstofflösungen gelagert wurden.

Aus der Stirnfläche, die in direktem Kontakt mit dem Lagerungsmedium stand, wurden mit einem Meißel kleine Stücke herausgebrochen. Anschließend wurden die jeweiligen Bruchstücke mit destilliertem Wasser abgespült.

Versuchsdurchführung

Die Untersuchung der Probenstücke erfolgte mit Hilfe eines **Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)** der Fa. Philips (Typ: XL 30 ESEM-FEG). Dieser spezielle Typ von Rasterelektronenmikroskop ermöglicht die Untersuchung von wasserhaltigen Baustoffproben unter Umgebungsbedingungen.

Bei den durchgeführten Untersuchungen lag die relative Luftfeuchtigkeit in der Probenkammer bei 90 bis 95 % und der Kammerdruck bei 4 Torr (ESEM-WET-Mode). Im Gegensatz zu konventionellen Rasterelektronenmikroskopen (SEM) muss die Probenkammer nicht evakuiert werden und auch das Aufbringen eines elektrisch leitenden Überzuges entfällt. Die Möglichkeit einer Artefaktbildung wird hierdurch eingeschränkt.

Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX)

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) ermöglicht die halbquantitative Bestimmung der im untersuchten Probenbereich auftretenden Elemente.

Im Fall des verwendeten ESEM wird bei der gewählten Anregungsenergie von 15 kV ein Oberflächenbereich mit einer lateralen Ausdehnung von 2,5 µm bis in eine Tiefe von ebenfalls 2,5 µm zur Röntgenfluoreszenz angeregt. Die analytische Auflösung liegt deutlich unter der optischen Auflösung von etwa 2 nm.

3.6.2 Röntgenfluoreszenzanalytische und photometrische Untersuchungen

Die Elementgehalte (Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, K und Na) der in unterschiedlichen Schadstofflösungen und Leitungswasser gelagerten Dichtwandmasse Na-230 wurden mittels röntgenfluoreszenzanalytischer und photometrischer Untersuchungen nach einer Lagerungsdauer von 0 Tagen (Nullprobe), 28 Tagen, 56 Tagen, 98 Tagen, 135 Tagen und 182 Tagen bestimmt.

Prüfkörperpräparation:

Zunächst wurden die Prüfkörper entformt. Anschließend erfolgte ausgehend von der Stirnseite, die der Lagerungslösung direkt ausgesetzt war, die Abtrennung von 5 jeweils 1 cm mächtigen Scheiben.

Die Scheiben wurden 24 Stunden bei 105 °C getrocknet und anschließend gemörsert. Das aufgemörserte Probenmaterial wurde im Verhältnis 1:20 mit Natriumtetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) versetzt und in einem Platintiegel 7 Minuten bei ca. 1200 °C geschmolzen. Anschließend wurde die Schmelze in Platinkukillen umgegossen und erstarrte dort.

Da an den Schmelztabletten wegen des eingesetzten Fließmittels ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) keine Natriumbestimmungen durchgeführt werden konnten, wurden die Natriumgehalte der Proben durch parallele RFA-Messungen an Pulverproben bestimmt.

An den in Leitungswasser und Magnesiumlösungen gelagerten Proben erfolgte zudem eine Bestimmung des Chloridgehaltes. Auch diese Versuche wurden an Pulverpresslingen durchgeführt. Hintergrund war die Annahme, dass durch ein Aufschmelzen bei 1200°C bereits einige Chloride mit niedrigem Siedepunkt aus der Probe ausgetrieben werden könnten. Die Ermittlung des Chloridgehaltes erfolgte lediglich für die Probentiefe 0-1 cm nach 0, 56 und 98 Tagen Lagerungsdauer.

Versuchsdurchführung Röntgenfluoreszenzanalyse

Die röntgenfluoreszenzanalytischen Versuchsreihen zur Elementgehaltsbestimmung wurden mit Hilfe eines wellenlängendispersiven Sequenzspektrometers (Fa. Panalytical Typ: 2400) durchgeführt. Das Gerät verfügt über eine Rhodium-Röhre, die je nach zu analysierendem Element mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 50 und 100 kV und einer Stromstärke zwischen 25 und 50 mA gefahren wird.

Um die Messwertstreuung zu bestimmen, wurde die Messung einer Nullprobe (Dichtwandmasse Na-230 im Alter von 28 Tagen entformt) 10mal wiederholt. Die maximale Standardabweichung aller bestimmten Elementgehalte lag, wie aus Tabelle VII.1 (Anhang VII) zu ersehen ist, bei 0,14 Massen-%.

Versuchsdurchführung Photometrie

Der SO_4 -Gehalt von in Sulfatlösungen gelagerten Proben wurde photometrisch bestimmt (Photometer: Fa. Macherey-Nagel; Typ: Nanocolor 300D). Das Probematerial wurde dabei zunächst in Lösung gebracht und anschließend mit Bariumchlorid versetzt. Der Sulfatanteil fällt hierdurch als BaSO_4 aus. Anhand der mit Hilfe des Photometers bestimmten Trübung wird der Sulfatgehalt zurückgerechnet. Die detaillierten Arbeitsschritte sind in Anhang VI aufgeführt. Auch im Fall der photometrischen Sulfatgehaltsbestimmung wurde die Messung an einer Nullprobe (Dichtwandmasse Na-230) 10fach wiederholt, um die Messwertstreuung zu ermitteln. Hier ergab sich eine Standardabweichung von 0,3 Massen-% (Anhang VII; Tab.VII.1).

3.6.3 Ermittlung der Diffusionsparameter

Beim arretierten Lagerungsversuch erfolgt ein eindimensionaler diffusiver Schadstofftransport aus der freien Lösung in den eingelagerten Prüfkörper. Durch die röntgenfluoreszenzanalytischen Untersuchungen wurde jeweils nach einer definierten Lagerungsdauer die Schadstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Eindringtiefe ermittelt.

Die Berechnung des apparenten Diffusionskoeffizienten D_a und der Grenzschichtgeschwindigkeit v_a erfolgte, indem die Ergebnisse der analytischen Lösung der Transportgleichung iterativ an das gemessene Diffusionsprofil angenähert wurden. Die Durchführung der numerischen Berechnungen erfolgte mit Hilfe des Programms RW-Diff (geschrieben und zur Verfügung gestellt von Dr. R. WIENBERG, Umwelttechnisches Labor WIENBERG).

Zur Bestimmung des Retardationskoeffizienten R und des Impedanzfaktors y diene die errechnete Schadstoffkonzentration der feuchten Dichtwandmasse μ_{calc} [MM^{-1}] an der Kontaktfläche zwischen der freien Lagerungslösung und der Prüfkörperoberfläche. An diesem Punkt ist die Schadstoffmassenkonzentration der Porenlösung μ_{eq} [ML^{-3}] bekannt. Sie entspricht aufgrund des direkten Kontaktes der Massenkonzentration der umgebenden Lagerungslösung.

Mit Hilfe von Gleichung 13 kann somit die am Feststoff gebundene Schadstoffmassenkonzentration μ_s [MM^{-1}] berechnet werden. w_a [-] ist dabei der spezifische Wasseranteil und ergibt sich aus der Masse des in der Probe enthaltenen Wassers m_w [M] bezogen auf die Probenmasse bei Wassersättigung m_r [M] ($w_a = m_w/m_r$). Die Berechnung von m_w [M] erfolgte durch ($m_w = m_r - m_d$). Zur Bestimmung der Trockenmasse m_b [M] wurde der Prüfkörper bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (bei 105°C) und anschließend gewogen. Aufgrund der Wasserlagerung der Prüfkörper ergibt sich m_t aus der Masse des nicht getrockneten Prüfkörperzylinders. Die Dichte des Porenwassers ρ_w [ML^{-3}] wird gleich 1 g/cm³ gesetzt.

$$\mu_s = \frac{\left(m_{calc} - \frac{m_{eq}}{r_w} \cdot w_a \right)}{(1 - w_a)} \quad (13)$$

Bei Kenntnis von μ_s und auch μ_{eq} , kann der Verteilungskoeffizient K_d [L^3M^{-1}] berechnet werden.

$$K_d = \frac{\mu_s}{\mu_{eq}} \quad (14)$$

Die Ermittlung von R und y erfolgt unter Verwendung der Gleichungen 5 und 7. Dabei kann D_0 aus LIDE (2004) entnommen werden, ρ_d wird nach DIN 1048, Teil 5 (1991) aus m_d und den Abmessungen des Prüfkörpers berechnet. Der Porenanteil n ergibt sich aus:

$$n = \frac{(r_s - r_r)}{(r_s - r_w)} \quad (15)$$

Es wird eine Korndichte ρ_s von 2,7 g/cm³ angenommen. Die Dichte der wassergesättigten Probe ρ_r ist durch das Verwiegen und Vermessen der Probe beim Ausschalen bekannt.

3.6.4 Bestimmung des pH-Wertes der Dichtwandmassen

Nach 0 Tagen (Nullprobe), 56, 98, 135 und 182 Tagen Lagerungsdauer wurden die in Leitungswasser bzw. Schadstofflösung arretiert gelagerten Prüfkörper entformt.

Die oberen 5 cm der Körper wurden in 1 cm dicke Scheiben geschnitten und aufgemörsert. Direkt im Anschluss wurden in Anlehnung an DIN 19684, Teil 1 (1977) 10 g jeder Scheibe in ein Becherglas eingewogen, mit 125 ml 0,01 molarer CaCl_2 -Lösung versetzt (Feststoff-/Lösungsverhältnis 1:12,5) und aufgerührt.

Nach einer Standzeit von einer Stunde wurde das Gemisch nochmals aufgerührt und unmittelbar im Anschluss der pH-Wert der Mischung mit Hilfe einer pH-Einstabmesskette ermittelt. Zudem wurde die Temperatur des Gemisches bestimmt.

3.6.5 Bestimmung des Carbonatgehaltes

Die zu untersuchenden Prüfkörper (Dichtwandmasse Na-230) wurden nach 0 Tagen (Nullprobe) sowie 28, 56, 98, 135 und 182 Tagen Lagerungsdauer entformt. Die oberen 5 cm des Zylinders wurden in 1 cm dicke Scheiben geschnitten und bei 105°C im Klimaschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Bestimmung des Carbonatgehaltes der einzelnen Scheiben erfolgte nach DIN 18129 (1996) mit Hilfe der SCHEIBLER-Apparatur.

3.6.6 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Zur Bestimmung des Mineralbestandes arretiert eingelagerter Prüfkörper der Dichtwandmasse Na-230 wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten vor Beginn des Lagerungsversuches (Probealter 28 Tage) sowie nach einer 182tägigen Lagerung in Schadstofflösungen bzw. Leitungswasser.

Prüfkörperpräparation

Nach Entformung des Prüfkörpers wurde ausgehend von der Stirnseite, die der Schadstofflösung bzw. dem Leitungswasser ausgesetzt war, eine 1,5 cm dicke Scheibe abgetrennt.

Das abgetrennte Material wurde zehn Minuten in Aceton gemörsert und anschließend mit Aceton und darauffolgend mit Diethylether abgenutscht.

Der so behandelte Baustoff wurde nochmals acht Minuten gemörsert und über Nacht zum Trocknen im Abzug auf Papiertüchern ausgestreut.

Ziel dieser Vorgehensweise war es, eine Trocknung der Probe zu erreichen, ohne das Material hohen Temperaturen aussetzen zu müssen. Eine Trocknung im Ofen hätte zu einer Veränderung des Mineralbestandes und geführt.

Unmittelbar vor Beginn der Messung wurde das Material zwei Minuten mit einer Schwingscheibenmühle gemahlen, um sicherzustellen, dass die nötige Kornfeinheit gewährleistet war. Schließlich wurde die Probe mit Hilfe eines Pressgerätes (Fa. Herzog) zu einer Pulvertablette gepresst.

Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung des Mineralbestandes wurde ein Röntgendiffraktometer der Fa. Pananalytical (Typ: PW 1800) eingesetzt.

Der apparative Aufbau entspricht der BRAGG-BRENTANO-Geometrie ($\theta/2\theta$). Als Röntgenquelle besitzt das Gerät eine Cu-Röntgenröhre, die mit einer Röhrenspannung von 45 kV arbeitet. Die Stromstärke liegt bei 35 mA. Während der Messung fahren die Röntgenröhre und der Strahlungsdetektor mit einer Schrittgröße von 0,02 [$^{\circ}2\theta$] und einer Schrittgeschwindigkeit von 4 Sekunden/Schritt den Winkelbereich 4 [$^{\circ}2\theta$] bis 70 [$^{\circ}2\theta$] ab.

Das Gerät arbeitet mit einem automatischen Divergenz-Schlitz, sodass die bestrahlte Probenoberfläche über den gesamten Winkelbereich konstant gehalten wurde.

Der an der Pulverprobe gebeugte Sekundärstrahl durchläuft einen Graphit-Monochromator. Als Strahlungsdetektor findet ein mit Gas gefülltes Zählrohr Verwendung.

Zur Auswertung der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wird im Diffraktogramm die gemessene Impulszahl gegen den Winkel 2θ aufgetragen. Die Impulszahl ist der Intensität der erfassten Röntgenstrahlung proportional.

Die Ermittlung des Mineralphasenbestandes aus den gemessenen Spektren erfolgte nach der RIETVELD-Methode.

Ein Programm vergleicht dabei die gemessenen Reflexlagen und Intensitäten mit einem anhand von vorgegebenen Kristallstrukturdaten und Gitterkonstanten errechneten Diffraktogramm.

Die Parameter des zugrundeliegenden Strukturmodells sowie zusätzliche Parameter aus Proben- und Instrumenteneffekten werden iterativ verfeinert (Minimierung der Fehlerquadrate) bis eine optimale Anpassung zwischen dem aus dem Strukturmodell errechneten Diffraktogramm und dem gemessenen Diffraktogramm erreicht worden ist.

Die rechnerisch zu erwartende Intensität $I_{\text{calc},i}$ am Messpunkt i kann bei einer BRAGG-BRENTANO-Geometrie vereinfacht folgendermaßen bestimmt werden (KRISCHNER 1994):

$$I_{\text{calc},i} = S \cdot \sum_k |F_k|^2 \cdot L_k \cdot P_k \cdot M_k \cdot A_k \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{b_i} \quad (16)$$

$I_{\text{calc},i}$: Berechnete Intensität am Messpunkt i für den Bragg-Reflex k ; S : Skalierungsfaktor; F_k : Strukturfaktor für den Bragg-Reflex k ; L : Lorentz-Polarisationsfaktor; P : Texturfaktor; M : Flächenhäufigkeitsfaktor; A : Absorptionsfaktor; $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$: Funktion für das gewählte Reflexprofil. y_{b_i} ist die Intensität des Untergrundes am Messpunkt i .

In den Strukturfaktor F_k gehen die Daten des vorgegebenen Strukturmodells (Raumgruppe, Atomkoordinaten, Belegungsdichte) ein. Der Lorentz-Polarisationsfaktor L berücksichtigt, dass die Röntgenstrahlung im Allgemeinen nicht streng monochromatisch ist und dass sie durch die Beugung an den Netzebenen der Probenkristalle polarisiert und dadurch geschwächt wird. Der Texturfaktor P berücksichtigt, dass einige Kristalle (besonders Schichtminerale) in der Probe eine bevorzugte Orientierungsrichtung einnehmen. In den Absorptionsfaktor geht die Probenform ein. Mit zunehmender Kristallsymmetrie steigt die Zahl der Netzebenen mit gleichem Ebenenabstand. Folglich nimmt zwar die Zahl der Reflexe ab, aber deren Intensität zu. Dieser Effekt wird durch den Flächenhäufigkeitsfaktor A korrigiert.

Im Anschluss an die Strukturverfeinerung erfolgt die Anpassung der errechneten Halbwertsbreiten an die Halbwertsbreiten der gemessenen Reflexe. Hierbei werden entsprechende Profildfunktionen ebenfalls iterativ durch die Minimierung der Fehlerquadrate verfeinert.

Sind die Kristallstrukturen der in der Probe enthaltenen Phasen bekannt und liegen keine größeren amorphen Anteile vor, so ermöglicht das RIETVELD-Verfahren eine Quantifizierung der Phasen.

Im Zuge der Verfeinerung wird für jede Phase p der sogenannte Skalierungsfaktor S errechnet. Die Phasenanteile können dann wie folgt berechnet werden (YOUNG 1995):

$$W_p = \frac{S_p (Z M V)_p}{\sum_{i=1}^n S_i (Z M V)_i} \quad (17)$$

Dabei ist W_p der relative Gewichtsanteil der Phase p in einem Gemisch aus n Phasen, Z die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, M das mittlere Atomgewicht und V das Volumen der Elementarzelle.

Das verwendete Programm PC-RIETVELD 1.0 lässt dem Operator größere Freiheiten bei der Auswertung, bricht die Verfeinerung aber ab, wenn die Annäherung an das gemessene Diffraktogramm unbefriedigend ist. Zur Überprüfung der mit PC-RIETVELD 1.0 ermittelten Ergebnisse wurden darüber hinaus auch Diffraktogrammauswertungen mit dem Programm Topas 2.0 durchgeführt.

3.7 Untersuchungsprogramm - Versuchsmatrix

Nachfolgend ist die Matrix der an den eingelagerten Dichtwandmassen durchgeführten mechanischen und hydraulischen Versuche (Tabelle 9) sowie die Matrix der mineralogischen Untersuchungen (Tabelle 10) aufgetragen.

Tab.9: Matrix der an den eingelagerten Dichtwandmassen durchgeführten mechanischen und hydraulischen Versuche. Die Zahlenangaben entsprechen der Anzahl der Einzelversuche.

		Dichtwand- masse	Vicat- Versuch	Expansion	bezogene Masse	einax. Druck- versuch	k-Wert	k-Wert Aufweich- schicht
Prüftermin			14tägiger Prüfrhythmus bis 182 Tage Lagerungsdauer			nach 0, 28, 56, 98, 182, 273 Tagen	nach 0, 28, 56, 98, 182 Tagen	nach 56 Tagen
Leitungs- wasser		Na-230	33		33	30	19	
		Na-540	33	33	33	20	18	
Schad- stoff	Konz. [mg/l]							
SO₄²⁻	7.500	Na-230	27		27	25	15	
	15.000		27	27	27	20	14	
	15.000	Na-540	27	27	27	20	15	
Mg²⁺	2.000	Na-230	33		33	15		4
	1.000		33		33	25		
	500		33		33	25		
	250		30		30			
	125		30		30			
Mg²⁺ + SO₄²⁻	1.000 + 7.500	Na-230	30		30			
	125 + 7.500		30		30			
CO_{2(aq)}	100	Na-230	27		27			
		Na-250	27		27			
		Na-400	27		27			
		Na-540	27		27			
		Na-250K	27		27			
		Na-250KK	27		27			
		Ca-300	27		27			
		Ca-400	27		27			
		Ca-500	27		27			

Tab.10: Matrix der an den eingelagerten Dichtwandmassen durchgeführten mineralogischen Untersuchungen. Die Zahlenangaben entsprechen der Anzahl der Einzelversuche.

		Dichtwand- masse	ESEM	RFA	Carbonat- gehalt	pH-Wert des Baustoffes	XRD
Prüftermin			nach 0, 182 Tagen	nach 0, 28, 56, 98, 135, 182 Tagen		nach 0, 56, 98, 135, 182 Tagen	nach 0, 182 Tagen
Leitungs- wasser		Na-230	2	35		25	2
		Na-540					
Schad- stoff	Konz. [mg/l]						
SO₄²⁻	7.500	Na-230					
	15.000		1	25		20	1
	15.000	Na-540					
Mg²⁺	2.000	Na-230	1	25		20	1
	1.000						
	500						
	250						
	125						
Mg²⁺ + SO₄²⁻	1.000 + 7.500	Na-230		25		20	1
	125 + 7.500						
CO_{2(aq)}	100	Na-230		25	30	20	1
		Na-250					
		Na-400					
		Na-540					
		Na-250K					
		Na-250KK					
		Ca-300					
		Ca-400					
		Ca-500					

4 Ergebnisse

4.1 Vicat-Versuche

Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, wurden die aus den Versuchsreihen gewonnenen Datensätze zunächst auf Normalverteilung und Ausreißer getestet.

Der Test auf Normalverteilung erfolgte auf einem 10%-Signifikanzniveau mit Hilfe der LILLIEFORS-Modifikation des KOLMOGOROFF-SMIRNOFF-Tests (K-S-Test).

Die Identifizierung von Ausreißern erfolgte durch den Test nach GRUBS (95%-Konfidenz-Niveau). Nach Streichung der Ausreißer wurde der Mittelwert, die Varianz, die Standardabweichung und der Variationskoeffizient aus den Einzelmessungen eines Prüftermins bestimmt.

Der Variationskoeffizient f entspricht dem Quotienten aus der Standardabweichung s und dem arithmetischen Mittel \bar{x} und ermöglicht eine Beurteilung, ob die Streuung der Messwerte als groß zu betrachten ist.

$$f = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (18)$$

4.1.1 Lagerung in Leitungswasser (Referenzversuch)

Die Eindringtiefe der Vicat-Nadel x_v bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in Leitungswasser beträgt zu Versuchsbeginn 0,48 mm und nimmt innerhalb einer Lagerungsdauer von 182 Tagen auf 4,87 mm zu (Abb. 18). Oftmals traten zunächst Aufweichungen im Kantenbereich der Prüfkörper sowie in den Bereichen um die Nadeleinstiche auf. Die aufgeweichten Bereiche zeichneten sich durch eine deutlich hellere Farbe aus (Anhang II, Abb.II.1). Die anfängliche Inhomogenität der Oberflächenaufweichung spiegelt sich auch in den hohen Variationskoeffizienten (durchschnittlich 20,0 %) der Messungen bis zu einer Lagerungsdauer von 56 Tagen wieder (Anhang III; Tab.III.2). Nach Erreichen der maximalen Versuchsdauer waren dann häufig die kompletten Stirnflächen und Teile der Mantelflächen mit einer Aufweichungsschicht überzogen.

4.1.2 Lagerung in Magnesiumlösungen

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer Magnesiumlösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 125 mg/l konnte keine Änderung der Nadeleindringtiefe festgestellt werden (Abb. 18). Es ergibt sich aufgrund der gleichbleibend niedrigen Eindringtiefen auch bei einer geringen Spannweite der Messwerte (0,47 bis 0,72 mm) ein hoher durchschnittlicher Variationskoeffizient von 23,2 % (Anhang III; Tab.III.7).

Bei einer Lagerung in Magnesiumlösungen mit Mg^{2+} -Konzentrationen ab 250 mg/l nimmt die Eindringtiefe mit zunehmender Lagerungsdauer und steigender Konzentration zu. So lag x_v nach 182 Tagen im Fall einer Mg^{2+} -Konzentration von 250 mg/l bei 10,6 mm und im Fall einer Konzentration von 2.000 mg/l bei 36,5 mm (Abb. 18). 93% dieser Messreihen erfüllen das Normalitätskriterium (Anhang III; Tab.III.3 bis Tab.III.6). Nur 1% aller Messwerte sind Ausreißer. Der durchschnittliche Variationskoeffizient der durchgeführten Messungen beträgt 5,8 %. Die Versuchsergebnisse sind demnach als abgesichert einzustufen.

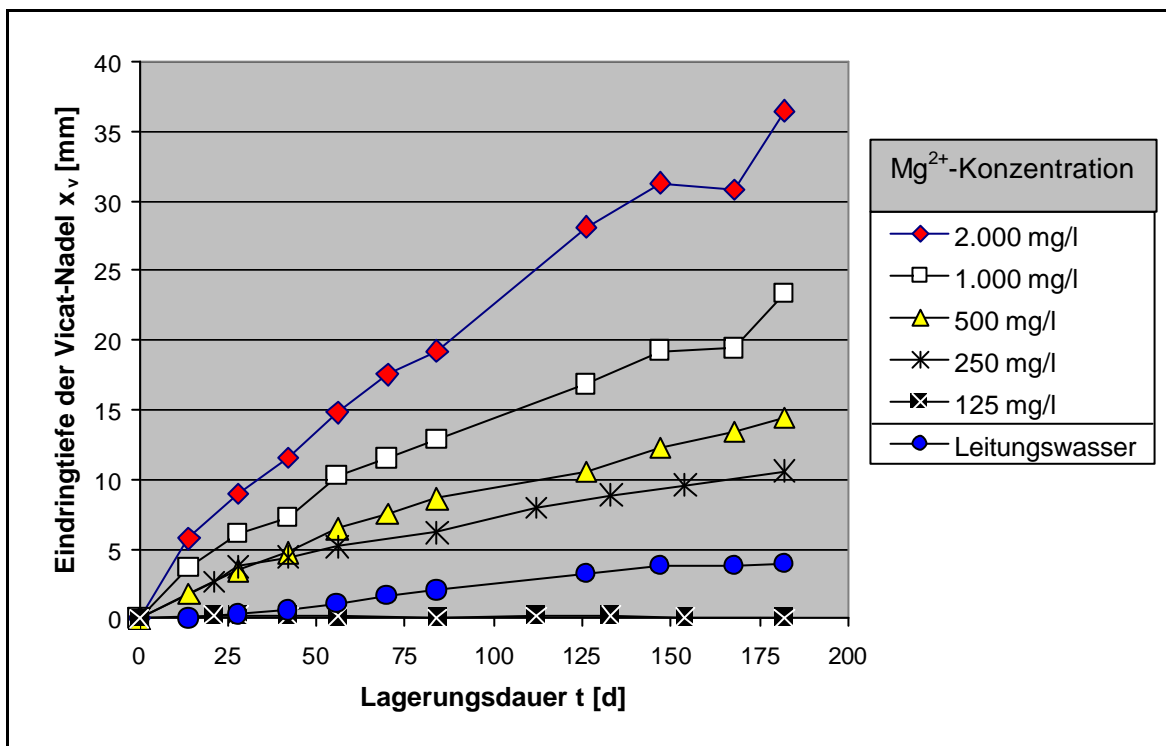


Abb.18: Lagerung in Magnesiumlösungen und Leitungswasser. Eindringtiefe der Vicat-Nadel x_v in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t . Dichtwandmasse Na-230.

Aufweichungsgeschwindigkeit

Bezieht man die Zunahme der Nadeleindringtiefe Δx_v [mm], die sich von einem Prüftermin zum nächsten ergibt, auf die Intervalldauer Δt [d], so erhält man die Aufweichungsgeschwindigkeit innerhalb eines Prüfintervalls v_i [mm/d].

Die aus den Messungen der Vicatnadel-Eindringtiefen abgeleitete Aufweichungsgeschwindigkeit ist zu Beginn der Lagerung maximal, nimmt relativ schnell ab (initiale Phase) und stabilisiert sich während der restlichen Lagerung (stationäre Phase, Abb.19). Ein qualitativ ähnlicher Verlauf der Aufweichungsgeschwindigkeiten ergibt sich bei den Mg^{2+} -Konzentrationen 1.000 mg/l, 500 mg/l und 250 mg/l (Anhang III; Abb.III.20 bis Abb.III.23). Bei allen verwendeten Magnesiumkonzentrationen wurde die stationäre Phase spätestens nach 56tägiger Lagerung erreicht.

Die mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit in der stationären Phase wird mit \bar{v}_s [mm/d] bezeichnet (Abb.19). Eine Erhöhung der Magnesiumkonzentration führt zu einer Zunahme von \bar{v}_s (Tab. 11).

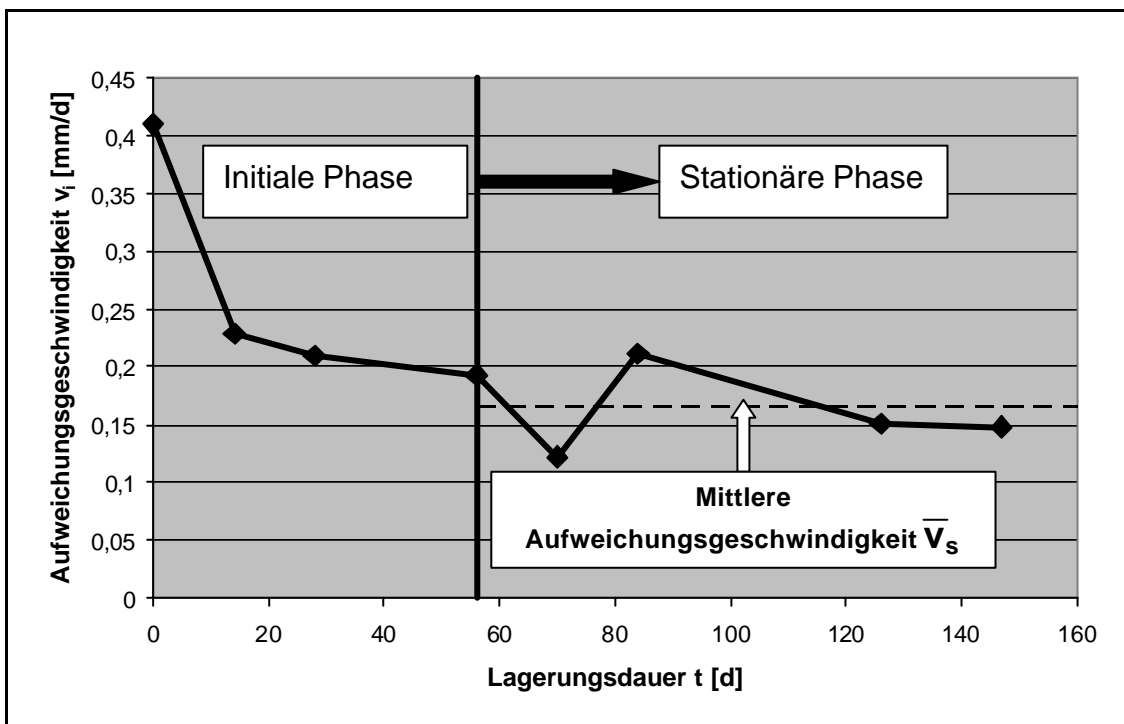


Abb.19: Lagerung in Magnesiumlösung: Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Tab.11: Lagerung in Magnesiumlösung. Mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit in der stationären Phase \bar{v}_s . Dichtwandmasse Na-230.

Mg ²⁺ -Konzentration [mg/l]	Mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s [mm/d]
2.000	0,1651
1.000	0,1016
500	0,0688
250	0,0430

4.1.3 Lagerung in Sulfatlösungen

Bei einer Lagerung der feststoffarmen Dichtwandmasse Na-230 in einer Sulfatlösung mit einer SO₄²⁻-Konzentration von 7.500 mg/l nimmt die Eindringtiefe der Vicat-Nadel mit zunehmender Lagerungsdauer zu. Die Aufweichung der Prüfkörperoberfläche erfolgte, wie bei den in Leitungswasser gelagerten Prüfkörpern, zunächst nur lokal in Form von aufgehellten Kantenbereichen und erstreckte sich ab etwa 28 Tagen Lagerungsdauer über die gesamte Probenstirnseite. Die Nadeleindringtiefen von in Leitungswasser und in der Sulfatlösung (SO₄²⁻-Konzentration: 7.500 mg/l) gelagerten Prüfkörpern sind deckungsgleich und betragen nach 182 Tagen 4,2 mm (Abb.20). Wie die hohen Variationskoeffizienten von durchschnittlich 17 % belegen, führt die inhomogene Probenaufweichung zu einer großen Messwertstreuung. Auch die Anzahl der Ausreißer (3,7 %) und der nicht normalverteilten Messreihen (44 %) ist vergleichsweise hoch (Anhang III; Tab.III.8).

Bei der Lagerung der feststoffarmen Dichtwandmasse Na-230 in einer Sulfatlösung mit einer SO₄²⁻-Konzentration von 15.000 mg/l war über die gesamte Versuchszeit keine nennenswerte Veränderung der Nadeleindringtiefen feststellbar (Abb.20). Aufgrund der niedrigen Eindringtiefen ergibt sich trotz geringer absoluter Messwertstreuungen ein hoher durchschnittlicher Variationskoeffizient von 13,9 % (Anhang III; Tab.III.9).

Die Lagerungsversuche mit der feststoffreichen Dichtwandmasse Na-540 wurden nur in Sulfatlösungen mit einer SO₄²⁻-Konzentration von 15.000 mg/l durchgeführt. An diesen Proben konnten über den Versuchszeitraum weder eine Änderung der Nadeleindringtiefe noch Verfärbungen festgestellt werden.

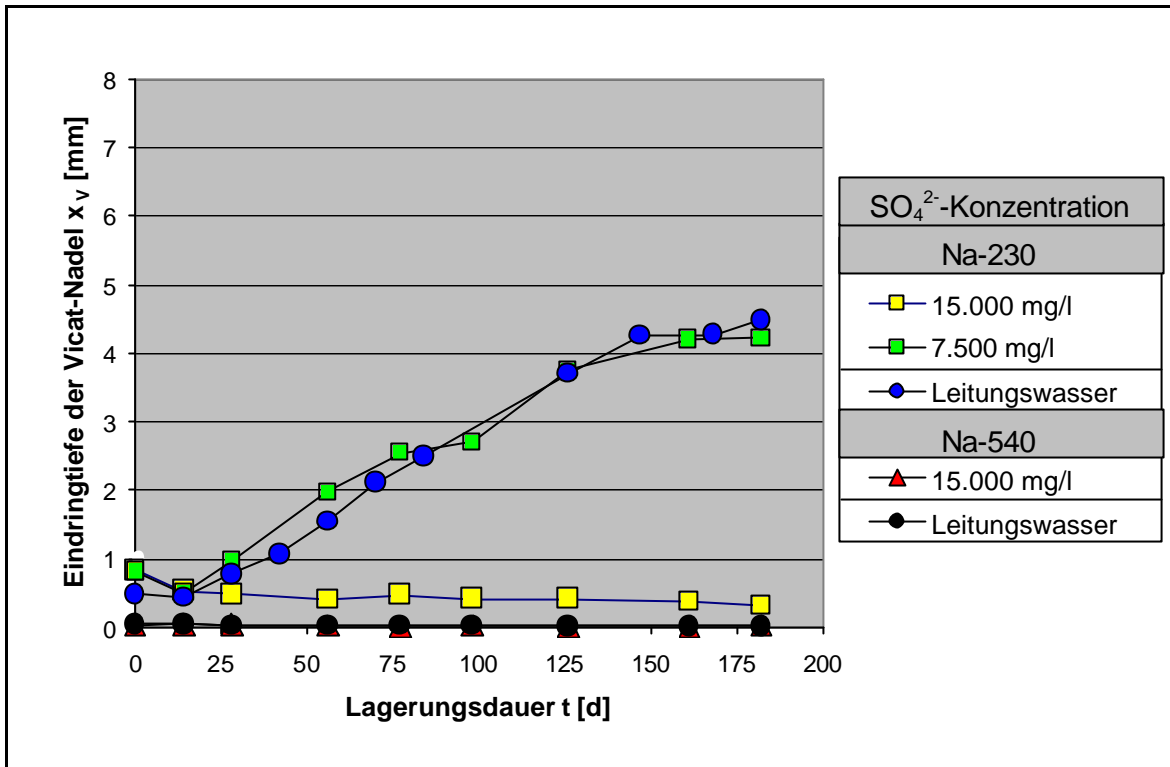


Abb.20: Lagerung in Sulfatlösungen und Leitungswasser. Eindringtiefe der Vicat-Nadel x_v in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t . Dichtwandmassen Na-230 und Na-540.

4.1.4 Lagerung in kombinierten Magnesium-/ Sulfatlösungen

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer kombinierten Magnesium-/ Sulfatlösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 125 mg/l und einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l wurde während der gesamten Versuchszeit keine signifikante Veränderung der Eindringtiefe der Vicat-Nadel festgestellt. Auch visuell waren keine Veränderungen der Prüfkörper feststellbar (Abb.21).

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer kombinierten Magnesium-/ Sulfatlösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 1.000 mg/l und einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l nimmt die Eindringtiefe der Vicat-Nadel mit zunehmender Lagerungsdauer zu. Nach 154 Tagen wurde eine mittlere Eindringtiefe von 23,5 mm gemessen (Abb.21). Der durchschnittliche Variationskoeffizient der Versuchsserie beträgt 4,5 %. Es traten nur 1% Ausreißer auf und alle Messreihen bestanden den Normalitätstest (Anhang III; Tab.III.10).

Die Prüfkörper zeigten zunächst eine zunehmende Aufrauung der Oberfläche. Wie in Abbildung II.2 in Anhang II zu sehen ist, kam es im weiteren Verlauf des Lagerungsversuches im oberflächennahen Bereich zu Gefügeauflockerungen. An den Mantelflächen lösten sich Teile der aufgeweichten Schicht vom Prüfkörper ab. Visuell waren an der Außenseite der Probe Mineralneubildungen festzustellen (Anhang II; Abb.II.3).

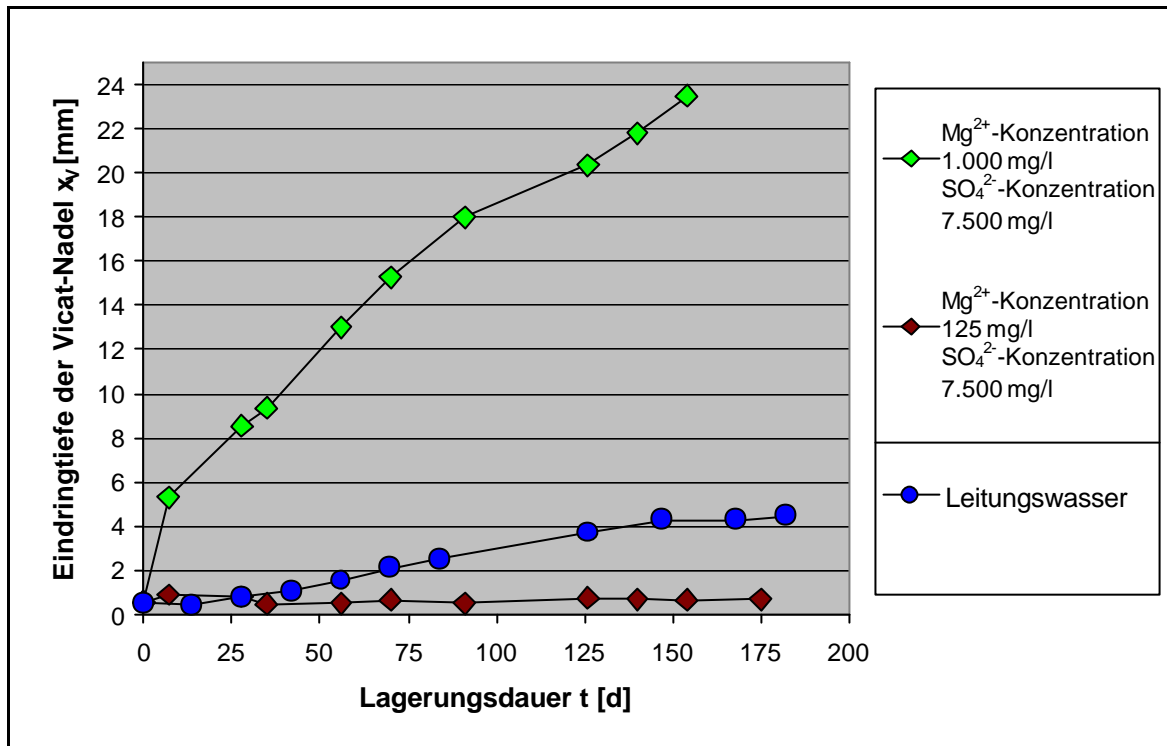


Abb.21: Lagerung in kombinierten Magnesium-/ Sulfatlösungen und Leitungswasser. Eindringtiefe der Vicat-Nadel x_v in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t . Dichtwandmasse Na-230.

4.1.5 Lagerung in kohlendioxidhaltigem Wasser

Bei einer Lagerung von neun unterschiedlichen Dichtwandmassen in kohlendioxidhaltigem Wasser ($CO_{2(aq)}$ -Konzentration im Mittel 100 mg/l) nimmt die Eindringtiefe der Vicat-Nadel bei allen Dichtwandmassen mit zunehmender Lagerungsdauer zu (Abb. 22). In Abbildung II.4 (Anhang II) ist zu erkennen, dass sich an die äußere helle Aufweichungsschicht eine verfärbte, aber nicht aufgeweichte Zone anschließt. Der Prüfkörperkern ist unverändert.

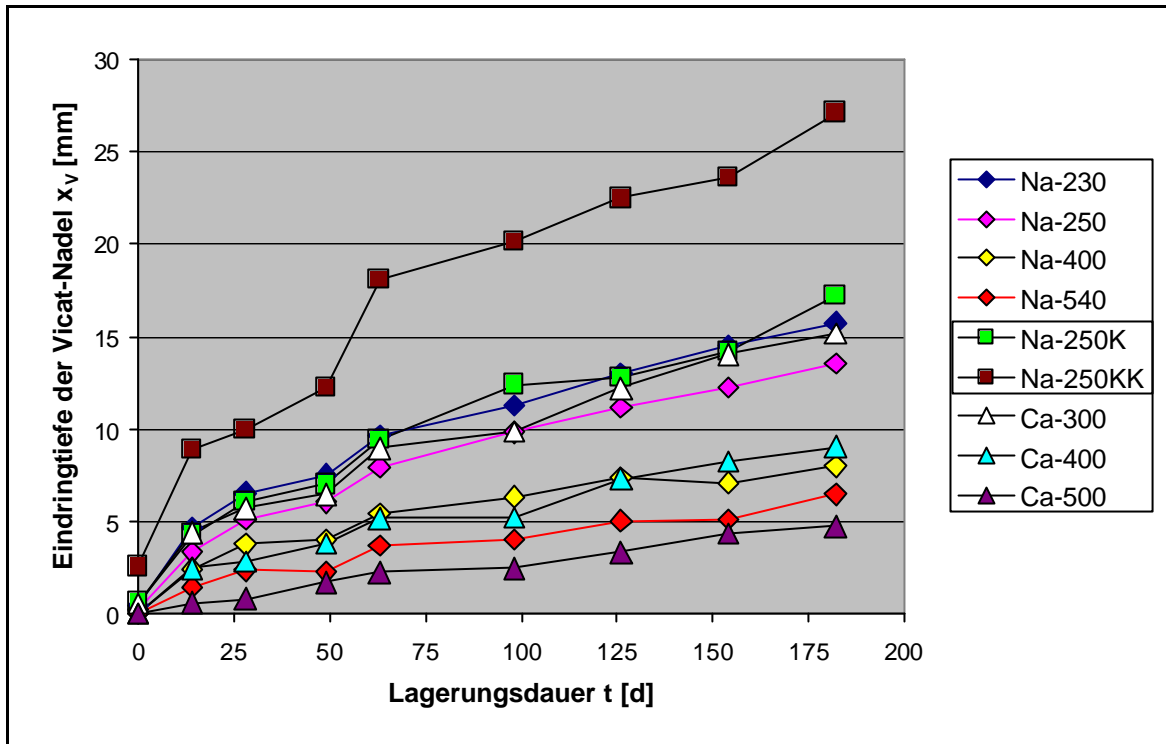


Abb.22: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Eindringtiefe der Vicat-Nadel x_v in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t bei unterschiedlichen Dichtwandmassen. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l.

Sowohl die natriumbentonithaltigen Dichtwandmassen als auch die calciumbentonithaltigen Dichtwandmassen zeigen einen Anstieg der Nadeleindringtiefe bei Reduzierung des Feststoffgehaltes. So lag die Nadeleindringtiefe nach 182 Tagen im Fall der Dichtwandmasse Na-230 bei 15,8 mm, während die Eindringtiefe bei der Dichtwandmasse Na-540 nur 6,5 mm betrug.

Bei den calciumbentonithaltigen Dichtwandmassen wurden nach 182 Tagen Nadeleindringtiefen von 15,2 mm (Ca-300) bzw. 4,8 mm (Ca-500) gemessen (Abb.22).

Bei einer Erhöhung des Kalkgehaltes von Dichtwandmassen mit gleichem Feststoffgehalt wurde eine Zunahme der Nadeleindringtiefe festgestellt. Während x_v im Fall der kalkfreien Rezeptur Na-250 nach 182 Tagen bei 13,6 mm lag, wurden bei gleicher Lagerungsdauer bei Na-250K 17,2 mm und bei Na-250KK 27,1 mm gemessen (Abb.22).

Wie die statistischen Auswertungen der Messserien zeigen (Anhang III; Tab.III.11 bis Tab.III.19), streuen die Eindringtiefen der natriumbentonithaltigen Dichtwandmassen bis zu einem Feststoffgehalt von 400 kg/m³ nur geringfügig; die durchschnittlichen Variationskoeffizienten liegen zwischen 4,25 % und 6,47 %. Auch die feststoffarme calciumbentonithaltige Dichtwandmasse Ca-300 weist mit 3,18 % einen niedrigen mittleren Variationskoeffizienten auf.

Bei den calciumbentonithaltigen Dichtwandmassen ab 400 kg/m³ sowie bei der natriumbentonithaltigen Dichtwandmasse Na-540 streuen die Messwerte stärker. Der mittlere Variationskoeffizient liegt zwischen 8,27 % und 12,74 %. Ausreißer sind selten (0,7 % aller Messungen). Da keine der nach einer Lagerungsdauer von 49 Tagen ermittelten Messserien den Test auf Normalverteilung bestand, muss davon ausgegangen werden, dass es sich um einen Messfehler handelt. Bleibt dieser Prüftermin unberücksichtigt, so liegt der Anteil der normalverteilten Versuchsreihen bei 94 %.

Aufweichungsgeschwindigkeit

Die Aufweichungsgeschwindigkeit innerhalb eines Prüfintervalls v [mm/d] wurde bei Lagerungsversuchen mit kohlensäurehaltigem Wasser analog zu den Lagerungsversuchen mit Magnesiumlösungen ermittelt (Abschnitt 4.1.2).

Bei einer Lagerung der verwendeten Dichtwandmasse in kohlensäurehaltigem Wasser ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l) ist v [mm/d] zu Versuchsbeginn maximal, sinkt dann relativ schnell ab und nimmt während der restlichen Lagerung einen näherungsweise gleichbleibenden Wert an (stationäre Phase, Abb. 23.). Die stationäre Phase wurde spätestens nach einer Lagerungsdauer von 63 Tagen erreicht (Anhang III; Abb.III.24 bis 31).

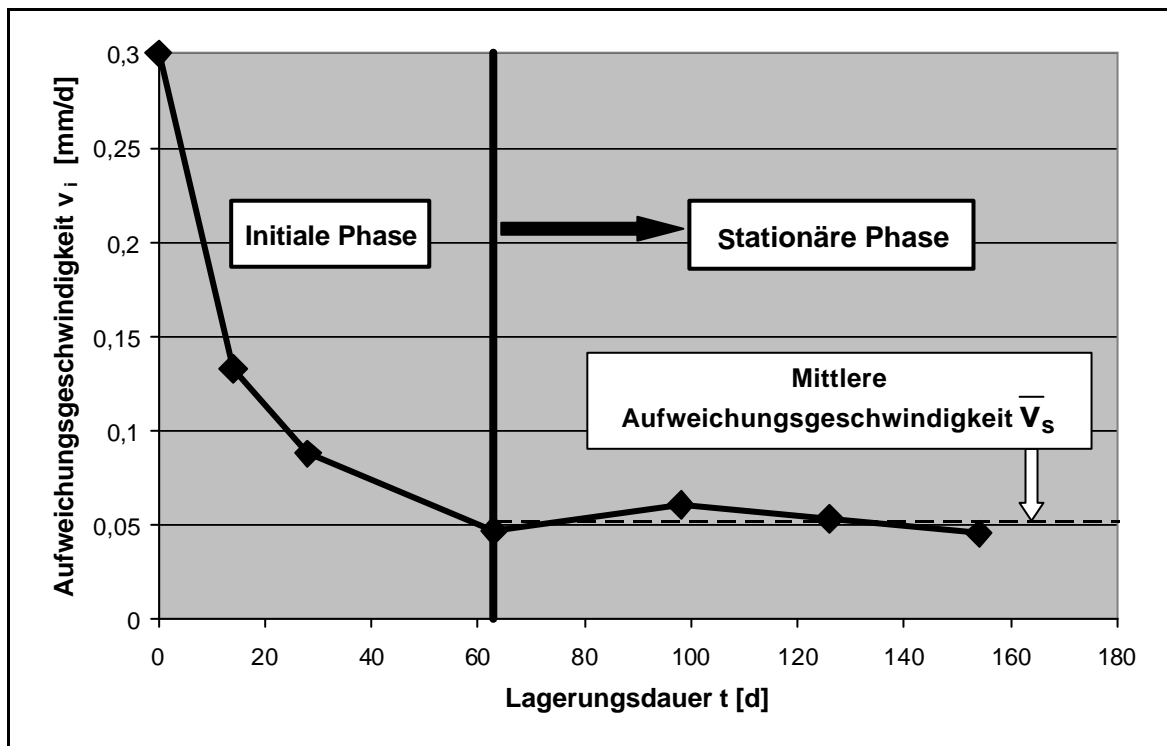


Abb.23: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit v als Funktion der Lagerungsdauer t . $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Tab.12: Lagerung in kohlendioxidhaltigem Wasser ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l). Mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit in der stationären Phase \bar{v}_s .

Dichtwandmasse	Mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s [mm/d]
Na-230	0,0517
Na-250	0,0465
Na-400	0,0303
Na-540	0,0245
Na-250K	0,0659
Na-250KK	0,0769
Ca-300	0,0519
Ca-400	0,0346
Ca-500	0,0275

Die mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit in der stationären Phase \bar{v}_s [mm/d] nimmt sowohl bei den natriumbentonithaltigen Dichtwandmassen (Na-230, Na-250, Na-400 und Na-540) als auch bei den calciumbentonithaltigen Dichtwandmassen (Ca-300, Ca-400, Ca-500) mit zunehmendem Feststoffgehalt ab (Tab.14). Eine Erhöhung des Kalkanteils der Dichtwandmassen mit einem Feststoffgehalt von 250 kg/m³ führt zu einer Zunahme von \bar{v}_s .

4.2 Längenänderung und bezogene Masse

Längenänderung

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-540 in Leitungswasser (Referenzversuch) wurde während der Versuchszeit eine Längenänderung von maximal 0,29 mm/m gemessen. Da bei der Lagerung in Leitungswasser eine Prüfkörperexpansion durch Sulfateinfluss ausgeschlossen ist, kann die Spannweite der im Referenzversuch ermittelten Messwerte als verfahrensbedingte Messunsicherheit angenommen werden.

Bei einer Lagerung der Dichtwandmassen Na-230 und Na-540 in einer Sulfatlösung mit einer SO_4^{2-} -Konzentration von 15.000 mg/l wurden in der Versuchszeit Längenänderungen zwischen 0,20 und – 0,33 mm/m bestimmt (Abb.24).

Die Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 125 mg/l und einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l führte zu Längenänderungen zwischen 0,30 und –0,35 mm/m (Abb.24).

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer Magnesiumlösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 125 mg/l wurden bis zu einer Lagerungsdauer von 151 Tagen Längenänderungen zwischen 0,42 und $-0,38$ mm/m bestimmt. Nach einer Lagerungsdauer von 178 Tagen wurde eine Längenänderung von $-0,84$ mm/m gemessen (Abb.24).

An Prüfkörpern der Dichtwandmasse Na-230, die in Leitungswasser, in einer Sulfatlösung mit einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l und in Magnesiumlösungen mit einer Mg^{2+} -Konzentration zwischen 250 und 2.000 mg/l gelagert wurden, konnten aufgrund der Oberflächenaufweichung keine Messungen der Längenänderung durchgeführt werden. Gleiches gilt für Prüfkörper, die in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 1.000 mg/l und einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l sowie in kohlenensäurehaltigem Wasser ($CO_{2(aq)}$ -Konzentration: 100 mg/l) gelagert wurden.

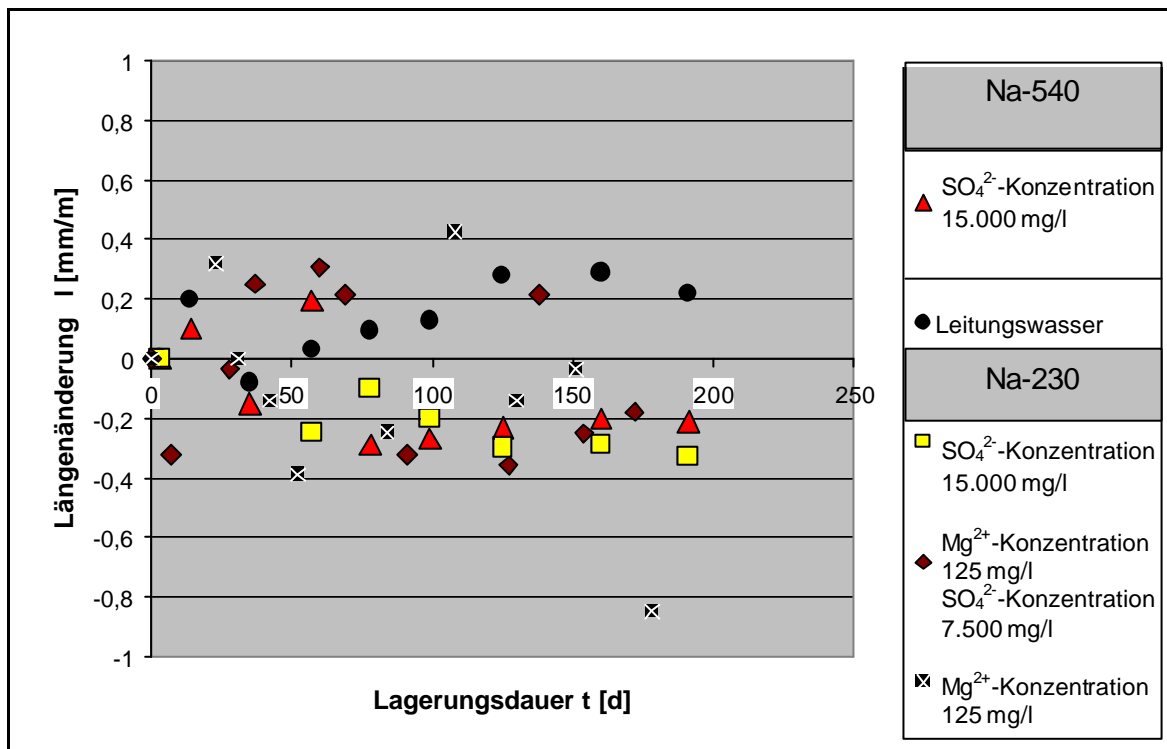


Abb.24: Längenänderung Δl der Dichtwandmassen Na-230 und Na-540 in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t.

Bezogene Masse

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in Leitungswasser oder in den verwendeten Magnesiumlösungen nimmt die bezogene Masse mit zunehmender Versuchsdauer und zunehmender Magnesiumkonzentration ab.

Während die in Leitungswasser und in Magnesiumlösungen mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 125 mg/l und 250 mg/l gelagerten Prüfkörper am Ende des Versuchszeitraumes nur eine Massenverringerung von 1,5 % aufwiesen, fand bei Mg^{2+} -Konzentrationen von 1.000 mg/l und 2.000 mg/l eine Abnahme um 5 % statt (Abb.25).

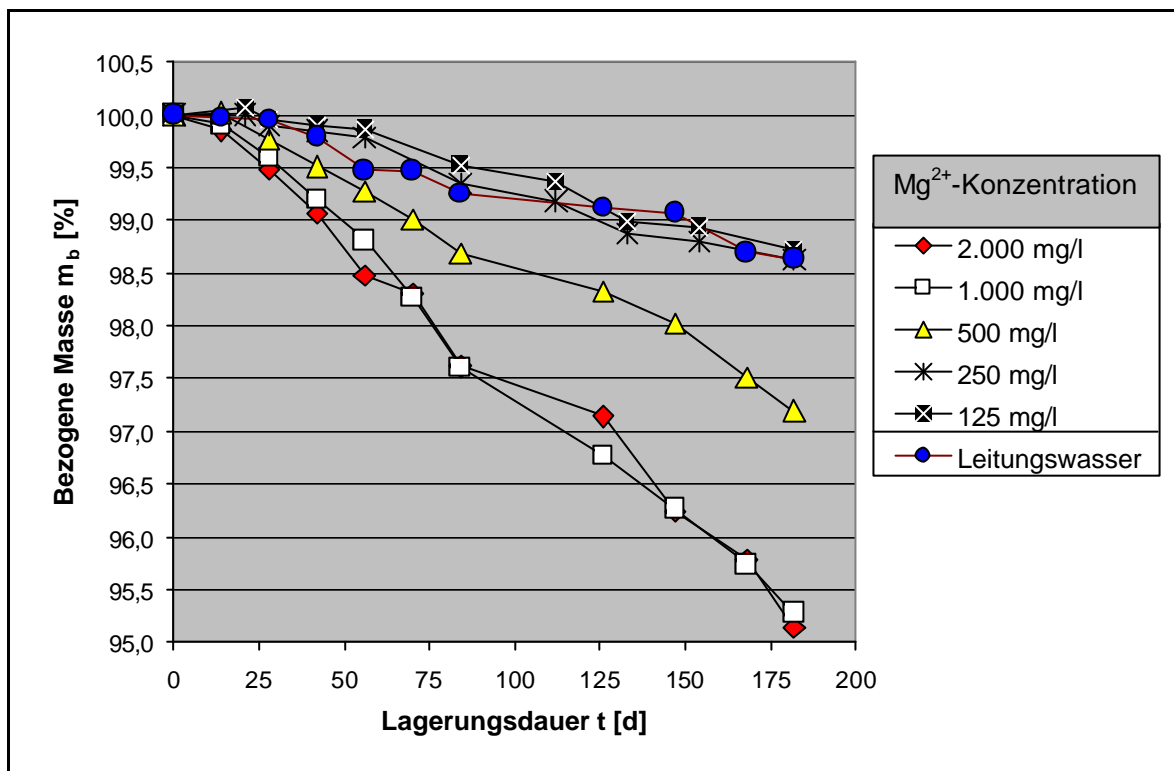


Abb.25: Lagerung in Magnesiumlösungen und Leitungswasser. Bezogene Masse m_b in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t . Dichtwandmasse Na-230.

Bei einer Lagerung der Dichtwandmassen Na-230 und Na-540 in Sulfatlösungen mit SO_4^{2-} -Konzentrationen von 7.500 mg/l und 15.000 mg/l kam es während der Versuchszeit zu keiner signifikanten Änderung der bezogenen Masse (Abb.26).

Die Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 125 mg/l und einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l bewirkte während der gesamten Versuchsdauer keine signifikante Änderung der bezogenen Masse. Eine Lagerung in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 1.000 mg/l und einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l führte hingegen zu einer Abnahme der bezogenen Masse um 35 % (Abb. 27). Dieser extreme Massenverlust resultiert aus den Materialablösungen der eingelagerten Prüfkörper.

Bei einer Lagerung von neun verschiedenen Dichtwandmassen in kohlensäurehaltigem Wasser ($CO_{2(aq)}$ -Konzentration im Mittel 100 mg/l) zeigten alle Prüfkörper mit zunehmender Versuchsdauer eine zunehmende Massenverringernung. Die Prüfkörper, an denen die größten Eindringtiefen der Vicat-Nadel gemessen wurden, erfuhren dabei die höchsten Massenverluste. So war bei der Dichtwandmasse Na-250KK eine Verringerung der bezogenen Masse um 6,31 % festzustellen, während die bezogene Masse der Dichtwandmasse Na-540 nur um 0,7 % abnahm (Abb.28)

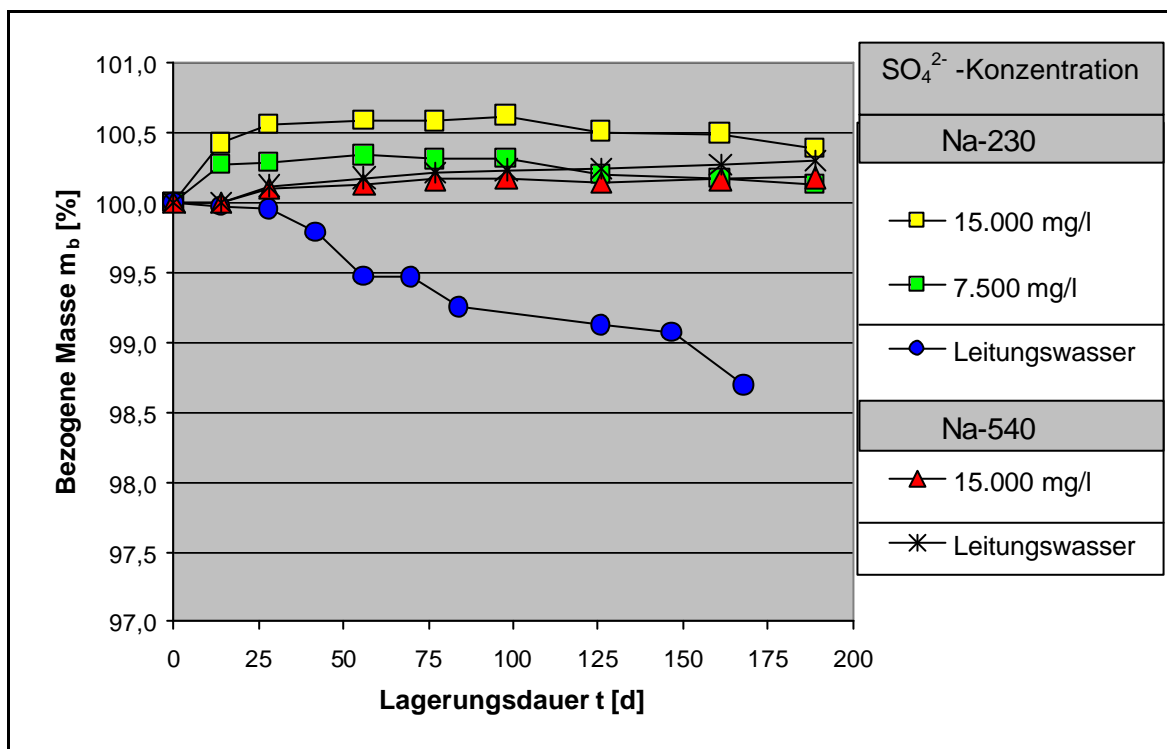


Abb.26: Lagerung in Sulfatlösungen und Leitungswasser. Bezogene Masse m_b in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t. Dichtwandmasse Na-230 und Na-540.

Ergebnisse

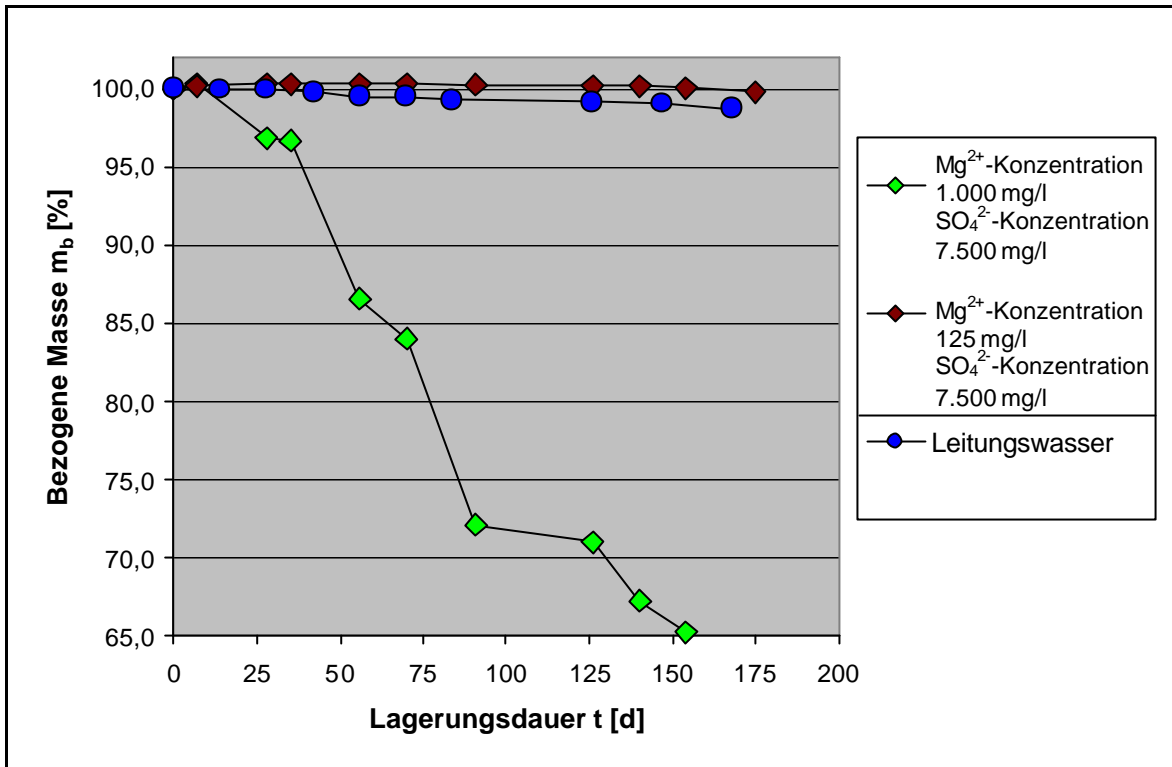


Abb.27: Lagerung in kombinierten Magnesium/-Sulfatlösungen. Bezogene Masse m_b in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t . Dichtwandmasse Na-230.

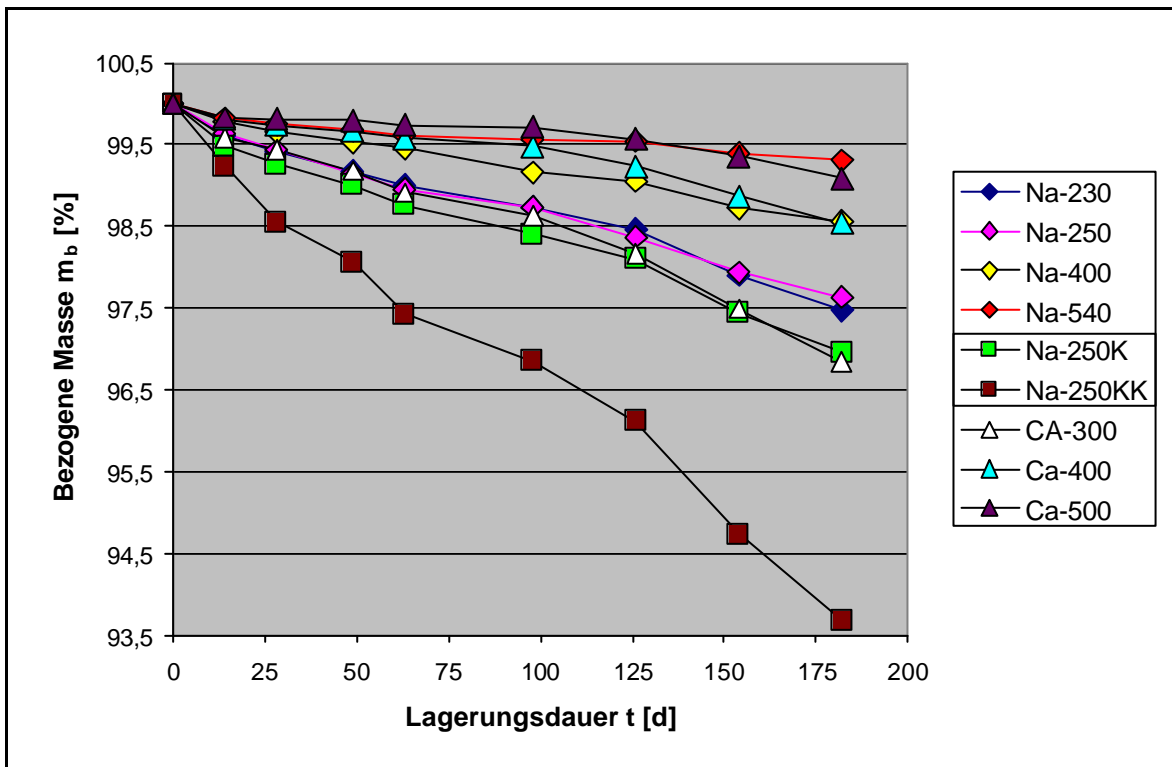


Abb.28: Lagerung in Kohlensäurehaltigem Wasser. Bezogene Masse m_b in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t bei unterschiedlichen Dichtwandmassen. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration von 100 mg/l.

4.3 Einaxiale Druckversuche

Einaxiale Druckversuche wurden sowohl an der Dichtwandmasse Na-230 als auch an der Dichtwandmasse Na-540 durchgeführt. Die statistische Auswertung in Anhang IV (Tab.IV.2 bis Tab.IV.9) verdeutlicht die gute Reproduzierbarkeit der ermittelten einaxialen Druckfestigkeiten. Der durchschnittliche Variationskoeffizient liegt im Fall der in Leitungswasser gelagerten Prüfkörper bei 3,46 % (Dichtwandmasse Na-230) bzw. 3,89 % (Dichtwandmasse Na-540). Bei einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l ergibt sich ein durchschnittlicher Variationskoeffizient von 3,43 % (Dichtwandmasse Na-230). Bei einer SO_4^{2-} -Konzentration von 15.000 mg/l liegt der durchschnittliche Variationskoeffizient im Fall der Dichtwandmasse Na-230 bei 4,54 % und entspricht bei der Dichtwandmasse Na-540 2,73 %. Im Fall einer Lagerung in Magnesiumlösung ergibt sich bei einer Mg^{2+} -Konzentration von 2.000 mg/l ein durchschnittlicher Variationskoeffizient von 7,07 %, bei 1.000 mg/l von 4,30 % und bei 500 mg/l von 5,58 %.

4.3.1 Dichtwandmasse Na-230

Lagerung in Leitungswasser

An 28 Tage alten Prüfkörpern wurde eine mittlere einaxiale Druckfestigkeit von 1,08 N/mm², an 126 Tage alten von 1,63 N/mm² und an 210 Tage alten Prüfkörpern von 1,82 N/mm² bestimmt.

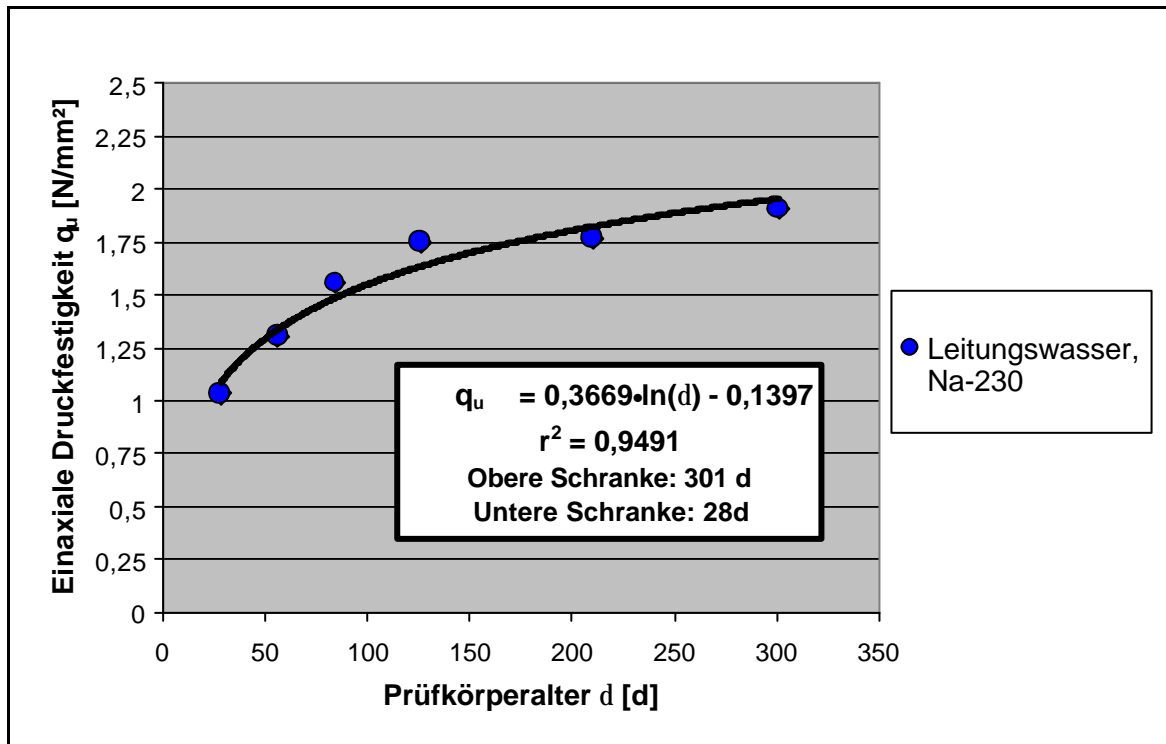


Abb.29: Lagerung in Leitungswasser. Einaxiale Druckfestigkeit q_u als Funktion des Prüfkörperalters δ . Dichtwandmasse Na-230.

Wie das hohe Bestimmtheitsmaß ($r^2 = 0,95$) belegt, kann die zeitliche Entwicklung der einaxialen Druckfestigkeit der Dichtwandmasse Na-230 in guter Näherung durch eine logarithmische Funktion beschrieben werden (Abb.29).

Daraus ergibt sich eine Festigkeitssteigerung pro Tag durch Ableitung der Funktion q_u zu:

$$\frac{dq'_u}{dd} = \frac{0,3669}{d} \left[\frac{\text{N}}{\text{mm}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (19)$$

Dabei ist δ [d] das Prüfkörperalter, also die Zeitspanne, die seit der Prüfkörperherstellung (Anrühren der Dichtwandsuspension) vergangen ist.

Lagerung in Magnesiumlösung

Die in Magnesiumlösungen mit den Mg^{2+} -Konzentrationen 2.000 mg/l, 1.000 mg/l und 500 mg/l gelagerten Prüfkörper der Dichtwandmasse Na-230 bestehen aus einer völlig entfestigten Aufweichungsschicht und einem Prüfkörperkern. Die Tragwirkung erfolgt nur durch den Prüfkörperkern.

Aus den Vicat-Versuchen sind die Nadeleindringtiefen zu einem gegebenen Zeitpunkt für eine gegebene Magnesiumkonzentration bekannt. Setzt man die Nadeleindringtiefen mit der Mächtigkeit der Aufweichungsschicht gleich, kann die Geometrie des Prüfkörperkernes errechnet werden.

Die einaxiale Druckfestigkeit des Prüfkörperkerns q_{uk} [N/mm²] nimmt generell mit zunehmendem Prüfkörperalter zu (Abb.30).

Die relative Abweichung b_{rel} [-] der einaxialen Druckfestigkeit q_{uk} [N/mm²] eines in magnesiumhaltiger Lösung gelagerten Prüfkörpers von der einaxialen Druckfestigkeit des Referenzprüfkörpers (Leitungswasserlagerung) q_u ergibt sich wie folgt:

$$b_{rel} = \frac{|q_u - q_{uk}|}{q_u} \quad (20)$$

Die relativen Abweichungen von der Druckfestigkeit eines Referenzprüfkörpers, die sich bei Mg^{2+} -Konzentrationen von 2.000 mg/l, 1.000 mg/l und 500 mg/l ergeben, liegen zwischen 2,02 % und 11,93 %. Die mittleren relativen Abweichungen betragen 7,36 % (2.000 mg/l), 6,27 % (1.000 mg/l) und 4,75 % (500 mg/l) (Tab.13). Die einaxiale Druckfestigkeit des Prüfkörperkerns entspricht demnach näherungsweise der Druckfestigkeit eines gleich alten Referenzprüfkörpers.

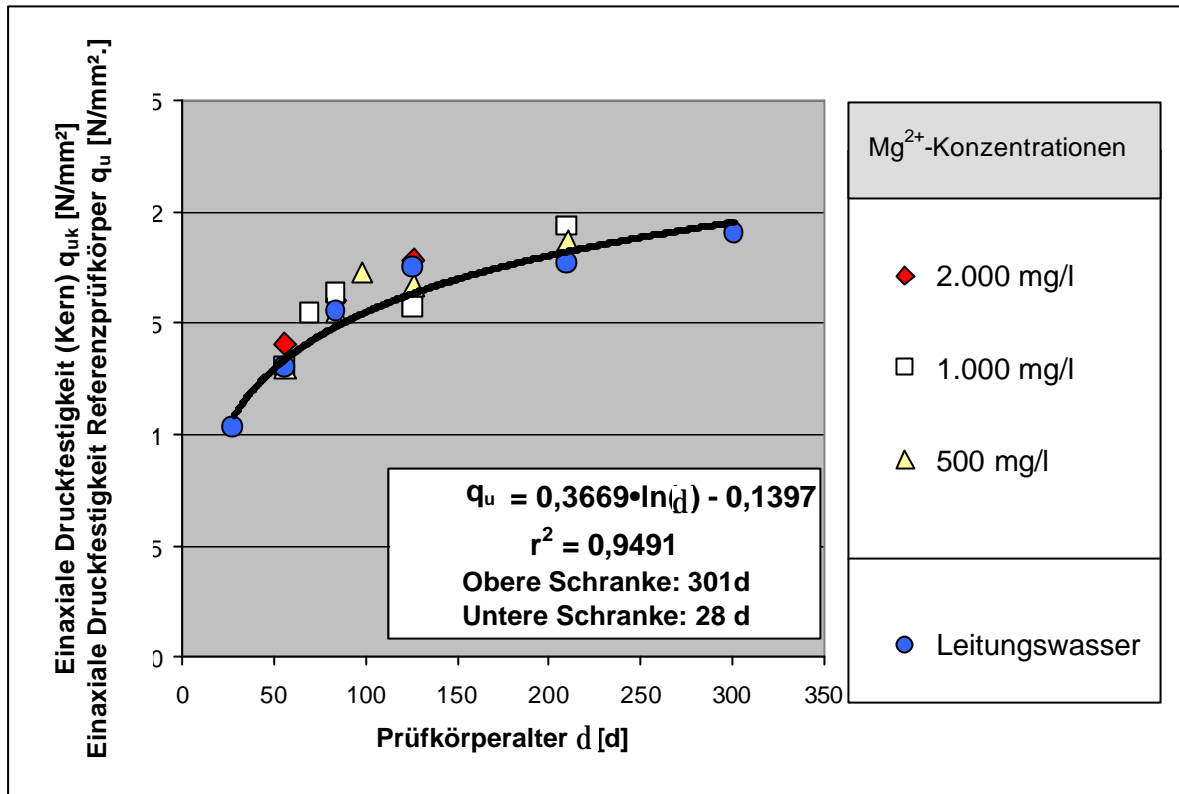


Abb.30: Lagerung in Magnesiumlösungen und Leitungswasser. Einaxiale Druckfestigkeit des Prüfkörperkerns q_{uk} und einaxiale Druckfestigkeit der Referenzprüfkörper q_u als Funktion des Prüfkörperalters δ . Dichtwandmasse Na-230.

Tab. 13: Lagerung in Magnesiumlösungen und Leitungswasser. Relative Abweichungen b_{rel} der einaxialen Druckfestigkeit des Prüfkörperkerns q_{uk} von der durch q_u gegebenen einaxialen Druckfestigkeit der Referenzprüfkörper. Dichtwandmasse Na-230.

Prüfkörperalter δ [d]	Mg ²⁺ -Konzentration [mg/l]		
	2.000	1.000	500
	Relative Abweichung [%]		
56	5,23	2,32	2,99
70	xxx	8,88	xxx
84	7,67	10,09	4,24
98	xxx	xxx	11,93
126	9,17	3,91	2,02
210	xxx	6,15	2,58
Mittlere relative Abweichung $\overline{b_{rel}}$ [%]	7,36	6,27	4,75
xxx: keine Druckfestigkeitswerte vorhanden.			

Lagerung in Sulfatlösung

Die einaxialen Druckfestigkeiten q_{uk} der Prüfkörper, die bei einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l bzw. 15.000 mg/l gelagert wurden, nehmen mit zunehmenden Prüfkörperalter zu (Abb. 31). Die relative Abweichung der einaxialen Druckfestigkeit q_{uk} von den einaxialen Druckfestigkeiten gleich alter Referenzprüfkörper q_u ergibt sich aus Gleichung 20.

Für eine SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l betragen die relative Abweichungen zwischen 0,61 % und 10,32 %. Bei einer SO_4^{2-} -Konzentration von 15.000 mg/l liegen die relativen Abweichungen zwischen 3,91 % und 10,69 % (Tab. 14). Die mittlere relative Abweichung beträgt bei einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l 5,72 % und bei 15.000 mg/l 5,81 %. Die einaxiale Druckfestigkeit der in Sulfatlösungen gelagerten Prüfkörper entspricht demnach näherungsweise der einaxialen Druckfestigkeit gleich alter Referenzprüfkörper.

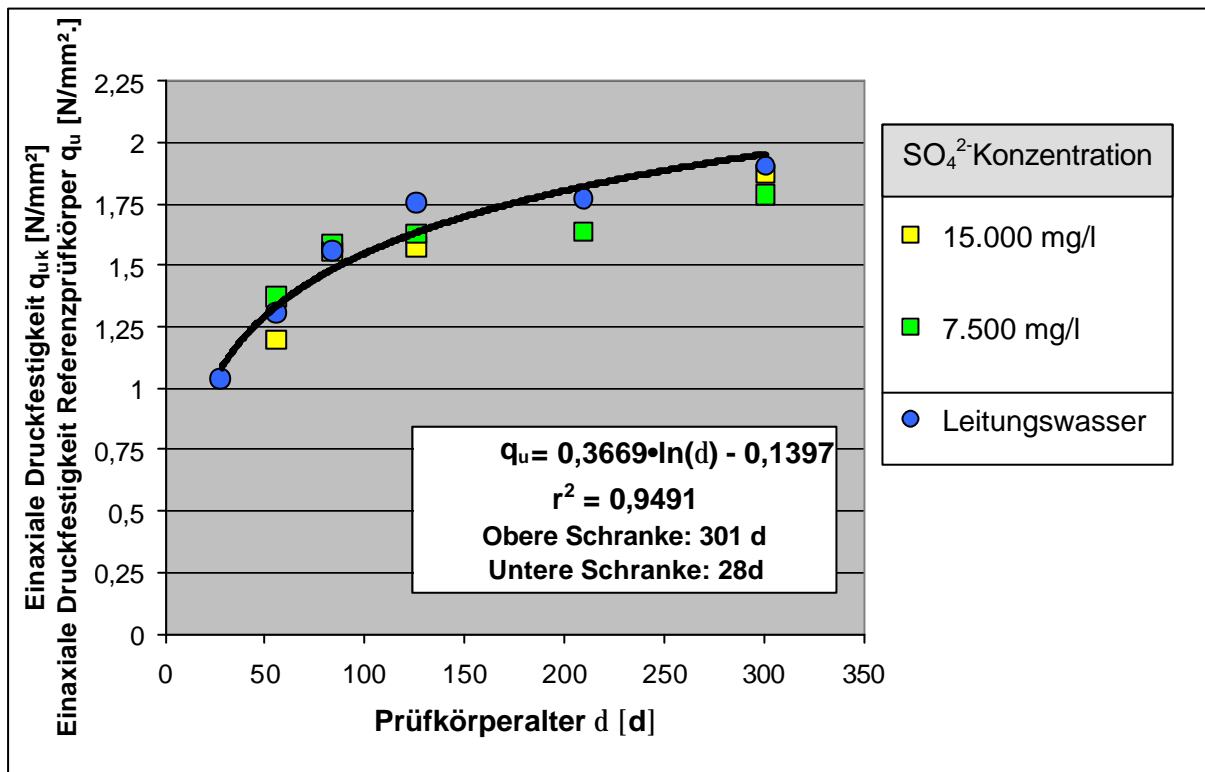


Abb.31: Lagerung in Sulfatlösungen und Leitungswasser. Einaxiale Druckfestigkeit der in Sulfatlösung gelagerten Prüfkörper q_{uk} und der Referenzprüfkörper q_u als Funktion des Prüfkörperalters δ . Dichtwandmasse Na-230.

Tab. 14: Lagerung in Sulfatlösung und Leitungswasser. Relative Abweichungen b_{rel} der einaxialen Druckfestigkeit q_{uk} von der durch q_u gegebenen einaxialen Druckfestigkeit der Referenzprüfkörper. Dichtwandmasse Na-230.

Prüfkörperalter δ [d]	SO ₄ ²⁻ -Konzentration [mg/l]	
	7.500	15.000
	Relative Abweichung [%]	
56	2,32	10,69
84	6,59	4,37
126	0,61	3,91
210	10,32	xxx
301	8,75	4,25
Mittlere relative Abweichung $\overline{b_{rel}}$ [%]	5,72	5,81

Modul des einaxialen Druckversuches

Unabhängig von der Lagerungslösung wurde eine lineare Zunahme des Moduls des einaxialen Druckversuches E_u mit steigender Druckfestigkeit der in Schadstofflösung gelagerten Prüfkörper q_{uk} bzw. mit steigender Druckfestigkeit der Referenzprüfkörper q_u festgestellt (Abb.32).

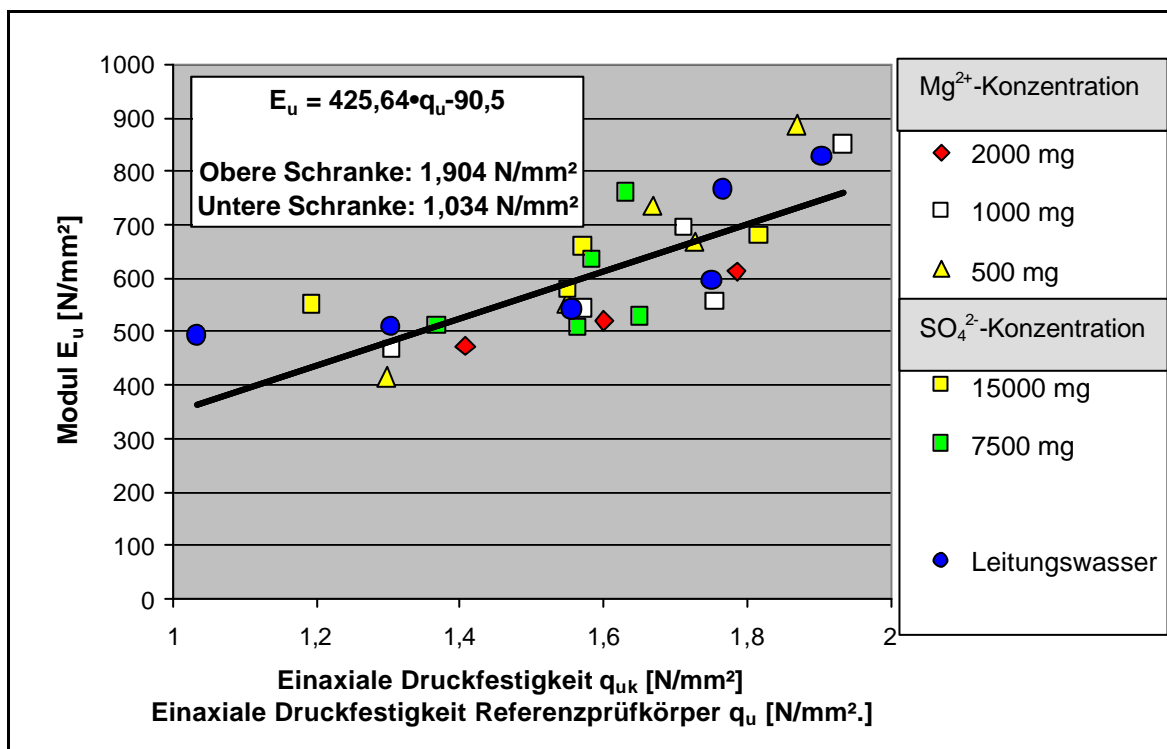


Abb.32: Lagerung in Magnesiumlösungen, Sulfatlösungen und Leitungswasser. Modul des einaxialen Druckversuches E_u als Funktion der einaxialen Druckfestigkeit der in Schadstofflösung gelagerten Prüfkörper q_{uk} und der Referenzprüfkörper q_u . Dichtwandmasse Na-230.

4.3.2 Dichtwandmasse Na-540

Lagerung in Leitungswasser

Bei der feststoffreichen Dichtwandmasse Na-540 besteht zwischen dem Prüfkörperalter und der einaxialen Druckfestigkeit in guter Näherung ($r^2 = 0,95$) ein logarithmischer Zusammenhang (Abb. 33).

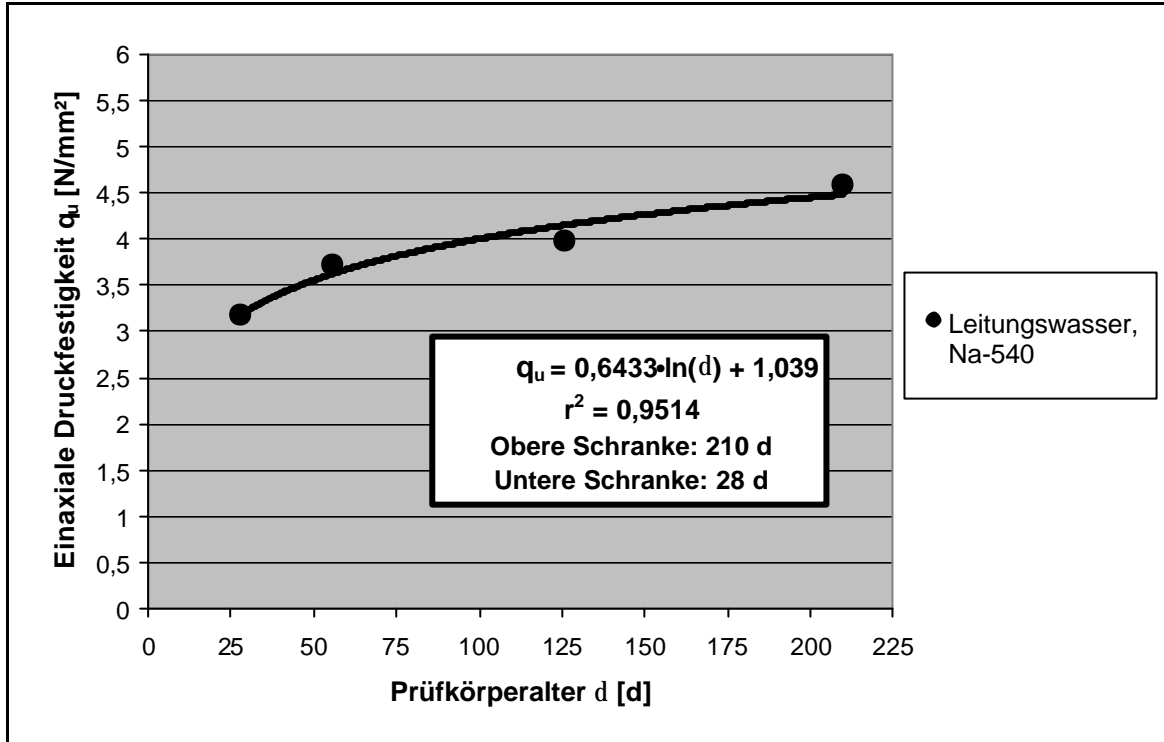


Abb.33: Lagerung in Leitungswasser. Einaxiale Druckfestigkeit q_u als Funktion des Prüfkörperalters δ . Dichtwandmasse Na-540.

Die mittlere einaxiale Druckfestigkeit von Prüfkörpern der Dichtwandmasse Na-540 liegt nach 28 Tagen bei 3,17 N/mm² und nach 210 Tagen bei 4,58 N/mm².

Aus der Ableitung des funktionalen Zusammenhanges folgt eine Zunahme der Festigkeit pro Tag:

$$\frac{dq'_u}{dd} = \frac{0,6433}{d} \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{mm}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (21)$$

Lagerung in Sulfatlösung

Zwischen den einaxialen Druckfestigkeiten der in Sulfatlösung (SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l) und in Leitungswasser gelagerten Prüfkörper der Dichtwandmasse Na-540 waren keine signifikanten Unterschiede festzustellen (Abb. 34). Bis zu einem Prüfkörperalter von 210 Tagen ergibt sich eine maximale relative Abweichung von lediglich 6,41 %. (Tab.15).

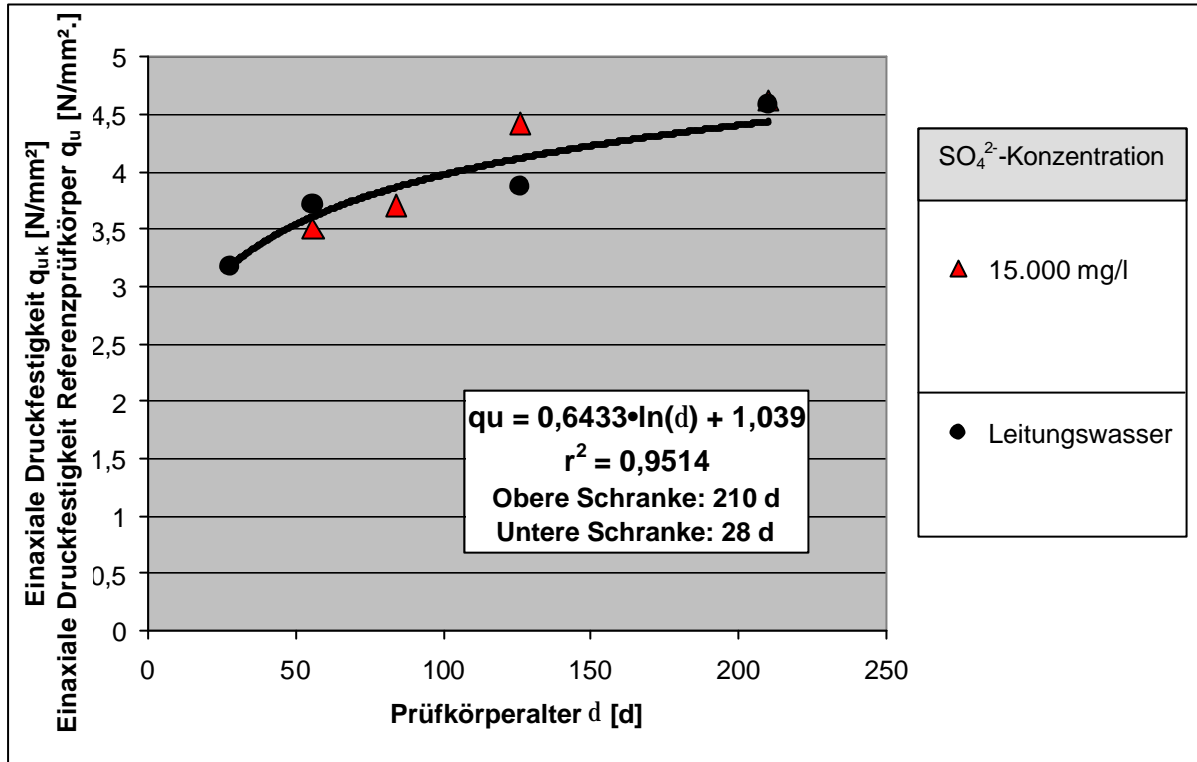


Abb.34: Lagerung in Sulfatlösung und Leitungswasser. Einaxiale Druckfestigkeit der in Sulfatlösung gelagerten Prüfkörper q_{uk} und der Referenzprüfkörper q_u als Funktion des Prüfkörperalters δ . Dichtwandmasse Na-540.

Tab. 15: Lagerung in Sulfatlösung und Leitungswasser. Relative Abweichungen b_{rel} der einaxialen Druckfestigkeit q_{uk} von der durch q_u gegebenen einaxialen Druckfestigkeit der Referenzprüfkörper. Dichtwandmasse Na-540.

Prüfkörperalter δ [d]	SO ₄ ²⁻ -Konzentration [mg/l]
	15.000 mg/l
	Relative Abweichung b_{rel} [%]
56	3,42
84	4,81
126	6,41
210	3,19
Mittlere relative Abweichung $\overline{b_{rel}}$ [%]	4,45

Modul des einaxialen Druckversuches

Bei einer Lagerung in Sulfatlösung (SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l) und in Leitungswasser nahm der Modul des einaxialen Druckversuches E_u mit steigender Druckfestigkeit der in Sulfatlösung gelagerten Prüfkörper q_{uk} bzw. der Referenzprüfkörper q_u zu (Abb.35). Die bestimmten E-Module lagen zwischen 1160,39 N/mm² und 2733,48 N/mm² und waren somit größer als die an der Dichtwandmasse Na-230 bestimmten E-Module (416,27 N/mm² bis 887,52 N/mm²).

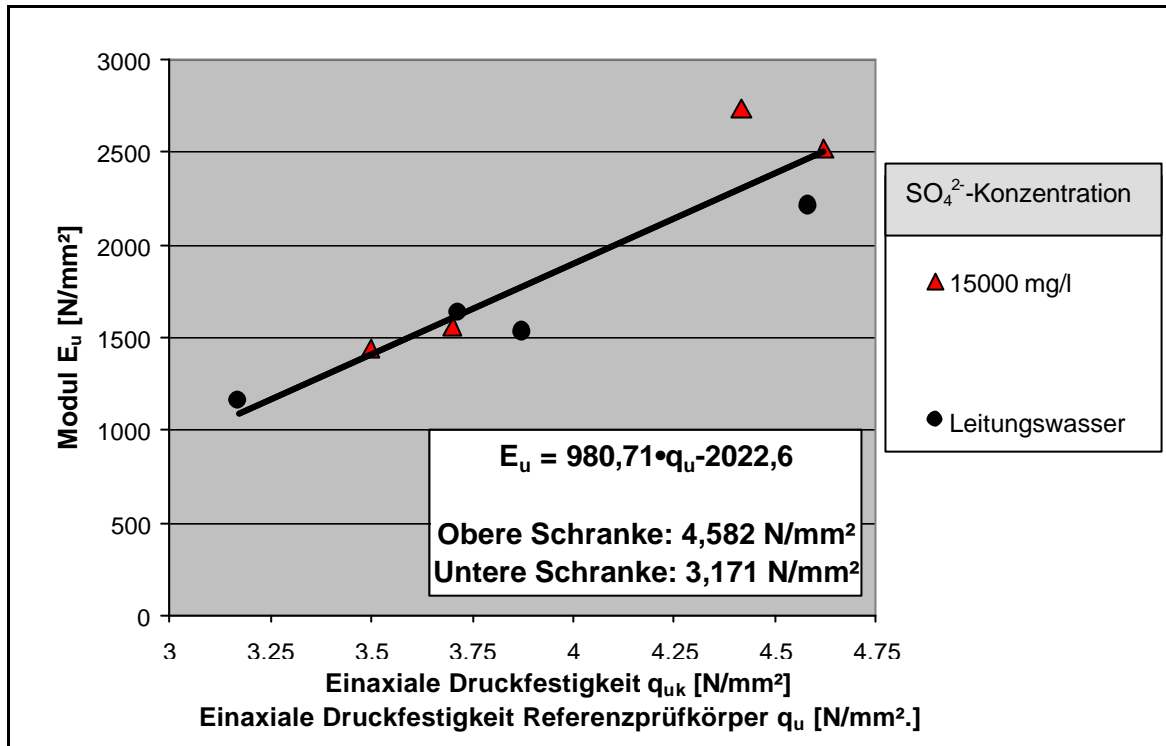


Abb.35: Lagerung in Sulfatlösung und Leitungswasser. Modul des einaxialen Druckversuches E_u als Funktion der einaxialen Druckfestigkeit der in Sulfatlösung gelagerten Prüfkörper q_{uk} und der Referenzprüfkörper q_u . Dichtwandmasse Na-540.

4.4 Durchlässigkeitsversuche

In Anhang V (Abb.V.1 bis Abb.V.55) sind die k_{10} -Werte der in Leitungswasser und in Sulfatlösung gelagerten Prüfkörper aufgeführt, bei denen im Durchlässigkeitsversuch ein kontinuierlicher Auslauf gemessen werden konnte. Für Prüfkörper, die keinen oder nur einen sporadischen Auslauf zeigten, können keine k -Werte angegeben werden.

Die Prüfkörper wurden nach einer Lagerungsdauer von 0 Tagen (Nullprobe) sowie 28 Tagen, 56 Tagen, 98 Tagen und 182 Tagen durchströmt.

Bei allen in Leitungswasser bzw. in Sulfatlösungen (SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l und 15.000 mg/l) gelagerten Prüfkörpern war keine signifikante Änderung der gemessenen k_{10} -Werte mit zunehmender Lagerungsdauer festzustellen.

4.4.1 Dichtwandmasse Na-230

Lagerung in Leitungswasser (Anhang V (Abb.V.1 bis Abb.V.10))

An 19 in Leitungswasser gelagerten Prüfkörpern der Dichtwandmasse Na-230 wurden Durchlässigkeitsversuche durchgeführt. Bei 47 % der Prüfkörper erfolgte kein oder nur ein sporadischer Durchfluss. Die verbleibenden 53 % wiesen nach einer Durchströmungsdauer von 14 Tagen k_{10} -Werte $\leq 5 \cdot 10^{-11}$ m/s auf. Der höchste nach 14 Tagen bestimmte k_{10} -Wert lag bei $5,62 \cdot 10^{-11}$ m/s.

Lagerung in Sulfatlösungen (Anhang V (Abb.V.11 bis Abb.V.36))

An 15 Prüfkörpern der Dichtwandmasse Na-230 erfolgte nach Lagerung in einer Sulfatlösung (SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l) die Durchführung von Durchlässigkeitsversuchen. Bei 20% der Prüfkörper wurde kein oder nur ein sporadischer Durchfluss festgestellt. Bei 69 % der Prüfkörper war der k_{10} -Wert nach 14 Tagen Versuchsdauer $< 5 \cdot 10^{-11}$ m/s. Lediglich bei 13 % wurden nach 14 Tagen höhere k_{10} -Werte bis $6,75 \cdot 10^{-11}$ m/s bestimmt.

14 Prüfkörper der Dichtwandmasse Na-230 wurden nach Lagerung in einer Sulfatlösung (SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l) einem Durchlässigkeitsversuch unterzogen. Der nach 14 Tagen Versuchsdauer ermittelte k_{10} -Wert war $< 5 \cdot 10^{-11}$ m/s. Nur bei einer Probe wurde ein geringfügig erhöhter k_{10} -Wert von $7,89 \cdot 10^{-11}$ m/s gemessen.

4.4.2 Dichtwandmasse Na-540

Lagerung in Leitungswasser (Anhang V (Abb.V.37 bis Abb.V.43))

An 19 in Leitungswasser gelagerten Prüfkörpern der Dichtwandmasse Na-540 wurden Durchlässigkeitsversuche durchgeführt. Bei 74 % der Prüfkörper erfolgte kein oder nur ein sporadischer Durchfluss. Bei den übrigen 26 % lag der k_{10} -Wert nach einer Versuchsdauer von 14 Tagen unter $2 \cdot 10^{-11}$ m/s.

Lagerung in Sulfatlösung (Anhang V (Abb.V.44 bis Abb.V.55))

An 15 Prüfkörpern der Dichtwandmasse Na-540 wurden nach Lagerung in einer Sulfatlösung (SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l) Durchlässigkeitsversuche durchgeführt. Bei 19% aller Prüfkörper wurde kein oder nur ein sporadischer Durchfluss festgestellt. Die verbleibenden 81% der Prüfkörper erreichten nach 14 Tagen Durchströmungsdauer einen k_{10} -Wert von $< 5 \cdot 10^{-11}$ m/s. Der maximale, nach zwei Wochen Versuchsdauer bestimmte k_{10} -Wert betrug $4,70 \cdot 10^{-11}$ m/s.

4.4.3 Kombinierte Konsolidierungs-Durchlässigkeitsversuche

An vier Prüfkörpern der Dichtwandmasse Na-230 wurde nach einer 56tägigen Lagerung in einer Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l) ein kombinierter Konsolidierungs-Durchlässigkeitsversuch durchgeführt. Der auf den Prüfkörper wirkende Zelldruck wurde dabei stufenweise von 0,4 bar auf 1,2 bar erhöht. Der Durchströmungsdruck betrug konstant 0,2 bar.

Für den intakten Prüfkörperkern wurde ein Durchlässigkeitsbeiwert von $1 \cdot 10^{-11}$ m/s angenommen, dies entspricht dem Durchlässigkeitsbeiwert von in Leitungswasser gelagerten Referenzprüfkörpern. Aufgrund der bekannten Mächtigkeit der Aufweichungsschicht kann dann mit Hilfe von Gleichung 12 der Durchlässigkeitsbeiwert der Aufweichungsschicht k_s [m/s] berechnet werden.

In Abbildung 24 sind exemplarisch die berechneten k_{s10} -Werte eines Versuches in Abhängigkeit von der Versuchsdauer aufgetragen. Die entsprechenden Diagramme der übrigen Versuche können dem Anhang VI (Abb.VI.83 bis Abb.VI.85) entnommen werden.

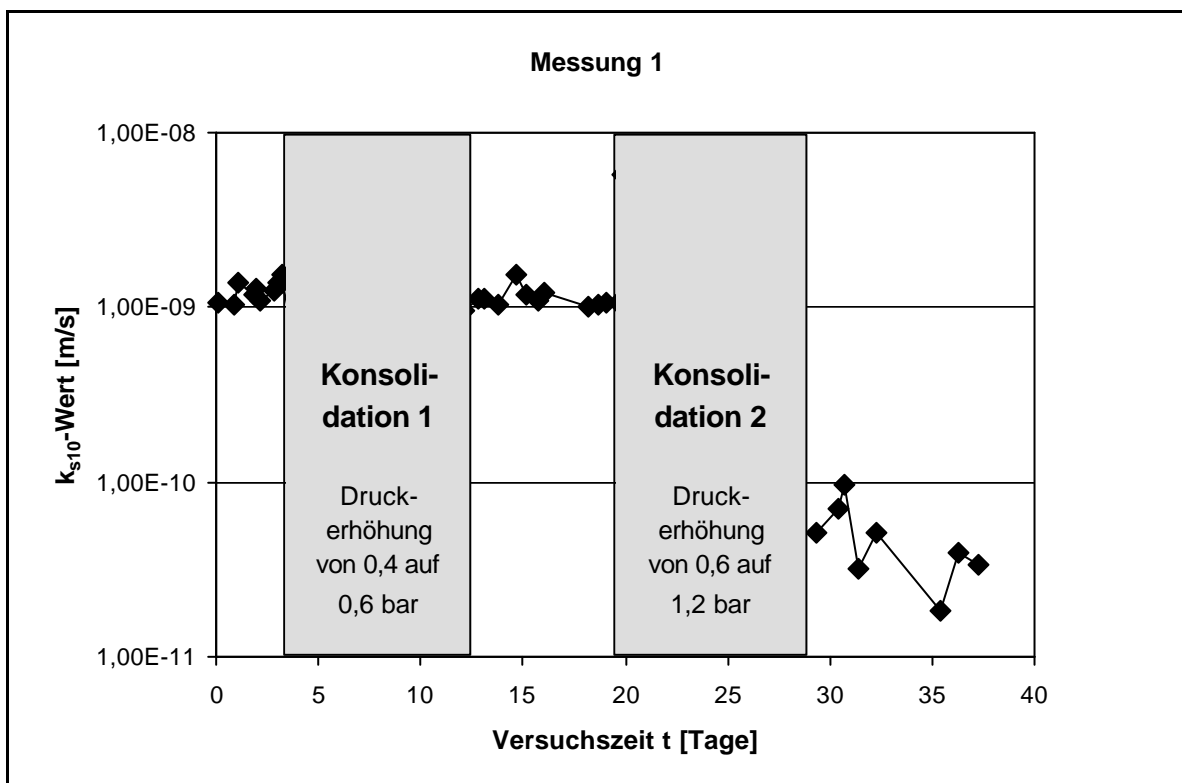


Abb.36: k_{s10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer t. Dichtwandmasse Na-230. Vor Beginn der Durchströmung 56 Tage Lagerung in einer Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l). Mächtigkeit der Aufweichungsschicht 15 mm.

Bei allen durchgeführten Versuchen führte eine Erhöhung des Zelldruckes von 0,4 auf 0,6 bar nur zu einer geringfügigen Abnahme der k_{s10} -Werte.

Bei Steigerung des Zelldruckes auf 1,2 bar erfolgte hingegen eine deutliche Reduzierung der k_{s10} -Werte. Die bei unterschiedlichen Zelldrücken bestimmten maximalen und minimalen k_{s10} -Werte sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tab.16: Maximale und minimale k_{s10} -Werte der in Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l) gelagerten Prüfkörper. Dichtwandmasse Na-230.

Messung	Zelldruck 0,4 bar		Zelldruck 0,6 bar		Zelldruck 1,2 bar	
	k_{s10} Minimum [m/s]	k_{s10} Maximum [m/s]	k_{s10} Minimum [m/s]	k_{s10} Maximum [m/s]	k_{s10} Minimum [m/s]	k_{s10} Maximum [m/s]
1	$1,02 \cdot 10^{-9}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$	$1,00 \cdot 10^{-9}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$	$1,80 \cdot 10^{-11}$	$9,70 \cdot 10^{-11}$
2	$2,21 \cdot 10^{-9}$	$2,76 \cdot 10^{-9}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$2,58 \cdot 10^{-9}$	$6,67 \cdot 10^{-10}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$
3	$1,27 \cdot 10^{-9}$	$1,60 \cdot 10^{-9}$	$6,92 \cdot 10^{-10}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$	$6,33 \cdot 10^{-10}$	$9,02 \cdot 10^{-10}$
4	$1,37 \cdot 10^{-9}$	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$7,75 \cdot 10^{-10}$	$1,41 \cdot 10^{-9}$	$4,89 \cdot 10^{-12}$	$5,63 \cdot 10^{-11}$

Da eine Zelldruckerhöhung von 0,4 auf 0,6 bar nur zu einer vernachlässigbaren Beeinflussung des k_{s10} -Wertes führt, wird der Durchfluss der Aufweichungsschicht durch den Zelldruck von 0,4 bar kaum beeinflusst. Die bei diesen Zelldrücken gemessenen k_{s10} -Werte entsprechen somit näherungsweise den Durchlässigkeitsbeiwerten der nicht konsolidierten Aufweichungsschicht. Aus den vorliegenden Daten ergibt sich für die Aufweichungsschicht eine rechnerische Durchlässigkeit von näherungsweise $2 \cdot 10^{-9}$ m/s (Spannweite der Messwerte bei 0,4 bar: $1,02 \cdot 10^{-9}$ m/s bis $2,76 \cdot 10^{-9}$ m/s).

4.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Abbildungen 37 und 38 zeigen das Gefüge einer Probe der Dichtwandmasse Na-230, die 182 Tage in Leitungswasser gelagert wurde. Im linken Teil von Abbildung 37 sind folienförmige Na-Montmorillonite zu erkennen (①). Der rechte Teil des Bildes zeigt ein Hüttensandkorn, auf welchem härchenförmige CSH-Phasen aufgewachsen sind (②). Darüber hinaus weist die Probe vereinzelt Nester aus stängeligen Ettringiten auf (Abb. 38).

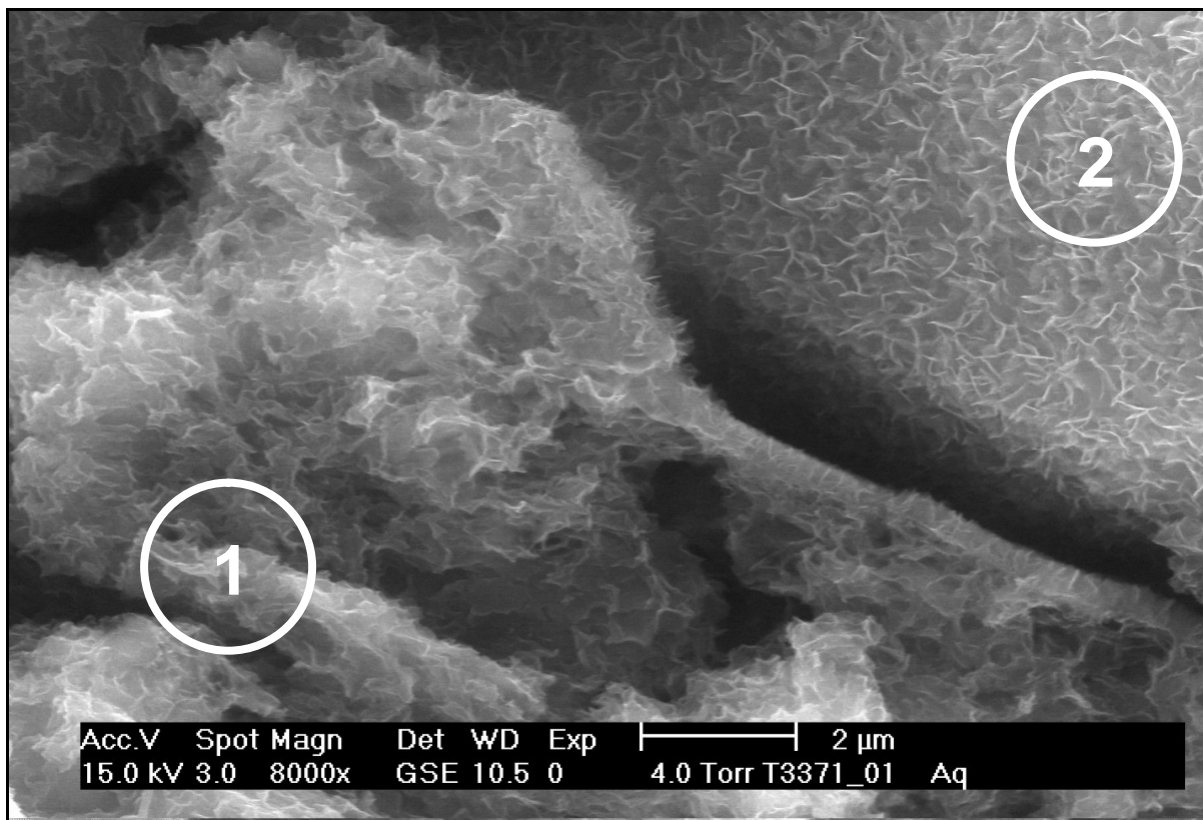


Abb.37: Elektronenmikroskopische Aufnahme (ESEM) einer Probe der Dichtwandmasse Na-230 nach 182 Tagen Lagerung in Leitungswasser. Bereich 1: Tonmineralaggregat; Bereich 2: Hüttensandkorn mit CSH-Phasen.

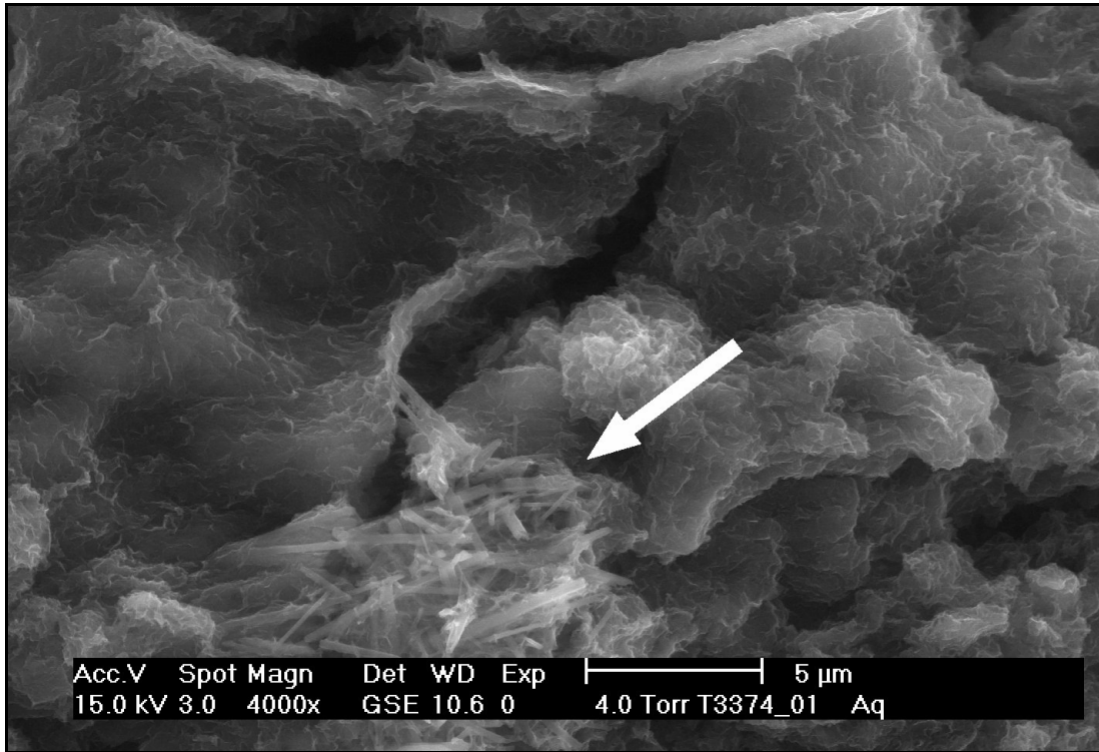


Abb.38: Elektronenmikroskopische Aufnahme (ESEM) einer Probe der Dichtwandmasse Na-230 nach 182 Tagen Lagerung in Leitungswasser. Pfeil markiert in Montmorillonitmatrix eingebettetes Aggregat aus stängeligen Ettringitkristallen.

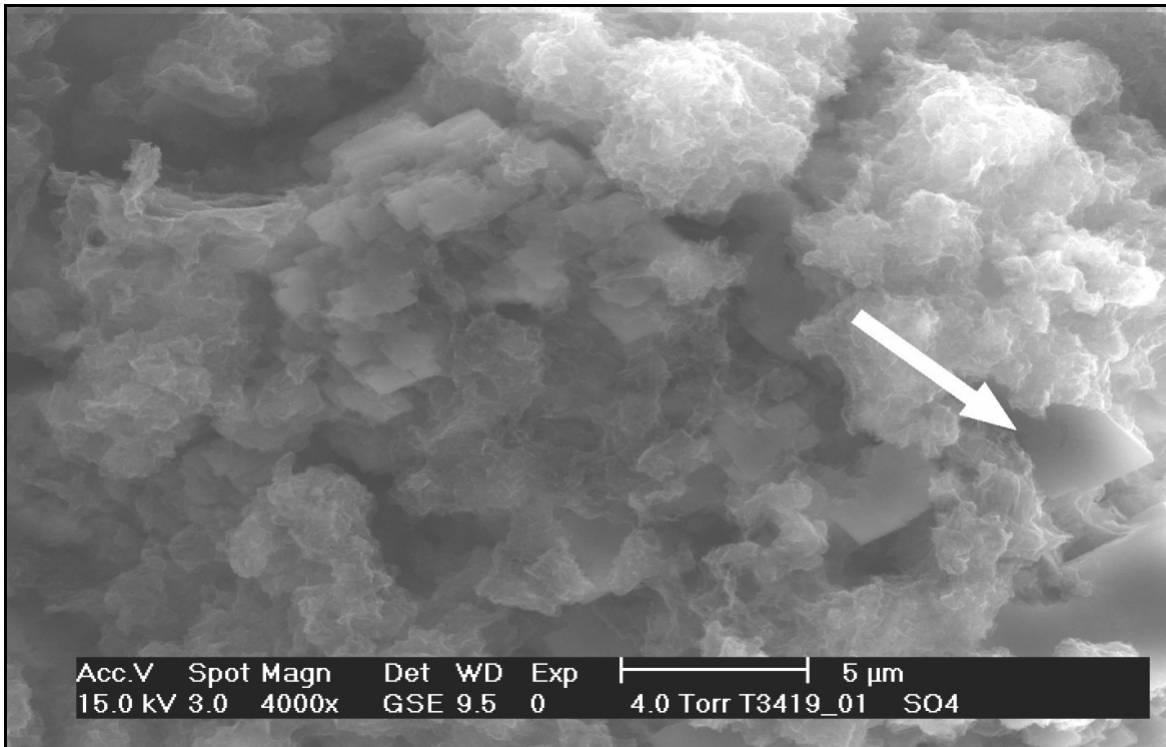


Abb.39: Elektronenmikroskopische Aufnahme (ESEM) einer Probe der Dichtwandmasse Na-230 nach 182 Tagen Lagerung in Sulfatlösung (SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l). Pfeil markiert sekundär gebildete prismatische Gipskristalle.

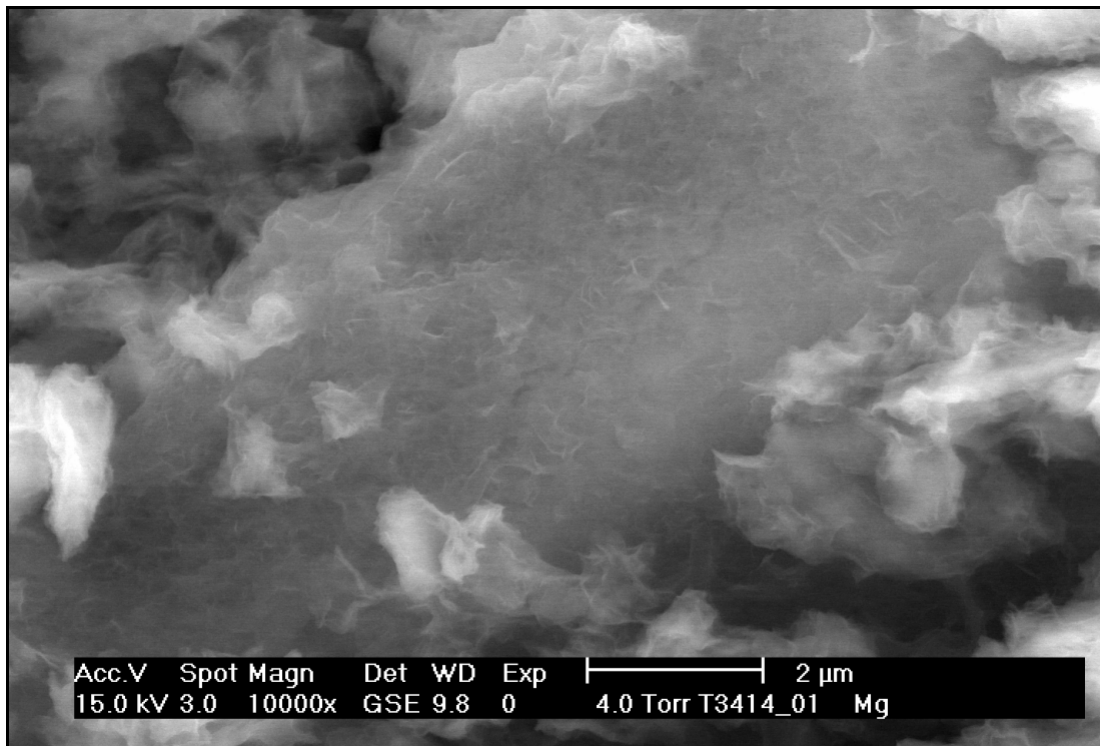


Abb.40: Elektronenmikroskopische Aufnahme (ESEM) der Dichtwandmasse Na-230 nach 182 Tagen Lagerung in Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l).

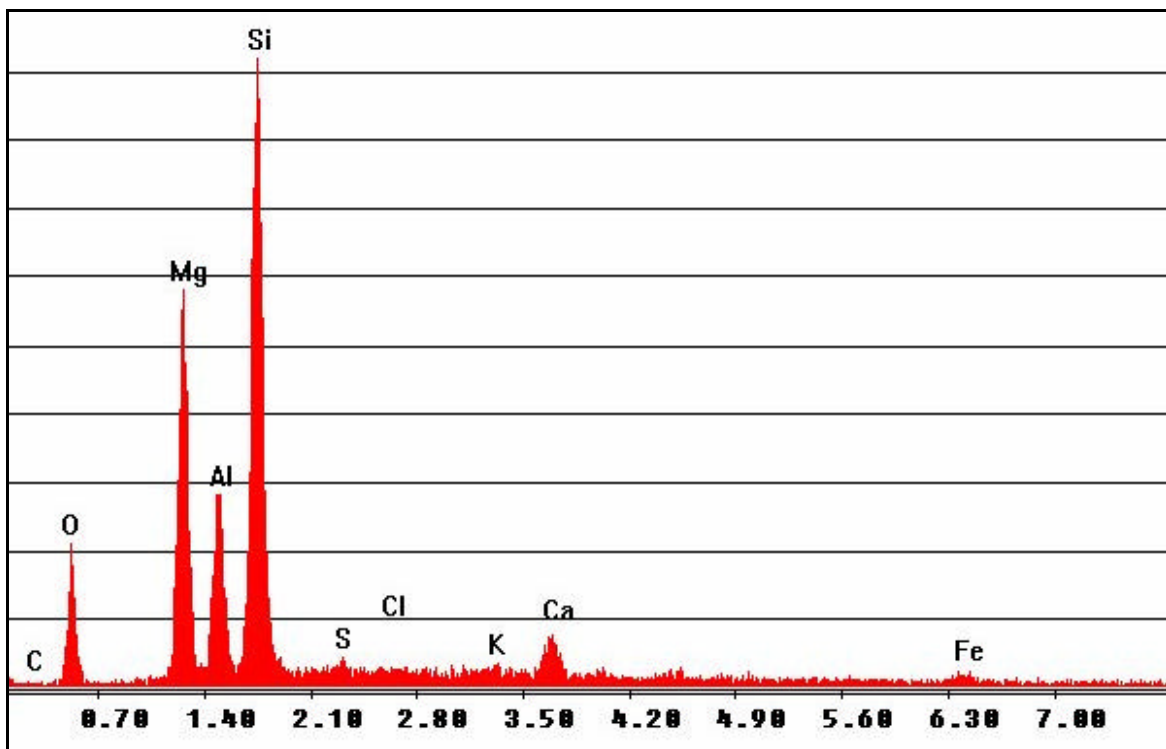


Abb.41: Röntgenspektrum einer Probe der Dichtwandmasse Na-230 nach 182 Tagen Lagerung in Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l).

Bei der 182 Tage in Sulfatlösung (SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l) gelagerten Dichtwandmasse Na-230 ist die Ausbildung von sekundärem Gips zu beobachten (Abb.39). Die idiomorphen Gipskristalle zeigen einen prismatischen Habitus.

Das Gefüge einer Probe, die 182 Tage in Magnesiumlösung gelagert wurde (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l; verwendetes Salz $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), unterscheidet sich nicht von der einer in Leitungswasser gelagerten Probe. Auch nach einer Lagerung unter Magnesiumeinfluss finden sich Hüttensandkörner, die in eine Montmorillonitmatrix eingebettet sind (Abb. 40). Das Röntgenspektrum der Probe (Abb. 41) zeigt zwar im betrachteten Probenbereich einen hohen Magnesiumgehalt aber keinen messbaren Chloridgehalt.

4.6 Röntgenfluoreszenzanalyse

Lagerung in Leitungswasser (Referenzversuch)

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in Leitungswasser blieben die Gehalte an Silicium, Aluminium, Eisen, Magnesium und Schwefel (Anhang VII; Tab.VII.2) über die gesamte Probtiefe nahezu unverändert auf dem Niveau der Nullprobe (Anhang VII; Tab.VII.1). Zudem war sowohl in der Nullprobe als auch in der in Leitungswasser gelagerten Probe kein Chlorid nachweisbar.

Der Calciumgehalt stieg im Tiefenbereich bis 1 cm von 24,2 Massen-% (Nullprobe) auf 26,3 Massen-% (nach 182 Tagen Leitungswasserlagerung) an.

Bei der nachfolgenden Beschreibung der über 182 Tage unter Schadstoffeinfluss gelagerten Proben wird nur auf Elementgehalte eingegangen, die signifikant von denen der Referenzprobe (182 Tage Leitungswasserlagerung) abweichen.

Lagerung in Magnesiumlösung

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer Magnesiumlösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 2.000 mg/l war bereits nach 28 Tagen bis zu einer Probtiefe von 1 cm ein Abfall des Calciumgehaltes um 11,1 Massen-% festzustellen (Abb. 42).

Ergebnisse

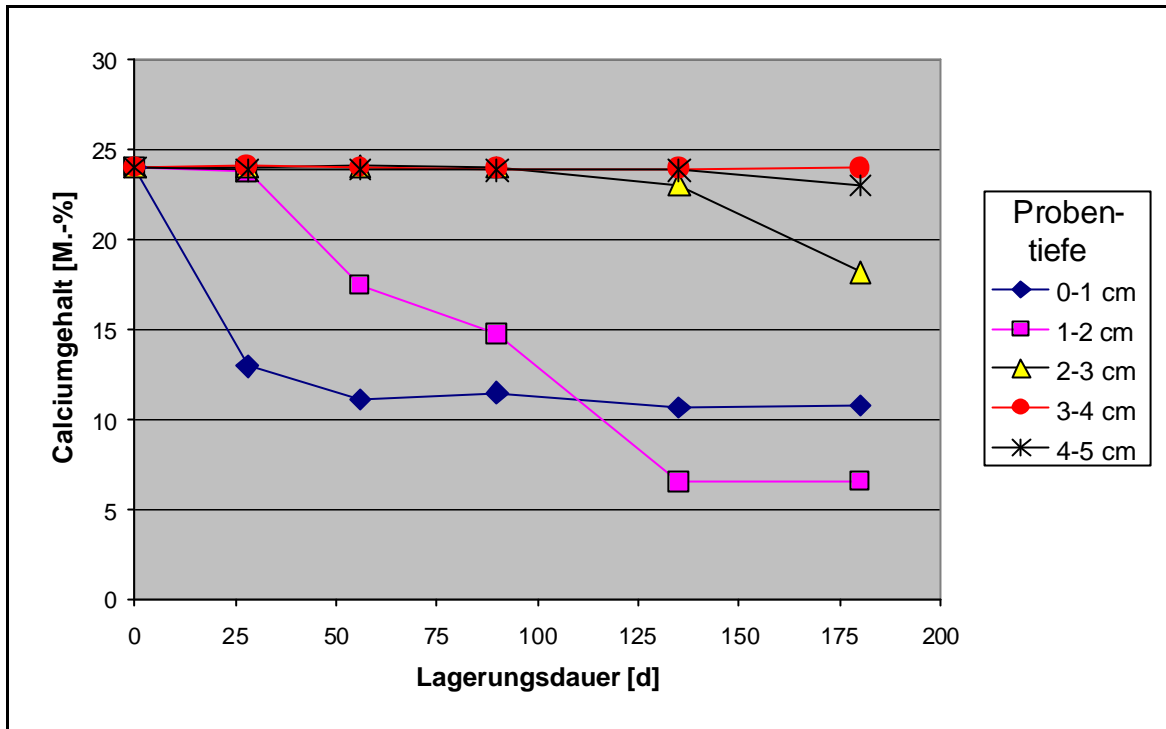


Abb.42: Lagerung in Magnesiumlösung. Calciumgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probentiefen. Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

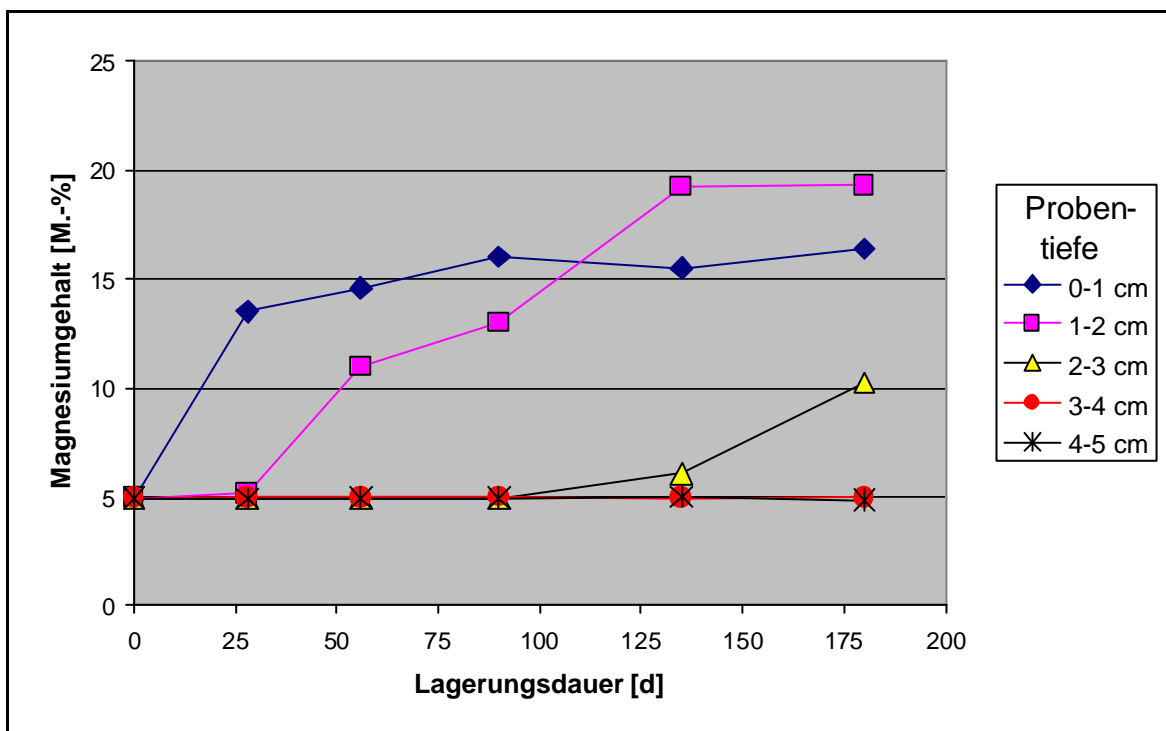


Abb.43: Lagerung in Magnesiumlösung. Magnesiumgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probentiefen. Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Gegenläufig stieg der Magnesiumgehalt um absolut 8,6 Massen-% an (Abb.43). Im weiteren Versuchsverlauf fand in diesem Tiefenniveau nur noch eine geringfügige Abnahme des Calciumgehaltes bzw. Zunahme des Magnesiumgehaltes statt.

Ab einer Versuchsdauer von 28 Tagen nahm der Calciumanteil auch im Tiefenbereich zwischen 1 und 2 cm ab und lag nach einer Lagerungsdauer von 135 Tagen 13,4 Massen-% unter dem Ausgangswert. Der Magnesiumgehalt stieg in diesem Zeitraum um 14,3 Massen-% an. Bei einer weiteren Lagerung bis zu 182 Tagen veränderten sich die Calcium- und Magnesiumgehalte in diesem Tiefenniveau kaum noch.

Ab 135 Tagen Lagerungsdauer war im Tiefenbereich zwischen 2 und 3 cm eine zunehmende Verringerung des Calciumgehaltes bzw. ein Anstieg des Magnesiumgehaltes zu verzeichnen.

Der Chloridgehalt im Tiefenbereich bis 1 cm stieg bis zu einer Lagerungsdauer von 56 Tagen von 0 auf 2,5 Massen-% an und blieb danach konstant (Cl⁻-Gehalt nach 98 Tagen: 2,5 Massen-%).

Lagerung in Sulfatlösungen

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer Sulfatlösung (SO₄²⁻-Konzentration von 15.000 mg/l) war im Tiefenbereich bis 1 cm nach 56 Tagen Lagerungsdauer eine Zunahme des Gesamtschwefel bzw. Sulfatgehaltes um absolut 1,2 Massen-% bzw. 3,2 Massen-% festzustellen. Bei weiterer Lagerung veränderten sich die S- bzw. SO₄²⁻-Anteile nur noch geringfügig (Abb. 44 und Abb. 45).

Die Natriumgehalte im Tiefenbereich bis 1 cm stiegen innerhalb der ersten 56 Tage um absolut 1,6 Massen-% an. Im weiteren Versuchsverlauf waren keine signifikanten Veränderungen mehr zu beobachten (Abb.46).

Ergebnisse

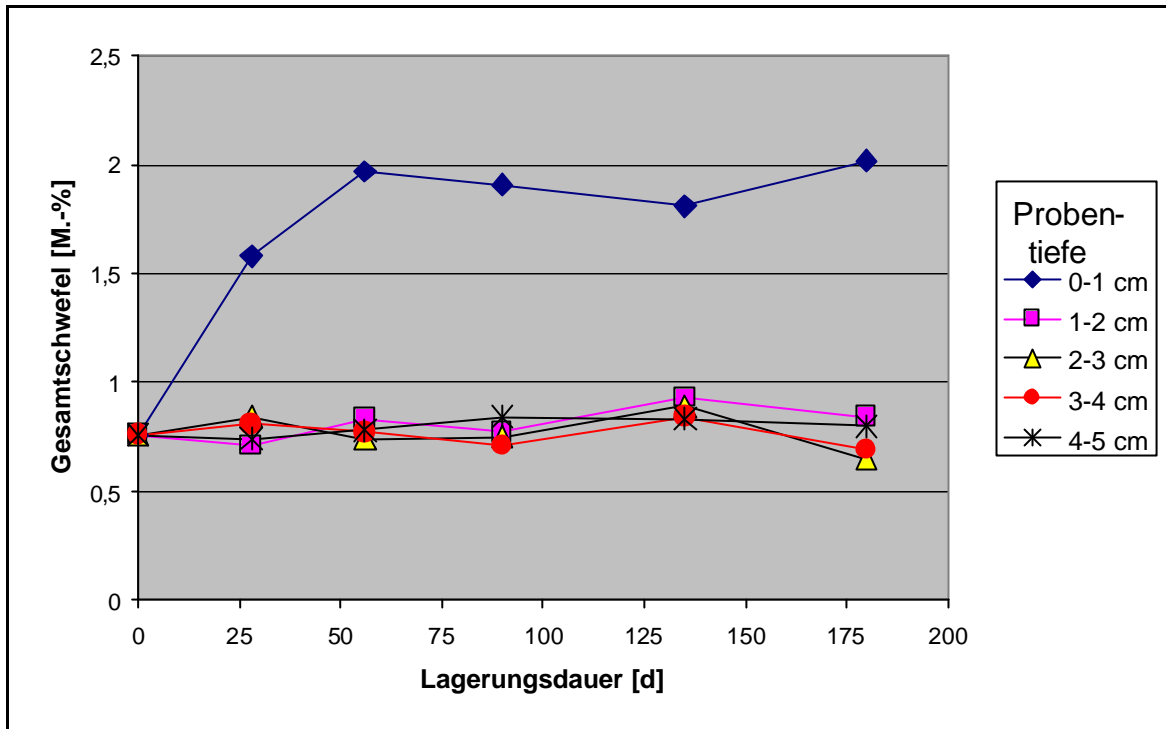


Abb.44: Lagerung in Sulfatlösung. Schwefelgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Proben-tiefen. SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

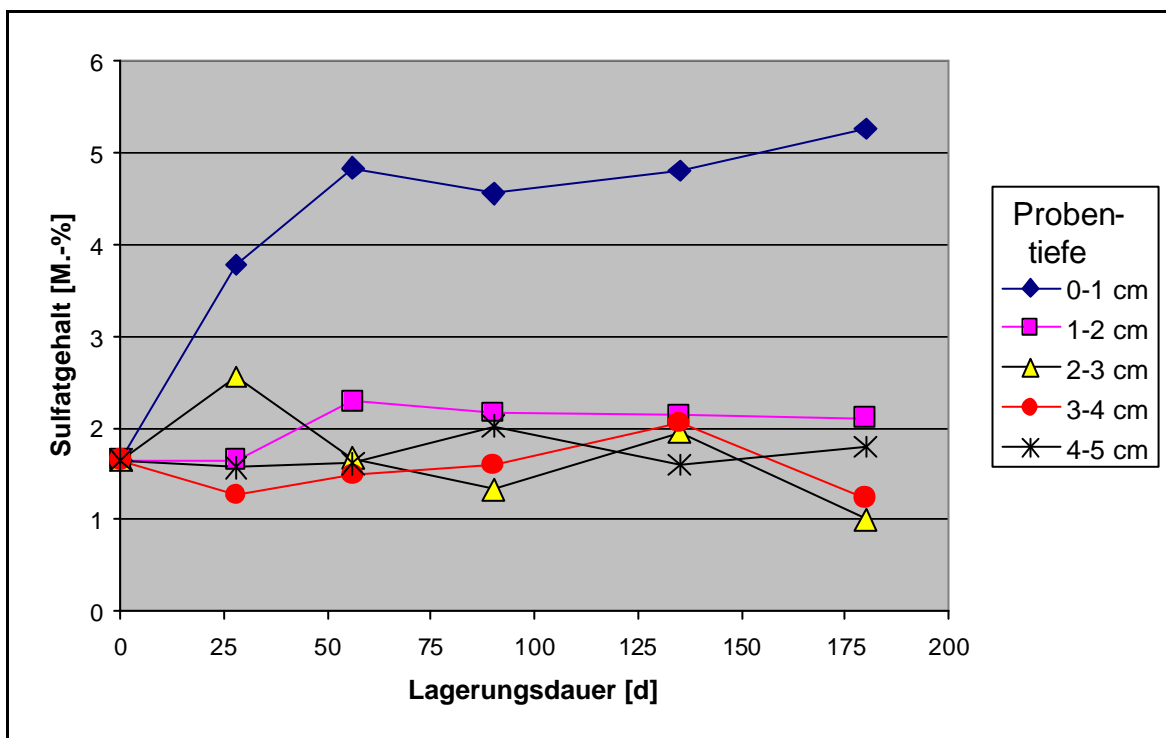


Abb.45: Lagerung in Sulfatlösung. Sulfatgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Proben-tiefen. SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

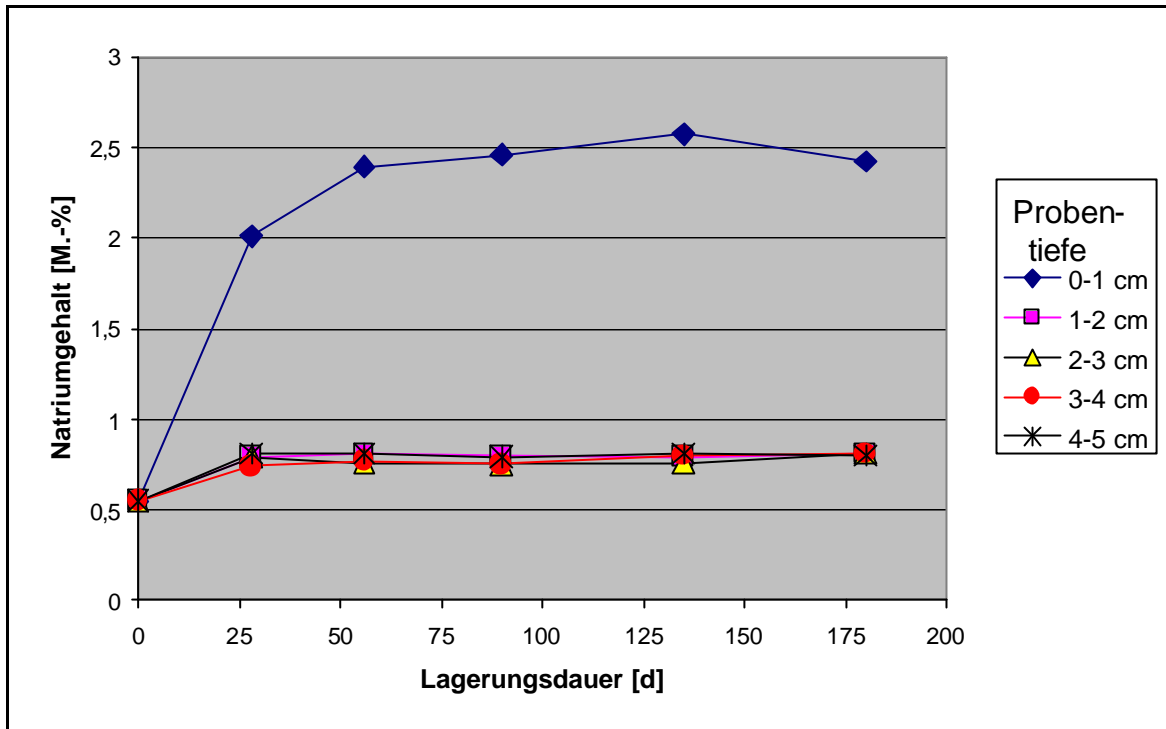


Abb.46: Lagerung in Sulfatlösung. Natriumgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Proben-tiefen. SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Lagerung in kombinierten Magnesium-/ Sulfatlösungen

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer kombinierten Magnesium-Sulfatlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l) war bereits nach 28 Tagen ein starke Abnahme des Calciumgehaltes im Probenbereich bis 1 cm um absolut 8,3 M.-% auf 15,7 M.-% zu beobachten (Abb. 47). Im weiteren Verlauf des Lagerungsversuches nahm der Calciumanteil dann nur noch geringfügig ab.

Im Tiefenbereich zwischen 1 und 2 cm war ab einer Lagerungsdauer von 56 Tagen eine Verringerung des Calciumgehaltes zu beobachten. Nach 182 Tagen lag der Calciumgehalt in diesem Tiefenbereich um 8,5 Massen-% unter dem Ausgangswert (Abb.47).

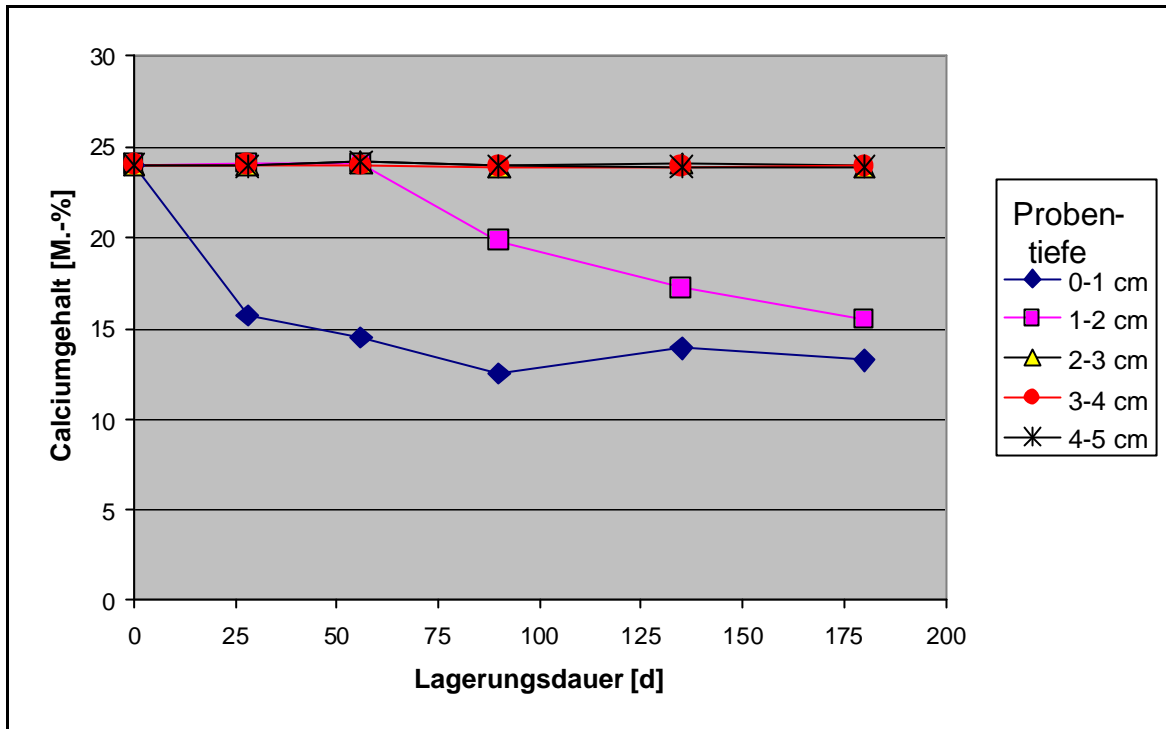


Abb.47: Lagerung in kombinierten Magnesium-/Sulfatlösungen. Calciumgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Proben-tiefen. Mg^{2+} -konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Der Magnesiumgehalt im Tiefenbereich bis 1 cm erhöhte sich in den ersten 28 Tagen um 7,4 Massen-%. Bis zu einer Lagerungsdauer von 182 Tagen war dann nur noch ein Anstieg um absolut 2,8 Massen-% zu beobachten (Abb.48).

Im Probenbereich zwischen 1-2 cm war ab einer Versuchsdauer von 56 Tagen ein Anstieg des Magnesiumanteils festzustellen. Der Mg^{2+} -Gehalt nach 182 Tagen Versuchsdauer überstieg den entsprechenden Referenzwert um 6,2 Massen-% (Abb.48).

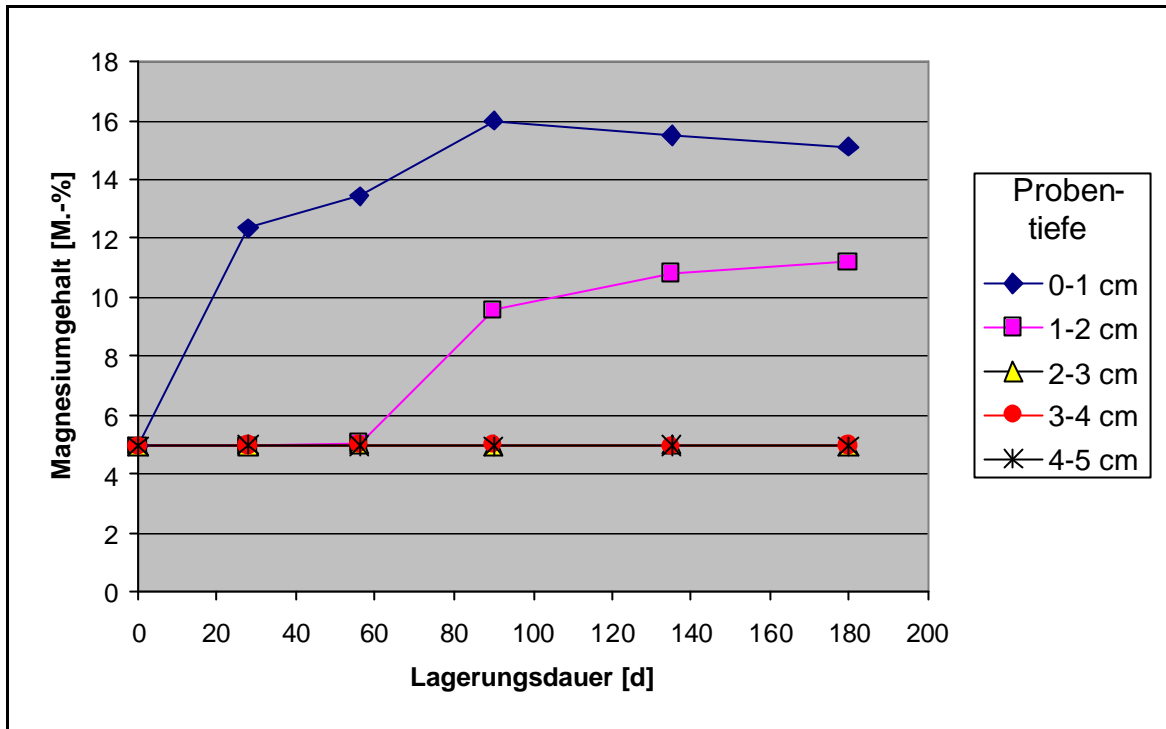


Abb.48: Lagerung in kombinierten Magnesium-/Sulfatlösungen. Magnesiumgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probertiefen. Mg^{2+} -Konzentration 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Der Gesamtschwefel- sowie der Sulfatgehalt im Probenbereich von 0-1 cm stieg in den ersten 56 Tagen des Lagerungsversuches um 1,3 Massen-% bzw. 3,7 Massen-% an (Abb. 49 und 50). Anschließend fanden in diesem Tiefenbereich keine signifikanten Veränderungen des Gesamtschwefel- und Sulfatgehaltes mehr statt.

Im Tiefenbereich 1-2 cm war ab einer Lagerungsdauer von 56 Tagen eine Zunahme des Gesamtschwefelgehaltes und nach 98 Tagen eine Erhöhung des Sulfatgehaltes festzustellen (Abb.49 und 50). Nach 182 Tagen lag der Gesamtschwefelgehalt im Probenbereich von 1-2 cm um 1,5 Massen-% und der Sulfatgehalt um 3,7 Massen-% über den Werten der Referenzprobe.

Der Natriumgehalt in einer Probertiefe bis 2 cm lag nach 182 Tagen bei 2,5 Massen-% und überstieg den Natriumgehalt der Referenzprobe um 0,75 Massen-% (Abb.51).

Ergebnisse

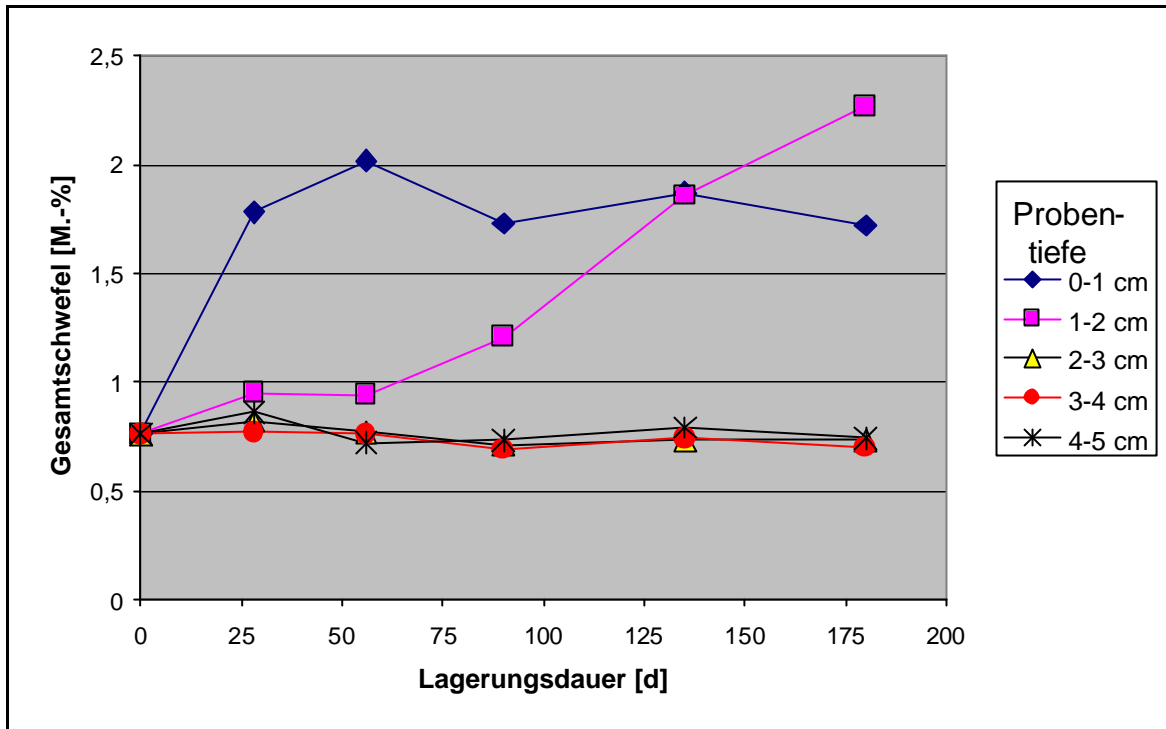


Abb.49: Lagerung in kombinierten Magnesium-/Sulfatlösungen. Schwefelgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probertiefen. Mg^{2+} -Konzentration 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na -230.

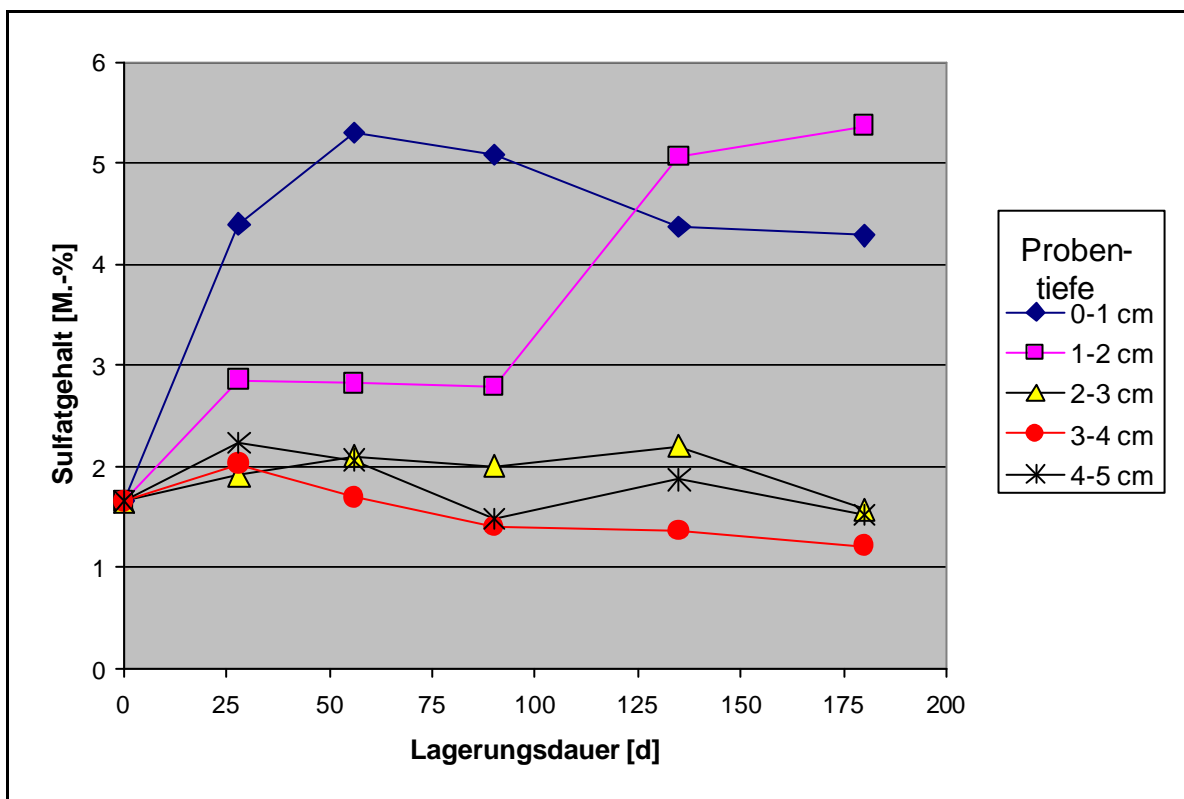


Abb.50: Lagerung in kombinierten Magnesium-/Sulfatlösungen. Sulfatgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probertiefen. Mg^{2+} -Konzentration 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na -230.

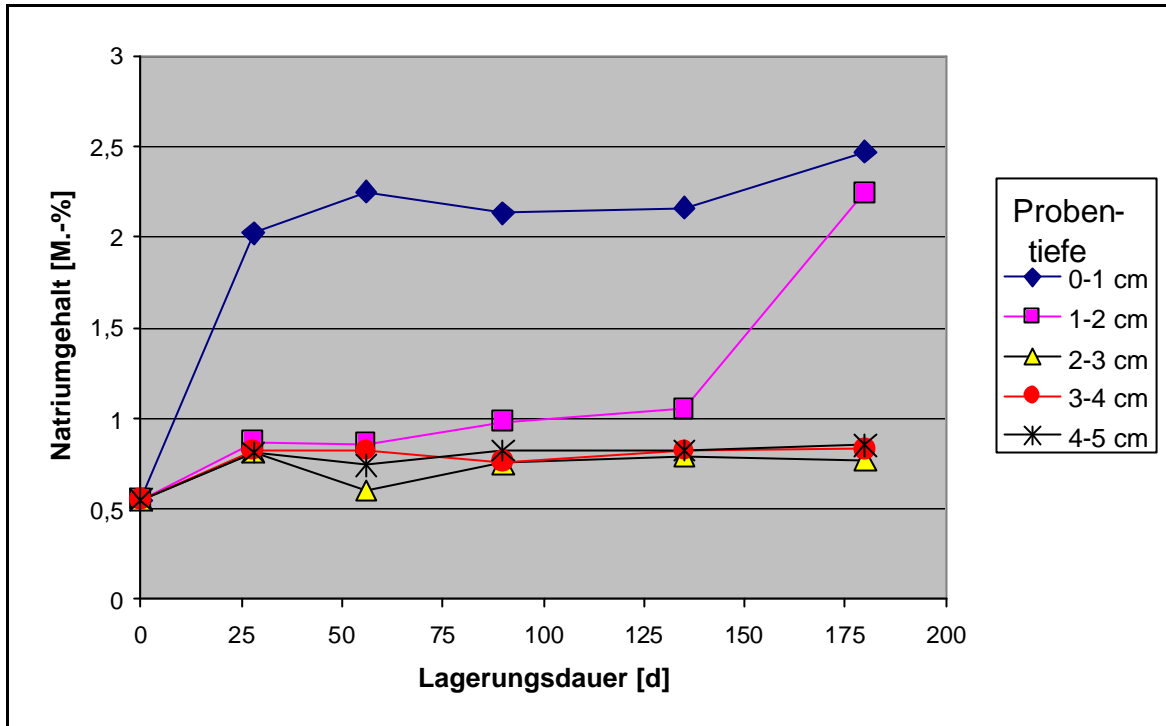


Abb.51: Lagerung in kombinierten Magnesium-/Sulfatlösungen. Natriumgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Proben-tiefen. Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in kohlenstoffhaltigem Wasser ($CO_{2(aq)}$ -Konzentration: 100 mg/l) trat ab einer Versuchsdauer von 56 Tagen im Tiefenbereich von 0 bis 1 cm eine Abnahme des Calciumanteiles auf (Abb.52). Nach 182 Tagen Versuchsdauer lag der Calciumgehalt 11,8 Massen-% unter dem Wert der Referenzprobe.

In einer Proben-tiefe von 1 bis 2 cm ergab sich nach 182 Tagen eine Erhöhung des Calciumgehaltes um 2,8 Massen-%.

Zudem war bei den unter Kohlenstoffeeinfluss gelagerten Proben im Tiefenbereich zwischen 0 und 1 cm eine Verringerung des Schwefelgehaltes von 0,8 Massen-% (Beginn Lagerungsversuch) auf 0,1 Massen-% (nach 182 Tagen) festzustellen.

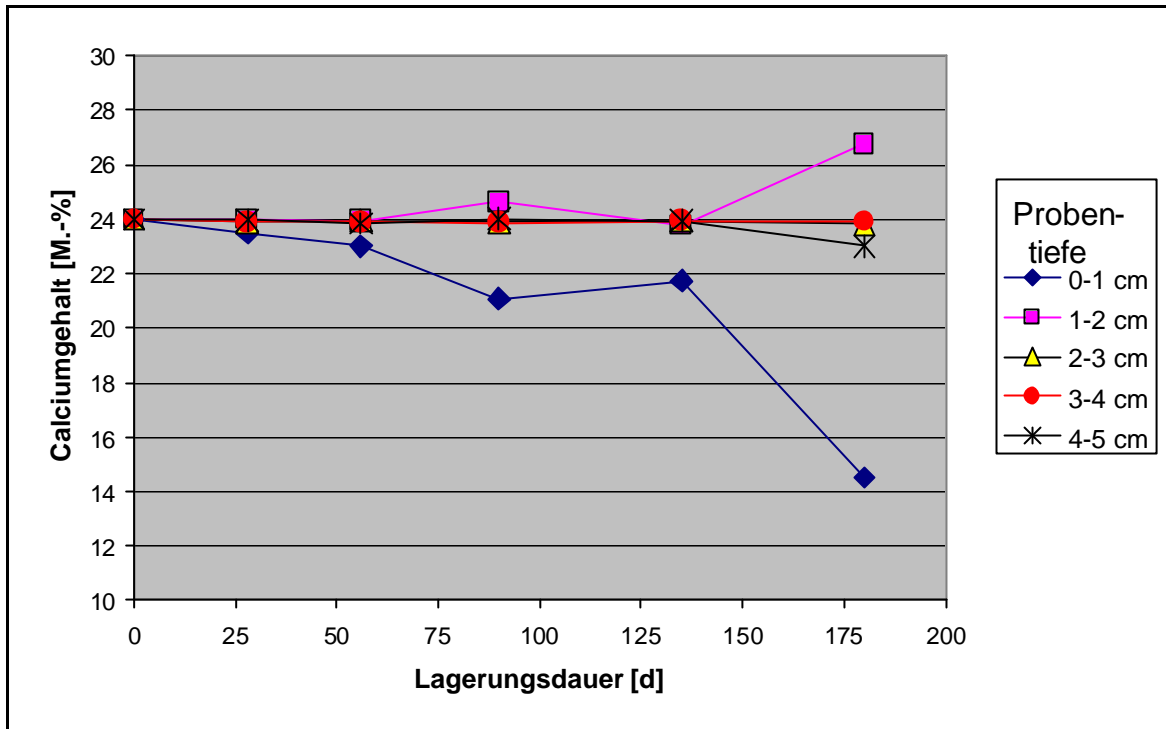


Abb.52: Lagerung in kohlendioxidhaltigem Wasser. Calciumgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probertiefen. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

4.7 pH-Werte der Dichtwandmassen

Lagerung in Leitungswasser

In Leitungswasser gelagerte Prüfkörper der Dichtwandmasse Na-230 wiesen bis zum Erreichen der maximalen Lagerungsdauer von 182 Tagen pH-Werte zwischen 11,3 und 11,8 auf (Abb.53).

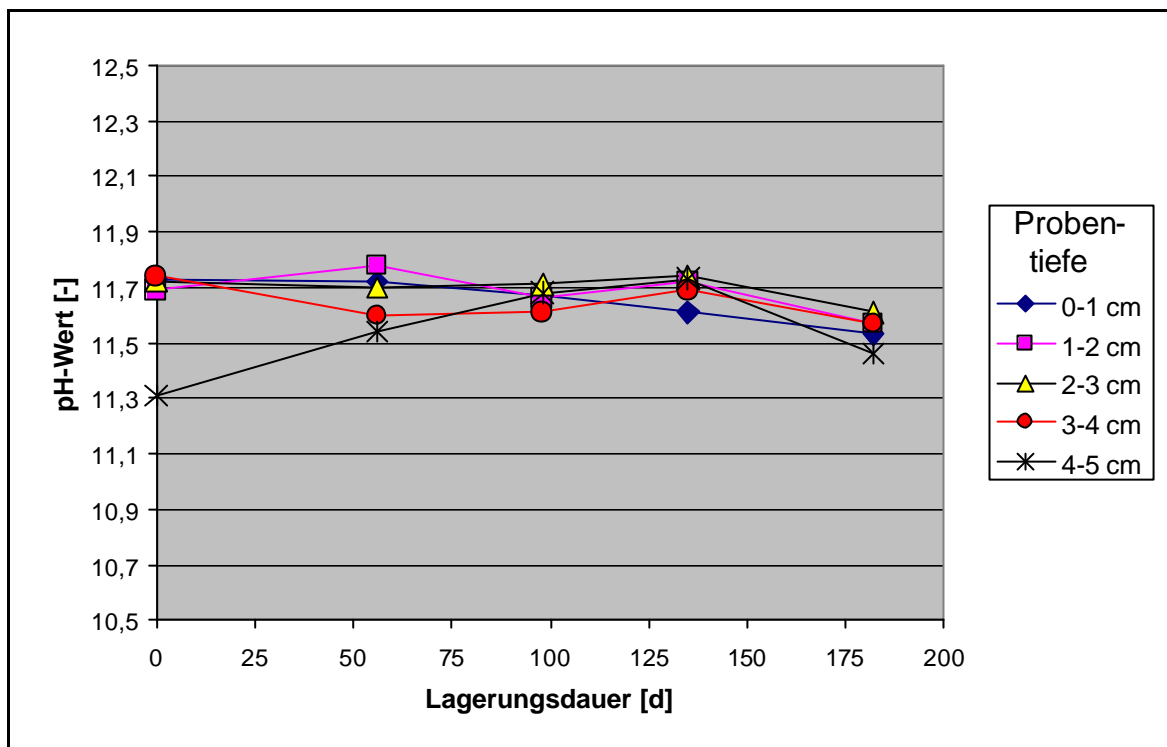


Abb.53: Lagerung in Leitungswasser. pH-Wert der Dichtwandmasse Na-230 in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probertiefen.

Lagerung in Sulfatlösung

Bei einer Lagerung von Prüfkörpern der Dichtwandmasse Na-230 in einer Sulfatlösung (SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l) war nach einer Versuchsdauer von 182 Tagen im Tiefbereich bis 1 cm eine Absenkung des pH-Wertes auf 10,6 zu beobachten. Der pH-Wert im Tiefbereich > 1cm lag während der gesamten Lagerungsdauer nahezu unverändert bei 11,7 (Abb.54).

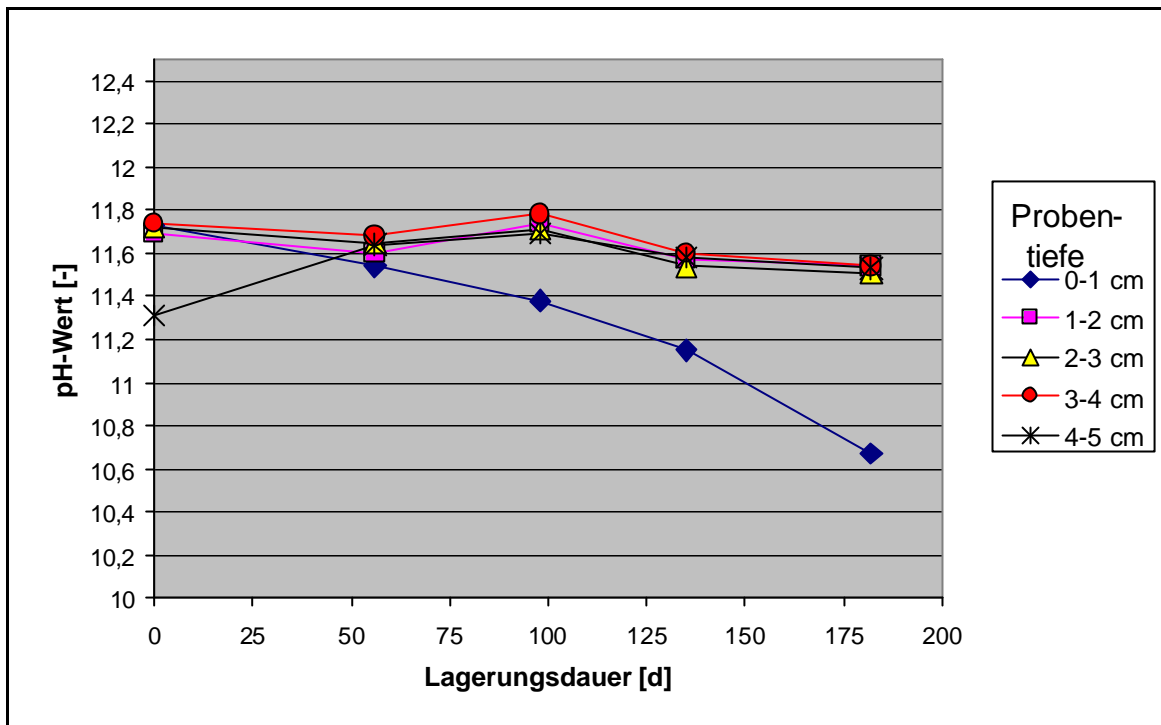


Abb.54: Lagerung in Sulfatlösung. pH-Wert der Dichtwandmasse Na-230 in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probertiefen. SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l.

Lagerung in Magnesiumlösung

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l) verringerte sich der pH-Wert innerhalb von 56 Tagen im Tiefenbereich bis 1 cm von 11,7 auf 8,6 (Abb.55). In dieser Phase war im Tiefenbereich von 1 bis 2 cm nur eine mäßige Absenkung des pH-Wertes festzustellen (11,2). Während der pH-Wert in der Randzone (0-1 cm) bei einer weiteren Lagerung nur noch geringfügig auf 8,0 abnahm, verringerte sich der pH-Wert im Tiefenbereich von 1 bis 2 cm auf 8,7. Bei einer Lagerungsdauer von 182 Tagen sank auch der pH-Wert im Tiefenbereich von 2 bis 3 cm auf 10,4 ab.

Lagerung in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung

Bei einer Lagerung von Prüfkörpern der Dichtwandmasse Na-230 in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l) verringerte sich der pH-Wert in der Randzone (0-1 cm) nach einer 56tägigen Lagerung auf 9,1. Im selben Zeitraum fand im Tiefenbereich zwischen 1 bis 2 cm eine mäßige pH-Wert-Verringerung statt. Bei einer Fortsetzung der Lagerung bis zu einer Versuchsdauer von 182 Tagen nahm der pH-Wert in der Randzone auf 8,2 und in einer Tiefe von 1 bis 2 cm auf 9,1 ab (Abb.55).

Ergebnisse

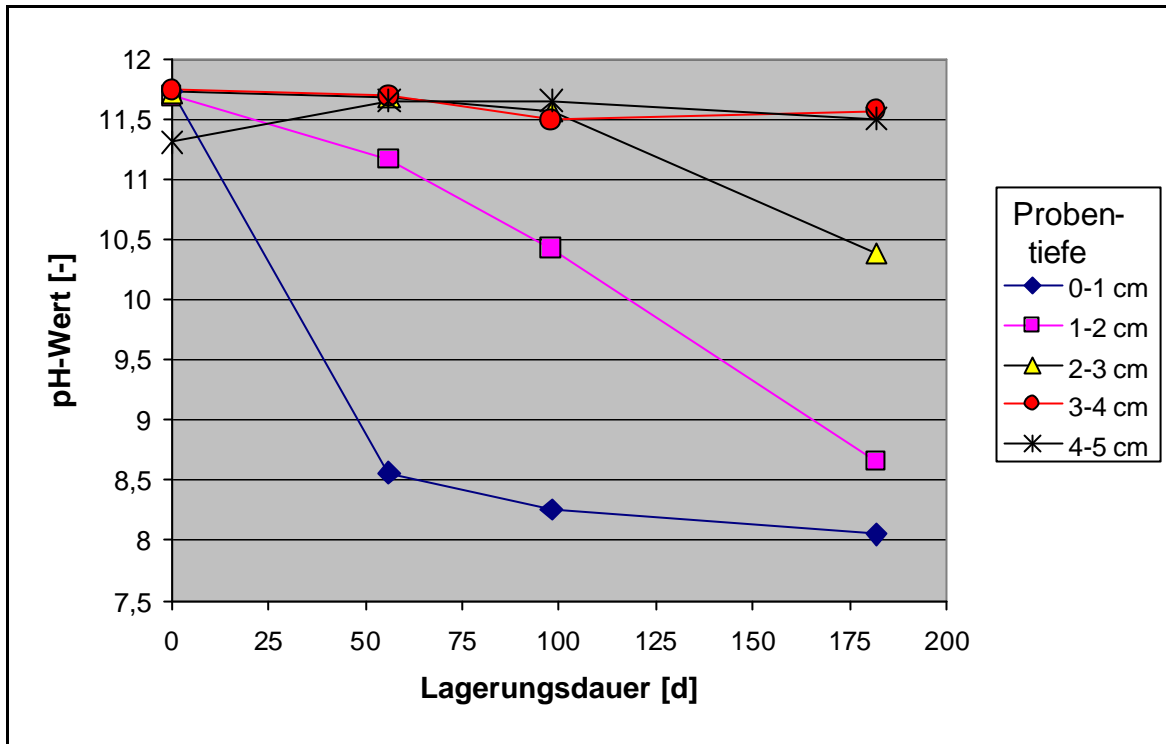


Abb.55: Lagerung in Magnesiumlösung. pH-Wert der Dichtwandmasse Na-230 in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probtiefen. Mg^{2+} -Konzentration 2.000 mg/l.

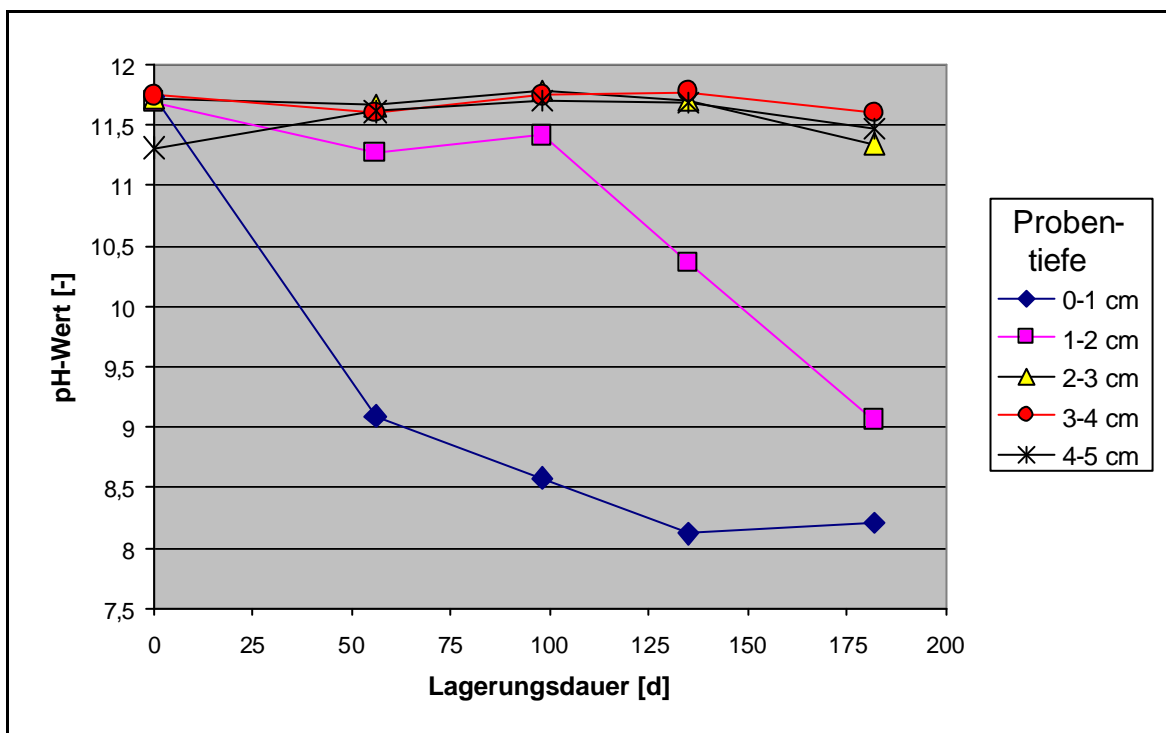


Abb.56: Lagerung in kombinierter Magnesium-/Sulfatlösung. pH-Wert der Dichtwandmasse Na-230 in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probtiefen. Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l.

Lagerung in kohlenensäurehaltigem Wasser

Bei einer Lagerung von Prüfkörpern der Dichtwandmasse Na-230 in kohlenensäurehaltigem Wasser ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l) kam es in der Randzone (0-1 cm) bereits nach 56 Tagen zu einem deutlichen Absinken des pH-Wertes auf 8,5 (Abb.57). Bis zum Erreichen der maximalen Lagerungsdauer verringerte sich der pH-Wert auf 7,3. Eine signifikante Abnahme des pH-Wertes im Bereich zwischen 1 und 2 cm ist erst nach 135 Tagen zu beobachten. Nach 182 Tagen sank der pH-Wert in diesem Bereich auf pH 8,4 ab. Der pH-Wert im Tiefenbereich > 2 cm unterschied sich nicht signifikant von den pH-Werten der Referenzprobe.

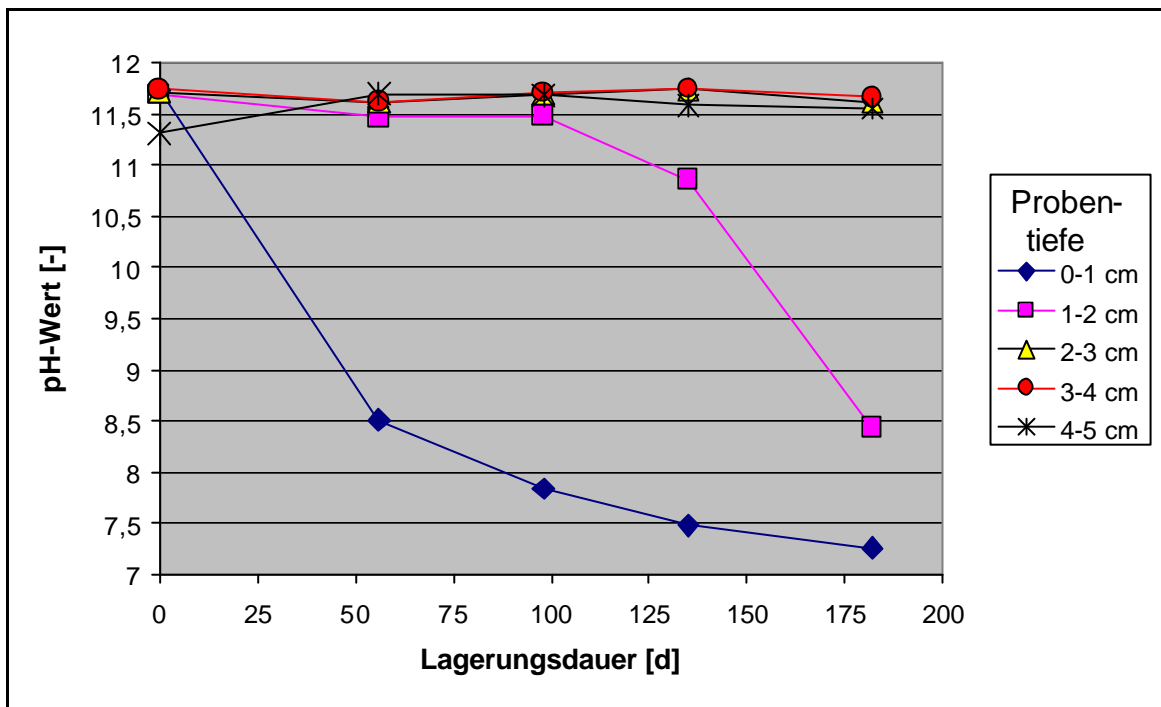


Abb.57: Lagerung in kohlenensäurehaltigem Wasser. pH-Wert der Dichtwandmasse Na-230 in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probertiefen. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l.

4.8 Carbonatgehalte

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in kohlensäurehaltigem Wasser ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l) war nach einer 28tägigen Lagerung in der Randzone (0-1 cm) der Probe eine Zunahme des Carbonatgehaltes auf 14 Massen-% zu beobachten. Bis zu einer Lagerungsdauer von 98 Tagen stieg der Carbonatanteil in diesem Tiefenbereich auf 14,9 Massen-%. Bei weiterer Lagerung sank der Carbonatgehalt in der Randzone auf 12,24 Massen-% ab (Abb.58).

Im Tiefenbereich zwischen 1 und 2 cm setzte nach 56 Tagen eine Carbonatisierung ein. Nach 182 Tagen betrug der Carbonatgehalt 15,9 Massen-%.

Probenbereiche, deren Abstand von der angegriffenen Stirnseite mehr als 2 cm betrug, wiesen bis zu einer Lagerungsdauer von 182 Tagen keine signifikanten Veränderungen des Carbonatgehaltes auf.

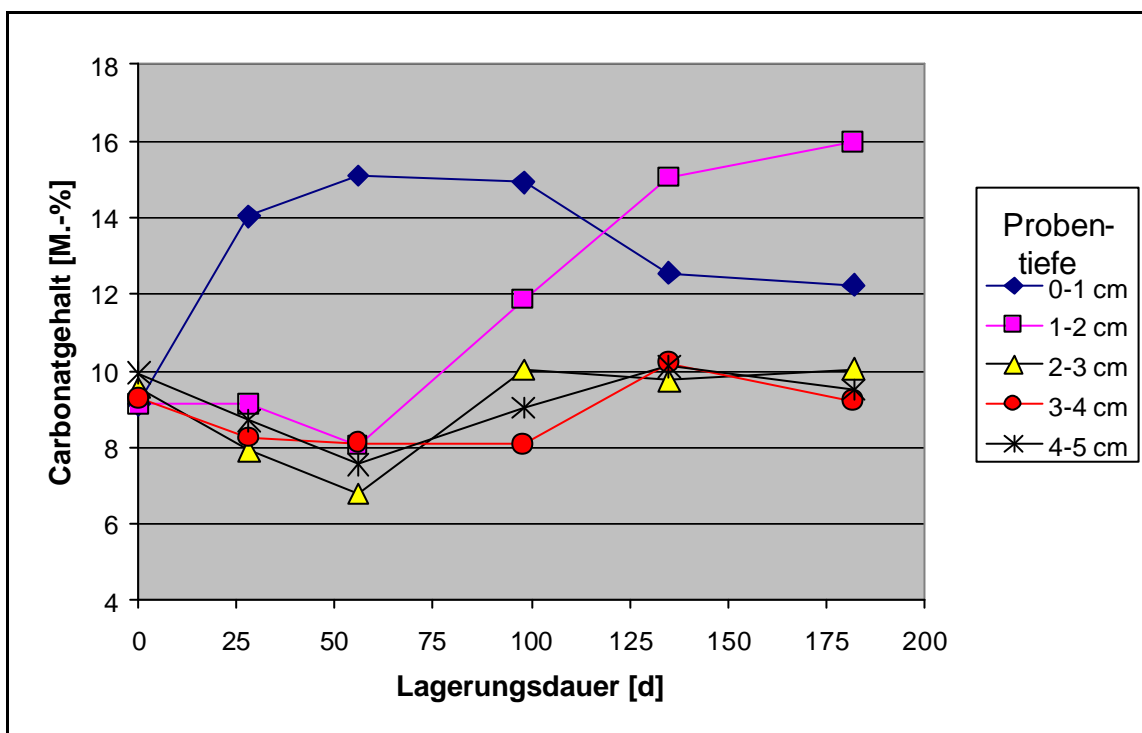


Abb.58: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Carbonatgehalt in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer in unterschiedlichen Probentiefen. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

4.9 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung von Dichtwandmassen ist vor allem problematisch, dass der hohe röntgenamorphe Hüttensandanteil des Bindemittels nicht erfasst werden kann. Zudem existiert bisher kein Strukturmodell für Montmorillonit, auf welches im Rahmen der RIETVELD-Verfeinerung zurückgegriffen werden könnte.

Aus diesen Gründen konnte keine quantitative Phasenanalyse durchgeführt werden. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der eingelagerten Dichtwandmassen lassen jedoch semiquantitative und relative Aussagen zu. Da alle untersuchten Proben Calcit enthalten, werden nachfolgend die relativen Massenverhältnisse von Calcit und den in der jeweiligen Probe auftretenden Mineralphasen angegeben.

Bei den Versuchsreihen wurden 28 Tage alte Proben der Dichtwandmasse Na-230 direkt untersucht (Nullprobe) oder für 182 Tage arretiert in Leitungswasser und in verschiedenen Schadstofflösungen gelagert.

Nullprobe und Lagerung in Leitungswasser

Bei dem Hauptbestandteil des in der Dichtwandmasse verwendeten Bentonits handelt es sich um Na-Montmorillonit. Bei der RIETVELD-Verfeinerung wurde stellvertretend für die nicht verfügbare Montmorillonitstruktur die bekannte Kristallstruktur des Mg-Vermiculits mit verkleinerter c-Gitterkonstante verwendet.

Neben dem Tonanteil, konnten in den Proben Feldspäte, Glimmer, die Calciumcarbonat-Modifikationen Calcit und Vaterit sowie geringe Mengen an Ettringit, Dolomit und Quarz nachgewiesen werden. Das relative Massenverhältnis Calcit/Vaterit der Nullprobe lag bei 1:1,6 und das der 182 Tage in Leitungswasser gelagerten Referenzprobe bei 1:0,9. Die Lagerung in Leitungswasser führt demnach zu einer Verschiebung des Verhältnisses zugunsten des Calcitgehaltes, d.h. der Vateritgehalt nimmt relativ zum Calcitgehalt ab.

Das relative Massenverhältnis Calcit/Ettringit betrug sowohl in der Nullprobe als auch in der in Leitungswasser gelagerten Probe etwa 1:0,1.

Die intensitätsstärksten Reflexlagen von Calcit, Vaterit und Ettringit sind in den Diffraktogrammen der Nullprobe (Abb.59) und der in Leitungswasser gelagerten Probe (Abb.60) markiert.

Ergebnisse

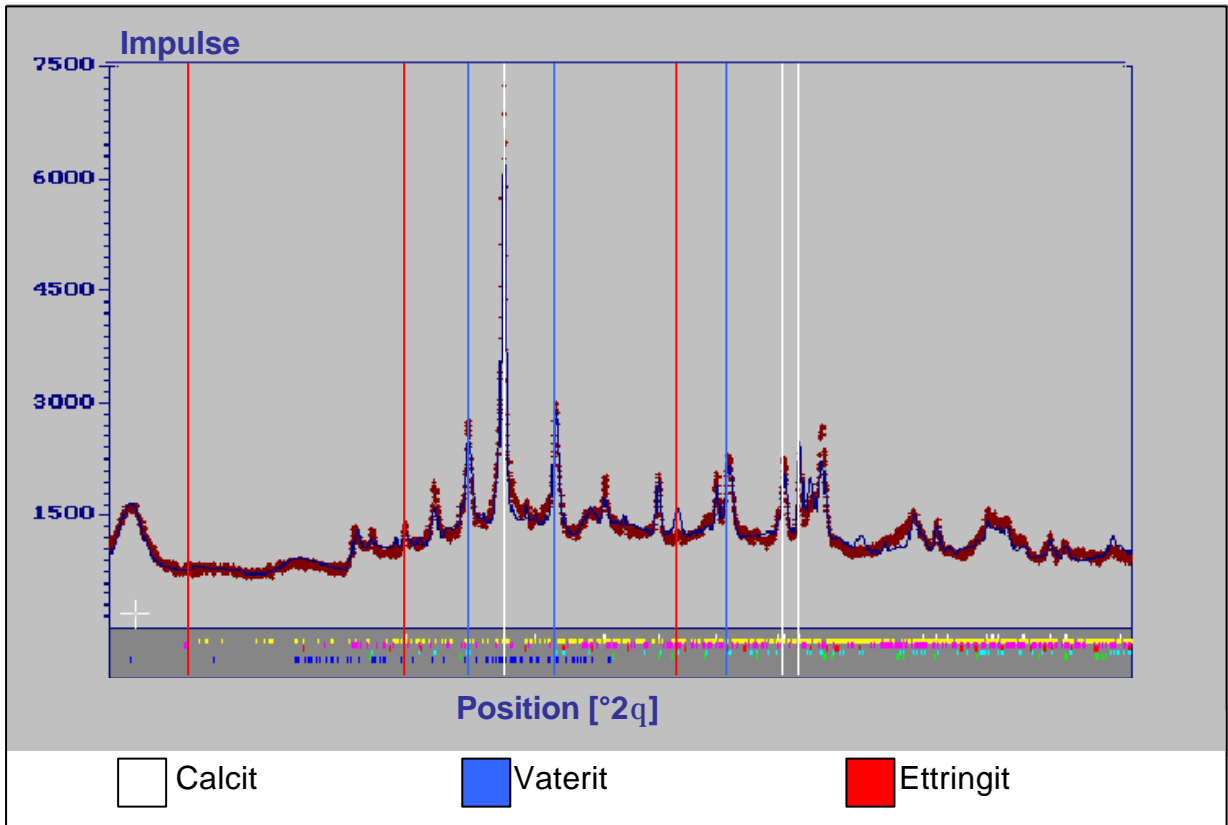


Abb.59: Röntgendiffraktogramm der Nullprobe der Dichtwandmasse Na-230. Blaue Kurve: Messwerte. Rote Kurve: Berechnete Werte.

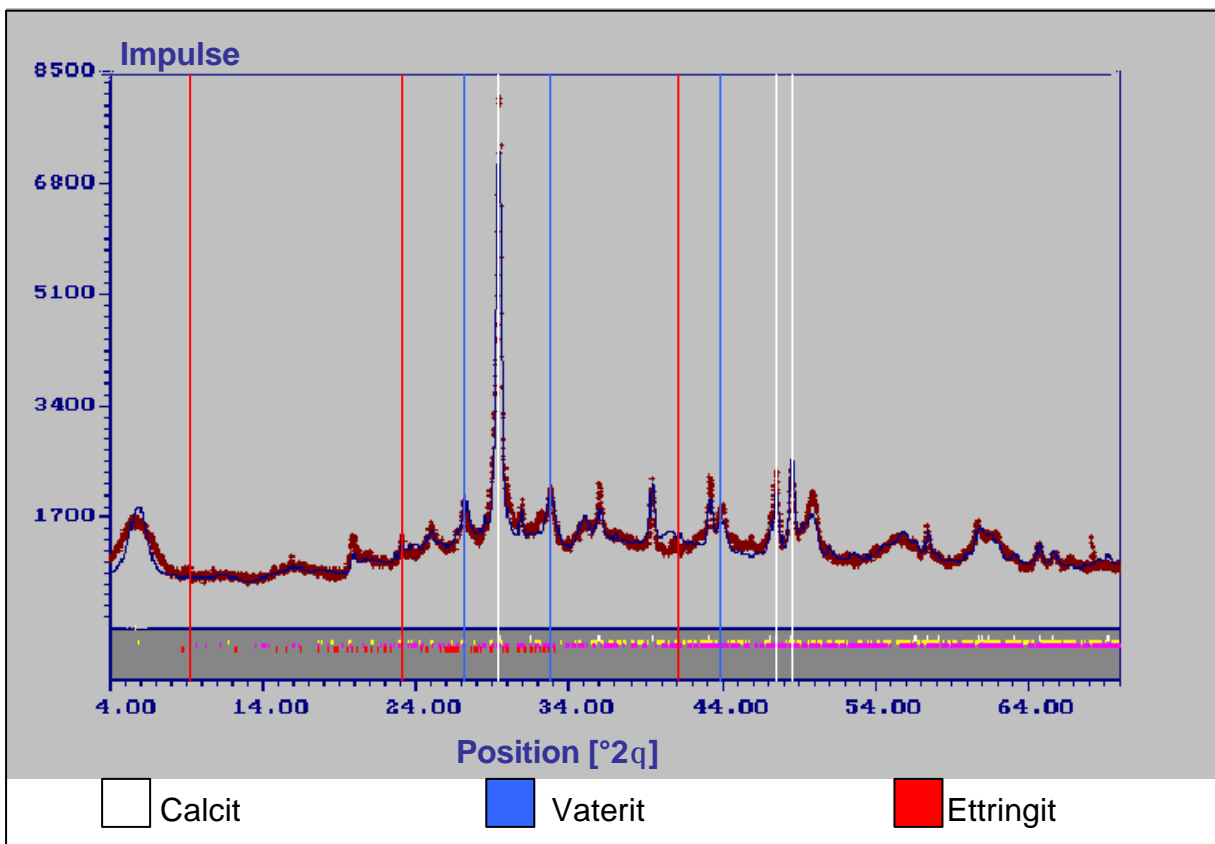


Abb.60: Lagerung in Leitungswasser. Röntgendiffraktogramm der Dichtwandmasse Na-230 nach 182 Tagen. Blaue Kurve: Messwerte. Rote Kurve: Berechnete Werte.

Bei der folgenden Beschreibung des Mineralbestandes von in Schadstofflösungen gelagerten Proben wird nur auf die Mineralphasen eingegangen, deren Anteil sich im Vergleich zur Referenzprobe (182 Tage Leitungswasserlagerung) signifikant verändert hat.

Lagerung in Sulfatlösung

An den in Sulfatlösung (SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l) gelagerten Proben der Dichtwandmasse Na-230 wurde ein relatives Massenverhältnis Calcit/Ettringit von 1:0,5 und ein Verhältnis Calcit/Vaterit von 1:0,7 bestimmt. Im Vergleich zur Referenzprobe verschiebt sich das Verhältnis Calcit/Ettringit demnach zugunsten des Ettringitgehaltes. Das Verhältnis Calcit/Vaterit liegt geringfügig unter dem der Referenzprobe.

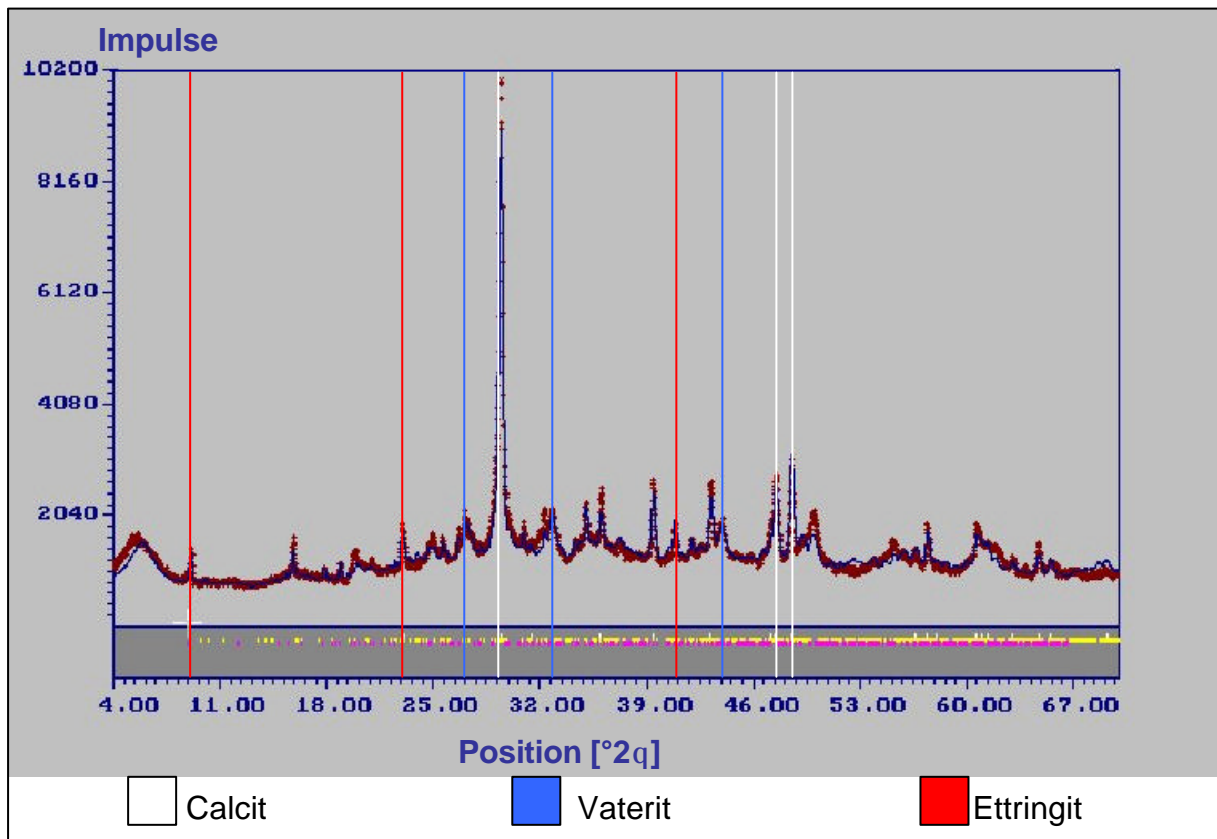


Abb.61: Lagerung in Sulfatlösung. Röntgendiffraktogramm der Dichtwandmasse Na-230 nach einer Lagerungsdauer von 182 Tagen. SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg SO_4^{2-} /l. Blaue Kurve: Messwerte. Rote Kurve: Berechnete Werte.

Lagerung in Magnesiumlösung

Die in einer Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l) gelagerten Prüfkörper enthalten wie die Leitungswasserproben Calcit, jedoch keinen Vaterit. Stattdessen konnte bei der Magnesiumlagerung die orthorhombische $CaCO_3$ -Modifikation Aragonit nachgewiesen werden. Das relative Massenverhältnis Calcit/Aragonit betrug 1:0,2. Darüber hinaus trat in der Probe das Mineral Manasseit $Al_2Mg_4(OH)_{12}CO_3 \cdot 3(H_2O)$ auf. Das Calcit/Manasseit-Verhältnis lag bei 1:0,6. Wie aus der Summenformel zu ersehen ist, weist Manasseit 12 Hydroxidgruppen pro Formeleinheit auf. Die Bildung dieses Minerals im Porenraum der Dichtwandmasse führt somit zu einer massiven Verringerung der OH^- -Ionenkonzentration der Porenlösung.

Manasseit setzt sich aus einer Abfolge paralleler Oktaederschichten zusammen (Abb.62). Die Oktaederschichten sind nicht, wie z.B. bei Smectiten an Tetraederschichten ankondensiert, sondern liegen isoliert vor. Dies ermöglicht es, dass an der Ober- und Unterseite jeder Oktaederschicht die Oktaederecken mit Hydroxidgruppen besetzt werden. Hieraus ergibt sich der hohe Anteil an Hydroxidgruppen pro Formeleinheit.

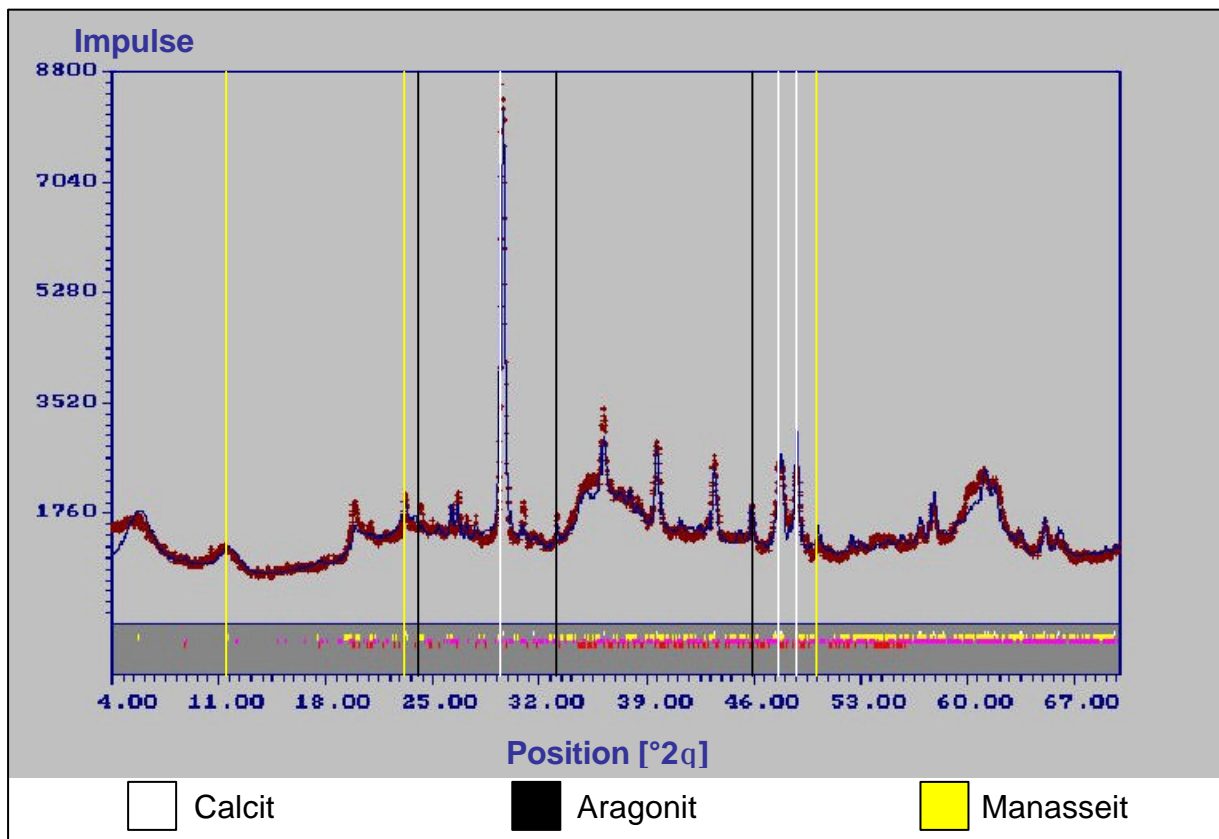


Abb.62: Lagerung in Magnesiumlösung. Röntgendiffraktogramm der Dichtwandmasse Na-230 nach einer Lagerungsdauer von 182 Tagen. Mg^{2+} -Konzentration 2.000 mg/l. Blaue Kurve: Messwerte. Rote Kurve: Berechnete Werte.

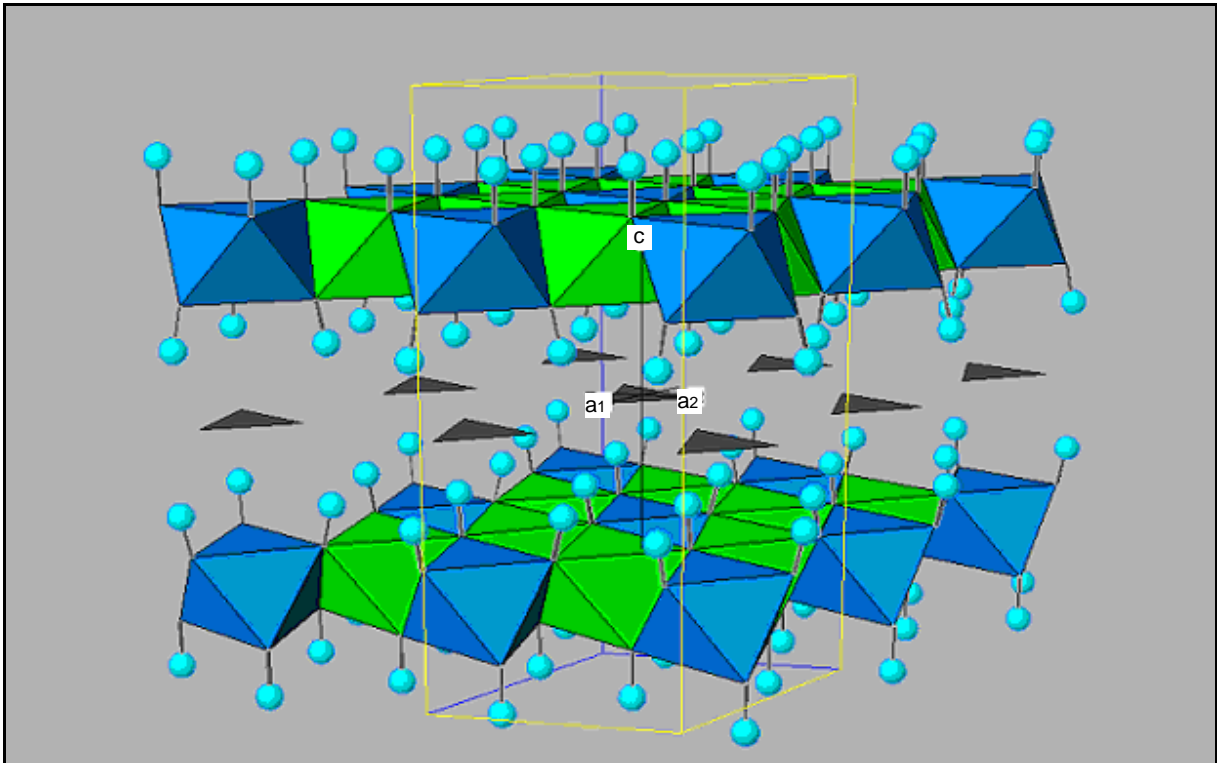


Abb.63: Strukturmodell von Manasseit. Blaue Sauerstoffoktaeder sind Al-, grüne sind Mg-zentriert. Blaue Kugeln: Wasserstoff. Schwarze Dreiecke: Planare Carbonatgruppen. Blickrichtung: senkrecht zur c-Achse.

Lagerung in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung

Die in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l) gelagerten Proben enthielten im Gegensatz zu den Referenzproben Aragonit, Gips und Manasseit (Abb.64). Das relative Massenverhältnis Calcit/Aragonit betrug 1:0,4, das Verhältnis Calcit/Gips 1:0,3 und das Verhältnis Calcit/Manasseit 1:0,1.

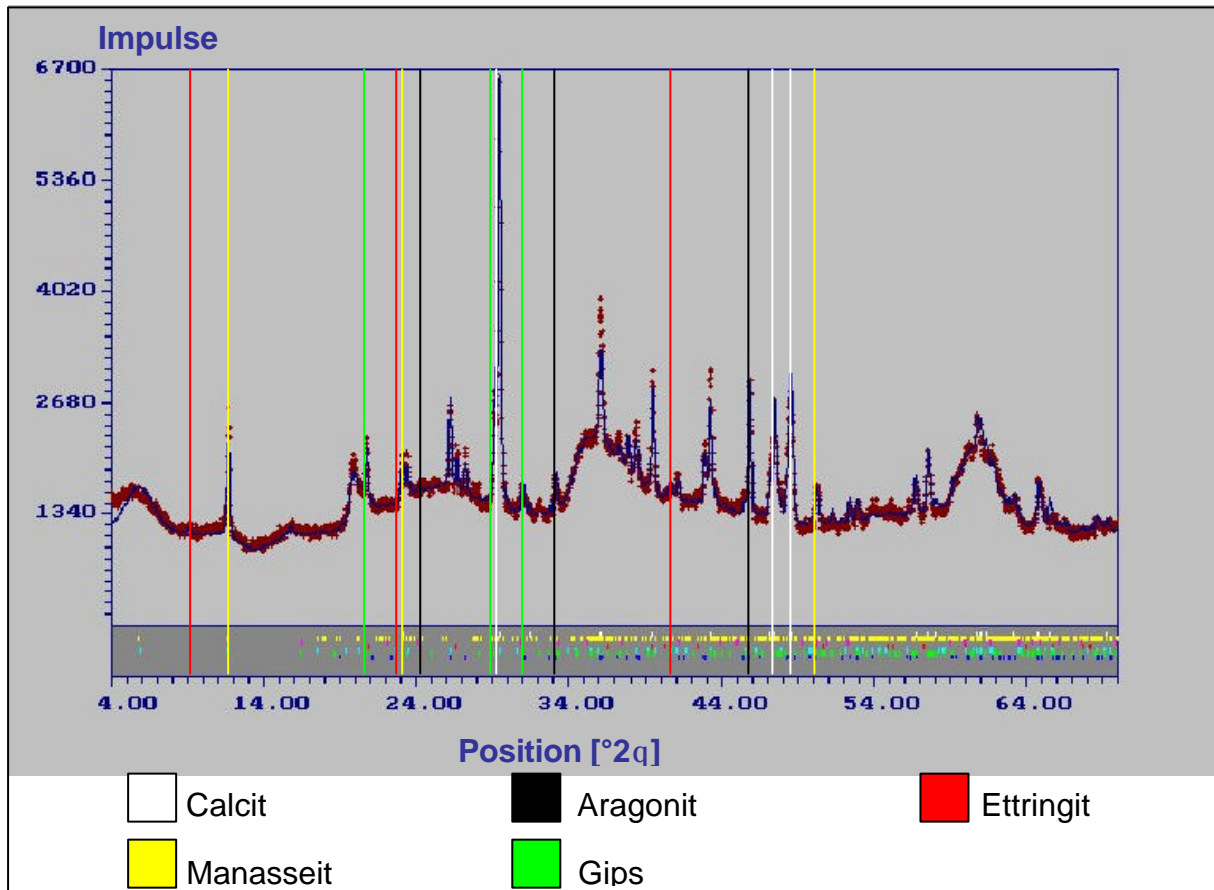


Abb.64: Lagerung in kombinierter Magnesium-/Sulfatlösung. Röntgendiffraktogramm der Dichtwandmasse Na-230 nach einer Lagerungsdauer von 182 Tagen. Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l. Blaue Kurve: Messwerte. Rote Kurve: Berechnete Werte.

Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser

In den in kohlenstoffhaltigem Wasser ($CO_{2(aq)}$ -Konzentration: 100 mg/l) gelagerten Proben der Dichtwandmasse Na-230 konnten die $CaCO_3$ -Modifikationen Calcit und Aragonit nachgewiesen werden, während Vaterit nicht auftrat (Abb.65). Das Verhältnis Calcit/Aragonit betrug 1:4,3.

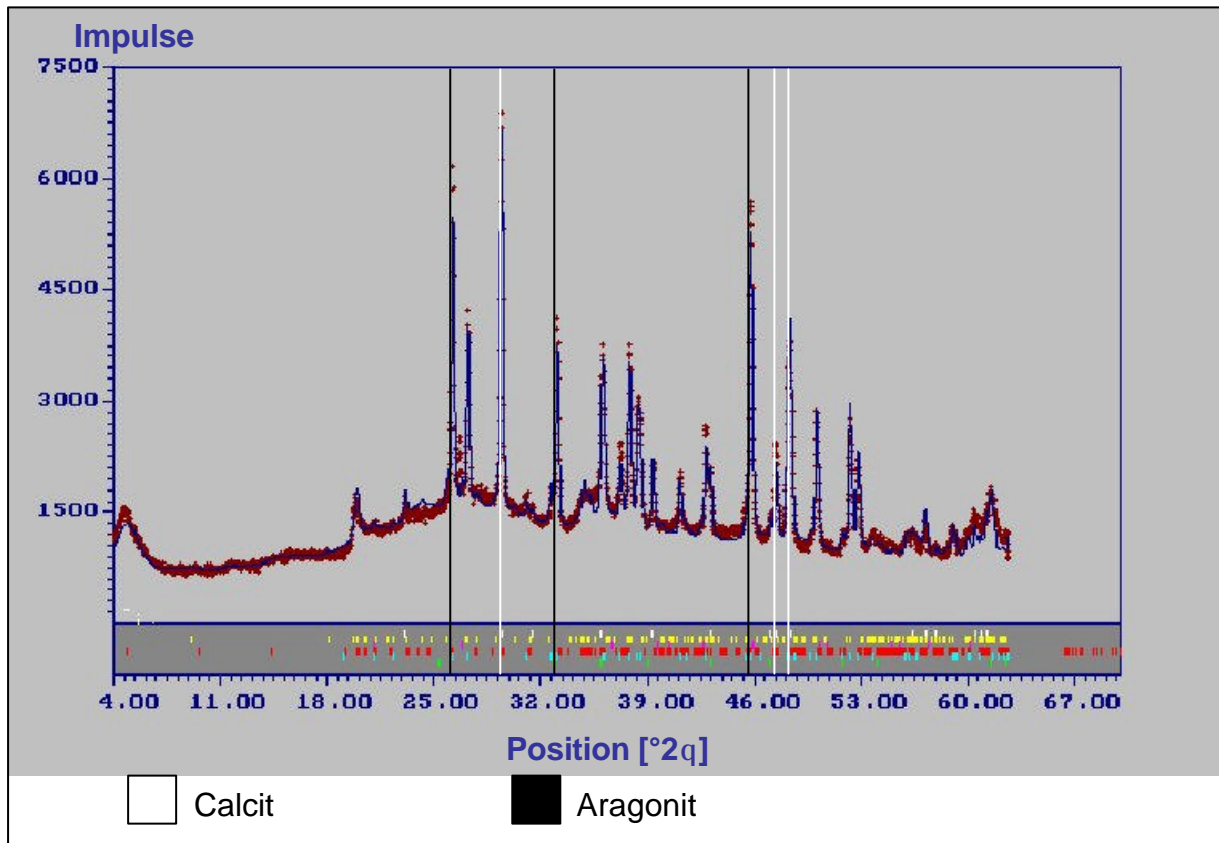


Abb.65: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Röntgendiffraktogramm der Dichtwandmasse Na-230 nach einer Lagerungsdauer von 182 Tagen. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Blaue Kurve: Messwerte. Rote Kurve: Berechnete Werte.

5 Diskussion

Nachfolgend werden zunächst die mechanisch-hydraulischen Eigenschaften sowie der Mineralbestand von Nullproben der Dichtwandmassen Na-230 und Na-540 beschrieben. Anschließend wird der Einfluss von Leitungswasser sowie von magnesium- und sulfathaltigen Lösungen auf die mechanischen und hydraulischen Eigenschaften und auf die Mineralogie der eingelagerten Dichtwandmassen diskutiert. Die Angriffsstärke, die den verwendeten Lagerungslösungen nach DIN EN 206, Teil 1 (2001) zugeordnet ist, wird dabei der im Lagerungsversuch ermittelten Entfestigungswirkung gegenübergestellt. Hierdurch soll überprüft werden, inwieweit die Beurteilung der Schadstoffbeständigkeit von Dichtwandmassen nach den Kriterien der DIN EN 206, Teil 1 (2001) zulässig ist.

Des Weiteren wird diskutiert, wie die Kohlensäurebeständigkeit von Dichtwandmassen, vom Feststoffgehalt, der Bentonitsorte und dem Kalksteinmehl-anteil beeinflusst wird.

Schließlich werden aus den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen Schlussfolgerungen abgeleitet, die eine fallspezifische Abstimmung der Dichtwandrezeptur im Vorfeld labormäßiger Eignungsprüfungen erleichtern sollen.

5.1 Nullprobe

Die Nullproben der Dichtwandmassen Na-230 und Na-540 wiesen Durchlässigkeitsbeiwerte von $\leq 1 \cdot 10^{-11}$ m/s auf. Die durchschnittliche einaxiale Druckfestigkeit der Dichtwandmasse Na-540 liegt bei 3,1 N/mm² und übersteigt die einaxiale Druckfestigkeit der Masse Na-230 (1,03) damit ca. um das Dreifache.

An der Nullprobe der Dichtwandmasse Na-230 wurde folgender Mineralbestand bestimmt:

- Na-Montmorillonit: Na-Montmorillonit bildet mit 75 bis 85 Massen-% den Hauptbestandteil des verwendeten Na-Bentonits.
- Feldspat: Feldspat ist mit 4 bis 8 Massen-% ebenfalls in dem verwendeten Na-Bentonit enthalten.
- Glimmer: Wahrscheinlich ist der Glimmergehalt ein Nebenbestandteil des eingesetzten Na-Bentonits.
- Quarz: Quarz tritt in Spuren in der verwendeten Bentonitkomponente auf.
- Dolomit (Calcium-Magnesiumcarbonat): Dolomit ist mit einem Anteil von ca. 2-3 Massen-% in der Bentonitkomponente enthalten.

- Ettringit: Ettringit tritt in den Nullproben nur in geringen Mengen auf (relatives Massenverhältnis Calcit/Ettringit 1:0,1). Dieser geringe Ettringitgehalt ist typisch für zementäre Systeme. Im Zuge der Bindemittelhydratation reagiert der im Zement enthaltene Sulfatträgeranteil (Gips oder Anhydrit) mit C_3A zu Ettringit.

Calciumcarbonat in den Modifikationen Calcit und Vaterit:

- Die Nullprobe weist Calcit- und Vateritgehalte im Massenverhältnis 1:1,6 auf. Die Bildung von Vaterit findet bevorzugt unter stark alkalischen Bedingungen statt (SCHRÖDER 1962).

Das Porenwasser der Nullproben besitzt einen pH-Wert > 11 . Es kann somit gefolgert werden, dass der Vateritgehalt der Nullproben auf die Carbonatisierung des Portlanditgehaltes unter stark basischen Bedingungen zurückzuführen ist. Der Calcitgehalt der Nullproben dürfte überwiegend aus dem verwendeten Bentonit stammen, denn dieser weist einen Calcitgehalt von etwa 10 Massen-% auf.

5.2 Lagerung in Leitungswasser

Die zeitliche Entwicklung der einaxialen Druckfestigkeit der in Leitungswasser gelagerten Dichtwandmassen Na-230 und Na-540 kann durch eine Logarithmusfunktion beschrieben werden (Abb.66). Es findet demnach bei beiden Dichtwandmassen anfänglich eine vergleichsweise schnelle Festigkeitsentwicklung statt. Der Festigkeitszuwachs bei einem hohen Probenalter ist jedoch keinesfalls zu vernachlässigen.

Die Festigkeitssteigerung pro Tag ergibt sich aus der Ableitung der Logarithmusfunktion (Gleichungen 19 und 21). Bei gleichem Prüfkörperalter ist die Festigkeitssteigerung pro Tag im Fall der Dichtwandmasse Na-540 um das 1,75fache größer als bei der Dichtwandmasse Na-230.

Die deutlich schnellere Festigkeitsentwicklung der Dichtwandmasse Na-540 im Vergleich zur Dichtwandmasse Na-230 kann folgendermaßen erklärt werden: Aufgrund des höheren Feststoffanteils der Dichtwandmasse Na-540 sind die interpartikularen Abstände geringer. Damit ist die Anzahl der – über CSH-Phasen stabilisierten – Korn-zu-Korn-Kontakte höher, was eine höhere Festigkeit der Dichtwandmasse Na-540 gegenüber der Dichtwandmasse Na-230 bedingt (Abb.66). Auch die an der Dichtwandmasse Na-540 bestimmten E-module sind größer als die der Dichtwandmasse Na-230. Demnach nimmt auch die Steifigkeit von Dichtwandmassen mit steigendem Feststoffgehalt zu.

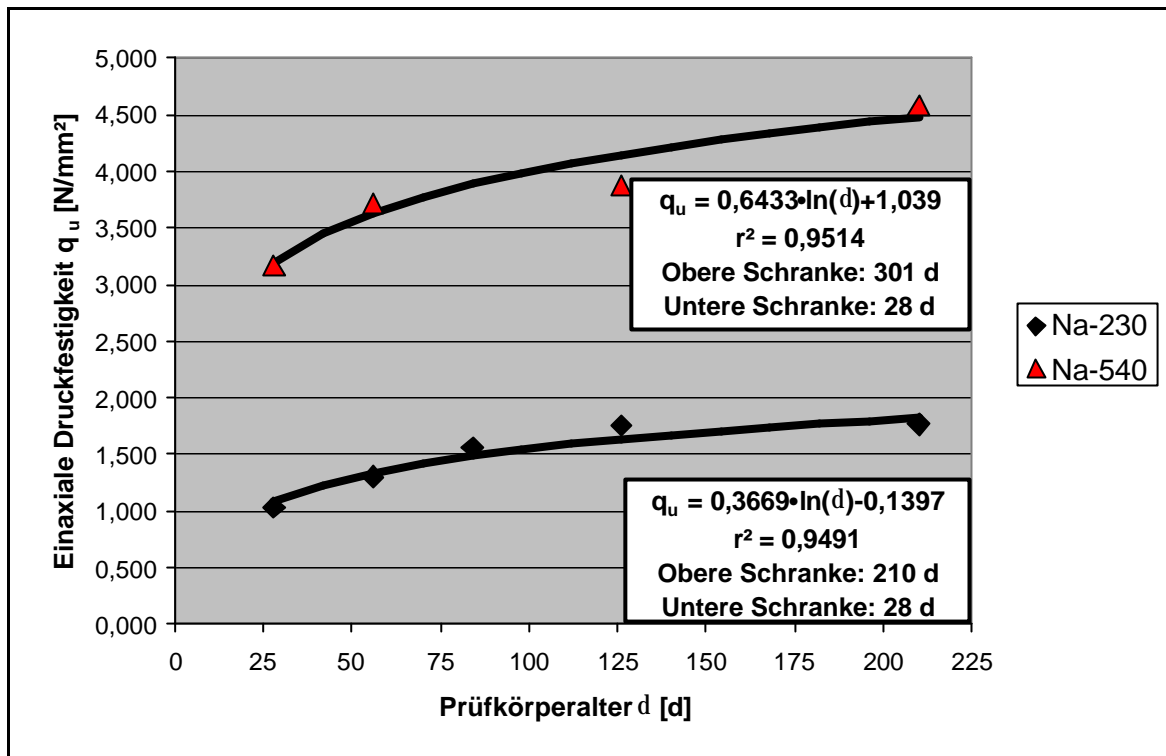


Abb.66: Lagerung in Leitungswasser. Einaxiale Druckfestigkeit q_u der Dichtwandmassen Na-230 und Na-540 in Abhängigkeit vom Prüfkörperalter δ .

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen an den in Leitungswasser gelagerten Proben dienten als Referenz, um den Einfluss der untersuchten Schadstoffe auf das Gefüge der Dichtwandmassen beurteilen zu können. Die in Leitungswasser gelagerten Probekörper wiesen dichte Aggregate aus folienförmigen Montmorillonitkristallen auf, die zumeist Flächen-Flächen-Kontakte ausbilden (Abb. 38). Bei dem verwendeten Bentonit handelt es sich um einen Natriumbentonit, der durch Sodaaktivierung aus einem Calciumroh Bentonit gewonnen wurde. Durch die Sodaaktivierung werden nicht alle in den Zwischenschichten vorhandenen Ca^{2+} -Ionen gegen Na^+ -Ionen ausgetauscht. Die Hydratation der im Bindemittel enthaltenen Calciumsilicate führt zur Freisetzung von Ca^{2+} -Ionen. Das Angebot an zweiwertigen Ionen bewirkt die Stabilisierung von Flächen-Flächen-Kontakten.

Die Ausbildung dichter Tonaggregate wird ferner durch die hohe Elektrolytkonzentration begünstigt, da sie zu einer Komprimierung der diffusen Ionenschichten und somit zu einer höheren elektrostatischen Anziehung der Tonpartikel führt.

Neben den Montmorillonitaggregaten sind auf den elektronenmikroskopischen Abbildungen Hüttensandpartikel mit aufgewachsenen, härchenförmigen CSH-Phasen auszumachen. Eine folienartige Ausbildung des CSH, wie sie in hydratisierten hüttensandreichen Zementen auftreten (RICHARDSON 2004), wurde nicht festgestellt.

Das relative Massenverhältnis Calcit/Vaterit der in Leitungswasser gelagerten Prüfkörper (1:0,9) verschob sich im Vergleich zur Nullprobe (Calcit/Vaterit-Verhältnis 1:1,6) zugunsten des Calcitanteils.

Da es sich bei Vaterit um eine metastabile Modifikation des CaCO_3 handelt, erfolgt wahrscheinlich mit zunehmendem Probenalter eine allmähliche Umwandlung des Vateritanteils in die stabile Calcit-Modifikation.

In der Prüfkörperschicht, die dem Lagerungswasser direkt ausgesetzt war, konnte kein Portlandit nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass der geringe Ca(OH)_2 -Anteil, der in hüttensandreichen Systemen vorliegt (GOLLOP & TAYLOR 1996), durch CO_2 aus der Luft vollständig in CaCO_3 überführt wurde.

Die Carbonatisierung der oberflächennahen Zone führt zunächst an exponierten Stellen, wie z.B. den Prüfkörperkanten, dazu, dass das stark basische Milieu des Porenwassers nicht mehr aufrecht erhalten werden kann.

Sinkt der pH-Wert unter 10, so kommt es zu einer lokal begrenzten Destabilisierung der CSH-Phasen und damit zu einer Oberflächenaufweichung (ROMER et al. 2002).

Die Porenlösung des nicht carbonatisierten Bereiches ist hingegen während der gesamten Lagerungsdauer stark alkalisch (pH 11,8).

5.3 Lagerung in Sulfatlösungen

Die Dichtwandmassen Na-230 und Na-540 wurden bis zu 273 Tagen in Sulfatlösungen mit SO_4^{2-} -Konzentrationen von 7.500 mg/l bzw. 15.000 mg/l eingelagert. Beide Schadstofflösungen sind nach DIN EN 206, Teil 1 (2001) als „sehr stark angreifend“ eingestuft. Dennoch stimmen die Durchlässigkeitsbeiwerte und die einaxialen Druckfestigkeiten der in den Sulfatlösungen gelagerten Prüfkörper näherungsweise mit denen von in Leitungswasser gelagerten Referenzprüfkörpern überein. Zudem wurde weder eine signifikante Längenänderung, noch die Entstehung von Rissen an den unter Sulfateinfluss gelagerten Prüfkörpern festgestellt. Eine zutreffende und hinreichende Beurteilung der Sulfatbeständigkeit von Dichtwandmassen nach den Konzentrationsgrenzen von DIN EN 206, Teil 1 (2001) ist demnach nicht möglich. Bei einer solchen Vorgehensweise wird die Sulfatresistenz der Dichtwandbaustoffe unterschätzt.

Bei einer 182tägigen Lagerung in Sulfatlösung sinkt der pH-Wert lediglich in der Randzone leicht von 11,8 auf 10,6 und liegt in tieferen Probenbereichen stets über pH 11,6.

Für ein stabiles basisches Milieu sprechen zudem die Vateritgehalte (Calcit-Vaterit-Verhältnis 1:0,6). Diese CaCO_3 -Modifikation wird bevorzugt unter alkalischen Bedingungen gebildet.

Der stark basische pH-Wert der Porenlösung der untersuchten Dichtwandmassen wird somit durch eine Lagerung in Sulfatlösung kaum verändert, eine Destabilisierung der CSH-Phasen findet nicht statt.

Das relative Massenverhältnis Calcit/Ettringit ist gegenüber den in Leitungswasser gelagerten Prüfkörpern in Richtung des Ettringitgehaltes verschoben. Aufgrund des alkalischen Porenwassers ist es unwahrscheinlich, dass ein erheblicher Anteil des Calcitgehaltes bei der Sulfatlagerung in Lösung geht. Daher kann angenommen werden, dass der Calcitgehalt näherungsweise dem der Referenzprobe entspricht. Die beobachtete Veränderung des Massenverhältnisses Calcit/Ettringit muss dann aus einer signifikanten Ettringitbildung in der in Sulfatlösung gelagerten Probe resultieren. Zudem kommt es durch den Einfluss der Sulfatlösung zur Entstehung von Gips. Diese Ettringit- und Gipsbildung führt aufgrund des hohen Tonanteiles wahrscheinlich nur zu einer lokal begrenzten plastischen Verformung. Die beobachtete Entstehung von Gips bei einer Lagerung in reinen Sulfatlösungen (keine erhöhten Magnesiumkonzentrationen), deckt sich mit den Ergebnissen von SANTHANAM et al. (2003). Da die Gipskristalle aber nur durch elektronenmikroskopische Untersuchungen und nicht durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen nachgewiesen werden konnten, ist eine Angabe der Veränderung des Gipsgehaltes nicht möglich.

Wie die RF-Analysen zeigen, steigt der Sulfatgehalt nach 182 Tagen Lagerungsdauer nur in der Randzone (Tiefenbereich 0 bis 1 cm) signifikant an. Es findet also nur ein geringfügiger diffusiver Transport von Sulfationen in den Prüfkörper statt.

Für die gute Sulfatbeständigkeit der Dichtwandmassen ist neben dem niedrigen C_3A -Gehalt vor allem die niedrige Durchlässigkeit verantwortlich. Diese erschwert den Transport von Sulfationen in die eingelagerten Prüfkörper (KHATRI et al. 1997).

Die Oberflächenaufweichung der Dichtwandmassen Na-230 bei einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l entspricht der Aufweichung, die auch in Leitungswasser gelagerte Prüfkörper zeigten. Ursache hierfür sind vermutlich wie bei den Leitungswasserproben Carbonatisierungseffekte.

Bei der Lagerung in einer Sulfatlösung mit einer SO_4^{2-} -Konzentration von 15.000 mg/l ergab sich hingegen während der gesamten Versuchsdauer keinerlei Veränderung der Oberflächen. Anscheinend kommt es bei extrem hohen Sulfatkonzentrationen zur Ausbildung eines Gipsniederschlages auf der Oberfläche. Hierdurch wird der diffusive Zustrom von Carbonationen in den Prüfkörper erschwert bzw. unterbunden.

5.4 Lagerung in Magnesiumlösungen

5.4.1 Mechanische und hydraulische Eigenschaften sowie diffusiver Schadstofftransport

Bei der Lagerung der feststoffarmen Dichtwandmasse Na-230 in Magnesiumlösungen unterschiedlicher Konzentration wurde ab einer Mg^{2+} -Konzentration von über 125 mg/l eine zunehmende Oberflächenaufweichung des Prüfkörpers festgestellt.

DIN EN 206, Teil 1 (2001) gibt eine Mg^{2+} -Konzentration von 300 mg/l als Grenzwert vor. Eine Anwendung der Normvorgaben auf die untersuchten feststoffarmen Dichtwandmassen würde also zu einer Überschätzung der Magnesiumbeständigkeit der Dichtwandmassen führen. Für eine zielsichere Auswahl einer Dichtwandrezeptur im Vorfeld labormäßiger Eignungsprüfungen ist es wesentlich, die zu erwartende Aufweichungsgeschwindigkeit möglichst zutreffend abschätzen zu können. Daher sollen nachfolgend die Zusammenhänge zwischen den ermittelten Diffusionsprofilen und den gemessenen Aufweichungsgeschwindigkeiten diskutiert werden. Aus den Schlussfolgerungen wird ein Modell abgeleitet, welches den Zusammenhang zwischen der Mg^{2+} -Stoffmengenkonzentration und der Aufweichungsgeschwindigkeit für den Fall einer feststoffarmen Dichtwandmasse beschreibt.

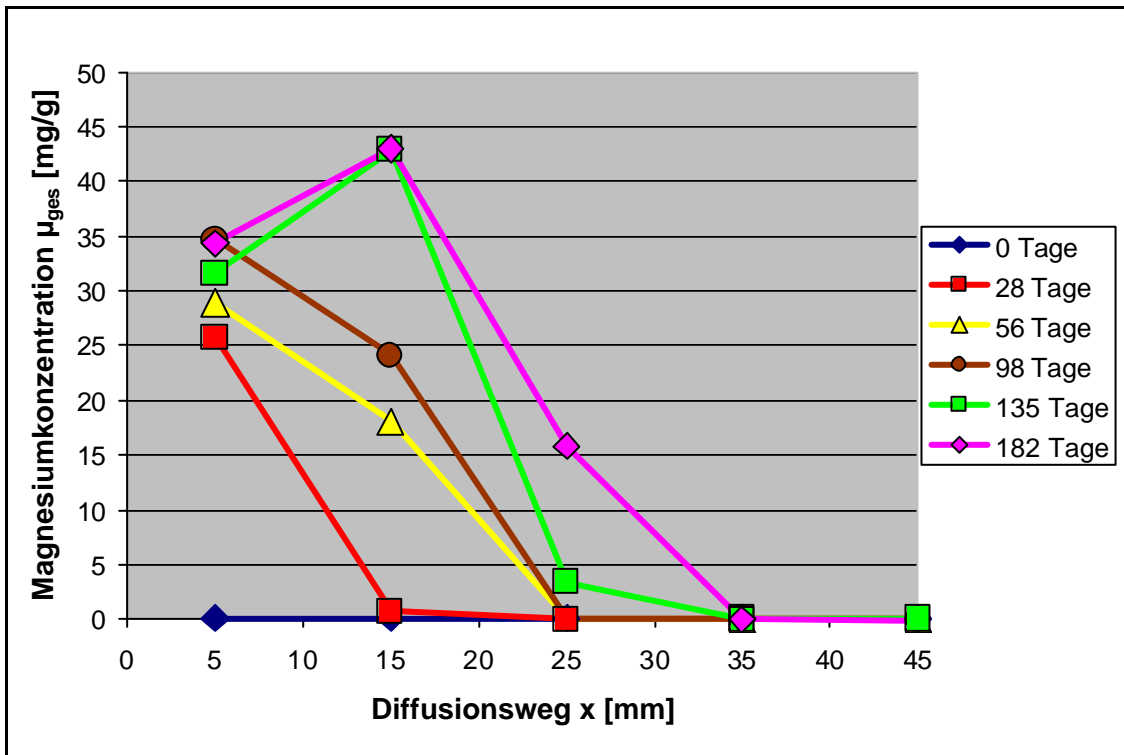


Abb.67: Lagerung in Magnesiumlösung. Magnesiumkonzentration μ_{ges} in Abhängigkeit vom Diffusionsweg x (Diffusionsprofile) für unterschiedliche Lagerungszeiten. Mg^{2+} -Konzentration 2.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Die Diffusionsprofile, die sich für unterschiedliche Lagerungszeiten aus den Röntgenfluoreszenzanalysen ergeben, sind in Abbildung 67 aufgetragen. Die Magnesiumgehalte des reinen Baustoffes sind aus den Messwerten herausgerechnet. So geben die Profile nur den Magnesiumeintrag aus der Lagerungslösung an.

In der Anfangsphase des Lagerungsversuches fällt die Magnesiumkonzentration ausgehend von der exponierten Oberfläche ($x = 0$ mm) stark ab (Diffusionsprofil nach 28 Tagen). Mit zunehmender Lagerungsdauer strebt das System dann einem Profiltyp zu, welcher ein Konzentrationsmaximum durchläuft. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, handelt es sich dabei um einen speziellen Fall des Moving-boundary-Typs.

Die aus den Vicatversuchen abgeleitete Aufweichungsgeschwindigkeit v_i ist zu Beginn der Lagerung groß, nimmt dann relativ schnell ab (initiale Phase) und stabilisiert sich während der restlichen Lagerung (stationäre Phase).

Aus den Ergebnissen der Vicat- und der Diffusionsversuche können folgende Schlussfolgerungen hinsichtlich des Entfestigungsprozesses gezogen werden:

Am Anfang des Lagerungsversuches ist die frische, noch nicht aufgeweichte Prüfkörperoberfläche der Schadstofflösung direkt ausgesetzt, die Entfestigung schreitet daher mit maximaler Geschwindigkeit voran.

Hat sich eine Aufweichungszone gebildet, erfolgt der diffusive Schadstofftransport langsamer, die Aufweichungsgeschwindigkeit v_i nimmt ab.

Mit zunehmender Lagerungsdauer verringert sich das Konzentrationsgefälle zwischen der freien Lagerungslösung und der Porenlösung der Aufweichungszone. Es kommt zur Ausbildung eines Moving-boundary-Profiles, d.h. die Schadstoffkonzentration hat sich in der gesamten Aufweichungszone und somit auch an der Aufweichungsfront der Konzentration der Lagerungslösung angeglichen. Da die Magnesiumkonzentration in der Lagerungslösung näherungsweise konstant gehalten wird, ändert sich auch die Konzentration an der Grenzfläche zwischen entfestigtem und intaktem Bereich nicht mehr. Die Aufweichungsfront wandert mit konstanter Geschwindigkeit (stationäre Phase).

Die Ausbildung des nachgewiesenen Konzentrationsmaximums resultiert aus einer Abnahme der Sorptionskapazität in Richtung der exponierten Oberfläche. Diese Zone ist dem Schadstoffeinfluss länger ausgesetzt als tiefer gelegene Bereiche und unterliegt daher einer verstärkten Lösung schadstoffsorbierender Bestandteile (z.B. CSH-Phasen).

Die diffusionsbestimmenden Parameter der stationären Phase wurden mit Hilfe des Moving-boundary-Modells exemplarisch anhand des nach 182 Tagen gemessenen Profils berechnet (Abb.68). Die errechneten Parameter sind in Tabelle 10 aufgeführt.

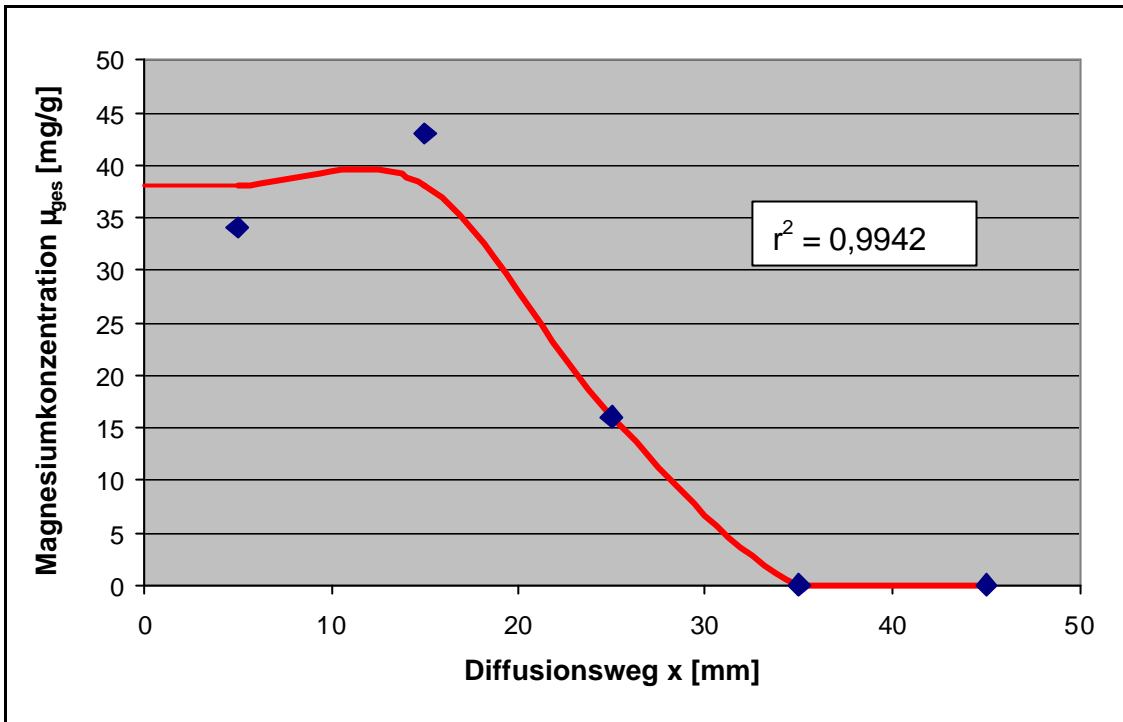


Abb.68: Lagerung in Magnesiumlösung. Magnesiumkonzentration μ_{ges} in Abhängigkeit vom Diffusionsweg x nach 182 Tagen Lagerungsdauer. Mg^{2+} -Konzentration 2.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Blau: Messwerte. Rot: iterativ berechnetes Diffusionsprofil.

Tab.17: Lagerung in Magnesiumlösung. Berechnete Diffusionsparameter für die stationäre Phase (Berechnung nach dem Moving-boundary-Modell). Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Diffusionsparameter	Berechneter Wert
Apparenter Diffusionskoeffizient D_a	$1,65 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
Effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff}	$2,40 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
Geschwindigkeit der Grenzfläche v_a	$1,56 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$
Retardationskoeffizient R	14,55
Impedanzfaktor y	$8,5 \cdot 10^{-4}$

Ursache für die Verlangsamung des diffusiven Schadstofftransportes durch Sorptionseinflüsse ($R = 14,55$) ist die Anlagerung von Mg^{2+} -Ionen an die negativ geladenen Tonmineraloberflächen sowie die Bindung von Magnesiumionen durch die Bildung von Manasseit.

Der Impedanzfaktor liegt mit $8,5 \cdot 10^{-4}$ um etwa zwei Zehnerpotenzen unter dem entsprechenden Wert dichter Tonböden (ca. $1 \cdot 10^{-1}$).

Die Porenraumgeometrie der Dichtwandmasse unterscheidet sich demnach von der Porenraumgeometrie der Tone. Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine Ausfüllung der Interpartikularräume mit einer dichten Matrix aus CSH-Phasen. Die an der Dichtwandmasse Na-230 ermittelten Impedanzfaktoren liegen in der gleichen Größenordnung wie die Impedanzfaktoren, die WIENBERG & FÖRSTNER (1994) an Dichtwandmassen bestimmten.

Nach den iterativen Berechnungen wandert die Aufweichungsfront nach der Ausbildung des Moving-boundary-Profiles mit einer konstanten Geschwindigkeit von $1,56 \cdot 10^{-9}$ m/s d.h. 0,135 [mm/d] in den Prüfkörper hinein. Die aus den Daten der Vicat-Versuche abgeleitete mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s in der stationären Phase beträgt bei einer Mg^{2+} -Konzentration von 2.000 mg/l 0,165 mm/d. Beide Werte liegen somit in der gleichen Größenordnung. Aus den unterschiedlichen Bestimmungsverfahren ergeben sich für die langfristige Aufweichungsgeschwindigkeit bei einer Mg^{2+} -Konzentration von 2.000 mg/l näherungsweise übereinstimmende Werte.

Dichtwandbauwerke, die zur Einkapselung von Altlasten erstellt werden, sind in der Regel auf eine Lebensdauer von mehreren Jahrzehnten ausgelegt. Von zentraler Bedeutung ist daher die Frage, wie stark die mechanische und hydraulische Funktion einer Dichtwand beeinträchtigt wird, wenn sie über einen langen Zeitraum mit einer schadstoffhaltigen Lösung beaufschlagt wird.

Bei den durchgeführten Lagerungsversuchen wurde die Lagerungslösung regelmäßig ausgetauscht (14tägiger Rhythmus). Mit dieser Verfahrensweise wurde ein ständiger Anstrom frischer schadstoffhaltiger Lösung und damit ein "Worst-case"-Szenario simuliert.

Im Vergleich zur Situation bei einer realen Baumaßnahme, bei der i.d.R. von einer abnehmenden Schadstoffkonzentration ausgegangen werden kann, wird im Laborversuch demnach eine beschleunigte Degeneration der Dichtwandmassen provoziert und somit ein Zeitraffereffekt erreicht. Dieser Umstand ermöglicht trotz der begrenzten Versuchsdauer eine Abschätzung des Schadstoffeinflusses über einen längeren Zeitraum.

Die Aufweichungsgeschwindigkeit in der kurzen initialen Phase des Schadstoffangriffes ist bei der Betrachtung langer Zeiträume vernachlässigbar. Der langfristige Aufweichungsfortschritt wird demzufolge durch die mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s während der stationären Phase bestimmt.

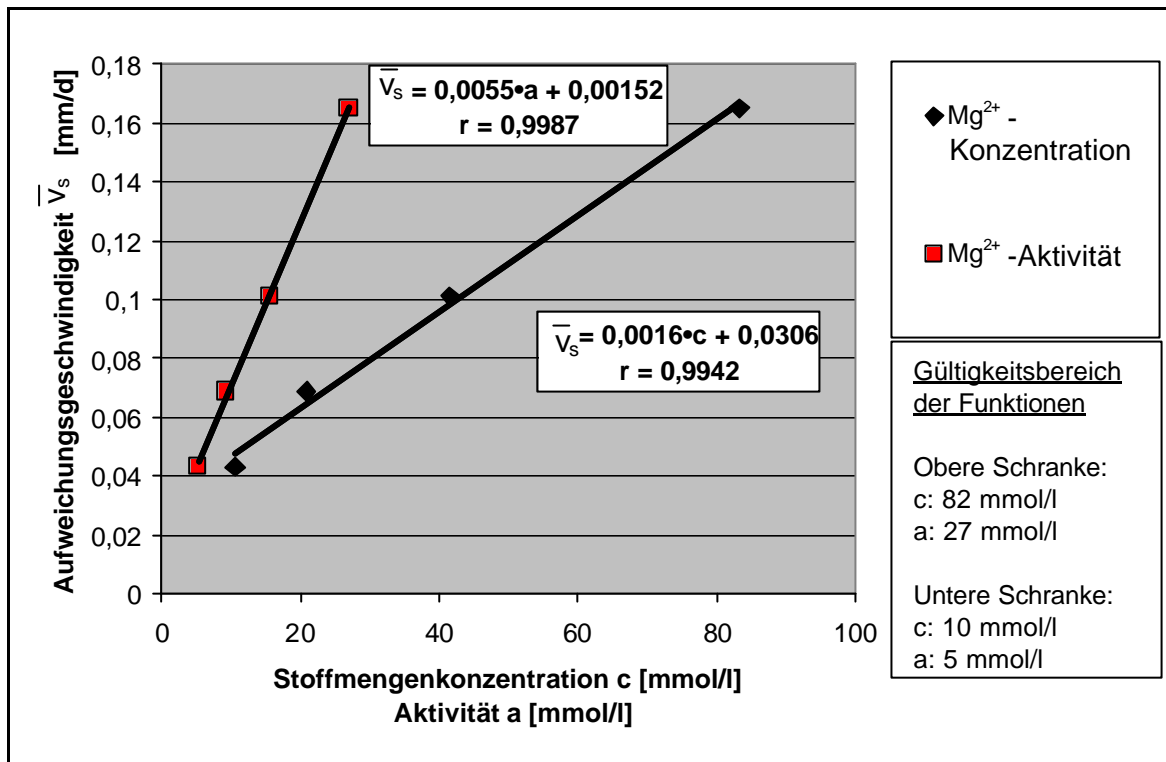


Abb.69: Lagerung in Magnesiumlösung. Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s als Funktion der Magnesiumkonzentration c bzw. der Magnesiumaktivität a. Dichtwandmasse: Na-230.

Eine Erhöhung der Magnesiumkonzentration führt zu einem linearen Anstieg der Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s (Abb.69). Da im untersuchten Konzentrationsbereich (Mg²⁺-Konzentration: 250 mg/l bis 2.000 mg/l) eine näherungsweise lineare Abhängigkeit zwischen der Magnesiumkonzentration und der Magnesiumaktivität besteht (Abb.15), nimmt die Aufweichungsgeschwindigkeit auch mit steigender Magnesiumaktivität linear zu (Abb. 69).

MgCl₂-Lösungen, die neben Magnesium und Chlorid noch weitere Inhaltsstoffe in erheblicher Konzentration enthalten, weisen wegen der höheren Ionenstärke bei gleicher Magnesiumkonzentration stets niedrigere Magnesiumaktivitäten auf. Die in den durchgeführten Lagerungsversuchen festgestellten Aufweichungsgeschwindigkeiten können demnach als Maximalwerte angesehen werden, die bei einem reinen Magnesiumangriff für die jeweilige Mg²⁺-Konzentration zu erwarten sind. Für eine gegebene Magnesiumkonzentration bzw. -aktivität kann mit Hilfe der in Abbildung 69 aufgeführten Gleichungen die Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s ermittelt werden.

Einfluss von Magnesiumlösungen auf die Festigkeitseigenschaften und die Durchlässigkeit

Eine Erhöhung der Magnesiumkonzentration führt zu einem Anstieg der Aufweichungsgeschwindigkeit. Die aufgeweichte Zone erfährt einen totalen Festigkeitsverfall, während die einaxiale Druckfestigkeit des Prüfkörperkernes näherungsweise der eines in Leitungswasser gelagerten Referenzprüfkörpers entspricht.

Die k_{s10} -Werte der Aufweichungsschicht liegen zwischen $1,02 \cdot 10^{-9}$ m/s und $2,76 \cdot 10^{-9}$ m/s. Die Durchlässigkeitsbeiwerte der Nullproben (Na-230) liegen bei etwa $1 \cdot 10^{-11}$ m/s. Im Bereich der Aufweichungszone kommt es somit zu einer deutlichen Erhöhung des durchflusswirksamen Porenraumes.

Der hohe Tonanteil der Dichtwandrezeptur führt jedoch dazu, dass auch bei einer vollständigen Entfestigung des Baustoffes ein Durchlässigkeitsbeiwert von $1 \cdot 10^{-9}$ m/s nicht wesentlich überschritten wird. Die hydraulische Dichtwirkung des entfestigten Bereiches ist also nach wie vor erheblich.

5.4.2 Einfluss auf die Mineralphasen

Aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen ergab sich kein signifikanter Unterschied zwischen dem Gefüge der Referenzprobe und dem Gefüge der unter Magnesiumeinfluss (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l) gelagerten Proben (Dichtwandmasse: Na-230). In beiden Fällen liegen hydratisierte Hüttensandpartikel vor, die in eine Matrix aus Montmorillonitkristallen eingebettet sind.

Die Magnesiumgehalte der in Magnesiumlösung gelagerten Proben waren gegenüber den Werten der Nullproben stark erhöht, die Chloridgehalte dagegen nicht. Ursache der erhöhten Magnesiumgehalte können demnach keine Rückstände des Lagerungssalzes $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ sein, sondern eine Magnesiumfixierung als Folge chemischer bzw. physiko-chemischer Reaktionen. Ein Teil der in der Porenlösung vorliegenden Magnesiumionen wird durch Kationenaustauschreaktionen an der äußeren und inneren Oberfläche der Montmorillonite sorbiert.

Ein weiterer wesentlicher Mechanismus der Magnesiumfixierung ist die Neubildung magnesiumhaltiger Mineralphasen. Mit Hilfe röntgendiffraktometrischer Untersuchungen wurde in den in Magnesiumlösung gelagerten Proben Manasseit ($\text{Al}_2\text{Mg}_4(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) nachgewiesen (relatives Massenverhältnis Calcit /Manasseit: 1:0,6). Eine Fällung von Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ist aufgrund des vorliegenden stark alkalischen Milieus wahrscheinlich, konnte jedoch durch die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen nicht belegt werden. Ursache hierfür ist vermutlich die Entstehung eines amorphen Brucit-Niederschlags.

Die Bildung der Magnesiumverbindungen entzieht der Porenlösung OH^- Ionen. Hierdurch kommt es zunächst zu einer verstärkten Lösung von Portlandit und schließlich zu einer Erschöpfung der Pufferkapazität der Dichtwandmasse. Folge ist ein Absinken des pH-Wertes im Porenwasser. Während der pH-Wert der Nullprobe zwischen 11,3 und 11,8 lag, verringerte sich der pH-Wert von den in Magnesiumlösungen (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l) gelagerten Proben auf pH 8 bis pH 9. Durch eine dauerhafte Absenkung des pH-Wertes werden die festigkeitsbildenden CSH-Phasen destabilisiert (EGLINTON 1998), mit der Folge einer fortschreitenden Entfestigung der Dichtwandmasse.

Um eine Degeneration des Prüfkörpers zu erreichen, muss jedoch eine Mindestmagnesiumkonzentration von über 125 mg/l im Porenwasser vorhanden sein. Wird diese unterschritten, kommt es lediglich zu einer Ausfällung von schwer löslichen Magnesiumverbindungen wie Brucit (KURDOWSKI 2004) oder Manasseit, die als Passivierungsschicht wirken können. Eine Oberflächenveränderung findet dann nicht statt.

Bei einer ausreichend hohen Magnesiumkonzentration (>125 mg/l) führt die Lösung von Portlandit und von Calciumsilicathydraten zur Freisetzung von Calciumionen, die aus der Porenlösung in die Lagerungslösung diffundieren. Ein massiver Calciumverlust der Probekörper konnte anhand der RFA-Untersuchungen nachgewiesen werden. Der Siliciumgehalt veränderte sich dagegen kaum, sodass angenommen werden muss, dass der Siliciumanteil in Form nicht festigkeitsbildender Magnesiumsilicathydrate (MSH) zurückbleibt.

Der lösende Charakter des Magnesiumangriffes wird auch anhand der Massenverluste der Prüfkörper deutlich. Hinweise auf eine treibende Wirkung der Mineralneubildungen (Manasseit) konnten nicht gefunden werden. Da die Lagerungslösungen mit Leitungswasser angemischt wurden und zudem in den Lagerungseimern mit dem atmosphärischen CO_2 in Kontakt standen, enthielten sie Carbonationen. Bei einer längeren Lagerungsdauer resultierte hieraus vermutlich eine Carbonatisierung des Portlanditanteils in oberflächennahen Prüfkörperbereichen.

Die durch den Magnesiumangriff verursachte pH-Wert-Absenkung führte dabei zur Entstehung von Aragonit wie mit den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte (relatives Massenverhältnis Calcit/Aragonit: 1:0,2). Eine Vateritbildung fand unter den nur schwach basischen Bedingungen nicht statt.

5.5 Lagerung in kombinierten Magnesium-/Sulfatlösungen

Bei einer Lagerung der Dichtwandmasse Na-230 in einer kombinierten Magnesium-/Sulfat-Lösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 125 mg/l und einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l reichten die Schadstoffgehalte nicht aus, um eine Oberflächenaufweichung zu bewirken.

Die Lagerung in einer kombinierten Magnesium-/Sulfat-Lösung mit einer Mg^{2+} -Konzentration von 1.000 mg/l und einer SO_4^{2-} -Konzentration von 7.500 mg/l führte bei den Prüfkörpern (Dichtwandmasse Na-230) zu einer fortschreitenden Oberflächenaufweichung und einer sichtbare Kristallneubildung auf der Probenoberfläche. Zudem traten erhebliche Treiberscheinungen auf, die zum Ablösen größerer Oberflächenbereiche führten. In der Aufweichungszone waren die Magnesium- und Sulfatgehalte erhöht. Es konnte darüber hinaus die Bildung von Manasseit und Gips nachgewiesen werden.

Wie bei einem einfachen Magnesiumangriff, kommt es bei der kombinierten Lösung durch die Manasseit- bzw. Brucitbildung zur Absenkung des pH-Wertes im Porenwasser und somit zu einer Lösung von Hydratationsprodukten wie Portlandit und CSH-Phasen. Die durch den Lösungsprozess freigesetzten Calciumionen führen bei der kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung zur Gipsausfällung. Die beobachteten Treiberscheinungen sind darauf zurückzuführen.

In Abbildung 70 ist die Aufweichungsgeschwindigkeit v_i sowohl für den Fall einer reinen Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l) als auch für eine kombinierte Magnesium-/Sulfatlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer aufgetragen.

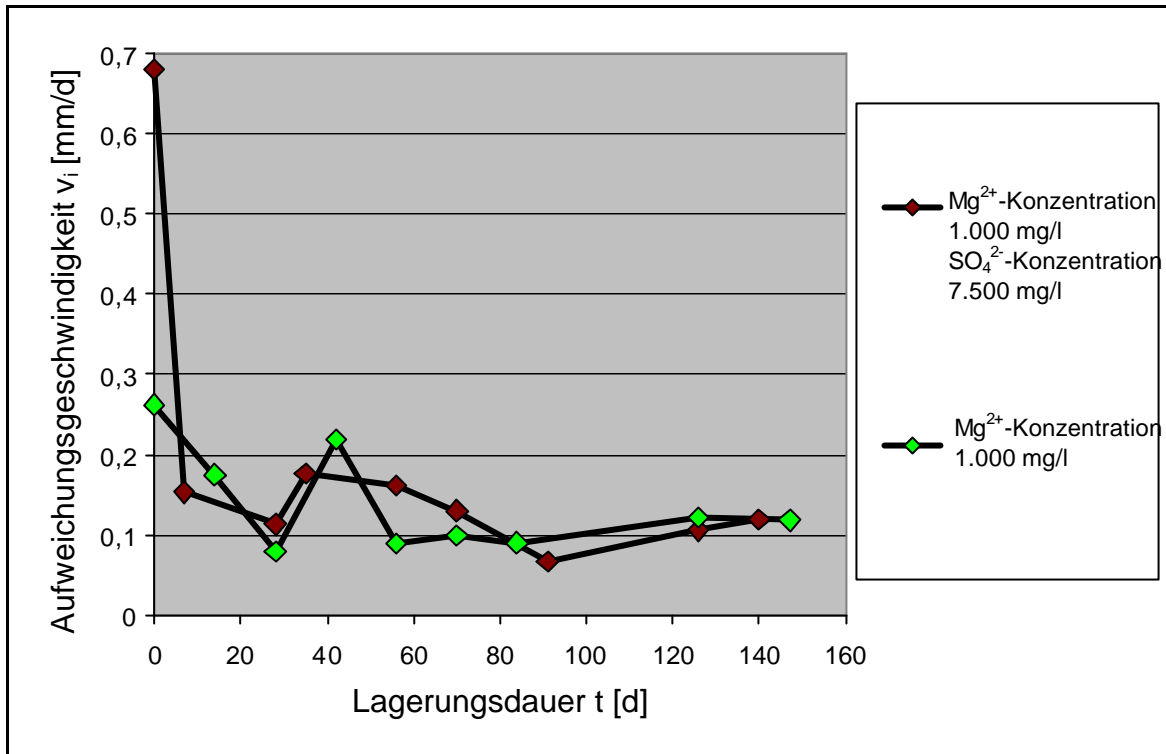


Abb.70: Vergleich Lagerung in Magnesiumlösung mit Lagerung in kombinierter Magnesium-/Sulfatlösung. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t . Dichtwandmasse Na-230.

Die Magnesiumaktivität in der reinen Magnesiumlösung beträgt 15,7 [mmol/l] in der kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung 7,3 [mmol/l]. Dennoch liegt die anfängliche Aufweichungsgeschwindigkeit bei der Mehrkomponentenlösung deutlich über der Geschwindigkeit bei der reinen Magnesiumlösung. In der stationären Phase gleichen sich die Geschwindigkeiten der Aufweichungsfortschritte an.

Dieser anfängliche Unterschied im zeitlichen Verlauf der Aufweichungsgeschwindigkeiten kann folgendermaßen erklärt werden:

Die bei der kombinierten Lösung beobachteten Treiberscheinungen führen zu einer zusätzlichen Auflockerung der durch den Magnesiumangriff aufgeweichten Zone. Hieraus resultiert ein erhöhter Schadstoffeintrag in den Prüfkörper, der zu einer erhöhten anfänglichen Aufweichungsgeschwindigkeit führt. Der Porenlösung werden durch die Gipsausfällung Calciumionen entzogen. Dies führt zu einer beschleunigten Reaktion von Mg^{2+} und CSH, bei der unter Calciumfreisetzung Magnesiumsilicathydrate (MSH) entstehen.

Wie in Abschnitt 5.4.1 erläutert, gleicht sich die Magnesiumkonzentration in der Aufweichungszone mit zunehmender Lagerungsdauer der Schadstoffkonzentration der Lagerungslösung an. Die im Fall des Mehrkomponentensystems stattfindende zusätzliche Auflockerung des aufgeweichten Bereiches führt, wegen des fehlenden Konzentrationsgefälles, zu keinem verstärkten Schadstoffeintrag. Es kommt somit zu einer Annäherung der in beiden Versuchsreihen ermittelten Aufweichungsgeschwindigkeiten. Die geringere Magnesiumaktivität im Fall der kombinierten Lösung wird dabei durch die Beschleunigung der Aufweichungsreaktion infolge der Gipsausfällung kompensiert.

5.6 Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser

5.6.1 Einfluss auf die Mineralphasen

Bei einer Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100mg/l) wurde eine zunehmende Oberflächenaufweichung aller Dichtwandmassen beobachtet. Der Prüfkörperquerschnitt der eingelagerten Dichtwandmassen zeigte folgende Zonierung:

- eine äußere, deutlich aufgehellte Aufweichungszone
- eine aufgehellte, verfestigte mittlere Zone
- den blaugrünlich gefärbten Probenkern

Um den für dieses Schadensbild ursächlichen Angriffsverlauf nachvollziehen zu können, wurde ausgehend vom Probenrand der Carbonatgehalt der Prüfkörpern in Abhängigkeit von der Probentiefe bestimmt (Dichtwandmasse Na-230).

Bis zu einer Lagerungsdauer von 98 Tagen nimmt der Carbonatgehalt in der Randzone (Tiefenbereich 0-1 cm) zu. Dieser Effekt kann durch die Carbonatisierung des im Zuge der Hydratation gebildeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erklärt werden (WIENBERG & KHORASANI 1995). Diese Neutralisationsreaktion führt zu einer Verringerung des pH-Wertes in der Porenlösung von pH 11,8 auf pH 7,8.

Im weiteren Verlauf der Lagerung nimmt der Carbonatgehalt in der Randzone wieder ab. Es ist zudem eine Verringerung des Calciumgehaltes festzustellen.

Ursache hierfür ist die durch eine andauernde $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Zufuhr bewirkte Überführung des schwer löslichen CaCO_3 in gut lösliches Calciumhydrogencarbonat.

Die so freigesetzten Hydrogencarbonat- und Calciumionen diffundieren aus der Probe in die umgebende Lagerungslösung.

Parallel zum Abtransport des Hydrogencarbonats aus der Randzone bewirkt der anhaltende diffusive Zustrom von $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ in den Prüfkörper die Carbonatisierung tieferer Bereiche.

Der durch den Kohlensäureangriff entstandenen Aufweichungszone (äußerer, aufgehellter Bereich) läuft in Richtung des Prüfkörperkerns eine Carbonatisierungszone (aufgehellter, verfestigter Bereich) voraus.

Anhand der Verteilung der CaCO_3 -Modifikationen ist ebenfalls auf eine durch den Kohlensäureeinfluss bewirkte pH-Wert-Verringerung zu schließen. Das Calcit-Aragonit-Verhältnis beträgt 1:4,3. Vaterit konnte nicht nachgewiesen werden. Während Vaterit bei Carbonatisierungsreaktionen unter stark alkalischen Bedingungen entsteht, bildet sich Aragonit bevorzugt im neutralen bzw. schwach basischen Milieu.

Zudem wurde eine signifikante Abnahme des Schwefelgehaltes in der Aufweichungsschicht beobachtet. Dies wird folgendermaßen gedeutet: Durch das hohe CO_2 -Angebot in der Aufweichungsschicht wird Ettringit in Monocarbonat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$), CaCO_3 , Aluminiumhydroxid und Gips überführt (STROHBAUCH & KUZEL 1988).

Das Löslichkeitsprodukt von Gips ($2\cdot 10^{-5}$ mol/l) ist höher als das von Ettringit ($1,2\cdot 10^{-45}$ mol/l; WARREN & REARDON 1994). Es kommt daher zu einer Freisetzung von Sulfationen, die aufgrund des bestehenden Konzentrationsgefälles aus dem Prüfkörper in die freie Lagerungslösung diffundieren.

5.6.2 Aufweichungsgeschwindigkeit und diffusiver Schadstofftransport

Bei einer Prüfkörperlagerung in kohlenensäurehaltigem Wasser kann der diffusive $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Transport anhand von Carbonat-Diffusionsprofilen untersucht werden, da das in den Prüfkörper eingedrungene $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ die vorhandenen Portlanditanteile in CaCO_3 überführt. Die zeitliche Entwicklung dieser Diffusionsprofile ist in Abbildung 71 dargestellt.

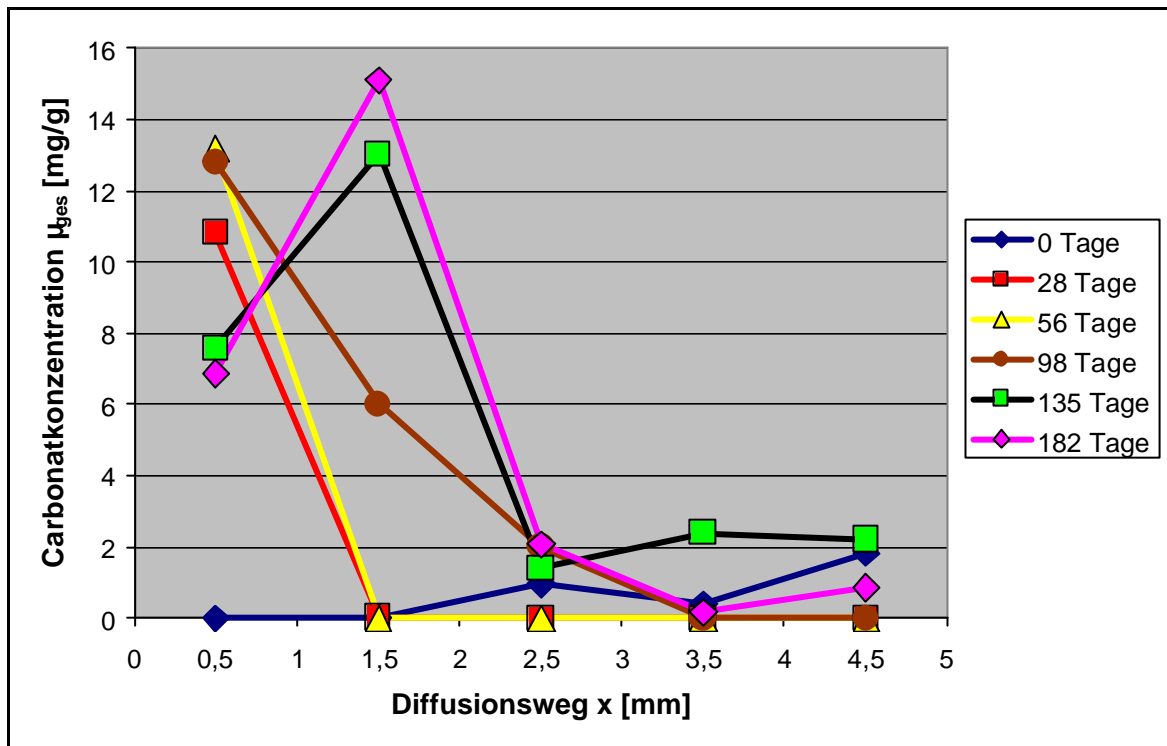


Abb.71: Lagerung in kohlenensäurehaltigem Wasser. Carbonatkonzentration μ_{ges} in Abhängigkeit vom Diffusionsweg x (Diffusionsprofile) für unterschiedliche Lagerungszeiten. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Wie im Fall eines Magnesiumangriffes (Abschnitt 5.4.1) bildet sich mit zunehmender Lagerungsdauer ein Profil der Carbonatkonzentration aus, welches ausgehend von der Angriffsfläche zunächst ein Maximum aufweist, bevor es abfällt. Auch bei einem Kohlenensäureangriff kommt es demnach zur Ausbildung einer Moving-boundary-Situation. Der Abfall der Carbonatkonzentration in Richtung der exponierten Prüfkörperoberfläche ergibt sich dabei aus der Überführung von CaCO_3 in gut lösliches Hydrogencarbonat.

Zur Bestimmung der diffusionsbestimmenden Parameter der stationären Phase wurde die Transportgleichung mit Hilfe des Moving-boundary-Modells exemplarisch anhand des nach 182 Tagen gemessenen Profils berechnet (Abb.72). Die errechneten Parameter sind in Tabelle 18 aufgeführt.

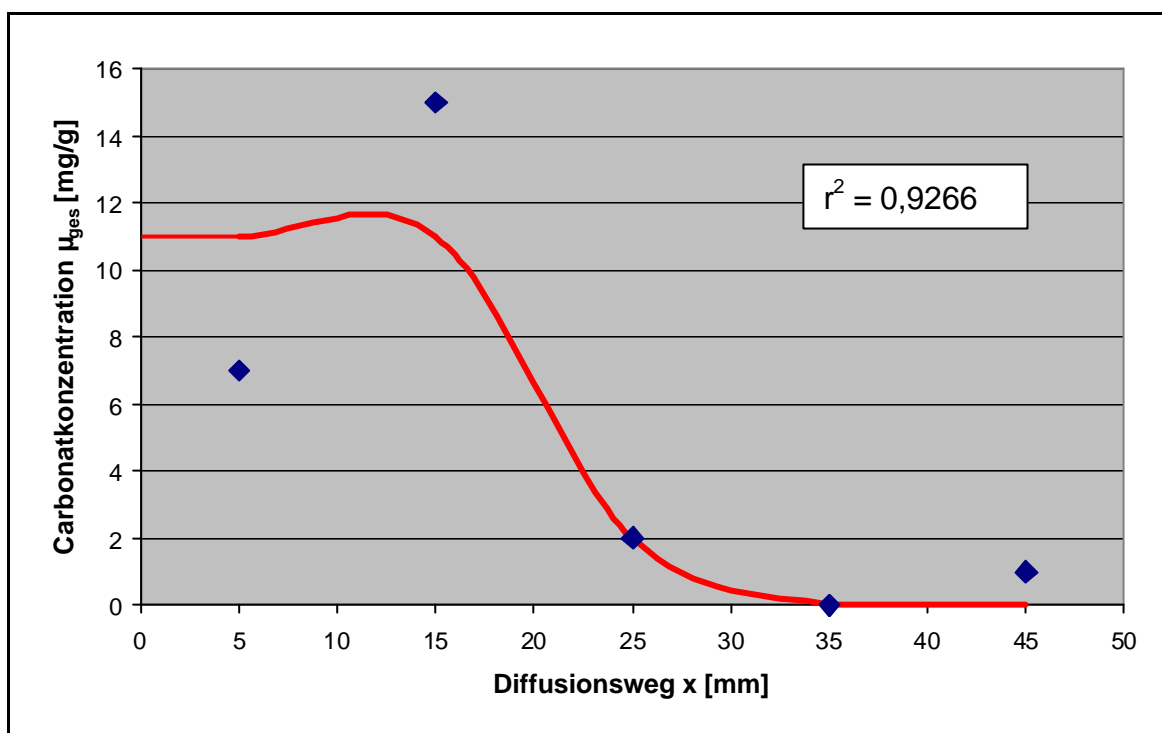


Abb.72: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Carbonatkonzentration μ_{ges} in Abhängigkeit vom Diffusionsweg x nach 182 Tagen Lagerungsdauer. $\text{CO}_{2(\text{aq})}^-$ Konzentration: 100 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Blau: Messwerte. Rot: iterativ berechnetes Diffusionsprofil.

Tab.18: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Berechnete Diffusionsparameter für die stationäre Phase (Berechnung nach dem Moving-boundary-Modell). $\text{CO}_{2(\text{aq})}^-$ Konzentration: 100 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Diffusionsparameter	Berechneter Wert
Apparenter Diffusionskoeffizient D_a	$1,40 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
Effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff}	$1,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
Geschwindigkeit der Grenzfläche v_a	$1,47 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$
Retardationskoeffizient R	92,77
Impedanzfaktor y	$8,24 \cdot 10^{-3}$

Bei dem diffusiven Transport von $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ durch die Dichtwandmasse kommt es zu einer erheblichen Retardation ($R = 92,77$). Ursache hierfür ist die Carbonatisierung von Portlandit, bei der $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ unter Bildung von Calcit und Aragonit gebunden wird. Der Impedanzfaktor ($8,24 \cdot 10^{-3}$) liegt ebenso wie der aus den Magnesiumversuchen abgeleitete Wert ($8,5 \cdot 10^{-4}$) deutlich unter den Impedanzen natürlicher Tonböden (ca. $1 \cdot 10^{-1}$). Die Impedanz y hängt in erster Linie von der Porenraumgeometrie, also von einer baustoffspezifischen Eigenschaft ab. Alle Diffusionsversuche wurden an der Dichtwandmasse Na-230 durchgeführt. Daher ist eine Bestimmung von ähnlich niedrigen Impedanzfaktoren in unterschiedlichen Versuchsreihen plausibel.

Bei einer Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser ist die aus den Vicatversuchen abgeleitete Aufweichungsgeschwindigkeit v_i bei allen Dichtwandmassen zu Versuchsbeginn am höchsten, verringert sich relativ schnell und nimmt während der restlichen Lagerungsdauer einen näherungsweise konstanten Wert an (stationär Phase) (Abschnitt 4.1.5).

Bei der Dichtwandmasse Na-230 beträgt die mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit in der stationären Phase \bar{v}_s 0,0517 mm/d. Die aus den Diffusionsversuchen mit Hilfe des Moving-boundary-Modells berechnete Aufweichungsgeschwindigkeit v_a beträgt $1,47 \cdot 10^{-9}$ m/s, d.h. 0,1270 mm/d. Der berechnete Wert v_a übersteigt die tatsächlich gemessene mittlere Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s also um das 2,5-fache. Vermutlich ergibt sich diese Abweichung aus der Diskrepanz zwischen den Modellannahmen und dem tatsächlichen Aufweichungsprozess. Das mathematische Modell geht von einer sofortigen Aufweichung aus. Die zunächst stattfindende Verfestigung durch die Carbonatisierung von Portlandit wird dabei nicht berücksichtigt.

5.6.3 Einfluss der Rezeptierung auf die Kohlensäurebeständigkeit

Die natriumbentonithaltigen Dichtwandmassen Na-230, Na-250, Na-400 und Na-540 und die calciumbentonithaltigen Dichtwandmassen Ca-300, Ca-400 und Ca-500 weisen eine identische Bindemittelzusammensetzung auf und enthalten keine Füllstoffe wie z.B. Kalksteinmehle.

Alle Dichtwandmassen wurden bei einer $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration von 100 mg/l gelagert. Ein Vergleich der an den verschiedenen Dichtwandmassen ermittelten Werte für \bar{v}_s ermöglicht eine Aussage über den Einfluss des Feststoffgehaltes S [kg/m³] auf die Kohlensäurebeständigkeit der Dichtwandmassen. Sowohl bei den calcium- als auch bei den natriumbentonithaltigen Dichtwandmassen führt eine Zunahme des Feststoffgehaltes zu einer näherungsweise linearen Abnahme der Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s (Abb.73).

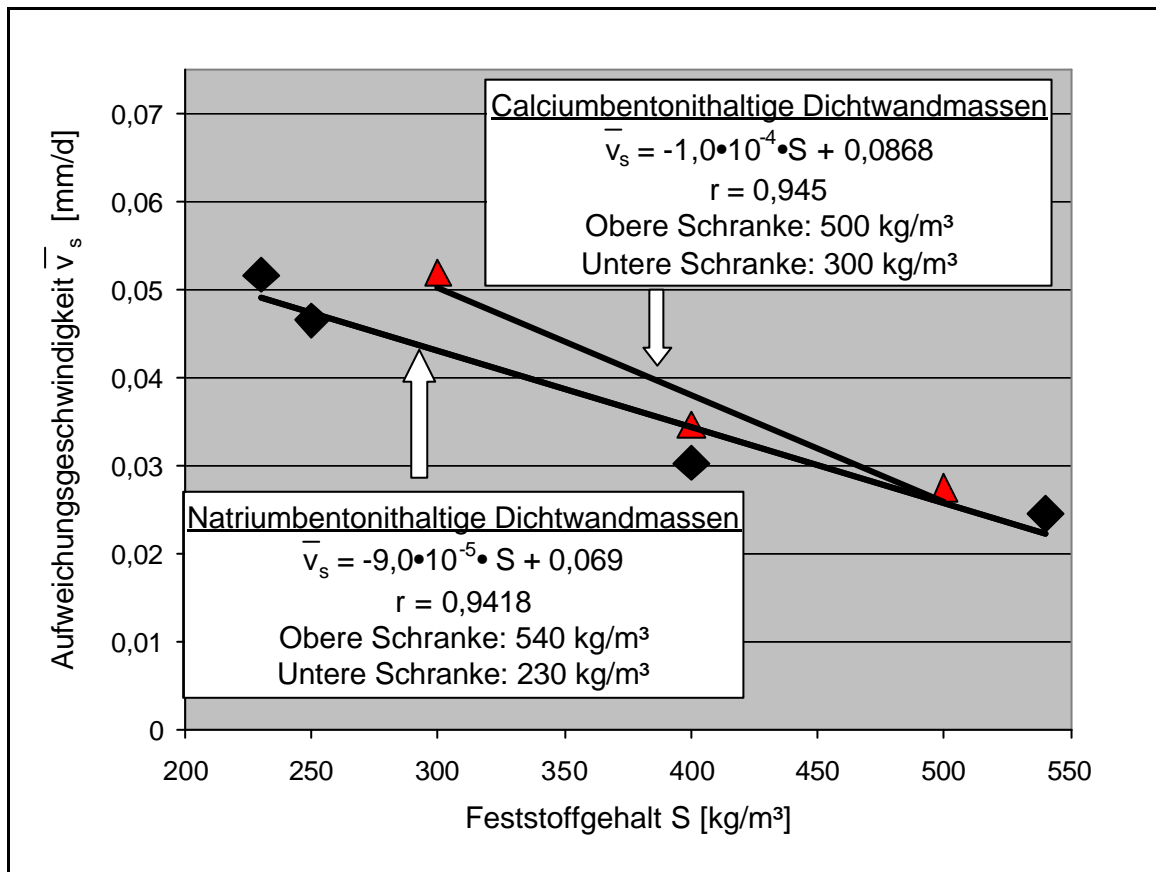


Abb. 73: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit in der stationären Phase \bar{v}_s als Funktion des Feststoffgehaltes S. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Natriumbentonithaltige Dichtwandmassen (Na-230, Na-250, Na-400, Na-540); calciumbentonithaltige Dichtwandmassen (Ca-300, Ca-400, Ca-500).

Durch eine Feststoffhöhung von 300 kg/m³ auf 500 kg/m³ sinkt die Aufweichungsgeschwindigkeit der natriumbentonithaltigen Dichtwandmassen um 43 % und die der calciumbentonithaltigen Dichtwandmassen um 35 %. Die Zunahme der Kohlensäurebeständigkeit ist demnach in beiden Fällen näherungsweise gleich groß.

Der Einfluss einer Kalkzugabe auf die Kohlensäurebeständigkeit kann durch den Vergleich der Dichtwandmassen Na-250, Na-250K und Na-250KK bestimmt werden. Der Feststoffgehalt aller betrachteten Dichtwandmassen liegt bei 250 kg/m³.

Die Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s nimmt mit steigendem Kalkmergelgehalt zu und liegt bei der Dichtwandmasse Na-250K um ca. 30% und bei der Dichtwandmasse Na-250KK um ca. 40 % über den entsprechenden Werten der Dichtwandmasse Na-250 (Tab.19).

Eine Kalkzugabe bewirkt demnach keine Erhöhung der Kohlensäurebeständigkeit, sondern verschlechtert diese. Das Niveau des pH-Wertes, auf dem der Kalkgehalt das System puffert, ist für eine Stabilisierung der CSH-Phasen offensichtlich zu gering. Die vergleichsweise hohe Kohlensäurebeständigkeit feststoffreicher, kalkhaltiger Dichtwandmassen (WIENBERG & KHORASANI 1995) ist somit nicht auf den hohen Kalkgehalt, sondern auf den hohen Feststoffgehalt zurückzuführen.

Tab.19: Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit in der stationären Phase \bar{v}_s der Dichtwandmassen Na-250, Na-250K und Na-250KK. CO_{2(aq)}⁻ Konzentration: 100 mg/l. Bezogener Kalkmergelgehalt [-]: Kalkmergelgehalt [Massen-%] bezogen auf den Bentonitgehalt [Massen-%.] der Rezeptur.

Dichtwandmasse	Bezogener Kalkmergelgehalt [-]	Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s [mm/d]
Na-250	0	0,0465
Na-250K	0,7	0,0659
Na-250KK	1,4	0,0769

6 Schlussfolgerungen

Zur Beurteilung der Schadstoffbeständigkeit von Dichtwandmassen wird in der Baupraxis behelfsmäßig DIN 206, Teil 1 (2001) herangezogen, die die konzentrationsabhängige Entfestigungswirkung relevanter Wasserinhaltsstoffe gegenüber Betonen einstuft. Da sich Betone sowohl im Feststoffgehalt, als auch in der Mineralogie stark von Dichtwandmassen unterscheiden, wurde in der vorliegenden Arbeit überprüft, inwiefern eine Übertragung der Normvorgaben für Betone auf Dichtwandmassen möglich ist.

Bisher existieren nur wenige Veröffentlichungen zum Einfluss gelöster Schadstoffe auf die mechanisch-hydraulischen Eigenschaften von Einphasen-Dichtwandmassen. Bei ihrer Rezeptierung kann daher nicht auf eine breite Datenbasis wie im Zement- bzw. Betonbereich zurückgegriffen werden.

Die nachfolgenden Schlussfolgerungen wurden ausschließlich aus den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnissen abgeleitet und sind daher nur für die untersuchten Dichtwandmassen und für die gewählten Versuchsrandbedingungen experimentell abgesichert. Folglich stellen sie keine allgemeingültigen Aussagen zur Schadstoffbeständigkeit von Dichtwandmassen dar, können aber bei der Vorauswahl von Dichtwandrezepturen im Vorfeld der labormäßigen Eignungsprüfung als Orientierungshilfe dienen. Einen Überblick über die in den unterschiedlichen Versuchsserien ermittelten Zusammenhänge gibt Tabelle 20:

Lösungen mit Sulfatkonzentrationen $> 3.000 \text{ mg/l}$ werden von DIN 206, Teil 1 (2001) als „sehr stark angreifend“ eingestuft. Die untersuchten Einphasen-Dichtwandmassen (Feststoffgehalt: 230 kg/m^3 und 540 kg/m^3) zeigten bei einer Lagerung in Sulfatlösungen mit Sulfatkonzentrationen von bis zu 15.000 mg/l keine Rissbildung oder Prüfkörperexpansion. Die einaxialen Druckfestigkeiten und Durchlässigkeitsbeiwerte der Prüfkörper entsprachen näherungsweise den Kennwerten der in Leitungswasser gelagerten Referenzprüfkörper.

Die Sulfatbeständigkeit der untersuchten Dichtwandmassen ist größer als die Beurteilung nach DIN 206, Teil 1 (2001) erwarten lässt.

Magnesiumkonzentrationen zwischen 300 mg/l und 1.000 mg/l sind nach DIN EN 206, Teil 1 (2001) als „schwach angreifend“ zu bewerten. Die untersuchte feststoffarme Dichtwandmasse zeigte jedoch bereits ab einer Magnesiumkonzentration von über 125 mg/l eine zunehmende Oberflächenaufweichung.

Die Magnesiumbeständigkeit der untersuchten feststoffarmen Dichtwandmasse wird bei einer Beurteilung nach DIN EN 206, Teil 1 (2001) überschätzt.

Ein Anstieg der Magnesiumkonzentration führte zu einer linearen Zunahme der Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s . Mit Hilfe von $\bar{v}_s = 0,0016 \cdot c + 0,0306$ kann bei einer gegebenen Magnesiumkonzentration c (untere Schranke: 250 mg/l; obere Schranke: 2.000 mg/l) der im Lagerungsversuch zu erwartende Wert für v_s ermittelt werden. Die Entfestigung der in magnesiumhaltigen Lösungen gelagerten Dichtwandmasse ist vermutlich neben der Ausfällung von Brucit auf die Bildung von Manasseit zurückzuführen. Hierdurch wird der pH-Wert der Porenlösung herabgesetzt und festigkeitsbildende CSH-Phasen werden destabilisiert. Der Durchlässigkeitsbeiwert der völlig entfestigten Aufweichungszone liegt zwischen $1,02 \cdot 10^{-9}$ m/s und $2,76 \cdot 10^{-9}$ m/s und übersteigt den Durchlässigkeitsbeiwert eines in Leitungswasser gelagerten Referenzprüfkörpers (ca. $1 \cdot 10^{-11}$ m/s) damit um etwa zwei Zehnerpotenzen. Die Festigkeits- und Durchlässigkeitseigenschaften der nicht aufgeweichten Bereiche entsprechen denen eines Referenzprüfkörpers (Leitungswasserlagerung).

Bei magnesiumhaltigen Lösungen und kombinierten Magnesium-/Sulfatlösungen stimmen die zu erwartenden Aufweichungsgeschwindigkeiten im Fall gleicher Magnesiumkonzentrationen näherungsweise überein.

Die geringere Magnesiumaktivität in der kombinierten Lösung wird kompensiert, da durch die Ausfällung von Gips die Umsetzung von CSH und Mg^{2+} in MSH und Ca^{2+} beschleunigt wird.

Die Kohlensäurebeständigkeit nimmt sowohl bei natriumbentonithaltigen als auch bei calciumbentonithaltigen Dichtwandmassen mit steigendem Feststoffgehalt linear zu. Eine Erhöhung des Kalkgehaltes führt zu einer Verringerung der Kohlensäurebeständigkeit.

Bei einer Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser ($CO_{2(aq)}$ -Konzentration: 100 mg/l) kann die bei einem gegebenen Feststoffgehalt S im Lagerungsversuch zu erwartende Aufweichungsgeschwindigkeit v_s mit Hilfe folgender Gleichungen berechnet werden:

- Natriumbentonithaltige Dichtwandmassen: $v_s = -9,0 \cdot 10^{-5} \cdot S + 0,0690$;
(untere Schranke: 230 kg/m³; obere Schranke: 540 kg/m³)
- Calciumbentonithaltige Dichtwandmassen: $v_s = -1,0 \cdot 10^{-4} \cdot S + 0,0868$;
(untere Schranke: 300 kg/m³; obere Schranke: 500 kg/m³)

Tab.20: Versuchsergebnisse im Überblick

Schadstoff	Konzentration [mg/l]	Dichtwandmasse	Ergebnis
Mg²⁺	2.000 1.000 500 250 125	Na-230	Oberflächenaufweichung
			Zunehmende Oberflächenaufweichung bei Mg ²⁺ -Konzentrationen über 125 mg/l Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s $\bar{v}_s = 0,0016 \cdot c + 0,0306$ Obere Schranke: 2.000 mg/l Untere Schranke: 250 mg/l
			Durchlässigkeit
			Durchlässigkeitsbeiwert der Aufweichungszone k_{s10} $1,02 \cdot 10^{-9}$ m/s bis $2,76 \cdot 10^{-9}$
SO₄²⁻	15.000	Na-230	Bis zu Sulfatkonzentrationen von 15.000 mg/l kein signifikanter Einfluss der Lagerungslösung auf die mechanisch-hydraulischen Eigenschaften
	7.500	Na-540	
Kombination Mg²⁺/SO₄²⁻	Mg²⁺-Konz.	Na-230	Oberflächenaufweichung
	1.000		Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s entspricht der einer reinen Magnesiumlösung mit gleicher Mg ²⁺ -Konzentration.
	125		
	SO₄²⁻-Konz.		
7.500			
CO_{2(aq)}	100	Na-230	Oberflächenaufweichung
		Na-250	Natriumbentonithaltige Dichtwandmassen
		Na-400	Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s $\bar{v}_s = -9,0 \cdot 10^{-5} \cdot S + 0,0690$ Obere Schranke: 540 kg/m ³ Untere Schranke: 230 kg/m ³
		Na-540	
		Na-250K	Calciumbentonithaltige Dichtwandmassen
		Na-250KK	Aufweichungsgeschwindigkeit \bar{v}_s $\bar{v}_s = -1,0 \cdot 10^{-4} \cdot S + 0,0868$ Obere Schranke: 500 kg/m ³ Untere Schranke: 300 kg/m ³
		Ca-300	
		Ca-400	Kalkhaltige Dichtwandmassen
		Ca-500	\bar{v}_s nimmt mit zunehmendem Kalkgehalt zu.

Zusammenfassung

Bisher existieren keine Richtlinien, nach denen der Einfluss gelöster Schadstoffe auf die mechanisch-hydraulischen Eigenschaften von Dichtwandmassen beurteilt werden kann. In der Baupraxis wird daher behelfsweise DIN EN 206, Teil 1 (2001) herangezogen, die die Entfestigungswirkung von Wasserinhaltsstoffen auf Betone einstuft. Dichtwandmassen unterscheiden sich jedoch sowohl im Mineralbestand als auch hinsichtlich des Feststoffgehaltes deutlich von Betonen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde überprüft, ob die in DIN 206, Teil 1 (2001) angegebenen Kriterien zur Beurteilung der Schadstoffbeständigkeit von Betonen auf Dichtwandmassen übertragbar sind.

Hierzu wurden neun unterschiedlich zusammengesetzte werksfertige Einphasen-Dichtwandmassen über bis zu 270 Tage in Lösungen der betonaggressiven Schadstoffe Magnesium, Sulfat und Kohlensäure gelagert. Zur Bestimmung des schadstoffspezifischen Einflusses auf die hydraulisch-mechanischen Eigenschaften und den Mineralbestand der Dichtwandmassen wurden insgesamt 1850 Einzelversuche durchgeführt. Neben der einaxialen Druckfestigkeit wurde die Oberflächenaufweichung, die Durchlässigkeit sowie die Expansion und Massenänderung der eingelagerten Dichtwandmassen bestimmt.

Die in magnesiumhaltigen Lösungen eingelagerte feststoffarme Dichtwandmasse zeigte bereits bei Magnesiumkonzentrationen, die von DIN EN 206, Teil 1 (2001) als unkritisch eingestuft werden, eine zunehmende Oberflächenaufweichung. Die Magnesiumbeständigkeit der untersuchten Dichtwandmasse wird demnach durch die Normvorgaben überschätzt. Die Aufweichungsgeschwindigkeit nahm mit steigender Magnesiumkonzentration näherungsweise linear zu, die aufgeweichte Zone erfuhr einen totalen Festigkeitsverfall und wies eine signifikant erhöhte Durchlässigkeit auf. Ursache des Aufweichungsprozesses ist die Herabsetzung des pH-Wertes der Porenlösung durch die Bildung hydroxidhaltiger Verbindungen wie Manasseit.

Eine Lagerung der Dichtwandmassen in hochkonzentrierten Sulfatlösungen, die nach DIN EN 206, Teil 1 (2001) als „sehr stark angreifend“ eingestuft werden, führte trotz einer sekundären Ettringit- und Gipsbildung weder zu einer Expansion noch zu einer Beeinflussung der Festigkeits- und Durchlässigkeitseigenschaften der Prüfkörper. Die Sulfatbeständigkeit der eingelagerten Dichtwandmassen ist demnach größer, als nach den Normvorgaben zu erwarten wäre.

In kombinierten Lösungen, die sowohl Magnesium- als auch Sulfationen enthalten, wird die Geschwindigkeit des Aufweichungsfortschrittes durch die Magnesiumkonzentration bestimmt.

Die Kohlensäurebeständigkeit der untersuchten Dichtwandmassen nimmt mit zunehmendem Feststoffgehalt linear zu und mit zunehmendem Kalkanteil ab.

Literatur

ANS-16.01 (1984): Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes.

BAKHAREV, T., SANJAYAN, J.G. & CHENG, Y.-B. (2003): Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack.- Cement and Concrete Research, **33**(10):1607-1611.

BAKKER, R.F.M. (1980): Über die Ursache des erhöhten Widerstandes von Beton mit Hochofenzement gegen die Alkali-Kieselsäurereaktion und den Sulfatangriff.- Diss. RWTH Aachen, 196 S.

BEAUDOIN, J.J.; CATINAUD, S. & MARCHAND, J. (2001): Volume stability of calcium hydroxide in aggressive solutions.- Cement and Concrete Research, **31**(1):149-151.

CRANK, J. (1975): The Mathematics of Diffusion.- Oxford University Press, New York, 424 S.

DIN 1045, Teil 2 (2001): Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN 1048, Teil 5 (1991): Prüfverfahren für Beton – Festbeton, gesondert hergestellte Prüfkörper.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN 1164, Teil 7 (1978): Portland-, Eisenportland-, Hochofen- und Traßzement – Bestimmung der Festigkeit.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN 1164, Teil 10 (2004): Zement mit besonderen Eigenschaften – Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Normalzement mit besonderen Eigenschaften.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN 4030, Teil 2 (1991): Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase – Entnahme und Analyse von Wasser- und Bodenproben.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN 4226, Teil 1(2001): Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel – Normale und schwere Gesteinskörnungen.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN 18129 (1996): Kalkgehaltsbestimmung.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN 18130, Teil 1 (1998): Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwertes, Laborversuche.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN 18136 (1996): Einaxialer Druckversuch.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN 19684, Teil 1 (1977): Bodenuntersuchungsverfahren im landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen - Teil 1: Bestimmung des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN EN 196, Teil 3 (1990): Prüfverfahren für Zement, Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN EN 197, Teil 1 (2004): Zement – Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN EN 206, Teil 1 (2001): Beton, Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DIN V 4126, Teil 100 (1996): Schlitzwände, Berechnung nach dem Konzept mit Teilsicherheitsbeiwerten.- Dt. Inst. f. Norm. e.V., Berlin.

DGGT (1997): GDA-Empfehlungen Geotechnik der Deponien und Altlasten.- Ernst & Sohn, Berlin, 716 S.

DAVIES, C.W. (1938): The Extent of Dissociation of Salts in Water. Part VII. An Equation for the Mean Ionic Activity Coefficient of an Elektrolyte in Water, and a Revision of the Dissociation Constants of Some Sulphates.- Journal of Chemical Society: 2093-2098.

EGLINTON, M. (1998): Resistance of Concrete to Destructive Agencies.- In: HEWLETT, P.C. (ed.), Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 299-340, Wiley, New York.

EPA (1998): Evaluation of Subsurface Engineered Barriers at Waste Sites.- EPA-R-98-005, 101 S.

EPA (2004): Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Eleventh Edition).- EPA-542-R-03-09, 50 S.

ESCALANTE-GARCIA, J.-I. & SHARP, J.H. (2004): The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements.- Cement and Concrete Research, **26**(8):967-976.

FEESER, V.; MÜRDEL, J.; HAHN, T. & MÄRTEN, A. (2000): Zur Tauglichkeit der Bruchstauchung mineralischer Dichtwandmassen als Ausschreibekriterium.- Mitt. Inst. f. Grundb. u. Bodenmech. Univ. Braunschweig, **63**:239-254.

FÖRSTNER, U.; WIENBERG, R. & GERTH, J. (1995): Biochemische Dauerbeständigkeit und Schadstofftransport bei innovativen Baustoffen für die Altlastensanierung.- BMBF-Verbundvorhaben Weiterentwicklung von Deponieabdichtungssystemen, Teilvorhaben 60, 231 S.

GEIL, M. (1989): Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Bentonit-Zement-Suspensionen im frischen und erhärteten Zustand.- Mitt. Inst. f. Grundb. u. Bodenmech. Univ. Braunschweig, **28**:1-211.

GOLLOP, R.S. & TAYLOR, H.F.W. (1992): Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack – I. Ordinary Portland Cement Pastes.- Cement and Concrete Research, **22**(6):1027-1038.

GOLLOP, R.S. & TAYLOR, H.F.W. (1996): Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack – IV. Reactions of a slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions.- Cement and Concrete Research, **26**(7):1013-1028.

HERMANN, R.; MESECK, H. & REUTER, E. (1987): Sind Dichtwände beständig gegenüber den Sickerwässern aus Altlasten?.- Mitt. Inst. f. Grundb. u. Bodenmech. Univ. Braunschweig, **23**:113-154.

KHATRI, R.P.; SIRIVIVATNANON, V. & YANG, J.L. (1997): Role of permeability in sulphate attack.- Cement and Concrete Research, **27**(8):1179-1189.

KRISCHNER, H. (1994): Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode.- Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 194 S.

KURDOWSKI, W. (2004): The protective layer and decalcification of C-S-H in the mechanism of chloride corrosion of cement paste.- Cement and Concrete Research, **34**(9):1555-1559.

LIDE, D.R. (2004): CRC handbook of chemistry and physics.- Chapman & Hall, London, 2641 S.

LIPUS, K. & PUNTKE, S. (2003) : Sulfatwiderstand unterschiedlich zusammengesetzter Betone – Teil 1.- Beton, **2**:97-100.

LOCHER, F.W. (2000): Zement, Grundlagen der Herstellung und Verwendung.- Bau u. Technik, Düsseldorf, 522 S.

LOCHER, F.W. & SPRUNG, S. (1975): Die Beständigkeit von Beton gegenüber kalklösender Kohlensäure.- Beton, **7**:241-245.

LOCHER, F.W.; RECHENBERG, W. & SPRUNG, S. (1985): Beton nach 20jähriger Einwirkung von kalklösender Kohlensäure.- Betontechnische Berichte 1984-1985:41-56.

MÜLLER, CHR.; KAHR, G. & PLÖTZE, M. (2003): Cement stable bentonites and cation exchange.- Proceedings EUROCLAY, Modena:198-199.

MÜLLER-KIRCHENBAUER, H.; FRIEDRICH, W.; GREMMEL, D.; MARKWARDT, W. & ROGNER, J. (1988): Neue Ergebnisse und Aspekte auf dem Gebiete der Dichtwandforschung.- In: WOLF, K.; VAN DEN BRINK, W.J. & COLON, F.J. (Hrsg.), Altlastensanierung '88, 565-576, Kluwer, Dordrecht, Boston, London.

MUTCH, R.D.; ASH, R.E. & CAPUTI, J.R. (1997): Contain Contaminated Groundwater.- Chemical Engineering, **104**(5):114-119.

ÖNORM B 4452 (1998): Erd- und Grundbau – Dichtwände im Untergrund.- Österreichisches Normungsinstitut (ON), Wien.

PARKHURST, D.L. (1995): User's guide to PHREEQC – A computer program for specification, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations.- U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227, 143 S.

PEARLMAN, L. (1999): Subsurface Containment and Monitoring Systems: Barriers and Beyond.- NNEMS, 70 S.

RECHENBERG, W. & SYLLA, H.-M. (1996): Die Wirkung von Magnesium auf Beton.- ZKG, **1**:44-53.

RICHARDSON, I.G. (1999): The nature of C-S-H in hardened cements.- Cement and Concrete Research, **29**(8):1131-1147.

RICHARDSON, I.G. (2004): Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin or silica fume.- Cement and Concrete Research, **34**(9):1733-1777.

ROGNER, J. (1993): Modelle zur Beständigkeitsbewertung von Dichtwandmassen auf der Basis von Lagerungsversuchen.- Mitt. Inst. f. Grundb. Bodenmech. u. Energiewasserb. Univ. Hannover, **37**:1-164.

ROMER, M.; HOLZER, L. & PFIFFNER, M. (2002): Deterioration mechanisms.- 3rd Int. Conf. Concr. Serve Cond., CONSEC'01, Vancouver :1075-1082.

SANTHANAM, M. ; COHEN, M.D. & OLEK, J. (2002): Mechanism of sulfate attack: A fresh look – Part 1: Summary of experimental results.- Cement and Concrete Research, **32**(6):915-921.

SANTHANAM, M. ; COHEN, M.D. & OLEK, J. (2003): Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack.- Cement and Concrete Research, **33**(3):325-332.

SANTHANAM, M. ; COHEN, M.D. & OLEK, J. (2003a): Mechanism of sulfate attack: A fresh look – Part 2: Proposed mechanisms.- Cement and Concrete Research, **33**(3):341-346.

SCHNEIDER, W. & GÖTTNER, J.J. (1991): Schadstofftransport in mineralischen Deponieabdichtungen und natürlichen Tonschichten.- Geologisches Jahrbuch, Reihe C, **58**:1-132.

SCHOLZ, CHR.; ROSENBERG, M.; DIETRICH, J. & MÄRTEN, A. (2002): Durchlässigkeitsbestimmungen – was ist theoretisch möglich und was ist praktisch notwendig ?.- Mitt. Inst. f. Grundb. u. Bodenmech. Univ. Braunschweig, **69**:241-266.

SCHOLZ, CHR.; ROSENBERG, M.; DIETRICH, J. & MÄRTEN, A. (2003): Laborative Eignungsprüfungen von Einphasen-Dichtwandmassen.- Geotechnik, **1**:33-41.

SCHRÖDER, F. (1962): Vaterit, das metastabile Calciumkarbonat, als sekundäres Zementsteinmineral.- Tonind. Ztg., **86**(10):254-260.

SIMONS, H. & REUTER, E. (1985): Entwicklung von Prüfverfahren und Regeln zur Herstellung von Deponieabdichtungen aus Ton zum Schutz des Grundwassers.- Mitt. Inst. f. Grundbau u. Bodenmech, **18**:1-228.

STARK, J. & WICHT, B. (1998): Anorganische Bindemittel – Zement – Kalk – Spezielle Bindemittel.- Schriften Univ. Weimar, **109**:1-364.

STOCK, S.R.; NAIK, N.K.; WILKINSON, A.P. & KURTIS, K.E. (2002): X-ray microtomography (microCT) of the progression of sulfate attack of cement paste.- *Cement and Concrete Research*, **32**(10):1673-1675.

STROHBAUCH, G. & KUZEL, H.-J. (1988): Carbonatisierungsreaktionen als Ursache von Schäden an wärmebehandelten Betonfertigteilen.- *ZKG Intern.*, **41**(7):358-360.

VDZ (2000): Zement, Taschenbuch 2000.- Bau u. Technik, Düsseldorf, 779 S.

WARREN, C.J. & REARDON, E.J. (1994): The solubility of ettringite at 25 °C.- *Cem. Concr. Res.*, **24**(8):1515-1524.

WIENBERG, R. (2004): Technische Möglichkeiten der Stabilisierung und Verfestigung, pro und contra.- www.r-wienberg.de/ppt/WienbergImmobil.ppt.

WIENBERG, R. & FÖRSTNER, U. (1994): Transport von Schadstoffen durch mineralische Dichtwände.- *Mitt. Inst. f. Grundb. Bodenmech. u. Energiewasserb. Univ. Hannover*, **40**:378-397.

WIENBERG, R. & KHORASANI, R. (1995): Beständigkeit von Dichtwandmassen für die Altlasteneinkapselung gegen kalklösende Kohlensäure.- *Altlasten Spektrum*, **4**:192-198.

WIENBERG, R. (1998): Diffusionsuntersuchungen und Transportberechnungen zum Schadstoffrückhaltevermögen mineralischer Dichtwandmassen.- *Altlasten Spektrum*, **5**:274-280.

YOUNG, R.A. (1995): *The Rietveld Method*.- Oxford University Press, Oxford, 308 S.

Anhang

I Gaußsche Fehlerfunktion

Die Umkehrfunktion des Gaußsche Fehlerintegrals ist in der Lösung der Transportgleichung für das Moving-Boundary-Modell enthalten (Gleichung 8; Abschnitt 2.3):

Das Gaußsche Fehlerintegral ist gegeben durch:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta=0}^x e^{-\eta^2} d\eta \quad (I.1)$$

Es kann mit Hilfe der Potenzreihe gelöst werden.

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{-1^p x^{(2p+1)}}{(2p+1)p!} \quad (I.2)$$

Zwischen dem Gaußschen Fehlerintegral $\operatorname{erf}(x)$ und seiner Umkehrfunktion $\operatorname{erfc}(x)$ gilt folgender Zusammenhang: $\operatorname{erf}(x) = 1 - \operatorname{erfc}(x)$ und $\operatorname{erfc}(-x) = 2 - \operatorname{erfc}(x)$.

II Lagerungsversuche

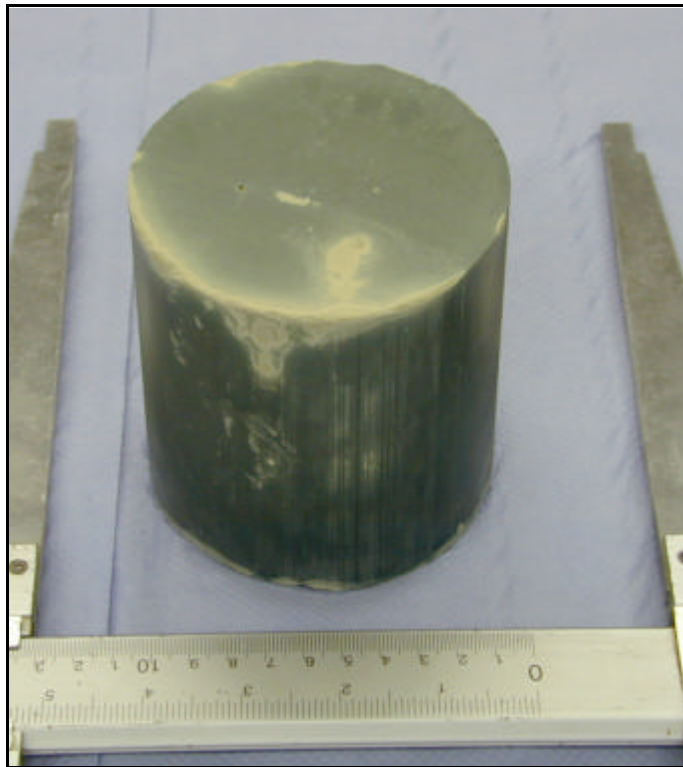


Abb.II.1: Lagerung in Leitungswasser. Prüfkörper der Dichtwandmasse Na-230 mit lokaler Oberflächenaufweichung nach 28 Tagen Lagerungsdauer.

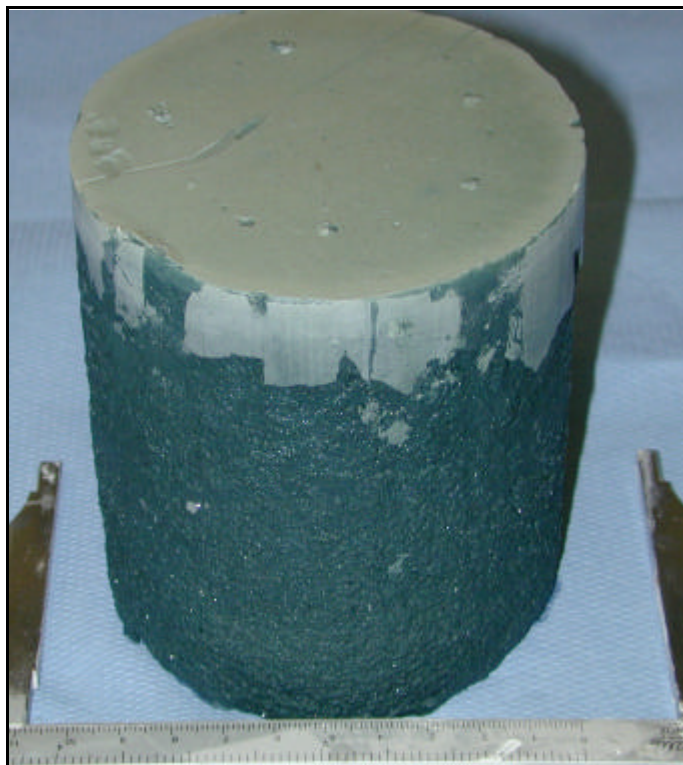


Abb.II.2: Lagerung in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung. Prüfkörper der Dichtwandmasse Na-230 mit beginnenden Ablösungserscheinungen im oberflächennahen Bereich nach 28 Tagen Lagerungsdauer. Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l.



Abb.II.3: Lagerung in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung. Prüfkörper der Dichtwandmasse Na-230 mit oberflächlichen Mineralneubildungen nach 28 Tagen Lagerungsdauer. Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l.

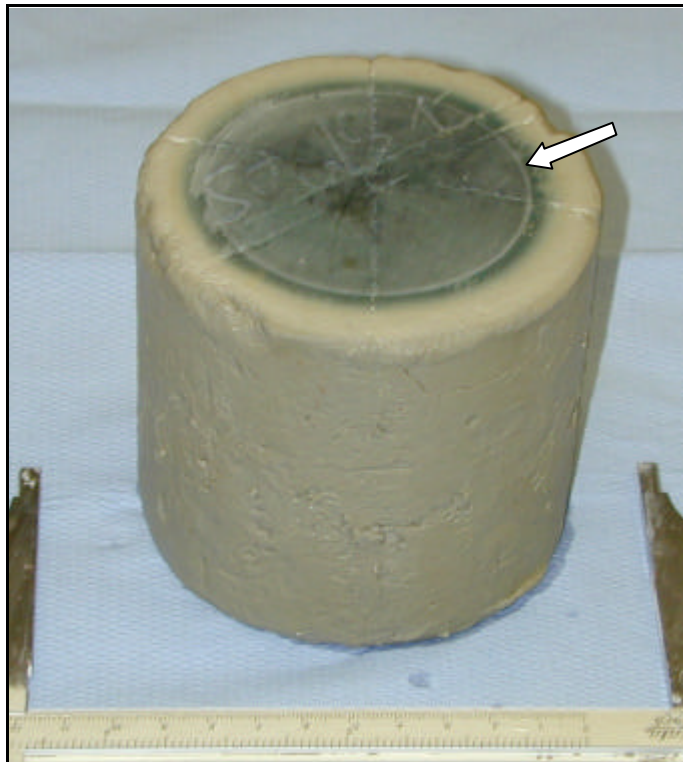


Abb.II.4: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Prüfkörper der Dichtwandmasse Na-230 nach 182 Tagen Lagerungsdauer. $CO_{2(aq)}$ -Konzentration: 100 mg/l. Helle äußere Aufweichungsschicht, weißer verfestigter Ring der mittleren Zone (Pfeil) und grünlicher Prüfkörperkern.

III Vicat-Versuche

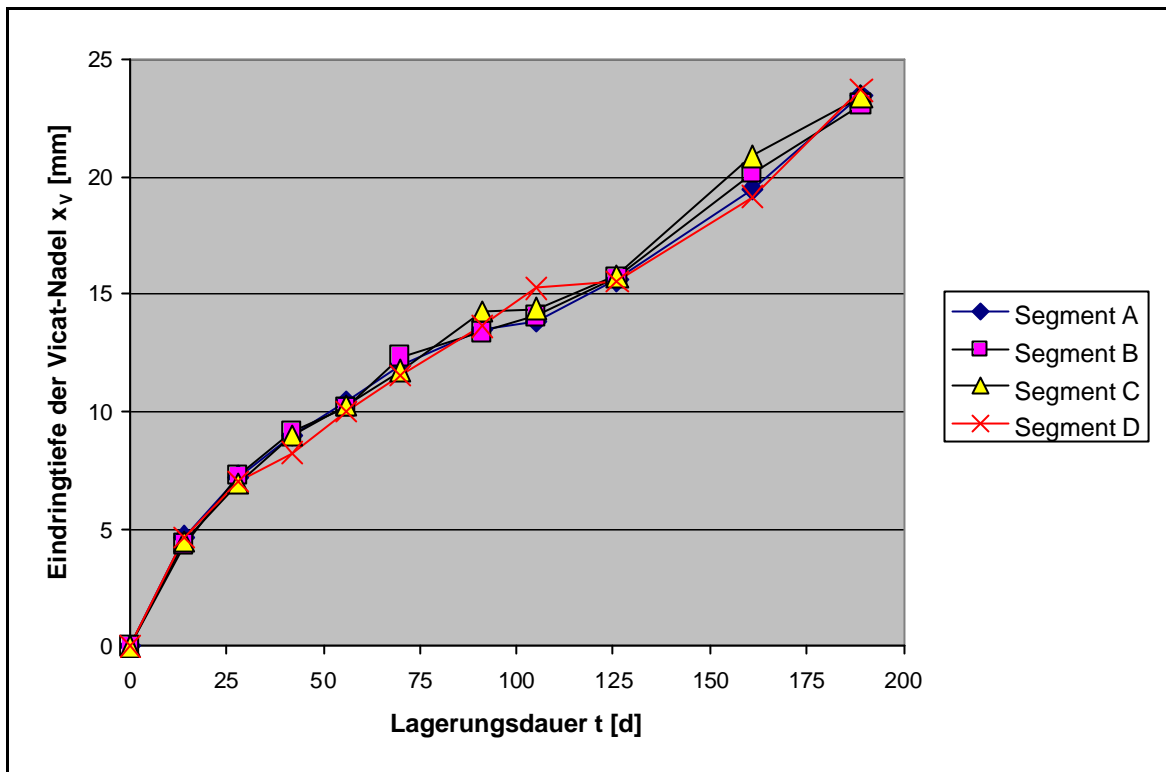


Abb.III.1: Vorversuch. An den Segmenten A bis D gemessene Eindringtiefe der Vicat-Nadel x_v in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer t bei einer Magnesiumkonzentration von 1.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Tab.III.2: Lagerung in Leitungswasser. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-230.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	15 Messungen pro Prüftermin			Variations- koeffizient f
			Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	
0	b.	0	0,48	0,00193	0,0439	9,18
14	b.	1	0,43	0,01346	0,1160	27,07
28	b.	0	0,77	0,01306	0,1143	14,80
42	b.	0	1,06	0,09896	0,3146	29,63
56	<i>n.b.</i>	0	1,54	0,08886	0,2981	19,38
70	b.	0	2,11	0,07693	0,2774	3,79
84	b.	0	2,49	0,07103	0,2665	3,83
126	b.	0	3,70	0,02368	0,1539	4,16
147	<i>n.b.</i>	0	4,26	0,07504	0,2739	6,44
168	b.	0	4,27	0,14295	0,3781	8,85
182	b.	0	4,87	0,11938	0,3455	7,10

b. = bestanden; n.b. = nicht bestanden

Tab. III.3: Lagerung in Magnesiumlösung. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-230. Mg²⁺-Konzentration: 2.000 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	1	0,50	0,00419	0,0647	13,04
14	b.	0	6,25	0,18279	0,4275	6,84
28	b.	0	9,45	0,30520	0,5525	5,84
42	<i>n.b.</i>	0	12,04	0,11432	0,3381	2,81
56	b.	0	15,33	0,22750	0,4770	3,11
70	b.	0	18,03	0,10965	0,3311	1,84
84	b.	0	19,74	0,36317	0,6026	3,05
126	b.	0	28,12	1,83791	1,3557	5,13
147	b.	0	31,79	2,48665	1,5769	4,96
168	<i>n.b.</i>	1	31,29	1,95724	1,3990	4,47
182	b.	0	36,98	9,14186	3,0236	8,18
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.4: Lagerung in Magnesiumlösung. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-230. Mg²⁺-Konzentration: 1.000 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	0	0,44	0,00262	0,0511	11,50
14	b.	0	4,12	0,11897	0,3449	8,37
28	b.	0	6,56	0,13050	0,3612	5,50
42	<i>n.b.</i>	1	7,66	0,25941	0,5093	6,65
56	b.	0	10,72	0,52156	0,7222	6,74
70	b.	1	11,96	0,69538	0,8339	6,97
84	b.	0	12,86	0,31674	0,5628	4,22
126	b.	0	16,81	0,92514	0,9618	5,62
147	b.	0	19,68	1,58565	1,2592	6,40
168	<i>n.b.</i>	0	19,82	1,14365	1,0694	5,39
182	b.	0	23,81	1,81077	1,3456	5,65
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.5: Lagerung in Magnesiumlösung. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-230. Mg²⁺-Konzentration: 500 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	0	0,54	0,00150	0,0387	7,21
14	b.	0	2,33	0,09585	0,3096	13,27
28	b.	0	3,99	0,08562	0,2926	7,33
42	b.	0	5,29	0,03907	0,1977	3,74
56	b.	1	6,99	0,33773	0,5811	8,31
70	b.	0	8,05	0,06597	0,2568	3,19
84	b.	0	9,19	0,05612	0,2369	2,58
126	b.	0	11,09	0,12893	0,3591	3,24
147	b.	0	12,84	0,04042	0,2011	1,57
168	b.	0	13,96	0,16244	0,4030	2,89
182	b.	0	14,99	0,34614	0,5883	3,92
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.6: Lagerung in Magnesiumlösung. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-230. Mg²⁺-Konzentration: 250 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	1	0,49	0,00835	0,0914	18,67
21	b.	0	3,12	0,05378	0,2319	7,43
28	b.	0	4,23	0,05864	0,2422	5,72
42	b.	1	4,89	0,07271	0,2697	5,52
56	b.	1	5,65	0,05800	0,2408	4,27
84	b.	0	6,69	0,06313	0,2512	3,76
112	b.	0	8,43	0,09983	0,3160	3,75
133	b.	0	9,35	0,08816	0,2969	3,18
154	b.	0	10,10	0,26426	0,5141	5,09
182	b.	0	11,09	0,37084	0,6090	5,49
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.7: Lagerung in Magnesiumlösung. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-230. Mg²⁺-Konzentration: 125 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	Test auf Normal- verteilung	15 Messungen pro Prüftermin				
		Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	0	0,47	0,00177	0,0420	8,88
21	n.b.	0	0,72	0,03620	0,1903	26,28
28	n.b.	0	0,70	0,01764	0,1328	18,95
42	b.	0	0,63	0,02926	0,1710	27,15
56	b.	0	0,61	0,01995	0,1412	23,18
84	n.b.	0	0,49	0,01203	0,1097	22,38
112	n.b.	0	0,63	0,05994	0,2448	39,11
133	n.b.	0	0,67	0,04533	0,2129	32,00
154	b.	0	0,56	0,01029	0,1014	18,05
182	b.	0	0,49	0,00602	0,0776	15,92
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab.III.8: Lagerung in Sulfatlösung. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-230. SO₄²⁻-Konzentration: 7.500 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	Test auf Normal- verteilung	15 Messungen pro Prüftermin				
		Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	n.b.	0	0,81	0,03176	0,1782	21,95
14	b.	0	0,49	0,01048	0,1024	21,00
28	b.	0	0,96	0,02137	0,1462	15,17
56	n.b.	1	1,97	0,05252	0,2292	11,64
77	b.	1	2,55	0,08461	0,2909	11,42
98	n.b.	1	2,70	0,51514	0,7177	26,58
126	b.	0	3,75	0,12994	0,3605	9,61
161	n.b.	2	4,20	0,81707	0,9039	21,53
182	b.	0	4,22	0,37216	0,6100	14,46
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.9: Lagerung in Sulfatlösung. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-230. SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	0	0,83	0,01453	0,1205	14,44
14	b.	0	0,53	0,00343	0,0585	10,95
28	b.	0	0,48	0,00175	0,0418	8,67
56	n.b.	0	0,40	0,00734	0,0857	21,21
77	b.	0	0,47	0,00192	0,0438	9,36
98	n.b.	1	0,41	0,00995	0,0997	24,21
126	n.b.	0	0,41	0,00202	0,0450	10,89
161	n.b.	0	0,38	0,00177	0,0421	11,14
182	b.	0	0,32	0,00205	0,0453	14,12
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.10: Lagerung in einer kombinierten Magnesium-/Sulfatlösung. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-230. Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l; SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	0	0,55	0,00100	0,0316	5,78
7	b.	0	5,32	0,08345	0,2889	5,43
28	b.	0	8,54	0,03305	0,1818	2,13
35	b.	0	9,33	0,11075	0,3328	3,57
56	b.	1	13,02	0,12883	0,3589	2,76
70	b.	1	15,27	0,60053	0,7749	5,07
91	b.	0	18,00	1,93773	1,3920	7,73
126	b.	0	20,35	0,38262	0,6186	3,04
140	b.	0	21,83	0,62081	0,7879	3,61
154	b.	0	23,49	1,95785	1,3992	5,96
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab.III.11: Lagerung in kohlendioxidhaltigem Wasser. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-230. CO_{2(aq)}-Konzentration: 100 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	0	0,50	0,00096	0,0309	6,22
14	b.	0	4,71	0,05307	0,2304	4,90
28	b.	0	6,57	0,16480	0,4060	6,18
49	n.b.	1	7,54	0,07409	0,2722	3,61
63	b.	0	9,65	0,09302	0,3050	3,16
98	b.	0	11,29	0,45411	0,6739	5,97
126	b.	0	13,00	0,31422	0,5606	4,31
154	b.	0	14,49	0,05275	0,2297	1,59
182	b.	0	15,77	0,13936	0,3733	2,37
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab.III.12: Lagerung in kohlendioxidhaltigem Wasser. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-250. CO_{2(aq)}-Konzentration: 100 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	n.b.	0	0,27	0,00224	0,0473	17,40
14	b.	0	3,37	0,09482	0,3079	9,13
28	b.	0	5,15	0,10414	0,3227	6,26
49	n.b.	0	6,05	0,05204	0,2281	3,77
63	b.	0	7,97	0,01328	0,1152	1,45
98	b.	0	9,84	0,15477	0,3934	4,00
126	b.	0	11,17	0,09179	0,3030	2,71
154	b.	0	12,28	0,21771	0,4666	3,80
182	b.	0	13,56	0,04336	0,2082	1,54
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.13: Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-400. CO_{2(aq)}-Konzentration: 100 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	0	0,07	0,00005	0,0070	10,59
14	b.	0	2,47	0,00643	0,0802	3,25
28	b.	0	3,79	0,03558	0,1886	4,98
49	<i>n.b.</i>	0	3,99	0,01488	0,1220	3,06
63	b.	0	5,46	0,03096	0,1760	3,23
98	b.	0	6,37	0,03568	0,1889	2,97
126	b.	0	7,38	0,02214	0,1488	2,02
154	<i>n.b.</i>	0	7,12	0,47754	0,6910	9,70
182	b.	0	9,00	0,01585	0,1259	1,40
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.14: Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-540. CO_{2(aq)}-Konzentration: 100 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	<i>n.b.</i>	0	0,03	0,00002	0,0047	15,71
14	b.	0	1,49	0,06509	0,2551	17,09
28	b.	0	2,38	0,09253	0,3042	12,77
49	<i>n.b.</i>	0	2,27	0,12601	0,3550	15,67
63	b.	0	3,70	0,06264	0,2503	6,77
98	b.	0	4,04	0,03665	0,1914	4,74
126	b.	0	5,07	0,08911	0,2985	5,88
154	b.	0	5,14	0,64645	0,8040	15,64
182	b.	0	6,51	0,06085	0,2467	3,79
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.15: Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-250-K. CO_{2(aq)}-Konzentration: 100 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	1	0,62	0,00206	0,0454	7,35
14	b.	0	4,28	0,23065	0,4803	11,23
28	b.	0	6,08	0,21736	0,4662	7,66
49	<i>n.b.</i>	0	7,02	0,25334	0,5033	7,17
63	b.	1	9,46	0,28667	0,5354	5,66
98	b.	0	12,42	0,50677	0,7119	5,73
126	b.	0	12,82	0,10065	0,3173	2,47
154	b.	0	14,20	0,64051	0,8003	5,64
182	b.	0	17,23	0,11519	0,3394	1,97
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.16: Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Na-250-KK. CO_{2(aq)}-Konzentration: 100 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	<i>n.b.</i>	0	2,59	0,07742	0,2782	10,75
14	b.	0	8,93	0,05451	0,2335	2,62
28	b.	1	9,97	2,94387	1,7158	17,21
49	<i>n.b.</i>	0	12,27	0,26416	0,5140	4,19
63	b.	0	18,08	1,07366	1,0362	5,73
98	b.	0	20,13	2,71786	1,6486	8,19
126	b.	0	22,47	0,26727	0,5170	2,30
154	b.	0	23,58	0,79425	0,8912	3,78
182	b.	0	27,10	0,88660	0,9416	3,47
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.17: Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Ca-300. CO_{2(aq)}-Konzentration: 100 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	0	0,61	0,00140	0,0374	6,17
14	b.	0	4,43	0,01653	0,1286	2,90
28	b.	0	5,72	0,03590	0,1895	3,31
49	<i>n.b.</i>	1	6,49	0,04565	0,2137	3,29
63	b.	0	8,97	0,06565	0,2562	2,86
98	b.	0	9,89	0,10363	0,3219	3,25
126	b.	0	12,20	0,06980	0,2642	2,17
154	b.	1	14,05	0,09953	0,3155	2,25
182	b.	0	15,18	0,13929	0,3732	2,46
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.18: Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Ca-400. CO_{2(aq)}-Konzentration: 100 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	b.	0	0,07	0,00013	0,0114	16,70
14	b.	0	2,50	0,01493	0,1222	4,88
28	b.	0	2,84	0,51205	0,7156	25,17
49	<i>n.b.</i>	0	3,83	0,10301	0,3210	8,38
63	b.	0	5,19	0,03240	0,1800	3,47
98	b.	0	5,22	0,32028	0,5659	10,84
126	b.	0	7,32	0,02467	0,1571	2,14
154	b.	0	8,24	0,01440	0,1200	1,46
182	b.	0	9,05	0,01593	0,1262	1,39
b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden						

Tab. III.19: Lagerung in kohlendioxidhaltigem Wasser. Statistische Auswertung der Vicat-Versuche. Dichtwandmasse Ca-500. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung					
	15 Messungen pro Prüftermin					
	Test auf Normal- verteilung	Anzahl Ausreißer	Mittelwert \bar{x}	Varianz s^2	Standard- abweichung s	Variations- koeffizient f
0	n.b.	0	0,03	0,00003	0,0052	15,19
14	b.	0	0,64	0,03823	0,1955	30,36
28	b.	0	0,83	0,02267	0,1506	18,21
49	n.b.	1	1,75	0,02847	0,1687	9,66
63	b.	0	2,28	0,11840	0,3441	15,10
98	b.	1	2,50	0,04223	0,2055	8,22
126	b.	0	3,38	0,13560	0,3682	10,89
154	b.	0	4,35	0,03461	0,1860	4,28
182	b.	0	4,77	0,01757	0,1325	2,78

b.= bestanden; n.b. = nicht bestanden

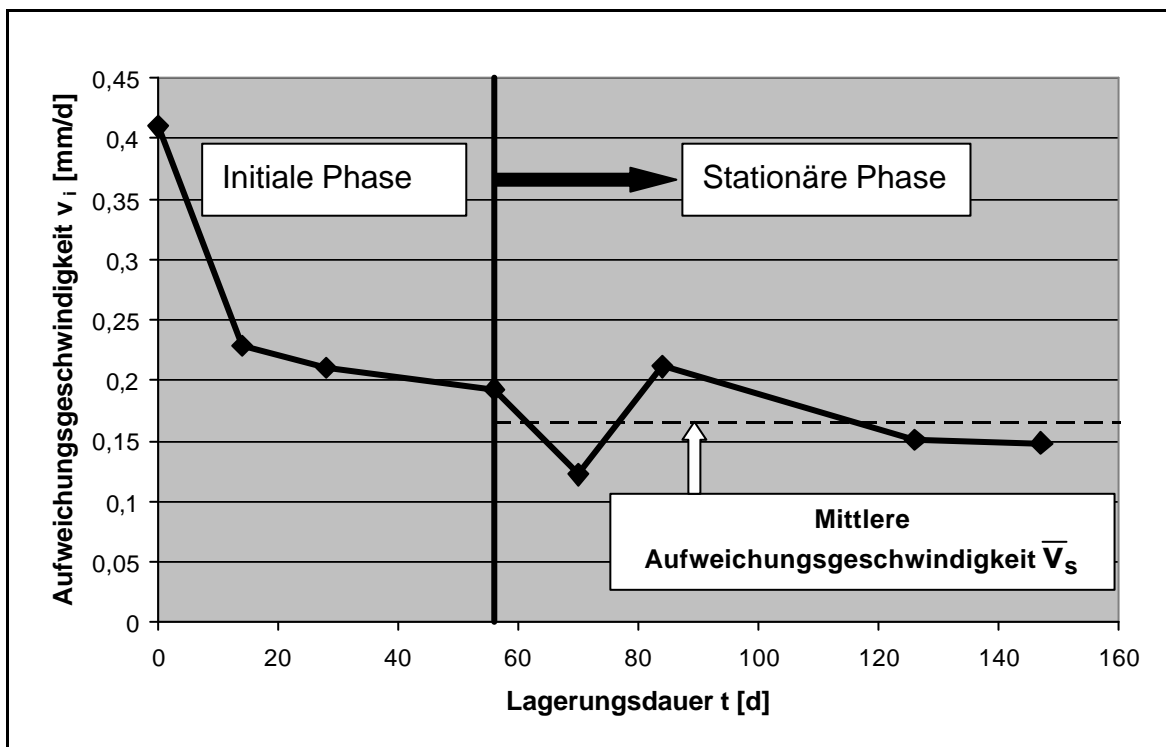


Abb. III.20: Lagerung in Magnesiumlösung. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t. Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l. Dichtwandmasse: Na-230.

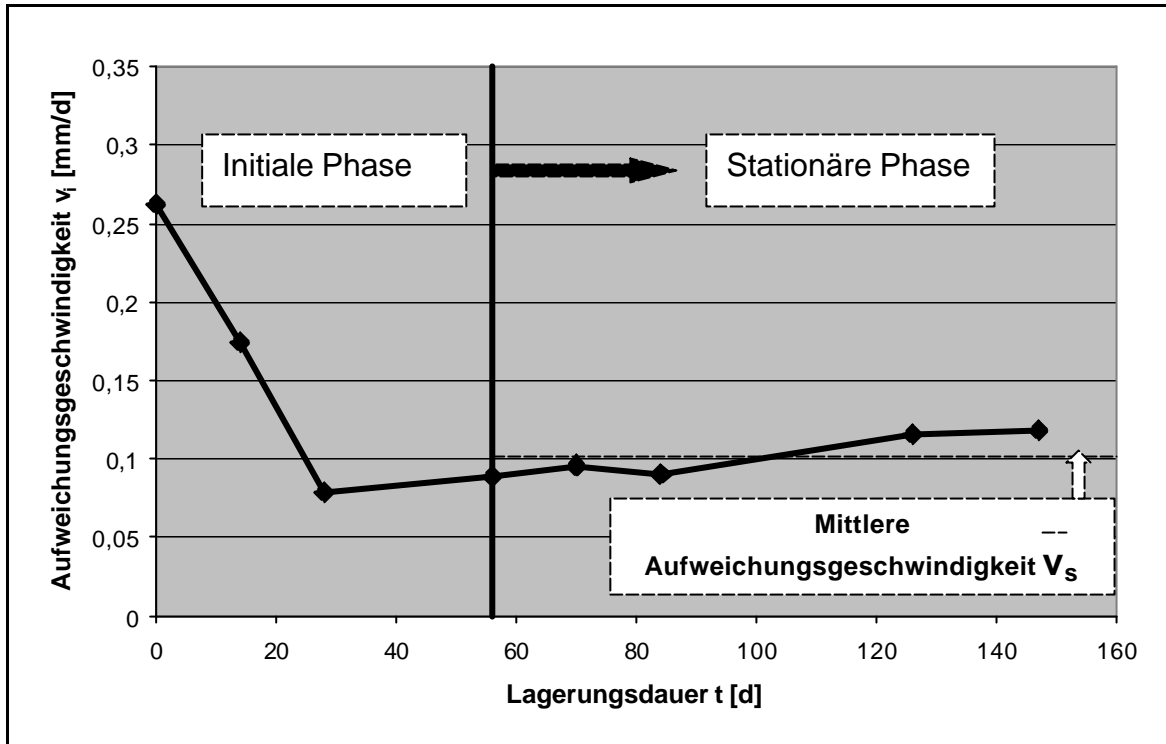


Abb.III.21: Lagerung in Magnesiumlösung. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . Mg^{2+} -Konzentration: 1.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

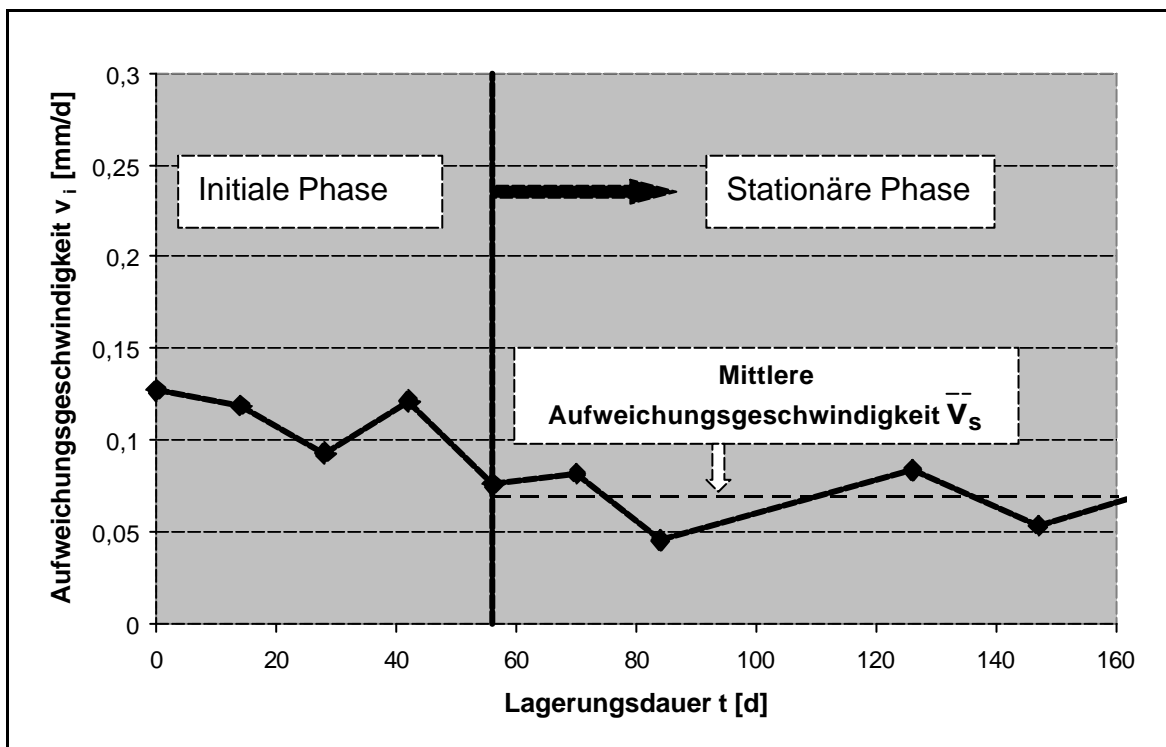


Abb.III.22: Lagerung in Magnesiumlösung. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . Mg^{2+} -Konzentration: 500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

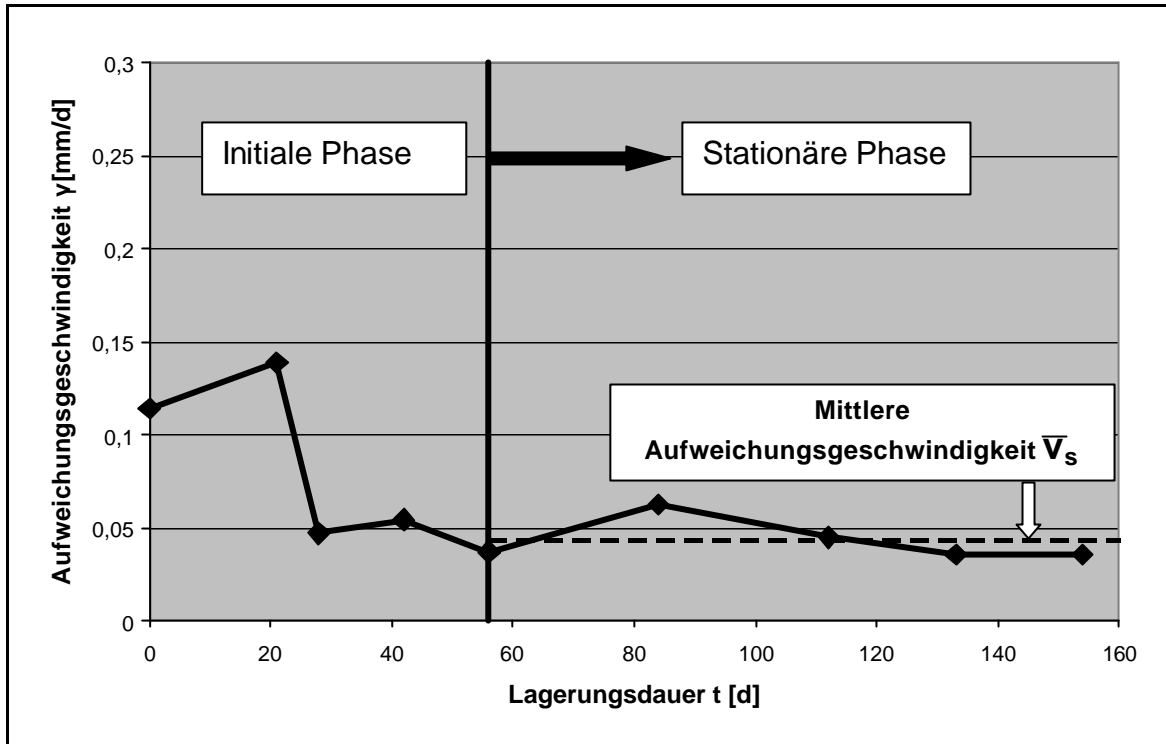


Abb.III.23: Lagerung in Magnesiumlösung. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . Mg^{2+} -Konzentration: 250 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

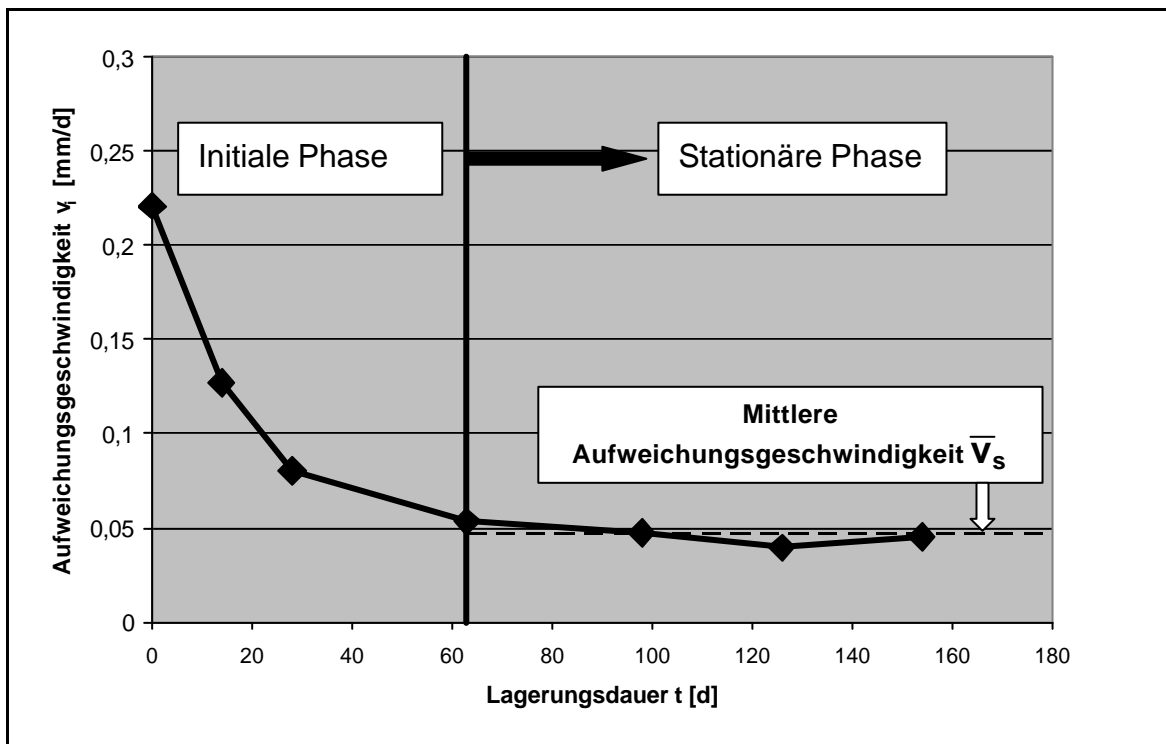


Abb.III.24: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . $CO_{2(aq)}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwandmasse Na-250.

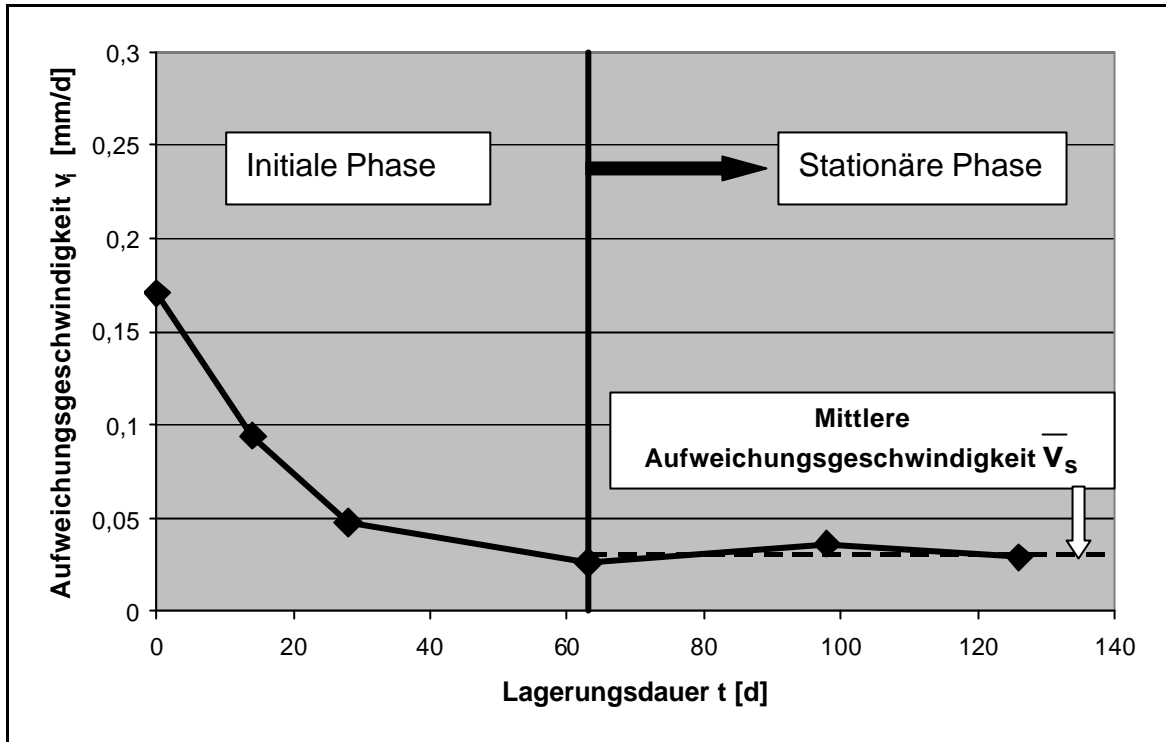


Abb.III.25: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwand-masse: Na-400.

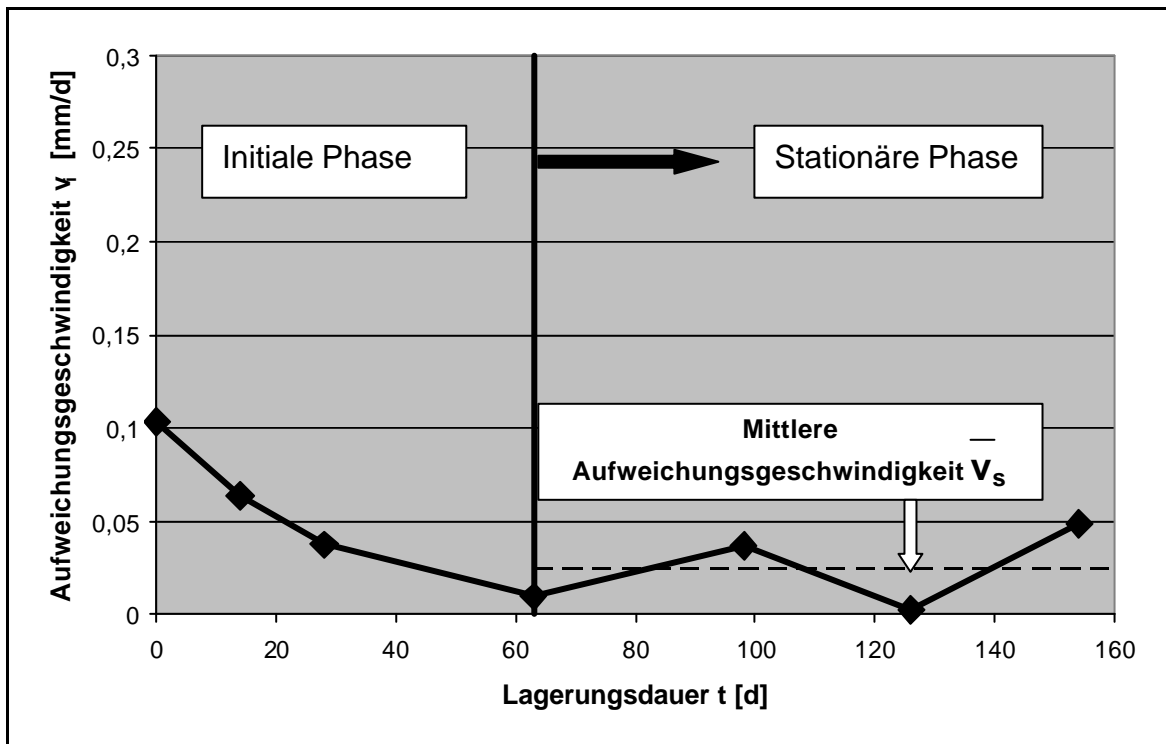


Abb.III.26: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwand-masse Na-540.

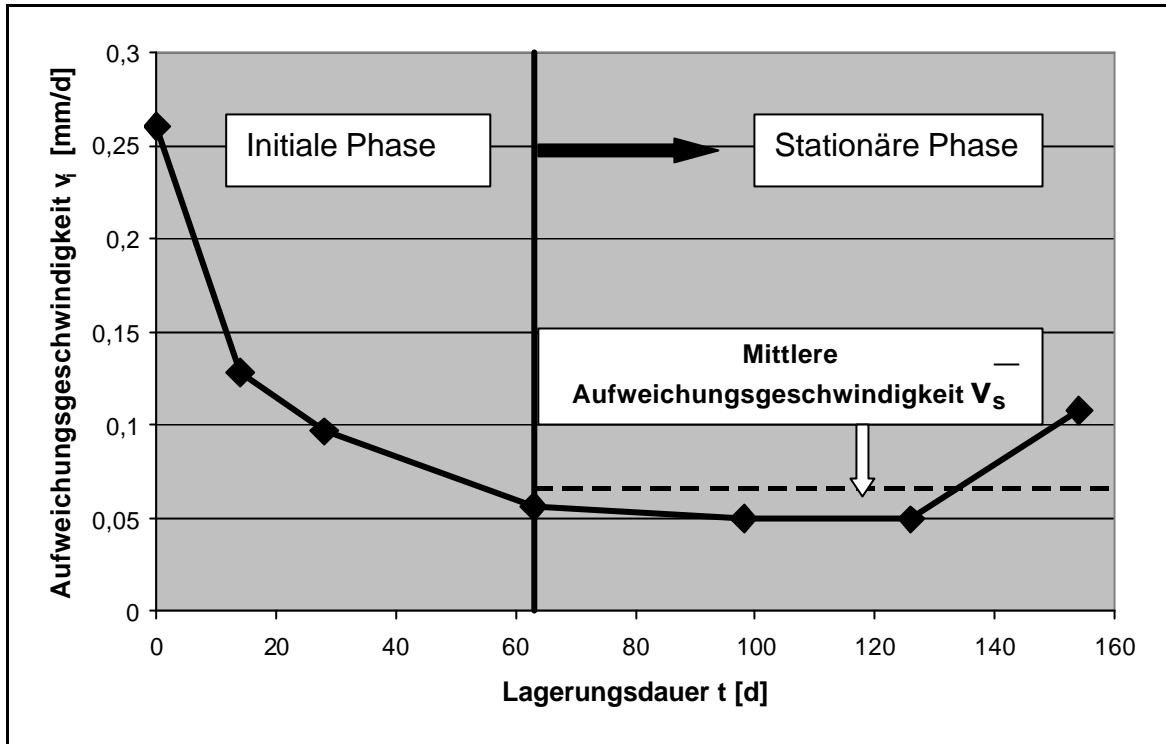


Abb.III.27: Lagerung in kohlenensäurehaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwand-masse Na-250K.

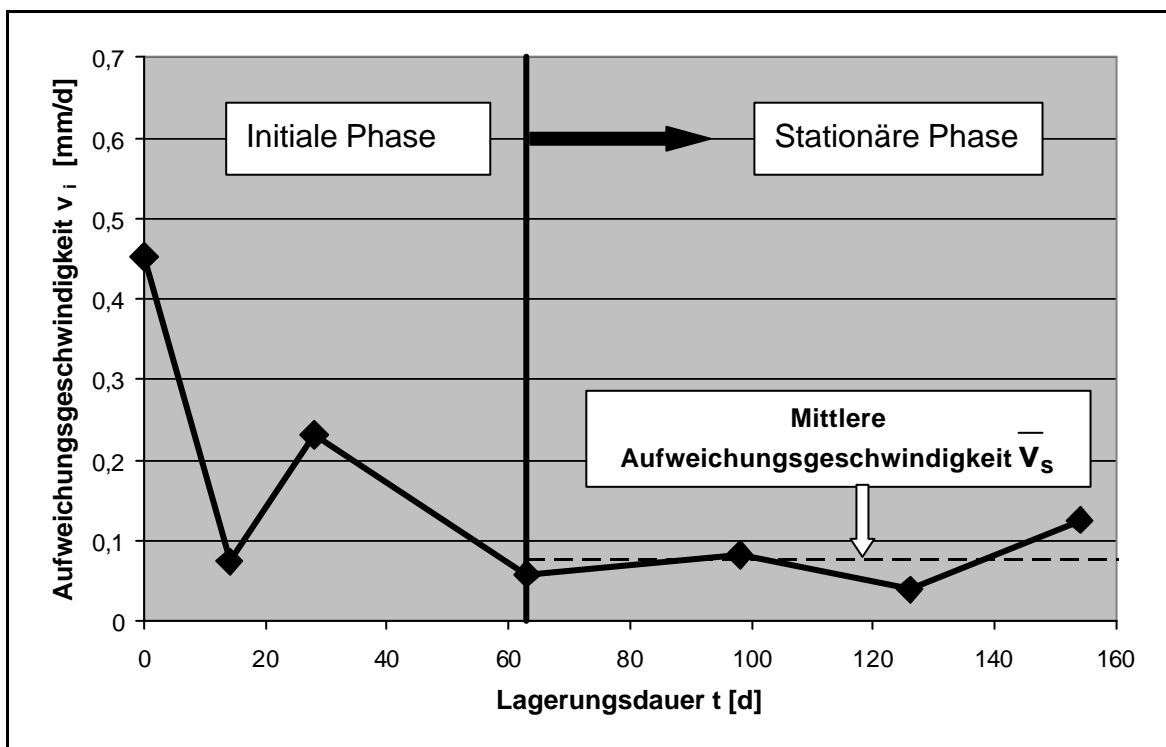


Abb.III.28: Lagerung in kohlenensäurehaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwand-masse Na-250KK.

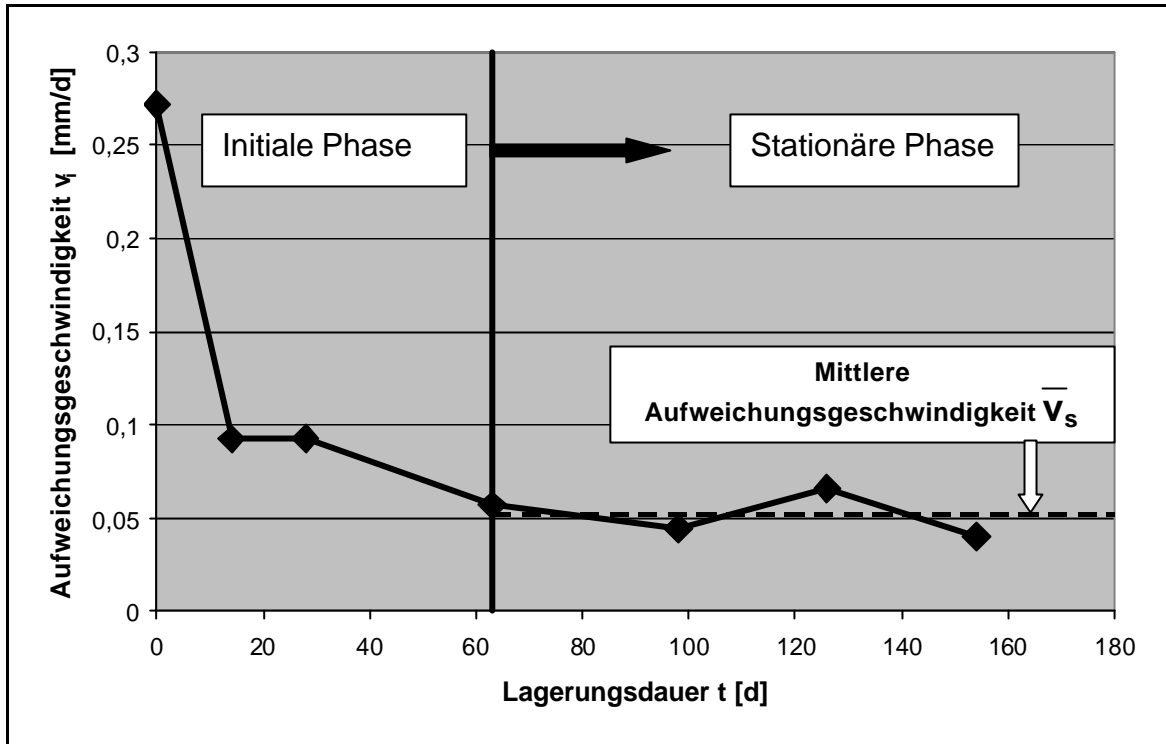


Abb.III.29: Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwand-masse Ca-300.

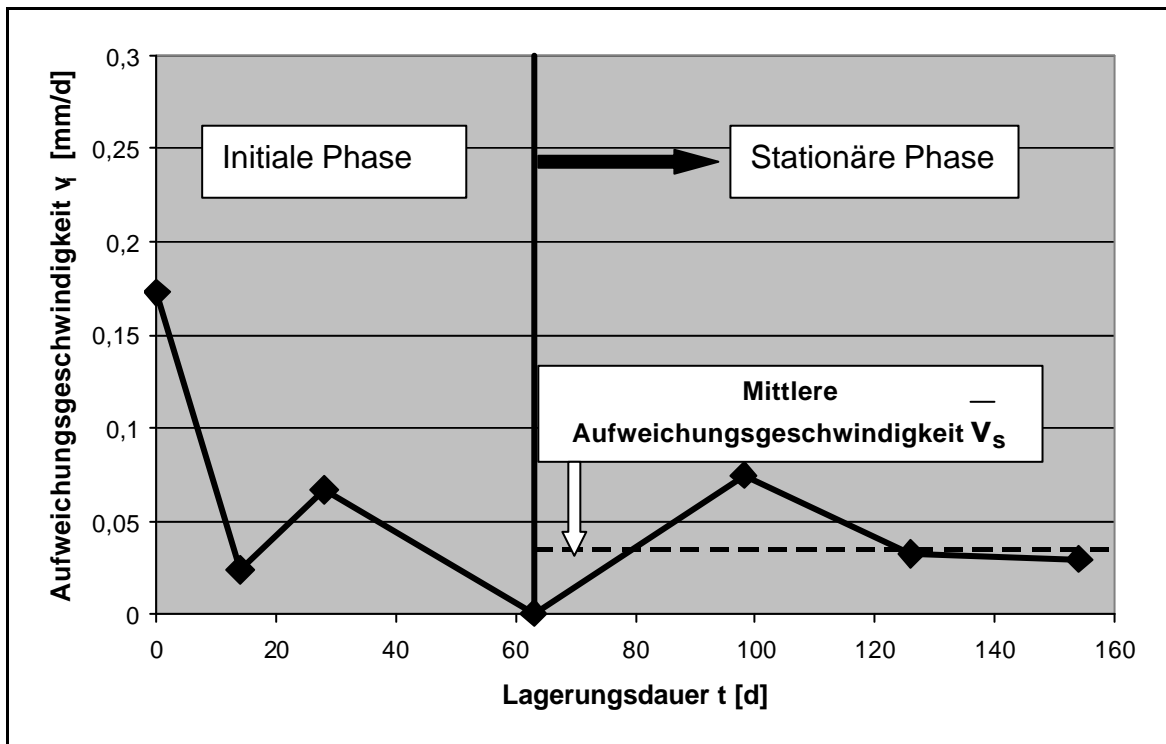


Abb.III.30: Lagerung in kohlenstoffhaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwand-masse Ca-400.

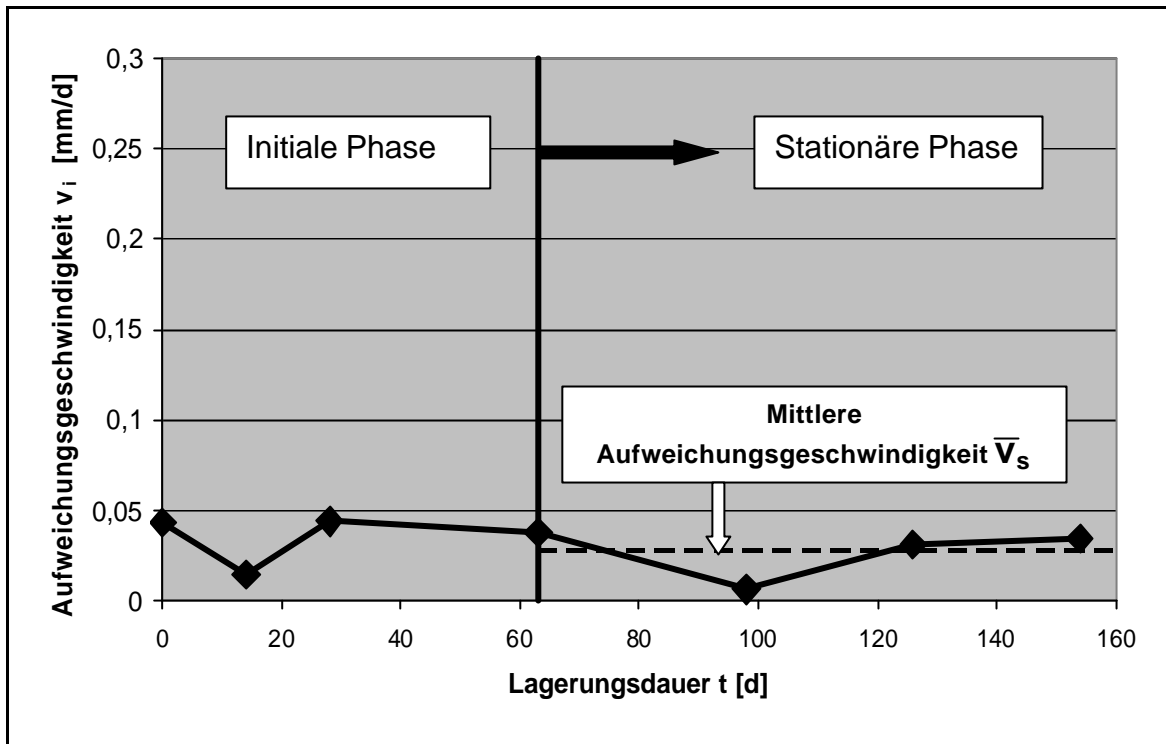


Abb.III.31: Lagerung in kohlensäurehaltigem Wasser. Aufweichungsgeschwindigkeit v_i als Funktion der Lagerungsdauer t . $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration: 100 mg/l. Dichtwandmasse Ca-500.

IV Einaxiale Druckversuche

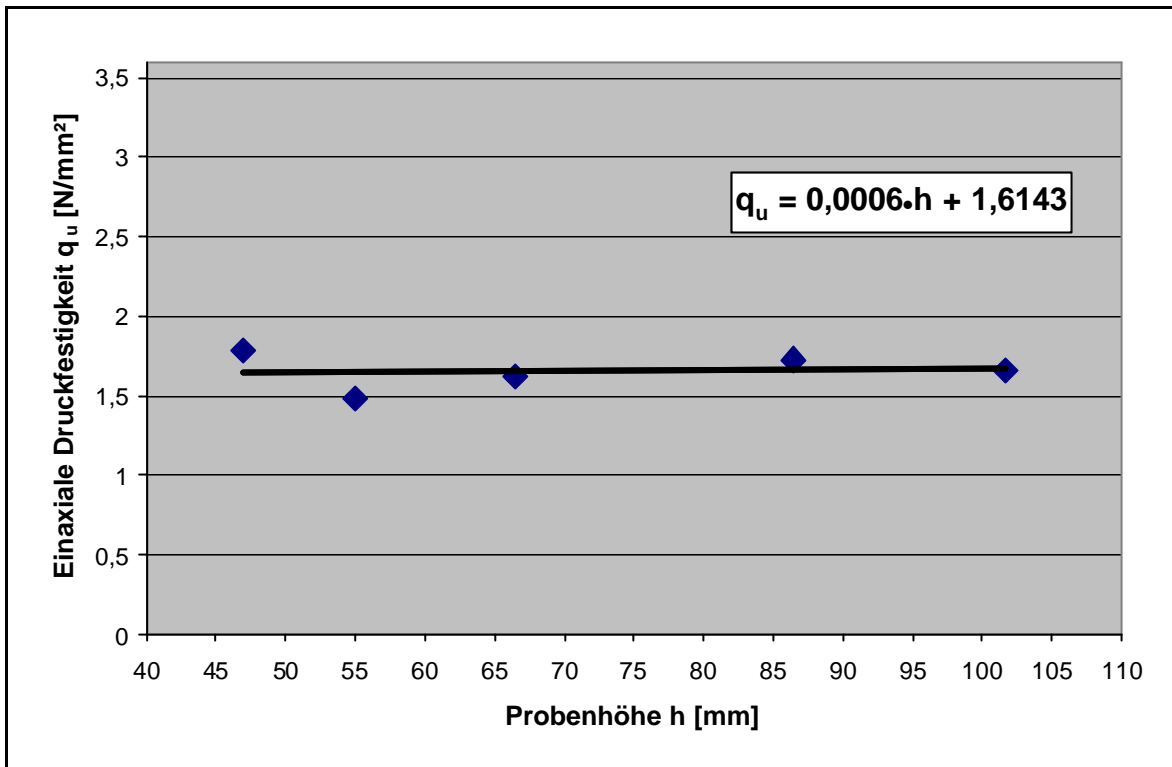


Abb.IV.1: Vorversuche. Einaxiale Druckfestigkeit q_u als Funktion der Probenhöhe h bei einem h/d -Verhältnis von 1. Dichtwandmasse Na-230. Probenalter 56 Tage.

Tab.IV.2: Lagerung in Leitungswasser. Statistische Auswertung der einaxialen Druckversuche. Dichtwandmasse Na-230.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung				
	mindestens 5 Messungen pro Prüftermin				
	Mittelwert \bar{x} [N/mm ²]	Standard- abweichung s [N/mm ²]	Variations- koeffizient f [%]	Vertrauensbereich (Konfidenzniveau 95%)	
				obere Schranke [N/mm ²]	untere Schranke [N/mm ²]
Einaxiale Druckfestigkeit					
0	1,034	0,0410	3,96	1,085	0,983
28	1,304	0,0447	3,43	1,359	1,249
56	1,556	0,0550	3,53	1,614	1,498
98	1,751	0,0716	4,09	1,840	1,662
182	1,767	0,0498	2,82	1,829	1,705
273	1,904	0,0561	2,95	1,974	1,834
Die Prüfkörper wurden in einem Alter von 28 Tagen eingelagert					

Tab. IV.3: Lagerung in Magnesiumlösung. Statistische Auswertung der einaxialen Druckversuche. Mg²⁺-Konzentration: 2.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung				
	mindestens 5 Messungen pro Prüftermin				
	Mittelwert \bar{x} [N/mm ²]	Standard- abweichung s [N/mm ²]	Variations- koeffizient f [%]	Vertrauensbereich (Konfidenzniveau 95%)	
				obere Schranke [N/mm ²]	untere Schranke [N/mm ²]
Einaxiale Druckfestigkeit des Prüfkörperkernes (Berechnung der Querschnittsfläche des Probenkernes aus den Daten der Vicat-Versuche)					
28	1,407	0,0675	4,80	1,478	1,336
56	1,600	0,1043	6,52	1,729	1,471
98	1,785	0,1765	9,89	1,985	1,585
Die Prüfkörper wurden in einem Alter von 28 Tagen eingelagert					

Tab.IV.4: Lagerung in Magnesiumlösung. Statistische Auswertung der einaxialen Druckversuche. Mg²⁺-Konzentration: 1.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung				
	mindestens 5 Messungen pro Prüftermin				
	Mittelwert \bar{x} [N/mm ²]	Standard- abweichung s [N/mm ²]	Variations- koeffizient f [%]	Vertrauensbereich (Konfidenzniveau 95%)	
				obere Schranke [N/mm ²]	untere Schranke [N/mm ²]
Einaxiale Druckfestigkeit des Prüfkörperkernes (Berechnung der Querschnittsfläche des Probenkernes aus den Daten der Vicat-Versuche)					
28	1,306	0,0340	2,60	1,342	1,270
42	1,545	0,0736	4,76	1,606	1,483
56	1,636	0,0824	5,03	1,705	1,566
98	1,571	0,0687	4,37	1,656	1,486
182	1,934	0,0917	4,74	2,048	1,820
Die Prüfkörper wurden in einem Alter von 28 Tagen eingelagert					

Tab. IV.5: Lagerung in Magnesiumlösung. Statistische Auswertung der einaxialen Druckversuche. Mg^{2+} -Konzentration: 500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung				
	mindestens 5 Messungen pro Prüftermin				
	Mittelwert \bar{x} [N/mm ²]	Standard- abweichung s [N/mm ²]	Variations- koeffizient f [%]	Vertrauensbereich (Konfidenzniveau 95%)	
				obere Schranke [N/mm ²]	untere Schranke [N/mm ²]
Einaxiale Druckfestigkeit des Prüfkörperkernes (Berechnung der Querschnittsfläche des Probenkernes aus den Daten der Vicat-Versuche)					
28	1,297	0,0439	3,39	1,352	1,242
56	1,549	0,0969	6,26	1,669	1,429
70	1,727	0,0991	5,74	1,850	1,604
98	1,668	0,0914	5,48	1,782	1,554
182	1,869	0,1313	7,03	2,032	1,706
Die Prüfkörper wurden in einem Alter von 28 Tagen eingelagert					

Tab. IV.6: Lagerung in Sulfatlösung. Statistische Auswertung der einaxialen Druckversuche. SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung				
	mindestens 5 Messungen pro Prüftermin				
	Mittelwert \bar{x} [N/mm ²]	Standard- abweichung s [N/mm ²]	Variations- koeffizient f [%]	Vertrauensbereich (Konfidenzniveau 95%)	
				obere Schranke [N/mm ²]	untere Schranke [N/mm ²]
Einaxiale Druckfestigkeit					
28	1,368	0,0452	3,30	1,415	1,321
56	1,584	0,0394	2,49	1,620	1,548
98	1,652	0,0716	4,33	1,712	1,592
182	1,634	0,0659	4,21	1,647	1,483
273	1,783	0,0458	2,81	1,679	1,583
Die Prüfkörper wurden in einem Alter von 28 Tagen eingelagert					

Tab. IV.7: Lagerung in Sulfatlösung. Statistische Auswertung der einaxialen Druckversuche. SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung				
	mindestens 5 Messungen pro Prüftermin				
	Mittelwert \bar{x} [N/mm ²]	Standard- abweichung s [N/mm ²]	Variations- koeffizient f [%]	Vertrauensbereich (Konfidenzniveau 95%)	
				obere Schranke [N/mm ²]	untere Schranke [N/mm ²]
Einaxiale Druckfestigkeit					
28	1,194	0,0419	3,51	1,238	1,150
56	1,551	0,1051	6,78	1,681	1,421
98	1,571	0,0646	4,11	1,651	1,491
273	1,871	0,0700	3,74	1,958	1,784
Die Prüfkörper wurden in einem Alter von 28 Tagen eingelagert					

Tab. IV.8: Lagerung in Leitungswasser. Statistische Auswertung der einaxialen Druckversuche. Dichtwandmasse Na-540.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung				
	mindestens 5 Messungen pro Prüftermin				
	Mittelwert \bar{x} [N/mm ²]	Standard- abweichung s [N/mm ²]	Variations- koeffizient f [%]	Vertrauensbereich (Konfidenzniveau 95%)	
				obere Schranke [N/mm ²]	untere Schranke [N/mm ²]
Einaxiale Druckfestigkeit					
0	3,171	0,0795	2,51	3,254	3,088
28	3,715	0,1152	3,10	3,836	3,594
98	3,872	0,1319	3,41	4,036	3,708
182	4,582	0,3000	6,55	4,954	4,210
Die Prüfkörper wurden in einem Alter von 28 Tagen eingelagert					

Tab. IV.9: Lagerung in Sulfatlösung. Statistische Auswertung der einaxialen Druckversuche. SO_4^{2-} -Konzentration: 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540.

Lagerungs- dauer [d]	Statistische Auswertung				
	mindestens 5 Messungen pro Prüftermin				
	Mittelwert \bar{x} [N/mm ²]	Standard- abweichung s [N/mm ²]	Variations- koeffizient f [%]	Vertrauensbereich (Konfidenzniveau 95%)	
				obere Schranke [N/mm ²]	untere Schranke [N/mm ²]
Einaxiale Druckfestigkeit					
28	3,505	0,0510	1,46	3,559	3,451
56	3,702	0,0814	2,20	3,770	3,634
98	4,416	0,1368	3,10	4,586	4,246
182	4,621	0,1922	4,16	4,769	4,473
Die Prüfkörper wurden in einem Alter von 28 Tagen eingelagert					

V Durchlässigkeitsversuche

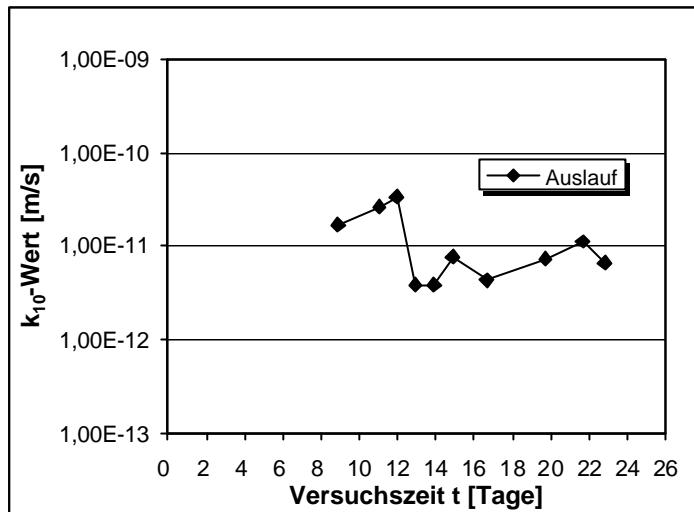


Abb.V.1: Nullprobe. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

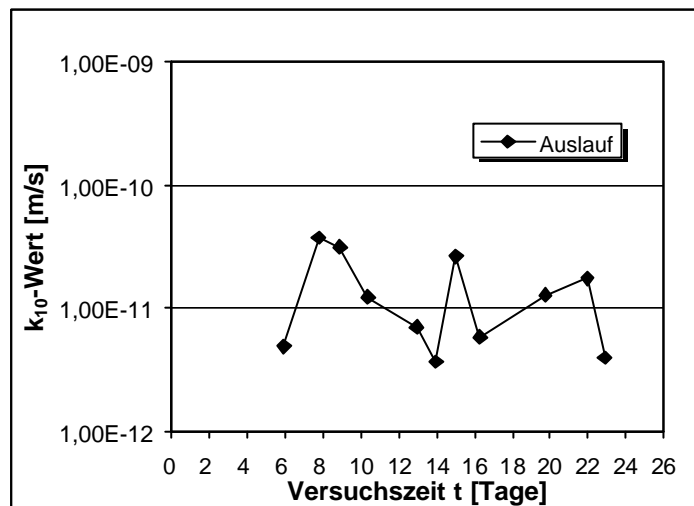


Abb.V.2: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

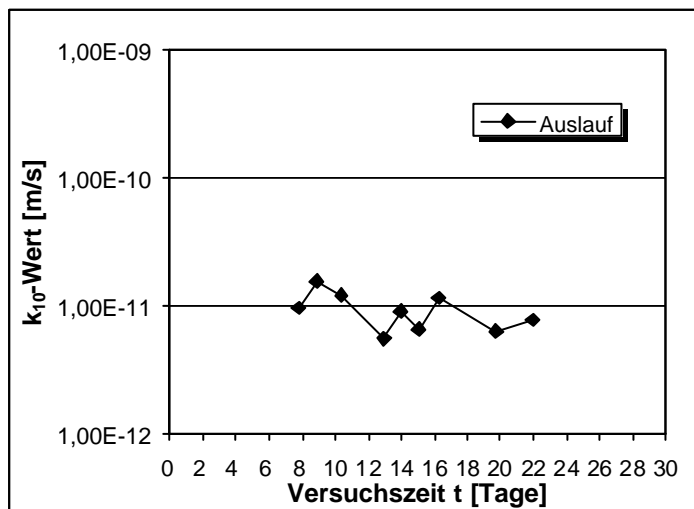


Abb.V.3: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

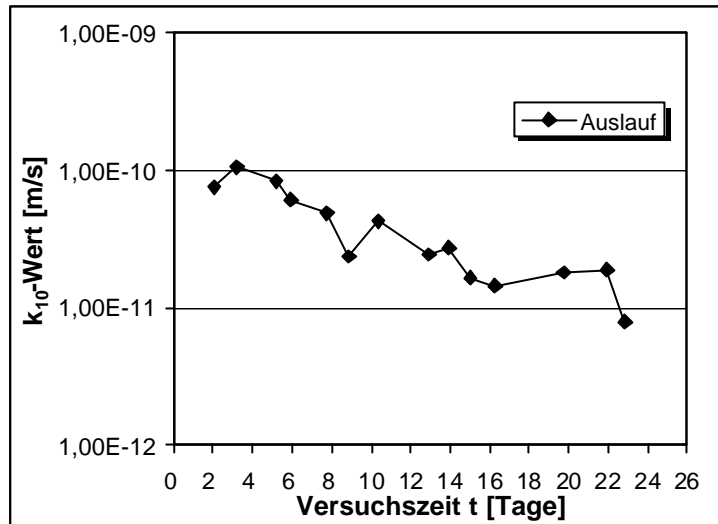


Abb.V.4: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-230. Messung 3.

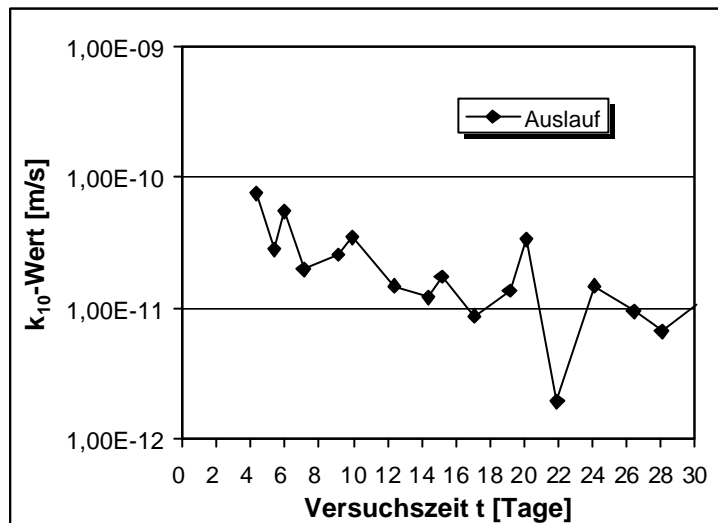


Abb.V.5: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

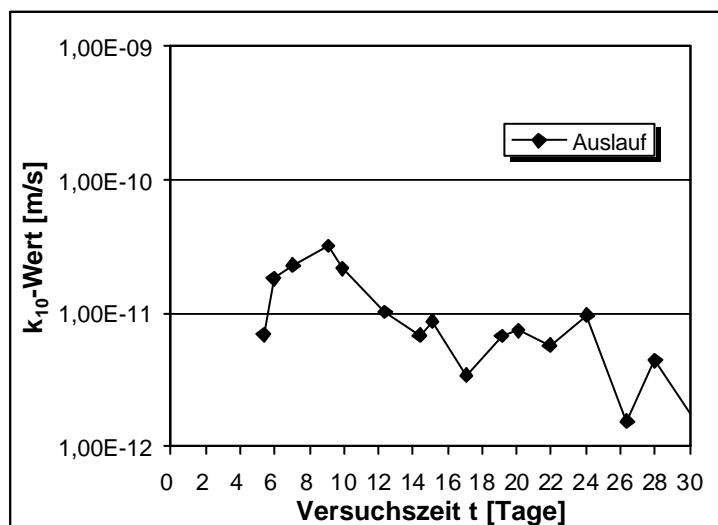


Abb.V.6: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

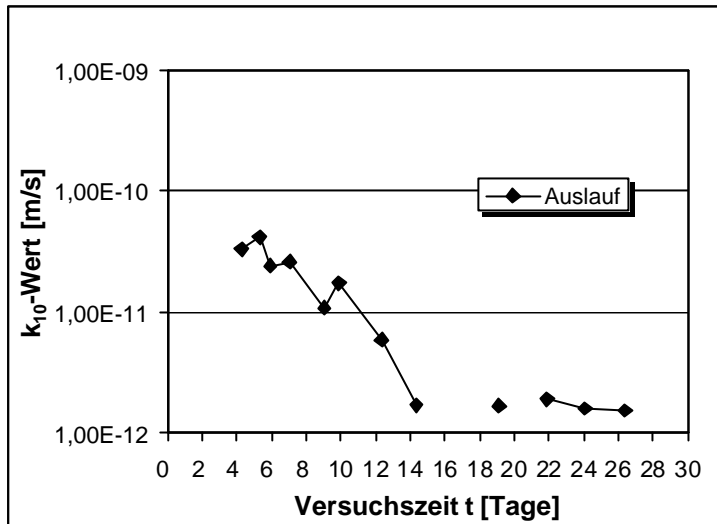


Abb.V.7: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-230. Messung 3.

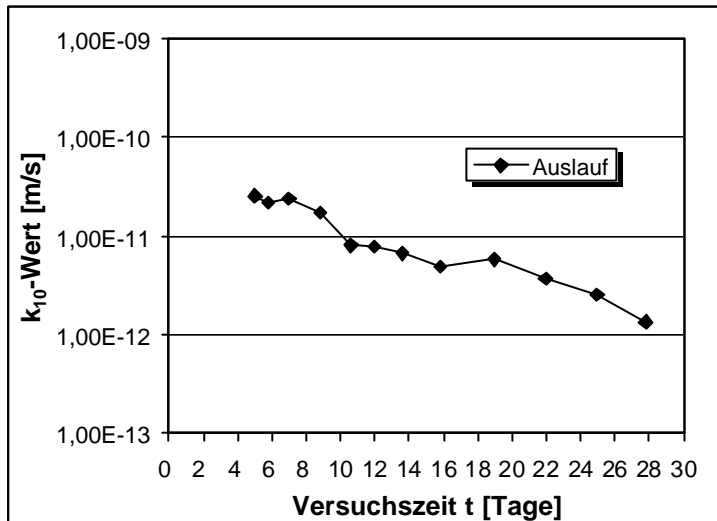


Abb.V.8: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

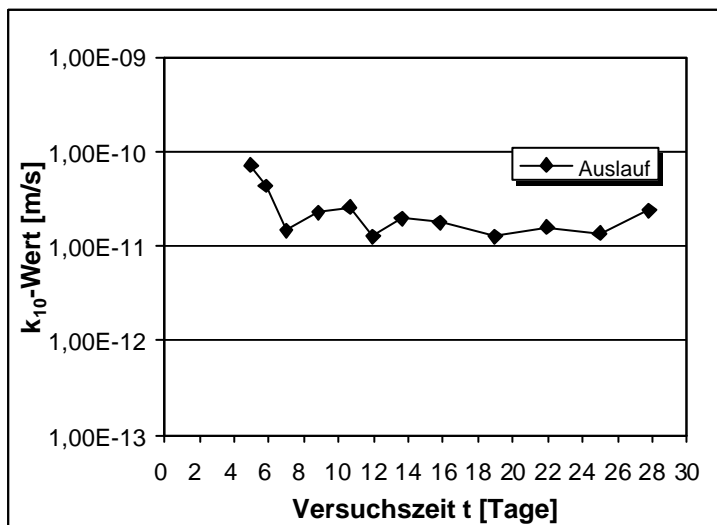


Abb.V.9: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

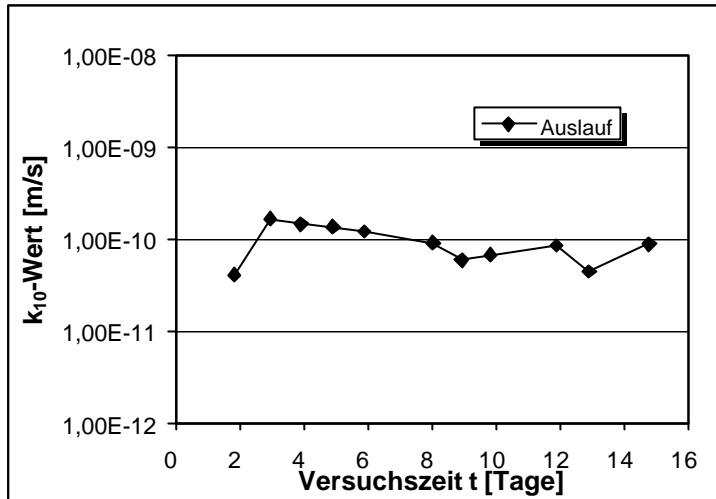


Abb.V.10: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

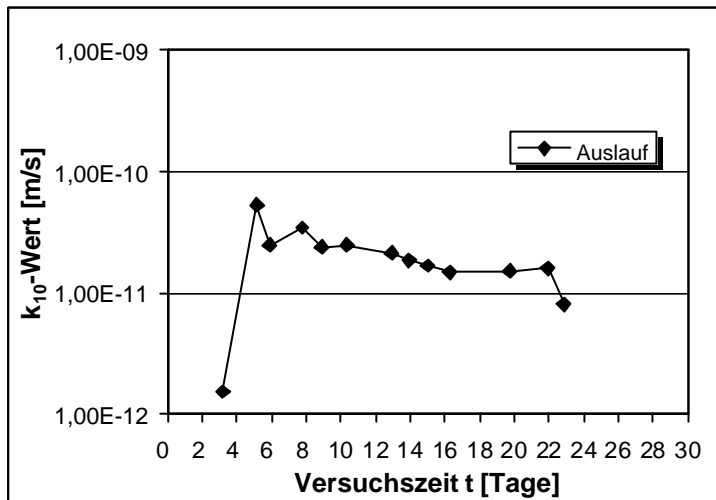


Abb.V.11: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

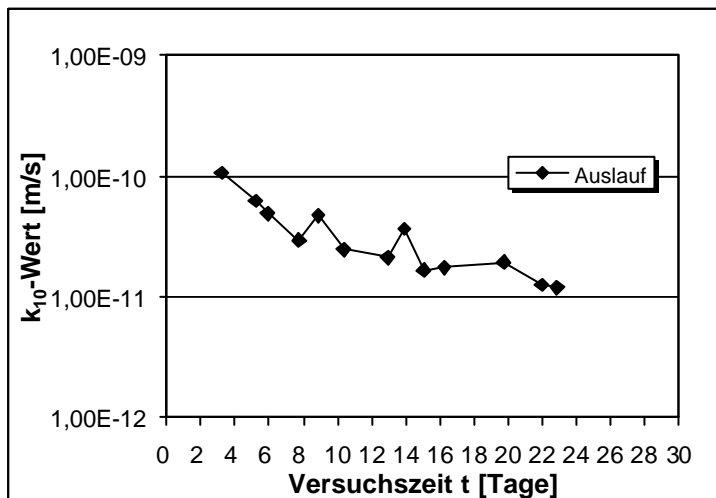


Abb.V.12: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

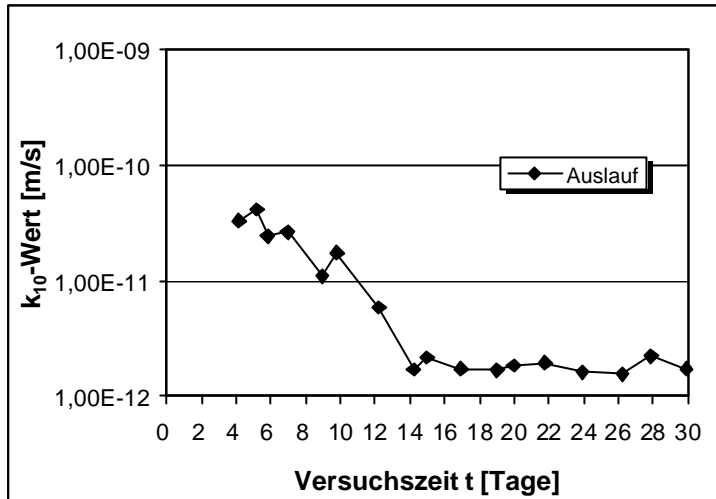


Abb.V.13: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

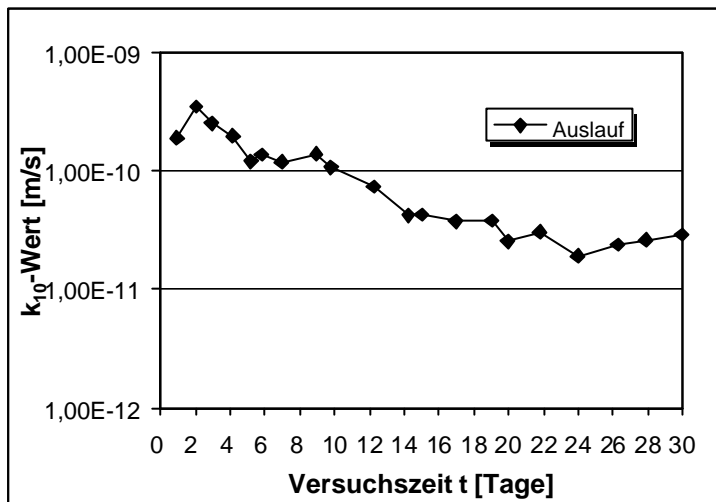


Abb.V.14: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

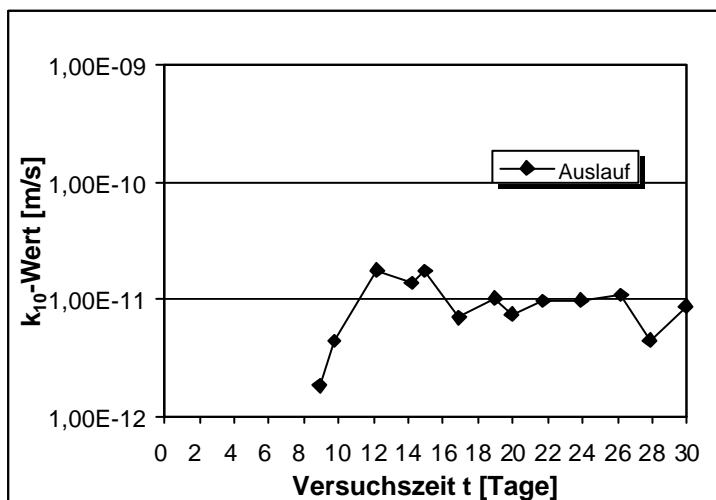


Abb.V.15: Lagerung in Sulfatlösung k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 3.

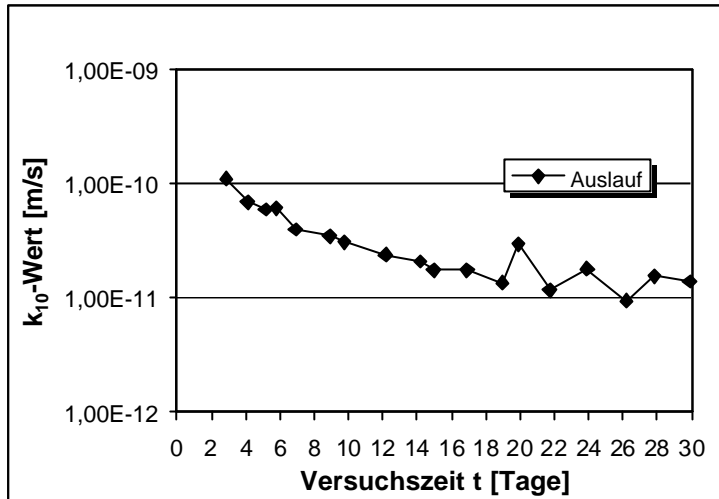


Abb.V.16: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 4.

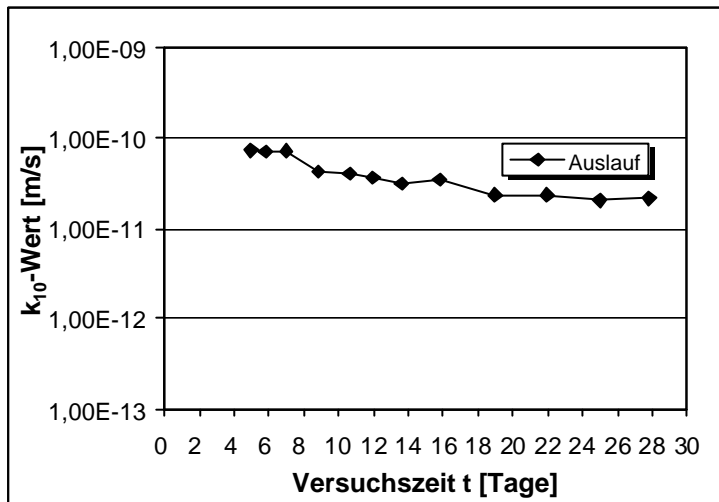


Abb.V.17: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

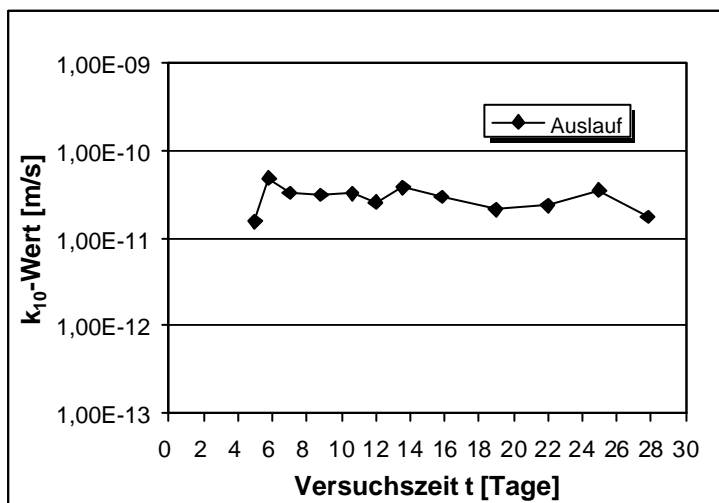


Abb.V.18: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

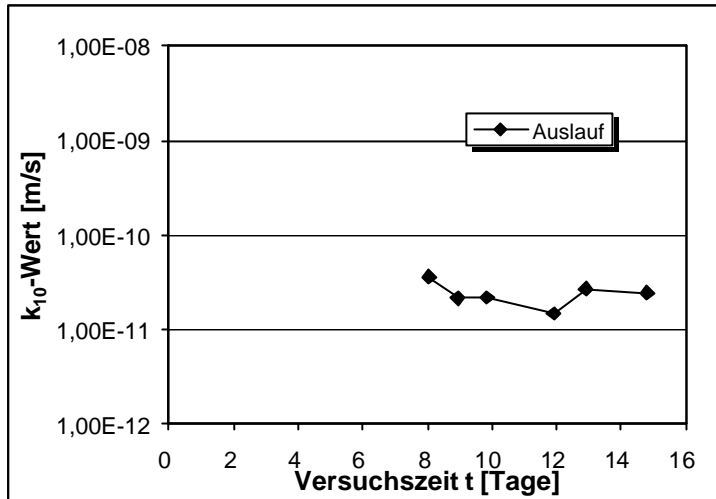


Abb.V.19: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration: 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

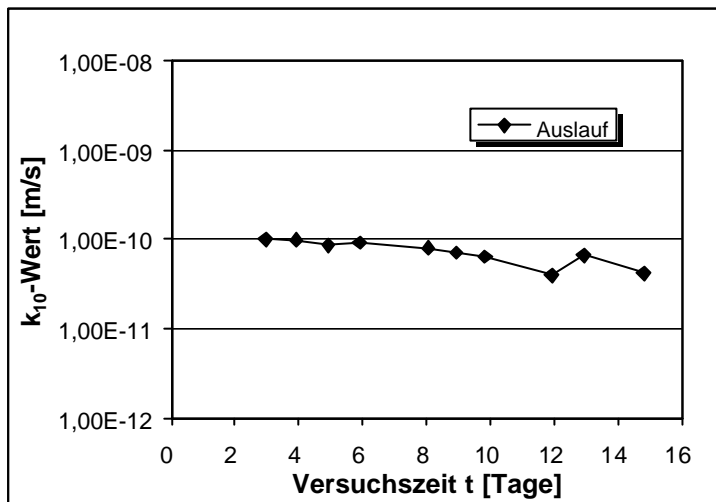


Abb.V.20: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

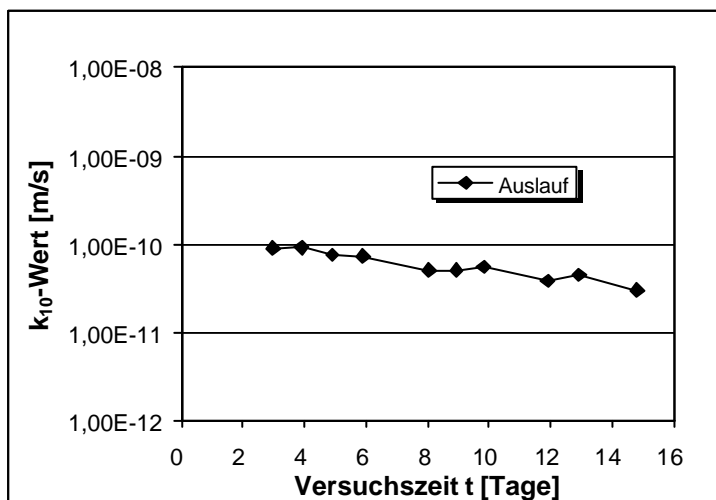


Abb.V.21: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 3.

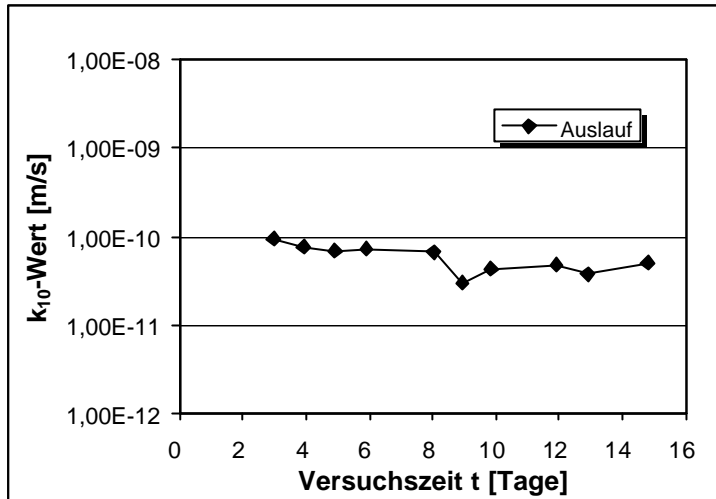


Abb.V.22: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 7.500 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 4.

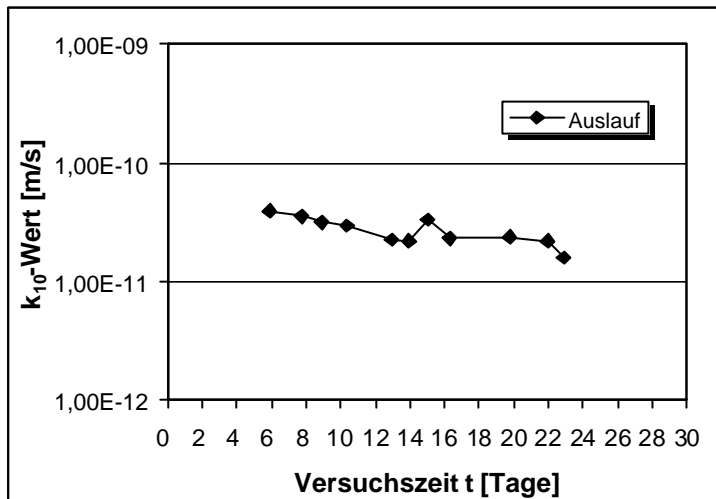


Abb.V.23: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

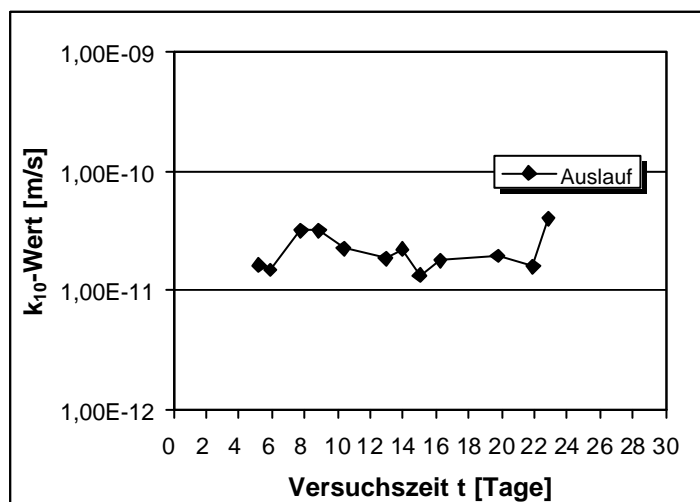


Abb.V.24: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

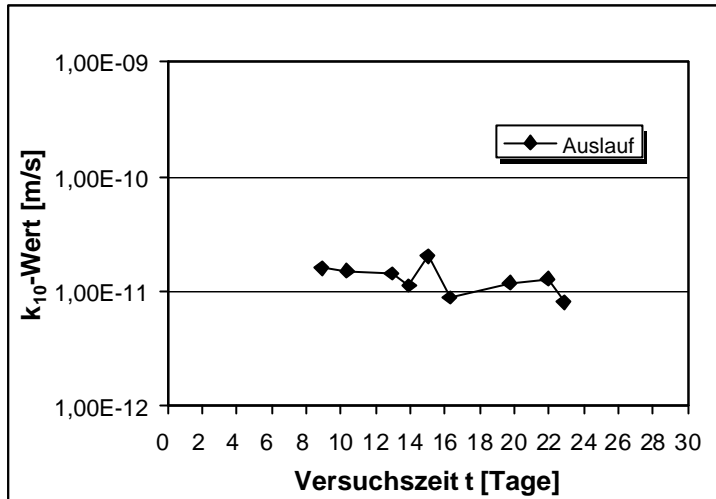


Abb.V.25: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 3.

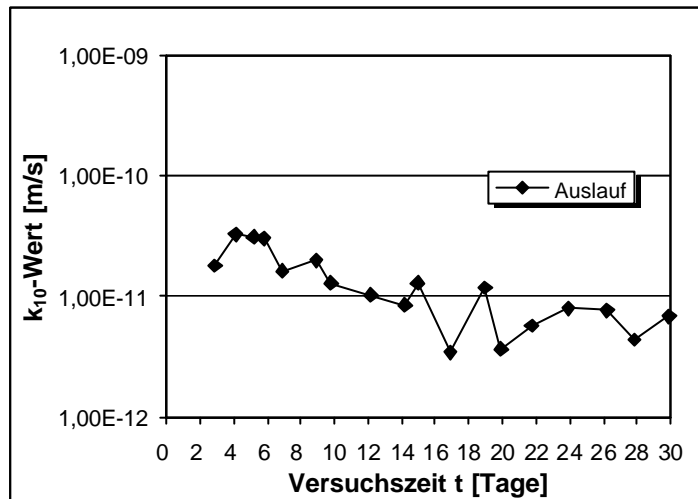


Abb.V.26: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 4.

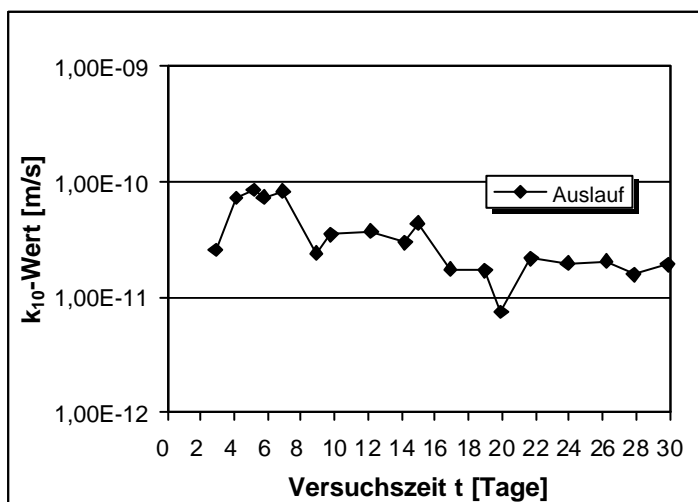


Abb.V.27: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

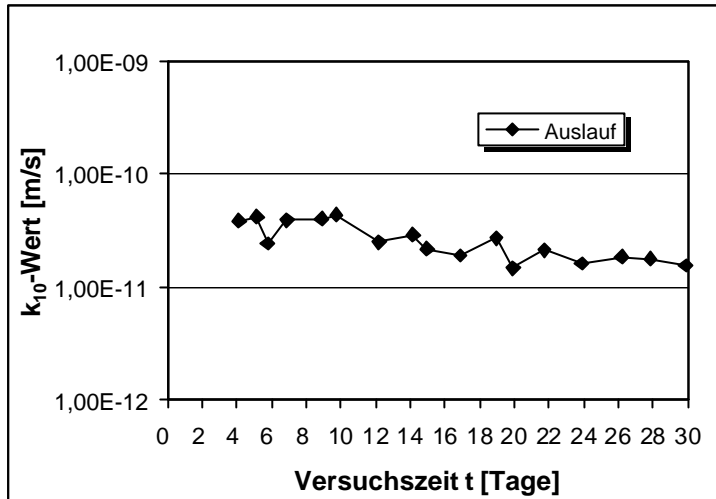


Abb.V.28: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

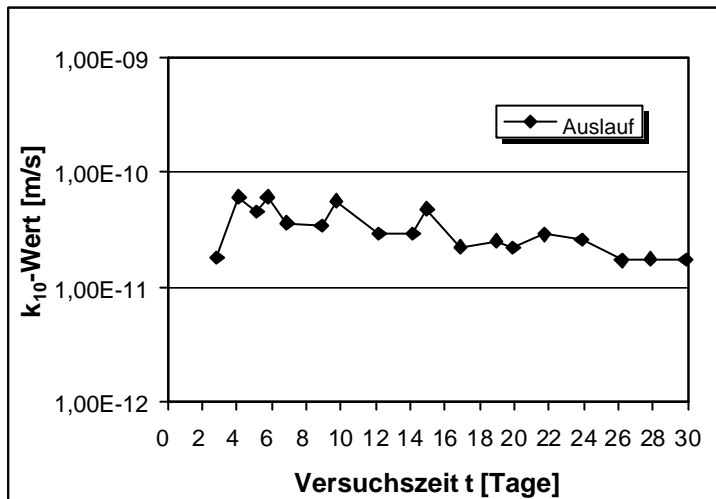


Abb.V.29: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 3.

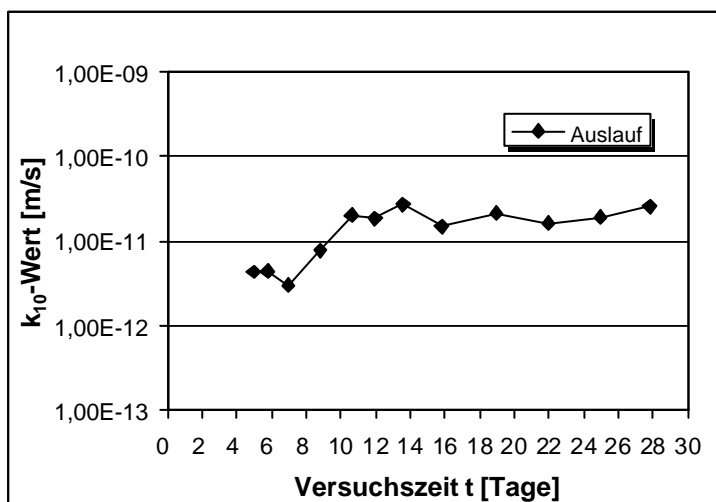


Abb.V.30: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

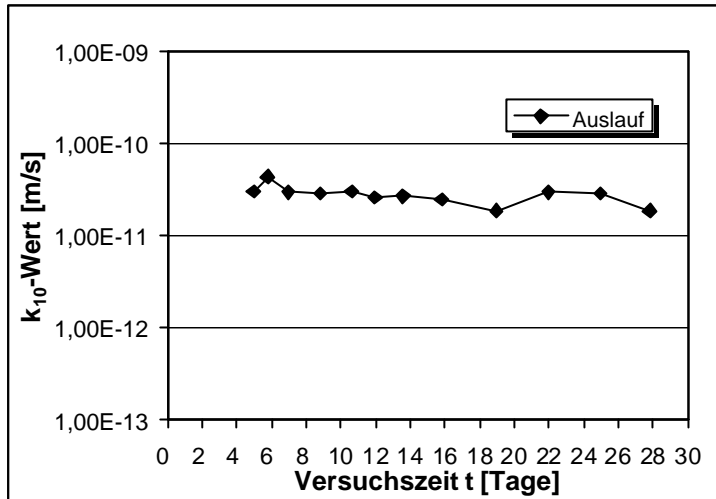


Abb.V.31: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

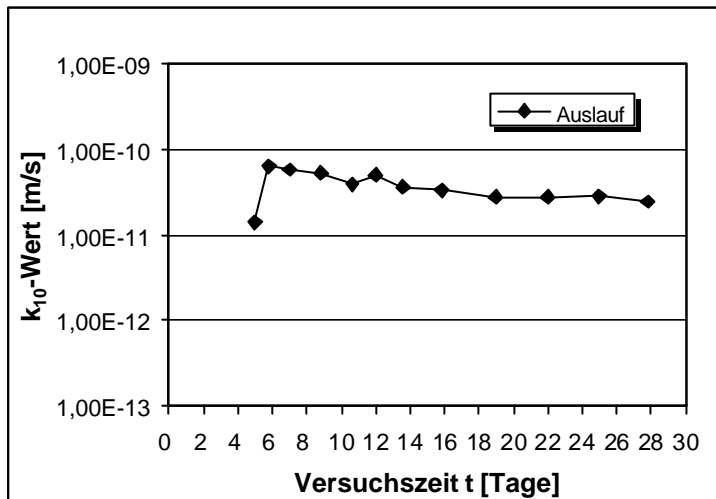


Abb.V.32: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 3.

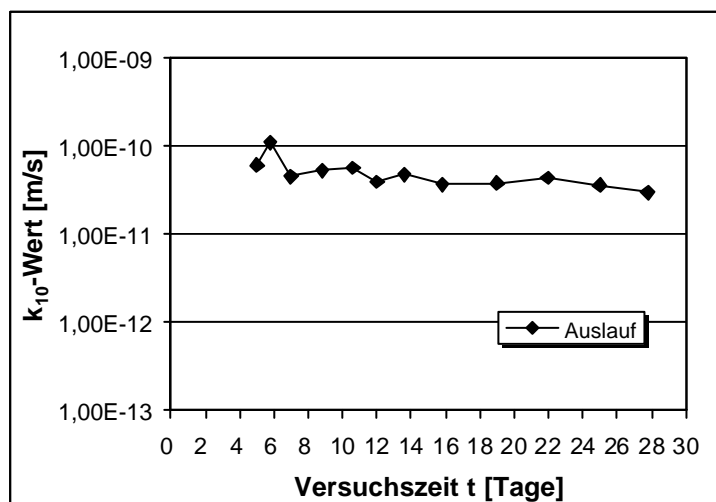


Abb.V.33: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 4.

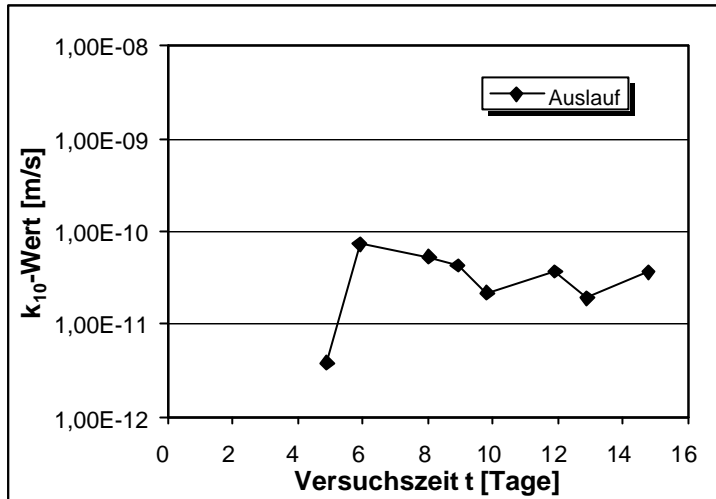


Abb.V.34: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 1.

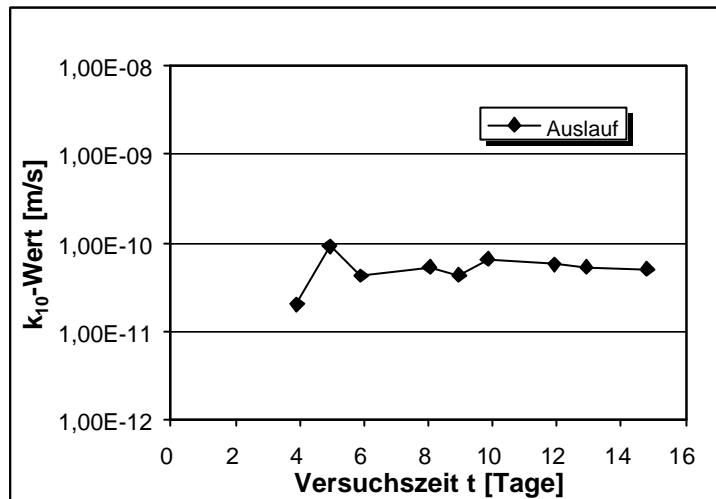


Abb.V.35: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 2.

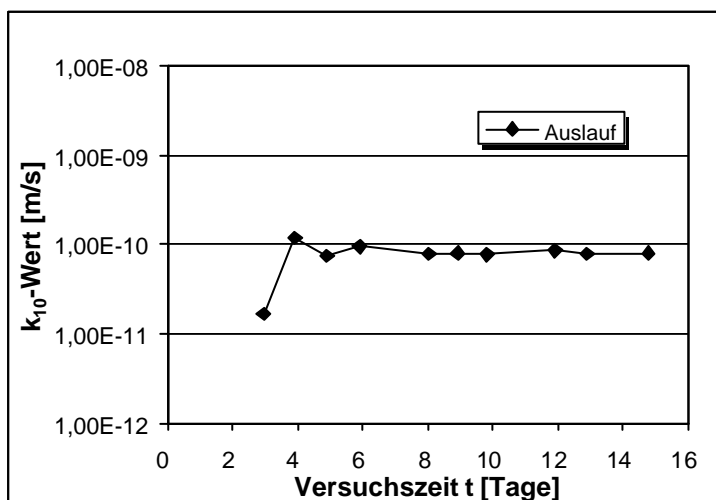


Abb.V.36: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-230. Messung 3.

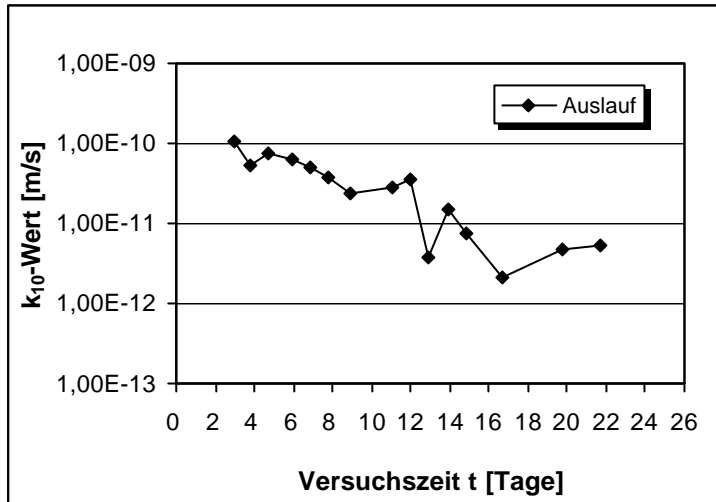


Abb.V.37: Nullprobe. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Dichtwandmasse Na-540. Messung 2.

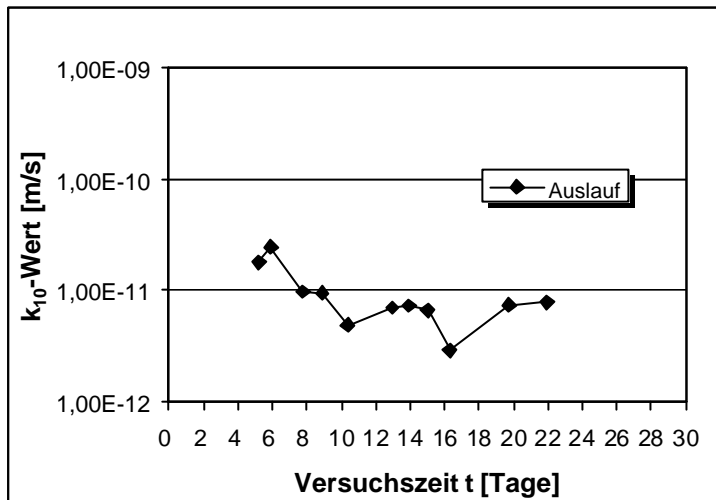


Abb.V.38: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-540. Messung 1.

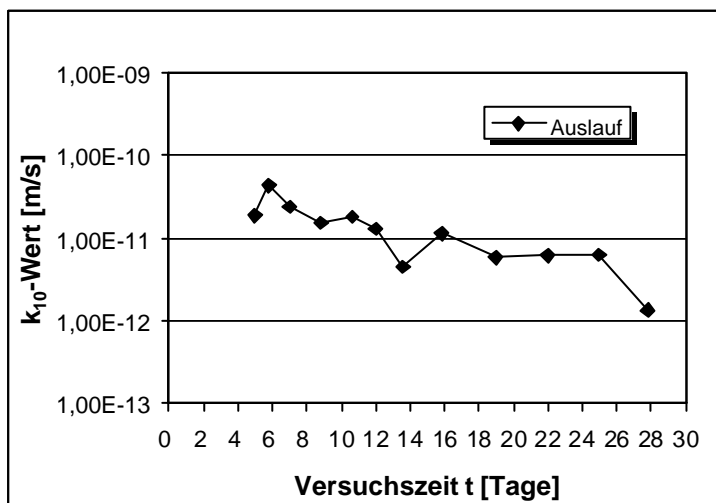


Abb.V.39: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-540. Messung 1.

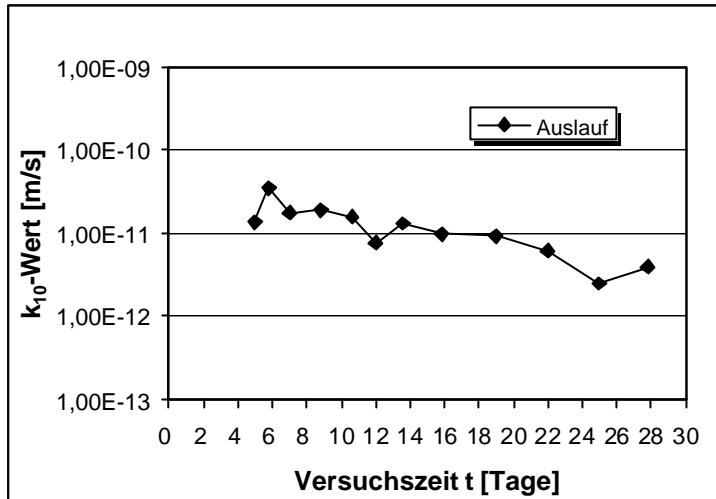


Abb.V.40: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-540. Messung 2.

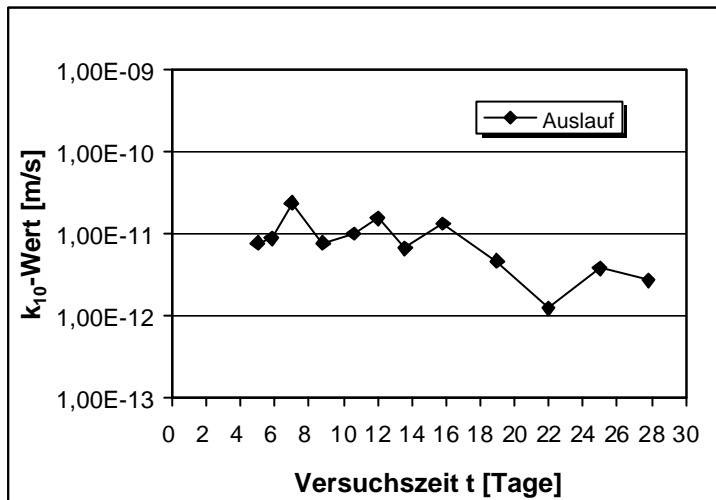


Abb.V.41: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-540. Messung 3.

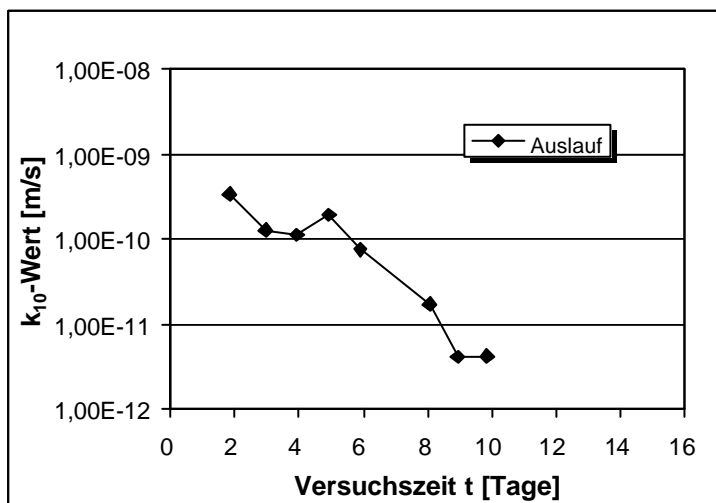


Abb.V.42: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-540. Messung 2.

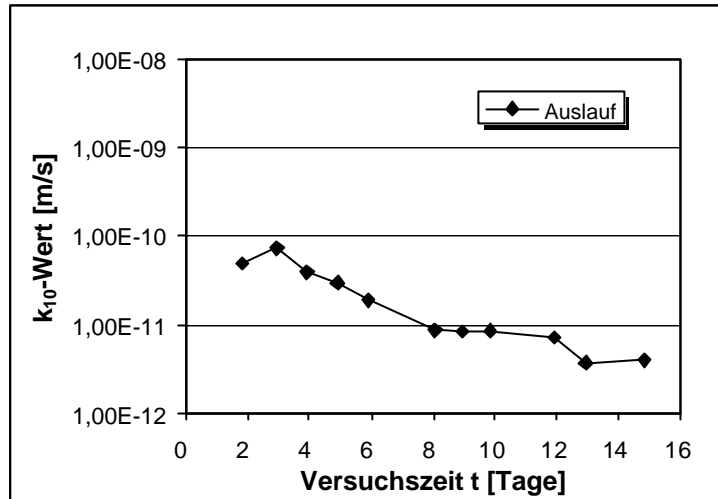


Abb.V.43: Lagerung in Leitungswasser. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. Dichtwandmasse Na-540. Messung 3.

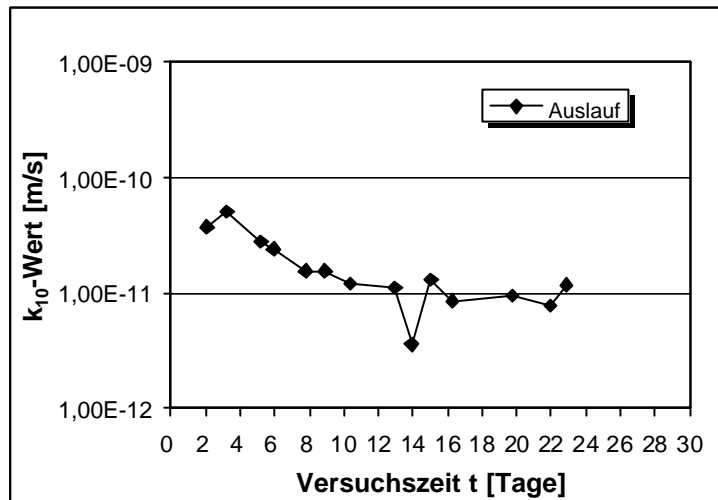


Abb.V.44: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 1.

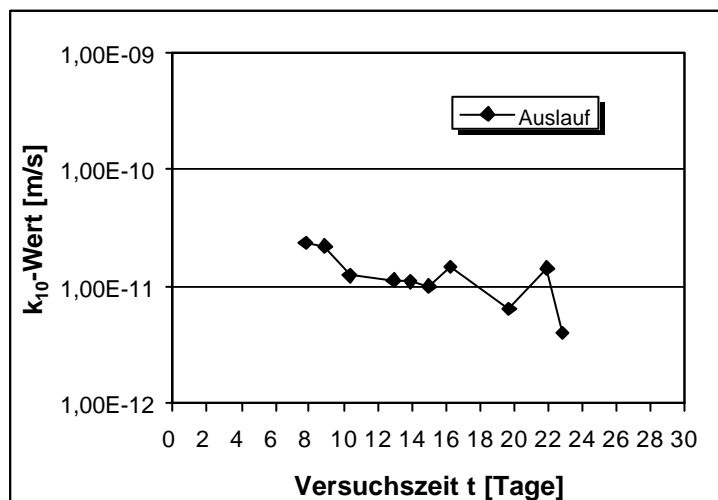


Abb.V.45: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 28 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 2.

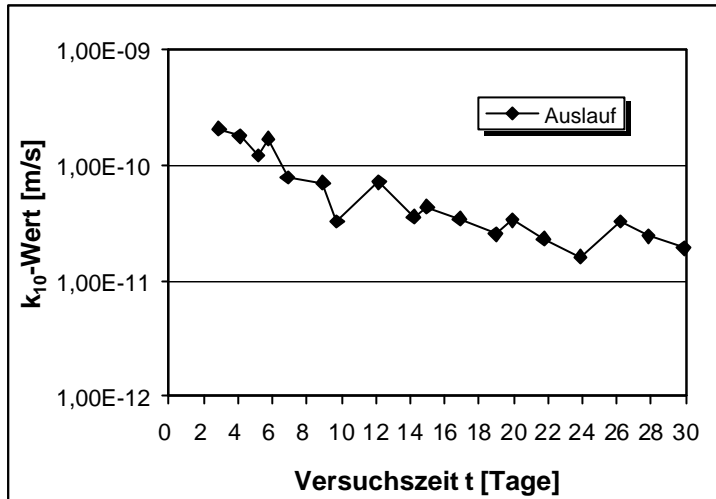


Abb.V.46: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 1.

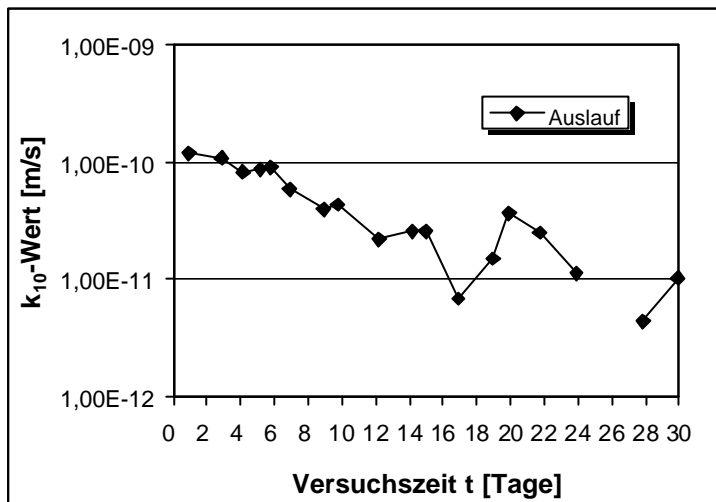


Abb.V.47: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 2.

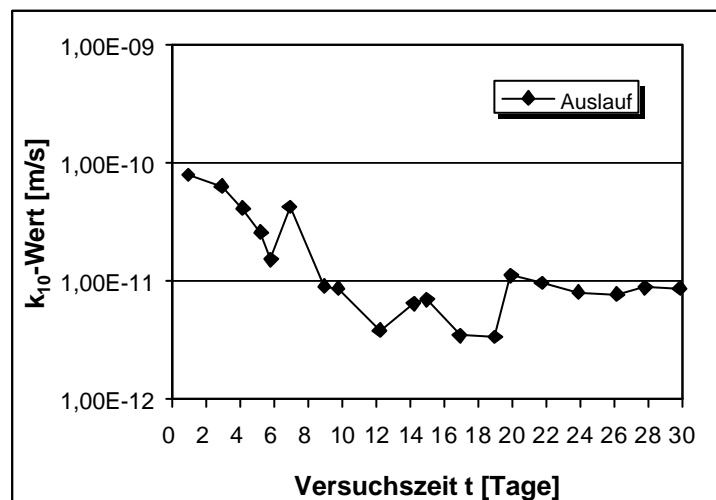


Abb.V.48: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 3.

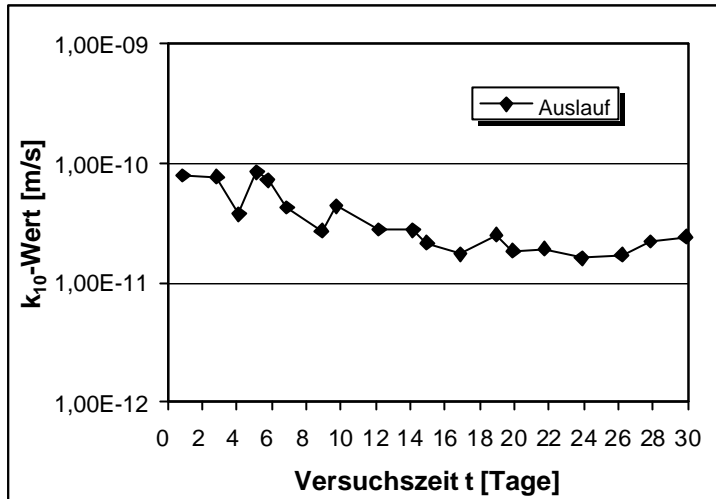


Abb.V.49: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 56 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 4.

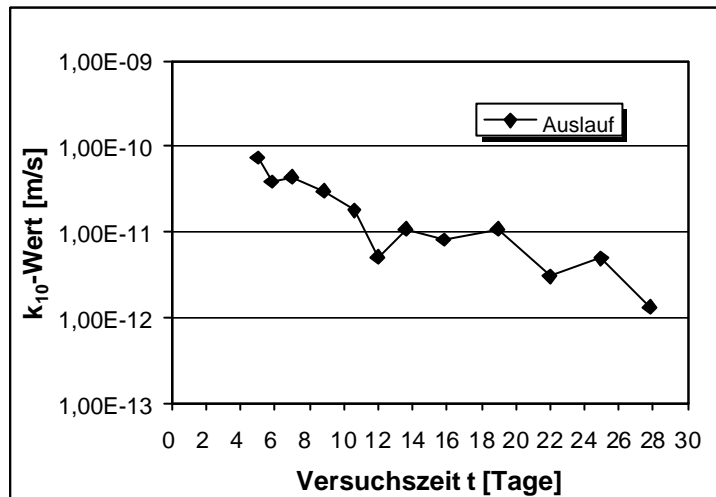


Abb.V.50: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 1.

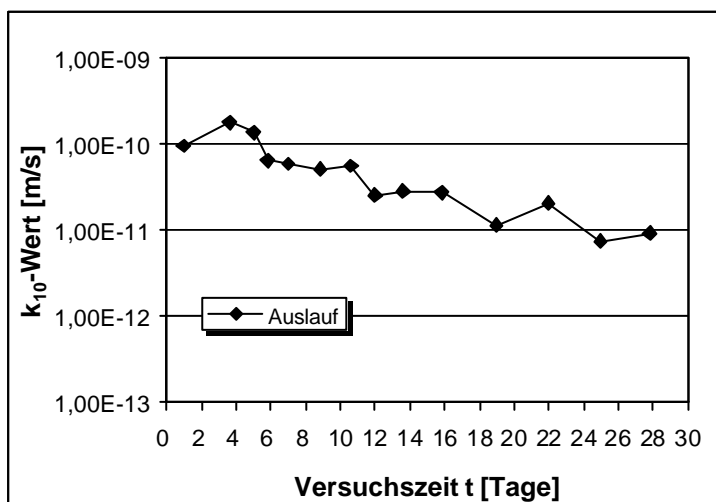


Abb.V.51: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 2.

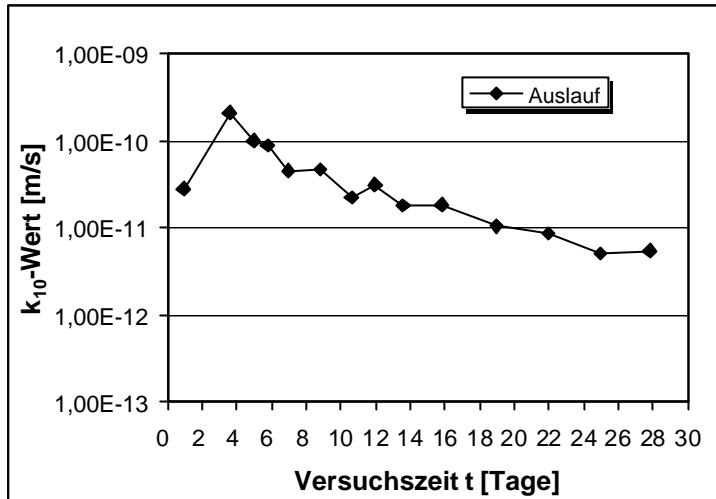


Abb.V.52: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 3.

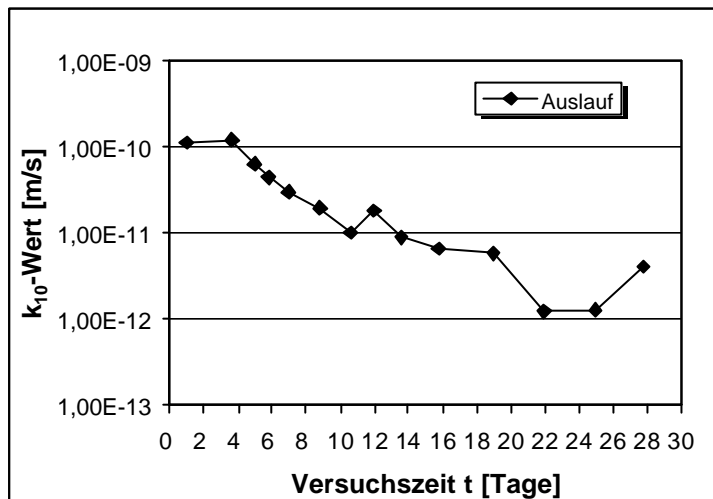


Abb.V.53: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert als Funktion der Versuchsdauer nach 98 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 4.

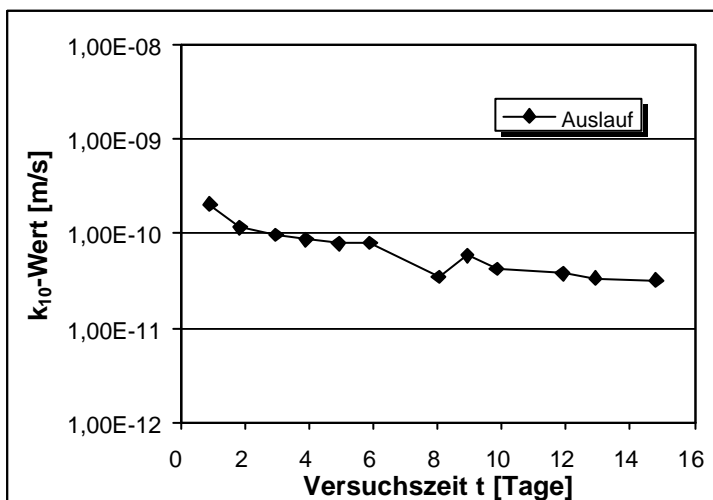


Abb.V.54: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 1.

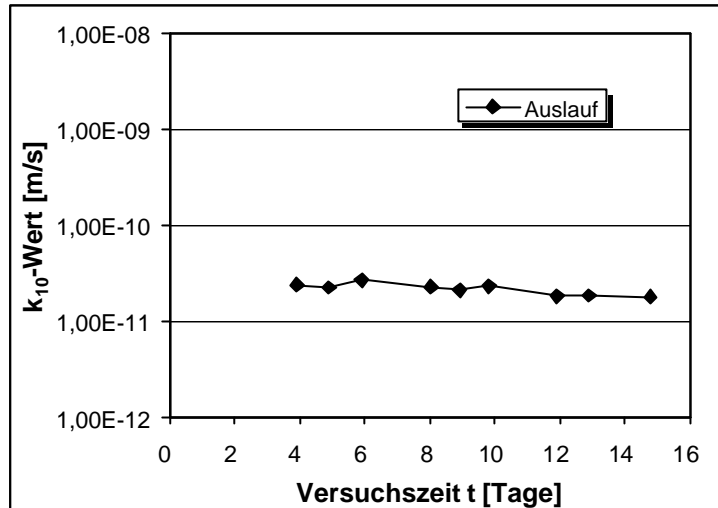


Abb.V.55: Lagerung in Sulfatlösung. k_{10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer nach 182 Tagen Lagerung. SO_4^{2-} -Konzentration 15.000 mg/l. Dichtwandmasse Na-540. Messung 2.

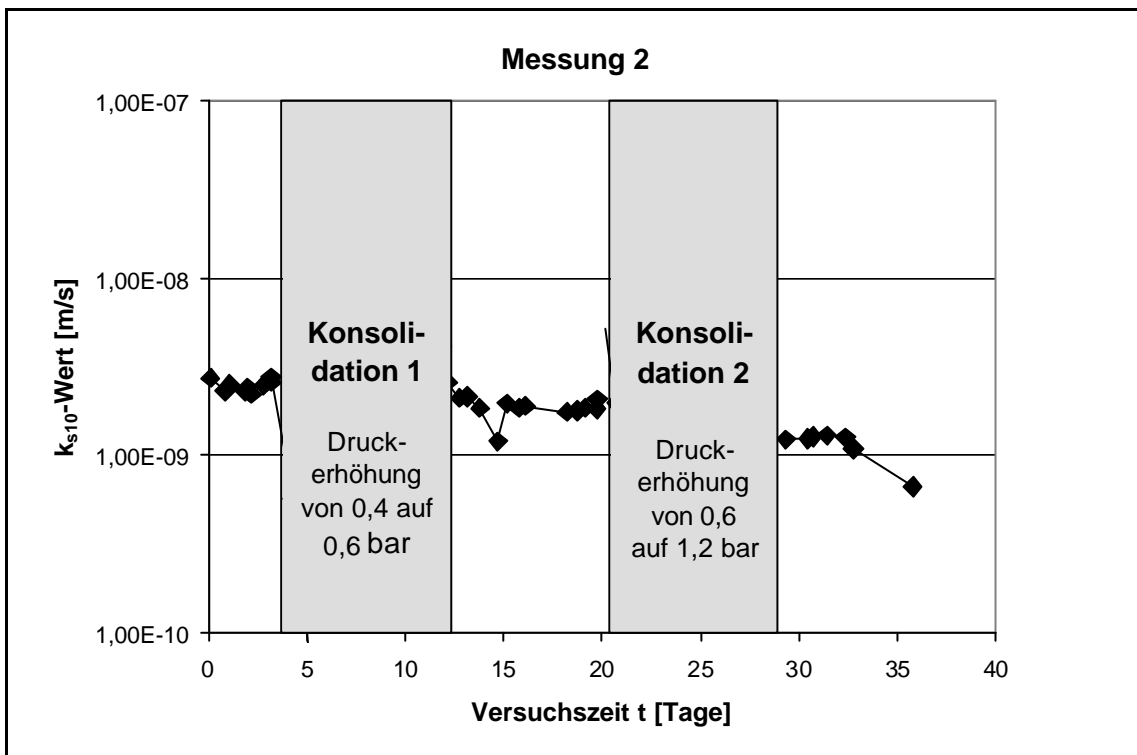


Abb.V.56: Lagerung in Magnesiumlösung. k_{s10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer t. Dichtwandmasse Na-230. Vor Beginn der Durchströmung 56 Tage Lagerung in einer Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l). Mächtigkeit der Aufweichungsschicht 15 mm.

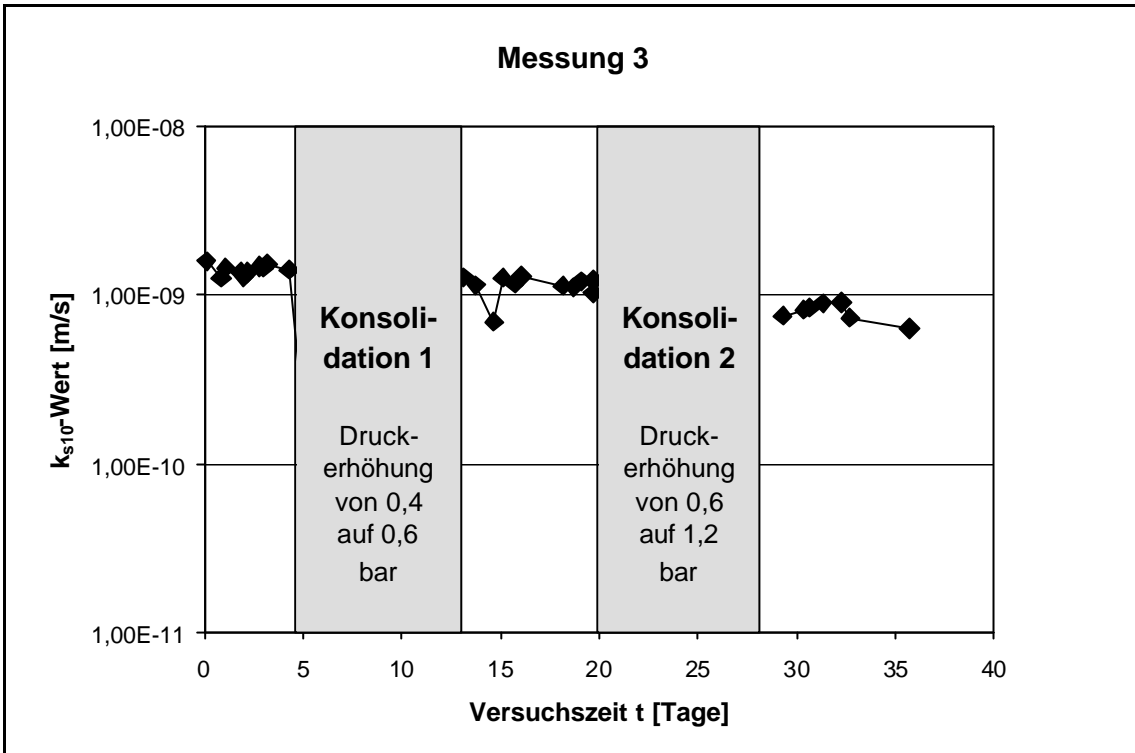


Abb.V.57: Lagerung in Magnesiumlösung. k_{s10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer t. Dichtwandmasse Na-230. Vor Beginn der Durchströmung 56 Tage Lagerung in einer Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l). Mächtigkeit der Aufweichungsschicht 15 mm

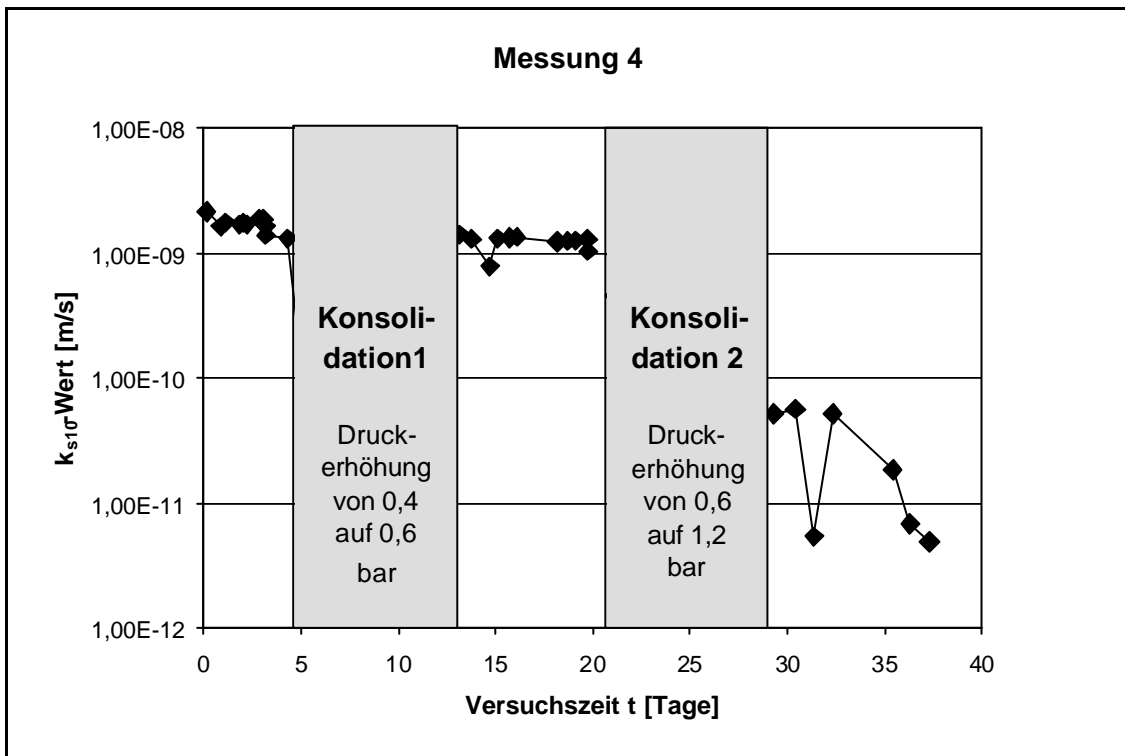


Abb.V.58: Lagerung in Magnesiumlösung. k_{s10} -Wert in Abhängigkeit von der Versuchsdauer t. Dichtwandmasse Na-230. Vor Beginn der Durchströmung 56 Tage Lagerung in einer Magnesiumlösung (Mg^{2+} -Konzentration: 2.000 mg/l). Mächtigkeit der Aufweichungsschicht 15 mm.

VI Durchführung Photometermessung

Bei den durchgeführten Photometermessungen wurde das Probematerial nach einer internen Prüfanweisung der ANNELIESE Zementwerke AG (PA Nr. 183) in Lösung gebracht.

Arbeitsschritte:

- Vorbereitung: In einen 250 ml Standkolben ($\pm 0,15$ ml/20°C) werden folgende Chemikalien hinzugegeben:
 - 10 ml Phosphorsäure
 - 25 ml Natronlauge (2mol/l)
 - 50 ml Propylenglycol
- Von der zu untersuchenden Probe werden 0,25 g ($\pm 0,0001$ g) in ein 100 ml Becherglas eingewogen.
- Die Probe wird mit ca. 40-50 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt.
- Dem Becherglas werden 25 ml verdünnte Salzsäure (1:4) hinzugegeben.
- Die Mischung wird 3 bis 5 Minuten auf mittlerer Hitze gekocht.
- Der Inhalt des Becherglases wird in den vorbereiteten Standkolben durch einen Weißbandfilter filtriert.
- Das Becherglas wird mit destilliertem Wasser ausgespült und das Waschwasser dem Kolben hinzugegeben.
- Der Standkolben wird mit destilliertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt und in einem Wasserbad auf 20°C temperiert.
- Nach dem Temperieren wird der Inhalt des Kolbens bis zur Eichmarke aufgefüllt.
- Der Inhalt des Standkolbens wird in ein 250 ml Becherglas gegeben, ein Teflonmagnet hinzugegeben und auf einem Magnetrührer 30 Minuten gerührt.

Während des Rührens wird 0,5 g Bariumchlorid zugegeben, wodurch Bariumsulfat quantitativ ausfällt. Anschließend wird der SO_4^{2-} -Gehalt anhand der Trübung mit dem Photometer bestimmt und in Massen-% angezeigt.

VII Röntgenfluoreszenzanalysen

Tab.VII.1: Röntgenfluoreszenzanalyse und photometrisch bestimmte Sulfatgehalte der Dichtwandmasse Na-230 (Nullprobe); Wiederholungsmessungen zur Bestimmung der Messwertstreuung.

	Röntgenfluoreszenzanalyse [Massen-%]								SO ₄ ²⁻ [M.-%]
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	K	Na	
Messung 1	18,67	7,12	0,71	24,33	4,99	0,82	0,37	0,39	1,90
Messung 2	18,62	7,05	0,70	23,86	4,89	0,79	0,42	0,78	1,55
Messung 3	18,74	7,10	0,71	24,03	4,96	0,70	0,38	0,62	1,34
Messung 4	18,54	6,98	0,71	23,83	4,93	0,71	0,39	0,56	1,87
Messung 5	18,79	7,13	0,71	23,99	4,96	0,79	0,40	0,55	1,78
Messung 6	18,71	7,05	0,70	23,92	5,00	0,72	0,41	0,55	1,40
Messung 7	18,72	7,12	0,71	23,98	4,95	0,72	0,39	0,53	1,07
Messung 8	18,78	7,17	0,72	24,11	4,99	0,79	0,37	0,48	2,12
Messung 9	18,68	7,10	0,71	23,98	4,98	0,81	0,37	0,61	1,74
Messung 10	18,76	7,17	0,71	24,07	4,89	0,77	0,38	0,42	1,74
Statistische Auswertung									
Mittelwert [Massen-%]	18,70	7,10	0,71	24,01	4,95	0,76	0,39	0,55	1,65
Standardabw. [Massen-%]	0,076	0,057	0,0052	0,143	0,039	0,045	0,0163	0,108	0,309
Vertrauensbereich 95% Obere Schranke [Massen-%]	18,75	7,14	0,71	24,11	4,98	0,79	0,40	0,63	1,87
Vertrauensbereich 95% Untere Schranke [Massen-%]	18,65	7,06	0,71	23,91	4,93	0,73	0,38	0,47	1,43

Tab.VII.2: Lagerung in Leitungswasser. Röntgenfluoreszenzanalyse. Dichtwandmasse Na-230.

Lagerung in Leitungswasser								
Röntgenfluoreszenzanalyse [Massen-%]								
28 Tage								
Tiefenbereich	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	K	Na
0-1 cm	18,61	7,17	0,71	24,15	5,01	0,70	0,38	0,48
1-2 cm	18,73	7,10	0,71	24,09	4,95	0,79	0,45	0,70
2-3 cm	18,61	7,07	0,70	23,93	4,96	0,87	0,41	0,76
3-4 cm	18,61	7,09	0,70	23,95	4,90	0,84	0,42	0,79
4-5 cm	18,66	7,08	0,71	24,10	4,96	0,79	0,37	0,78
56 Tage								
Tiefenbereich	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	K	Na
0-1 cm	18,13	7,05	0,69	25,01	5,16	0,79	0,36	0,42
1-2 cm	18,58	7,08	0,70	23,90	4,96	0,83	0,40	0,76
2-3 cm	18,72	7,06	0,71	24,00	4,92	0,79	0,43	0,79
3-4 cm	18,54	7,07	0,71	24,00	4,93	0,79	0,42	0,77
4-5 cm	18,61	7,07	0,70	23,83	5,04	0,84	0,40	0,77
98 Tage								
Tiefenbereich	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	K	Na
0-1 cm	17,81	6,92	0,69	25,50	5,04	0,67	0,41	0,45
1-2 cm	18,60	7,07	0,70	23,97	4,97	0,78	0,42	0,76
2-3 cm	18,56	7,06	0,70	23,93	4,93	0,79	0,41	0,76
3-4 cm	18,61	7,03	0,71	23,92	4,94	0,78	0,41	0,70
4-5 cm	18,52	7,06	0,70	23,84	4,99	0,75	0,41	0,76

Fortsetzung Tab.VII.2:

Lagerung in Leitungswasser								
Röntgenfluoreszenzanalyse [Massen-%]								
135 Tage								
Tiefenbereich	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	K	Na
0-1 cm	17,65	7,02	0,70	26,11	5,08	0,48	0,35	0,36
1-2 cm	18,64	7,10	0,71	24,08	4,90	0,77	0,41	0,73
2-3 cm	18,53	7,08	0,70	23,84	4,90	0,94	0,41	0,78
3-4 cm	18,60	7,08	0,71	23,96	4,92	0,89	0,42	0,82
4-5 cm	18,95	6,82	0,91	23,02	4,79	0,79	0,43	0,78
182 Tage								
Tiefenbereich	Si	Al	Fe	Ca	Mg	S	K	Na
0-1 cm	18,95	6,81	0,90	26,28	4,79	0,72	0,28	0,39
1-2 cm	18,96	6,84	0,90	23,12	4,82	0,73	0,42	0,75
2-3 cm	18,91	6,78	0,90	22,98	4,81	0,71	0,42	0,81
3-4 cm	18,88	6,76	0,90	23,03	4,80	0,83	0,43	0,79
4-5 cm	18,86	6,77	0,90	23,98	4,93	0,74	0,42	0,78