



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

**Modellierung des
reaktiven Stoff-
transports im Nah-
feld eines Endla-
gers**

Kopplung der EMOS-Nah-
feldmodule CLAYPOS und
LOPOS mit thermodyna-
mischen Gleichgewichts-
rechnungen



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

**Modellierung des reaktiven
Stofftransports im Nahfeld
eines Endlagers**

H. C. Moog, S. Keesmann

Braunschweig, Januar 2007

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) unter dem Förderkennzeichen 02 E 9723 gefördert. Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt allein bei den Autoren.

ISBN 978-3-931995-99-7

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Radiolyse	7
2.1	Einleitung	7
2.2	Grundlagen zur Radiolyse im Endlager	7
2.3	Quantifizierung radiolytischer Prozesse	10
2.4	Radiolytische Gasbildung im Endlager	11
2.5	Einflüsse der Radiolyse auf die Chemie im Nahfeld	14
2.5.1	Radiolyse in den Laborsystemen Wasser und NaCl-Lösung	14
2.5.2	Einfluss der Radiolyse auf die Brennstoffkorrosion bei der direkten Endlagerung	17
2.6	Ein Ansatz für ein einfaches Radiolysemodell	18
2.7	Zusammenfassung	20
3	Erweiterung der Datenbasis	23
3.1	Einleitung	23
3.2	Begriffe	23
3.3	Datenimport	24
3.3.1	Übernahme von Daten des INE	26
3.3.2	Übernahme von Daten aus der Datenbasis von NAGRA/PSI	28
4	EQLINK	33
4.1	Kurze Einführung in die Schnittstelle EQLINK	33
4.2	Volumenbilanz	37
4.2.1	Gasphase	38
4.2.2	Feste Phasen	38
4.2.3	Lösungsphase (wässrige Lösung)	39
4.2.3.1	Debye-Hückel-Ansatz	41
4.2.3.2	Pitzer-Ansatz	44
4.2.3.3	4-Parameter-Ansatz	45
4.2.3.4	Dichte reinen Wassers	46
4.2.4	Vergleichende Dichteberechnungen	47
4.2.4.1	Nachrechnung genauer Dichte-Werte einfacher Lösungen	47

4.2.4.2	Nachrechnung von Dichte-Werten komplexer, gesättigter Salzlösungen	52
4.2.5	Volumenbilanz: Implementierung in EQLINK	55
4.3	Optimierung	57
4.3.1	Wasserverbrauch	58
4.3.2	Überspringen von Rechnungen	61
4.3.3	Randbedingungen	63
4.3.4	Manipulationen an der Parameterdatei	66
5	Kopplung von EQLINK an die Nahfeldmodule CLAYPOS und LOPOS des Programmpakets EMOS	69
5.1	Einleitung	69
5.2	Konzeption der Modell-Kopplung	70
5.2.1	Charakterisierung der Nahfeldmodelle	70
5.2.2	Voraussetzungen für die Modellierung chemischer Gleichgewichtssysteme im Nahfeld	73
5.2.3	Charakterisierung des chemischen Gleichgewichtsmodells	75
5.2.4	Methoden für die Ankopplung der Gleichgewichtsbedingung	77
5.2.4.1	Gleichgewichtsbedingte Austauschvorgänge als Steuerparameter	77
5.2.4.2	Modellkopplung durch optimale Steuerung	78
5.2.4.3	Modellkopplung durch operator splitting	79
5.2.4.4	Modellkopplung als Regelungsaufgabe	81
5.3	Beschreibung der Kopplung an die erweiterten Nahfeld-Modelle	83
5.3.1	Kopplung der Gleichgewichtsbedingung an das Modul CLAYPOS	83
5.3.1.1	Das Behältermodell	83
5.3.1.2	Das Transportmodell	86
5.3.1.3	Diskretisierung des Transportmodells	88
5.3.2	Kopplung der Gleichgewichtsbedingung an LOPOS	90
5.3.2.1	Das Strömungsmodell	91
5.3.2.2	Das Transportmodell	95
5.3.2.3	Kopplung des Gleichgewichtsbedingung an das Strömungsmodell	97
5.4	Eingangsdaten der Testrechnungen	102
5.4.1	Daten des Quellterms	102
5.4.2	Daten des Nahfeldmodells CLAYPOS	106
5.4.3	Daten des Nahfeldmodells LOPOS	108

5.4.4	Daten des Biosphärenmodells	110
5.5	Auswirkungen der Kopplung auf die Langzeitsicherheitsbewertung	112
5.5.1	Vergleich von Rechenläufen des Moduls CLAYPOS und seiner Erweiterung	113
5.5.2	Vergleich von Rechenläufen des Moduls LOPOS und seiner Erweiterung	121
5.5.2.1	Ergebnisse für das mit Halit versetzte Grubengebäude	122
5.5.2.2	Ergebnisse für das teils mit Brucit versetzte Grubengebäude	126
5.6	Einordnung der Testrechnungen	134
6	Zusammenfassung	137
7	Anhang	141
7.1	Vergleich Dichteberechnungen	141
7.2	Vergleich von Rechnungen mit der Datenbasis von PSI/NAGRA unter Verwendung von CHEMAPP und PHREEQC	149
	Literatur	161
	Abbildungsverzeichnis	169
	Tabellenverzeichnis	172

1 Einleitung

Das Berechnen von Strömungsfeldern (Strömungsmodellierung) und Transport sowie das computergestützte Modellieren geochemischer Gleichgewichte sind keine neuen Arbeitsgebiete. Jedoch verlief die Entwicklung von Programmen für das eine oder andere über lange Zeit parallel. Das heißt, das in Programmen für die Strömungsmodellierung die Bewegung von gelösten Stoffen in 1D oder 2D, seit einigen Jahren auch in 3D berechnet werden kann, diese Stoffe auf ihrem Transportweg aber keine chemischen Reaktionen eingehen. Umgekehrt wurde in der geochemischen Modellierung lediglich auf die chemischen Reaktionen geschaut, die nach Regel der Gleichgewichts-Thermodynamik beschrieben wurden, ohne dass bei diesen Rechnungen auf Transporteffekte geachtet wurde.

Die Anfänge geochemischer Modellierung liegen zeitlich irgendwo in der Nähe der Publikation von Garrels und Thompson (1962) [1], die die Speziesverteilung in Meerwasser berechneten, damals noch per Hand. Garrels und Mackenzie (1967) [2] fügten dieser Variante eine weitere, sehr wichtige hinzu: sie berechneten die Speziesverteilung in Quellwasser, entfernten ein Aliquot an freiem Wasser und berechneten die Speziesverteilung erneut. Auch diese Berechnungen fanden ohne ein Programm statt. Damit war der Grundstein für die Reaktionspfad-Modellierung gelegt. Dies ist insofern interessant, als damit erstmals die geochemische Modellierung nicht nur eingesetzt wurde, um einen *Zustand*, sondern einen *Prozeß* zu beschreiben.

Das erste halbwegs regulär vertriebene und dokumentierte Programme für die geochemische Modellierung war EQ3/6 (Wolery 1979) [3], dem weitere folgten. Die neuen Programme boten mit der Option der Reaktionspfad-Modellierung die Möglichkeit, dynamische Vorgänge, damit eben auch Transportprozesse, wenigstens implizit zu berücksichtigen. Dabei boten (und bieten) unterschiedliche Modell-Konfigurationen überraschend vielfältige Möglichkeiten. Ganz allgemein wird dabei eine oder mehrere Randbedingungen eines physikochemischen Systems schrittweise modifiziert und jeweils ein neues Gleichgewicht berechnet. Dies reicht von der Titration eines geschlossenen Systems (Titration Model), über Modelle, bei denen Aktivitäten schrittweise geändert werden (Sliding activity paths) zu kinetischen Modellen. Es besteht ferner die Möglichkeit, die Entwicklung eines einzelnen Lösungs-“Packets“ zu betrachten, das durch ein bestimmtes Medium wandert, einfach, indem feste Reaktionsprodukte im nächsten Rechenschritt eli-

minert werden (Local Equilibrium Model). Dieses Konzept kann auch umgedreht werden, indem nach einer Rechnung nur die wässrige Phase entfernt und durch eine „frische“, nicht-reagierte Lösung ersetzt wird. Damit wandert die geochemische Betrachtung nicht mit einem Lösungspropfen mit, sondern ist auf die Entwicklung in einem bestimmten Abschnitt einer Pore fokussiert (Flush Model).

Letztlich sind die genannten Konzepte zwar nützlich, um bestimmte geochemische Prozesse zu verstehen, können eine echte Kopplung zwischen einem Strömungs-Transportmodell und einem geochemischen Rechenprogramm („Reaktiver Stofftransport“) jedoch nicht ersetzen. Zum Einen sind zwei- oder drei-dimensionale Reaktionsräume mit den vorhandenen Methoden geochemischer Modellierung nicht effizient zu erfassen. Zum Anderen sind es gerade die durch geochemische Modellierung berechneten Auflösungs- und Ausfällungsprozesse, die ggf. Transporteigenschaften eines porösen Systems verändern und dadurch indirekt auf das geochemische Geschehen in Nachbarkompartimenten einwirken.

Der Grund, warum Strömungs- und Transport-Programme lange Zeit nicht gekoppelt mit geochemischen Rechnungen liefen, ist sicherlich mit auf den höheren Rechenaufwand zurückzuführen, den eine solche Kopplung mit sich bringt. Ein weiterer Grund liegt in der Komplexität und dem damit verbundenen Aufwand für die Implementierung des reaktiven Stofftransports [4]. Findet die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts nicht simultan mit der Berechnung des Stofftransports statt, sondern erfolgt diskontinuierlich wie in LOPOS und CLAYPOS (Geochemie als „black-box“), stellt sich überdies die Frage nach der adäquaten Kopplungsmethode und letztlich der Effektivität. Wegen der in einigen Systemen offensichtlichen Wichtigkeit, hydraulische und geochemische Effekte miteinander zu koppeln, fanden dennoch weltweit Bemühungen statt, reaktiven Stofftransport zu modellieren.

Reaktiver, teilweise dreidimensionaler Stofftransport ist Stand der Technik und wird an einer Vielzahl von Standorten praktiziert. So lädt die USGS im Internet zum Herunterladen ihres Grundwasserprogramms MODFLOW ein (<http://water.usgs.gov/software/modflow-2000.html>). Das Programm CHEMTARD wird im Internet von der NEA angeboten (<http://db.nea.fr/abs/html/nea-1346.html>). Die Universität Bern bietet ein Programm für "Multicomponent-Multidimensional Reactive Transport" an (<http://db.nea.fr/abs/html/nea-1346.html>). Das Centre d'Informatique Géologique der École Nationale Supérieure des Mines de Paris hat HYTEC entwickelt, das im Zusammenwirken mit dem geochemischen

Rechenprogramm CHESS ebenfalls reaktiven Stofftransport modellieren kann (zweidimensional). Das Programm SHEMAT schließlich realisiert reaktiven Stofftransport in 3D unter Berücksichtigung von sich durch Reaktionen ändernden hydraulischen Eigenschaften, hoher Temperaturen und in gesättigten Salzlösungen [5].

Die Liste der angeführten Programme ließe sich fortführen und soll an dieser Stelle nur darlegen, in welche Richtung die aktuellen Entwicklungen bei der Transportmodellierung laufen: Stofftransport im dreidimensionalen Raum, gekoppelt mit Auflösung und Ausfällung, Ionenaustausch und Adsorption, Kolloidtransport usw.; "verpackt" in Programmen, die neben der eigentlichen Modellierung auch noch benutzerfreundliche Oberflächen zu Verfügung stellen; "öffentlich", da im Internet zum Herunterladen bereitgestellt, mit beigefügten Manuals, Datenbasen und Beispielproblemen.

Zur Analyse der Langzeitsicherheit von Endlagern für radioaktive Abfälle werden Rechenprogramme eingesetzt, mit denen die Freisetzung von Schadstoffen und deren Transport in einem Endlagersystem berechnet werden können. Im Nahbereich der Abfälle wird der Transport wesentlich durch das chemische Milieu beeinflusst, welches u.a. die Löslichkeit und Sorption der Schadstoffe bestimmt. Da sich das chemische Milieu lokal durch Zustrom oder Abstrom von wässriger Lösung ändern kann, ist es sinnvoll, dieses zeitabhängig während einer integrierten Sicherheitsanalyse zu berechnen, d.h. eine thermodynamische Gleichgewichtsberechnung in entsprechende Rechenprogramme zu integrieren.

Aus diesem Grund, und um Anschluß an den internationalen Stand von Forschung und Technik zu finden, setzten in der GRS im Jahre 1998 Bemühungen ein, Strömungs- und Transportmodelle im Nahfeld eines Endlagers mit geochemischen Rechnungen zu koppeln. Im abgelaufenen Forschungsvorhaben „Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des geochemischen Milieus in hochsalinaren Lösungen“, Förderkennzeichen:02 E 9138 4, Laufzeit 1998-2002, wurde das in der GRS verwendete Programm LOPOS, mit dem der Stofftransport im Nahfeld eines Endlagers im Salzgestein modelliert wird, erstmals mit einem geochemischen Rechenprogramm (CHEMAPP) gekoppelt. Die Anbindung von CHEMAPP an LOPOS erfolgte über eine in der GRS entwickelte Schnittstelle namens EQLINK.

Mit dem genannten Vorhaben wurde das Ziel einer Kopplung eines Nahfeldmoduls mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen formal realisiert. Doch es blieben viele Wünsche offen. Defizite betrafen die folgenden Aspekte:

- Andere geochemische Milieus: das Programm LOPOS rechnet das Nahfeld im Salzgestein. Gekoppelte Transportrechnungen in anderen Wirtsgesteinsformationen, etwa im Granit oder Ton, waren nach wie vor nicht möglich.
- Datenbasis: in Bezug auf Radionuklide deckte die Datenbasis nicht den Stand von Wissenschaft und Technik ab. Ebenso stand keine verlässliche Datenbasis für Rechnungen im niedrig-salinaren Lösungsmilieu zur Verfügung.
- Instabilität thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen: insbesondere bei Rechnungen, in deren Verlauf das Lösungsmittel Wasser einen kritischen Wert unterschritt, führten im verwendeten Rechenprogramm CHEMAPP zu Abbrüchen.
- Rechenzeit: die meisten thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen verbrauchten so viel Rechenzeit, dass eine komplette Simulation für 1E6 Jahre mehrere Tage brauchte, während eine ungekoppelte Rechnung in Sekunden oder Minuten fertig war.
- Volumenbilanz: das sich aufgrund von chemischen Reaktionen ändernde Eigenvolumen von Versatzmaterial wirkte sich nicht auf die Transporteigenschaften des Systems aus. Dies war insofern unbefriedigend, als gerade das sich ändernde Versatzvolumen und damit einhergehende Änderungen der hydraulischen Leitfähigkeit signifikant zur Sicherheitsreserve eines Endlagers beitragen können. Die Reaktion von Hartsalz oder Selbstverheilendem Versatz etwa könnte zu einer deutlichen Verringerung des Lösungszutritts zum Abfall und der Migration von Abfallbestandteilen führen. Also ist es sinnvoll, einen solchen Effekt in einem Nahfeldmodul, in dem Lösungszutritt und Migration von Abfallbestandteilen in einem Grubengebäude modelliert werden soll, zu berücksichtigen.

Mit dem hier vorgestellten Vorhaben sollte ein Beitrag geleistet werden, die genannten Defizite zu mindern.

Für die Ergänzung der Datenbasis für Radionuklide wurden auf die aktuellen Daten des Instituts für Nukleare Entsorgung zurückgegriffen. Für niedrig-salinare Lösungsbedingungen wurde die qualitätsgesicherte Datenbasis von PSI/NAGRA zurückgegriffen. Beide Datenbasen mußten erfaßt und so abgelegt werden, dass für entsprechenden Rech-

nungen in der GRS schnell und unkompliziert angepaßte Parameterdateien für gekoppelte Transportrechnungen bereitgestellt werden konnten. Dabei sollte durch Vergleichsrechnungen sichergestellt werden, dass der Datentransfer korrekt verlaufen ist.

Das Programm CLAYPOS, mit dem in der GRS Transportprozesse im Nahfeld eines Endlagers im Ton oder Granit modelliert werden, sollte wie LOPOS mit EQLINK/CHEMAPP gekoppelt werden. Auswirkungen des Reaktionsvolumens sollten hierbei nicht betrachtet werden.

Das kommerzielle Programm CHEMAPP zur Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten sollte durch Änderungen am Quellcode besser auf die speziellen Erfordernisse von geochemischen Rechnungen in wässrigen Lösung abgestimmt werden.

Die Schnittstelle EQLINK sollte so modifiziert werden, dass nach Möglichkeit Neuberechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts auf das notwendige Maß reduziert wird. Volumenbilanzen mußten implementiert werden.

Das Programm LOPOS sollte so geändert werden, dass sich berechnete Reaktionsvolumina auf die hydraulischen Eigenschaften des betrachteten Systems auswirken können. Speziell mit dieser Aufgabe wurde Neuland betreten. Oder, um es mit den Worten von van der Lee und de Windt auszudrücken [6]:

Even fewer models are able to quantify the impact of precipitation and dissolution on the hydrodynamic behaviour (via medium properties such as porosity and permeability), which is an important element in the performance assessment of near-field barriers. [...] It is hoped and expected that future research concerning nuclear waste repositories will include this type of modeling as part of the overall performance assessment of the multi-barrier system.

Schließlich sollte eine Literaturstudie Aufschluß über den aktuellen Stand der Wissenschaft in Bezug auf radiolytische Prozesse im Nahfeld eines Endlagers geben.

2 Radiolyse

2.1 Einleitung

Die durch den Zerfall des radioaktiven Abfalls erzeugte ionisierende Strahlung führt durch Anregung von Molekülen zur Zersetzung chemischer Strukturen. Dieser Vorgang wird als Radiolyse bezeichnet. Unter Endlagerbedingungen sind α -, β - und γ -Strahlung von Bedeutung. Die Neutronenstrahlung ist für die Endlagerung praktisch bedeutungslos; laut [7] führt Neutronenstrahlung selbst bei einer Lagerung abgebrannter Brennstäbe in Korkkernen nur zu einem um sechs Größenordnungen geringeren Energieeintrag gegenüber der α -, β - und γ -Strahlung.

In der Langzeitsicherheitsanalyse von Endlagern werden radiolytische Prozesse hinsichtlich ihres Einflusses auf die Gasbildung und auf die Metallkorrosion untersucht. Als gasbildender Prozess gilt die Radiolyse als weitgehend verstanden und gegenüber anderen Gasbildungsprozessen in der Regel als weniger bedeutend. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der Radiolyse auf die Korrosion komplex und zum Teil stark von Details der Einlagerungssituation abhängig. Viele dieser Vorgänge sind noch nicht völlig verstanden. Belastbare Modelle zur Abschätzung dieser Einflüsse im Rahmen der Langzeitsicherheitsanalyse gibt es offenbar noch nicht. Im Folgenden wird der Wissensstand zu radiolytischen Prozessen, die für die Endlagerung von Bedeutung sind, umrissen, wobei sich die Darstellung wegen der Datenlage auf ein Einlagerungsszenario hochradioaktiver Abfälle im Salz konzentriert.

2.2 Grundlagen zur Radiolyse im Endlager

Die verschiedenen Strahlungsarten werden in unterschiedlicher Weise absorbiert und führen dadurch auch zu unterschiedlichen radiolytischen Effekten. Betrachtet man nur einen Strahlungstyp, so ist dessen radiolytische Wirkung wiederum von der Anfangsenergie der Strahlung und dem durchschnittlichen LET (*linear energy transfer*) abhängig. Dabei ist der LET der Energieverlust eines Teilchens der Strahlung entlang seines Weges durch das absorbierende Medium. Während α - und β -Strahlung entlang des Absorptionsweges ihre Energie allmählich in sehr vielen Wechselwirkungen an das Medium abgeben, verliert ein Photon der γ -Strahlung den wesentlichen Teil seiner Energie durch wenige Wechselwirkungsprozesse [8].

Die Anfangsenergie der α - und γ -Strahlung aus dem radioaktivem Zerfall ist für das zerfallende Nuklid charakteristisch, d. h. sie ist monoenergetisch oder sie besitzt ein diskretes Spektrum mit einer geringen Zahl von Energieniveaus. Die Elektronen der β -Strahlung besitzen dagegen ein kontinuierliches Energiespektrum, wobei das höchste Energieniveau für das erzeugende Nuklid charakteristisch ist [8]. Die Reichweite der Strahlung hängt von ihrem Typ, ihrer Anfangsenergie und dem Medium ab, durch welches sie sich bewegt. Für α - und β -Strahlung sind Reichweiten nach [8] in Luft und Wasser in Tabelle 2.1 angegeben. Dabei bezieht sich die Angabe für die β -Strahlung auf Elektronen mit der für das jeweilige Radionuklid charakteristischen Maximalenergie.

Tab. 2.1 Reichweiten von α - und β -Strahlung unterschiedlicher Anfangsenergie in [m] für Luft und Wasser

	α -Strahlung		β -Strahlung	
	Ra-226 4,8 MeV	Rn-222 5,5 MeV	Sr-90 0,5 MeV	Y-90 2,3 MeV
Luft	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,9	$1,0 \cdot 10^{+1}$
Wasser	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

Für γ -Strahlung kann keine Reichweite angegeben werden. Das Ausbreitungsverhalten dieser Strahlung wird durch die Angabe der Halbwertschichtdicke bezüglich des Absorptionsmediums, innerhalb derer die Dosisleistung statistisch auf die Hälfte abnimmt, beschrieben. Die Halbwertschichtdicke von γ -Strahlung in Wasser liegt für Anfangsenergien von 20 keV bis 4 MeV im Bereich von 0,01 m bis 0,20 m [9].

Die Aktivitäten der drei Strahlungsarten eines Abfallgebundes nehmen in unterschiedlicher Weise zeitlich ab. Bei hochradioaktiven Abfällen dominiert anfangs deutlich die β/γ -Strahlung, die aus dem Zerfall von Sr-90 und Cs-137 und im Fall abgebrannten Brennstoffs auch des Co-60 stammt. Nach einigen hundert Jahren ist diese Strahlung stark abgeklungen, so dass mehrere tausend Jahre lang die Aktivität der α -Strahlung dominiert, bis diese unter die Aktivität langlebiger β/γ -Strahler fällt. Abbildung 2.1 zeigt eine typische Aktivitätsentwicklung des Inventars einer HAW-Kokille.

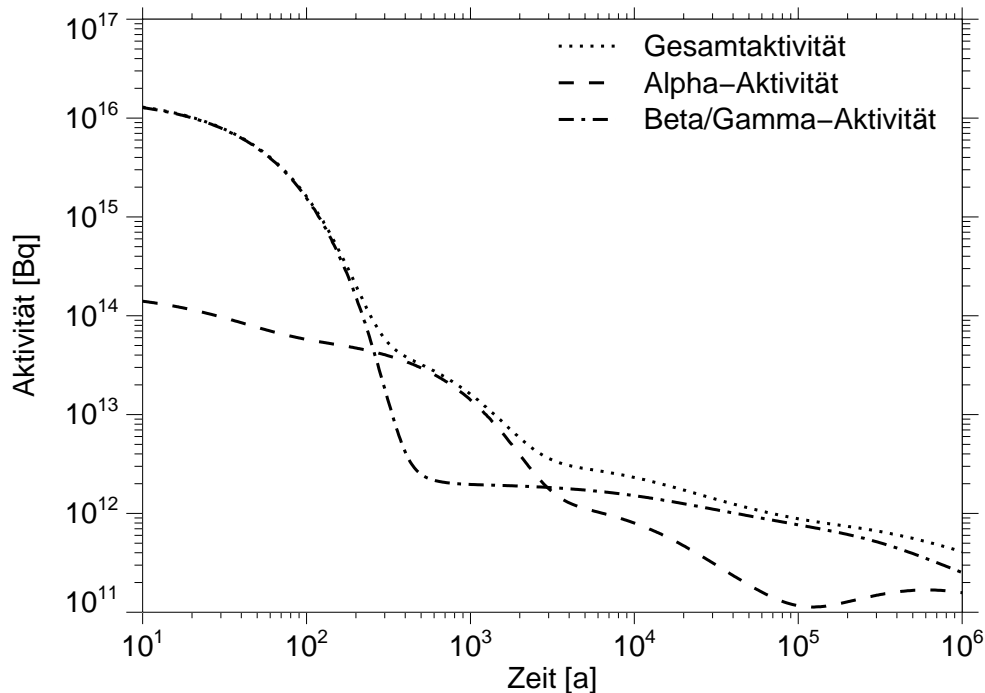


Abb. 2.1 Aktivitätsentwicklung des Inventars einer HAW-Kokille

Bedeutend für radiolytische Effekte im Endlager ist auch das Abschirmvermögen der verschiedenen Abfallbindetypen für die Strahlung. Die α - und β -Strahlung wird, solange sich der Strahler innerhalb eines Abfallgebundes befindet, durch dessen Hülle abgeschirmt. Erst wenn der Behälter ausgefallen, Wasser in den Behälter eingedrungen und Abfallinventar aus den Behältern freigesetzt worden ist, wird α - und β -Strahlung außerhalb des Abfallgebundes radiolytisch wirksam. Im Gegensatz dazu dringt die γ -Strahlung durch die dünnwandige Kokille eines Abfallgebundes mit verglastem HAW. In einem dickwandigen Pollux-Behälter jedoch wird auch die γ -Strahlung praktisch vollständig abgeschirmt. Da für diesen eine Behälterstandzeit von 500 bis 1000 Jahren angenommen wird, ist die γ -Strahlung um Größenordnungen abgeklungen, bevor sie außerhalb des Gebundes wirksam werden kann.

Radiolyse ist in der Langzeitsicherheitsforschung vor allem als gasbildender Prozess untersucht worden, insbesondere bezüglich der Bildung von H_2 , aber auch von O_2 , CO_2 , CO u. a. [7,10]. Die später aufgeführten Daten zeigen, dass wässrige Lösung, die sich im Grubengebäude oder in den Abfallgebunden befindet und radiolytisch zersetzt wird, die zentrale Rolle bei der Gasproduktion spielt. Der Gesamtprozess, auf den sich die Radiolysegasbildungsrate bezieht, besteht aus einem Teilprozess, in dem das bestrahlte Material in zum Teil hoch reaktive Produkte zersetzt wird (Dissoziation), und einem Fol-

geprozess unmittelbar einsetzender chemischer Reaktionen (Rekombination). Zur Unterscheidung zwischen dem eigentlichen Radiolysevorgang und dem Gesamtprozess heißen die Produkte des radiolytischen Teilprozesses primäre Radiolyseprodukte; entsprechend werden die Produktionsraten bezüglich dieses Teilprozesses als primär bezeichnet. Produktionsraten, die sich auf den Gesamtprozess beziehen, werden in Abgrenzung zu den primären Netto-Raten genannt.

Die durch die primären Radiolyseprodukte verursachte „Strahlenchemie“ ist in vielen Einzelfragen nicht oder nur ungenau bekannt. Bereits die Bestimmung einiger kurzlebiger primärer Produkte und ihrer Entstehungsraten ist in einigen Fällen problematisch. Außerdem kann das chemische Milieu Art und Menge der entstehenden Produkte erheblich beeinflussen. Im Endlager sind die Radiolyseprodukte oft die einzigen Oxidantien. Damit kann die Radiolyse für die Korrosion der Behälter und der Abfallmatrix von entscheidender Bedeutung sein. Diese komplexen Vorgänge sind noch nicht völlig erforscht, so dass eine abschließende Bewertung der für die Langzeitsicherheitsanalyse wesentlichen Prozesse noch nicht möglich ist. Für die Modellierung können daher nur Aussagen unter einschränkenden Bedingungen gemacht werden.

Bevor detaillierter auf die Gasbildung und die Beeinflussung des chemischen Milieus durch Radiolyse im Endlager eingegangen wird, werden zunächst die notwendigen Aussagen zur quantitativen Beschreibung radiolytischer Prozesse vorgestellt. Abschließend wird auf die Modellierung einiger dieser Prozesse eingegangen.

2.3 Quantifizierung radiolytischer Prozesse

Bei der Modellierung radiolytischer Prozesse wird meist von einem linearen Zusammenhang zwischen der durch die Strahlung eingebrachten Dosisleistung D und der auf die Masse des absorbierenden Materials bezogenen Produktionsrate N der Radiolyseprodukte ausgegangen,

$$N = GD. \quad (2.1)$$

Der Faktor G wird als G-Wert bezeichnet. Die Abhängigkeit dieses Wertes von der Dosisleistung, dem geochemischen Milieu, dem Druck und der Temperatur wird bei der Modellierung im Rahmen der Langzeitsicherheitsanalyse meist vernachlässigt, da es sich in

der Regel um obere Abschätzungen für die erzeugten Stoffmengen handelt. Da einige Radiolyseprodukte sehr kurzlebig sind und unmittelbar chemisch reagieren, bezieht sich der G-Wert häufig auf den Effekt aus Radiolyse und anschließendem chemischen Prozess. Dies gilt insbesondere für die Angaben von radiolytischen Gasentstehungsraten im Endlager.

Der G-Wert wird traditionell in der Einheit [Moleküle/100 eV] angegeben; seltener findet sich die Angabe in [mol J⁻¹]. Bei der Entstehung von Gasen wird der G-Wert auch in Bezug auf das erzeugte Volumen unter Normbedingungen von 0°C und 101,325 kPa Druck bezogen und in der Einheit [Nm³kg⁻¹Gy⁻¹] angegeben; die Einheit Normkubikmeter [Nm³] gibt das Gasvolumen unter den Normbedingungen an. Die Umrechnungsfaktoren für die genannten Einheiten sind in Tabelle 2.2 zusammen gestellt. Bei der Umrechnung wird die Zustandsgleichung für ideale Gase zugrunde gelegt.

Tab. 2.2 Umrechnungsfaktoren für Einheiten von G-Werten

	$\frac{\text{Moleküle}}{100 \text{ eV}}$	$\frac{\text{Nm}^3}{\text{Gy kg}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{J}}$
$1 \frac{\text{Moleküle}}{100 \text{ eV}} =$	1,00	$2,32 \cdot 10^{-9}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$
$1 \frac{\text{Nm}^3}{\text{Gy kg}} =$	$4,31 \cdot 10^{+8}$	1,00	$4,46 \cdot 10^{+1}$
$1 \frac{\text{mol}}{\text{J}} =$	$9,65 \cdot 10^{+6}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	1,00

Da G-Werte auch in der neueren Literatur häufig in der Einheit [Moleküle/100 eV] angegeben werden, wird diese im Folgenden bei der Darstellung radiolytischer Prozesse verwendet.

2.4 Radiolytische Gasbildung im Endlager

Die Gasbildung durch Radiolyse kann innerhalb und außerhalb der eingelagerten Abfallgebinde statt finden. Die interne Gasbildung ist nur für MAW-Gebinde wegen ihres höheren Wassergehalts und der vorhandenen Organika nennenswert. Die Radiolyse außerhalb der Gebinde kann nach einem Behälterausfall durch ausgetretene Radionuklide verursacht werden oder, im Fall von kokillengelagerten HAW-Abfällen, durch austretende

γ -Strahlung. Der letzt genannte Fall ist wegen den höheren, außerhalb der Gebinde wirk-
samen Dosisraten und der durch die γ -Strahlung verursachten Steinsalzschädigung von
besonderem Interesse.

Eine Quelle der Gasbildung ist die radiolytische Zersetzung der Restfeuchte des umge-
benden Wirtsgesteins. Diese ist für Salz und Granit im Vergleich zu Tonstein gering, was
sich in dem für Tonstein deutlich höheren G-Wert für die Wasserstoffbildung aus Tabelle
2.3 widerspiegelt. Auch für Zement als Matrixmaterial für MAW variiert der G-Wert mit
dessen Wassergehalt. Stehen nach einem Wassereinbruch im Salz große Mengen ge-
sättigter Salzlösung direkt an den Abfallgebinden an, führt dies zu einer wesentlichen Er-
höhung der Gasbildung, wie der in Tabelle 2.3 aufgeführte G-Wert für NaCl-Lösung zeigt.

Tab. 2.3 $G(H_2)$ -Werte für Wirtsgesteine, Versatzmaterial, Abfallmatrixmaterial, und
Lösung in [Moleküle/100eV], [10,11]

Material	γ -Strahlung
Salz (Wirtsgestein, Versatz)	0,0009
Granit (0,5% Wassergehalt)	0,004
Ton / Tonstein	0,022 bis 0,11
Zement (Abfallmatrix)	0,06 bis 0,30
gesättigte NaCl-Lösung ^a	0,6

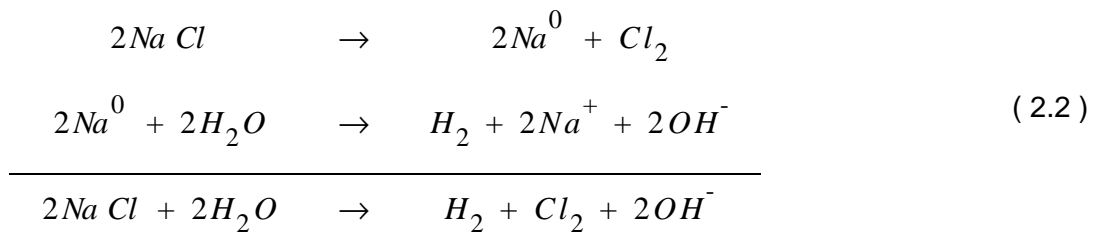
a. primäre G-Werte aus [11] laut [12] verwendbar

Die radiolytische Bildung von Wasserstoff hängt auch vom chemischen Milieu ab. So wer-
den in gesättigten Salzlösungen höhere Wasserstoffbildungsraten beobachtet als in ge-
ring mineralisierten Lösungen [11]. Der Grund dafür ist, dass bei Lösungen mit hohen
Ionenstärken die Radiolyseprodukte stabilisiert werden, während in gering mineralisier-
ten Lösungen viel eher Rückreaktionen auftreten.

Weiterhin zeigen einige experimentelle Arbeiten, dass die radiolytische Bildung von Was-
serstoff nur bis zu einem vom jeweiligen chemischen Milieu abhängigen Sättigungsdruck-
druck erfolgt [10,13], der z. B. in [14, 15] mit etwa 3,5 MPa bestimmt wurde. Der Sätti-
gungsdruck kann sich beispielsweise bei NaCl-Lösung bereits durch geringe

Bromidmengen stark verändern [12]. Da kein Modell für diese Abhängigkeit des Sättigungsdruckes existiert, kann dieser als einschränkender Effekt der Gasproduktion in der Modellierung praktisch nicht berücksichtigt werden.

Die γ -Strahlung kann bei der Einlagerung von HAW-Kokillen im Salz zur direkten Radio-lyse des umgebenden Steinsalzes führen. Die radiolytische Zersetzung der NaCl-Kristall-struktur wird als Strahlenschädigung des Steinsalzes bezeichnet, die bis zu einer Entfer-nung von 0,5 m vom Kokillenmantel auftritt [16]. Diese bewirkt die Bildung von Chlorgas und kolloidalem Natrium, das bei einem Wasserzutritt nach folgender Reaktion umge-setzt wird:



Dadurch entsteht Wasserstoff und Wärme. Eine Dosis von 85 kGy im Salz führt zur Bil-dung von 1 mol-% kolloidalen Natrium [16]. Nach in [16] zitierten Messungen wird höchstens $\epsilon=0,07\%$ der Dosis in dieser Form gespeichert, so dass laut [17] mit 0,1% der absorbierten Strahlungsenergie die Natriumbildung in jedem Fall nach oben abge-schätzt werden kann. Aus der Menge N_{NaCl} Steinsalz in Mol, das die Dosis D aufge-nommen hat, ergibt sich hieraus als Abschätzung für die Menge entstandenen Wasser-stoffs die Gleichung

$$N_{H_2} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon D}{85 \text{ kGy/mol-\%}} N_{NaCl} . \quad (2.3)$$

Dies entspricht einem G-Wert von 10^{-9} Mol pro Gray und Kilogramm Salz bzw. 10^{-2} Mo-leküle/100 eV erzeugten Wasserstoffs für $\epsilon=0,1\%$, falls das gesamte gebildete Natrium-kolloid bei ausreichendem Wasserzutritt reagiert. Findet kein Wasserzutritt statt, ist nach Proben aus Gorleben die verfügbare Wassermenge mit höchstens 0,04 Gew.-% des Steinsalzes begrenzt, [17]. Ebenso verringert die Rekombination von Na^0 und Cl_2 zu NaCl die Gasproduktion.

Bewertung des Umfangs radiolytischer Gasbildung

Innerhalb von Gebinden für hochaktive Abfälle (HAW, abgebrannter Brennstoff) findet nach [10] keine nennenswerte Gasbildung statt. In [10] wird auch für LAW und MAW bei der Abschätzung der Gasbildung aus Korrosion, biologischen Abbau und Radiolyse, der radiolytische Beitrag innerhalb wie außerhalb der Gebinde vernachlässigt. Für ein Endlager im Salz ist die radiolytische Gasbildung im Wirtsgestein und im Versatz mit geringer Restfeuchte klein. Der für Salzstein in Tabelle 2.3 angegebene G-Wert ist deutlich kleiner als für die anderen aufgeführten Formationen. Die größten auf Radiolyse beruhenden Gasmengen entstehen durch die Zersetzung der in das Endlager zugetretenen Lösung. Die durch HAW verursachte radiolytische Gasbildung kann in diesem Fall die durch Korrosion bei extrem niedrigen Korrosionsraten entstehende übersteigen [10]. Nach Angaben in [18] beträgt für HAW die kumulierte Gasbildung durch Steinsalzsäure bis zu 2 Nm^3 auf einen Meter Bohrlochlänge (BLL), während durch die Zersetzung der Lösung 10 bis $200 \text{ Nm}^3/\text{m-BLL}$ entstehen können. Die Gasbildung durch Behälterkorrosion wird dort mit $50 \text{ Nm}^3/\text{m-BLL}$ abgeschätzt.

2.5 Einflüsse der Radiolyse auf die Chemie im Nahfeld

Neben gasförmigen Produkten entstehen bei der Radiolyse Verbindungen, die das chemische Milieu im Endlager beeinflussen, [19, 20]. Dabei spielen die primären Produkte der Radiolyse von wässriger Lösung eine wichtige Rolle. Da die radiolytischen Entstehungsraten dieser Produkte ihrerseits milieuhängig sind, werden Ergebnisse bzgl. der Laborsysteme Wasser und NaCl-Lösung gegenüber gestellt. Anschließend wird der Einfluss der Radiolyseprodukte auf die Brennstoffkorrosion diskutiert.

2.5.1 Radiolyse in den Laborsystemen Wasser und NaCl-Lösung

In [8] werden als primäre Produkte der Wasserradiolyse $\cdot H$, $\cdot OH$, H_2 , H_2O_2 und $\cdot HO_2$ genannt. Statt HO_2 finden sich aber auch Angaben zu H^+ und OH^- sowie O_2^- , [19]; auch H_3O^+ wird aufgeführt. Tabelle 2.4 stellt G-Werte zur Wasserradiolyse aus der Literatur zusammen. Auffällig ist bei einem Vergleich der G-Werte der γ -Radiolyse in den ersten beiden Spalten, dass nach [19] die Radiolyse offenbar zu einer Verschiebung des pH-

Wertes in den sauren Bereich führt. Dieser Unterschied zu anderen Literaturangaben wird in [19] nicht diskutiert. Die dort für die G-Werte der α -Radiolyse aufgeführten Intervalle stammen aus Angaben in [21] zu Strahlungen unterschiedlicher Anfangsenergien.

Die G-Werte der Radiolyse reinen Wassers können für reaktive Produkte nicht als Erzeugungsraten unter Endlagerbedingungen verwendet werden. Denn sowohl die primären radiolytischen Produktionsraten wie die chemischen Folgereaktionen können vom konkreten chemischen Milieu abhängen, wie Tabelle 2.5 mit den G-Werten der Radiolyseprodukte konzentrierter *NaCl*-Lösung gegenüber denen reinen Wassers belegt. Die drei angegebenen Datensätze zur γ -Strahlung stammen aus unterschiedlichen in [11] angegebenen Quellen und veranschaulichen in ihrer Bandbreite die Schwierigkeit bei der Ermittlung geeigneter Produktionsraten; in [11] wird zur Modellierung auf die Spalte C zurück gegriffen.

Tab. 2.4 G-Werte primärer Radiolyseprodukte von Wasser in [Moleküle/100 eV] für γ/β - und α -Strahlung nach [8,21] bei pH 3 bis 13 und [19] bei pH 7

	γ/β [8,21]	γ/β [19]	α [21]	α [19]
e^-_{aq}	2,63	2,66	0,13 - 0,42	0,06
$\cdot H$	0,55	0,55	0,14 - 0,50	0,21
$\cdot OH$	2,72	2,67	0,1 - 0,55	0,24
H_2	0,45	0,45	1,11 - 1,7	1,30
H_2O_2	0,68	0,72	0,92 - 1,3	0,985
$\cdot HO_2$	0,008	-	0,07 - 0,35	-
H^+	-	2,76	-	0,30
OH	-	0,1	-	0,002
H_2O	-4,08	-6,87	-2,63 bis -3,34	-2,71
O_2^-	-	0	-	0,22

Wesentliche Netto-Produkte der Radiolyse der Lösung sind H_2 , O_2 , ClO_3^- und $HClO$ [15, 11]. Hypochlorige Säure ($HClO$) ist allerdings chemisch nicht stabil. Bei der α -Radiolyse entstehen etwa die doppelten Mengen an H_2 und O_2 und größere Mengen an $HClO$ und ClO_2^- als bei der γ -Radiolyse [22]. Die Entstehungsraten der wesentlichen Nettoprodukte

te H_2 , O_2 und ClO_3^- aus der γ -Radiolyse gesättigter NaCl-Lösung sind in Tabelle 2.6 aufgeführt und gemäß [15] proportional zur Dosisleistung, während die Konzentration der übrigen Produkte bei etwa 1 kGy stationär wird.

Tab. 2.5 G-Werte primärer Radiolyseprodukte von NaCl-Lösung in [Moleküle/100 eV] für γ -Strahlung (5,3 mol/l NaCl, verschiedene Datensätze) und α -Strahlung (5,0 mol/l NaCl) [11]

	γ -Strahlung			α -Strahlung
	A	B	C	
H_2O_2	0,19	0,11	0,08	0,23
H_2	0,60	0,51	0,60	1,52
$\cdot H$	0,23	0,76	0,10	0,26
e_{aq}^-	3,51	3,63	3,90	0,05
$\cdot OH$	0,69	1,17	0,06	0,06
OH	0,36	0,39	0,75	2,08
H^+	0,00	0,00	0,00	-
Cl^-	-7,24	-7,37	-8,55	-3,76
Cl_2^-	2,87	2,68	2,49	-
$ClOH$	0,00	0,00	0,33	0,55
Cl_3^-	0,50	0,67	1,08	1,07
H_2O	-1,43	-1,78	-1,30	-3,25

Tab. 2.6 Netto-G-Werte in [Moleküle/100eV] für γ -Radiolyse von 5,3 mol/l NaCl-Lösung, [11]

H_2	O_2	ClO_3^-
0,6	0,16	0,074

Es wurde beobachtet, dass geringe Br^- -Zusätze, die als Verunreinigungen im Steinsalz des Endlagers auftreten, zur Bildung anderer Produkte in anderen Mengenverhältnissen führen, [23]. Ebenso hat Eisen Einfluss auf die chemische Reaktion bei der Radiolyse. Zu diesen Effekten liegt bisher noch kein ausreichendes Wissen und Aussagen vor. Ihre Untersuchung ist Bestandteil laufender Forschungsarbeiten.

Netto-Produkte der Radiolyse sind i. A. Oxidationsmittel, die als solche Folgereaktionen mit anderen Konstituenten des Nahfeldes eingehen werden. Dies hat Auswirkungen auf die Korrosion der Behälter und die Zersetzung der Abfallmatrix.

2.5.2 Einfluss der Radiolyse auf die Brennstoffkorrosion bei der direkten Endlagerung

Der Einfluss von α - und γ -Strahlung auf die Brennstoffkorrosion und damit auch der Schadstoffmobilisierung ist signifikant, [19,20]. γ -Strahlung führt bei Korrosion von UO_2 in Wasser gegenüber α -Strahlung zu höheren Korrosionsraten. Dies wird in [19] auf die höheren Bildungsraten für Radikale, Tabelle 2.4, zurück geführt. Bei α -Strahlung wird das H_2O_2 als wesentliche Ursache für die Korrosionsprozesse verantwortlich gemacht [19,20]. Gemäß den primären G-Werten für gesättigte NaCl-Lösung aus Tabelle 2.5 lässt sich nach den Daten der Spalte C keine höhere Radikalbildung bei γ -Strahlung gegenüber α -Strahlung feststellen, jedoch bei den Spalten A und insbesondere B.

Der durch die γ -Radiolyse initiierte Prozess ist nach [19] besser verstanden als der durch die α -Radiolyse beeinflusste. Die Korrosion des bestrahlten UO_2 vollzieht sich laut [19] in zwei Schritten:

- Bildung einer dünnen UO_{2+x} -Schicht (stöchiometrisch nahe $\text{UO}_{2,33}$);
- oxidative Auflösung der Schicht durch Bildung löslicher U(VI)-Komplexe.

Unter Endlagerbedingungen herrscht i. Allg. ein reduzierendes chemisches Milieu. Durch die Radiolyse können sich lokal oxidierende Bedingungen einstellen. Das im Salz entstehende Hypochlorit erzeugt ein hohes Redoxpotential der Lösung, das die Auflösung abgebrannter Brennstäbe beschleunigen und zur Oxidierung von Actiniden in ihren höchsten Oxidationszustand, der meist auch der löslichste ist, führen kann. Welche Spezies die Oxidation von U(IV) bedingen, ist bisher nicht genau bekannt, wobei wahrscheinlich primär gebildete Radikale eine große Bedeutung haben. Diese konnten wegen ihrer Kurzlebigkeit speziell in gesättigten Salzlösungen noch nicht ausreichend charakterisiert werden. In verdünnter wässriger Lösung ist offenbar H_2O_2 für den Korrosionsprozess bedeutsam. Allerdings ist die chemische Umsetzung von UO_2 mit H_2O_2 im Endlager viel langsamer als die im Experiment beobachtete, was wieder auf den Einfluss von Radikalen zurück zu führen ist.

In [20] wird für ein Endlager im Granit nur auf den Einfluss der α -Strahlung auf den Korrosionsprozess der Brennstoffmatrix eingegangen, da angenommen wird, dass die γ -Strahlung während der Behälterstandzeit so weit abgeklungen ist, dass sie nicht mehr im Korrosionsmodell berücksichtigt wird. In die Modellierung geht bezüglich der Radiolyseprodukte lediglich ein effektiver G-Wert des H_2O_2 ein, der mit 0,01 Moleküle/100 eV angegeben wird. Der Bericht zeigt als wesentliches Ergebnis die Begrenzung der Brennstoffkorrosion durch Reduktionsmittel des Bentonits und Fe^0 des Behälterstahls auf, indem unter verschiedenen Randbedingungen die Eindringtiefe der Redoxfront berechnet wird. Erwähnt wird die experimentelle Beobachtung, dass hohe Partialdrücke des Wasserstoffs (5 MPa) zu einer dramatischen Verringerung der Brennstoffauflösung führen können.

2.6 Ein Ansatz für ein einfaches Radiolysemodell

Es wird ein Endlager im Salz mit in Bohrlöchern eingelagerten HAW-Kokillen betrachtet. Dabei wird angenommen, dass NaCl-Lösung in das Lager Zutritt. Für andere saline Lösungen wie z. B. Q-Lösung liegen bisher keine ausreichenden Daten vor. Durch die Kokillenwand wird die α - und β -Strahlung abgeschirmt, so dass nur γ -Strahlung außerhalb der Kokille radiolytisch wirksam wird. Von einer Mobilisierung des Inventars wird an dieser Stelle nicht ausgegangen. Die γ -Strahlung führt zur Radiolyse im Wirtsgestein und in der ggf. eingedrungenen Lösung. Die Strahlenschädigung von Steinsalz durch HAW in dünnwandigen Kokillen in einem Bohrloch zieht erst nach einem Laugenzutritt die Entstehung von Wassertoff, Sauerstoff und Chlorverbindungen nach sich. Nach [24] sind die möglichen mechanischen Auswirkungen der Reaktionen nach dem Laugenzutritt hinsichtlich der Langzeitsicherheit unbedenklich und können durch eine geeignete Auslegung des Endlagers minimiert werden.

Gemäß [13] beträgt die γ -Dosisleistung an der Kokillenoberfläche 347 Gy/h bis 700 Gy/h und im arithmetischen Mittel bei über 672 vermessenen Kokillen 515 Gy/h. Für die Abschätzung der Dosis wird ein Ansatz aus [25] für die Dosisleistung $\dot{D}(t)$ zum Zeitpunkt t an der Kokillenoberfläche verwendet, bei dem sich der Zeitpunkt 0 auf den Beginn der Zwischenlagerzeit bezieht.

$$\dot{D}(t) = \dot{D}_0 \left((1 - 10^{-4}) 2^{-\frac{t}{31 \text{ a}}} + 10^{-4} 2^{-\frac{t}{77000 \text{ a}}} \right) \quad (2.4)$$

Die im Endlager über einen Zeitraum t an der Kokillenoberfläche eingetragene Dosis berechnet sich dann durch

$$D_K(t) = \int_{t_Z}^{t_Z+t} \dot{D}(s) ds, \quad (2.5)$$

wobei t_Z die Zwischenlagerzeit und s die Integrationsvariable bezeichnet. Mit einer angenommenen Zwischenlagerzeit von $t_Z = 30 \text{ a}$ ergibt sich hieraus für den Mittelwert $D_0 = 515 \text{ Gy/h}$ eine Abschätzung der γ -Gesamtdosis D_K von 153 MGy an der Kokille nach einer Million Jahre. Für die angegebene Bandbreite der Anfangsdosisleistung ergibt sich für die Gesamtdosis eine Streuung von 104 MGy bis 208 MGy.

Bei der Absorption der Strahlung ist deren Schwächung mit zunehmenden Abstand von der Kokille zu berücksichtigen. Der Kokillenradius R beträgt 0,215 m. Die pro Meter Bohrloch vom Steinsalz absorbierte Strahlungsenergie berechnet sich nach [24] dann gemäß

$$E = D_K \rho_{\text{Steinsalz}} 2\pi \int_R^{\infty} x e^{-\alpha(x-R)} dx = 234,3 \text{ kg/m } D_K, \quad (2.6)$$

wobei die Dichte des Steinsalzes mit $\rho_{\text{Steinsalz}} = 2170 \text{ kg/m}^3$ und der Absorptionskoeffizient für Steinsalz mit $\alpha = \ln(2) / 0,043 \text{ m}$, [24], angesetzt ist. Die Integrationsvariable x bezeichnet den Abstand zur Mittelachse des Kokillenzylinders.

Die Absorption in der Lauge wird mit einem Massen-Energieabsorptionskoeffizienten $\mu/\rho_{\text{Lauge}} = 2,1 \text{ m}^{-1}$ bei $\rho_{\text{Lauge}} = 1200 \text{ kg/m}^3$ und einem Dosisaufbaufaktor von $B = 1,5$ berechnet [26]. Dabei wird angenommen, dass sich die Lauge in einem $d = 0,1 \text{ m}$ breiten Ringspalt um die Kokille befindet.

$$\begin{aligned}
 E &= D_K \rho_{\text{Lauge}} 2\pi B \int_R^{R+d} x \frac{R}{x} e^{-\mu(x-R)} dx & (2.7) \\
 &= D_K \rho_{\text{Lauge}} 2\pi B R \frac{1 - e^{-\mu d}}{\mu} = 404,4 \text{ kg/m } D_K
 \end{aligned}$$

Die daraus errechnete insgesamt mögliche Wasserstoffmenge aus der Steinsalzschädigung beträgt $0,86 \text{ Nm}^3$ auf einen Meter Bohrlochlänge (G-Wert $0,01 \text{ Moleküle}/100 \text{ eV}$), während aus der Radiolyse der Lauge (mit $0,6 \text{ Moleküle}/100 \text{ eV}$) $86,1 \text{ Nm}^3/\text{m}$ entstehen können. Für die Netto-Radiolyseprodukte aus Tabelle 2.6 ergeben sich die in Tabelle 2.7 angegebenen Mengen nach einhundert, eintausend und einer Million Jahren.

Tab. 2.7 Mengenentwicklung der wichtigsten Netto-Radiolyseprodukte in Lauge in [mol / m-Bohrlochlänge]

	100 a	1 000 a	1 000 000 a
H_2	2326	2614	3867
O_2	626	697	1031
ClO_3^-	287	322	477

2.7 Zusammenfassung

Die zur radiolytischen Gasbildung in Abschnitt 2.4 zusammen gestellten G-Werte legen nahe, dass die bisherige Parametrisierung in LOPOS bzw. REPOS, die noch auf die Modellierung in [27] zurück geht, die tatsächliche Gasbildung deutlich überschätzt. Außerdem wird ein G-Wert für die Wasserstoffbildung aus der Steinsalzschädigung von $0,01 \text{ Moleküle}/100\text{eV}$ aus den Daten und Mechanismen dieses Prozesses errechnet. Dieser Wert bestätigt zusammen mit den Berechnungen entstandener Gasmengen in Abschnitt 2.6, dass der entscheidende radiolytische Gasbildungsprozess bei einem Zutritt wässriger Lösung in das Endlager statt findet, dem gegenüber andere radiolytische Gasbildungsprozesse praktisch nicht ins Gewicht fallen. Die Abschätzung der Gasmengen wurde mit aktuellen Daten der Dosisleistung von HAW-Kokillen und dem empirischen Ansatz (2.4) für die zeitliche Entwicklung der Dosisleistung unter Berücksichtigung der Zwischenlagerzeit berechnet.

Die Darstellung des Einflusses der Radiolyse auf die chemische Entwicklung im Nahfeld mit Konsequenzen für die Brennstoffkorrosion beruht auf dem Übersichtsartikel [19], sowie [15,17] für ein Szenario im Salz und [20] im Granit. Die Erforschung dieser Prozesse ist nicht abgeschlossen. Dies erschwert es, die für die Langzeitsicherheitsuntersuchung wesentlichen Prozesse zu bestimmen. Da diese Vorgänge die Freisetzung der Radionuklidinventare aus den Abfallgebänden beeinflussen, ist ein umfassender Überblick über die Strahlenchemie im Nahfeld und deren für die Langzeitsicherheitsanalyse geeignete Modellierung in Zukunft wünschenswert. Die bestehenden Modelle, die die chemischen Reaktionen mit unterschiedlichem Erfolg abbilden, sind zu detailliert und zu spezifisch an das jeweilige Laborsystem angepasst.

3 Erweiterung der Datenbasis

3.1 Einleitung

Zur Bewertung der Langzeitsicherheit eines Endlagers wird in der GRS das Programmpaket EMOS eingesetzt [28]. In dem früher bearbeiteten Vorhaben "Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des geochemischen Milieus in hochsalinaren Lösungen" (Förderkennzeichen: 02 E 9138 4, Laufzeit: 01.10.1998 bis 30.09.2002) wurde erstmals eine Kopplung zwischen dem EMOS-Modul LOPOS und CHEMAPP, einer thermochemischen Programm-Bibliothek zur Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen [29, 30, 31], formal realisiert. Über diese Arbeiten wurde früher berichtet [32].

Um die Rechenmöglichkeiten von EMOS aus geochemischer Sicht auf dem aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik zu halten, wurden im Rahmen dieses Projekts eine Aktualisierung und Erweiterung der thermodynamischen Datenbasis vorgenommen.

3.2 Begriffe

Zum besseren Verständnis dieses Berichtes sollen zunächst einige Begriffe erklärt werden.

- Systemkomponente: ein kleinster, nicht weiter aufteilbarer Bestandteil eines Systems. Im chemischen Sinne sind dies Elemente. Im Zusammenhang mit der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung, wie sie im Rahmen dieses Projektes durchgeführt wurde, sind Systemkomponenten im Allgemeinen Elemente. Allerdings muß dies nicht so sein. Je nach Fragestellung kann eine Transformation der Datenbasis sinnvoll sein, bei der bestimmte Verbindungen aus Elementen die Rolle von Systemkomponenten übernehmen.
- Phase: im thermodynamischen Sinn ein Ausschnitt eines Systems, innerhalb dessen physikalische und chemische Eigenschaften homogen sind. Gasphase (gasförmig), wässrige Lösung (flüssig), stöchiometrisch definierte Mineralphasen und feste Lösungen (fest) sind Beispiele für verschiedene Phasen.
- Phasenkonstituent: aus Systemkomponenten zusammengesetzte einzelne Bestandteile, die in ihrer Gesamtheit eine Phase konstituieren. CO₂ ist ein Konstituent der Gasphase, SO₄²⁻ ein Konstituent der wässrigen Phase.

- Datenbasis: ein Kompendium primärer und abgeleiteter, untereinander konsistenter Daten von Phasenkonstituenten. Primäre Daten werden unter Angabe der Quelle ohne Ableitung in der Datenbasis vermerkt. Abgeleitete Daten errechnen sich anhand thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten aus anderen primären oder abgeleiteten Daten. Eine Datenbasis stellt somit ein Geflecht untereinander verknüpfter Daten dar. Eine Änderung bestehender primärer Daten kann, entsprechende Verknüpfungen vorausgesetzt, die Änderung anderer Daten zur Folge haben. In einer thermodynamischen, konsistenten Datenbasis stehen folglich die meisten Daten in Beziehung zueinander. Wird ein Ausschnitt dieser Daten in eine Umgebung überführt, in der diese technisch nicht mehr miteinander verknüpft sind (z. B. eine Tabelle in einem Abschlussbericht oder eine Parameterdatei), ist die Änderung einzelner Daten nicht mehr zulässig, da diese zu Inkonsistenzen und damit fehlerhaften Rechnungen führen kann.
- Parameterdatei: ein Ausschnitt aus einer Datenbasis, in der Regel als Text-Datei. Das Format wird dem Programm angepaßt, das die thermodynamische Modellierung durchführen soll. Jedes geochemische Rechenprogramm, sei es nun EQ3/6, PHREEQC oder CHEMAPP, braucht eine speziell formatierte Parameterdatei.

3.3 Datenimport

Der überwiegende Teil der für Rechnungen mit LOPOS oder CLAYPOS verwendeten thermodynamischen Parameter entstammt vier Quellen: dem Abschlussbericht des Instituts für Nukleare Endlagerung (INE) für das Projekt „Sicherheitstechnische Einzelfragen, Geochemische Prozesse bei der Ausbreitung von Schadstoffen aus einem Endlager für radioaktive Abfälle“ [33, Anhang C, S. 331 ff.] (Radionuklide, hochsalinare Lösungen), der Datenbasis von PSI/NAGRA [34] (niedrig-salinare Lösungen einschließlich Radionukliden), einem Parameterfile für das geochemische Rechenprogramm EQ3/6 („data0.ypf“) [35], das im Rahmen des Yucca Mountain Projekts in den USA erstellt wurde und Band 9 der Serie „Chemical Thermodynamics“ der NEA [36].

Nähere Informationen darüber, wie die Parameterdatei für EQ3/6 erstellt wurde, sind einem Bericht des DOEs zu entnehmen [37]. Bei Daten, die data0.ypf entnommen wurden, handelt es sich in aller Regel um Gleichgewichtskonstanten für die Bildung dieser Kon-

stituenten. Zum Teil liegen diese in der Parameterdatei für unterschiedliche Temperaturen vor. Es werden stets nur Werte für folgende Temperaturen angegeben (in °C): 0, 25, 60, 100, 150, 200, 250, 300.

Der NEA-Datenbasis entnommene Daten sind zumeist Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien für Basisspezies. Gleichgewichtskonstanten wurden übernommen für die Bildung verschiedener Se-Spezies.

Gleichgewichtskonstanten für thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen mit CHEMAPP mußten in Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien umgerechnet werden. Dazu wird zunächst die Freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie G_r^\ominus für die betreffende Temperatur berechnet nach

$$G_r^\ominus(T) = \sum_i \nu_i G_{f,i}^\ominus = -RT \ln K(T) \quad (3.1)$$

In dieser Gleichung sind die Freien Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $G_{f,i}^\ominus$ für alle Produkte und Edukte in der entsprechenden Reaktion enthalten (mit den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten als Vorfaktoren). Umformen ergibt $G_{f,i}^\ominus(T)$ für das interessierende Produkt. Diese Rechnung wurde beispielhaft in [32, Kapitel 7.2] dargestellt.

Führt man diese Umrechnung für die Standardtemperatur 298,15 K aus, so erhält man genau eine Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie. In der Parameterdatei für EQ3/6 sind aber auch polytherme Daten enthalten. Als Ergebnis erhält man dann für n Temperaturen (= n Gleichgewichtskonstanten in der Parameterdatei) ebensoviele Freie Gibbs'sche Standardbildungsenthalpien $G_{f,i}^\ominus(T)$. Diese werden an folgende Temperaturfunktion angepaßt:

$$G_{f,i}^\ominus(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + (F/T) \quad (3.2)$$

Die Fit-Parameter A bis F werden gespeichert und bei Bedarf in eine Parameterdatei für CHEMAPP aufgenommen.

Mit von INE oder PSI/NAGRA übernommenen Daten wurden Testrechnungen durchgeführt. Bei diesen Kontrollrechnungen ging es nicht darum, realistische Szenarien abzubilden, sondern durch einen numerischen Vergleich der Resultate zu prüfen, ob Gleichgewichtskonstanten korrekt umgerechnet bzw. Pitzer-Parameter korrekt übertragen wurden. Es ging in beiden Fällen darum, zu dokumentieren, dass bei Verwendung der übernommenen Daten Rechnungen mit CHEMAPP äquivalent mit EQ3/6- bzw. PHREEQC-Rechnungen sind.

3.3.1 Übernahme von Daten des INE

Um zu gewährleisten, dass in der GRS gekoppelte Transportrechnungen mit Radionukliden, soweit es die geochemische Seite betrifft, gemäß dem aktuellen Stand der Wissenschaft stattfinden, wurde ein vollständiger Abgleich mit den publizierten Daten des INE vorgenommen. Als Quelle diente der Abschlussbericht des Projektes „Sicherheitstechnische Einzelfragen, Geochemische Prozesse bei der Ausbreitung von Schadstoffen aus einem Endlager für radioaktive Abfälle“ [33, Anhang C, S. 331 ff.]. Es würde zu weit führen, alle Lösungsspezies und Festphasen einzeln aufzulisten. Der interessierte Leser wird auf den genannten Bericht verwiesen.

Für folgende Elemente wurden Daten aus dem Abschlussbericht entnommen: Th, U, Np, Pu, Am, Tc und Cm. Wenn die Wahl bestand zwischen Gleichgewichtskonstante und Freier Gibbs'scher Standardbildungsenthalpie (die vermutlich oft aus der Gleichgewichtskonstanten berechnet wurde), so wurde stets die Gleichgewichtskonstante nebst der dafür angegebene Reaktionsgleichung übernommen. Zum einen sollte damit die Konsistenz zu bereits in der Datenbasis der GRS vorhandenen Daten gewährleistet werden. Zum Anderen sollten dadurch unvermeidliche Rundungsfehler minimiert werden, die sich unweigerlich ergeben, wenn mit solchen Werten weitergerechnet wird. Davon abgesehen entspricht es guter wissenschaftlicher Praxis, sich an Primärdaten statt an daraus abgeleiteten Folgewerten zu orientieren.

Für viele der angegebenen Elemente wurden Lösungskonstituenten und Festphasen mit unterschiedlicher Oxidationszahl des Radionuklids aufgelistet. Verwendet man eine Parameterdatei, in der für mehrere Radionuklide jeweils unterschiedliche Oxidationsstufen auftreten, so führt dies in einer thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung unweigerlich dazu, dass es zwischen einzelnen Radionuklidspezies zu Redoxreaktionen kommt.

Solche Reaktionen machen aus Sicht der Gleichgewichtsthermodynamik durchaus Sinn. Jedoch muß das Ergebnis solcher Rechnungen aus zweierlei Gründen mit Vorsicht betrachtet werden. Erstens wird es für Redoxreaktionen zwischen Radionuklidsspezies in einer gesättigten Salzlösung kaum experimentelle Belege geben. Zweitens können Redoxgleichgewichte über lange Zeiträume bestehen, weil ein für die Bildung der - thermodynamisch eigentlich günstigeren - Reaktionsprodukte kein Reaktionsmechanismus zur Verfügung steht.

Bei vielen der in der Datenbasis des INE aufgeführten Lösungsspezies handelt es sich um Komplexe, unter anderem mit Hydroxid und/oder Carbonat. Die Berücksichtigung solcher Komplexe ist wichtig für die Richtigkeit der Rechnungen, führt in einem alkalischen, carbonatischem Milieu aber auch zu deutlich längeren Rechenzeiten. Hierauf wird in einem späteren Kapitel eingegangen werden.

Für die Übernahme der Daten für die Radionuklide (Actiniden und Technetium) aus [33, Anhang C, S. 331 ff.] wurden diese aus der uns freundlicherweise vom FZK-INE zur Verfügung gestellten PDF-Datei extrahiert und in die GRS-Datenbasis übertragen. In dieser wurden die Bezeichnungen der Spezies gemäß der in der GRS üblichen Schreibweise umgewandelt und mit den bereits vorhandenen Daten über entsprechende Verweise abgeglichen. Abweichende Daten wurden entsprechend korrigiert.

Um zu kontrollieren, ob alle Daten korrekt übernommen wurden, wurde eine Parameterdatei für CHEMAPP erstellt und anschließend die Löslichkeiten der kristallinen Actinidoxide $\text{PuO}_2(\text{c})$, $\text{UO}_2(\text{c})$, $\text{NpO}_2(\text{c})$, $\text{ThO}_2(\text{c})$ und $\text{AmO}_2(\text{c})$ in gesättigter NaCl-Lösung berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen wurden mit parallelen Modellierungen am FZK-INE verglichen. Diesen Vergleich hat freundlicherweise das FZK-INE für uns durchgeführt (Metz, V., Korthaus, E.: Persönliche Mitteilung Sept. 2006). Dabei zeigte sich, dass die Löslichkeiten für $\text{PuO}_2(\text{c})$, $\text{UO}_2(\text{c})$ und $\text{NpO}_2(\text{c})$ vernachlässigbare Unterschiede zeigen. Im Fall von $\text{ThO}_2(\text{c})$ und $\text{AmO}_2(\text{c})$ ergeben sich Unterschiede, die durch verschiedenartige Modellierungsstrategien bedingt sind, nicht jedoch durch numerische Fehler. Die genannten Mineralphasen sind in realen Systemen von geringem Interesse, da in Ihnen konservativerweise mit den weit löslicheren Hydroxiden bzw. amorphen Modifikationen gerechnet wird.

Mit diesen Testrechnungen wurde die numerisch korrekte Übernahme der Daten für die o. a. Radionuklide bestätigt.

3.3.2 Übernahme von Daten aus der Datenbasis von NAGRA/PSI

Das Paul-Scherrer-Institut (PSI) in der Schweiz erstellte im Auftrag der NAGRA in mehrjähriger Arbeit eine eigene thermodynamische Datenbasis, die speziell auf die geochemische Modellierung von Radionuklidlöslichkeiten in niedrig-salinaren Wässern zugeschnitten ist. Das Ergebnis dieser Bemühungen wurde in einem Bericht veröffentlicht [34]. Positiv ist hervorzuheben, dass es sich nicht lediglich um eine Kompilation vieler Daten handelt, sondern dass sehr ausführlich auf die Evaluierung der Daten eingegangen wird.

Da es unser Ziel war, geochemische Rechnungen mit der Datenbasis von NAGRA/PSI durchzuführen, durften die Daten für die ausgewählten Elemente keinesfalls mit Daten für die gleichen Elemente aus der GRS-eigenen Datenbasis vermischt werden. Daher wurden sie zwar in das GRS-eigene Datenbasis-Format übertragen, jedoch in einer separaten, vorher „geleerten“ Datei. Folgende Elemente wurden übernommen: H, O, Na, K, Mg, Ca, Cl, S, C, Fe, Si, Al, Tc, Np, U, Pu, Am, Th, Nb, I, Se, P, F, B, Zr, Pd, As, Ba, N, Br, Cs, Eu, Li, Mn, Mo, Ni, Sn, Sr. Dies bedeutet, dass beispielsweise Radionuklid-daten sich von jenen unterscheiden, die vom INE übernommen wurden. Mineralphasen fehlen, die nur in gesättigten Salzlösungen auftreten können. Dafür treten viele Lösungskonstituenten auf, für die in gesättigten Salzlösungen Daten fehlen, oder die dort nicht auftreten.

Um in Rechnungen mit CLAYPOS auch Spaltprodukte berücksichtigen zu können, wurden die Elemente Pb, Cm, Pa, Rn, Co und Bi hinzugefügt, die nicht in der Datenbasis von NAGRA/PSI enthalten waren. Die meisten dieser Elemente treten in Transportrechnungen nur in sehr geringen Konzentrationen auf, so dass sie keine Festphase bilden. Es konnte nicht das Ziel sein, für die genannten Elemente im Rahmen dieses Projektes einen vollständigen Datensatz aufzubauen. Daher wurde pragmatisch so vorgegangen, für jedes Element mindestens einen „transportfähigen“ Lösungskonstituenten bereitzustellen. Soweit verlässlich erscheinende Daten zu festen Phasen vorhanden waren, wurden diese mit übernommen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick.

Tab. 3.1 Lösungskonstituenten (aq) und feste Phasen (s) für Elemente, die nicht in der Datenbasis von NAGRA/PSI enthalten sind. „G direkt“ = Freie Gibbs'sche Bildungsenthalpie wurde direkt der Quelle entnommen; „logK“ = Freie Gibbs'sche Bildungsenthalpie wurde aus Gleichgewichtskonstanten berechnet, „emf“ = Freie Gibbs'sche Bildungsenthalpie wurde aus Standarddelektrodenpotential berechnet.

Bezeichnung	Typ	Datenart	Referenz
Pb<2+>	aq	G direkt	[36]
Pb	s	(Standardzustand)	
PbO_Litharge	s	logK	[38], Zitat in data0.com
PbO_Massicot	s	logK	[38], Zitat in data0.com
Pb3O4_Minium	s	logK	[38], Zitat in data0.com
PbSO4_Anglesite	s	logK	[39]
PbCl2_Cotunnite	s	logK	[39]
Cm			alle Daten: [33] (INE)
Pa(s)	s	(Standardzustand)	
Pa<4+>	aq	emf	berechnet aus E = -1,70 V [40]
Pa<3+>	aq	emf	berechnet aus E = -1,95 V [40]
Rn<0>	aq	gesetzt: 0	
Co	s	(Standardzustand)	
Co(OH)2(am)	s	G direkt	[41], S. 323
Co3O4(cr)	s	G direkt	[41], S. 323
Co(OH)3(am)	s	G direkt	[41], S. 323
Co<2+>	aq	G direkt	[41], S. 323
HCoO2<->	aq	G direkt	[41], S. 323
Bi	s	(Standardzustand)	
BiO<+>	aq	G direkt	[41], S. 534
Bi2O3	s	G direkt	[41], S. 534

Noch vor dem Einfügen der oben erwähnten Spaltprodukte wurde die Datenübernahme durch Testrechnungen überprüft. Als Vergleichsbasis diente die der NAGRA/PSI-Datenbasis beigelegte Datei NAPSI_290502(260802).DAT, die die Nagra/PSI TDB 01/01, formatiert für PHREEQC [42], enthält. Für die Vergleichsrechnungen wurden einfache Systeme in unterschiedlichen Konzentrationsstufen ausgewählt [Tab. 3.2].

Tab. 3.2 Ausgewählte Systeme für die Vergleichsrechnungen

Systeme	Konzentrationsbereich [mol/kg _{H2O}]
NaCl	0,001, 0,01, 0,1
CaCO ₃ in 0,001 molal NaCl	bis zur Sättigung
Am(OH) ₃ (cr) in 0,001 molal NaCl	bis zur Sättigung
NpO ₂ (am.hyd) in 0,001 molal NaCl	bis zur Sättigung
Pu(OH) ₃ (cr) in 0,001 molal NaCl	bis zur Sättigung
UO ₂ (s) in 0,001 molal NaCl	bis zur Sättigung

Die Testrechnungen wurden mit PHREEQC und NATHAN durchgeführt, welches intern mit CHEMAPP rechnet [32, Kap. 7.3, Seite 84]. Die Gasphase wurde in allen Rechnungen eliminiert, da diese in den beiden Programmen unterschiedlich behandelt wird. Die Ergebnisse der Vergleichsrechnungen sind im Detail im Anhang dieses Berichts dargestellt (Tabellen [7.2 bis 7.8]).

Bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse fällt sofort auf, dass der Ladungsbilanzfehler mit PHREEQC immer sehr viel größer ausfällt als mit CHEMAPP. Der Faktor schwankt zwischen 1E7 bis 1E10, teilweise sogar bis 1E13.

Generell zeigen sich in weiten Bereichen gute Übereinstimmungen. Die relativen Abweichungen (bezogen auf PHREEQC) liegen in der Regel unter 0,5 %, nehmen jedoch mit zunehmender Elektrolytkonzentration leicht zu und erreichen z. B. bei 0,1 molaler NaCl (für die die PSI/NAGRA Datenbasis aber sowieso nicht ausgelegt ist) im Mittel knapp 2 %. Die Abweichungen lassen sich zum einen durch Rundungsfehler, zum anderen auch durch die unterschiedliche mathematische Behandlung in den beiden Programmen erklären. Sie sind jedoch nicht signifikant. Für die Kontrolle, ob die Daten von der PSI/NAGRA-Datenbasis korrekt übertragen wurden, ist aber letztlich nur entscheidend, dass die berechneten Spezies-Aktivitäten gut übereinstimmen.

Anders fiel der Vergleich allerdings aus, wenn Systeme modelliert wurden, die bei der Auflösung eine stärkere Verschiebung des pH-Wertes verursachen, beispielsweise MgCl₂ oder AlCl₃. Während mit CHEMAPP richtigerweise der pH-Wert unter 7 lag, blieb er bei PHREEQC konstant bei 7. Obwohl alle Eingabefiles für PHREEQC das gleiche Format hatten, und auch keine Einstellungen verändert wurden, lieferte PHREEQC nur

bei pH-Werten ≥ 7 mit CHEMAPP nachvollziehbare Ergebnisse. Dies hängt wahrscheinlich mit einer anderen Behandlung des pH-Wertes als Randbedingung in PHREEQC zusammen, während dieser in CHEMAPP ähnlich wie alle anderen Speziesaktivitäten auch berechnet wird.

4 EQLINK

4.1 Kurze Einführung in die Schnittstelle EQLINK

Die als „EQLINK“ bezeichnete Schnittstelle zwischen einem aufrufenden Programm und der thermochemischen Programmbibliothek CHEMAPP besteht ihrerseits aus mehreren Unterprogrammen. Das folgende Diagramm gibt einen Überblick.

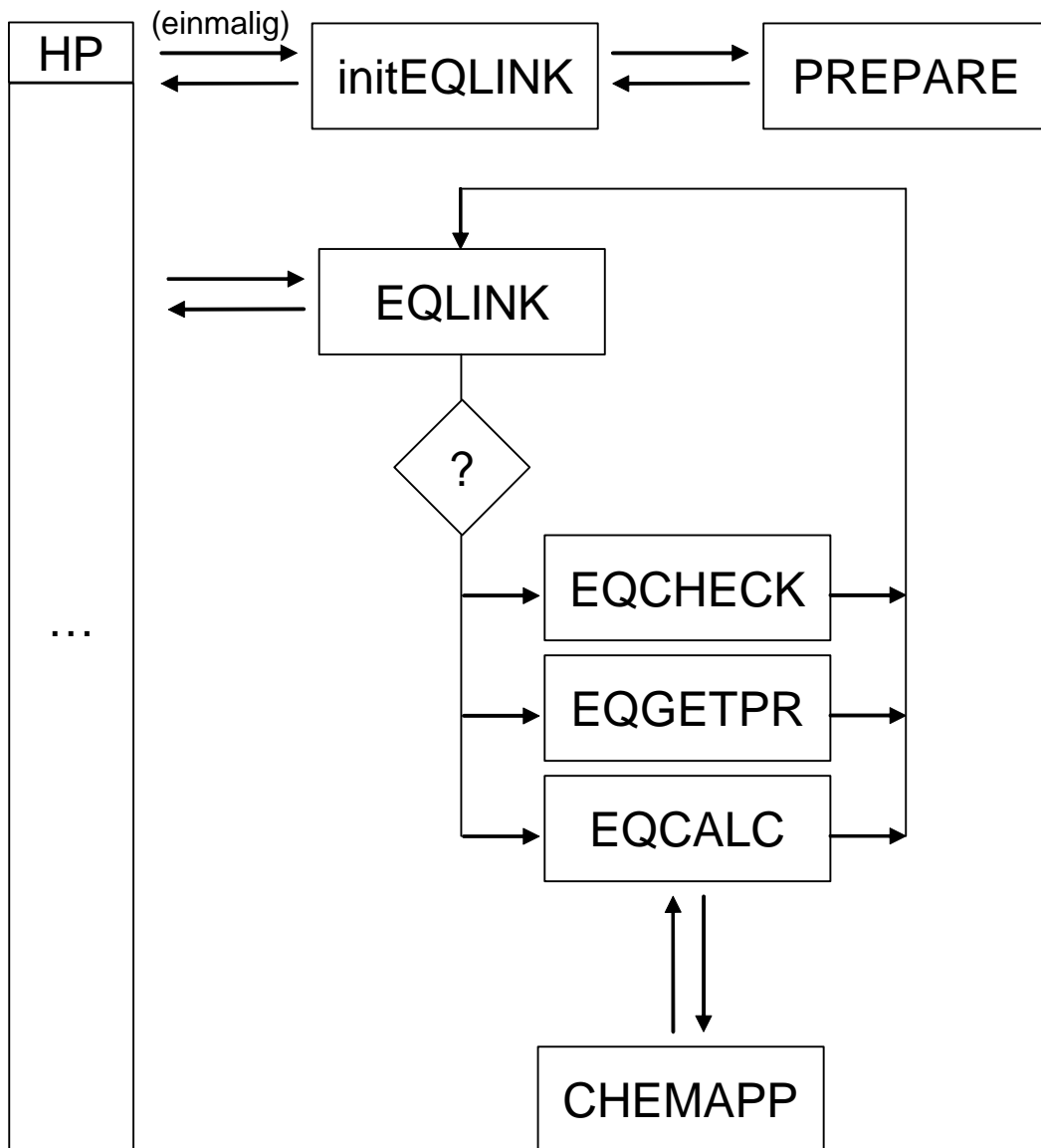


Abb. 4.1 Programm-Struktur der Schnittstelle EQLINK. HP = das EQLINK aufrufende Hauptprogramm

Das Unterprogramm initEQLINK initialisiert die Schnittstelle. Dazu gehört, dass von EQLINK benötigte Variablen zurückgesetzt bzw. benötigter Speicherplatz bereitgestellt wird. Das in initEQLINK aufgerufene Programm PREPARE liest und überprüft die vom aufrufenden Programm „HP“ angegebene Parameterdatei für thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen. Es initialisiert ferner CHEMAPP. Das Unterprogramm initEQLINK wird nur ein Mal aufgerufen.

Danach erfolgt ein Aufruf des Programms EQLINK immer dann, wenn das aufrufende Hauptprogramm HP ein thermodynamisches Gleichgewicht anfordert. Dies kann, muß aber nicht, für jeden Zeitschritt und jedes Volumenelement in einem Modell sein.

Das Programm EQLINK selbst ist eigentlich nur ein Knotenpunkt, von dem aus die eigentlichen Aktivitäten der Schnittstelle gesteuert werden. EQLINK werden neben den Randbedingungen für das zu berechnende Gleichgewicht eine Reihe von Kennzahlen übergeben (Optionen), über die sich das Verhalten von EQLINK bzw. den nachgelagerten Programmen steuern läßt. Ferner übergibt das aufrufende Programm eine Kennzahl für das aktuelle Volumenelement. Ganz allgemein verzweigt das Programm immer zuerst in das Unterprogramm EQCHECK.

Das Programm EQCHECK überprüft die übergebenen Daten auf Plausibilität und grobe Fehler. Anhand von in einem früheren Rechenverlauf abgespeicherten Eingangsdaten überprüft es ferner, ob die sich aktuellen Daten von den Eingangsdaten der zuletzt gespeicherten Rechnung unterscheiden. Das Ergebnis dieser Überprüfung wird in Form einer Kennzahl an das aufrufende Programm EQLINK zurückgeliefert.

Nach Maßgabe des Ergebnisses aus EQCHECK ruft EQLINK nun entweder eine neue Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts auf (EQCALC) oder fordert das Ergebnis der zuletzt in dem aktuellen Volumenelement erfolgreich durchgeführten Rechnung an (EQGETPR).

Das Programm EQCALC definiert durch eine Reihe von Aufrufen von CHEMAPP-Routinen die durchzuführende Rechnung und löst diese schließlich aus. Falls kein Gleichgewicht für das aktuelle Volumenelement gefunden werden kann, wird eine entsprechende Meldung an EQLINK zurückgegeben. In der Regel verläuft die Rechnung aber erfolgreich. Dann werden die für das berechnete Gleichgewicht relevanten Ergebnisse ausgelesen. EQCALC unterzieht das Ergebnis einer Reihe von Untersuchungen, um es auf

Plausibilität und Konsistenz mit vom Hauptprogramm übergebenen Randbedingungen zu testen. Ferner wird das Ergebnis in einen Puffer geschrieben, um darauf bei einem späteren Aufruf von EQLINK im selben Volumenelement zugreifen zu können.

Falls EQLINK gemeldet wird, dass die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts nicht erfolgreich verlaufen ist, ruft es über EQGETPR „als zweitbeste Lösung“ das Ergebnis einer früheren, erfolgreich verlaufenen Berechnung im selben Volumenelement auf.

Schließlich wird von EQLINK die Kontrolle wieder an das aufrufende Programm zurückgegeben.

Innerhalb der Schnittstelle EQLINK werden an verschiedenen Stellen Meldungen ausgelöst, die Informationen für das aufrufende Programm bzw. für den Anwender enthalten. In früheren Versionen von EQLINK waren dies in der Regel Textausgaben über den Standardausgabekanal. Dies ist in der Regel eine Datei im ASCII-Format (LOG-Datei). Es ist klar, dass bei Rechnungen mit hunderttausend Zeitschritten und/oder Knoten- bzw. Volumenelementzahlen in der Größenordnung von hundert bis tausend diese Methode schnell an ihre technischen Grenzen stößt. Es entstehen LOG-Dateien von mehreren Giga-Byte Länge, die nicht mehr handhabbar sind und in einem von vielen Anwendern genutzten Netzwerkbereich zu Problemen mit der Speicherkapazität führen. Also war es notwendig, für die Anwendung von EQLINK in Rechnungen mit vielen Zeitschritten und vielen Knoten zu einer anderen Form von Meldungen zu kommen.

Für die Schnittstelle EQLINK wurden drei Ebenen von Meldungen festgelegt. Diese sind:

- 1) Fehler (ERROR)
- 2) Warnung (WARNING)
- 3) Meldung (NOTE)

Die Schnittstelle EQLINK wird mit einer Option gestartet, die festlegt, bis zu welcher Ebene eine Ausgabe von Text erfolgen soll. Eine Null steht dafür, dass überhaupt keine Ausgabe über den Standardausgabekanal mehr erfolgen soll. Bei einer „1“ werden nur Fehlermeldungen ausgegeben usw. Für die Programmierung und zwecks Fehlersuche hat es sich ferner als nützlich erwiesen, eine Option = „4“ einzuführen, mit der EQLINK an-

gewiesen wird, zur Laufzeit auch zusätzliche Informationen zu einzelnen Zwischenergebnissen auszugeben. Dieser Debug-Modus führt allerdings zu extrem langen Textausgaben.

Immer jedoch, und eben auch dann, wenn jegliche Textausgabe deaktiviert wurde (Option = „0“), werden die Meldungen als Ganzzahl kodiert in einen Vektor geschrieben, der vor dem Rücksprung ins aufrufenden Programm in eine einzige Ganzzahl konvertiert wird. Die Aufgabe bestand nun darin, einen Algorithmus zu finden, der mehrere Meldungen unterschiedlicher Ebene eindeutig in eine einzige Ganzzahl konvertieren kann.

Dazu wird ein Fehlervektor vom Typ Ganzzahl definiert, dessen Elemente $n+1$ Werte annehmen kann, wobei n die Anzahl der Meldungs-Ebenen darstellt, in unserem Fall drei. Der Vektor selbst wird als Zahl zur Basis Vier ($=n+1$) aufgefaßt. Konvertiert man beispielsweise eine fünfstellige Zahl zur Basis Vier = 01032₄ in eine ganzzahlige Dezimalzahl (Basis = 10), so ergibt sich als Fehlerzahl E

$$E_{10} = 0 \cdot 4^0 + 1 \cdot 4^1 + 0 \cdot 4^2 + 3 \cdot 4^3 + 2 \cdot 4^4 = 708_{10} \quad (4.1)$$

Die Positionen innerhalb des Fehlervektors werden eindeutig bestimmten Positionen innerhalb des EQLINK-Codes zugewiesen. Die genaue Bedeutung der Meldung wird in einer Tabelle für den EQLINK-Anwender abgelegt.

Die Anzahl möglicher Positionen im Quellcode von EQLINK, die auf diese Weise im Fehlervektor dargestellt werden können, hängt von der gewählten Meldungstiefe (hier: 3) und von der maximalen Größe der Ganzzahl, die vom Programm verarbeitet kann, ab. Bei einer Speicherzuweisung von vier Byte ergibt sich eine maximale Ganzzahl von 2147483647. Damit kann der Fehlervektor maximal 15 Positionen haben, was für den praktischen Gebrauch in EQLINK knapp ausreichend ist.

Die praktische Bedeutung dieser Vorgehensweise ist, dass tausende von Rechenschritten mit einfachsten Methoden auf bestimmte Meldungen hin durchsucht werden können. Insbesondere ist es möglich, bereits bestehende Programme zur Visualisierung von Daten einzusetzen, um beispielsweise darstellen, in welchem Knoten zu welchem Zeitpunkt kein freies Wasser mehr vorhanden war.

4.2 Volumenbilanz

Als Volumenbilanz bezeichnen wir hier die Änderung des Systemvolumens, bestehend aus den oben genannten Anteilen, als Folge einer chemischen Reaktion. Man bezeichnet diese Größe auch als *Reaktionsvolumen* V_r :

$$V_r = \sum V(\text{Produkte}) - \sum V(\text{Edukte}) \quad (4.2)$$

Ein positives Reaktionsvolumen bedeutet, dass sich das System bei der Gleichgewichtseinstellung ausdehnt.

Bei Transportrechnungen im Nahfeld eines Endlagers setzen sich die zu berechnenden Teilvolumina allgemein aus folgenden Anteilen zusammen:

- Gasphase
- wässrige Lösung (Lösungsphase)
- feste Phasen

Soll das Volumen des Gesamtsystems berechnet werden, so geschieht dies über die Teilvolumina der oben genannten Anteile.

In welchen Fällen ist die Erstellung von Volumenbilanzen relevant? Allgemein kann festgestellt werden: Volumenbilanzen sind genau dann relevant, wenn zu erwarten ist, dass sich das Systemvolumen als Folge chemischer Reaktionen ändert und diese Änderung entweder auf das Ergebnis der Gleichgewichtsrechnung zurückwirkt oder aber auf Transporteigenschaften des betrachteten Systems. Zwei Beispiele sollen dies verdeutlichen.

- Metallische Korrosion: diese führt in einem begrenzten Volumen bekannterweise durch die Freisetzung von Wasserstoff zu einem Druckanstieg. Der berechnete Druckanstieg ist aber ein Ergebnis der Volumenbilanz bzw. des Umstandes, dass für die Modellierung dieses Vorgangs ein definiertes Volumen als Randbedingung für die Gleichgewichtsrechnung angesetzt wurde.
- Ausfällungen im Porenraum: beispielsweise reagiert gesättigte NaCl-Lösung mit wasserfreiem MgSO₄ unter Wasserverbrauch und Bildung von Hydratphasen. Da die gebildeten Hydratphasen ein größeres Molvolumen aufweisen als das wasserfreie

MgSO₄, kommt es zu einer Reduzierung des Porenraums, was sich auf die Transporteigenschaften des betrachteten Systems auswirkt. Ähnliches gilt für die Hartsalauflösung.

Der Relevanz von Volumenbilanzen ist der Aufwand für ihre Implementierung in thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen entgegenzustellen. Geht das Systemvolumen als Randbedingung in die Rechnung mit ein, so wird dieses, und damit eben auch die Volumina bzw. Dichten aller beteiligter Phasen, nicht etwa nach der Gleichgewichtsrechnung aus der System-Zusammensetzung berechnet, sondern wird simultan mit berechnet, ist also Teil des numerischen Optimierungsprozesses, der schließlich zum Gibbs-Energie-Minimum führt.

4.2.1 Gasphase

Das Volumen der Gasphase lässt sich bei niedrigen Drücken mit dem idealen Gasgesetz, bei höheren Drücken mit passenden Realgaserweiterungen berechnen [43]. Die allgemeine Form einer Zustandsgleichung realer Gase kann so dargestellt werden:

$$pV = RT + Bp + \frac{Cp^2}{RT} \quad (4.3)$$

mit p =Druck, V =Volumen, R =allgemeine Gaskonstante und B, C =stoffspezifische Virialparameter.

4.2.2 Feste Phasen

Das Gesamtvolumen fester Phasen lässt sich aus der Summe der Molvolumina aller gebildeten Festphasen multipliziert mit ihrer Molzahl errechnen.

$$V_{\text{fest}} = \sum_i n_i V_i \quad (4.4)$$

mit V_{fest} =Gesamtvolumen aller Festphasen, n_i =Molzahl der Festphase i und V_i =Molvolumen der Festphase i . Bei diesem Ansatz wird vorausgesetzt, dass sich im interessierenden Druckbereich das Molvolumen der festen Phasen nicht ändert. Kompressibili-

täten und thermische Expansionskoeffizienten werden also nicht berücksichtigt. Dies kann bei den Drücken, die für ein Endlager relevant sind, in guter Näherung angenommen werden.

4.2.3 Lösungsphase (wässrige Lösung)

Die Berechnung des Lösungsvolumens impliziert die Berechnung der Lösungsdichte. Bei sehr niedrigen Elektrolytgehalten kann bei 25°C näherungsweise von einer Dichte von 1 g/cm³ ausgegangen werden. Anders verhält sich dies bei Temperaturen <>25°C sowie höheren Elektrolytgehalten. Die folgende Abbildung gibt einen Eindruck von der Änderung der Lösungsdichte als Funktion von Temperatur und Elektrolytkonzentration für das System NaCl-H₂O. Temperaturen <>25°C werden in diesem Bericht nicht weiter betrachtet.

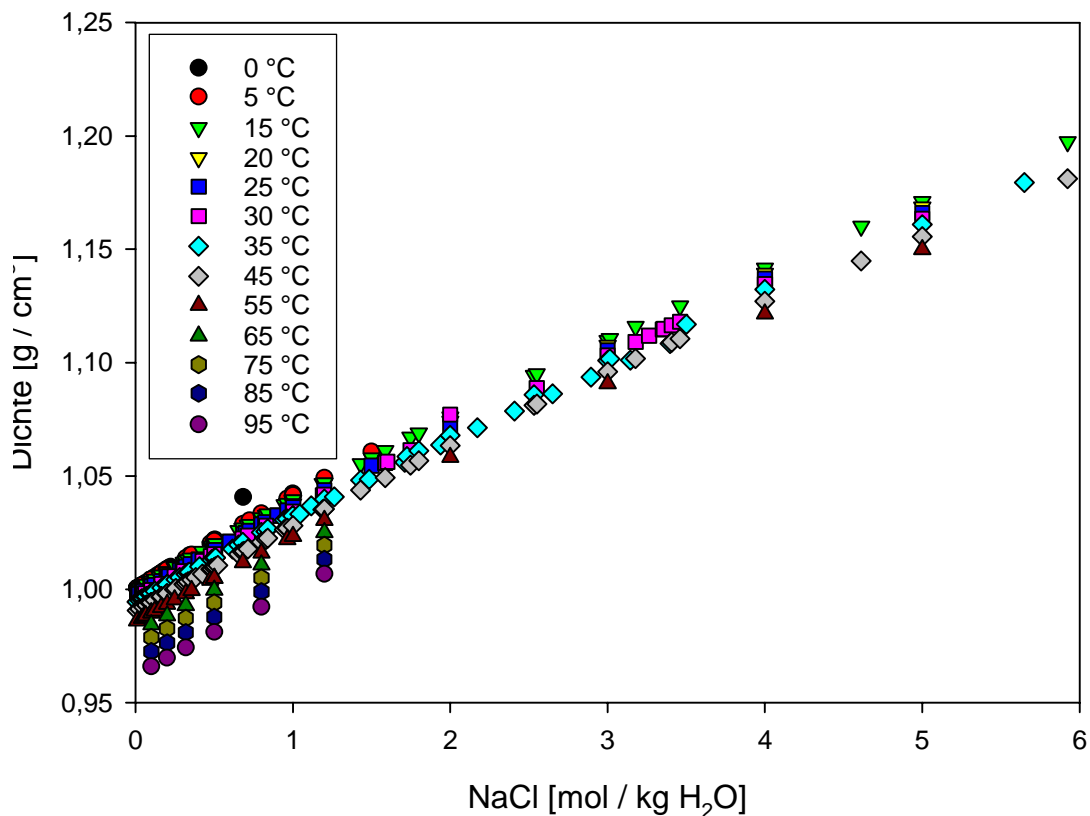


Abb. 4.2 Dichte von NaCl-Lösungen als Funktion von Temperatur und Konzentration

Die Berücksichtigung der Lösungsdichte in einem Transportmodell kann so erfolgen, dass für die Lösung ein bestimmter Dichte-Wert angenommen wird. Dieser Ansatz ist zulässig sofern sicher ist, dass sich die Lösungszusammensetzung in Bezug auf die Hauptbestandteile der Lösung über den Modellierungszeitraum nicht wesentlich ändert.

Die Frage, wann eine Änderung der Lösungszusammensetzung „wesentlich“ für die Veränderung der Dichte ist, kann letztlich nur beantwortet werden, wenn entschieden wurde, mit welcher Genauigkeit die Lösungsdichte bekannt sein muß. Und natürlich muß der Aufwand für die Berechnung der Lösungsdichte in Relation zu andere Unsicherheiten im betrachteten System gesehen werden.

Um diese Gedanken zu veranschaulichen wird folgende Überlegung angestellt.

Wir betrachten ein Systemvolumen von 1 m^3 . Dieses Volumen sei zu $65 \pm 5 \%$ mit kristallinem NaCl gefüllt. Der anzusetzende Volumenfehler für das kristalline NaCl beträgt also $0,05 \text{ m}^3$. Diese Größenordnung beim Volumenfehler für Versatzmaterial ist realistisch.

Die wässrige Lösung habe eine Einheitsdichte von 1 g/cm^3 (tatsächlich beträgt die Dichte von gesättigter NaCl-Lösung von 25°C etwa $1,19873 \text{ g/cm}^3$). Dies entspricht $1 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$. Eine Volumenänderung von $0,05 \text{ m}^3$ wird folglich durch eine Dichtevariation der Lösung von ebenfalls $0,05 \text{ g/cm}^3$ (bezogen auf eine Einheitsdichte von 1 g/cm^3) verursacht.

Diese Abschätzung liefert eine ungefähre Vorstellung davon, wie genau Lösungsdichten für Modellierungen im Nahfeld eines Endlagers berechnet werden müssen. Es wird deutlich, dass eine modellhafte Reproduktion experimenteller Dichtedaten auf sechs, fünf, vier und wahrscheinlich sogar drei Stellen hinter dem Komma nicht notwendig ist. Die dritte Stelle hinter dem Komma könnte eventuell signifikant werden, wenn klein-skalierte Säulenversuche im Labor nachmodelliert werden, für die die eingesetzten Volumina an Salzgrus und das Reaktionsvolumen genauer bekannt sind.

Ob die Berechnung von Lösungsdichten wirklich relevant ist, hängt auch davon ab, wie sich das System aus Gas-, wässriger- und festen Phasen zusammensetzt. Da wässrige Lösung und feste Phasen praktisch inkompressibel sind, werden schon geringe Dichteschwankungen in einem System mit definiertem Volumen, das hauptsächlich aus Lösung besteht und *keine* Gasphase enthält, zu extremen Druckschwankungen führen. Umge-

kehrt spielt eine, sich mit der Zusammensetzung ändernde Lösungsdichte keine Rolle, wenn das betrachtete System einen geringen Volumenanteil an Lösung und eine Gasphase enthält.

Das Berücksichtigen von Volumenbilanzen im Allgemeinen und das Berechnen von Lösungsdichten im Besonderen stellen wertvolle Werkzeuge zum besseren Verständnis des HM-Verhaltens eines volumen- und druck-definierten Systems bereit, in dem sich zum Beispiel gasbildende Prozesse oder umfangreiche Umlösreaktionen abspielen. Da das Berücksichtigen des Systemvolumens aber die thermodynamische Gleichgewichtsrechnung in jedem Fall erheblich verlangsamt, sollte in jedem Einzelfall abgewogen werden, ob für das gewählte Szenario das Setzen von Systemvolumina als Randbedingung für thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen wirklich notwendig ist.

Im Folgenden sollen drei Verfahren für die Berechnung von Lösungsdichten vorgestellt werden.

4.2.3.1 Debye-Hückel-Ansatz

Bei idealem Verhalten ergäbe sich das Volumen einer wässrigen Lösung einfach als Summe des Eigenvolumens des Lösungsmittels Wasser und des partiellen Molvolumens des gelösten Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung:

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 \bar{V}_2^{-0} \quad (4.5)$$

Darin stehen die Indices 1 und 2 für Wasser und gelösten Elektrolyten, n_i = Molzahl von i , V_i^0 = Molvolumen und \bar{V}_2^{-0} = partielles Molvolumen bei unendlicher Verdünnung. In einer realen Lösung gilt jedoch

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 \bar{V}_2^{-0} + \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial p} \right)_T \quad (4.6)$$

mit G^{ex} = Exzeß-Gibbs-Energie und p = Druck. Die Exzeß-Gibbs-Energie läßt sich auf einen Ausdruck für den mittleren Aktivitätskoeffizienten des gelösten Elektrolyten zurückführen. Näherungsweise kann hierfür die Debye-Hückel-Gleichung angesetzt werden. Aus Gleichung 4.6 wird dann

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0 + n |z_M z_X| \left(\frac{A_V}{2b} \right) \ln(1 + b \sqrt{I}) \quad (4.7)$$

mit n = mol gelösten Elektrolyts, z_M, z_X = Ladungszahlen für Kationen und Anionen, $b = 1,2$, I = Ionenstärke und

$$A_V = -4RT \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial p} \right)_T \quad (4.8)$$

A_ϕ ist der Debye-Hückel-Parameter für den osmotischen Koeffizienten. Er errechnet sich nach [44] zu

$$A_\phi = \frac{1}{3} \sqrt{\left(\frac{2\pi N_0 \rho_0}{1000} \right) \left(\frac{e^2}{\epsilon k T} \right)^{3/2}} \quad (4.9)$$

mit N_0 = Avogadro'sche Zahl, ϵ = relative Permittivität des Wassers bei der Temperatur T , k = Boltzmann-Konstante und e = Elementarladung (positiv).

Die numerischen Werte für A_V wurden an anderer Stelle berechnet [45]. Krungalz et al. entwickelten daraus ein Polynom, anhand dessen A_V bequem als Funktion der Temperatur berechnet werden kann [46]:

$$\begin{aligned} A_V = & 1,50415 \\ & + 1,3421 \cdot 10^{-2} \cdot (T - 273,15) \\ & + 3,0591 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273,15)^2 \\ & + 1,15588 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 273,15)^3 \\ & - 5,2393 \cdot 10^{-9} \cdot (T - 273,15)^4 \\ & + 2,6561 \cdot 10^{-11} \cdot (T - 273,15)^5 \end{aligned} \quad (4.10)$$

Partielle Molvolumina von Salzen lassen sich prinzipiell durch Dichte- (oder Volumen-) Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen und Extrapolation auf unendliche Verdünnung gewinnen. Es ist leicht einzusehen, dass man dadurch stets nur die Summe der Volumen-Anteile von Kationen und Anionen bestimmen kann. Eine direkte Bestimmung des partiellen Molvolumens eines geladenen Teilchens ist nicht möglich. Um dennoch die Dichte von Mischlösungen willkürlicher Zusammensetzung berechnen zu können, müssen die in wässrigen Lösungen wirksamen Eigenvolumina (hydratisierter) Ionen indirekt bestimmt werden. Einer Konvention folgend wird das Eigenvolumen von H^+ auf Null gesetzt:

$$\overline{V}_{H^+}^0 \equiv 0 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (4.11)$$

Aus der Bestimmung der partiellen Molvolumina von HCl lässt sich so der Wert von Cl^- bestimmen. Mithilfe dieses Wertes erfolgt die Bestimmung des Wertes von Na^+ in NaCl-Lösungen usw. Das Vorgehen wird sehr genau in Krungalz et al. beschrieben [48]. In dieser Veröffentlichung werden die Molvolumina sehr vieler (gelöster!) Salze und Ionen aufgelistet [Tabelle 4, ebda]. Wir dokumentieren hier lediglich die hier interessierenden Ionen.

Tab. 4.1 Scheinbare Molvolumina von Ionen in wässriger Lösung bei unendlicher Verdünnung und 298,15 K

Spezies	\overline{V}_{ion}^0 [cm ³ /mol]
H+	0
Na+	-1,20 ₄
K+	9,02 ₄
Mg2+	-21,56 ₅
Ca2+	-18,03 ₆
Cl-	17,82 ₄
SO42-	14,18 ₄
HCO3-	24,38 ₅
CO32-	-4,07 ₂
Sr2+	-17,24 ₈
Br-	24,68 ₃

Auf die Möglichkeit der temperaturabhängigen Berechnung von scheinbaren Molvolumina gelöster Spezies wird hier hingewiesen [46,47].

4.2.3.2 Pitzer-Ansatz

Ausgangspunkt ist Gleichung 4.6. Als Näherung für die Exzeß-Gibbs-Energie wird nun jedoch die Debye-Hückel-Gleichung um Pitzer-Terme erweitert und der entstehende Ausdruck nach dem Druck abgeleitet. Statt Gleichung 4.7 wird dann geschrieben [46]:

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0 + n |z_M z_X| \left(\frac{A_V}{2b} \right) \ln(1 + b \sqrt{I}) \quad (4.12)$$

$$+ 2RT v_M v_X m [B_{MX}^V + m v_M z_M C_{MX}^V]$$

$$B_{MX}^V = \left(\frac{\partial B_{MX}}{\partial p} \right)_T \quad (4.13)$$

$$= \beta_{MX}^{(0)V} + \beta_{MX}^{(1)V} \cdot \left(\frac{2}{\alpha_1^2 I} \right) \cdot [1 - ((1 + \alpha_1 \sqrt{I}) \cdot \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}))]$$

$$+ \beta_{MX}^{(2)V} \cdot \left(\frac{2}{\alpha_2^2 I} \right) \cdot [1 - ((1 + \alpha_2 \sqrt{I}) \cdot \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}))]$$

$$C_{MX}^V = \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial p} \right)_T \quad (4.14)$$

$$= \frac{(\partial C_{MX}^\phi / (\partial p))_T}{2 \cdot |z_M z_X|^{1/2}}$$

Die formale Ähnlichkeit mit entsprechenden Gleichungen für die Berechnung des osmotischen Koeffizienten [32] darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass es sich bei $\beta_{MX}^{(0)V}$, $\beta_{MX}^{(1)V}$, $\beta_{MX}^{(2)V}$ und C_{MX}^V um andere Pitzer-Parameter handelt als jene, die für die Berechnung von Löslichkeiten verwendet werden, formal um Ableitungen der osmotischen Pit-

zer-Parameter nach dem Druck, welche anhand von Dichtedaten ermittelt werden. Zur besseren Unterscheidung wird den volumetrischen Pitzer-Parametern ein hochgestelltes V hinzugefügt.

Zur Bestimmung der volumetrischen Pitzer-Parameter wurden von Krumgalz et al. eine Vielzahl von Veröffentlichungen mit zum Teil hoch-präzisen Dichtedaten ausgewertet. Die Anzahl der dabei ausgewerteten Einzeldaten ging in die tausende. Diese Bemühungen führten in den Jahren 1996 und 2000 zu zwei Veröffentlichungen im *Journal of Physical and Chemical Reference Data* [48,46]. Erstere beschränkte sich auf die Standardtemperatur 298,15 K. Letztere weitete die Berechnungsmöglichkeiten anhand weiterer Daten auf Temperaturen zwischen 288,15 und 368,15 K aus.

Für das System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O sind bei 298,15 K 22 Pitzer-Parameter erforderlich, bei polythermer Betrachtungsweise 91 Pitzer-Parameter.

4.2.3.3 4-Parameter-Ansatz

Vor die Alternative zwischen dem sehr einfachen Debye-Hückel- und dem Pitzer-Modell mit bis zu 91 oder mehr Parametern gestellt, entstand während des Projekts die Idee, einen dritten Weg zu versuchen, der dem Debye-Hückel-Ansatz eine kleine Anzahl ionen-unspezifischer Wechselwirkungsparameter hinzufügt und strikt auf das hauptsächlich interessierende ozeanische System beschränkt ist. Diese Bemühungen sind nicht so weit gediehen, dass ein publikationsreifes Modell entstanden ist. Außerdem wurden hoch-alkaline Lösungen sowie solche mit hohen Carbonat-Gehalten zunächst nicht betrachtet. Die Ergebnisse sind allerdings so vielversprechend, dass sie an dieser Stelle kurz dargestellt werden sollen.

Ausgangspunkt ist Gleichung (4.7). Dieser Gleichung werden Terme hinzugefügt, die die relativen Anteile ein- oder zweieriger Kationen oder Anionen berücksichtigen. Dabei spielt nur die Ladung, nicht aber die Spezies an sich eine Rolle. So werden beispielsweise Na und K gleich behandelt.

$$\begin{aligned}
V = & n_1 V_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0 + n |z_M z_X| \left(\frac{A_V}{2b} \right) \ln(1 + b \sqrt{I}) \\
& + a_{+|-} \left(\sum m_+ \sum m_- \right)^{0,5} + a_{+|--} \left(\sum m_+ \sum m_{--} \right)^1 \\
& + a_{++|-} \left(\sum m_{++} \sum m_- \right)^1 + a_{++|--} \left(\sum m_{++} \sum m_{--} \right)^2
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Darin ist $\sum m_-$ die Summe der Molalitäten aller *einwertigen* Anionen; die Bedeutung der anderen Summenterme ist analog. Der Exponent über den Klammern berechnet sich nach

$$\frac{|z_i z_j|}{2} \tag{4.16}$$

Darin ist z die Ladungszahl des jeweiligen Ions. Die Vorfaktoren a stellen die Wechselwirkungsanteile der jeweiligen Ladungskombinationen dar. Somit kommt man für eine Lösung mit nur ein- und zweiwertigen Ionen mit vier zusätzlichen Parametern aus.

4.2.3.4 Dichte reinen Wassers

Zur Berechnung der Dichte einer wässrigen Lösung muß ein entsprechender Wert für reines Wasser berücksichtigt werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde hier die auch in [46] verwendete Gleichung von Kell verwendet [49]:

$$\begin{aligned}
\rho_0 = & 0,99983952 + 16,945176 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 273,15) \\
& - 7,987040 \cdot 10^{-6} (T - 273,15)^2 \\
& - 46,170461 \cdot 10^{-9} \cdot (T - 273,15)^3 \\
& + 105,56302 \cdot 10^{-12} \cdot (T - 273,15)^4 \\
& - (280,54253 \cdot 10^{-15} \cdot (T - 273,15)^5) / \\
& (1 + 16,879850 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 273,15))
\end{aligned} \tag{4.17}$$

4.2.4 Vergleichende Dichteberechnungen

Es wurden insgesamt etwa 2900 Dichtewerte bei unterschiedlichen Temperaturen mit den beiden erstgenannten Ansätzen nachgerechnet. Ca. 2000 Werte entstammten Veröffentlichungen, die von Krumgalz et al. [46] zur Erstellung ihres volumetrischen Pitzer-Parametersatzes herangezogen wurden. Dabei handelt es sich überwiegend um sehr präzise Dichtedaten (bis zu sechs oder mehr Stellen nach dem Komma!). Die untersuchten Systeme sind aber überwiegend binärer Natur, d. h. es handelt sich um Lösungen einfacher Salze. Um die Dichteberechnungen auch an komplizierteren Lösungen zu testen, wurden weitere 900 Daten zu gesättigten Salzlösungen ozeanischer Salze aus dem Standardwerk von D'Ans ausgewertet [50]. Hierunter befanden sich eine erhebliche Anzahl höherer (bis zu quinärer) Systeme. Es wurden nur Dichte-Daten übernommen, wenn die Temperatur mit angegeben wurde und wenn die auf 4°C bezogene *relative* Dichte angegeben wurde. Es wurde keine interpolierten Dichten übernommen. Nur für diese 900 Daten wurde die Dichte zusätzlich zusätzlich mit dem 4-Parameter-Ansatz berechnet.

Es würde den Rahmen dieses Berichtes sprengen, wenn alle ausgewerteten Dichtewerte numerisch in Tabellenform hier aufgeführt würden. Wir beschränken uns daher auf eine grafische Darstellung der prozentualen Abweichungen zwischen gemessenen Dichtewerten und den nach Gleichungen [4.7] („V0+DH“) und [4.12] („V0+DH+Pitzer“) berechneten Dichten. Es werden im Rahmen dieses Berichtes ferner nur Berechnungen für Teile des Systems Na,K,Mg,Ca - Cl,SO₄ - H₂O behandelt.

4.2.4.1 Nachrechnung genauer Dichte-Werte einfacher Lösungen

Die größten Unterschiede gibt es eigentümlicherweise bei den Systemen NaCl-H₂O und KCl-H₂O. Beim System NaCl-H₂O liegen die Abweichungen beim Pitzer-Modell in der vierten Stelle hinter dem Komma. Mit dem vereinfachten Debye-Hückel-Ansatz nehmen die Abweichungen mit steigender Ionenstärke zu. Allerdings liegt selbst die größte Abweichung immer noch innerhalb der zulässigen Toleranz von 5%. Im System KCl-H₂O nimmt die Abweichung beim Debye-Hückel-Modell ebenfalls mit der Ionenstärke zu, jedoch sind die Abweichungen deutlich geringer.

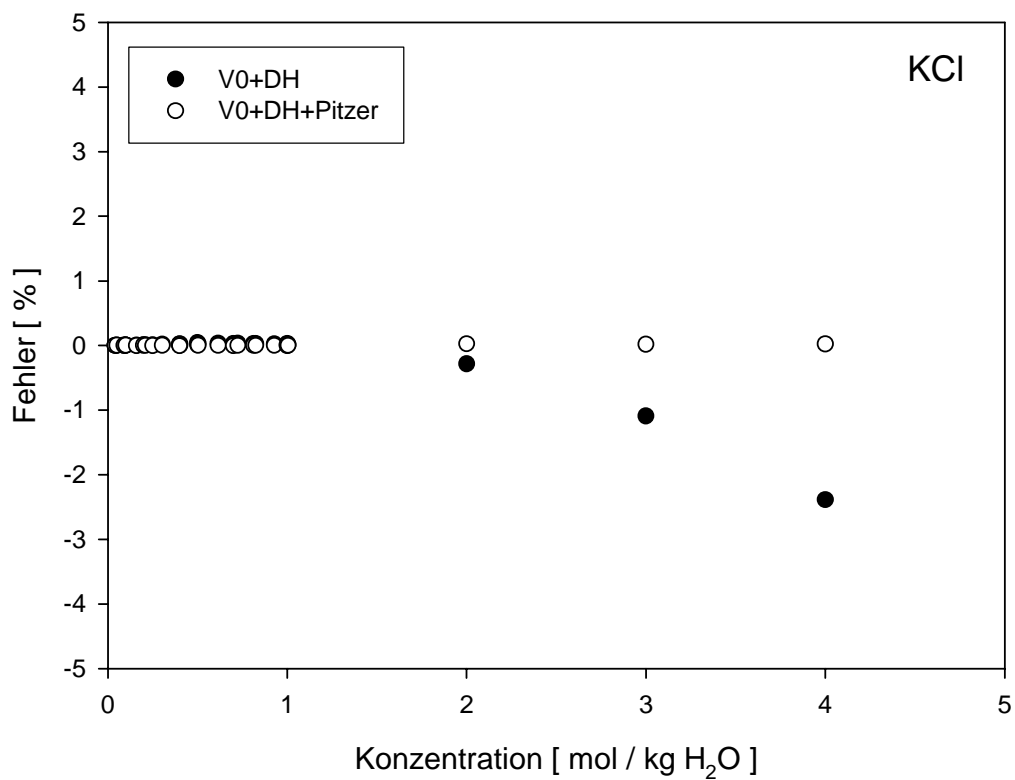
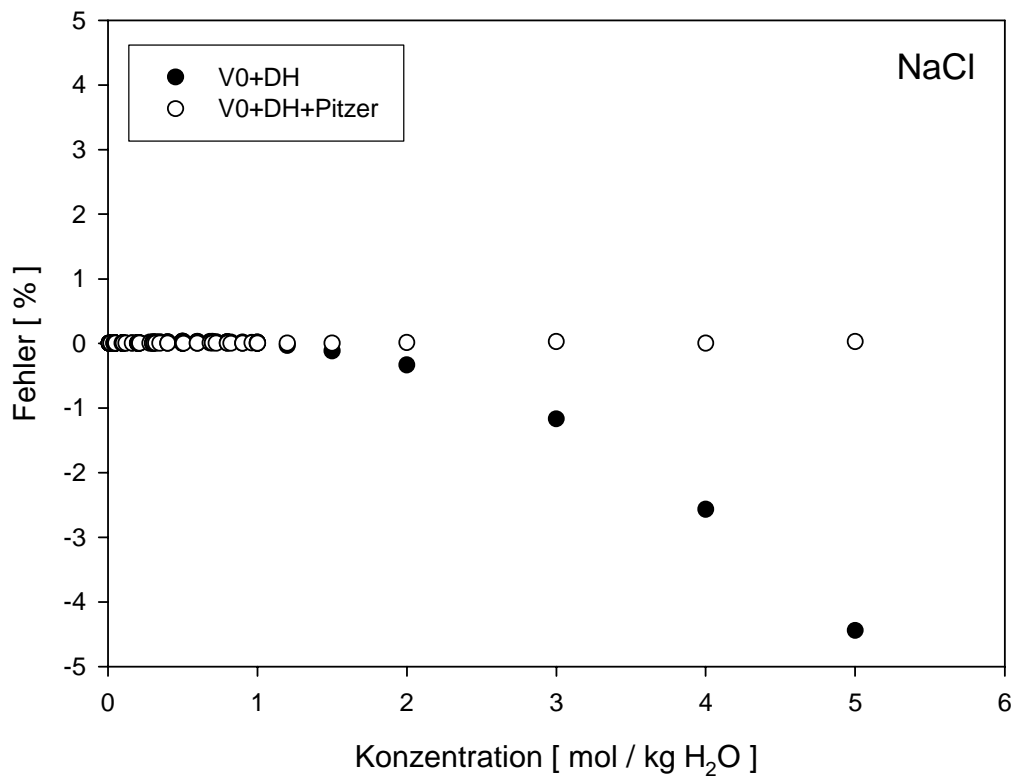


Abb. 4.3 Relativer Fehler bei der Dichteberechnung von NaCl- und KCl-Lösungen bei 298,15 K

Beim System $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ kann nicht eindeutig festgestellt werden, welches Modell besser geeignet ist, da beide Modelle bei mittleren Ionenstärken Abweichungen von $\pm 1\%$ liefern. Beim System $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ liefert der Pitzer-Ansatz zwar die besseren Ergebnisse, jedoch beträgt der maximale Fehler beim einfachen Debye-Hückel-Ansatz lediglich $1,8\%$.

Im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ wird die Dichte nach dem Debye-Hückel-Modell tendenziell zu niedrig, mit dem Pitzer-Modell tendenziell zu hoch berechnet. Bemerkenswert ist indes, dass mit dem einfacheren Modell die Dichte absolut betrachtet sogar genauer berechnet wird, als mit dem komplizierteren Pitzer-Ansatz. Bis zu einer Na_2SO_4 -Konzentration von ca. $0,7\text{ M}$ ist der Fehler nicht größer als $0,1\%$ (Abweichung von $0,001\text{ g/cm}^3$ absolut). Bei der maximalen ausgewerteten Konzentration von $1,5\text{ M}$ beträgt der Fehler beim DH-Ansatz $-1,4\%$ gegenüber $+2,3\%$ beim Pitzer-Modell. Auch beim System $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ liefert das DH-Modell durchweg bessere Ergebnisse mit einer Abweichung von $0,13\%$ ($0,5\text{ M}$) maximal gegenüber $0,7\%$.

Im System $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ schließlich liegen die nach dem einfachen Debye-Hückel-Modell berechneten Werte durchweg näher an den experimentellen Daten als die mit dem Pitzer-Modell berechneten Werte.

Der Befund dieser Vergleichsrechnungen ist insofern überraschend, als die volumetrischen Pitzer-Parameter zum Teil anhand der hier nachgerechneten Dichte-Werte ermittelt wurden. Außerdem stellt das Pitzer-Modell für jedes Einzelsalz drei bis vier zusätzliche Parameter zur Verfügung, um die experimentellen Dichte-Werte zu reproduzieren. Im Falle des von Krumgalz et al. entwickelten temperaturabhängigen Parametersatzes erhöht sich diese Zahl bei jedem Einzelsalz sogar noch um das Drei- bis Sechsfache.

Die folgenden Vergleichsrechnungen sollen nun zeigen, wie gut komplizierter zusammengesetzte Salzlösungen - durchweg gesättigt - nachgerechnet werden können. Solche Lösungen sind für die praktische Anwendung relevanter als die oben betrachteten, binären Lösungen.

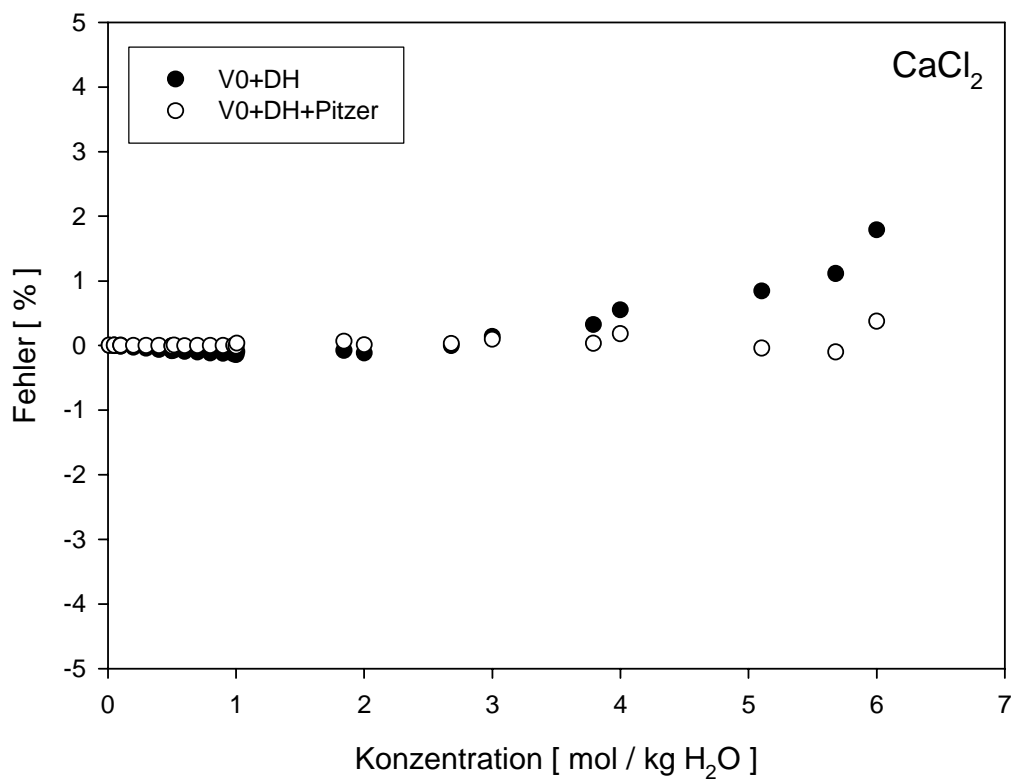
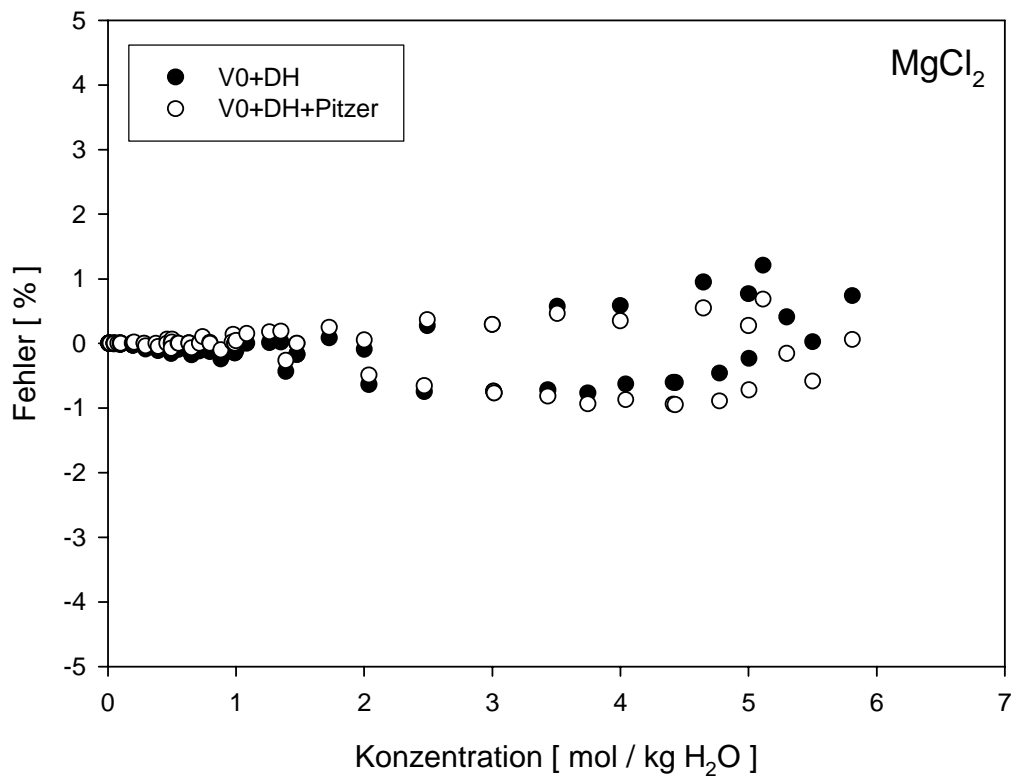


Abb. 4.4 Relativer Fehler bei der Dichteberechnung von MgCl₂- und CaCl₂-Lösungen bei 298,15 K

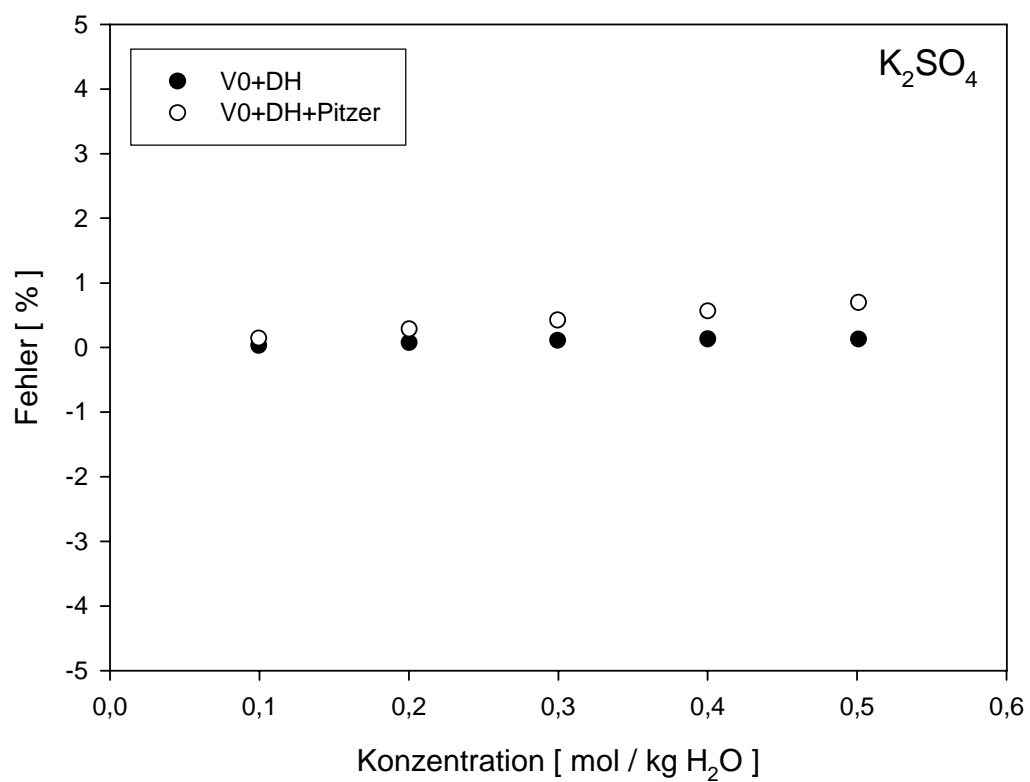
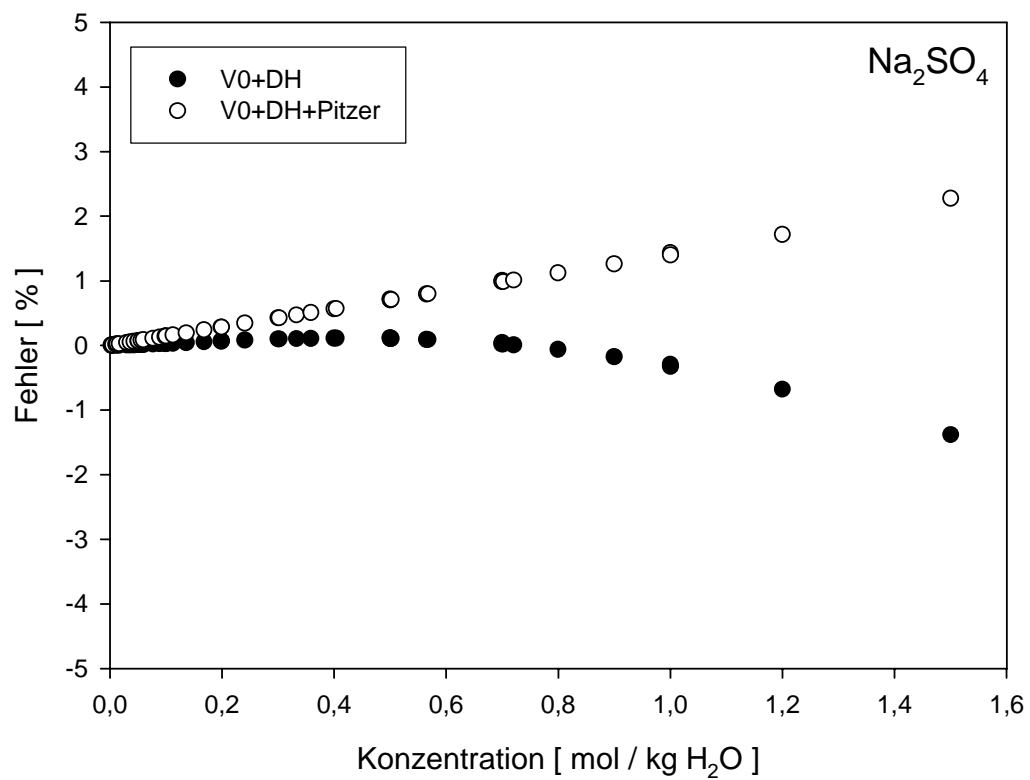


Abb. 4.5 Relativer Fehler bei der Dichteberechnung von Na₂SO₄- und K₂SO₄-Lösungen bei 298,15 K

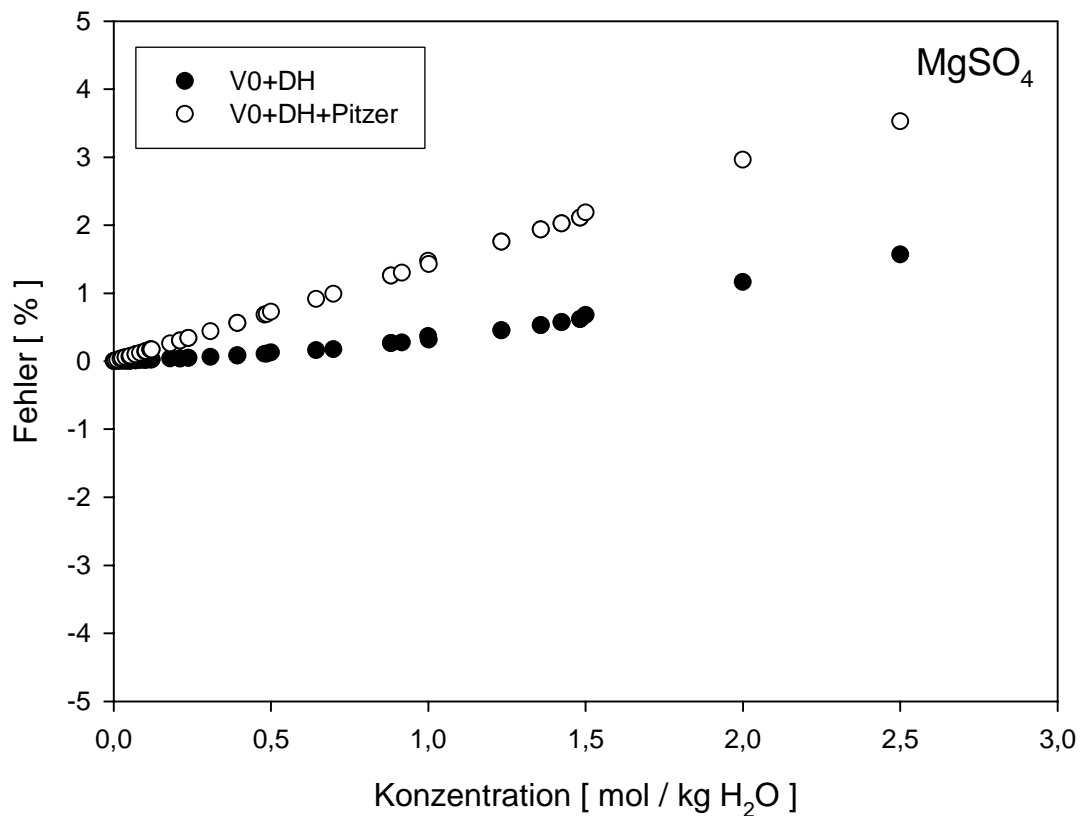


Abb. 4.6 Relativer Fehler bei der Dichteberechnung von MgSO_4 -Lösungen bei 298,15 K

4.2.4.2 Nachrechnung von Dichte-Werten komplexer, gesättigter Salzlösungen

Die hier nachgerechneten Lösungen enthalten drei bis fünf Spezies in unterschiedlichen Konzentrationen. Eine Auftragung der relativen Dichtefehler erfolgt daher nicht mehr gegen die Salzkonzentration, sondern gegen die Ionenstärke. Für jedes hier dargestellte System wird ferner für jede Spezies der abgedeckte Konzentrationsbereich angegeben. Da nicht alle der in D'Ans [50] erfaßten Lösungen relevant für die Zusammensetzung geogener Lösungen sind, beschränken wir uns an dieser Stelle auf einige wenige Systeme.

Nur die Dichtedaten von D'Ans wurden mit auch noch mit dem 4-Parameter-Ansatz nachgerechnet.

In den meisten hier betrachteten höheren Systemen liefert das Pitzer-Modell bessere Ergebnisse. Jedoch liegen die Abweichungen mit dem Debye-Hückel-Ansatz in der Regel unter 5%. Im hexären System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O streuen die Werte allgemein mehr (auch beim Pitzer-Modell); es ist nicht auszuschließen, dass sich hier hinter auch Fehler bei der Bestimmung der Konzentrationen verbergen..

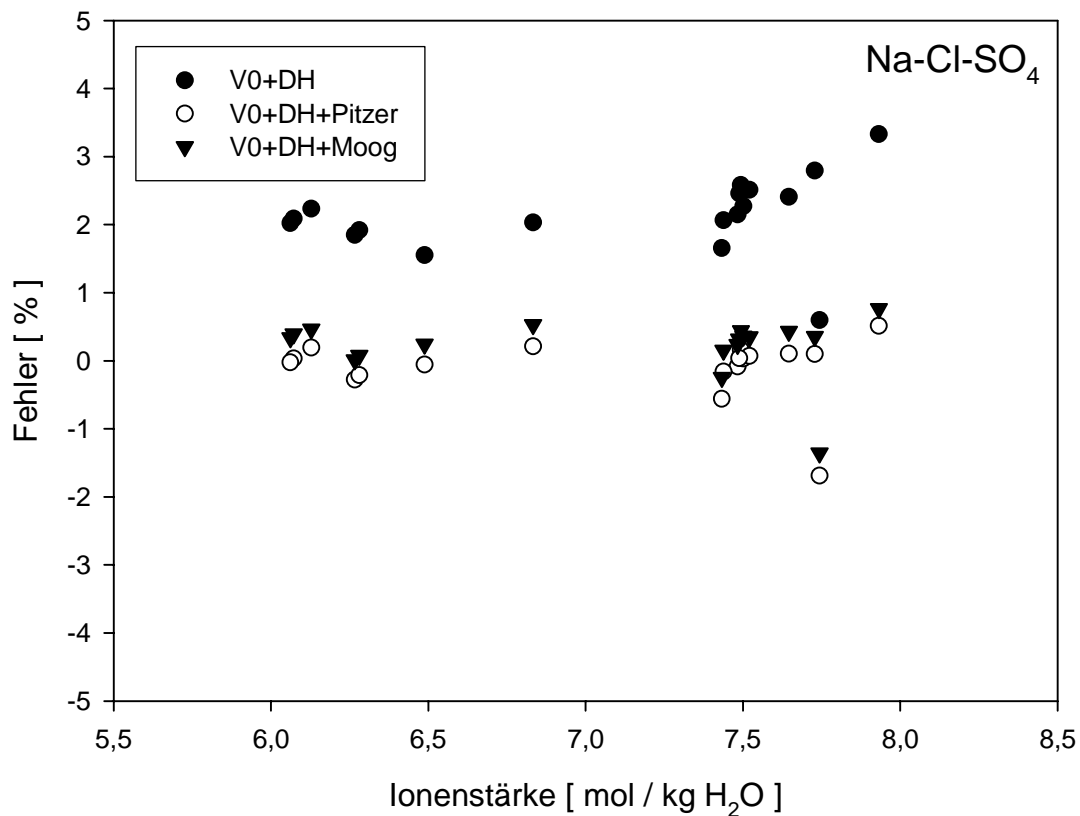


Abb. 4.7 Relativer Fehler bei der Dichteberechnung im System Na-Cl-SO₄-H₂O bei 298,15 K. Na = 4,2 - 7,0 | Cl = 0,5 - 6,0 | SO₄ = 0,2 - 1,9 mol / kg H₂O

In den Systemen Na-Mg-SO₄-H₂O, K-Mg-SO₄-H₂O und Mg-Ca-Cl-H₂O (keine Abbildungen) überschreiten die Abweichungen beim Debye-Hückel-Modell bei hohen Ionenstärken die 5%-Grenze. Allerdings sind diese Lösungen für geogene Verhältnisse nicht relevant. Umgekehrt liefert das einfachere Debye-Hückel-Modell für das System Na-Ca-SO₄-H₂O sogar bessere Werte, allerdings ist auch dieses System nicht relevant.

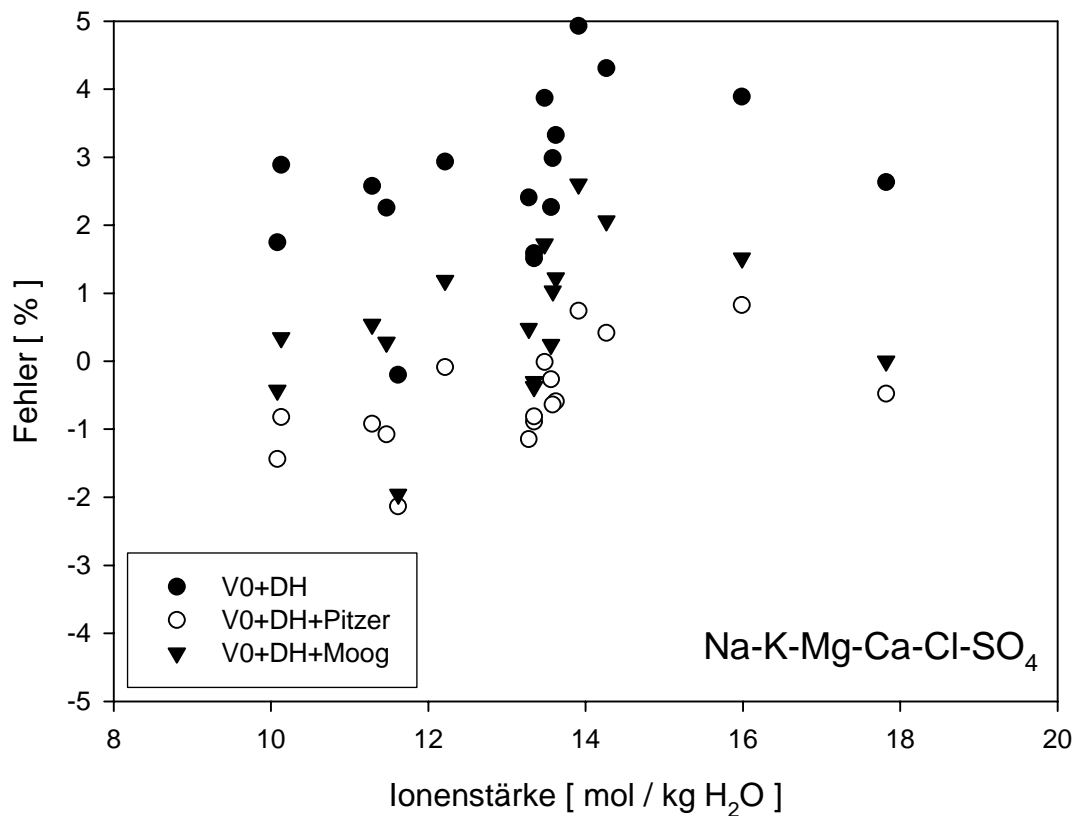


Abb. 4.8 Relativer Fehler bei der Dichteberechnung im System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O bei 298,15 K. Na = 0,0 - 5,2 | K = 0,0 - 1,6 | Mg = 0,9 - 5,8 | Ca = 0,0 - 1,1 (zwei Lösungen) | Cl = 5,6 - 11,2 | SO₄ = 0,0 - 1,2 mol / kg H₂O

Für bestimmte Systeme lagen einzelne oder wenige Werte vor, weswegen für diese auf Abbildungen verzichtet wurde. Die entsprechenden Daten sind im Anhang aufgeführt (Tabelle 7.1, Seite 7.1).

Nur in zwei Fällen, in den Systemen Na-K-Cl-SO₄-H₂O und Na-Mg-Cl-SO₄-H₂O, wird mit dem Debye-Hückel-Ansatz eine Abweichung von über 5% festgestellt.

Blickt man auf die Ergebnisse mit dem 4-Parameter-Ansatz, so stellt man fest, dass das Pitzer-Modell immer noch leicht bessere Ergebnisse liefert. Aber qualitativ ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und mit dem 4-Parameter-Ansatz berechneten Dichtewerten so gut, dass für die hier interessierenden Anwendungsgebiete (Betrachtung von Lösungen in Endlagersystemen) die Genauigkeit völlig ausreichend ist. Dies wird deutlich, wenn man einen Blick auf die einzelnen Daten in Tabelle 7.1 des Anhangs

wirft. In den wenigen Fällen, in denen der 4-Parameteransatz richtig schlecht abschneidet, stimmt auch der mit dem Pitzer-Modell berechnete Dichtewert nicht gut mit dem experimentellen Wert überein. In den meisten Fällen trifft der 4-Parameteransatz den experimentellen Wert größenordnungsmäßig gleich gut, in einigen Fällen sogar besser.

Somit bleibt festzuhalten, dass in den meisten Systemen - nicht in allen, s. o. ! - mit dem Pitzer-Modell Dichten hochsalinärer Lösungen, auch gemischter Lösungen, besser gerechnet werden können, als mit dem einfachen Debye-Hückel-Ansatz. Ein eindeutiger Vorteil im Vergleich zum 4-Parameter-Ansatz scheint aber nicht zu bestehen. Der im Verhältnis geringe Zugewinn an Präzision, der sich bei Verwendung des Pitzer-Ansatzes ergibt, rechtfertigt nicht den unverhältnismäßig großen Aufwand, der mit diesem Ansatz verbunden ist.

Es gibt derzeit kein geochemisches Rechenprogramm, das mit dem 4-Parameter-Ansatz arbeitet. CHEMAPP arbeitet auf der Basis von Gleichung (4.7), berechnet das Systemvolumen aber, indem es die Freie Gibbs'sche Systementhalpie nach dem Druck ableitet. Allerdings stellt die Implementierung des 4-Parameteransatzes keine Problem dar, wenn das Systemvolumen selbst nicht als Randbedingung in die thermodynamische Gleichgewichtsrechnung einfließt. In solchen Fällen kann das Systemvolumen, und das beinhaltet die Lösungsdichte, entkoppelt, und das bedeutet: *nach* der Gleichgewichtsrechnung auf der Basis der berechneten Lösungszusammensetzung berechnet werden.

4.2.5 Volumenbilanz: Implementierung in EQLINK

Grundsätzlich werden alle Eingabe- und Ausgabe-Parameter der Schnittstelle EQLINK über eine separate, sog. *header-Datei* organisiert. Die meisten Ergebnisse werden in einem dreidimensionalen Feld namens *EQ* zusammengefaßt. Die Elemente dieses Feldes sind doppelt genaue Gleitkommazahlen. Die Bedeutung der drei Dimensionen ist

- 1) Indexnummer der Phase
- 2) Indexnummer des Phasenkonstituenten
- 3) Indexnummer der Datenart

In der gegenwärtigen Fassung sind fünf Datenarten enthalten, von denen die fünfte neu hinzugefügt wurde.

- 1) Molzahl
- 2) Aktivität
- 3) Molenbruch
- 4) Molalität (nur wässrige Phase)
- 5) Volumen

Die Teilvolumina aller Phasen bzw. Partialvolumina aller Phasenkonstituenten werden durch geeignete Programmaufrufe direkt aus CHEMAPP ausgelesen. Grundlage hierfür sind die Molvolumina bzw. scheinbaren Molvolumina (Spezies in Lösung), die der Parameterdatei für CHEMAPP hinzugefügt wurden (siehe Kapitel 3). Zusätzlich, aus Gründen der Vereinfachung für das aufrufende Programm, werden von EQLINK hieraus berechnete Folgewerte zurückgegeben:

- 1) System-Volumen
- 2) Phasenvolumina
- 3) integrales Volumen aller Festphasen

Anders ausgedrückt werden für alle festen Phasen unterschiedliche Arten von Volumina zurückgegeben. Der Sinn dieser Maßnahme wird im Folgenden erklärt.

EQLINK stellt für alle Phasen im Grunde genommen eine einheitliche Datenstruktur zur Verfügung. In ihr wird angenommen, dass jede Phase i aus n_i Phasenkonstituenten besteht. Wenn gilt $n_i=1$, bedeutet dies eine stöchiometrisch eindeutig definierte Phase mit einem Endglied. In diesem Sinne wäre die Phase Halit (NaCl) formal eine Mischphase mit einem Endglied. Für die Gas- und die wässrige Phase ist $n_i > 1$; es handelt sich formal um homogene Mischphasen mit n_i Endgliedern.

Es gibt jedoch auch feste Phasen mit $n_i > 1$. Man spricht in diesem Fall von festen Lösungen mit oder ohne Mischungslücke. So kann die Phase Dolomit beispielsweise als feste Mischphase der beiden Endglieder CaCO_3 und MgCO_3 betrachtet werden.

Das Phasenvolumen gibt das integrale Volumen der beiden im berechneten Gleichgewicht im Dolomit enthaltenen Endglieder CaCO_3 und MgCO_3 zurück. Im Feld EQ hingegen werden die Einzelvolumina der Endglieder CaCO_3 und MgCO_3 getrennt zurückgegeben. Das integrale Volumen aller Festphasen faßt die Einzelvolumina aller Festphasen in einer Zahl zusammen.

Durch diese Datenstruktur ist die Möglichkeit in EQLINK angelegt, mit festen Mischphasen zu rechnen. Feste Mischphasen spielen bei der Betrachtung gesteinsbildender Minerale sowie möglicherweise von Ionenaustauschprozessen in Tonen eine Rolle. Von dieser Möglichkeit wird derzeit in einem anderen laufenden Vorhaben Gebrauch gemacht (Kopplung numerischer Modelle für C:HM-Transportprozesse, Teilprojekt GRS, Kurztitel: CHM, Förderkennzeichen: 02 C 1285).

Die meisten in der Parameterdatei für CHEMAPP enthaltenen Parameter werden zur Laufzeit in spezielle Variablen ausgelesen, die EQLINK zur Verfügung stellt. Molvolumina werden in ein zweidimensionales Feld kopiert (Phasen, Phasenkonstituenten). In der derzeitigen Fassung dient diese Variable nur dazu, zu überprüfen, ob für eine bestimmte Phase oder einen bestimmten Phasenkonstituenten überhaupt ein gültiger Wert vorlag.

4.3 Optimierung

Optimierungen im Rahmen dieses Projektes verfolgten im Wesentlichen zwei Hauptrichtungen. Zum Einen sollte die numerische Stabilität von CHEMAPP verbessert werden, zum Anderen sollte der Aufwand an Rechenzeit minimiert werden.

Hinsichtlich der numerischen Stabilität CHEMAPPs gab bzw. gibt es im Wesentlichen zwei Probleme. Zum Einen kam es zum Programmabsturz, sobald das Lösungsmittel Wasser einen bestimmten Massenanteil am Gesamtsystem unterschritt. Praktisch sind solche Rechnungen in Fällen interessant, in denen das Wasser selbst durch chemische Reaktionen der Lösung entzogen und beispielsweise als Hydratphase ausgeschieden wird. Beispiele hierfür sind die Reaktionen von sog. *Selbstverheilendem Versatz (SVV)* mit gesättigter NaCl-Lösungen, Hartsalzauflösung oder Meerwassereindunstung.

Zum Anderen gab (und gibt) es Rechnungen, in denen CHEMAPP überhaupt keine Lösung findet. Dies äußert sich entweder daran, dass CHEMAPP mit einer entsprechenden Fehlermeldung abbricht oder aber sich intern in einer bestimmten Routine „verfängt“ und endlos weiterrechnet.

Die Frage des Aufwandes an Rechenzeit ist eng mit dem vorgenannten Problem verknüpft, denn natürlich verursachen Systeme, an denen CHEMAPP endlos weiterrechnet, beliebig lange Rechenzeiten. Rechenzeiten können indes aber auch dadurch minimiert

werden, dass im Aufruf von CHEMAPP-Routinen bestimmte Übergabeparameter modifiziert oder aber Rechnungen gar nicht erst durchgeführt, sondern nur näherungsweise immer noch gültige Ergebnisse aus zurückliegenden Programmaufrufen zurückgeliefert werden.

All diese Aspekte werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

4.3.1 Wasserverbrauch

Die thermochemische Programmierbibliothek CHEMAPP wird weltweit von einer Vielzahl von Anwendern verwendet. Der überwiegende Anteil dieser Anwender ist aber nicht an thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen interessiert, in denen eine wässrige Lösung stabil ist. Dies führte in der Vergangenheit dazu, dass bestimmte Abschnitte im Quellcode von CHEMAPP nicht auf die spezifischen Erfordernisse von Gleichgewichtsrechnungen in wässrigen Lösungen abgestimmt war. Besonders schwerwiegend machte sich dies dadurch bemerkbar, dass CHEMAPP bei der Berechnung von chemischen Reaktionen, bei denen das Lösungsmittel Wasser verbraucht wurde, abstürzte. Auf diesen Mißstand wurde in einem früheren Bericht bereits hingewiesen [32].

GRS vergab im Berichtszeitraum einen Unterauftrag an die Firma GTT in Herzogenrath, die CHEMAPP vertreibt. Es sollte sichergestellt werden, dass CHEMAPP auch bei Systemzusammensetzungen, bei denen kein flüssiges Wasser mehr stabil wahr, ein thermodynamisch sinnvolles Ergebnis zurückliefert. Dieser Auftrag wurde zu unserer Zufriedenheit abgearbeitet. Das folgende Beispiel soll dies beispielhaft belegen. Es wurde mit dem Programm NATHAN gerechnet, das mit der neuen Version von CHEMAPP kompiliert wurde. NATHAN wurde in einem früheren Bericht beschrieben [32].

In dem Beispiel wurde die Reaktion von 720 g wasserfreiem MgSO_4 mit 371 g gesättigter NaCl-Lösung gerechnet. Dies entspricht den Massenanteilen, die sich bei einem typischen Versuch im Rahmen des derzeit laufenden Vorhabens „Kopplung numerischer Modelle für C:HM-Transportprozesse, Teilprojekt GRS (Kurztitel: CHM)“, Förderkennzeichen: 02 C 1285, ergeben. Als Berechnungsmodus wurde das *Titrationen-Modell* gewählt [51]. Dies bedeutet, dass einer konstanten Masse an NaCl-Lösung in jedem Rechenschritt mehr Masse an MgSO_4 zugeführt wurde.

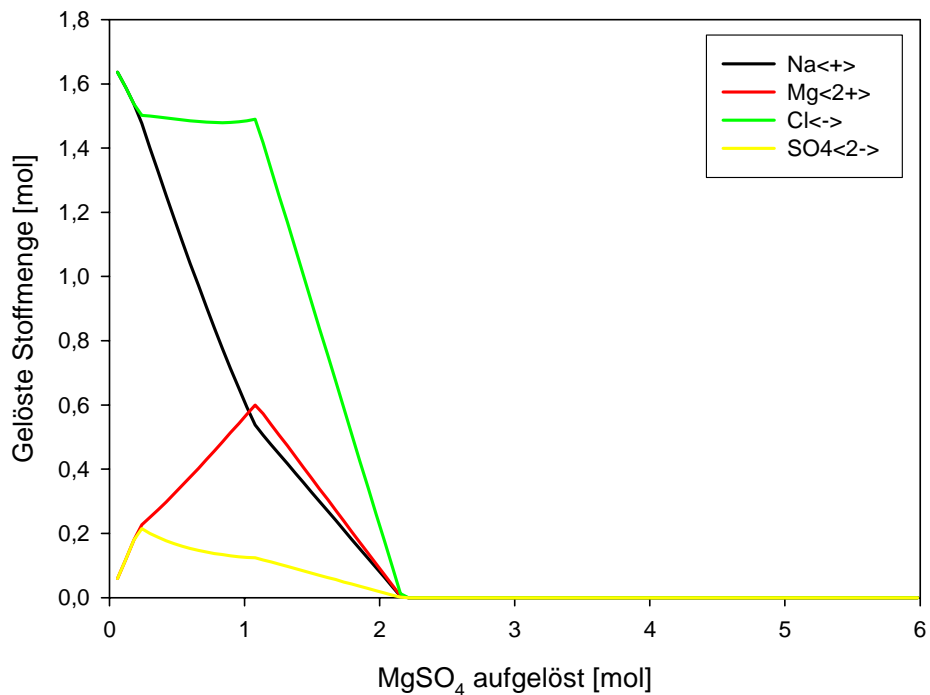
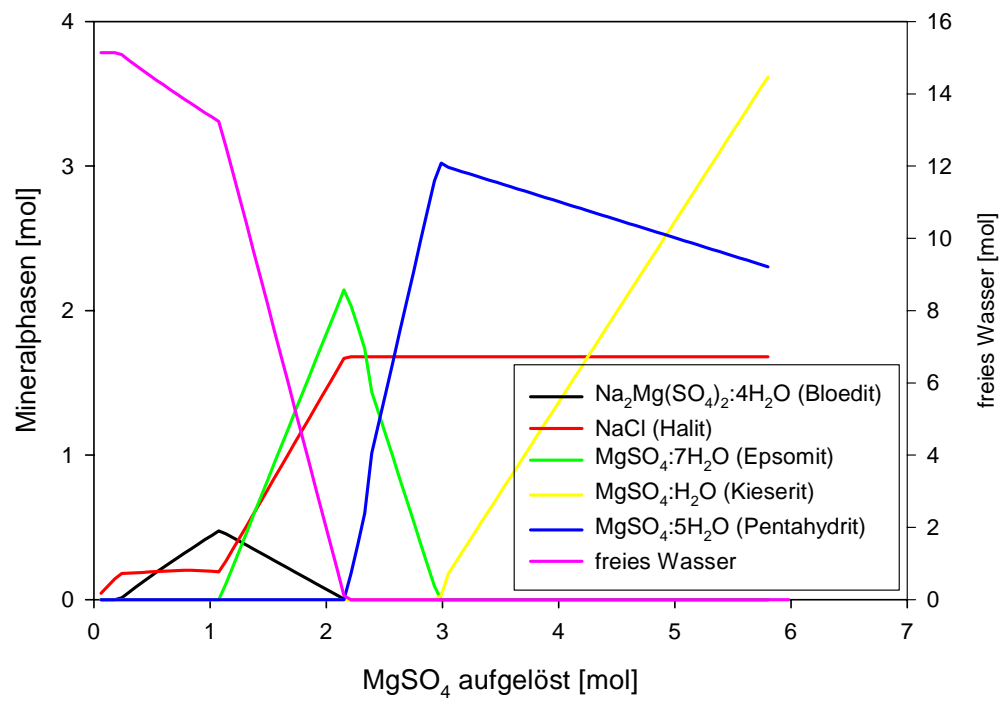


Abb. 4.9 Reaktion von wasserfreiem MgSO₄ mit gesättigter NaCl-Lösung. Oben: gebildete Mineralphasen; unten: Lösungszusammensetzung.

Das Ergebnis ist in Abbildung (4.9) dargestellt. Man beachte, dass die Lösungszusammensetzung hier nicht in Konzentrationen sondern in mol gelöster Stoffmenge angegeben ist. Das Beispiel wird dadurch besser verständlich.

Anfänglich löst sich das zugeführte MgSO_4 auf und salzt NaCl aus. Die Mg-Stoffmenge in Lösung steigt dadurch weiter an und führt zur Sättigung von Blödit. Erst mit der Bildung von Blödit wird der Lösung freies Wasser entzogen. Durch die Blödit-Bildung wird der Lösung auch Na entzogen. Mit jedem Mol zugeführtem Sulfat werden zwei Mol Sulfat als Blödit ausgefällt, wodurch die Stoffmenge an Sulfat in der Lösung trotz Zufuhr von MgSO_4 sinkt. Mg schließlich steigt, da von zwei Mol zugeführtem Mg nur ein Mol als Blödit ausgefällt wird.

Der Stoffmenge an Mg in der Lösung steigt an bis Epsomit gesättigt ist. Durch die Epsomit-Bildung löst sich Blödit wieder auf. Das dabei mit freiwerdende Na fällt als Halit aus, wodurch auch die Stoffmenge an Chlorid in der Lösung sinkt. Mit Einsetzen der Epsomit-Bildung beschleunigt sich der Wasserverbrauch, da mit jedem Mol Epsomit 7 Mol Wasser der Lösung entzogen werden, statt 4 Mol wie beim Blödit.

Bei etwas mehr als 2 Mol zugeführtem MgSO_4 existiert kein freies Wasser mehr. CHE-MAPP rechnet an dieser Stelle weiter. Die nun folgenden Zustände entsprechen einem heterogen zusammengesetztem Festkörper in dem sich Wasser auf verschiedene Hydratphasen verteilt. Dieses Gleichgewicht verschiebt sich mit weiter zunehmendem MgSO_4 -Gehalt des Systems. Eine weitere Zufuhr von wasserfreiem MgSO_4 führt dazu, dass ein Teil des Epsomits sein Kristallwasser abgibt und die wasserärmere Hydratphase Pentahydrat bildet. Die Stoffmenge an Halit ändert sich ab hier nicht mehr. Es ist genau jene Stoffmenge, die anfänglich gelöst in der gesättigten NaCl -Lösung vorgelegen hatte. Alle weiteren Umsetzungen betreffen nur noch MgSO_4 -Hydratphasen.

Im weiteren Verlauf hat sich auch der letzte Rest an Epsomit in Pentahydrat umgebildet (Man kann nicht sagen, Epsomit habe sich aufgelöst, da keine wässrige Phase mehr vorhanden ist!). Weitere MgSO_4 -Zufuhr führt dazu, dass nun Pentahydrat Hydratwasser abgibt und Kieserit bildet.

Eine weiterführende Rechnung entspricht nicht den Experimenten, die derzeit in der GRS laufen. Aber man kann davon ausgehen, dass der Kieserit-Anteil zugunsten des Pentahydrats weiter zunehmen würde, bis Letzteres ebenfalls aufgebraucht wäre. Jedes weitere Mol zugeführte MgSO_4 würde danach ohne weitere Umsetzung als wasserfreie Phase im System verbleiben.

Für Rechnungen dieser Art könnte man weitere Beispiele anführen, etwa die Auflösung von Hartsalz oder die Eindunstung von Meerwasser. Darauf soll an dieser Stelle verzichtet werden. Es sollte gezeigt werden, dass Rechnungen, bei denen das Lösungsmittel Wasser verbraucht wird, ohne Probleme „durchlaufen“. Im aufgeführten Beispiel verläuft die Rechnung auch sehr schnell. Schaut man ins Detail und lässt sich die Rechenzeiten ausgeben, stellt man fest, dass CHEMAPP in der Nähe von Zustandspunkten, bei denen freies Wasser „verschwindet“, etwas langsamer ist.

4.3.2 Überspringen von Rechnungen

Eine einzelne thermodynamische Gleichgewichtsrechnung, wie die für ein Gleichgewicht im System $\text{NaCl-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, geht nach menschlichem Ermessen extrem schnell, und ob eine solche Rechnung in 1 oder 10 Millisekunden fertig ist, ist im Allgemeinen nicht von Interesse.

Anders sieht dies aus, wenn thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen von einem Programm für den reaktiven Stofftransport aufgerufen werden. Je nach räumlicher und zeitlicher Diskretisierung kann die Anzahl von durchzuführenden Rechnungen leicht in die Millionen gehen. Ein Unterschied zwischen 1 oder 10 Millisekunden ergibt dann Rechenzeiten von 1 bis 10 Tagen, was nach menschlichem Ermessen sehr wohl einen Unterschied macht.

Hinzu kommt, dass Rechnungen der Art, wie sie im vorigen Kapitel beschrieben wurden, einfach in dem Sinne sind, dass das behandelte System einfach ist. Das System $\text{NaCl-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ lässt sich aus sechs Systemkomponenten aufbauen, die Parameterdatei umfaßte nur neun Konstituenten der wässrigen und 21 feste Phasen (wobei die Anzahl fester Phasen noch weiter hätte reduziert werden können). Zum Vergleich: die Rechnun-

gen mit LOPOS, über die in Kapitel 5 berichtet wird, liefen mit einer Parameterdatei, die 25 Systemkomponenten enthielt, 7 Konstituenten der Gasphase, 137 Konstituenten der wässrigen Phase sowie 90 feste Phasen.

Wenn alle Möglichkeiten, Rechnungen durch Modifikation der Parameterdatei oder das Setzen bestimmter Randbedingungen zu vereinfachen, ausgeschöpft sind, besteht die einfachste Möglichkeit, gekoppelte Transportrechnungen zu beschleunigen, darin, thermodynamische Rechnungen gar nicht erst durchzuführen, sondern zu überspringen.

Grundsätzlich kann das ausführende Programm selbst entscheiden, eine Rechnung zu überspringen, indem es EQLINK gar nicht erst aufruft. EQLINK bietet jedoch selbst auch die Möglichkeit, nach Prüfung der Eingabe-Parameter zu entscheiden, ob eine erneute Rechnung notwendig ist oder nicht. Diese Prüfung bzw. die damit verbundene Möglichkeit, Rechnungen zu überspringen, wird vom aufrufenden Programm beim Aufruf von EQLINK per Übergabeparameter ein- oder ausgeschaltet. Eine erneute Berechnung des Gleichgewichts kann vom aufrufenden Programm also auch erzwungen werden. Jede Überprüfung der Eingabedaten erfolgt unter Kenntnis des aktuellen Knotens (oder bei LOPOS: des aktuellen „Segments“), für den EQLINK aufgerufen wird.

Sofern keine Rechnung vom aufrufenden Programm erzwungen wird, durchlaufen die EQLINK übergebenen Werte bzgl. Systemkomposition und anderen Randbedingungen im Unterprogramm EQCHECK eine Reihe von zusätzlichen Prüfungen. Am Ende dieser Prüfungen steht entweder eine neue Rechnung oder ein Zurückliefern des letzten Ergebnisses an das aufrufende Programm. Die Prüfungen sind in der angegebenen Reihenfolge:

- 1) Wurde in dem aktuellen Volumenelement bereits eine Rechnung erfolgreich durchgeführt? Falls nicht, kann auch kein früheres Ergebnis zurückgeliefert werden, und eine Rechnung ist notwendig.
- 2) Wurde ein System-Volumen als Randbedingung übergeben? Falls ja, ist eine Rechnung notwendig.
- 3) Wie stark unterscheidet sich der System-Druck von dem Druck, der bei der letzten im aktuellen Volumenelement durchgeführten Rechnung gültig war? Überschreitet die relative Änderung einen kritischen Wert λ , so wird eine neue Rechnung durchgeführt.
- 4) Eine entsprechende Prüfung wird bezüglich der Temperatur vorgenommen.

- 5) Ist im Vergleich zur vorherigen Rechnung im aktuellen Volumenelement eine Systemkomponente neu hinzugekommen oder nicht mehr vorhanden? Falls dies der Fall ist, wird eine neue Rechnung durchgeführt.
- 6) Wie hoch ist die relative Änderung der Molzahl jeder übergebenen Systemkomponente? Überschreitet diese Änderung einen kritischen Wert λ , so wird eine neue Rechnung durchgeführt.
- 7) Eine entsprechende Überprüfung wird mit der Molzahl freien Wassers vorgenommen.

Nach Abschluß dieser Prüfungen geht das Programm davon aus, dass sich die Zusammensetzung des Systems, relativ zum letzten Zeitschritt, nicht signifikant verändert hat. Dann, und nur dann, wird das Ergebnis der letzten thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung vom Unterprogramm EQGETPR geladen und an das aufrufende Programm zurückgeliefert. Dabei wird das gespeicherte Ergebnis nur hinsichtlich der Aufteilung der Systemkomponenten auf die Subphasen gasförmig, flüssig und fest übernommen, die gespeicherten Molzahlen aber auf die aktuell an EQLINK übertragenen Molzahlen normiert.

Ist eine erneute Rechnung notwendig, wird diese im Unterprogramm EQCALC ausgelöst. Das Rechenergebnis wird vor der Übergabe an das aufrufende Programm in einen Puffer geschrieben. Dabei wird das vorher im Puffer gespeicherte Ergebnis gelöscht. Die Speicherung erfolgt spezifisch für jedes Volumenelement. Das bedeutet, dass für n Volumenelemente (oder „Knoten“) des Transportmodells ebenso viel Speicherplatz vorgehalten werden muß.

4.3.3 Randbedingungen

Der Aufwand für eine thermodynamische Gleichgewichtsrechnung kann durch das Setzen bestimmter Randbedingungen beeinflusst werden. Dabei sind die Überlegungen, welche Randbedingungen für eine spezifische Problemstellung zu setzen sind, eine Wissenschaft für sich. Eine schöne Einführung in diese Thematik findet sich in [51].

Allgemein kann gesagt werden, dass als Randbedingung gesetzt werden sollte, was als Ergebnis der thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung von vorneherein feststeht bzw. eine physiko-chemische Bedingung repräsentiert, die sich dem zu rechnenden System aufprägt. Einige Beispiele sollen das Gesagte veranschaulichen:

- Oberflächennahe Lösungen befinden sich in einem Gleichgewicht mit atmosphärischem CO₂. Die CO₂-Fugazität kann daher bei Berechnungen thermodynamischer Gleichgewichte in solchen Lösungen als feste Randbedingung gesetzt werden.
- In Systemkomponenten ausgedrückt mag ein System aus Elementen bestehen. Bei Vorhandensein einer wässrigen Lösung kann das freie Wasser als solches, also als chemische Verbindung, in die Rechnung eingebracht werden.
- Steht fest, dass sich eine Lösung mit einem oder mehreren anderen Festphasen im Gleichgewicht befindet, so müssen dazu nicht in jedem Rechenschritt die für die Sättigung notwendigen Inventare an Systemkomponenten übergeben werden, sondern es reicht, als Randbedingung für die Rechnung die Sättigung dieser Phasen anzunehmen. Diese Maßnahme ist dann sinnvoll, wenn für die Komponenten der gesetzten Festphasen keine Massenbilanzerhaltung notwendig. Solch ein Szenario ist denkbar bei einem Lösungstransport im Deckgebirge. Es ist immer dann *nicht* anwendbar, wenn nicht auszuschließen ist, dass eine feste Phase als Folge von Strömungs- und Lösungsvorgängen zur Gänze aufgelöst oder aber in ihrem Partialvolumen soweit verändert wird, dass sich diese Änderung auf das Transportverhalten des betrachteten Systems auswirkt. Dies ist zum Beispiel bei Reaktionen zwischen selbstverheilendem Versatz und NaCl-Lösung der Fall.

Im Falle von Rechnungen mit LOPOS und CLAYPOS wurde von der zweiten Möglichkeit Gebrauch gemacht. D. h., dass beim Aufruf von EQLINK die Stoffmenge freien Wassers explizit übergeben wird. Dabei ist wichtig zu verstehen, dass mit diesem Aufruf das Ergebnis der Gleichgewichtsrechnung nicht vorweggenommen wird. Es kann also sein, dass sich die Stoffmenge freien Wassers in dem aktuellen Volumenelement nach der Rechnung geändert hat. Dennoch ist diese Art von Rechnung für CHEMAPP leichter, da es von Beginn der internen Berechnungsroutine an einen großen Anteil der Systemkomponenten für freies Wasser der wässrigen Phase zuweist.

Eine weitere, insbesondere für Rechnungen mit LOPOS sehr wichtige Option besteht darin, das von LOPOS vorgegebene Systemvolumen anfangs nicht als Randbedingung für die durchzuführende Rechnung anzusetzen. In einem solchen Fall wird die Berechnung

des Gleichgewichts zunächst ohne Zielvolumen durchgeführt. Das Programm EQCALC (siehe Seite 4.1 ff.) berechnet das thermodynamische Gleichgewicht und vergleicht das berechnete Volumen mit dem von LOPOS vorgegebenen Systemvolumen. Nur wenn es zu einer signifikanten Abweichung kommt, findet ein Rücksprung innerhalb von EQCALC statt, und die Rechnung wird mit dem vorgegebenen Systemvolumen als Randbedingung wiederholt.

Rechnungen, bei denen das Volumen als Randbedingung vorgegeben wird, dauern merklich länger. Ferner stellt sich bei der Wiederholungsrechnung ein anderer Systemdruck ein, als von LOPOS vorgegeben (dies kann nicht anders sein, da es sonst nicht notwendig gewesen wäre, die Rechnung zu wiederholen). Dies kann zu weiteren Verzögerungen im aufrufenden Hauptprogramm führen.

Eine andere Möglichkeit, die bei Rechnungen mit LOPOS nicht verfolgt, aber an Rechnungen mit SVV erprobt wird, ist, ohne Zielvolumen zu rechnen und das berechnete Systemvolumen im aufrufenden Programm mit dem dort gespeicherten Gesamtvolumen des aktuellen Volumenelements abzugleichen. Bei einem errechneten Überschreiten des Systemvolumens, d. h. wenn EQLINK/CHEMAPP errechnet hat, dass die Summe aus Lösungs- und Festkörpervolumen größer ist, als im aktuellen Volumenelement zur Verfügung steht, wird dies vom aufrufenden Programm direkt in Porositätsänderungen und Änderungen der mechanischen Eigenschaften des Gesamtsystems umgesetzt. Dieses Verfahren ist zulässig, wenn die zu erwartenden chemischen Reaktionen selbst nicht vom Druck beeinflusst werden, d. h. wenn in guter Näherung angenommen werden kann, dass Lösung und Festkörper im interessierenden Druck inkompressibel sind.

Schließlich besteht über die EQLINK die Möglichkeit, jede Phase als Ganzes oder einzelne Phasenkonstituenten gezielt in drei verschiedene Modi zu versetzen. Modus = 1 („ENTERED“) ist der Modus per Voreinstellung und bedeutet, dass die betreffende Phase oder der Phasenkonstituent berechnet wird und gebildet werden kann. Modus = 2 („DORMANT“) heißt, dass Aktivitäten bzw. (für die Gasphase) Fugazitäten berechnet werden, die betreffende Phase bzw. Phasenkonstituent aber nicht gebildet werden. Modus = 3 („ELIMINATED“) schließlich bedeutet, dass die betreffende Phase oder der betr. Phasenkonstituent weder berechnet noch gebildet werden können, mithin in der Rechnung also überhaupt nicht auftauchen.

Für die Rechenzeit ist die Möglichkeit bedeutsam, die Gasphase auf „schlafend“ zu schalten, und zwar selbst dann, wenn, wie im Fall von Rechnungen mit CLAYPOS, überhaupt keine Gasphase beim Transport betrachtet wird. Insbesondere dann, wenn Redoxreaktionen im berechneten System auftreten, bewirkt das Mitrechnen der Gasphase (genauer: des H_2/O_2 -Gleichgewichtes mit dem Lösungsmittel Wasser) eine Beschleunigung des Auffindens des Gibbs-Energie-Minimums.

Die Möglichkeit, feste Phasen auf „schlafend“ zu stellen, kann auch von Nutzen sein, wenn gezielt Übersättigungen modelliert werden sollen, wovon in diesem Vorhaben kein Gebrauch gemacht wurde.

Das gezielte Eliminieren von Phasen oder Phasenkonstituenten (Modus = 3) kann die numerische Stabilität von thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen mit CHEMAPP erhöhen, wenn davon Phasen oder Phasenkonstituenten betroffen sind, die unter den herrschenden physiko-chemischen Bedingungen eigentlich nicht gebildet werden können, aus thermodynamischen Gründen aber nie eine Aktivität von Null haben werden. Beispiele hierfür sind Perchlorat ClO_4^- in Chloridlösungen oder H_2S in sulfatischen Lösungen.

4.3.4 Manipulationen an der Parameterdatei

Das „Ein- und Ausschalten“ von Phasenkonstituenten stellt genau genommen bereits eine Manipulation der Parameterdatei dar, auch wenn dies, wie im vorigen Kapitel beschrieben, zur Laufzeit aus dem Programm heraus geschieht. Die betreffenden Phasenkonstituenten bleiben jedoch weiterhin Bestandteil der verwendeten Parameterdatei.

Wenn bekannt ist, dass ein und dieselbe Parameterdatei wiederholt für Rechnungen eingesetzt wird, die in einem weitgehend ähnlichen geochemischen Milieu stattfinden, ist es durchaus statthaft, bestimmte Festphasen und Phasenkonstituenten aus der Datei zu löschen. Dies kann, je nachdem, welches geochemische Rechenprogramm verwendet, unterschiedlich aufwändig sein. Insbesondere bei der Löschung von Konstituenten der wässrigen Phase können sich Indexnummern ändern, über die Wechselwirkungsparameter definiert werden, bzw. es können versehentlich Wechselwirkungsparameter verbleiben, die auf gelöschte Lösungsspezies verweisen.

Eine weitere, mit CHEMAPP oder dem geochemischen Rechenprogramm GWB (Geochemists Workbench) relativ einfache Methode besteht darin, Systemkomponenten zu transformieren. Dazu muß man verstehen, dass es für die thermodynamische Gleichgewichtsrechnung im Grunde genommen egal ist, ob Systemkomponenten aus Elementen (wie bei LOPOS und CLAYPOS notwendig), Lösungsspezies, festen Phasen oder sogar einer Kombination aus diesen besteht. Wesentlich ist nur, dass die Auswahl an Systemkomponenten so geschieht, dass die Auffindung des Gleichgewichts möglichst effizient geschehen kann. Und natürlich müssen die neuen Systemkomponenten linear voneinander unabhängig sein.

Prinzipiell besteht ein beliebiges chemisches System natürlich aus Elementen, da diese die gesamte stoffliche Welt konstituieren. Da die Elemente selbst aber im Reaktionsgeschehen nicht auftauchen, sondern nur bestimmte Kombinationen davon, können diese Kombinationen anstelle der Elemente als Koordinatensystem der thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung verwendet werden. Ein System aus Calcit und Wasser kann also dargestellt werden als

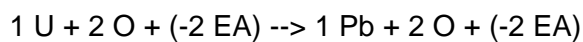
- EA, H, O, Ca, C (Elemente)
- oder H_2O , H^+ , Ca^{2+} , HCO_3^-
- oder, wenn bekannt ist, dass Calcit gesättigt ist und die Lösung im Gleichgewicht mit atmosphärischem CO_2 steht, die CO_2 -Fugazität also feststeht, als H_2O , Ca^{2+} , $\text{CaCO}_3(\text{Calcit})$, $\text{CO}_2(\text{g})$

Grundsätzlich wurden in EQLINK in Verbindung mit CHEMAPP alle Voraussetzungen geschaffen, um Nutzen aus dieser Art von Transformation von Systemkomponenten zu ziehen. Praktisch wird diese Möglichkeit derzeit aber nur im Rahmen des laufenden Vorhabens „CH:M“ genutzt. Rechnungen im System $\text{NaCl-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ laufen schneller mit Lösungsspezies als Systemkomponenten.

Allerdings ist fraglich, ob bei so komplexen Rechnungen, wie mit LOPOS und CLAYPOS geschehen, tatsächlich ein Zeitgewinn resultieren würde. In einem einfachen System wie $\text{NaCl-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ gibt es für jedes Element nur ein oder zwei Lösungsspezies. In der für die LOPOS-Rechnungen verwendeten Parameterdatei gibt es alleine für das Element Uran 22 verschiedene Lösungsspezies. Ein weiterer Grund dafür, dass bei bisherigen Rechnungen mit LOPOS und CLAYPOS nur elementbasierte Parameterdateien verwendet wurden, ist, dass der gesamte in LOPOS oder CLAYPOS gerechnete Transport auf

Elementen basiert. Es kommt hinzu, dass der in diesen Programmen berechnete Zerfall nuklid-basiert, damit also ebenfalls elementbasiert stattfindet. Warum dies bei einer speziesbasierten Parameterdatei zu Problemen führen kann, soll an einem Beispiel erläutert werden.

Angenommen, es liegt eine Lösungsspezies UO_2^{2+} vor. Der im aufrufenden Programm gerechnete Zerfall des Urans in ein Tochternuklid betrifft nur das Uran, nicht aber den Sauerstoff, der in dieser Spezies enthalten ist. Nimmt man weiterhin an, das Uran würde Blei als Tochternuklid bilden, dann passiert in einer elementbasierte Betrachtungsweise nichts weiter als



Das aufrufende Programm, LOPOS oder CLAYPOS, braucht also nichts weiter zu tun, als für jedes Mol zerfallenes Radionuklid die entsprechenden Mole an Tochternuklid in elementarer Form an EQLINK zurückzugeben. Bei einer spezies-basierten Betrachtungsweise müßte der im Uranyl-Kation enthaltene Sauerstoff und -2 mol Elektronen zuerst herausgerechnet und dann als gesonderter Vektor an EQLINK zurückgereicht werden. Diese Prozedur müßte dann mit allen Spezies aller instabilen Nuklide durchgeführt werden. Speziell für Rechnungen, in denen radioaktiver Zerfall eine Rolle spielt, wurde daher bisher der element-basierten Betrachtungsweise der Vorzug gegeben.

5 Kopplung von EQLINK an die Nahfeldmodule CLAYPOS und LOPOS des Programmpakets EMOS

5.1 Einleitung

Die Nahfeldmodelle des Programmpakets EMOS, das Modul CLAYPOS als Erweiterung von GRAPOS und das Modul LOPOS, sind ursprünglich als Modelle für den einphasigen Transport von Radionukliden konzipiert worden. Die Modellierung vollständiger chemischer Systeme, in denen die Radionuklide hinsichtlich ihrer Menge eine nur untergeordnete Rolle spielen, war nicht vorgesehen. In Ersatzmodellen können jedoch Löslichkeiten und Sorption als Rückhalteprozesse berücksichtigt werden, ohne das tatsächliche chemische System betrachten zu müssen. Allerdings können die Rückhalteprozesse so nicht in Abhängigkeit eines sich ändernden chemischen Milieus modelliert werden.

Die Kopplung eines chemischen Gleichgewichtsmodells an ein Nahfeldmodell erfordert es, dass das Gleichgewichtsmodell alle für die Gleichgewichtsberechnung erforderlichen Zustandsdaten aus dem Nahfeldmodell erhält und nach der Berechnung die für das Nahfeldmodell wesentlichen Veränderungen zurückmelden kann. Dabei sind nicht nur umfassendere Stoffinventare sondern auch die thermodynamischen Systemzustände wie Volumen, Druck und Temperatur zu berücksichtigen, die das chemische System an einem bestimmten Ort des Modellgebietes beschreiben. Erst wenn die Nahfeldmodelle konzeptionell so erweitert sind, dass in Bezug auf die Darstellung chemischer Systeme eine Kommunikation ohne Informationsverlust mit dem Gleichgewichtsmodell möglich ist, kann eine sinnvolle Modellkopplung entworfen werden.

Die Implementierung des chemischen Gleichgewichtsmodells im Modul EQLINK beruht auf der CHEMAPP-Bibliothek der Firma GTT mbH. EQLINK ist die Schnittstelle, über die Daten an CHEMAPP übermittelt und thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen ausgelöst werden und anschließend die das berechnete Gleichgewicht charakterisierenden Ergebnisse an das aufrufende Programm LOPOS oder CLAYPOS übertragen werden. Tatsächlich handelt es sich bei der Ankopplung an die beiden betrachteten Nahfeldmodelle um zwei unterschiedliche Gleichgewichtsmodelle. Dies wird durch eine unterschiedliche Belegung von Steuerparametern der EQLINK-Schnittstelle erreicht. Während beim Aufruf durch CLAYPOS eine reine Speziationsrechnung unter Angabe der Gesamtinventare der eingehenden Stoffmengen, des Systemdrucks und der Temperatur durchgeführt wird, geschieht in LOPOS die Gleichgewichtsberechnung unter der Bedin-

gung eines vorgegebenen Systemvolumens und einer vorgegebenen Temperatur. Phasenvolumina und Systemdruck sind bei der Kopplung an LOPOS ein Teilergebnis der Gleichgewichtsberechnung. Während die Modellkopplung in beiden Fällen auf den gleichen Prinzipien und Methodiken beruht, gestaltet sich deren Realisierung in LOPOS ungleich schwieriger als in CLAYPOS.

Auf die Berücksichtigung des thermodynamischen Gleichgewichts im Modell und in der Implementierungen des Nahfelds wird im Folgenden mit dem Begriff „Gleichgewichtskopplung“ Bezug genommen.

5.2 Konzeption der Modell-Kopplung

Im Folgenden werden zunächst die Nahfeldmodelle in ihrer ursprünglichen Form dargestellt und durch eine abstrakte mathematische Darstellung charakterisiert. Anschließend werden die für die Modellkopplung notwendigen Erweiterungen konzipiert und die erweiterten Nahfeldmodelle und das Gleichgewichtsmodell mathematisch beschrieben. Zum Abschluss dieses Kapitels werden auf der Grundlage der abstrakten Darstellung des Nahfeld- und des Gleichgewichtsmodells Kopplungsmethoden diskutiert.

5.2.1 Charakterisierung der Nahfeldmodelle

Die Module CLAYPOS und LOPOS des Programmpakets EMOS sind zur Berechnung des Nuklidtransports im Nahfeld eines Endlagers konzipiert. CLAYPOS ist eine Erweiterung von GRAPOS und für Endlager in Granit- und Tonformationen anwendbar, LOPOS hingegen für Endlager im Salzformationen. Beide Nahfeldmodelle beruhen auf dem Konzept des einphasigen Transports im porösen Medium. Das zu transportierende Inventar besteht in beiden Nahfeldmodellen ausschließlich aus Radionukliden, da nur diese unmittelbar zur letztlich interessierenden Strahlenbelastung beitragen. Die chemischen Verbindungen, in denen diese tatsächlich auftreten, das Transportmedium und die Feststoffmatrix bleiben unter chemischen Gesichtspunkten unberücksichtigt. Löslichkeiten und Sorptionseigenschaften können dadurch nicht in Abhängigkeit vom chemischen Milieu dargestellt werden.

In CLAYPOS findet der Transport advektionsfrei statt, eine Strömungsberechnung ist nicht notwendig. Das Modul lässt sich in ein Modell für die Mobilisierung von Schadstoffen mit der Bildung einer Schadstoffkonzentration in einem Behälter und ein Transportmodell für den diffusiven Schadstofftransport durch ein poröses Medium unterteilen. Beide Teilmodelle sind über den Schadstoffstrom zwischen Behälter und porösem Medium miteinander gekoppelt. Das Behältermodell und das Fernfeld wirken in Form von Randbedingungen auf den Transport. Die Modellkonzeption ist in Abbildung 5.1 für eine radialsymmetrische Anordnung veranschaulicht.

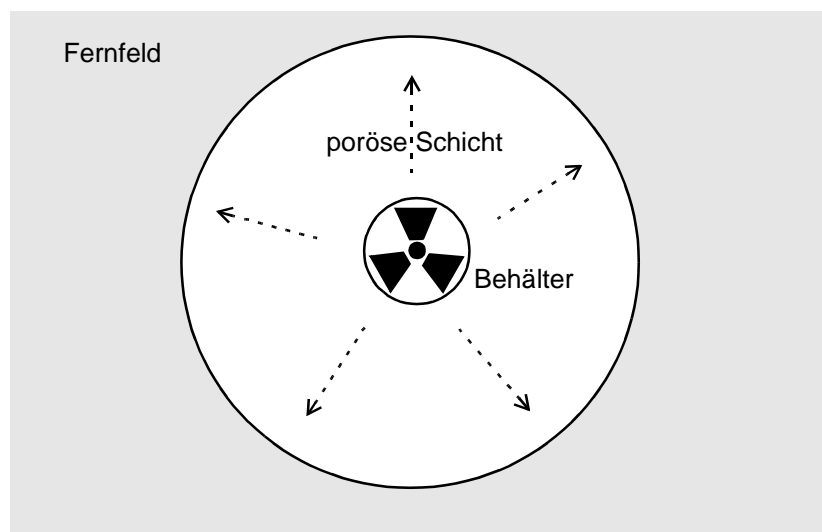


Abb. 5.1 Konzept des CLAYPOS-Modells: diffusiver Transport durch eine poröse Schicht, Stoffeintrag am Behälterrand und Austritt ins Fernfeld

Für die Salzformation hingegen ist in LOPOS neben dem Transport die Berechnung der Strömung innerhalb eines schematisierten Grubengebäudes und deren Transportwirkung notwendig. Das Grubengebäude wird in LOPOS durch eine Segmentstruktur modelliert, wobei ein Segment jeweils einen Raumabschnitt des Grubengebäudes darstellt. Abgesehen von hier nicht weiter betrachteten Sonderfällen werden physikalische Größen innerhalb eines Segments bis auf eine vertikale Druckverteilung durch einen einzelnen Wert repräsentiert. Segmente können als Diskretisierungseinheiten aufgefasst werden, die bereits in das Modellkonzept eingearbeitet sind (*compartments*). Die Berechnung der Laugenströmung ist in bestimmten Segmenttypen um Gasströmungsprozesse erweitert. Die Gebirgskonvergenz, die das Grubengebäude zusammendrückt, ist wesentlicher Antrieb der Strömungsprozesse. Die Mobilisierung der Schadstoffe wird im Unterschied zu CLAYPOS unmittelbar als Quellterm im Transportmodell realisiert. Die Strömung ist vom

Transport völlig unabhängig, d. h. die Schadstoffinventare haben auf das Strömungsverhalten keinen Einfluss. Umgekehrt aber beeinflusst die Strömung durch Advektion den Transport. Abbildung 5.2 veranschaulicht die Modellkonzeption von LOPOS.

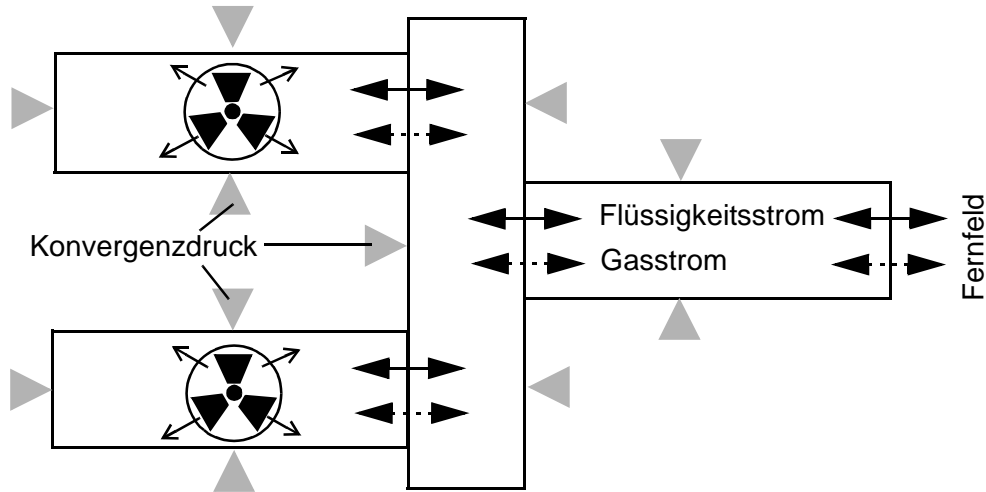


Abb. 5.2 Konvergierende Segmentstruktur eines einsohligen Grubengebäudes in LOPOS mit Quelltermen und Austauschströmen für Flüssigkeit und Gas

Abstrakter betrachtet handelt es sich bei beiden Modellen um Differentialgleichungssysteme, genauer, um Anfangswertaufgaben. Während das in LOPOS realisierte Konzept zu einem System gewöhnlicher Differentialgleichungen führt, sofern der Sonderfall von Segmenten mit eindimensionalen Inventarverteilungen unberücksichtigt bleibt, liegt dem Transport in CLAYPOS der Standardfall des einphasigen diffusiven Transports im porösen Medium und damit ein partielles Differentialgleichungssystem zu Grunde. Erst aus der Ortsdiskretisierung der Transportgleichung ergibt sich ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen, das als Ausgangspunkt der folgenden Betrachtungen dient.

Das Nahfeldmodell nimmt zu einem Punkt t der Modellzeit den Zustand $y(t)$ ein. Dieser Zustand beinhaltet im Fall von CLAYPOS die Verteilung aller Nuklidinventare in dem porösen Medium und im Behälter. Bei LOPOS treten die strömungsrelevanten Größen wie Drücke in den Segmenten, die Segmentvolumina und die Volumina der darin enthaltenen Phasen hinzu. Die zeitliche Entwicklung des Modellzustandes ist ausgehend von einem gegebenen Anfangszustand y_0 zum Anfangszeitpunkt t_0 durch das Modell eindeutig bestimmt. Mit einer geeigneten Modellfunktion f hat das Modell die Gestalt

$$\begin{aligned}\dot{y} &= f(t, y) \\ y(t_0) &= y_0\end{aligned}\tag{5.1}$$

Das Strömungsmodell des LOPOS-Moduls stellt sich jedoch erst nach Elimination der die Gasphase betreffenden Zustandsgrößen Volumen, Druck und Menge als reines Differentialgleichungssystem in der Gestalt (5.1) dar. Dadurch verschwinden algebraische Gleichungen, und zwar die Zustandsgleichung des Gases, die Volumenbilanz der Phasen und die Beziehung zwischen dem Druck in der Flüssigkeit und in der Gasphase. Ohne die Elimination der algebraischen Gleichungen hat das System die Gestalt

$$\begin{aligned}M\dot{y} &= f(t, y) \\ y(t_0) &= y_0\end{aligned}\tag{5.2}$$

Hier ist die sogenannte Massenmatrix M eine Diagonalmatrix mit den Einträgen Eins oder Null auf der Diagonalen. Falls M die Einheitsmatrix darstellt, ergibt sich das reine Differentialgleichungssystem (5.1), andernfalls der formal einfachste Fall eines Algebro-Differentialgleichungssystem. Im Folgenden beschränken wir uns in der abstrakten Formulierung auf den Fall (5.1), um die Darstellung nicht mit technischen Details im Fall einer singulären Massenmatrix zu überladen.

5.2.2 Voraussetzungen für die Modellierung chemischer Gleichgewichtssysteme im Nahfeld

Ziel der Betrachtung ist es, die Nahfeldmodelle so zu erweitern, dass an jedem Ort und zu jedem Zeitpunkt die Verteilung des Inventars auf die Phasen unter den herrschenden thermodynamischen Bedingungen ein chemisches Gleichgewicht abbilden. Die tatsächliche chemische Speziation wird beim Transport jedoch nicht betrachtet.

Der Begriff des Inventars der Modelle zum Schadstofftransport in den Nahfeldmodellen beschränkte sich bisher auf die zu transportierenden Radionuklide, da nur diese unmittelbar für die entstehende Strahlenbelastung ursächlich sind. Die Berechnung eines chemischen Gleichgewichts erfordert es jedoch, neben den Radionukliden alle chemisch relevanten Komponenten zu berücksichtigen und in die Transportrechnung einzubeziehen.

Dabei handelt es sich um die radiotoxisch unwirksamen und bisher vernachlässigbaren stabilen Endprodukte der Zerfallsreihen, die Inhaltsstoffe des Porenwassers, der in das Grubengebäude eingebrachte Versatz, ggf. Zuschlagstoffe und vor allem das in großen Mengen vorkommende Wasser. Außerdem ist zu beachten, dass die Radionuklide meist in chemischen Verbindungen und nicht elementar in den Abfallgebinden vorliegen. Die Legierungsbestandteile des Abfallbehältermaterials und die Abfallmatrix wären bei einer vollständigen Betrachtung auch einzubeziehen. Stabile Endprodukte der Zerfallsreihen sind Pb-206, 207 und 208 sowie Bi-209, stabile Töchter der Spalt- und Aktivierungsprodukte N-14, Ar-36, K-41, Co-59, Ni-60, Br-79, Sr-87, Zr-90, Nb-93, Mo-94, Ru-99, Ag-107, In-113, Te-126, Xe-129, Ba-135 und 137 sowie Gd-154. Auf die Betrachtung von He-4 aus dem α -Zerfall mit sehr geringem Einfluss auf das chemische Gleichgewicht und auf die Gasströmung kann verzichtet werden.

Der erweiterte Inventarbereich erfordert erhebliche Erweiterungen in der Implementierung der Nahfeldmodule. Während in den Nahfeldmodellen nur die Abfallgebinde als Quellterme mit Radionuklidinventar zu initialisieren sind, da das gesamte Transportgebiet im ursprünglichen Sinne inventarfrei ist, ist bezüglich des erweiterten Inventarbereichs die gesamte Inventarverteilung im Gebiet so zu initialisieren, dass ein chemisches Gleichgewicht vorliegt. Von den hinzugekommenen Inventarkomponenten kann im Gegensatz zu den Schadstoffen auch nicht mehr davon ausgegangen werden, dass sie nur in vernachlässigbaren Mengen im Fernfeld vorkommen. Dies erfordert Modifikationen in den Randbedingungen des Transportmodells. Außerdem muss, sofern ein Gasstrom berücksichtigt wird, auch der sich mit diesem in der Gasphase vollziehende Inventartransport modelliert und implementiert werden, um die Kongruenz zwischen Phasenvolumen bzw. die Gasphase bildende Stoffmenge und Phaseninventar zu erhalten. Während die flüssige Phase ursprünglich eine Sonderstellung einnahm, sind in der Erweiterung alle Phasen weitgehend gleichberechtigt zu behandeln. Das gilt sowohl für die Transport- wie die Strömungsmodellierung in LOPOS. Einen Sonderfall bildet in den erweiterten Nahfeldmodellen die Inventarkomponente des Lösungsmittels Wasser als Teil der flüssigen Phase. Die Inventarkomponente „Wasser“ ist in CLAYPOS überhaupt nicht zu transportieren, da keine Flüssigkeitsströme vorhanden sind. In LOPOS hingegen stellt sie in Bezug auf die Menge die bedeutendste zu transportierende Komponente dar, deren rein advektiver Transport in enger Abstimmung mit dem Volumenstrom der Flüssigkeit aus dem Strömungsmodell erfolgt.

In einem erweiterten CLAYPOS-Modell wird durch eine sogenannte Speziationsrechnung aus dem Gesamtinventar in einem Diskretisierungsabschnitt unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck das in gelöster und fester Form vorliegende Teilinventar berechnet. Gas entsteht hier im Gegensatz zur Gleichgewichtsrechnung innerhalb eines erweiterten LOPOS-Segmentmodells nicht. In dem LOPOS-Modell wird außerdem nicht der Druck sondern das Segmentvolumen als Randbedingung vorgegeben. Neben der Phasenverteilung des Inventars ergibt sich in LOPOS eine Verteilung der Phasenvolumina und der Druck in der Gasphase als Druck des chemischen Systems.

In der voranstehenden Diskussion wurde vernachlässigt, dass für die Berechnung des geochemischen Gleichgewichts die Inventare an chemischen Elementen und nicht an Nukliden relevant sind und die vorhandene Menge eines Elementes sich aus Teilinventaren mehrerer Isotope zusammensetzen kann. Die Unterscheidung der radioaktiven Isotope mit unterschiedlichem Zerfallsverhalten und unterschiedlicher Radiotoxizität ist wesentlich. Unnötig ist es jedoch stabile Isotope eines Elementes zu unterscheiden. Diese werden daher durch ein einzelnes Pseudonuklid repräsentiert, etwa „Na-0“ für Natrium oder „H-0“ für stabilen Wasserstoff. Beim Versatz oder dem Porenwasser interessiert allein die Elementzusammensetzung. Da für das chemische Gleichgewicht die Element- und nicht die Nuklidmengen bedeutsam sind, muss bei der Datenübergabe an das Programm zur Berechnung des Gleichgewichts das Nuklidinventar durch Addition der Isotopenmengen in ein Elementinventar umgewandelt werden. Die vom Gleichgewichtsprogramm berechneten Phaseninventare stellen wieder Elementinventare dar, die für das Nahfeldprogramm in Nuklidinventare umgewandelt werden müssen. Dies geschieht unter der Annahme, dass die Verteilung eines Elementinventars auf seine Isotope in den einzelnen Phasen mit der Verteilung des Gesamtinventars identisch ist. Auf diese technischen Details wird im Folgenden nicht weiter eingegangen und je nach Zusammenhang von Elementen oder Nukliden gesprochen.

5.2.3 Charakterisierung des chemischen Gleichgewichtsmodells

Die Chemie des Gleichgewichtszustands stellt sich wesentlich komplexer dar, als die Verteilung eines wenn auch umfassenden Nuklid- und Elementinventars auf verschiedene Phasen. Jedoch ist die Erweiterung der Nahfeldmodelle durch ein umfassenderes Konzept des Gesamtinventars und der Phaseninventare, der Einführung eines Gastransports in LOPOS sowie die Erweiterung des Strömungsmodells zu einem vollständigen Zwei-

phasenmodell hinreichend, um eine tragfähige Kopplung der Modelle zu realisieren. Beide Nahfeldmodelle lassen sich nach der Erweiterung immer noch als Anfangswertprobleme in Gestalt von Gleichung (5.1) mit einem erweiterten Modellzustand y auffassen. Bezüglich dieses erweiterten Modellzustands lässt sich die Gleichgewichtsberechnung durch eine Abbildung g abstrahieren, die zum Zustand y den Gleichgewichtszustand z durch

$$z = g(y) \quad (5.3)$$

ermittelt. Falls $y=z$ bzw. $y=g(y)$ gilt, befindet sich y bereits im Gleichgewicht. Da hier davon auszugehen ist, dass sich ein Zustand im Gleichgewicht durch eine erneute Gleichgewichtsberechnung nicht ändert, gilt $z=g(z)$ oder

$$g(y) = g(g(y)) \text{ für jeden zulässigen Modellzustand } y. \quad (5.4)$$

Gleichung (5.4) kann als natürliche Forderung an ein Gleichgewichtsmodell aufgefasst werden. Die Konzeption der Gleichgewichtsabbildung beinhaltet lediglich, dass zu einem sinnvollen Modellzustand ein Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt werden kann. Über das zu Grunde liegende chemische Modell wird dadurch keine weitere Annahme getroffen.

Bei der Gleichgewichtsberechnung bleibt das eingehende Gesamtinventar invariant, während dessen Aufteilung auf die einzelnen Phasen bei einem Ungleichgewicht im Ausgangszustand verändert wird. Falls das Gleichgewicht unter Vorgabe des Systemvolumens bestimmt wird, sind die berechneten Phasenvolumina und der Gasdruck als Systemdruck Teil des Systemzustandes. In beiden Fällen lässt sich ein Gleichgewichtsmodell durch (5.3) und der Eigenschaft (5.4) formal beschreiben. Die Gleichgewichtsbedingung an einen Modellzustand y lautet dann

$$y = g(y). \quad (5.5)$$

5.2.4 Methoden für die Ankopplung der Gleichgewichtsbedingung

5.2.4.1 Gleichgewichtsbedingte Austauschvorgänge als Steuerparameter

Die Aufgabe der Kopplung eines Modells zur Berechnung des geochemischen Gleichgewichts an das bezüglich des Zustands erweiterten Modells von CLAYPOS bzw. LOPOS besteht darin, dieses derart zu ergänzen, dass der Modellzustand sich stets im Gleichgewicht befindet, d. h. $y(t)=g(y(t))$ zu jedem Zeitpunkt erfüllt ist. Der Anfangszustand ist so zu bestimmen, dass er sich bereits im geochemischen Gleichgewicht befindet. Der Transport von Inventar kann jedoch zu einer Veränderung des chemischen Milieus führen, mit der möglichen Folge, dass sich die Verteilung des Gesamtinventars auf die einzelnen Phasen im Gleichgewicht verändert. Dies könnte beispielsweise durch das Ausfallen von Mineralphasen geschehen, was das Verschwinden von Inventar aus der flüssigen Phase und einen entsprechenden Zuwachs in der festen Phase bedeuten würde. Diese durch die Veränderung des Gleichgewichts bedingten Austauschvorgänge unter den Phasen kommen in den ursprünglichen Nahfeldmodellen nicht vor, in denen einfache Sorptions- und Ausfällungsmodelle die einzig möglichen Übergänge zwischen verschiedenen Phaseninventaren darstellen.

Neben dem Austausch von Inventar unter den Phasen kann sich gleichzeitig durch die Chemie die Verteilung der Phasenvolumina verändern. Dies lässt sich völlig analog zum Inventar als Austausch von Volumen unter den Phasen modellieren. Was sich hier für Inventare und Volumina formal analog darstellt, bedeutet für das Nahfeldmodell im Salz eine wesentliche strukturelle Veränderung. Während ursprünglich das Strömungsteilmodell von LOPOS völlig unabhängig vom Transport war, bedeutet der durch die Chemie verursachte Einfluss der Inventarverteilung auf die Phasenvolumina, die Stoffmenge in der Gasphase und letztlich den Gas- und Flüssigkeitsdruck eine Rückkopplung des Transportmodells auf das Strömungsmodell.

Das Prinzip der Ankopplung einer Gleichgewichtsbedingung ist unabhängig vom konkreten Modell, sofern es sich um ein Anfangswertproblem in der Form (5.1) handelt und sich die Gleichgewichtsbedingung auf dem Modellzustand durch (5.5) ausdrücken lässt. Das Modell (5.1) ist bereits in dem Sinne vollständig, dass der Modellzustand $y(t)$ zu einem Zeitpunkt $t > t_0$ durch den Anfangszustand eindeutig bestimmt ist. Konzeptionell

wird der Gleichgewichtszustand durch Austauschvorgänge zwischen einzelnen Komponenten des Modellzustandes erreicht. Diese Vorgänge können durch einen zusätzlichen und hier mit q bezeichneten Term in der Modellgleichung berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned} \dot{y} &= f(t, y) + q \\ y(t_0) &= y_0 \text{ mit } y_0 = g(y_0) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Der Austauschterm q ist eine Funktion der Zeit und a priori nicht bekannt. Er muss aus der Bedingung

$$y(t) = g(y(t)) \text{ für } t > t_0 \quad (5.7)$$

bestimmt werden. Der Austauschterm hat Bilanzbedingungen zu genügen, die garantieren, dass tatsächlich nur Austausch stattfindet und beispielsweise im Gesamtsystem kein Inventar entsteht oder verschwindet. Allerdings wird hier davon ausgegangen, dass dies durch Erfüllung der Bedingung (5.7) bereits gegeben ist, indem CHEMAPP die Massenbilanz erhält.

Abstrakt betrachtet lässt sich der Term q als ein zusätzlicher Freiheitsgrad auffassen, durch den das Modell in einen gewünschten Zustand gebracht werden kann. Er hat die Funktion eines Steuerparameters.

5.2.4.2 Modellkopplung durch optimale Steuerung

Für ein konkretes Modell stellt sich die Frage, ob es einen Austauschterm, welcher der Bedingung (5.7) genügt, überhaupt gibt, und wenn dem so ist, ob er sich unter den Bedingungen einer numerischen Approximation berechnen lässt. Verzichtet man auf einem Zeitintervall $[t_1, t_2]$, das den aktuellen zu berechnenden Zeitschritt darstellen kann, auf die strenge Forderung der Gleichheit in (5.7) und ersetzt diese durch die Minimierung eines Maßes für die Differenz zwischen Modell- und Gleichgewichtszustand im Zeitraum von t_1 bis t_2 , so ergibt sich die folgende Aufgabenstellung eines optimalen Steuerungsproblems zur Bestimmung von q :

$$\int_{t_1}^{t_2} \|y(t) - g(y(t))\|^2 dt \rightarrow \min_q$$

unter den Nebenbedingungen (5.8)

$$\dot{y} = f(t, y) + q \quad (t_1 < t \leq t_2)$$

$$y(t_1) = y_1$$

und Bilanzbedingungen an q

Falls (5.7) erfüllbar ist, so wird mit der Aufgabenstellung (5.8) eine Lösung von (5.7) bestimmt, da nur bei Gleichheit das Zielfunktional sein Minimum Null erreicht. Andernfalls ergibt sich eine Lösung, die (5.7) noch „möglichst gut“ erfüllt. In diesem Sinne stellt (5.8) eine Relaxation von (5.7) dar. Die Theorie und Numerik der optimalen Steuerung von Differentialgleichungen ist weit entwickelt. Allerdings unterscheidet sich die Aufgabenstellung (5.8) gegenüber den üblichen Anwendungsfällen dahingehend, dass die Auswertung des Zielfunctionals durch die Gleichgewichtsberechnung $g(y)$ sehr aufwändig ist. Daher wäre zu prüfen, in wie weit bekannte Methoden auf den vorliegenden Fall übertragbar sind. Die Behandlung der Modellkopplung im Sinne eines Problems der optimalen Steuerung wird hier nicht weiter verfolgt.

5.2.4.3 Modellkopplung durch *operator splitting*

In der Praxis der Modellkopplung behilft man sich in der Regel damit, dass in einem Zeitschritt Transport und chemisches Gleichgewicht unabhängig voneinander berechnet werden und dadurch der Austauschterm q in der Implementierung explizit nicht mehr auftaucht. Bei dieser Technik des sogenannten *operator splittings* wird der Modellzustand y^{k+1} zum Zeitpunkt t^{k+1} aus dem Zustand y^k zum Zeitpunkt t^k über einen Zwischenzustand $y^{k+1/2}$ berechnet. Der Zwischenzustand ergibt sich aus y^k durch einen mit der Modellfunktion f gebildeten Term als rechter Seite und der Endzustand y^{k+1} aus $y^{k+1/2}$ mit einem dann passend gewähltem Austauschterm q .

$$\frac{y^{k+\frac{1}{2}} - y^k}{\Delta t} = f\left(t^{k+1}, y^{k+\frac{1}{2}}\right) \quad (5.9)$$

$$\frac{y^{k+1} - y^{k+\frac{1}{2}}}{\Delta t} = q^{k+\frac{1}{2}} \equiv \frac{g\left(y^{k+\frac{1}{2}}\right) - y^{k+\frac{1}{2}}}{\Delta t}$$

Die zweite Gleichung in (5.9) bedeutet einfach $y^{k+1}=g(y^{k+1/2})$, d. h. der mit dem Zwischenzustand belegte Modellzustand wird an das Gleichgewichtsmodell übergeben und anschließend mit dem berechneten Gleichgewicht überschrieben. Wegen der Eigenschaft (5.4) ist y^{k+1} tatsächlich im Gleichgewicht. Addiert man die beiden Teilschritte der Diskretisierung ergibt sich formal

$$\frac{y^{k+1} - y^k}{\Delta t} = f\left(t^{k+1}, y^{k+\frac{1}{2}}\right) + q^{k+\frac{1}{2}}. \quad (5.10)$$

mit $q^{k+1/2}$ aus (5.9). Im konkreten Fall wird sich die Berechnung über mehrere Zwischenzustände durch eine weitere Aufteilung von f erstrecken.

Die Bestimmung des Quellterms ergibt sich aus der gewählten Diskretisierung, ohne dass ein unabhängig von der Diskretisierung, mathematisch sinnvolles Modell zu dessen Berechnung formuliert wurde. Die Ermittlung des Zwischenzustandes $y^{k+1/2}$ stellt gewissermaßen den dynamischen Teil dar und erfolgt ohne Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingungen. Im zweiten Teilschritt hingegen gehen keine Informationen aus f ein. Unterscheidet sich $y^{k+1/2}$ stark von y^{k+1} so könnte die Berücksichtigung des Quellterms im ersten Teilschritt bedeutsam sein. Die einzige Möglichkeit, sich bei zu großen Diskrepanzen näher am Gleichgewichtszustand zu bewegen, besteht dann darin, die Zeitschrittweite zu verkleinern.

5.2.4.4 Modellkopplung als Regelungsaufgabe

Da sich die Gleichgewichtsberechnung unter Vorgabe des Systemvolumens in einigen Komponenten als extrem sensitiv erweist, würde eine direkte Übernahme des Gleichgewichtszustandes in das Nahfeldmodell mit der Methode des *operator splittings* zu numerischen Instabilitäten führen. Für diese Situation wird ein Ansatz diskutiert, bei der darauf verzichtet wird den Modellzustand zwingend in das eventuell im aktuellen Diskretisierungsschritt in einigen Komponenten unerwünschte Gleichgewicht zu bringen. Insbesondere zeigt sich der Systemdruck bei kleinen Gasmengen anfällig für instabiles Verhalten. Das Ziel ist es dann, den Zustand auf das Gleichgewicht hinzubewegen oder in dessen Nähe zu halten, jedoch ohne dem Nahfeldprogramm abrupte Änderungen im Modellzustand durch den Einfluss des geochemischen Teilmodells zuzumuten.

Die Diskretisierung der Differentialgleichung (5.6) durch das implizite Euler-Verfahren ergibt das Schema

$$\frac{y^{k+1} - y^k}{\Delta t} = f(t^{k+1}, y^{k+1}) + q^k \quad . \quad (5.11)$$

Für den die Kopplung bewirkenden Austauschterm q wird eine Aufdatierung der Form

$$q^0 = 0 \quad (5.12)$$
$$q^k = q^k (q^{k-1}, z^k - y^k)$$

angesetzt. Der Ansatz (5.12) bedeutet, dass der Steuerparameter lediglich durch zum aktuellen Zeitpunkt verfügbare Größen aufdatiert wird, d. h. die Wirkung der Aufdatierung auf die zukünftige Modellentwicklung geht nicht wie bei der optimalen Steuerung ein. Außerdem wird nur die Information über die Abweichung des Modellzustandes vom Gleichgewichtszustand verwendet. Daher lässt sich eine Konkretisierung von (5.12) als typische Regelungsaufgabe auffassen. Die Differenz $z^k - y^k$ wird in der Anwendung nicht direkt sondern gefiltert in die Aufdatierung eingehen, um numerische Instabilität im Nahfeldmodell zu vermeiden.

Falls der Gleichgewichtszustand möglichst genau angesteuert werden soll, scheint sich die Wahl

$$q^k = \frac{z^k - y^k}{\Delta t} \text{ mit der Folge } y^{k+1} = z^k + \Delta t f(t^{k+1}, y^{k+1}) \quad (5.13)$$

anzubieten, in welcher der neue Modellzustand y^{k+1} als durch die zeitliche Entwicklung des Systems bewirkte Korrektur des aktuellen Gleichgewichtszustandes z^k auftaucht. Modifikationen dieses Ansatzes werden bei der Diskussion des Strömungsmodells von LOPOS weiter verfolgt werden.

Aufdatierungsschemata, die in jedem Zeitschritt mehr als eine Bestimmung des Gleichgewichtszustandes verlangen, verbieten sich an dieser Stelle wegen der langen Rechenzeit, die diese Berechnungen in der aktuellen Implementierung erfordert. An kritischen Stellen könnte die Gleichung (5.11) in y^{k+1} jedoch iteriert werden, um der Bedingung $y^{k+1} = g(y^{k+1})$ näher zu kommen. Dazu wird der folgende Algorithmus vorgeschlagen:

$$q^{k, 0} = \frac{g(y^k) - y^k}{\Delta t} \quad (5.14)$$

$$y^{k, 0} = y^k \quad (5.15)$$

$$y^{k, i} = y^k + \Delta t f(t^{k+1}, y^{k, i}) + q^{k, i-1} \text{ für } i=1, \dots, L \quad (5.16)$$

$$q^{k, i} = q^{k, i-1} + \frac{g(y^{k, i}) - y^{k, i}}{\Delta t} \quad (5.17)$$

$$y^{k+1} = y^{k, L} \quad (5.18)$$

Die Anzahl der Iterationen L kann fest vorgegeben werden oder durch ein Abbruchkriterium bezüglich der Differenz $g(y^{k,i}) - y^{k,i}$ bestimmt werden. Für das in (5.14) bis (5.18) angegebene Verfahren ist noch zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die Iterierten des Austauschterms sich derart entwickeln, dass die Gleichgewichtsbedingung tatsächlich näherungsweise erfüllt wird.

5.3 Beschreibung der Kopplung an die erweiterten Nahfeld-Modelle

5.3.1 Kopplung der Gleichgewichtsbedingung an das Modul CLAYPOS

Das EMOS-Modul CLAYPOS ist eine für die Modellierung des Nahfeldes eines Endlagers in einer Tonformation entwickelte Erweiterung von GRAPOS. Die Unterschiede in den beiden Modulen sind für die Darstellung der Ankopplung des Geochemiemoduls ohne Belang. Der Transport findet in einem wassergesättigtem porösen Medium statt. Eine immobile Phase wird durch isotherme Sorption und Ausfällung bei Erreichen der Löslichkeit gebildet. Gas wird nicht berücksichtigt. Das in CLAYPOS implementierte Modell lässt sich in zwei Teilmodelle unterteilen, in die jeweils die Gleichgewichtsberechnung eingreift:

1. Behältermodell: Mobilisierung des Inventars und die Ausbildung von Nuklidkonzentrationen durch den Übergang in Lösung innerhalb eines Behälters,
2. Transportmodell: diffusiver Transport des im Behälter gelösten Inventars durch eine poröse Schicht, an deren äußeren Rand Schadstoffe abtransportiert werden.

Ausfällung wird ursprünglich nur im Behältermodell berücksichtigt, da für Radionuklide nicht zu erwarten ist, dass sich außerhalb des Behälters höhere Nuklidkonzentrationen als innerhalb des Behälters ausbilden. In CLAYPOS können Geometrien mit radialer und planarer Symmetrie modelliert werden. Die Testrechnungen wurden mit einer radialen Geometrie wie sie in Abbildung 5.1 skizziert ist durchgeführt. Die Ankopplung des Gleichgewichtsmoduls wird in beiden Teilmodellen durch *operator splitting* realisiert, d. h. durch die voneinander unabhängige Berechnung eines Transportschrittes und des chemischen Gleichgewichts in zwei Teilschritten.

5.3.1.1 Das Behältermodell

Das zum Anfangszeitpunkt im Behälter bereits frei vorliegende Inventar wird durch

$$I_B(0) = I_0 \quad (5.19)$$

initialisiert. Da zu diesem Zeitpunkt noch keine Radionuklide aus dem Abfallgebilde mobilisiert worden sind, gilt für diese $I_0=0$. Die Menge an Wasser und seiner Inhaltsstoffe wird derart belegt, dass sich aus dem Inventar ein vorgegebenes Flüssigkeitsvolumen V_B im Gleichgewichtszustand ergibt. Die initiale Zusammensetzung der Lösung ist mit der des Porenwassers der angrenzenden porösen Schicht identisch.

In der Implementierung werden statt der Inventarkomponente „Wasser“ entsprechende Mengen der Elemente H und O als Eingangsdaten angegeben, welche die Schnittstelle des EMOS-Moduls als „Nuklide“ H-0 und O-0 passieren. In einem initialen Aufruf des Gleichgewichtsmoduls wird aus dem übergebenen Gesamtinventar dann der eigentliche Anfangszustand mit entsprechenden Mengen an Wasser und der gewünschten Verteilung des Inventars auf die Phasen ermittelt.

Das Behälterinventar unterliegt drei Prozessen:

- der Inventarmobilisierung aus dem Abfallgebilde, die außer die Radionuklide in ihren chemischen Verbindungen auch das Eisen des Abfallbehälters oder die Bestandteile der Abfallmatrix betreffen kann,
- dem diffusiven Inventarstrom aus dem Behälter in das angrenzende Gebiet in der mobilen Phase und
- dem Zerfall der Radionuklide.

Das Nuklid wird mit der Rate $m(t)$ zum Zeitpunkt t aus dem Abfallgebilde mobilisiert. Vor dem Behälterausfall und nachdem das gesamte Inventar aus dem Gebilde mobilisiert ist, gilt $m(t)=0$.

Der diffusive Inventarstrom aus dem Behälter hängt von den Konzentrationsgradienten der Inventarkomponente am behälterseitigen Rand des Transportgebietes ab. In Richtung der aus dem Behälter weisenden Flächennormalen \vec{n}_B beträgt der Abstrom $-\phi D \nabla c \cdot \vec{n}_B$, wobei ϕ die Porosität und D den Diffusionskoeffizienten darstellt. Durch Integration über die Behälteroberfläche O_B ergibt sich für den Gesamtstrom aus dem Behälter

$$s = \oint_{O_B} (-\phi D \nabla c \cdot \vec{n}_B) da. \quad (5.20)$$

Der Effekt des radioaktiven Zerfalls auf die Inventarkomponente I ergibt sich aus der betreffenden Inventarmenge des Nuklids und der der Mutternuklide J sowie der Zerfallszahlen λ von Nuklid und Mutternukliden.

$$RZ(I) = -\lambda_I I + \sum_{\text{Mütter}} \lambda_J J \quad (5.21)$$

Für das Inventar eines stabilen Nuklids gilt $RZ(I)=0$. Die Inventarmenge im Behälter unterliegt damit der Differentialgleichung

$$I_B = m - s + RZ(I_B) \quad (5.22)$$

Im Nahfeldmodell ohne Gleichgewichtsberechnung bildet sich bis zum Erreichen der Löslichkeit L des chemischen Elements aus dem Inventar die Konzentration

$$c_B = \chi^e \min\{I_B^e / V_B, L\} \quad (5.23)$$

Dabei ist das Elementinventar I_B^e die Summe der Istopeninventare und

$$\chi^e = \frac{I_B}{I_B^e} \quad (5.24)$$

der Anteil des betrachteten Nuklidinventars am zugehörigen Elementinventar.

Im Fall der Berechnung eines chemischen Gleichgewichts bildet sich aus dem Inventar I_B das Teilinventar der flüssigen Phase $g^l(I_B)$, aus dem sich die Konzentration durch

$$c_B = \chi^e \frac{g^l(I_B)}{V_B} \quad (5.25)$$

ergibt. Das immobile Inventar ergibt sich in beiden Fällen aus der Differenz von Gesamtinventar und mobilem Inventar

$$I_{B,im} = I_B - c_B V_B. \quad (5.26)$$

Bei der Gleichgewichtsberechnung ergibt sich das immobile Inventar des Nuklids im Behälter wie das mobile auch als eine Komponente g^s des Gleichgewichtszustands durch

$$I_{B,im} = \chi^e g^s(I_B^e). \quad (5.27)$$

5.3.1.2 Das Transportmodell

Das Modell zur Bestimmung des rein diffusiven Transports mit linearer Sorption im porösen Medium der Porosität ϕ lautet

$$\phi R c = \nabla \cdot (\phi D \nabla c) + R Z(\phi R c) \quad (5.28)$$

mit einem Retardationsfaktor $R = 1 + \alpha$. Der Koeffizient α wird aus der Dichte der Gesteinsmatrix ρ , der Porosität und dem K_D -Wert der Inventarkomponente durch $\alpha = \rho \frac{1-\phi}{\phi} K_D$ gebildet. Die Konzentration c kann als das auf das flüssigkeitsgefüllte Porenvolumen bezogene Inventar in der flüssigen Phase interpretiert werden. Mit $c^s = \alpha c$ ergibt sich das auf das Porenvolumen bezogene Feststoffinventar und mit $c^g = c + c^s = R c$ das Gesamtinventar der betrachteten Komponente. Die Sorption lässt sich als ein Austauschvorgang zwischen dem gelösten und dem sorbierten Inventar auffassen. Mit einem Austauschterm q kann das Modell (5.28) wie folgt äquivalent umformuliert werden.

$$\phi c = \nabla \cdot (\phi D \nabla c) + \phi q + R Z(\phi c) \quad (5.29)$$

$$\phi \dot{c}^s = - \phi q + R Z(\phi c^s) \quad (5.30)$$

$$c^s = \alpha c \quad (5.31)$$

Aus dem Sorptionsgleichgewicht (5.31) lässt sich hier der Austauschterm mit

$$q = -\alpha \dot{c} + RZ(c^s) = -\alpha \dot{c} + RZ(\alpha \dot{c}) \quad (5.32)$$

explizit angeben. Die geochemische Kopplung lässt sich einfach durch den Austausch der Sorptionsbedingung (5.31) durch

$$c^s = g^s(c + c^s) \quad (5.33)$$

formulieren. Der Ausdruck $g^s(c+c^s)$ bezeichnet dabei den Feststoffanteil am Gesamtinventar $c+c^s$ im Gleichgewicht. Da (5.33) implizit in der Variablen c^s ist, lässt sich an dieser Stelle q nicht mehr explizit angeben.

Die partielle Differentialgleichung (5.28) ist für jede Inventarkomponente zu betrachten. Durch den radioaktiven Zerfall wird die Transportgleichung eines Nuklids mit der seiner Mutternuklide gekoppelt. Durch die Umformung in das System (5.29) bis (5.31) entsteht ein System aus Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen. Mit (5.33) statt (5.31) lassen sich die algebraischen Gleichungen nicht mehr eliminieren, so dass formal ein Algebro-Differentialgleichungssystem zu lösen ist [55] .

Für die Differentialgleichungen (5.29) und (5.30) sind Anfangswerte

$$c(t_0, x) = c_0(x) \text{ und } c^s(t_0, x) = c_0^s(x) \text{ im Modellgebiet} \quad (5.34)$$

vorzugeben. In der Implementierung ergeben sich diese aus der Vorgabe des Gesamtinventars zum Anfangszeitpunkt und deren Gleichgewichtsverteilung auf die flüssige und feste Phase. Das Anfangsinventar der Radionuklide ist im Modellgebiet Null. Für den Transport in der flüssigen Phase sind Randbedingungen an der Grenzfläche zum Behälter und an der Austrittsfläche zum Fernfeld anzugeben. Am Ort x_B auf dem Behälterrand wird

$$c(t, x_B) = c_B(t) \quad (5.35)$$

mit c_B aus (5.25) und beim Übergang zum Fernfeld an der Stelle x_F

$$-\phi D \nabla c(t, x_F) \cdot \vec{n} = v(c(t, x_F) - c_{Aq}) \quad (5.36)$$

gesetzt. Dabei ist \vec{n} die aus dem Nahfeld ins Fernfeld zeigende Normale der Grenzfläche, v die Strömungsgeschwindigkeit im angrenzenden Aquifer des Fernfeldes und c_{Aq} die Konzentration der Inventarkomponente im Aquifer. Für Radionuklide wird $c_{Aq}=0$ gesetzt, so dass sich keine Änderung gegenüber dem ursprünglichen Nahfeldmodell ohne Geochemie ergibt. Für Komponenten des reinen Porenwassers wird c_{Aq} auf die Anfangskonzentration im Nahfeld gesetzt. Da dadurch im Behälter, im Nahfeld und im angrenzenden Fernfeld die Konzentration konstant ist, findet keinerlei Transport statt, solange sich nicht durch Mobilisierung aus dem Abfallgebände die Inventarmenge und deren Phasenverteilung verändert. Es sei angemerkt, dass die Komponente „Wasser“ keinem diffusiven Transport unterliegt. Jedoch kann sich die Inventarmenge des Wassers mit dem chemischen Gleichgewicht verändern.

Das tatsächlich in CLAYPOS realisierte Modell beschränkt sich auf geometrische Sonderfälle mit radialen und planaren Symmetrien. Diese vereinfachen die Implementierung erheblich, da dadurch der Transport nur noch in einer Dimension zu berechnen ist. Auf die Darstellung dieser Spezialfälle wird an dieser Stelle verzichtet. Wesentlich ist jedoch, dass die Symmetrie durch die geochemische Kopplung nicht verletzt wird, so dass weiterhin nur in einer Raumdimension zu diskretisieren ist.

5.3.1.3 Diskretisierung des Transportmodells

Durch die Ortsdiskretisierung des Transportmodells (5.29), (5.30) und (5.33) wird die Konzentrationsverteilung $c(t,x)$ zum Zeitpunkt t durch einen Vektor $\mathbf{c}(t)$ approximiert. Die Komponenten des Vektors geben die Konzentration in den Knoten des Diskretisierungsgitters des Modellgebiets an. Die Diskretisierung des Diffusionsoperators $\nabla \cdot (\phi D \nabla c)$ durch ein Differenzenverfahren wird mit Lc bezeichnet.

Mit dem Zeitdiskretisierungsansatz des *operator splittings* werden die Iterierten von \mathbf{c} und \mathbf{c}^s des nächsten Zeitschritts t^{k+1} in mehreren Teilschritten bestimmt. Im ersten Teilschritt wird der Transport des gelösten Inventars durch den Diffusionsoperator in einem impliziten Euler-Schritt berechnet:

$$\phi \frac{\mathbf{c}^{k + \frac{1}{2}} - \mathbf{c}^k}{\Delta t} = L \mathbf{c}^{k + \frac{1}{2}} \quad (5.37)$$

Die Ortsverteilung des auf das Porenvolumen bezogenen Gesamtinventars c^g ergibt sich nach diesem Teilschritt durch

$$c^{g, k + \frac{1}{2}} = c^{k + \frac{1}{2}} + c^{s, k}. \quad (5.38)$$

Im folgenden Teilschritt wird der Radioaktive Zerfall des Gesamtinventars im aktuellen Zeitintervall mit

$$c^{g, k + 1} = I_{RZ} \left(c^{g, k + \frac{1}{2}}, \Delta t \right) \quad (5.39)$$

berechnet. Hier bezeichnet $I_{RZ}(c^g, \Delta t)$ die Zeitintegration für den radioaktiven Zerfall des Inventars c^g über den Zeitraum Δt . Die Gleichgewichtsberechnung mit dem berechneten Gesamtinventar bestimmt schließlich den mobilen und immobilen Anteil zum nächsten Zeitpunkt t^{k+1} :

$$\begin{aligned} c^{s, k + 1} &= g^s(c^{g, k + 1}) \\ c^{k + 1} &= g^l(c^{g, k + 1}) = c^{g, k + 1} - c^{s, k + 1} \end{aligned} \quad (5.40)$$

Der Austauschterm für die Feststoffinventare

$$q^{s, k + \frac{1}{2}} = - \frac{g^s(c^{g, k + 1}) - c^{s, k}}{\Delta t} \quad (5.41)$$

und analog für die flüssige Phase wurde in (5.40) bereits eliminiert.

Der Zusammenhang der Diskretisierungsschritte (5.37), (5.39) und (5.40) mit dem geochemisch gekoppelten Transportmodell (5.29), (5.30), (5.33) wird durch die Elimination des Austauschterms in der Diskretisierung etwas verschleiert. Dies liegt jedoch allein an der gewählten Diskretisierung. Andere Diskretisierungen und Herangehenswei-

sen an die Problemstellung sind denkbar wie in Kapitel 5.2 aufgezeigt wurde. Die alleinige Betrachtung eines Algorithmus, dessen Verfahren nicht als Diskretisierung eines vollständigen mathematischen Modells ableitbar ist, ist sinnlos.

5.3.2 Kopplung der Gleichgewichtsbedingung an LOPOS

Das EMOS-Modul LOPOS ist ausführlich in [52] dargestellt. Das Modellkonzept basiert auf Strömung und Transport im porösen Medium innerhalb einer Struktur miteinander verbundener Segmente. Ein Segment stellt jeweils einen Bereich des Grubengebäudes dar, in dem das darin befindliche Inventar gleichmäßig verteilt vorliegt. Sondertypen der Segmente, die eine interne Verteilung des Inventars und einen internen Transport zulassen, werden hier nicht betrachtet. Die Gebirgskonvergenz führt zu Verkleinerung der Segmentvolumina, wodurch Flüssigkeit und Gas aus den Segmenten heraus gepresst wird. Dies ist der wesentliche Antrieb für Strömungsvorgänge innerhalb der Segmentstruktur.

LOPOS unterscheidet für die Strömungsberechnung zwischen einer Auffüllphase, während der das Grubengebäude durch Laugenzutritt absäuft, und einer Phase nach der Füllung, während der die Segmentstruktur als poröses Medium behandelt wird. Ursprünglich ist das in LOPOS implementierte Strömungsmodell nur für die einphasige Strömung von Flüssigkeit konzipiert worden, sodass eine Sonderbehandlung der Auffüllphase, die letztlich eine Verdrängung von Gas, nämlich Luft, durch Lauge darstellt, erforderlich war. Die Implementierung ist für das gefüllte Grubengebäude um Gasströmungsprozesse erweitert worden, die jedoch nicht mit einem Transport von Inventar verbunden sind.

Der chemisch motivierte Inventarbegriff erfordert es, jeden Füllzustand eines Segmentes mit Feststoff, Flüssigkeit und Gas auch mit einem entsprechenden Inventar zu hinterlegen. Während ursprünglich die Inventarkomponenten verschwindende Bestandteile der einzelnen Phasen waren, ist nach der Erweiterung die Vorstellung angebracht, dass jede Phase in ihrer räumlichen Ausdehnung durch das vorhandene Phaseninventar ausgefüllt wird. Dadurch entsteht eine starke Rückwirkung des Transportmodells, welches das Gesamtinventar in den Segmenten verändert, auf das Strömungsmodell, das die Volumen- und Druckverhältnisse in den Segmenten verändert. Die chemische Betrachtungsweise legt eine einheitliche und damit gleichberechtigte Behandlung aller Phasen nahe. Dies gilt insbesondere für die Gasphase, sowohl in Bezug auf Strömung wie Transport. Aus die-

sem Blickwinkel wird im Folgenden das Strömungsmodell für die erweiterte Fassung von LOPOS dargestellt. Eine technische Auffüllphase ist nicht mehr notwendig, da ein gasgefüllter Zustand nicht mehr als „leer“ betrachtet werden kann.

5.3.2.1 Das Strömungsmodell

Die Segmente eines Grubengebäudes werden im Folgenden mit i indiziert, Nachbarsegmente mit j . Das Volumen eines Segmentes V_i wird von den Volumina der festen, flüssigen und gasförmigen Phase (V_i^s , V_i^l , V_i^g) ausgefüllt. Dann gilt für die Volumina die Beziehung

$$V_i = V_i^s + V_i^l + V_i^g . \quad (5.42)$$

Die Porosität im Segment ergibt sich daraus durch

$$\phi = \frac{V_i^l + V_i^g}{V_i} = 1 - \frac{V_i^s}{V_i} . \quad (5.43)$$

In den Segmentmodellen von Einlagerungskammern ist zusätzlich der Platzbedarf der Abfallbinde zu berücksichtigen. Da dies keinen grundsätzlichen Einfluss auf die Ankopplung der geochemischen Gleichgewichtsbedingungen hat, wird auf die Darstellung dieser Details verzichtet.

Die Phasen sind dem Konzept des porösen Mediums entsprechend innerhalb eines Segmentes gleichmäßig verteilt. Beim Strömungsmodell werden der Feststoff und die Flüssigkeit als inkompressibel angenommen, während in der Gasphase die Gasmenge N_i^g , das Gasvolumen V_i^g , der mittlere Gasdruck p_i^g und die Temperatur T_i über eine Zustandsgleichung miteinander in Beziehung stehen. Das Volumen des Segmentes verringert sich durch Konvergenz gemäß

$$V_i = -K_i V_i . \quad (5.44)$$

Der Konvergenzfaktor K_i wird durch ein eigenes Untermodell bestimmt, auf das hier nicht weiter eingegangen wird [52]. Das Feststoffvolumen kann sich außer durch Mobilisierung von Inventar aus Abfallgebinden nur durch chemische Prozesse verändern, die sich mit einer a priori unbekannt Rate Q_i^s auswirken.

$$\dot{V}_i^s = Q_i^s \quad (5.45)$$

Neben den chemischen Prozessen wirkt sich auf das Flüssigkeitsvolumen auch die Strömungsbilanz der Flüssigkeit mit den Nachbarsegmenten aus.

$$\dot{V}_i^l = - \sum_{\text{Nachbar } j} S_{ij}^l + Q_i^l \quad (5.46)$$

Dabei ist S_{ij}^l der Volumenstrom der flüssigen Phase aus dem Segment i in ein benachbartes Segment j . In der kompressiblen Gasphase wird die Gasmenge N^g statt des Volumens bilanziert. Auch diese wird durch chemische Prozesse und durch Gasaustausch mit benachbarten Segmenten beeinflusst.

$$\dot{N}_i^g = - \sum_i S_{ij}^g + Q_i^g \quad (5.47)$$

Für die Zustandsgleichung der Gasphase

$$0 = Z(p_i^g, N_i^g, V_i^g, T_i) \quad (5.48)$$

wird hier die für ideale Gase

$$Z(p_i^g, N_i^g, V_i^g, T_i) = p_i^g V_i^g - RN_i^g T_i \quad (5.49)$$

mit der allgemeinen Gaskonstanten R angesetzt. Jedoch sind angesichts hoher Drücke im Endlager Modifikationen an dieser Stelle wünschenswert. Da bei der Berechnung des geochemischen Gleichgewichts auch eine Zustandsgleichung für die Gasphase eingeht, ist bei der Modellkopplung auf die Übereinstimmung der Zustandsgleichungen im Strömungs- und im Gleichgewichtsmodell zu achten.

Für die Beziehung zwischen dem Druck in der Flüssigkeit und der Gasphase wird in LO-POS deren Identität

$$p_i^l = p_i^g \quad (5.50)$$

angesetzt. Aus dem verallgemeinerten Darcy-Gesetz für den Mehrphasenfluss im porösen Medium [53] , leiten sich für die Austauschströme die Ansätze für den Volumenstrom der Flüssigkeit

$$S_{ij}^l = k_{ij}^l A_{ij}^l (p_i^l + g \rho^l z_i - p_j^l - g \rho^l z_j) \quad (5.51)$$

und den Teilchenstrom des Gases

$$S_{ij}^g = k_{ij}^g A_{ij}^g (p_i^g + g \rho_i^g z_i - p_j^g - g \rho_j^g z_j) \quad (5.52)$$

ab. Dabei bezeichnet an dieser Stelle g die Erdbeschleunigung, ρ die mittlere Dichte der Phase im Segment, z die mittlere Teufe des Segments, und k_{ij} die dimensionslose relative Permeabilität der jeweiligen Phase. Die Berechnung der Durchlässigkeiten für den Volumenstrom der Flüssigkeit A_{ij}^l , in welche die Geometrien und Porositäten der beteiligten Segmente eingehen, ist in [52] beschrieben. Für den Teilchenstrom des Gases wurde hier $A_{ij}^g = \alpha A_{ij}^g$ angesetzt. Der Parameter α wurde in den Testrechnungen mit 2230 mol m^{-3} so gewählt, dass unter Annahme der Zustandsgleichung für ideale Gase bei 5 MPa der durch den Teilchenstrom erzeugte Volumenstrom des Gases etwa so hoch ist, wie der Volumenstrom einer flüssigen Phase unter dem gleichen Druck der Gasphase. Die beim Mehrphasenfluss im porösen Medium auftretenden relativen Permeabilitäten werden mit dem Volumenanteil der Phasen am Porenvolumen desjenigen Segmentes, aus dem das Phasenmaterial abfließt, angesetzt. Für die flüssige Phase gilt demnach

$$k_{ij}^l = \begin{cases} \frac{V_i^l}{V_i^l + V_i^g} & \text{falls } S_{ij}^l \geq 0 \\ \frac{V_j^l}{V_j^l + V_j^g} & \text{falls } S_{ij}^l < 0 \end{cases} . \quad (5.53)$$

Analog wird k_{ij}^g für die Gasphase definiert, mit der Folge $k_{ij}^g = 1 - k_{ij}^l$, falls Flüssigkeits- und Gasstrom, wie meist zu erwarten, die gleiche Richtung aufweisen. Durch die relativen Permeabilitäten kann im Modell aus einem Segment kein Material mehr abfließen, sobald das Phasenvolumen dort den Wert Null erreicht hat. Durch Modifikation der relativen Permeabilität ist eine Modellierung möglich, bei der ein Restvolumen einer Phase im Segment durch Strömungsvorgänge nicht weiter vermindert wird, was für die Mehrphasenströmung im porösen Medium auch üblich ist, [53] , [54] .

Für das Strömungsmodell stellen die Gleichungen (5.42) , (5.44) , (5.45) , (5.46) , (5.47) , (5.48) und (5.50) das für jedes Segment zu implementierende Gleichungssystem in den Zustandsvariablen V_i , V_i^s , V_i^l , V_i^g , N_i^g , p_i^l und p_i^g dar. Dabei sind die Ansätze für die Phasenströme (5.51) und (5.52) sowie die nicht weiter spezifizierten Quellterme Q_i^s , Q_i^l und Q_i^g in das Modell zu integrieren. In dieser Form besteht der Gleichungssatz aus vier Differentialgleichungen und den drei algebraischen Gleichungen (5.42) , (5.48) und (5.50) für jedes Segment. Mit Hilfe der algebraischen Gleichungen ließen sich Gasvolumen, Gasdruck und Gasmenge in den Differentialgleichungen eliminieren, sodass nur noch ein System mit vier Differentialgleichungen pro Segment zu lösen ist, wobei sich die Differentialgleichung für \dot{N}_i^g in eine für \dot{p}_i^l transformiert. Jedoch entstehen dadurch kompliziertere Gleichungen, in denen Zustandsgrößen im Nenner auftauchen, was eine Sonderbehandlung für einen Nulldurchgang erfordert. Außerdem müsste etwa bei einer Modifikation der Gaszustandsgleichung oder der Phasendruckbeziehung (5.50) das gesamte Gleichungssystem überarbeitet werden. Die Alternative besteht darin, keine algebraische Elimination oder nur die des Gasvolumens oder des Gasdrucks durchzuführen. Dann ist ein gemischtes System aus Differentialgleichungen und algebraischen Gleichungen, ein sogenanntes Algebro-Differentialgleichungssystem zu lösen. Dieses ist jedoch von einem besonders einfachen Typ für das bereits implementierte Verfahren verfügbar sind [55] .

5.3.2.2 Das Transportmodell

Ähnlich zum Feststoffvolumen V_i^s erfährt das Feststoffinventar I_i^s ausschließlich Änderungen durch chemische Wechselwirkungen und darüber hinaus durch den radioaktiven Zerfall .

$$\dot{I}_i^s = q_i^s + RZ(I_i^s) \quad (5.54)$$

In Einlagerungsbereichen kann in den Term q_i^s auch der Übergang von Inventar aus Abfallgebänden in die Feststoffphase eingehen.

Das Inventar der flüssigen Phase hingegen unterliegt auch advektiven und diffusiven Transportprozessen. Die Konzentration eines Stoffes, der mit dem Inventar I_i^l in der flüssigen Phase des Segmentes vorliegt, beträgt

$$c_i^l = \frac{I_i^l}{V_i^l} \quad (5.55)$$

Der für den diffusiven Strom zwischen zwei Segmenten entscheidende Konzentrationsgradient wird durch einen Quotienten aus der Differenz der Segmentkonzentrationen und einer Länge l_{ij} gebildet. Die Länge ergibt sich als der auf die Ausbreitungsrichtung projizierte Abstand der Segmentmittelpunkte, [52] . Ist der Volumenstrom S_{ij}^l positiv, verursacht dies eine Abnahme des Segmentinventars durch den advektiven Ausstrom $c_i^l S_{ij}^l$, ist er negativ beträgt der Einstrom $-c_j^l S_{ij}^l$. Mit den Größen

$$S_{ij}^{l,+} = \max \left\{ S_{ij}^l, 0 \right\} \quad (5.56)$$

$$S_{ij}^{l,-} = \max \left\{ -S_{ij}^l, 0 \right\}$$

lässt sich die Änderungsrate des Inventars in der Flüssigkeit durch

$$\dot{I}_i^l = d_{ij} \frac{c_j^l - c_i^l}{l_{ij}} - c_i^l S_{ij}^{l,+} + c_j^l S_{ij}^{l,-} + q_i^l + RZ(I_i^l) \quad (5.57)$$

darstellen. Die Berechnung von d_{ij} aus den Diffusions- und Dispersionskoeffizienten sowie den Segmentabmessungen ist in [52] beschrieben.

Das Inventar der Gasphase unterliegt advektivem Transport und der Wirkung chemischer Prozesse. Ein diffusiv-dispersiver Transport wird hier nicht berücksichtigt.

$$\dot{I}_i^g = -c_i^g S_{ij}^{g,+} + c_j^g S_{ij}^{g,-} + q_i^g + RZ(I_i^g) \quad (5.58)$$

Die Größe c_i^g stellt den Anteil der Komponente an der gesamten Gasmenge im Segment dar.

$$c_i^g = \frac{I_i^g}{N_i^g} \quad (5.59)$$

Der Transport des Inventars des Lösungsmittels Wasser wird gemäß

$$\dot{I}_i^{\text{H}_2\text{O}} = -c_i^{\text{H}_2\text{O}} S_{ij}^{l,+} + c_j^{\text{H}_2\text{O}} S_{ij}^{l,-} + q_i^{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.60)$$

ohne Zerfall und Diffusion modelliert. Wasser ist hinsichtlich der Menge die mit Abstand bedeutendste zu transportierende Inventarkomponente und spielt daher im geochemischen Gleichgewicht für das Volumen der flüssigen Phase und seiner Änderung eine entscheidende Rolle. Bei der Diskretisierung von Strömung und Wassertransport ist daher auf eine optimale Abstimmung zwischen Volumenstrom der flüssigen Phase und dem Inventarstrom zu achten. Aus diesem Grunde wurde der Wassertransport in die Implementierung des Strömungsmodells integriert.

5.3.2.3 Kopplung des Gleichgewichtsbedingung an das Strömungsmodell

Die Kopplung der Gleichgewichtsbedingung an das den Transport beschreibende Teilmodell geschieht analog zur Vorgehensweise bei CLAYPOS durch *operator splitting*. Dies bedeutet hier im letzten Teilschritt immer, dass der Modellzustand des Nahfeldes durch den Gleichgewichtszustand überschrieben wird, ohne dass die im Modell die Kopplung beschreibenden Austauschterme explizit berechnet werden.

Durch das Strömungsmodell jedoch gestaltet sich die Kopplung eines geochemischen Gleichgewichtsmodells an das Nahfeldmodell von LOPOS aufwändiger als in CLAYPOS. Wegen des Strömungsmodells sind bei der Gleichgewichtsberechnung der chemischen Systeme die Volumenvorgabe der Segmente zu berücksichtigen. Dies verlangsamt deren Berechnung erheblich. Im Unterschied zur Kopplung an CLAYPOS stellt dadurch das geochemische Gleichgewichtsmodell nicht nur Bedingungen an die Inventare der Phasen, sondern auch an die Phasenvolumina und an den Druck. Der Systemdruck des Gleichgewichts ist genau der Gasdruck, der sich aus einer dem Gleichgewichtsmodell vorgegebenen Zustandsgleichung und der Gasmenge, dem Gasvolumen und der Temperatur ergibt. Die Zustandsgleichung muss sinnvoller Weise mit der des Strömungsmodells übereinstimmen. Dann sind der Gasdruck des Strömungsmodells und der Druck des Gleichgewichts gleich, wenn Menge und Volumen des Gases in beiden Modellen übereinstimmen. Diese Identifikation des Systemdrucks des chemischen Systems mit dem mittleren Gasdruck im Nahfeld ist wesentlich für das Verständnis der Kopplung beider Modelle.

Das Gleichgewichtsmodell erweist sich bei der Berechnung der Phasenvolumina und insbesondere des Gasdruckes derart empfindlich in Bezug auf die Eingangsdaten, dass die direkte Übernahme dieser Zustandsgrößen zu numerischen Instabilitäten führen kann. So können unter Umständen Rundungen in den Inventarmengen, die weit unter jeder Messbarkeitsgrenze liegen, Änderungen im Druck von mehreren MPa verursachen. Diese Situation erfordert es, tatsächlich Austauschterme zu berechnen, die den Modellzustand in den Bereich des Gleichgewichts bringen, ohne durch extreme Schwankungen den Modelllöser zum Abbruch zu zwingen. Abbildung 5.3 veranschaulicht diese Situation in welcher der Gasdruck in einem Segment und im zugehörigen Gleichgewicht dargestellt ist. Während über 200 Jahre der Modellzeit eine gute Übereinstimmung beider Größen

erreicht wird, verhält sich das Gleichgewichtsmodell anschließend instabil. Eine direkte Übernahme des Systemdrucks des chemischen Gleichgewichts als Gasdruck im Nahfeldmodell scheint nicht sinnvoll.

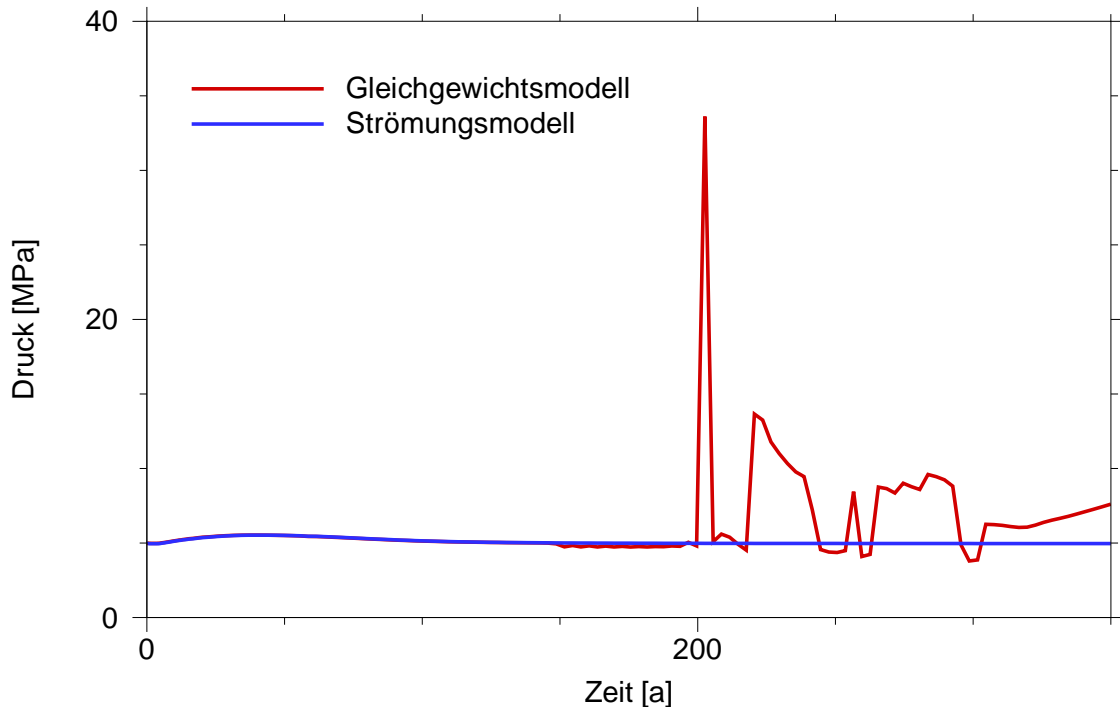


Abb. 5.3 Instabiler Verlauf des Systemdrucks im Gleichgewichtsmodell bei ungünstiger Parametrisierung der Kopplung

Um die gewählte Vorgehensweise zu erläutern, wird das Problem als ein regelungstechnisches Problem aufgefasst, in der das Nahfeldmodell die Regelstrecke darstellt und in den durch das Gleichgewichtsmodell bestimmten Soll-Zustand gebracht werden soll. Die Austauschterme haben die Funktion der Stellgröße.

In Anlehnung an die Notation von Kapitel 5.2 wird das Strömungsmodell im in Abbildung 5.4 dargestellten Regelkreis mit f bezeichnet, dessen Modellzustand mit y und der Quellterm als Stellgröße mit q . Aus dem Modellzustand y wird ein Gleichgewichtszustand z bestimmt und die Differenz zum Modellzustand berechnet. Wegen den zu erwartenden starken Schwankungen in einigen Komponenten des Modellzustandes wird die Differenz $z-y$ durch einen Tiefpass gefiltert. Aus dem gefilterten Signal e berechnet der Regler den Austauschterm q .

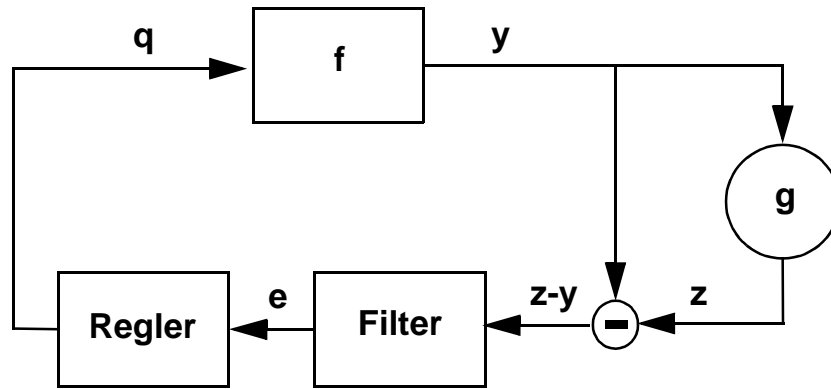


Abb. 5.4 Modellkopplung als Regelkreis

Für den Filter wurde das Modell

$$T_f e + e = z - y \quad (5.61)$$

verwendet, das diskretisiert mit der Zeitschrittweite Δt zu folgender Beziehung führt.

$$e^k = \frac{T_f}{T_f + \Delta t} e^{k-1} + \frac{\Delta t}{T_f + \Delta t} (z^k - y^k) \quad (5.62)$$

Die Filterung geschieht also dadurch, dass ein gewichtetes Mittel der aktuellen Differenz $z^k - y^k$ mit dem gefilterten Signal des vorigen Schrittes e^{k-1} gebildet wird.

Für den Regler wird ein sogenannter PI-Regler, [56], angesetzt, bei dem die Regeldifferenz e und das Integral der Regeldifferenz mit Koeffizienten gewichtet in die Stellgröße eingehen.

$$K_P e + K_I \int_{t_0}^t e(s) ds = T_R q \quad (5.63)$$

Die Zeitdiskretisierung führt zu

$$E^0 = 0$$

$$E^k = E^{k-1} + \Delta t e^k \quad (5.64)$$

$$q^{k+1} = \frac{1}{T_R} (K_P e^k + K_I E^k)$$

Die gewählte Parametrisierung des Reglers mit K_P , K_I und T_R ist unter der Bedingung $T_R > 0$ offenbar redundant. Betrachtet man die Diskretisierung

$$\frac{y^{k+1} - y^k}{\Delta t} = f(t^{k+1}, y^{k+1}) + q^k \quad (5.65)$$

führt die Reglereinstellung mit $K_P=1$ und $K_I=0$ für die Stellgröße zu

$$q^k = \frac{z^k - y^k}{T_R} \quad (5.66)$$

und schließlich für den Modellzustand zu

$$y^{k+1} = \Delta t f(t^{k+1}, y^{k+1}) + \left(1 - \frac{\Delta t}{T_R}\right) y^k + \frac{\Delta t}{T_R} z^k \quad (5.67)$$

Hier ist der Modellzustand eine Aufdatierung eines gewichteten Mittels aus dem vorherigen Zustand und dessen Gleichgewichts um die Zeitentwicklung des dynamischen Systems. Für $T_R > \Delta t$ bedeutet dies eine erwünschte Tiefpass-Filterung von z . Während K_P und K_I die Regler-Parameter darstellen, kann T_R als Filter-Parameter aufgefasst werden. Die vorgeschaltete Tiefpass-Filterung der Regeldifferenz $z-y$ kann bei ausreichender Filterung durch den Regler, d. h. für hinreichend großes T_R , entfallen. In den Testrechnungen wurden befriedigende Ergebnisse mit $T_R \geq 2\Delta t_{\max}$, $0,01 \leq K_P \leq 0,1$ und $0 \leq K_I \leq 0,001$ erzielt.

Abbildung 5.5 zeigt das Verhalten der Kopplung durch Regelung am Beispiel der Modellzustandskomponente des Feststoffvolumens in einer mit Halit versetzten Einlagerungskammer (Fall T-NaCl+ in Abschnitt 5.5.2). Der initiale Gleichgewichtszustand ändert sich

nach dem Einsetzen der Ausgleichsströmungen mit einem abrupten Abfall des Feststoffvolumen um etwa 1 ‰. Nach 1500 Jahren hat das Feststoffvolumen im Strömungsmodell des Nahfeldes als Ist-Wert seinen durch das Gleichgewichtsmodell gegebenen Soll-Wert erreicht. Danach verfolgt der Ist-Wert den kontinuierlichen Anstieg des Soll-Wertes.

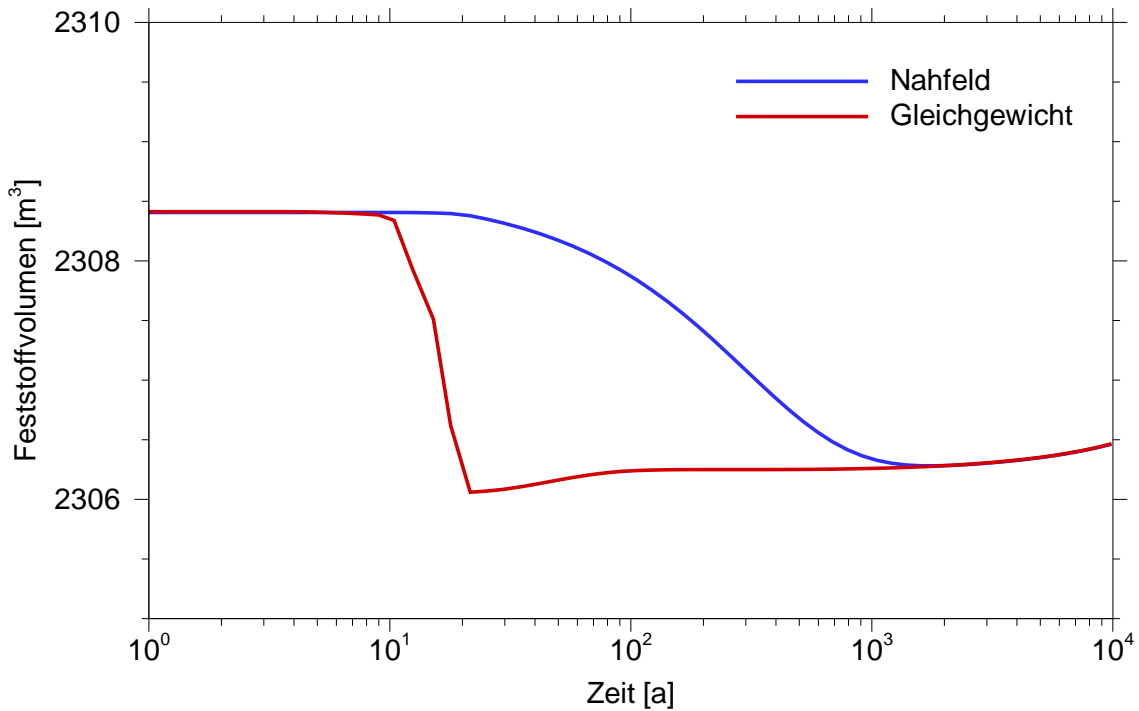


Abb. 5.5 Entwicklung des Feststoffvolumens im Strömungsmodell des Nahfeldes und im Gleichgewichtsmodell in einer mit Halit versetzten Einlagerungskammer

Die Darstellung der Modellkopplung durch einen Regelkreis, erlaubt es einen prinzipiellen Unterschied der Vorgehensweise gegenüber dem Zugang der optimalen Steuerung zu erläutern: Der Regler weiß nichts über das Modell, er reagiert lediglich nach einem vorgegebenen Schema auf bereits aufgetretene Differenzen zwischen Soll- und Ist-Wert. Die Idee des Steuerproblems ist es, diese Differenzen, falls möglich, gar nicht erst auftreten zu lassen. Um dies erreichen zu können, ist bei der Steuerung für die Berechnung der Quellterme die vorausschauende Kenntnis der Modelldynamik und des Gleichgewichts notwendig. Da bereits die weniger aufwändige Regelung zu sehr langen Rechenzeiten führt, scheint die Steuerung jedoch in der aktuellen Implementierung im strengen Sinne nicht realisierbar zu sein. Kombinationen von an das Modell angepassten Regelungsstrategien und *operator splitting* könnten zur Optimierung der Verfahren unter der Maßgabe einer sehr kleinen Anzahl von Gleichgewichtsbestimmungen pro Zeitschritt

verwendet werden. Eine weitere Einschränkung besteht in der zum Teil nur eingeschränkt gültigen thermodynamischen Datenbasis, die dem geochemischen Gleichgewichtsmodell zu Grunde liegt.

5.4 Eingangsdaten der Testrechnungen

Die vorgestellten Rechnungen sollen Auswirkungen der geochemischen Modellkopplung auf die Langzeitsicherheitsanalyse von Endlagern dokumentieren. Dabei handelt es sich jedoch um exemplarische Rechnungen, die wegen den Einschränkungen, denen die realisierten Implementierungen unterliegen, keine vollständige Sicherheitsanalyse zulassen. Eine wesentliche Einschränkung besteht darin, dass höchstens dreißig chemische Elemente in der verwendeten ChemApp-Bibliothek berücksichtigt werden können. Dies genügt nicht, um gleichzeitig alle wesentlichen Radionuklide und alle interessierenden chemische Prozesse zu berücksichtigen. Außerdem werden zur Zeit bei der Rechnung mit chemischem Gleichgewicht keine Sorptionsprozesse betrachtet, was sich erheblich auf die jährliche Strahlenexposition bei einem Endlager im Ton auswirken kann.

5.4.1 Daten des Quellterms

Für die Testrechnungen werden in beiden Nahfeldmodellen Abfallgebinde mit abgebranntem Brennstoff verwendet. Beim Endlager im Salz werden Polluxbehälter und im Ton die BSK3-Kokille als Einlagerungsbehälter angenommen. Das Radionuklidinventar des Polluxbehälters in Tabelle 5.1 stammt aus Umrechnungen von Becquerel-Angaben aus [57] in Mol. Das BSK3-Inventar wird mit 3/8 des Pollux-Inventars angesetzt. Das Modell für die Mobilisierung von Radionukliden aus abgebranntem Brennstoff ist in [58] beschrieben. Ebenda finden sich auch die verwendeten Modellparameter für die Freisetzungsraten und die Inventarverteilung.

Da für die chemische Modellierung nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Nuklide elementar vorliegen, sind diese zu chemischen Verbindungen zu ergänzen, um ein stöchiometrisch ausgeglichenes Gesamtinventar zu erzeugen. Die meisten Radionuklide sind mit Sauerstoff ergänzt, lediglich Kohlenstoff wird zu Na_2CO_3 und Iod bleibt elementar. In Abhängigkeit von den Radionuklidinventaren und ihrer Verteilung auf die Metallteile, den Gasraum und die Brennstoffmatrix der Brennstäbe sind dem Inventar des Quellterms die der Stöchiometrie entsprechende Menge an Sauerstoff und Natrium zuzufügen

Tab. 5.1 Inventar und Halbwertszeit der in den Abfallgebinden vorhandenen Nuklide. Kursiv gesetzte Inventare sind durch die Nuklidauswahl im betreffenden Nahfeldmodul nicht berücksichtigt worden.

Nuklid	Halbwertszeit [a ⁻¹]	Inventar der BSK3-Kokille [mol] (CLAYPOS)	Inventar des Pollux-Behälters [mol] (LOPOS)
C-14	5,730·10 ⁺³	1,8780·10 ⁻⁰³	5,0078·10 ⁻⁰³
O-0	stabil	8,0576·10 ⁺⁰²	2,1526·10 ⁺⁰³
Na-0	stabil	3,7558·10 ⁻⁰³	1,0016·10 ⁻⁰²
Ni-59	7,500·10 ⁺⁴	2,6153·10 ⁻⁰¹	6,9742·10 ⁻⁰¹
Co-60	5,272·10 ⁺⁰	1,4229·10 ⁻⁰²	3,7944·10 ⁻⁰²
Ni-63	1,000·10 ⁺²	4,7062·10 ⁻⁰²	1,2550·10 ⁻⁰¹
Se-79	1,100·10 ⁺⁶	1,537·10 ⁻⁰¹	4,0999·10 ⁻⁰¹
Rb-87	4,800·10 ⁺¹⁰	3,7015·10 ⁻⁰¹	9,8705·10 ⁻⁰¹
Sr-90	2,864·10 ⁺¹	6,5769·10 ⁻⁰¹	1,7538·10 ⁺⁰⁰
Mo-93	3,500·10 ⁺³	1,1133·10 ⁻⁰⁴	2,9689·10 ⁻⁰⁴
Zr-93	1,500·10 ⁺⁶	1,1044·10 ⁺⁰⁰	2,9451·10 ⁺⁰⁰
Nb-94	2,000·10 ⁺⁴	1,281·10 ⁻⁰²	3,4172·10 ⁻⁰²
Tc-99	2,100·10 ⁺⁵	9,9545·10 ⁻⁰¹	2,6545·10 ⁺⁰⁰
Pd-107	6,500·10 ⁺⁶	2,7273·10 ⁻⁰¹	7,2729·10 ⁻⁰¹
Sn-126	2,345·10 ⁺⁵	5,1032·10 ⁻⁰²	1,3608·10 ⁻⁰¹
I-129	1,570·10 ⁺⁷	1,9015·10 ⁻⁰¹	5,0706·10 ⁻⁰¹
Cs-135	2,000·10 ⁺⁶	2,7098·10 ⁻⁰¹	7,2260·10 ⁻⁰¹
Cs-137	3,017·10 ⁺¹	1,0341·10 ⁺⁰⁰	2,7576·10 ⁺⁰⁰
Sm-151	9,300·10 ⁺¹	9,8003·10 ⁻⁰³	2,6134·10 ⁻⁰²
Eu-154	8,606·10 ⁺⁰	2,6277·10 ⁻⁰²	7,0073·10 ⁻⁰²
Cm-248	3,400·10 ⁺⁵	7,4897·10 ⁻⁰⁷	1,9972·10 ⁻⁰⁶
Pu-244	8,000·10 ⁺⁷	2,6264·10 ⁻⁰⁵	7,0037·10 ⁻⁰⁵
Cm-244	1,810·10 ⁺¹	2,2691·10 ⁻⁰²	6,0510·10 ⁻⁰²
Pu-240	6,563·10 ⁺³	1,1938·10 ⁺⁰⁰	3,1834·10 ⁺⁰⁰
U-236	2,342·10 ⁺⁷	2,1167·10 ⁺⁰⁰	5,6446·10 ⁺⁰⁰
Th-232	1,405·10 ⁺¹⁰	5,7837·10 ⁻⁰⁷	1,5423·10 ⁻⁰⁶
U-232	6,890·10 ⁺¹	1,3216·10 ⁻⁰⁶	3,5243·10 ⁻⁰⁶
Cm-245	8,500·10 ⁺³	1,0950·10 ⁻⁰³	2,9200·10 ⁻⁰³
Pu-241	1,435·10 ⁺¹	4,4711·10 ⁻⁰¹	1,1923·10 ⁺⁰⁰

Tab. 5.1 Inventar und Halbwertszeit der in den Abfallgebänden vorhandenen Nuklide. Kursiv gesetzte Inventare sind durch die Nuklidauswahl im betreffenden Nahfeldmodul nicht berücksichtigt worden.

Nuklid	Halbwertszeit [a ⁻¹]	Inventar der BSK3-Kokille [mol] (CLAYPOS)	Inventar des Pollux-Behälters [mol] (LOPOS)
Am-241	4,322·10 ⁺²	1,9985·10 ⁻⁰¹	5,3293·10 ⁻⁰¹
Np-237	2,144·10 ⁺⁶	2,7182·10 ⁻⁰¹	7,2486·10 ⁻⁰¹
U-233	1,592·10 ⁺⁵	3,7416·10 ⁻⁰⁶	9,9776·10 ⁻⁰⁶
Th-229	7,880·10 ⁺³	5,8196·10 ⁻¹⁰	1,5519·10 ⁻⁰⁹
Cm-246	4,730·10 ⁺³	1,5220·10 ⁻⁰³	4,0587·10 ⁻⁰³
Pu-242	3,750·10 ⁺⁵	3,2734·10 ⁻⁰¹	8,7291·10 ⁻⁰¹
Am-242	1,410·10 ⁺²	1,9767·10 ⁻⁰⁴	5,2713·10 ⁻⁰⁴
U-238	4,468·10 ⁺⁹	3,9128·10 ⁺⁰²	1,0434·10 ⁺⁰³
Pu-238	8,774·10 ⁺¹	1,1104·10 ⁻⁰¹	2,9611·10 ⁻⁰¹
U-234	2,455·10 ⁺⁵	6,3998·10 ⁻⁰²	1,7066·10 ⁻⁰¹
Th-230	7,540·10 ⁺⁴	1,5177·10 ⁻⁰⁶	4,0473·10 ⁻⁰⁶
Ra-226	1,600·10 ⁺³	6,8676·10 ⁻¹¹	1,8314·10 ⁻¹⁰
Cm-247	1,560·10 ⁺⁷	1,1026·10 ⁻⁰⁵	2,9402·10 ⁻⁰⁵
Am-243	7,370·10 ⁺³	7,4091·10 ⁻⁰²	1,9758·10 ⁻⁰¹
Pu-239	2,411·10 ⁺⁴	2,4218·10 ⁺⁰⁰	6,4580·10 ⁺⁰⁰
U-235	7,038·10 ⁺⁸	2,5819·10 ⁺⁰⁰	6,8852·10 ⁺⁰⁰
Pa-231	3,276·10 ⁺⁴	3,2535·10 ⁻⁰⁷	8,6759·10 ⁻⁰⁷

und die Verteilungskoeffizienten beider Elemente auf die drei Bereiche zu berechnen. Da die Auswahl der in CLAYPOS und LOPOS berücksichtigten Nuklide nicht identisch ist, unterscheidet sich das ermittelte Sauerstoffinventar und dessen Verteilung im Abfallgebäude. In Tabelle 5.2 sind die chemischen Ergänzungen und die Verteilung im Brennstab angegeben.

Zu beachten ist, dass der radioaktive Zerfall des Inventars die stöchiometrische Bilanz stört, wie der Zerfall dreiwertigen Americiums in fünfwertiges Neptunium beispielhaft zeigt. Daher muss bereits zum Anfangszeitpunkt der Modellzeit wegen der Zwischenlagerzeit von 50 Jahren im Ton und 30 Jahren im Salz von einem stöchiometrisch gestörten Abfallinventar ausgegangen werden. Ein weiterer Störfaktor für die Stöchiometrie entsteht dadurch, dass durch die unterschiedliche Verteilung und damit durch unterschied-

Tab. 5.2 Chemische Ergänzung und Verteilung des Abfallinventars im Brennstab

Element	chemische Ergänzung	Metall	Gasraum	Matrix
C	NaCO ₃	7,220·10 ⁻¹	1,390·10 ⁻²	2,641·10 ⁻¹
O (CLAYPOS)	-	4,744·10 ⁻⁴	2,388·10 ⁻⁴	9,993·10 ⁻¹
O (LOPOS)	-	6,423·10 ⁻⁴	3,528·10 ⁻⁴	9,990·10 ⁻¹
Na	(Na ₂ CO ₃)	7,220·10 ⁻¹	1,390·10 ⁻²	2,641·10 ⁻¹
Co	CoO	9,950·10 ⁻¹	2,500·10 ⁻⁵	4,975·10 ⁻³
Ni	NiO	9,950·10 ⁻¹	2,500·10 ⁻⁵	4,975·10 ⁻³
Sr	SrO	0,000	1,000·10 ⁻³	9,990·10 ⁻¹
Zr	ZrO ₂	9,400·10 ⁻²	4,530·10 ⁻²	8,607·10 ⁻¹
Nb	Nb ₂ O ₅	9,950·10 ⁻¹	2,500·10 ⁻⁵	4,975·10 ⁻³
Mo	MoO ₂	9,950·10 ⁻¹	2,500·10 ⁻⁵	4,975·10 ⁻³
Tc	TcO ₂	1,000·10 ⁻³	1,000·10 ⁻⁴	9,989·10 ⁻¹
Sn	SnO	0,000	2,000·10 ⁻²	9,800·10 ⁻¹
I	I	0,000	3,000·10 ⁻²	9,700·10 ⁻¹
Cs	Cs ₂ O	0,000	4,000·10 ⁻²	9,600·10 ⁻¹
Pb	PbO	0,000	1,000·10 ⁻²	9,900·10 ⁻¹
Ra	RaO	0,000	1,000·10 ⁻⁴	9,999·10 ⁻¹
Th	ThO ₂	0,000	1,000·10 ⁻⁴	9,999·10 ⁻¹
Pa	PaO ₂	0,000	1,000·10 ⁻⁴	9,999·10 ⁻¹
U	UO ₂	0,000	1,000·10 ⁻⁴	9,999·10 ⁻¹
Np	NpO ₂	0,000	1,000·10 ⁻⁴	9,999·10 ⁻¹
Pu	PuO ₂	0,000	1,000·10 ⁻⁴	9,999·10 ⁻¹
Am	Am ₂ O ₃	0,000	1,000·10 ⁻⁴	9,999·10 ⁻¹
Cm	Cm ₂ O ₃	0,000	1,000·10 ⁻⁴	9,999·10 ⁻¹

liche Konzentrationsgradienten, die Inventarkomponenten nicht gleichförmig transportiert werden, selbst dann nicht wenn der Diffusionskoeffizient und die transportwirksame Porosität für alle Komponenten als gleich angenommen wird. Trotz dieser Einflüsse blieben Abweichungen in der Ladungsbilanz gering.

Die Raten für die Mobilisierung aus den drei Bereichen der Brennstäbe nach dem Behälterausfall sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Neben dem Abfallinventar wird in den Testrechnung die Mobilisierung elementaren Eisens des Behältermaterials berücksichtigt. Wäh-

Tab. 5.3 Relative Freisetzungsraten aus den Mobilisierungsbereichen des Abfallsinventars

	Metallteile	Gasraum (IRF)	Matrix
Mobilisierungsrate [a ⁻¹]	3,6·10 ⁻³	instantane Mobilisierung	1,0·10 ⁻⁶

rend die Mobilisierung des Abfalls erst nach einer Standzeit von 500 Jahren beginnt, setzt die des Eisens sofort ein. Während der Platzbedarf des Abfallinventars in den Mobilisierungsmodellen vernachlässigt wird, verbietet sich diese Vereinfachung bei den wesentlich größeren zu mobilisierenden Eisenmengen des erweiterten LOPOS-Modells. Außerdem wird der Volumeneffekt der Eisenmobilisierung dadurch noch verstärkt, dass die entstehenden Eisenverbindungen ein größeres Volumen einnehmen als das elementare, nicht mobilisierte Eisen. Daher wird die Mobilisierung des Behälterinventars aus dem Abfallgebinde durch eine Freigabe des vom Inventar im nicht mobilisierten Zustand beanspruchten Volumens ergänzt.

5.4.2 Daten des Nahfeldmodells CLAYPOS

Tabelle 5.4 fasst wesentliche Angaben zum Quellterm und zum Transportmodell und seiner Randbedingung zusammen. Neben dem Abfallinventar wird in den CLAYPOS-Test-

Tab. 5.4 Daten zum Quellterm und zum Transportmodell in CLAYPOS

Behälter: BSK3-Kokille		Transportstrecke	
Länge [m]	4,90	Dicke der Tonschicht [m]	40,5
Radius [m]	0,43	Dichte des Tonsteins [kg m ⁻³]	2500
Zwischenlagerzeit [a]	50	Porosität []	0,12
Standzeit [a]	500	Diffusionskoeffizient [m ² s ⁻¹]	8,3·10 ⁻¹¹
Eisenmenge des Behältermaterials [mol]	4,387·10 ⁴	Randbedingung des Fernfeldes	
Mobilisierungsrate des Behältermaterials [a ⁻¹]	10 ⁻⁶	Volumenstrom im Aquifer [m ³ a ⁻¹]	10 ⁶

rechnungen elementares Eisen als die wesentliche Inventarkomponente des Kokillenbe-

hälters angegeben. Das für den Gleichgewichtszustand berechnete Anfangsinventar des Porenwassers ist in Tabelle 5.5 aufgeführt. Die angegebene Genauigkeit der Daten entspricht der der tatsächlich verwendeten Eingangsdaten.

Tab. 5.5 Berechnetes Inventar des Opalinus-Porenwassers

Element	Inventar [mol m ⁻³]	Element	Inventar [mol m ⁻³]
H	1,110174650000013·10 ⁺⁵	S	1,147500000000554·10 ⁺¹
C	5,949999999990673·10 ⁻¹	Cl	1,300739999999989·10 ⁺²
O	5,555612200000063·10 ⁺⁴	K	8,04999999999586·10 ⁻¹
Na	1,284350000000020·10 ⁺²	Ca	6,938000000000890·10 ⁻⁰
Mg	4,936000000002873·10 ⁻⁰	Sr	3,14999999999859·10 ⁻¹

Die Nuklidzusammensetzung des Abfallinventars, Zerfallsprodukte von Abfallnukliden sowie die Einschränkung der CHEMAPP-Bibliothek auf dreißig Elemente und die Verfügbarkeit thermodynamischer Daten bestimmen die Element- und Nuklidwahl der Testrechnungen mit CLAYPOS aus Tabelle 5.6. Die chemischen Elemente der Auswahl werden dem Nahfeldmodul als Pseudonuklide mit fiktiver Massenzahl übergeben.

Tab. 5.6 Element- und Nuklidwahl der CLAYPOS-Testrechnungen

Elemente		Spalt- und Aktivierungsprodukte	4N+0	4N+1	4N+2	4N+3
H	Br	C-14	Cm-248	Cm-245	Cm-246	Cm-247
C	Sr	Cl-36	Pu-244	Pu-241	Pu-242	Am-243
O	Zr	Ca-41	Cm-244	Am-241	Am-242	Np-239
Na	Nb	Ni-59	Pu-240	Np-237	Cm-242	Pu-239
Mg	I	Co-60	U-236	U-233	U-238	U-235
S	Ba	Se-79	Th-232	Th-229	Pu-238	
Cl	Pb	Sr-90	U-232		U-234	
K	Bi	Zr-93	Ra-228		Th-230	
Ca		Nb-94	Th-228		Ra-226	
Fe		I-129	Ra-224		Pb-210	
Co		Cs-135			Bi-210	
Ni		Cs-137				

Bei der Vergleichsrechnung ohne geochemische Kopplung werden im Behältermodell die in Tabelle 5.7 angegebenen Löslichkeiten für Elemente mit in der Nuklid Auswahl vertretenen radioaktiven Isotopen verwendet. Die Daten stammen bis auf die Angabe für Co-60, für das eine unbegrenzte Löslichkeit angenommen wird, aus [59] .

Tab. 5.7 Löslichkeiten für Elemente mit ausgewählten radioaktiven Isotopen für CLAYPOS ohne geochemische Kopplung [59, Tabelle A2.4]

Element	Löslichkeit [mol m ⁻³]	Element	Löslichkeit [mol m ⁻³]	Element	Löslichkeit [mol m ⁻³]
C	unbegrenzt	Zr	2,0·10 ⁻⁶	Ac	1,0·10 ⁻³
Cl	unbegrenzt	Nb	3,0·10 ⁻²	Th	7,0·10 ⁻⁴
Ca	1,0·10 ⁺¹	I	unbegrenzt	Pa	1,0·10 ⁻⁵
Co	unbegrenzt	Cs	unbegrenzt	U	3,0·10 ⁻⁶
Ni	3,0·10 ⁻²	Pb	2,0·10 ⁻³	Np	5,0·10 ⁻⁶
Se	5,0·10 ⁻⁶	Bi	3,0·10 ⁻²	Pu	5,0·10 ⁻⁵
Sr	2,0·10 ⁻²	Ra	2,0·10 ⁻⁸	Am	1,0·10 ⁻³
				Cm	1,0·10 ⁻³

5.4.3 Daten des Nahfeldmodells LOPOS

Strömung und Transport der Testrechnungen mit LOPOS finden in einem schematisierten Grubengebäude statt, dessen Struktur in Abbildung 5.6 wiedergegeben ist. Das Grubengebäude wird aus zwei durch einen Querschlag verbundenen Einlagerungskammern gebildet, wobei der Querschlag durch eine Richtstrecke mit dem Ausgang zum Deckgebirge verbunden ist, durch den Nuklide austreten können. Die Einlagerungskammern und der Ausgang sind durch Verschlüsse abgedichtet.

Angaben zur Geometrie des Grubengebäudes, zum Pollux-Behälter, zur Zwischenlagerzeit und zum Druck der initialen chemischen Systeme der Segmente finden sich in Tabelle 5.8.

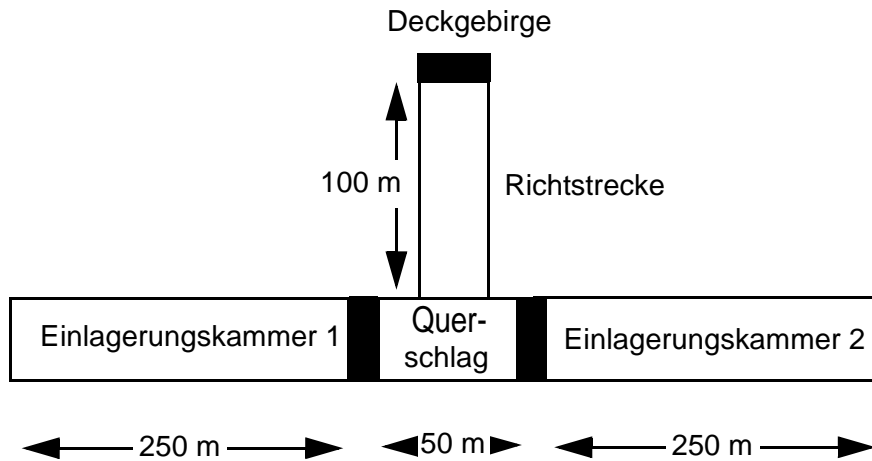


Abb. 5.6 Struktur des Grubengebäudes (Draufsicht)

Tab. 5.8 Angaben zum Grubengebäude im Anfangszeitpunkt

Richtsrecke			Verschlüsse		
Länge	[m]	100,0	Länge	[m]	10
Querschnitt	[m ²]	46,8	Porosität	[1]	0,3
Verschlusslänge	[m]	10,0	Polluxbehälter		
Anfangsporosität	[1]	0,4	Länge	[m]	5,462
Querschlag			Radius	[m]	0,771
Länge	[m]	50,0	Anzahl pro Einlagerungskammer		20
Querschnitt	[m ²]	46,8	Standzeit	[a]	500
Anfangsporosität	[1]	0,4	Eisenmenge	[mol]	$9,33 \cdot 10^5$
Einlagerungskammern			Mobilisierungsrate des Eisens [a ⁻¹]		$1,0 \cdot 10^{-6}$
Länge	[m]	250	Abfall		
Querschnitt	[m ²]	15,5	Zwischenlagerzeit	[a]	50
Verschlusslänge	[m]	10,0	Druck		
Anfangsporosität	[1]	0,4	Anfangsdruck	[MPa]	5

Das Versatzmaterial, das in das Grubengebäude zum Auffüllen der Hohlräume eingebracht wird, hat einen bedeutenden Einfluss auf das chemische Milieu und damit auf das sich ausbildende chemische Gleichgewicht. In den Testrechnungen werden zwei Versatz-Varianten betrachtet:

- Halit, NaCl, als alleiniges Versatzmaterial im gesamten Grubengebäude und
- Brucit, Mg(OH)₂, als Hauptversatzkomponente im Querschlag und Halit in den Einlagerungskammern und in der Richtstrecke.

Die Anfangsinventare bezogen auf einen Kubikmeter Segmentvolumen für die beiden Versatzvarianten sind in Tabelle 5.9 aufgeführt.

Tab. 5.9 Berechnetes Anfangsinventar in den versetzten Segmenten

Halit-Versatz		Brucit-Versatz	
Element	Inventar [mol m ⁻³]	Element	Inventar [mol m ⁻³]
H	3,879107623999997·10 ⁺⁴	H	8,751214810315063·10 ⁺⁴
N	4,034129065944633·10 ⁺¹	N	4,023679695539901·10 ⁺¹
O	1,9395538119999999·10 ⁺⁴	O	6,811660998315038·10 ⁺⁴
Na	2,437440117127347·10 ⁺⁴	Na	2,164517773000000·10 ⁺³
Cl	2,437440117127342·10 ⁺⁴	Cl	2,164517773000017·10 ⁺³
		Mg	2,436053593157508·10 ⁺⁴

In beiden Versatzvarianten der Testrechnungen wird die Element- und Nuklidwahl aus Tabelle 5.10 verwendet. In den Vergleichrechnungen ohne geochemische Modellierung gehen die Löslichkeitsgrenzen aus Tabelle 5.11 für Elemente mit in der Nuklidwahl vertretenen radioaktiven Isotopen.

5.4.4 Daten des Biosphärenmodells

Als Vergleichsindikator der Testrechnungen mit und ohne geochemischer Modellierung wird eine durch die Radionuklide verursachte jährliche Strahlenexposition in der Biosphäre ermittelt. Dazu wird angenommen, dass die Radionuklide aus dem Nahfeld unmittelbar in die Biosphäre gelangen. Die verwendeten Dosiskonversionsfaktoren in Tabelle 5.12 stammen aus [60] . Das Biosphärenmodell ermittelt eine jährliche Strahlenexposition unter Berücksichtigung verschiedener Ingestionspfade und Annahmen über den Aufenthalt des Menschen auf kontaminiertem Gebiet. Das Modell ist in [61] beschrieben worden.

Tab. 5.10 Element- und Nuklidauswahl der Testrechnungen mit LOPOS

Elemente	Spalt- und Aktivierungsprodukte	4N+0	4N+1	4N+2	4N+3
H	C-14	Cm-248	Cm-245	Cm-246	Cm-247
N	Cl-36	Pu-244	Pu-241	Pu-242	Am-243
O	Ni-59	Cm-244	Am-241	Am-242	Cm-243
Na	Co-60	Pu-240	Np-237	Cm-242	Pu-239
Cl	Zr-93	U-236	Pa-233	U-238	U-235
Fe	I-129	Th-232	U-233	Pu-238	Th-231
Co	Cs-135	U-232	Th-229	Th-234	Pa-231
Ni	Cs-137	Ra-228		U-234	Th-227
Zr		Th-228		Th-230	
Nb				Ra-226	
I				Pb-210	
Pb				Bi-210	
Bi					

Tab. 5.11 Löslichkeiten für Elemente mit berücksichtigten radioaktiven Isotopen für das LOPOS-Modell ohne geochemische Kopplung [58]

Element	Löslichkeit [mol m ⁻³]	Element	Löslichkeit [mol m ⁻³]	Element	Löslichkeit [mol m ⁻³]
C	1,0·10 ⁻²	Pb	unbegrenzt	Np	1,0·10 ⁻²
Cl	unbegrenzt	Bi	unbegrenzt	Pu	1,0·10 ⁻³
Co	unbegrenzt	Ra	1,0·10 ⁻³	Am	1,0·10 ⁻²
Ni	1,0·10 ⁻⁴	Ac	1,0·10 ⁻³	Cm	1,0·10 ⁻²
Zr	1,0·10 ⁻⁶	Th	7,0·10 ⁻³		
I	1,0·10 ⁺⁰	Pa	1,0·10 ⁻³		
Cs	1,0·10 ⁺⁰	U	1,0·10 ⁻¹		

Diese Strahlenexposition dient ausschließlich dazu, das Systemverhalten aus verschiedenen Testrechnungen anhand dieses Indikators gegenüber zu stellen, ohne bei dem Vergleich auf die volle Komplexität der Systeme eingehen zu müssen. Dies stellt keine Aussage über eine mögliche Umweltbelastung durch ein reales Endlagersystems dar.

Tab. 5.12 Dosiskonversionsfaktoren (DKF) in [(SV/a)/(Bq/m³)] [60]

Nuklid	DKF	Nuklid	DKF	Nuklid	DKF
C-14	4,6·10 ⁻⁸	Cm-248	5,0·10 ⁻⁶	Pu-242	9,4·10 ⁻⁷
Cl-36	3,5·10 ⁻⁸	Pu-244	3,0·10 ⁻⁶	AM-242	7,6·10 ⁻⁷
Ca-41	2,0·10 ⁻⁹	Cm-244	3,8·10 ⁻⁷	U-238	7,1·10 ⁻⁷
Co-60	3,9·10 ⁻⁶	Pu-240	9,6·10 ⁻⁷	Pu-238	7,5·10 ⁻⁷
Ni-59	4,9·10 ⁻⁹	U-236	5,6·10 ⁻⁷	Th-234	4,8·10 ⁻⁹
Ni-63	1,1·10 ⁻⁹	Th-232	1,1·10 ⁻⁴	U-234	1,4·10 ⁻⁶
Se-79	3,4·10 ⁻⁷	Ra-228	2,4·10 ⁻⁶	Th-230	3,7·10 ⁻⁵
Rb-87	1,3·10 ⁻⁷	U-232	5,4·10 ⁻⁶	Ra-226	3,0·10 ⁻⁵
Sr-90	1,8·10 ⁻⁷	Th-228	1,3·10 ⁻⁶	Pb-210	2,3·10 ⁻⁶
Zr-93	3,7·10 ⁻⁸	Cm-245	1,4·10 ⁻⁶	Po-210	4,9·10 ⁻⁶
Mo-93	3,2·10 ⁻⁷	Pu-241	1,8·10 ⁻⁸	Cm-247	2,9·10 ⁻⁶
Nb-94	3,1·10 ⁻⁶	Am-241	8,0·10 ⁻⁷	Am-243	2,0·10 ⁻⁶
Tc-99	8,8·10 ⁻⁹	Np-237	4,7·10 ⁻⁶	Pu-239	9,8·10 ⁻⁷
Pd-107	1,9·10 ⁻⁹	U-233	3,9·10 ⁻⁶	U-235	3,3·10 ⁻⁶
Sn-126	1,6·10 ⁻⁵	Pa-233	8,8·10 ⁻⁹	Pa-231	4,0·10 ⁻⁵
I-129	5,6·10 ⁻⁷	Th-229	1,7·10 ⁻⁵	Ac-227	1,0·10 ⁻⁵
Cs-135	5,7·10 ⁻⁸	Ra-225	1,1·10 ⁻⁷	Th-227	1,9·10 ⁻⁸
Cs-137	9,5·10 ⁻⁷	Ac-225	3,7·10 ⁻⁸	Ra-223	1,1·10 ⁻⁷
Sm-151	3,2·10 ⁻¹⁰	Cm-246	8,0·10 ⁻⁷		

5.5 Auswirkungen der Kopplung auf die Langzeitsicherheitsbewertung

Die erzielten Ergebnisse aus den exemplarischen Testrechnungen sind unter den genannten Einschränkungen der Implementierungen beider Nahfeldmodelle zu betrachten. Sie können in ihrem Gesamtergebnis nicht als für die Langzeitsicherheitsanalyse relevante Simulationen herangezogen werden. Dennoch gestatten sie die Beobachtung und Bewertung einzelner chemischer Effekte. Der Vergleich von Rechnungen mit und ohne Berücksichtigung des geochemischen Gleichgewichts dokumentiert die mögliche Relevanz dieser Modell-Kopplung für eine Sicherheitsanalyse.

5.5.1 Vergleich von Rechenläufen des Moduls CLAYPOS und seiner Erweiterung

Im Fall des Nahfeldmoduls für ein Endlager im Ton CLAYPOS werden die Ergebnisse aus zwei Testrechnungen gegenüber gestellt

- T-CL+:
Rechnung mit Gleichgewichtskopplung im Behältermodell und im porösen Medium,
- T-CL:
Rechnung ohne Gleichgewichtskopplung.

Beide Simulationsläufe sind durch Berechnung des chemischen Gleichgewichts im Behälter und in den Diskretisierungsabschnitten des porösen Mediums mit dem gleichen Anfangszustand initialisiert worden. Für die Rechnung mit Gleichgewichtskopplung wurde eine Parameterdatei auf Grundlage der PSI/NAGRA-Datenbasis erstellt (Kapitel 3.3.2).

Die Testfälle sind insofern nicht realitätsnah, als keine Rückhaltung durch Sorption berücksichtigt wurde. Rückhaltung erfolgt ausschließlich durch Berücksichtigung von starren Löslichkeitsgrenzen (T-CL) bzw. Ausfällung von Mineralphasen (T-CL+). Die Pufferung des Systems durch Reaktionen mit Bestandteilen des Tons wurde ebensowenig berücksichtigt wie eine durch Eisenkorrosion und Ausfällung bedingte Änderung der Transporteigenschaften des porösen Mediums.

Abbildung 5.7 zeigt, dass der Beitrag der Spalt- und Aktivierungsprodukte zur jährlichen Strahlenexposition in beiden Fällen während der ersten einhunderttausend Jahre qualitativ gleich verläuft und anschließend der Beitrag im Fall T-CL+ etwa eine halbe Größenordnung über dem des Falls T-CL liegt. Der Beitrag der Actinide hingegen ist im Fall ohne Kopplung stets höher als im Fall mit Kopplung, wobei sich die erreichten Maxima um etwa eine Größenordnung unterscheiden. Offenbar bewirkt das geochemische Gleichgewicht beim Transport der Actinide eine stärkere Reduktion durch Ausfällung von Mineralphasen.

Die Abbildungen 5.8 und 5.9 stellen die Beiträge der wesentlichen Einzelnuclide und der Zerfallsreihen zur Strahlenexposition für die Rechnung mit vollständiger Kopplung im Fall T-CL+ dar. Für den Fall ohne Kopplung ist dies entsprechend in den Abbildungen 5.10 und 5.11 zu sehen. In beiden Fällen wird der Beitrag der Actiniden während der ersten

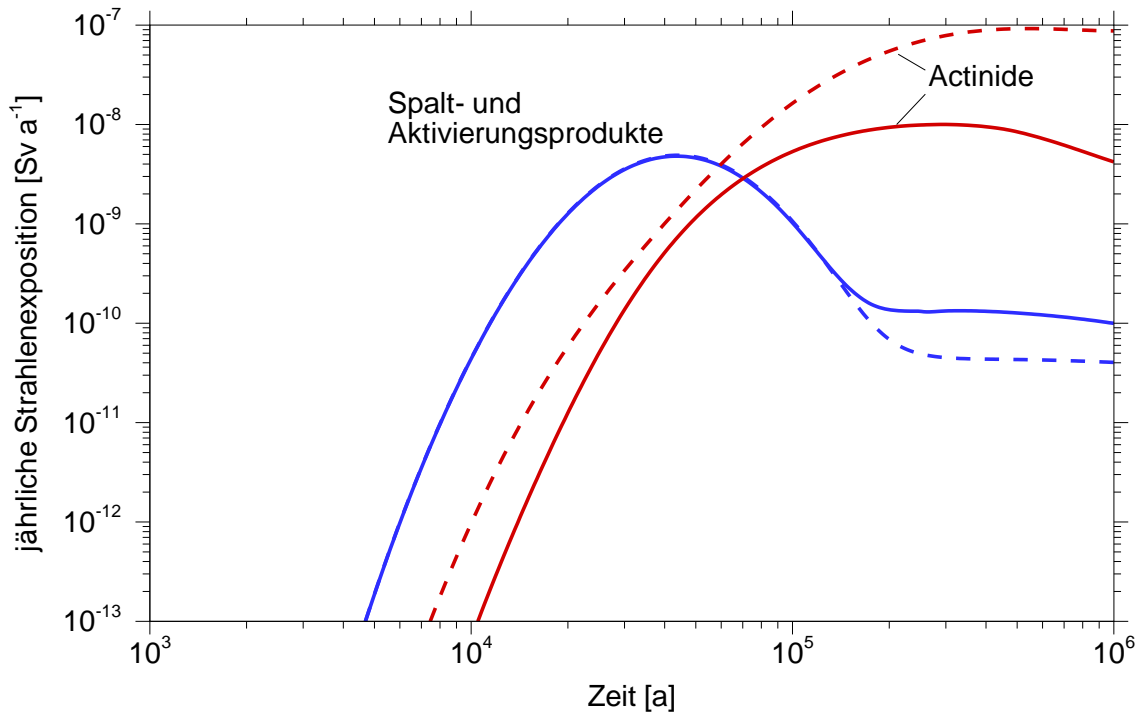


Abb. 5.7 Vergleich der jährlichen Strahlenexposition für die Fälle T-CL (gestrichelt) und T-CL+ (durchgezogen)

ehunderttausend Jahre durch Nb-94 bestimmt, danach durch Se-79, I-129 und Cs-135. Die Dominanz des Nuklids Nb-94 während der ersten ehunderttausend Jahre erklärt sich aus der schnellen Mobilisierung seines Inventars, das sich zu 99,5% in den Metallteilen der Brennelemente befindet. Dieser Teil des Inventars ist nach 280 Jahren vollständig mobilisiert. Im Fall ohne Kopplung erreicht Se-79 im Behälter die Löslichkeitsgrenze von $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$. Im Fall T-CL+ bilden sich unter den vorherrschenden chemischen Bedingungen jedoch keine Mineralphase, so dass die Konzentration im Behälter die Löslichkeit für den Fall T-CL überschreitet. Dadurch ist der Anteil des Se-79 an der Strahlenexposition im Fall T-CL deutlich geringer, was die Ursache für den geringeren Beitrag der Spalt- und Aktivierungsprodukte zur Strahlenexposition ab etwa ehundertfünfzigtausend Jahren gegenüber T-CL+ ist.

Abbildung 5.12 zeigt die Entwicklung der Molalitäten der für die Strahlenexposition relevanten Elemente im Behälter für den Testfall T-CL+ ab zehntausend Jahre der Modellzeit. Die Actinide erreichen ihre Löslichkeit, die sich im Fall des Americiums mit dem chemischen Milieu ändert. Bis auf das Neptunium liegen die Löslichkeiten der Actinide deutlich

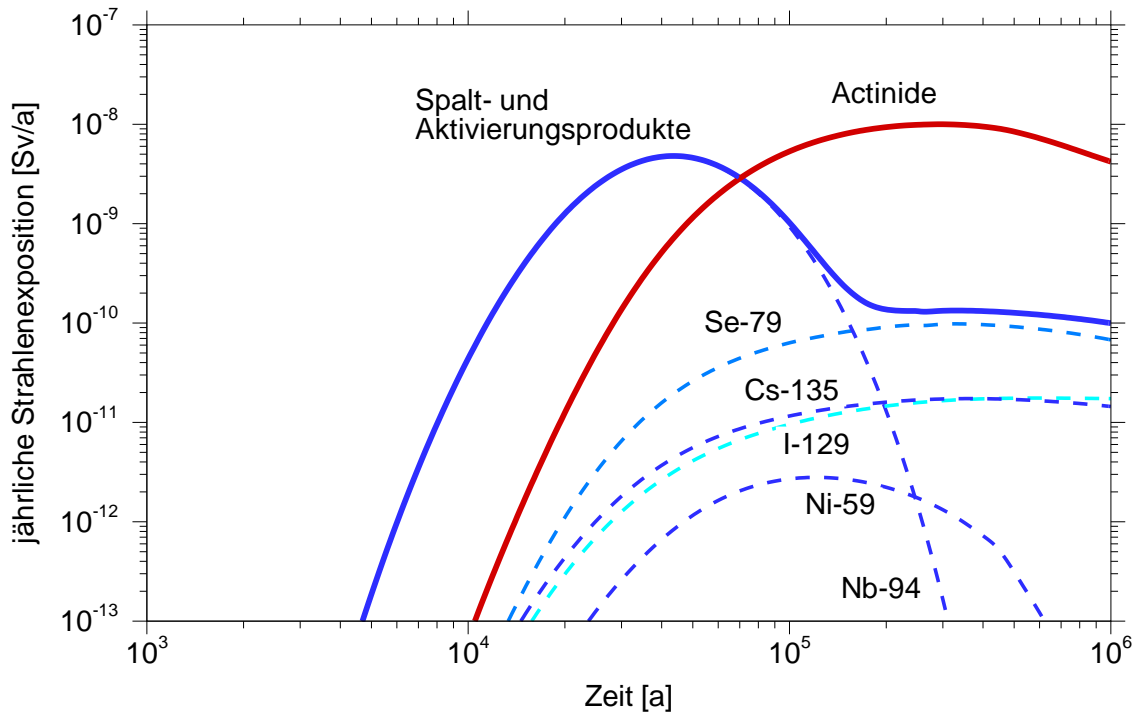


Abb. 5.8 Beiträge der wesentlichen Spalt- und Aktivierungsprodukte zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-CL+

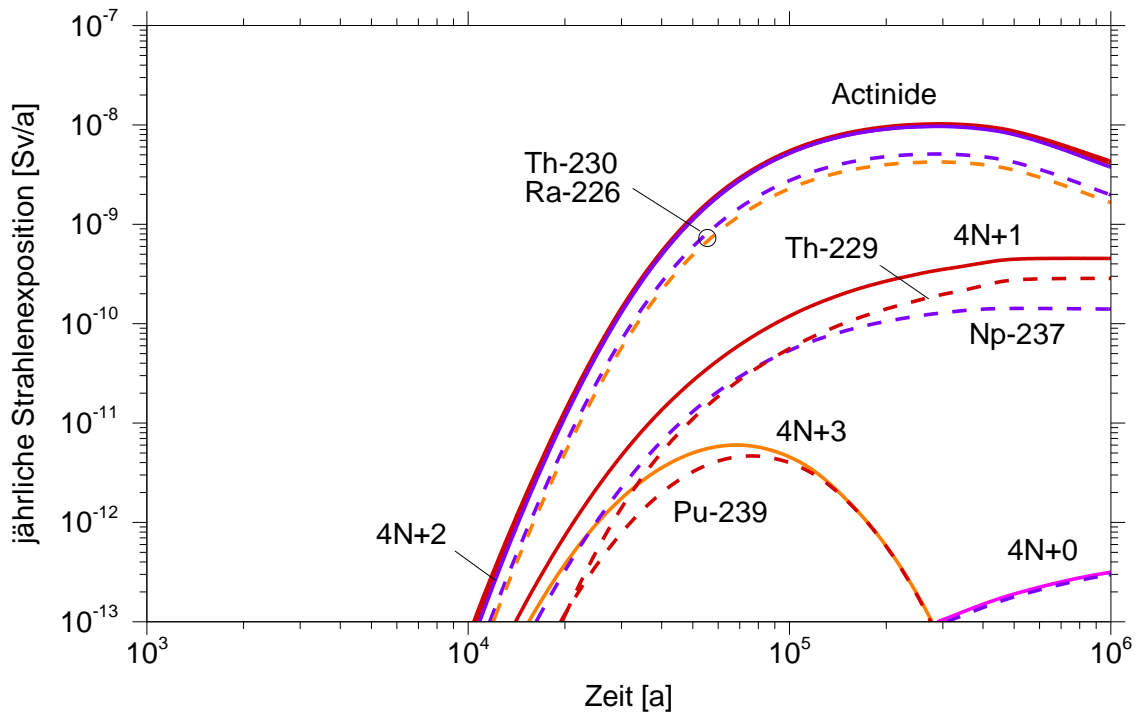


Abb. 5.9 Beiträge der wesentlichen Actiniden zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-CL+

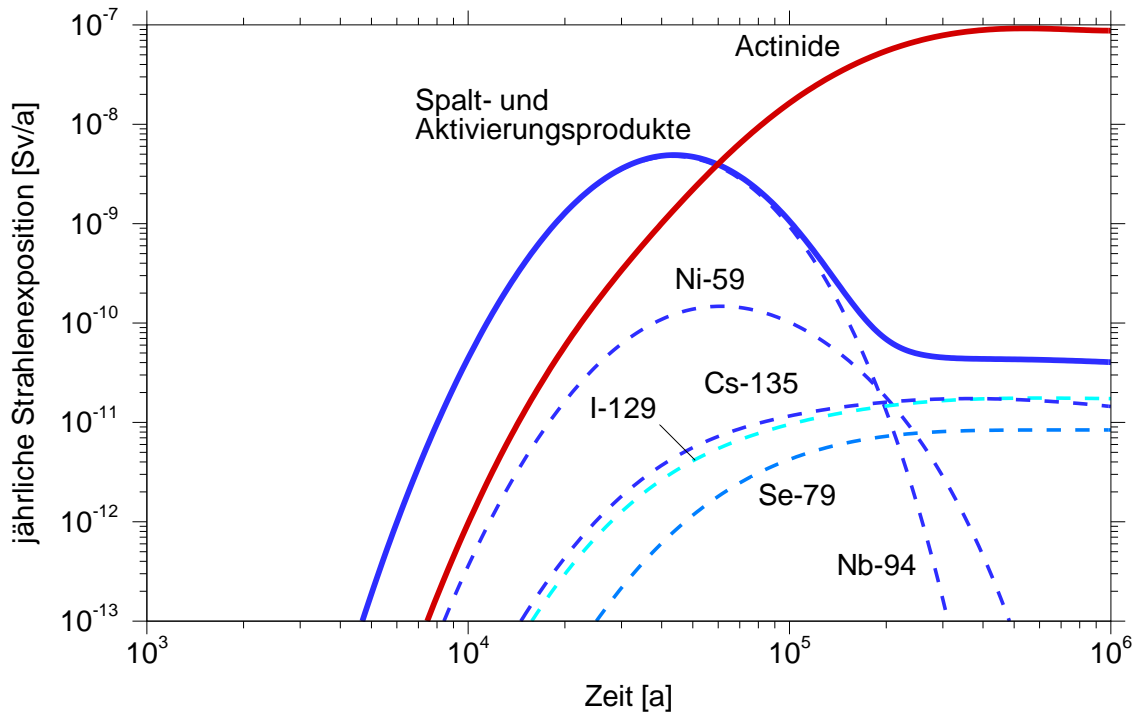


Abb. 5.10 Beiträge der wesentlichen Spalt- und Aktivierungsprodukte zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-CL

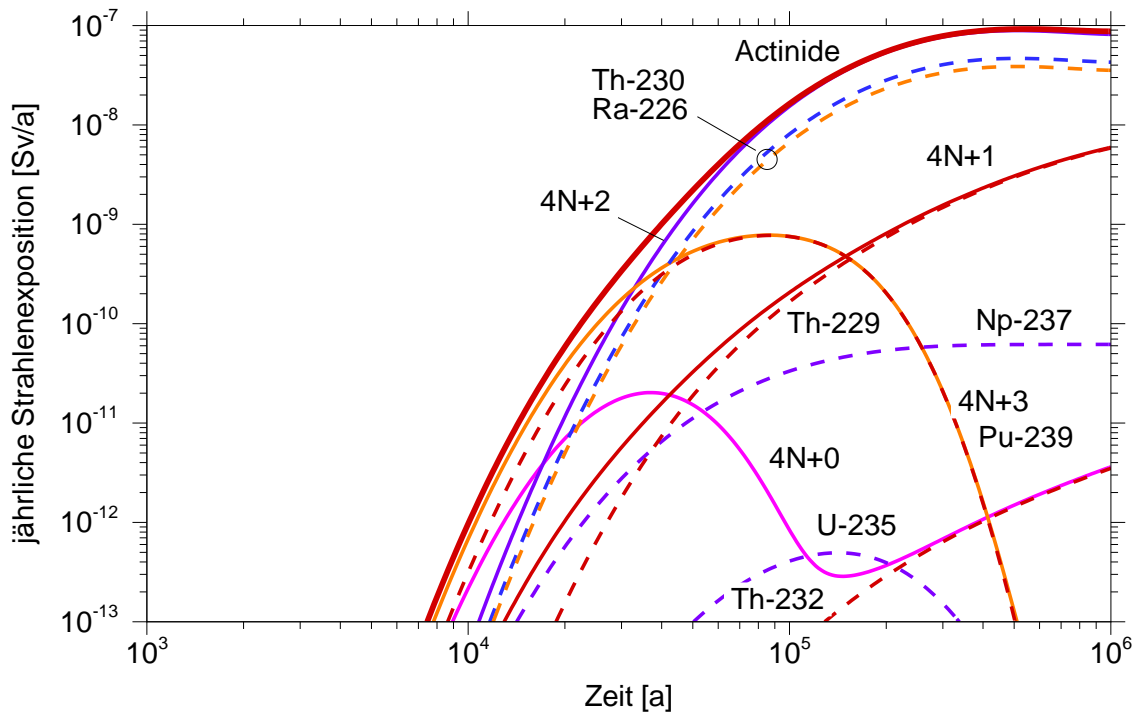


Abb. 5.11 Beiträge der wesentlichen Actiniden zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-CL

unter den angenommenen Löslichkeiten für den Fall T-CL aus Tabelle 5.7. Die niedrigeren Löslichkeiten erklären den geringeren Beitrag der Actinide zur Strahlenexposition im Fall T-CL+.

Eine konservative Betrachtungsweise wäre jedoch dadurch gegeben, im Modell nur hydratisierte oder amorphe Actinidphasen mit höheren Löslichkeiten zu erlauben. Hierdurch würde der Beitrag der Actinide zur jährlichen Strahlenexposition steigen.

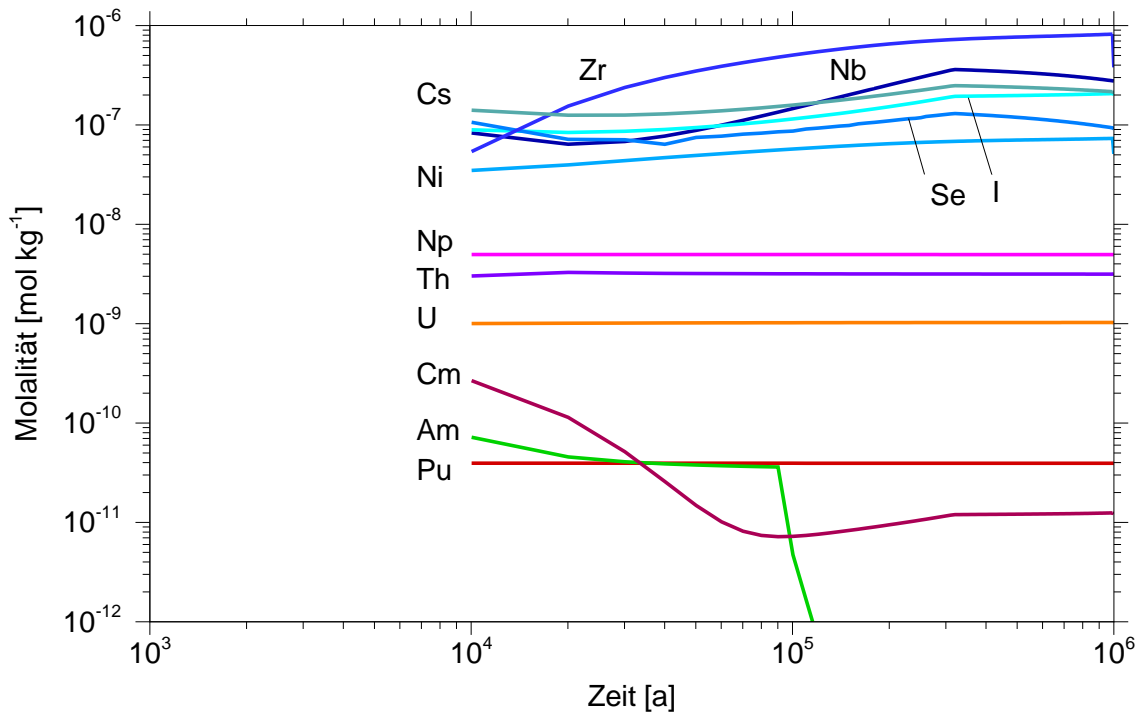


Abb. 5.12 Molalitäten von Elementen mit Radionukliden im Behälter ab zehntausend Jahre im Fall T-CL++

Abbildung 5.13 stellt für den Fall T-CL+ den sich ändernden pH-Wert innerhalb des Behälters und entlang der Transportstrecke durch die poröse Schicht dar. Der Anstieg während der Anfangsphase wird durch die anaerobe Korrosion des elementaren Eisens des Behältermaterials hervorgerufen. Die Abbildungen 5.14 und 5.15 zeigen für die radiotoxisch relevanten Elemente die sich ab zehntausend Jahren Modellzeit unter den chemischen Verhältnissen bildenden Feststoffphasen im Behälter und in der porösen Schicht. Für das Element Uran wird in Abbildung 5.16 die zeitliche Entwicklung des Inventars in der festen und flüssigen Phase entlang des Transportweges dargestellt. Es ist zu erkennen, wie die Löslichkeitsgrenze von etwa $10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ erreicht wird.

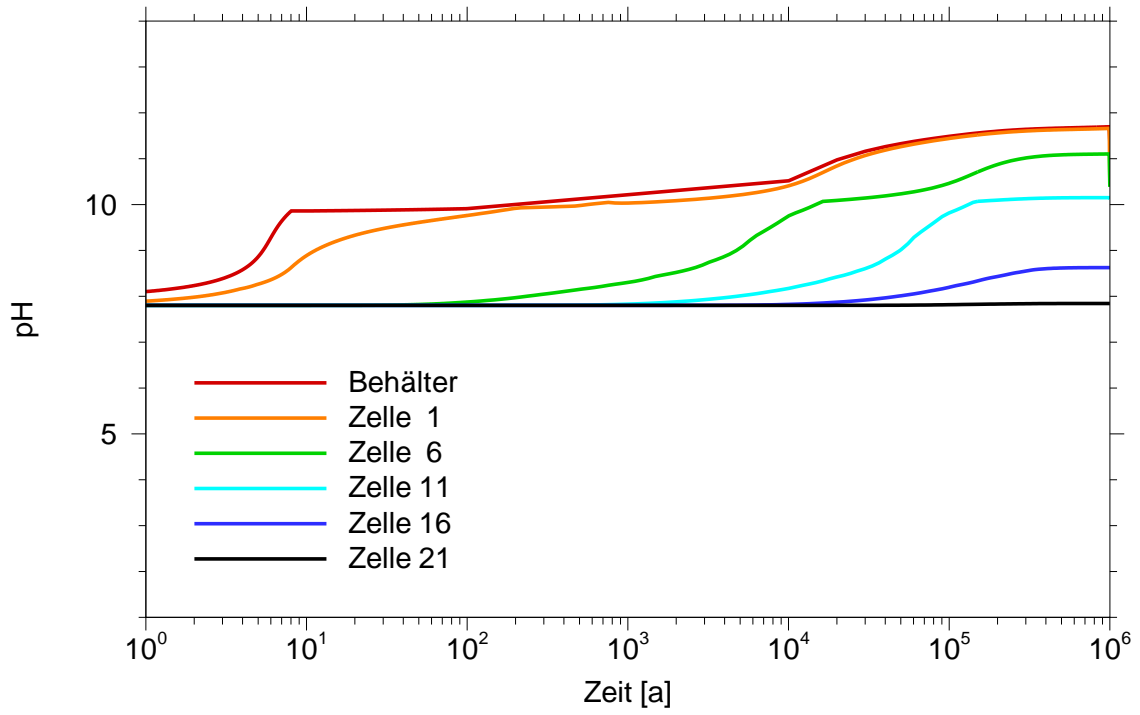


Abb. 5.13 Verlauf des pH-Wertes im Behälter und im porösen Medium im Fall T-CL+

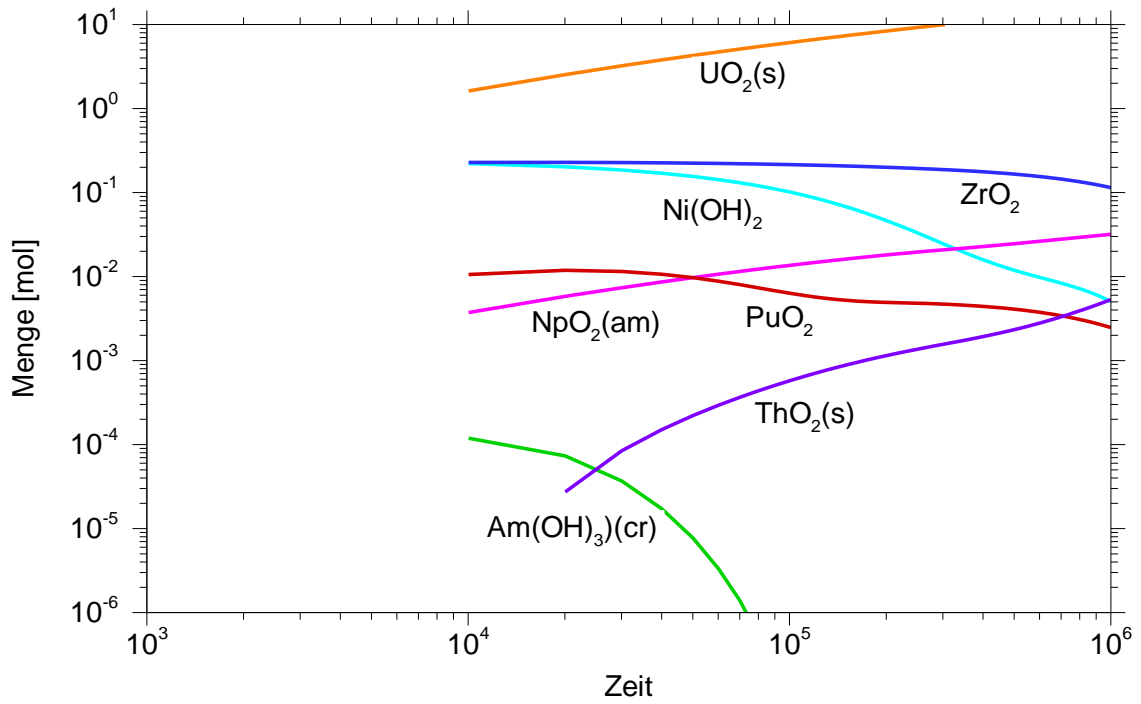


Abb. 5.14 Feststoffphasen von Radionukliden im Behälter ab zehntausend Jahre

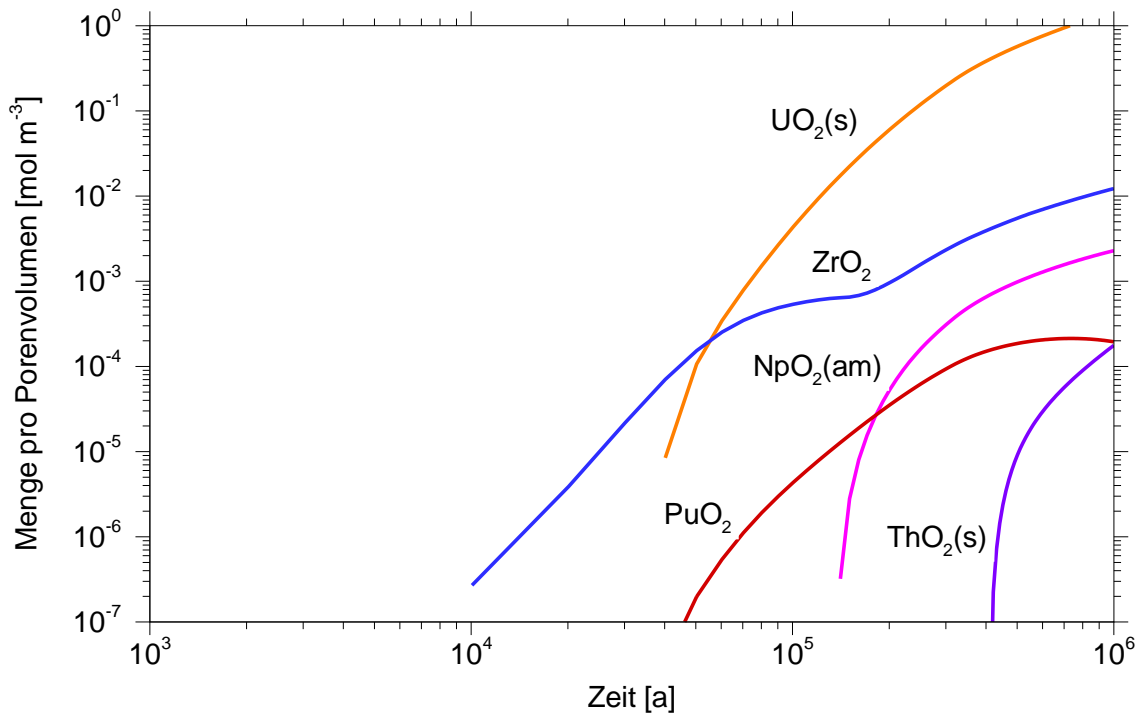


Abb. 5.15 Feststoffphasen von Radionukliden in Zelle 11 ab zehntausend Jahre

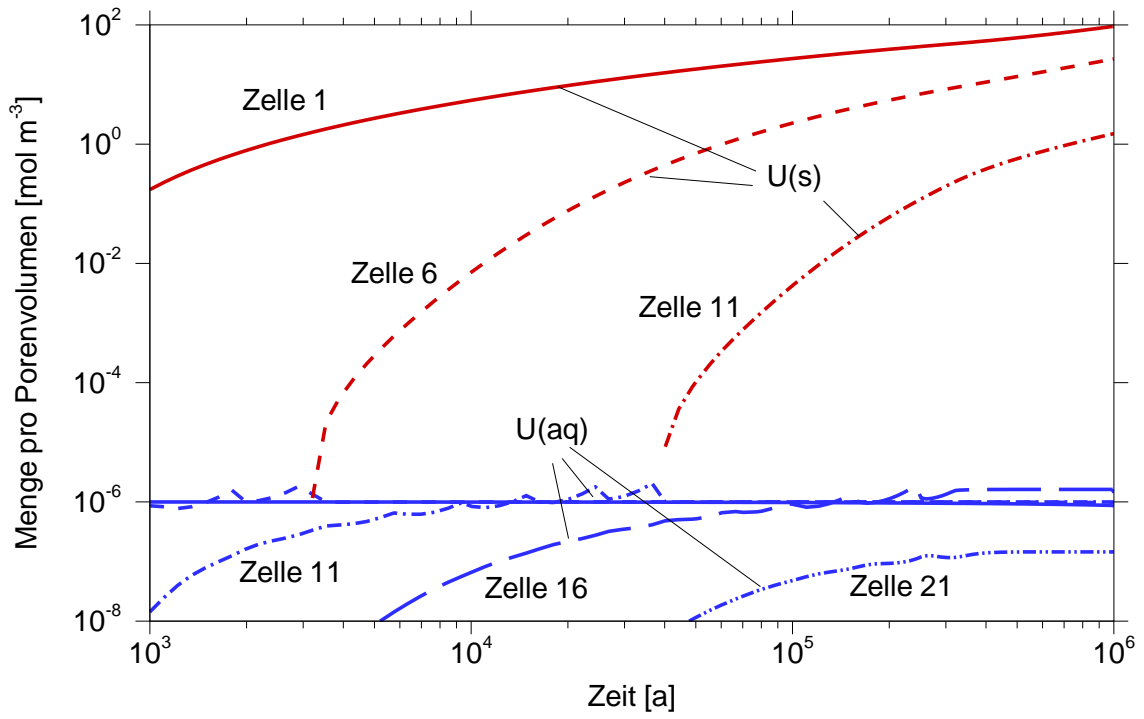


Abb. 5.16 Entwicklung der Uraninventare entlang des Transportweges (T-CL+)

Die sofort einsetzende Mobilisierung großer Mengen elementaren Eisens führt im Fall TCL+ zur Ausbildung von Eisenverbindungen im Bodenkörper. Unter Anderem kommt es zur Bildung von Eisen-Schwefel-Verbindungen, insbesondere von Pyrit (FeS_2), wodurch die Schwefelkonzentration abgesenkt wird. Dadurch bildet sich ein Gradient in der Schwefelkonzentration aus, der zur Diffusion von Schwefel aus dem Aquifer durch das poröse Medium bis in den Behälter hinein führt. Die Entwicklung der Eisen- und Schwefelinventare ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Die Angaben für die flüssige Phase stellen die Stoffkonzentrationen dar, während diejenigen für die feste Phase im Sinne der Modellgleichung (5.30) ebenfalls auf das Porenvolumen bezogen sind.

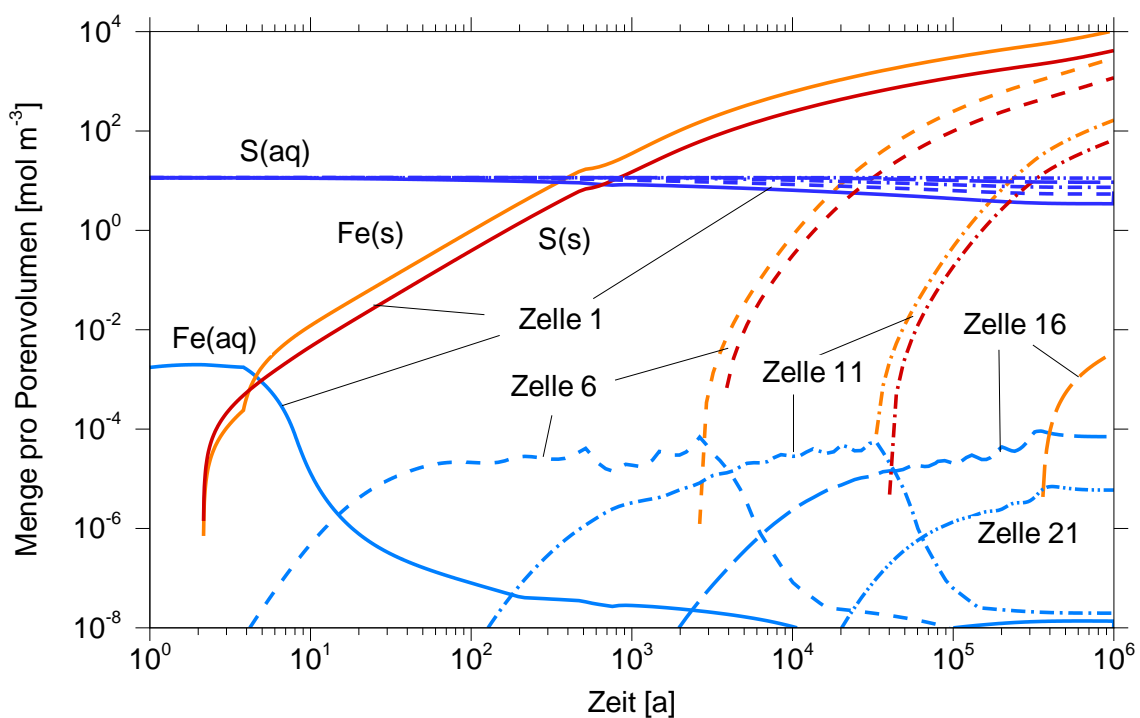


Abb. 5.17 Entwicklung der Eisen- und Schwefellinventare in der festen und flüssigen Phase vom Behälterrand bis an den Aquifer (Zelle 21) im Fall T-CL+

5.5.2 Vergleich von Rechenläufen des Moduls LOPOS und seiner Erweiterung

Für das Nahfeldmodul LOPOS des EMOS-Programmpakets für ein Endlager im Salz werden die folgenden Testfälle eines ausschließlich mit Halit, NaCl , und eines zusätzlich mit Brucit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, im Querschlag versetzten Grubengebäudes betrachtet:

- T-NaCl+:
Halit versetztes Grubengebäude,
Rechnung mit Kopplung;
- T-NaCl:
Halit versetztes Grubengebäude,
Rechnung ohne Kopplung;
- T-Br+:
mit Brucit und Halit versetztes Grubengebäude,
Rechnung mit Kopplung;
- T-Br:
mit Brucit und Halit versetztes Grubengebäude,
Rechnung ohne Kopplung.

Bei den Rechnungen ohne Kopplung wurden zeitlich und örtlich konstante Löslichkeitsgrenzen für die Elemente verwendet. Sorption, z. B. an Korrosionsprodukten, wurde in keinem der Fälle berücksichtigt. Für die Rechnungen mit Kopplung wurde eine Parameterdatei erstellt, die für die Radionuklide aus den aktuellen, vom INE herausgegebenen Daten berechnet wurde.

5.5.2.1 Ergebnisse für das mit Halit versetzte Grubengebäude

Abbildung 5.18 stellt die Beiträge der Actiniden sowie der Spalt- und Aktivierungsprodukte zur jährlichen Strahlenexposition für die Simulation des mit Halit versetzten Grubengebäudes im Salzstein mit und ohne Gleichgewichtskopplung für einen Zeitraum von zehntausend Jahren gegenüber. Längere Modellierungszeiträume konnten wegen der langen Rechenzeiten für die Gleichgewichtsberechnung unter Volumenvorgabe nicht erreicht werden. Die Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts führt für beide Nuklidgruppen zu einer Verringerung des Expositionsbeitrags im beobachtbaren Zeitraum.

Die Abbildungen 5.19 und 5.20 zeigen, dass in beiden Fällen die Nuklide Cs-137, C-14, Am-241, Pu-239 und Pu-240 einen wesentlichen Anteil zur Exposition beitragen, jedoch Ni-59 nur im Fall T-NaCl ohne Gleichgewichtsberechnung. Die Kurven von Cäsium, Kohlenstoff und Americium weisen in den beiden Modellen keinen qualitativen Unterschied auf, während Plutonium weniger und Nickel kaum bei der geochemischen Kopplung freigesetzt wird. Ohne Kopplung ist Ni-59 hingegen bezüglich der Gruppe der Spalt- und Ak-

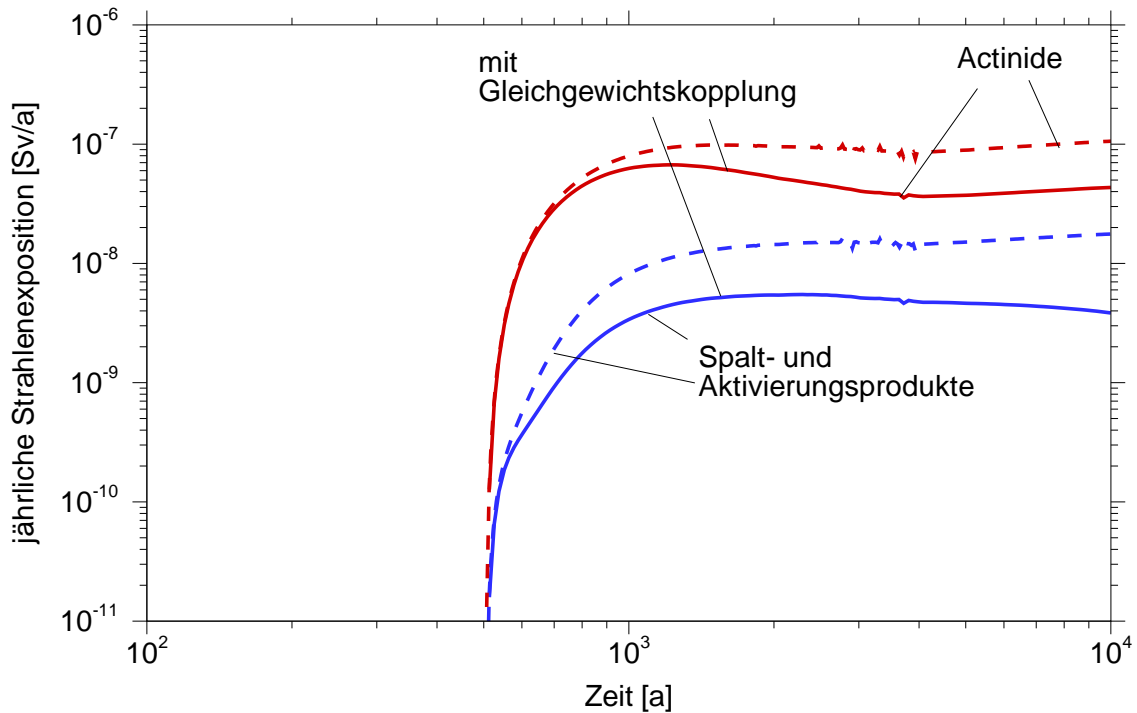


Abb. 5.18 Beiträge der Actiniden und der Spalt- und Aktivierungsprodukte zur jährlichen Strahlenexposition für die Fälle T-NaCl+ (durchgezogen) und T-NaCl (gestrichelt)

tivierungsprodukte dosisbestimmend. Eine bezüglich des Nickels belastbare Aussage ist jedoch erst nach einer Vervollständigung der thermodynamischen Datenbasis für dieses Element möglich.

Wie Abbildung 5.21 zeigt, verhalten sich die Konzentrationen von Isotopen der Elemente Kohlenstoff, Cäsium und Iod unabhängig von der Kopplungsvariante völlig gleich, da das mobilisierte Inventar in beiden Fällen vollständig in Lösung geht und dann in gleicher Weise transportiert wird. Bei Zirkonium wird in beiden Fällen die Löslichkeit erreicht, diese liegt jedoch im Fall T-NaCl niedriger als bei T-NaCl+. Der umgekehrte Fall liegt beim Element Nickel vor, dessen Löslichkeit in den Einlagerungskammern im Fall T-NaCl drei Größenordnung über der von T-NaCl+ liegt. Durch die Veränderung des chemischen Milieus, das gemäß den Abbildungen 5.25 und 5.26 durch einen Anstieg des pH-Wertes und einen Abfall des Redoxpotenzials geprägt wird, nimmt die Löslichkeit des Nickels in den Einlagerungskammern bei der Gleichgewichtsberechnung im Laufe der Zeit noch weiter ab.

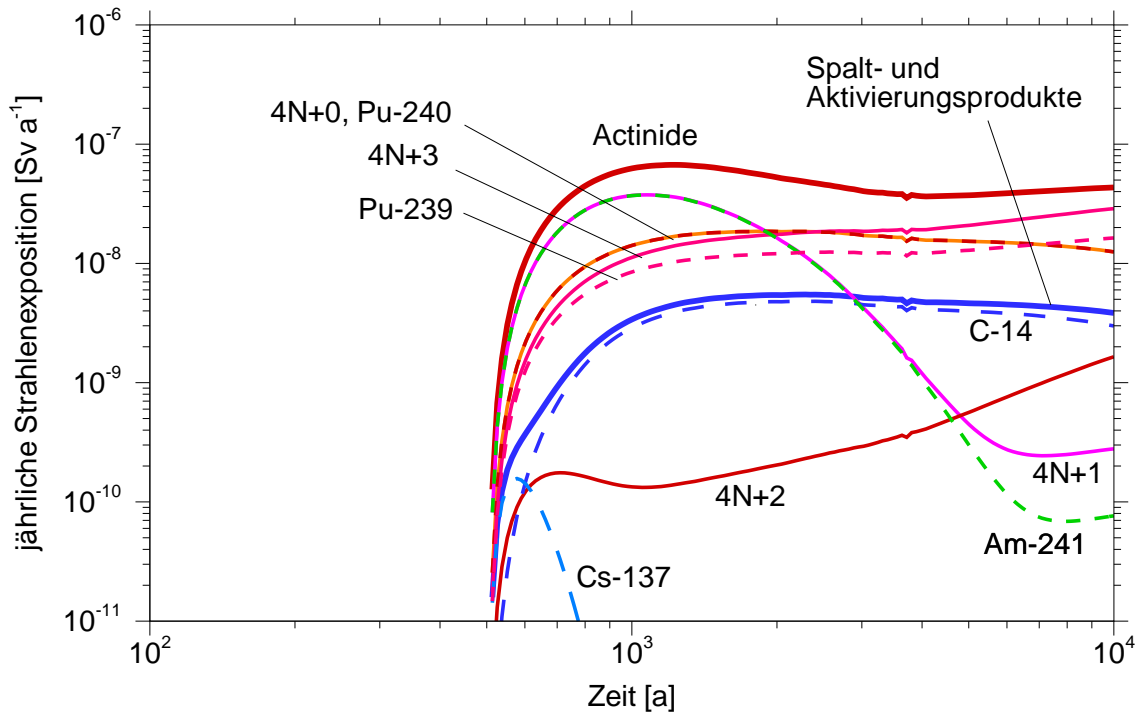


Abb. 5.19 Beiträge der Zerfallsreihen und der wesentlichen Nuklide zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-NaCl+

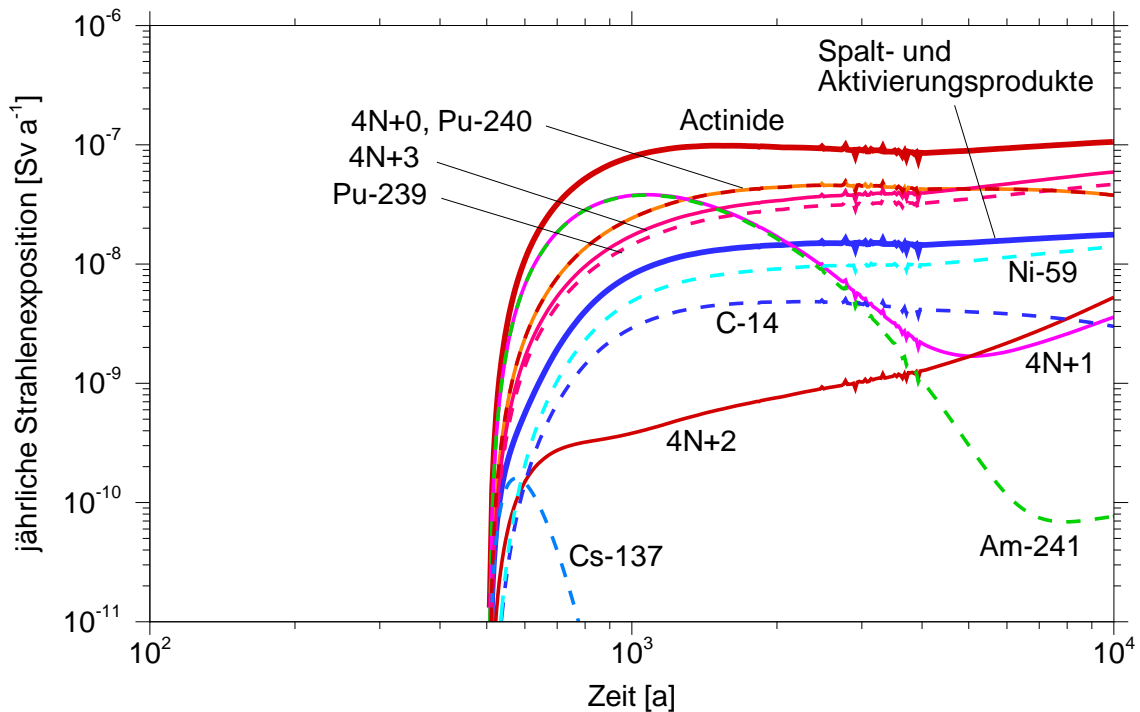


Abb. 5.20 Beiträge der Zerfallsreihen und der wesentlichen Nuklide zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-NaCl

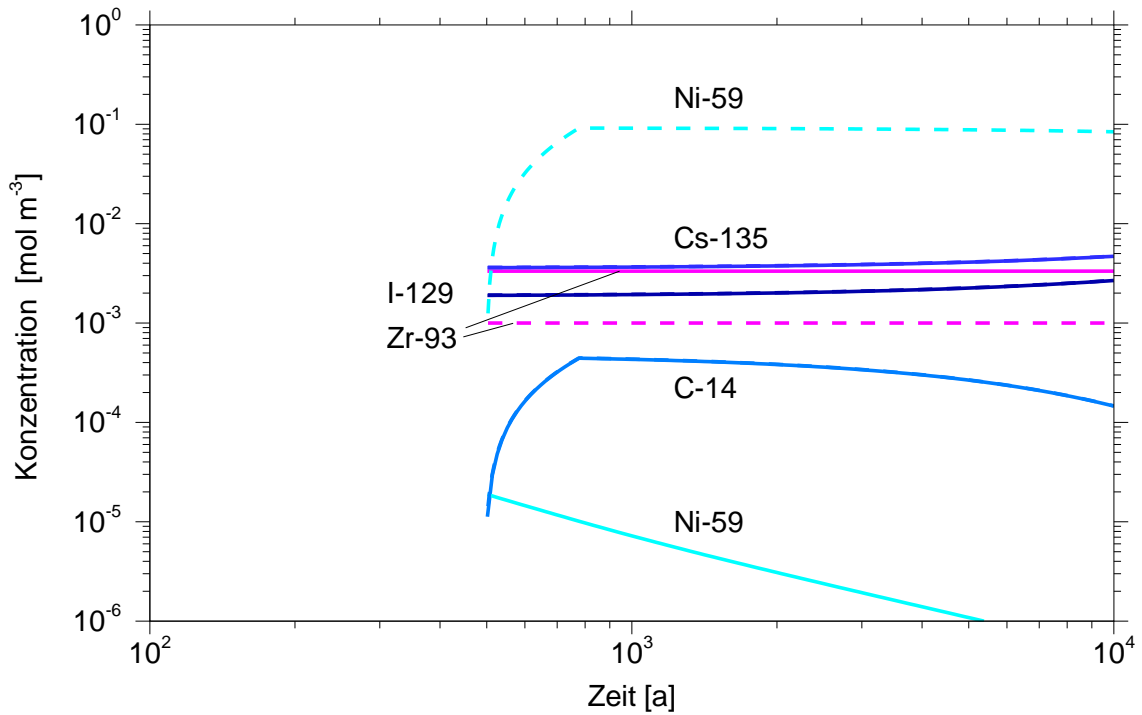


Abb. 5.21 Konzentrationsverlauf der Spalt- und Aktivierungsprodukte in den Einlagerungskammern im Fall T-NaCl+ (durchgezogen) und T-NaCl (gestrichelt)

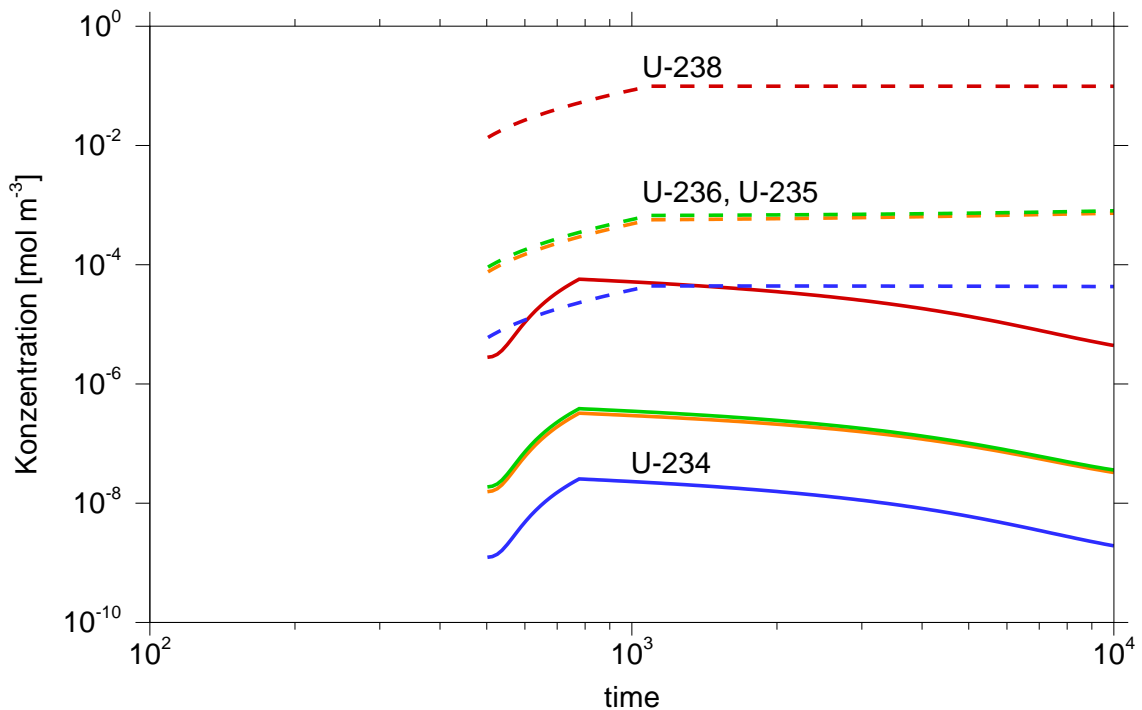


Abb. 5.22 Konzentrationsverlauf einiger Uran-Isotope in den Einlagerungskammern im Fall T-NaCl+ (durchgezogen) und T-NaCl (gestrichelt)

Der geringere Beitrag der Actiniden zur Strahlenexposition im Fall T-NaCl+ ergibt sich aus der geringeren Löslichkeit von Uran, Plutonium und Thorium, wie die Konzentrationsverläufe in einer der Einlagerungskammern in den Abbildungen 5.22 bis 5.24 zeigen.

Der pH-Wert steigt in den Einlagerungskammern durch die sofort einsetzende anaerobe Korrosion und damit Mobilisierung elementaren Eisens aus den Einlagerungsbehältern an, Abbildung 5.25. Dieser Effekt setzt sich zeitverzögert im Querschlag und in der Richtstrecke fort bis nach einhundert Jahren im gesamten Grubengebäude ein pH-Wert von 9 herrscht. In Zusammenhang damit ist auch der Abfall des Redoxpotentials im Grubengebäude in Abbildung 5.26 zu sehen. Die Entwicklung der unter dem sich bildenden chemischen Milieu ausfallenden festen Phasen sind in Abbildung 5.27 dargestellt. Dabei handelt es sich bedingt durch den hohen pH-Wert vorwiegend um schwer lösliche Metall-Hydroxide. Unter den besonderen Bedingungen der Einlagerungskammern fällt Nickel fast vollständig kristallin aus.

Der Einfluss der Gleichgewichtskopplung auf die Strömungsverhältnisse ist in den Test-Szenarien gering, wie die Darstellungen der Nettoströme in den Abbildungen 5.28 für Flüssigkeit und 5.29 für Gas zeigen. Unterschiede treten in der Anfangsphase der Szenarien auf, in deren Verlauf größere Strömungsbewegungen auftreten bis sich ein weitgehend stationäres Strömungsfeld ausgebildet hat. Die Auflösung bzw. Ausfällung von Mineralphasen durch das chemische Gleichgewichtsmodell hat in den betrachteten Testfällen nur geringen Einfluss auf die Porosität in den Segmenten.

5.5.2.2 Ergebnisse für das teils mit Brucit versetzte Grubengebäude

Der Vergleich der Beiträge zur jährlichen Strahlenexposition für das im Querschlag mit Brucit versetzte Grubengebäude in Abbildung 5.30 zeigt im Fall ohne Kopplung T-Br den gleichen Verlauf wie im Testfall T-NaCl. Dies ist nicht anders zu erwarten, da die Fälle mit annähernd gleichen Anfangsporositäten ausgelegt und die gleichen Löslichkeiten angenommen wurden. Das Brucit-Inventar im Querschlag hat auf den Transport der Radionuklide keinen Einfluss, wenn die geochemische Kopplung nicht berücksichtigt wird. Dies bestätigt ein Vergleich der Abbildungen 5.18 und 5.32, die die Beiträge der Zerfallsreihen und der wesentlichen Radionuklide zur Strahlenexposition in den beiden Fällen ohne Gleichgewichtsberechnung darstellen. In den Fällen mit Kopplung T-NaCl+ und T-Br+ ist

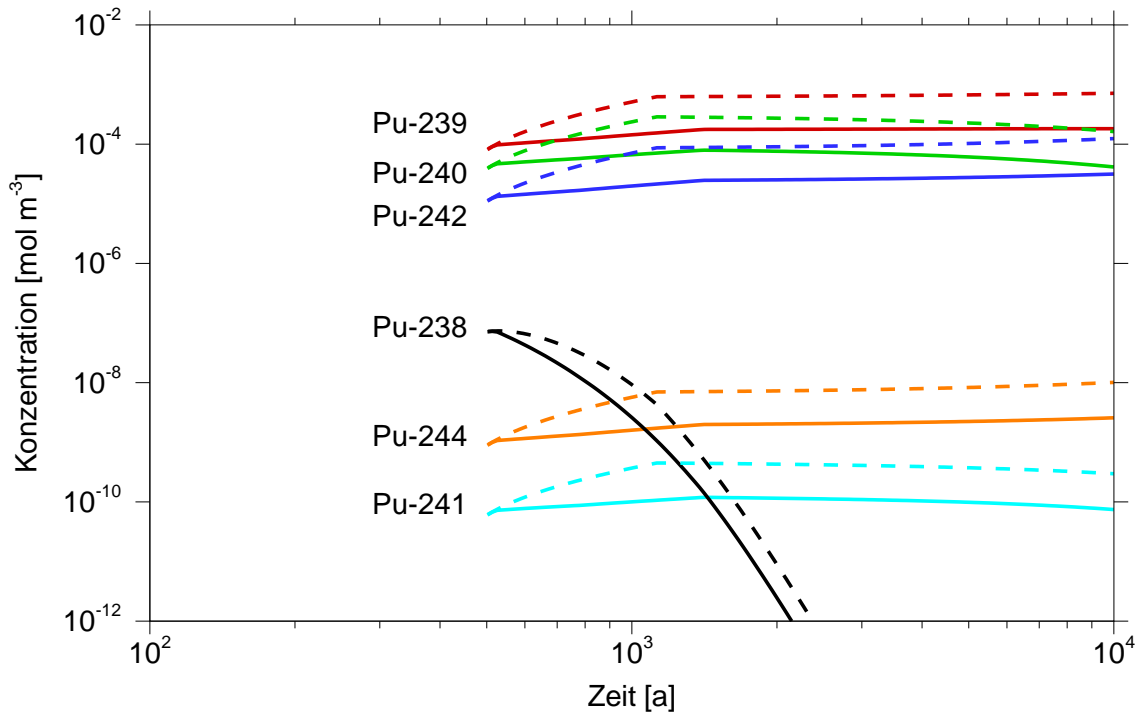


Abb. 5.23 Konzentrationsverlauf der Plutonium-Isotope in den Einlagerungskammern im Fall T-NaCl+ (durchgezogen) und T-NaCl (gestrichelt)

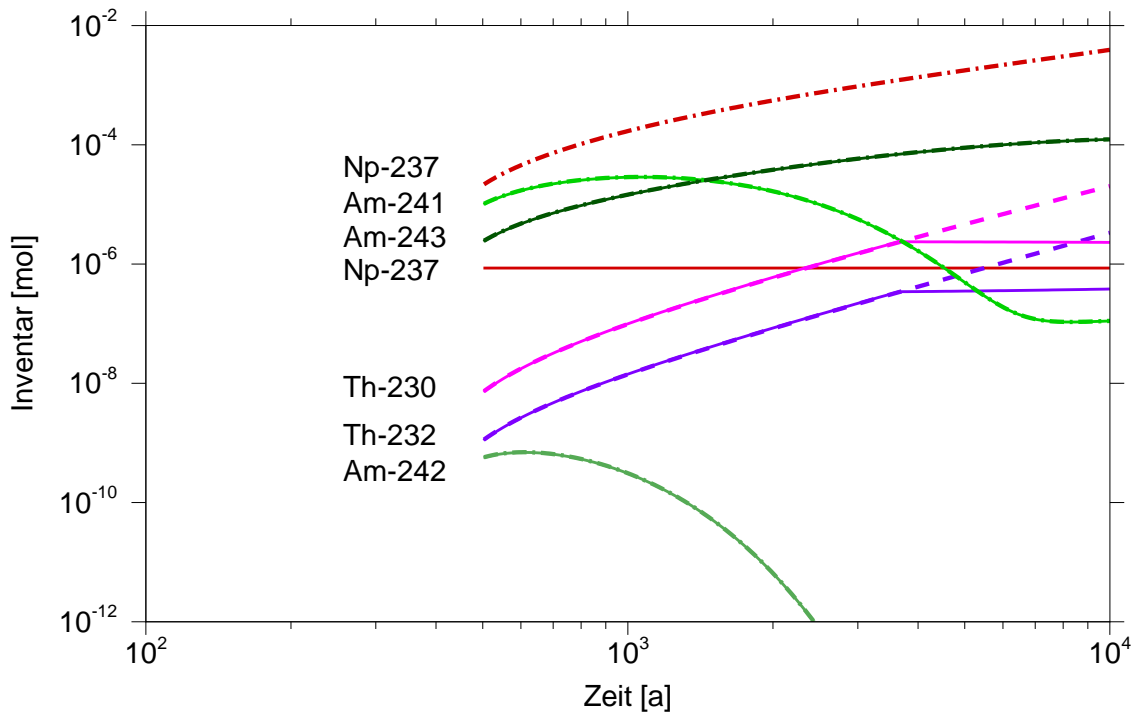


Abb. 5.24 Konzentrationsverlauf von Neptunium-, Americium- und Thorium-Isotopen in den Einlagerungskammern

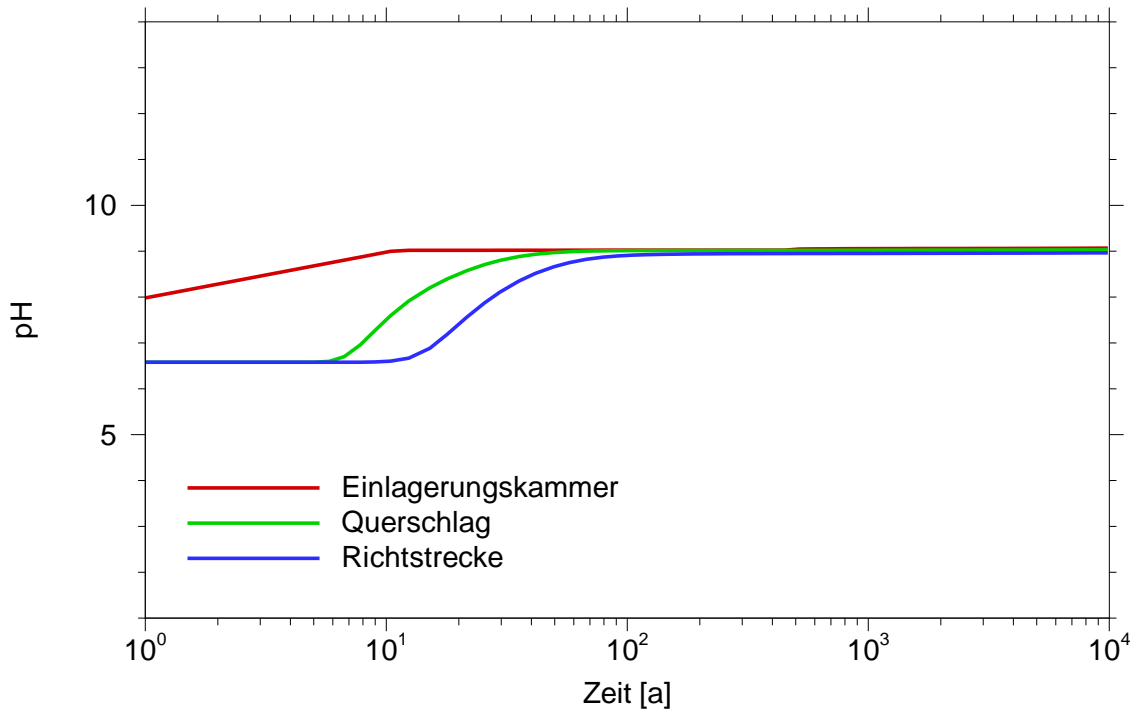


Abb. 5.25 Entwicklung der pH-Werte im Grubengebäude im Fall T-NaCl+

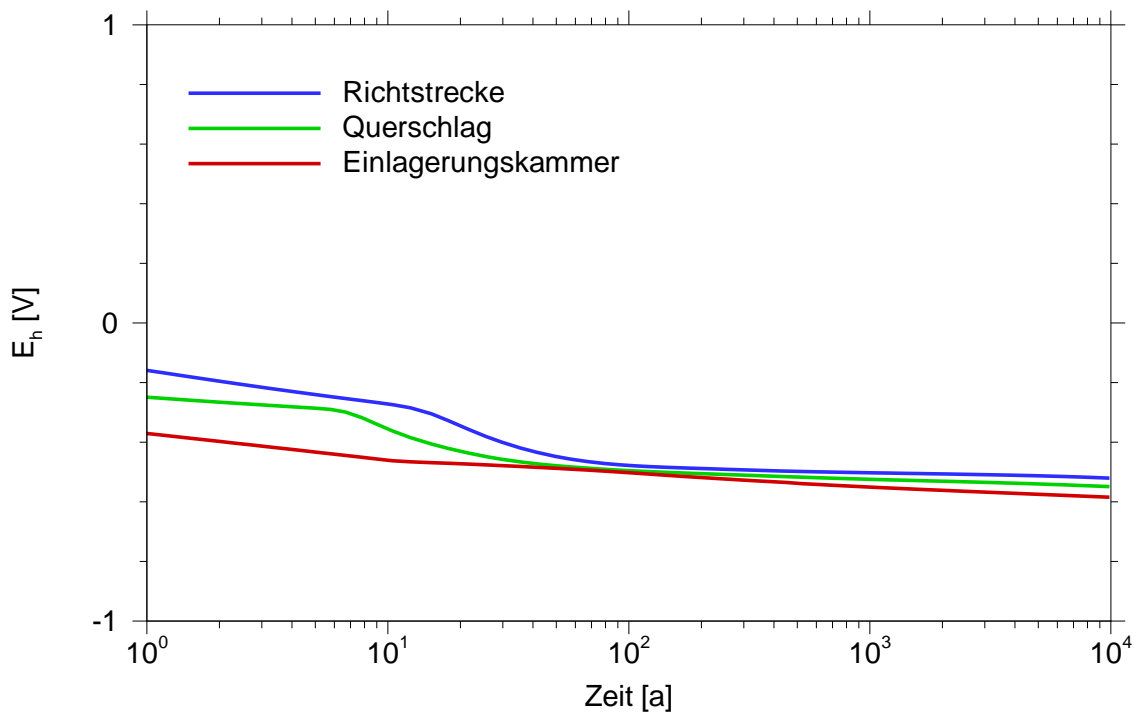


Abb. 5.26 Entwicklung des Redoxpotenzials im Grubengebäude im Fall T-NaCl+

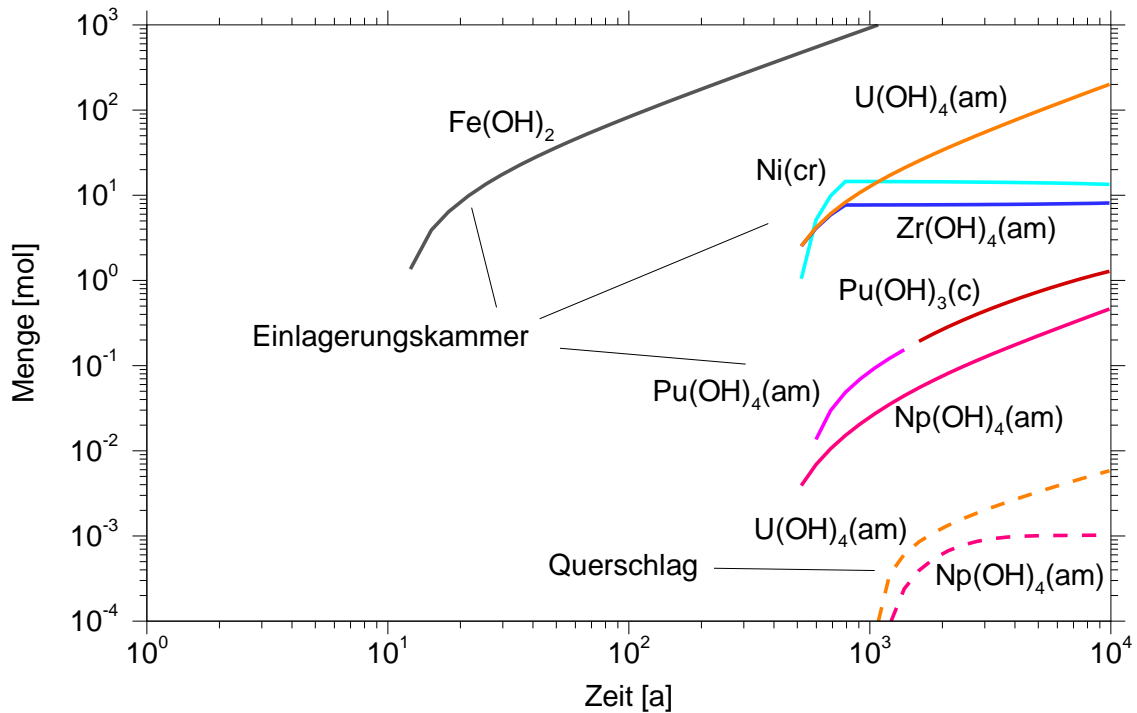


Abb. 5.27 Ausbildung fester Phasen in den Einlagerungskammern (durchgezogen) und im Querschlag (gestrichelt) im Fall T-NaCl+

bei den Spalt- und Aktivierungsprodukten auch kein qualitativer Unterschied zu erkennen. Das Nuklid Ni-59 spielt durch die Ausbildung kristallinen Nickels in den Einlagerungskammern weiterhin keine Rolle, Abbildung 5.31.

Bei den Actiniden ist die Situation jedoch anders. Während die durch Americium geprägte Zerfallsreihe 4N+1 sich in beiden Fällen noch analog verhält, knicken die Beiträge der durch Plutonium-Isotope dominierten Zerfallsreihen keine zweihundert Jahre nach Mobilisierungsbeginn ab und zweieinhaltausend Jahre nach Mobilisierungsbeginn weist der Beitrag der Actiniden im Fall T-Br+ verglichen mit T-NaCl+ einen deutlichen Einbruch auf. Bedingt durch den höheren pH-Wert im Fall T-Br+ ist die Löslichkeit von Plutonium und Uran geringer als im Fall T-NaCl+, so dass bereits zu Beginn ein geringerer Beitrag der Actinide zur Strahlenexposition zu erwarten wäre. Um numerische Schwierigkeiten zu vermeiden und die Gleichgewichtsberechnung zu beschleunigen, gehen Elementinventare jedoch erst dann in die Berechnung ein, wenn ihr Inventar einen vorgegebenen Anteil der maximal vorhandenen Inventarmenge eines Elementes, außer "Wasser", H oder O, überschreitet. In der Testrechnung T-Br+ ist dieser Anteil mit 10^{-10} gegeben und bezieht sich im Querschlag auf das Magnesium-Inventar. Inventare, die nicht in die Rechnung

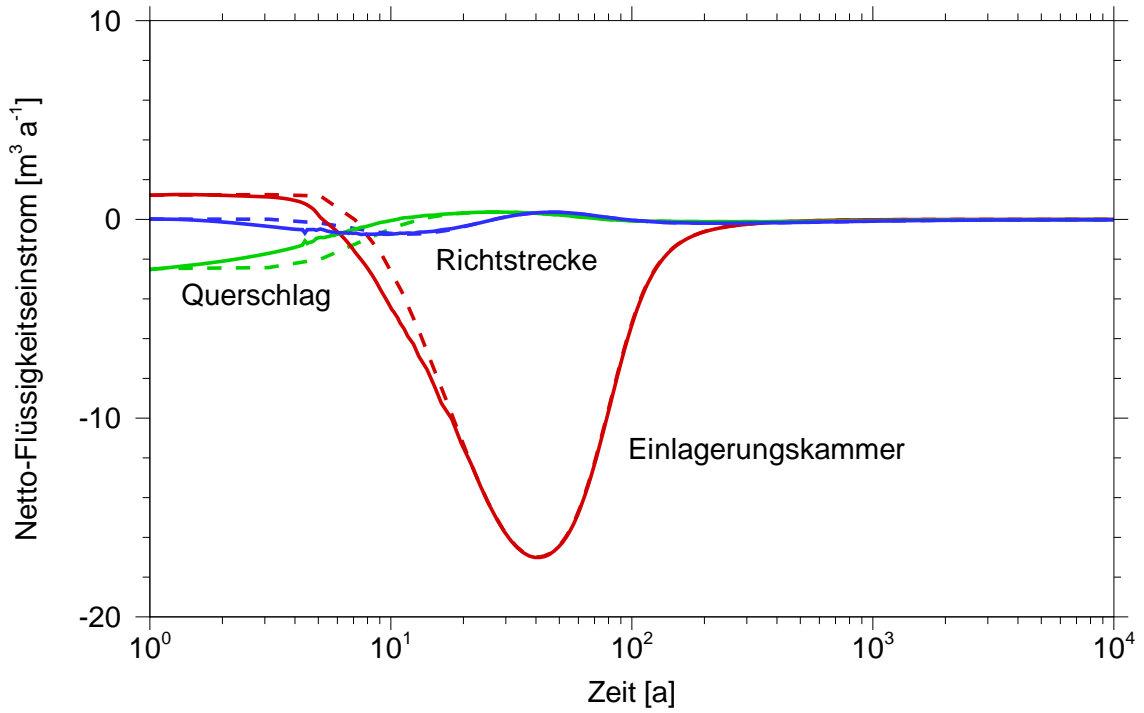


Abb. 5.28 Netto-Flüssigkeitsströme der Segmente im Fall T-NaCl+ (durchgezogen) und T-NaCl (gestrichelt)

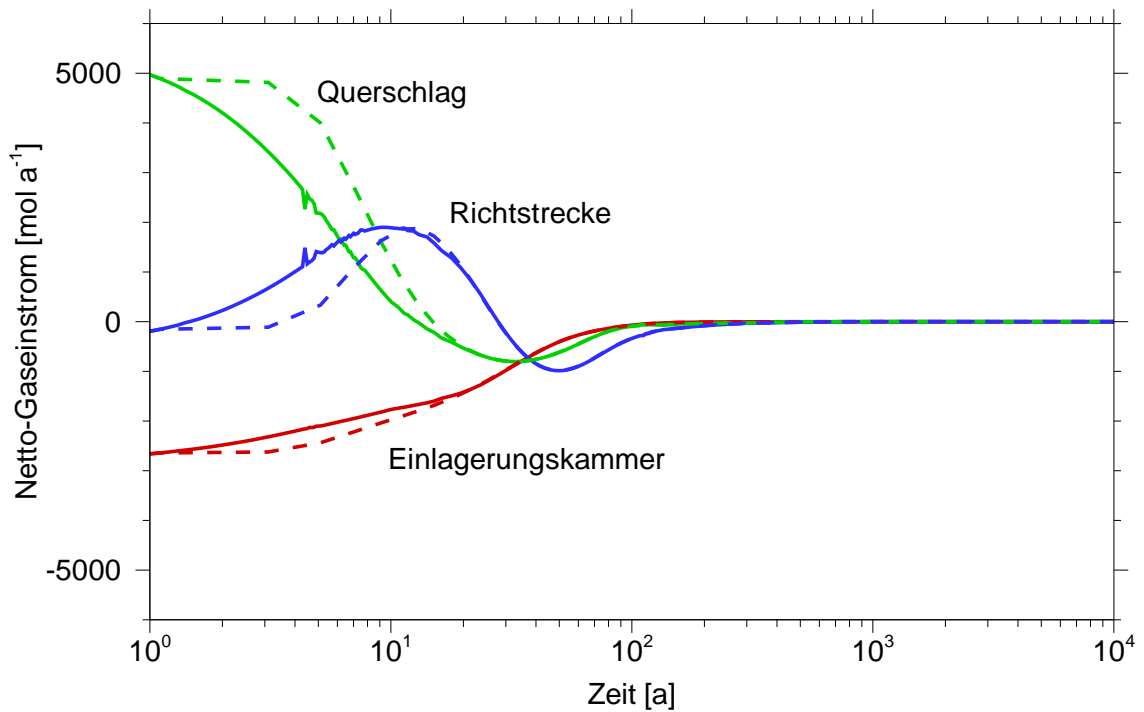


Abb. 5.29 Netto-Gasströme der Segmente im Fall T-NaCl+ (durchgezogen) und T-NaCl (gestrichelt)

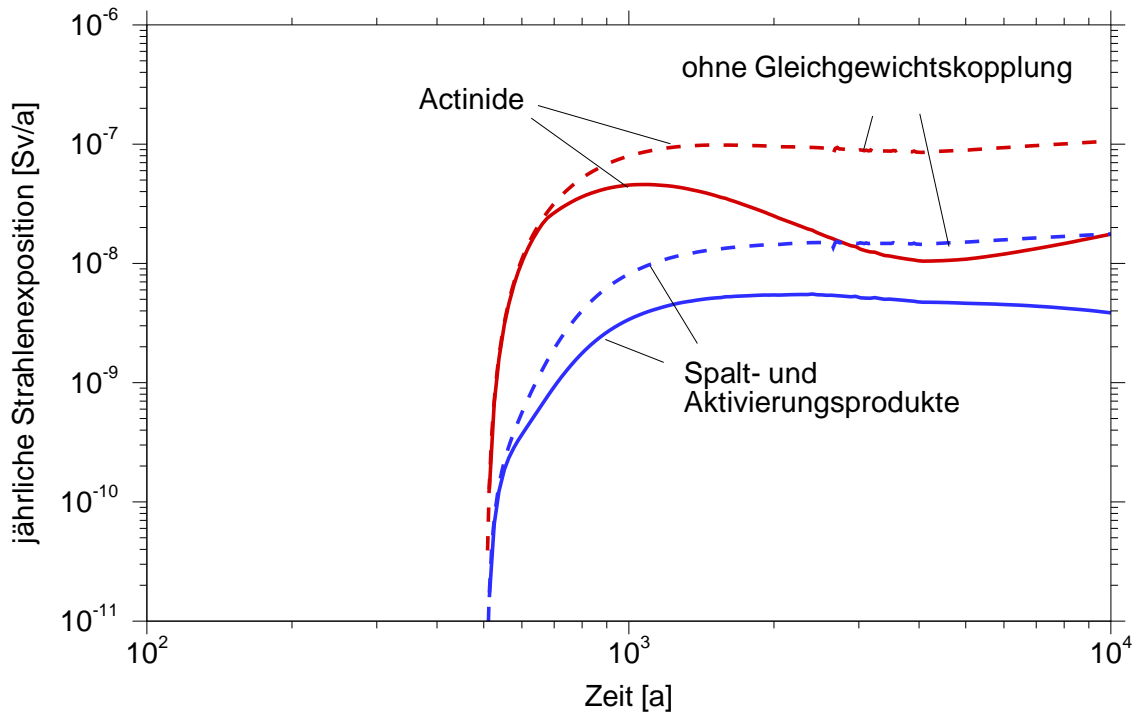


Abb. 5.30 Beiträge der Actiniden und der Spalt- und Aktivierungsprodukte zur jährlichen Strahlenexposition in den Fällen T-Br+ (durchgezogen) und T-Br (gestrichelt)

eingehen, werden anschließend vollständig der flüssigen Phase zugeschlagen. Dadurch wird das in der flüssigen Phase vorhandene Inventar an Plutonium und Uran überschätzt. Sobald erst Plutonium und später Uran die Grenze zur Berücksichtigung in der Gleichgewichtsrechnung überschreiten, werden Mineralphasen mit diesen Elementen gebildet und die Konzentration sinkt schlagartig ab, wie es in Abbildung 5.33 zu sehen ist. Der Konzentrationsabfall findet gemäß Abbildung 5.34 genau zu dem Zeitpunkt statt, an dem das jeweilige Elementinventar das 10^{-10} -fache des Magnesium-Inventars überschreitet.

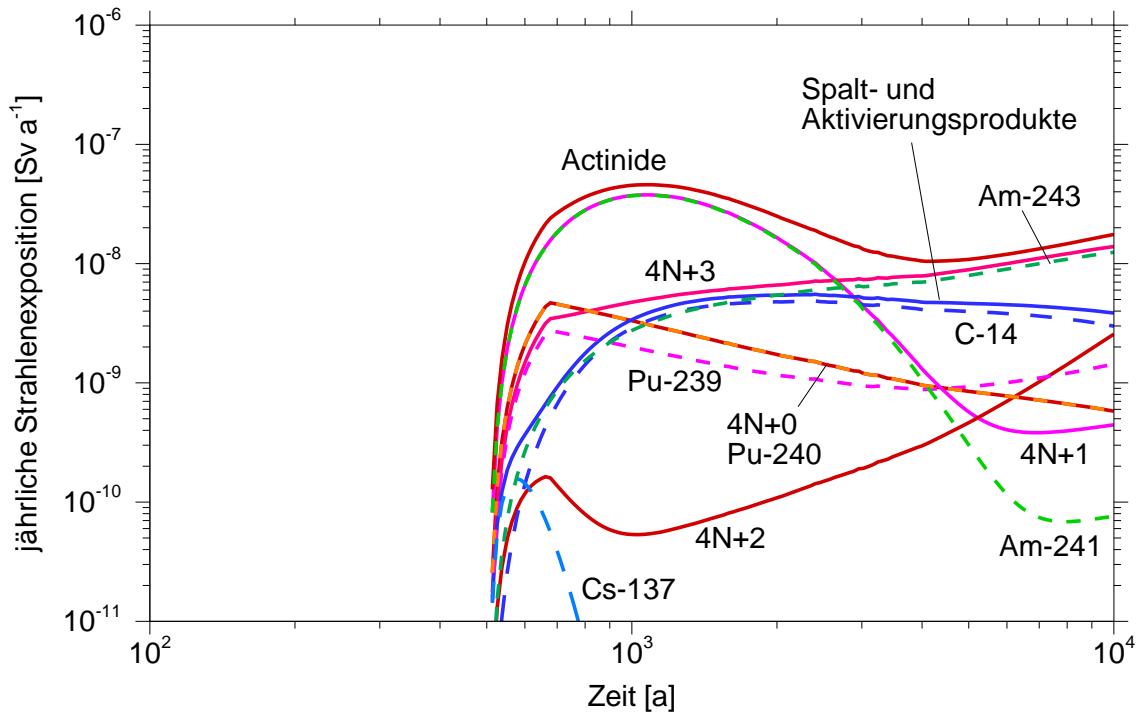


Abb. 5.31 Beiträge der Zerfallsreihen und wesentlichen Nuklide zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-Br+

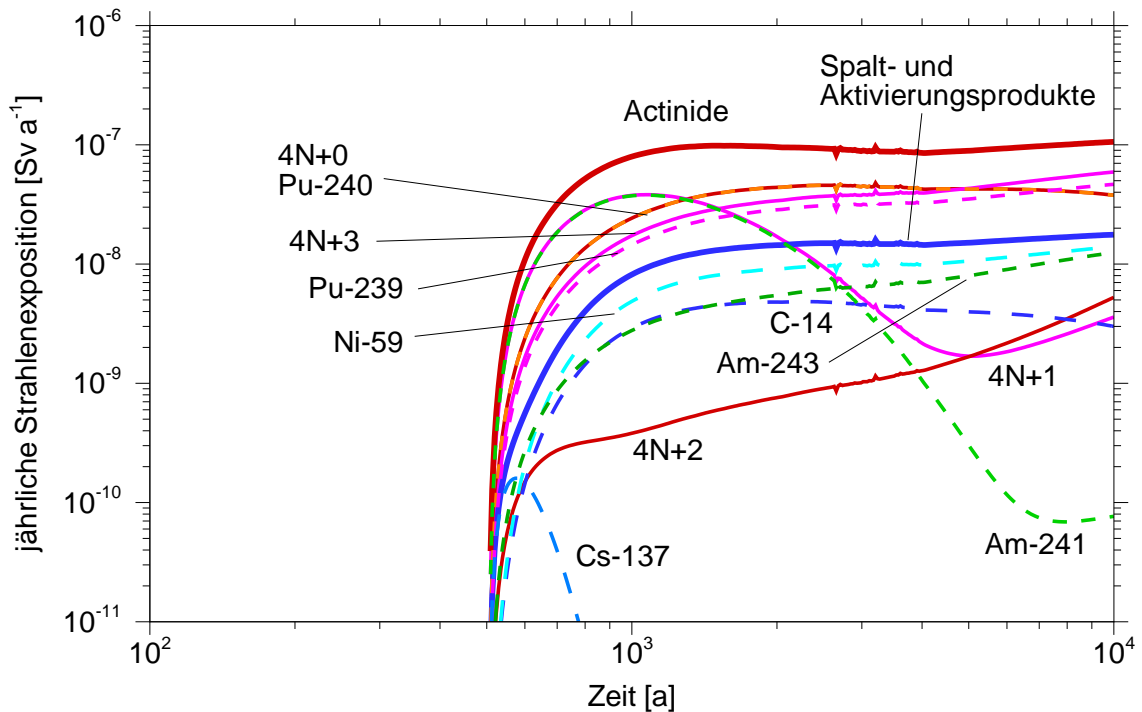


Abb. 5.32 Beiträge der Zerfallsreihen und wesentlichen Nuklide zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-Br

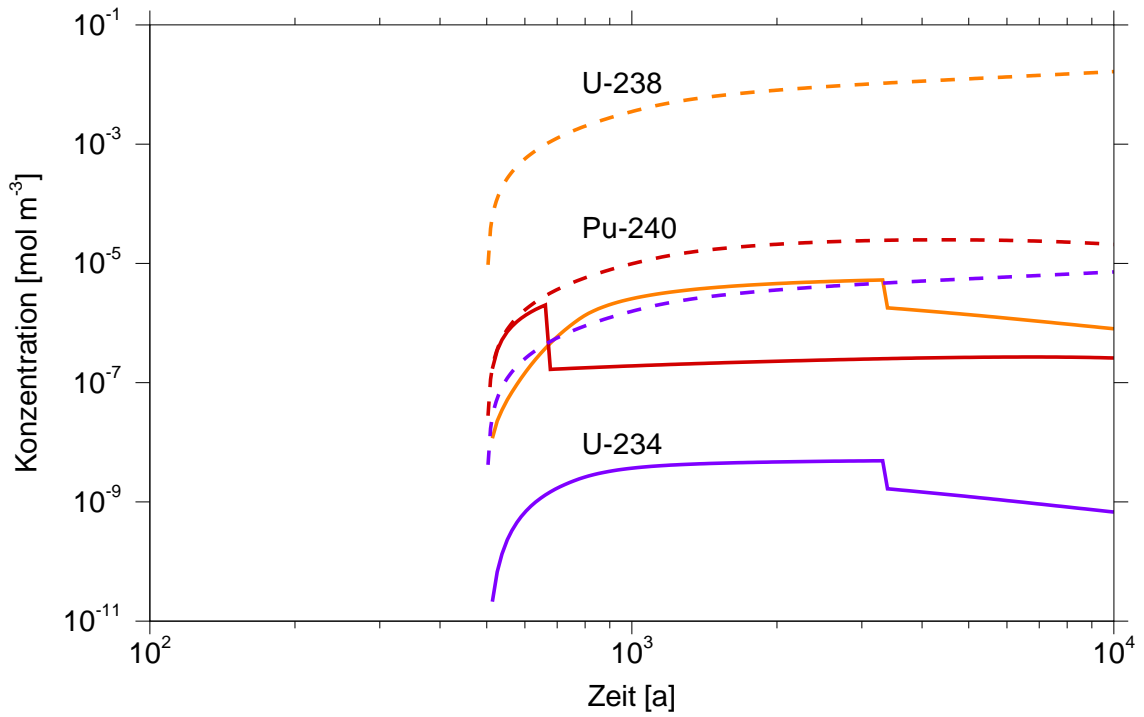


Abb. 5.33 Verlauf der Konzentration von Plutonium- und Uran-Nukliden im Querschlag im Fall T-Br+ (durchgezogen) und T-Br (gestrichelt)

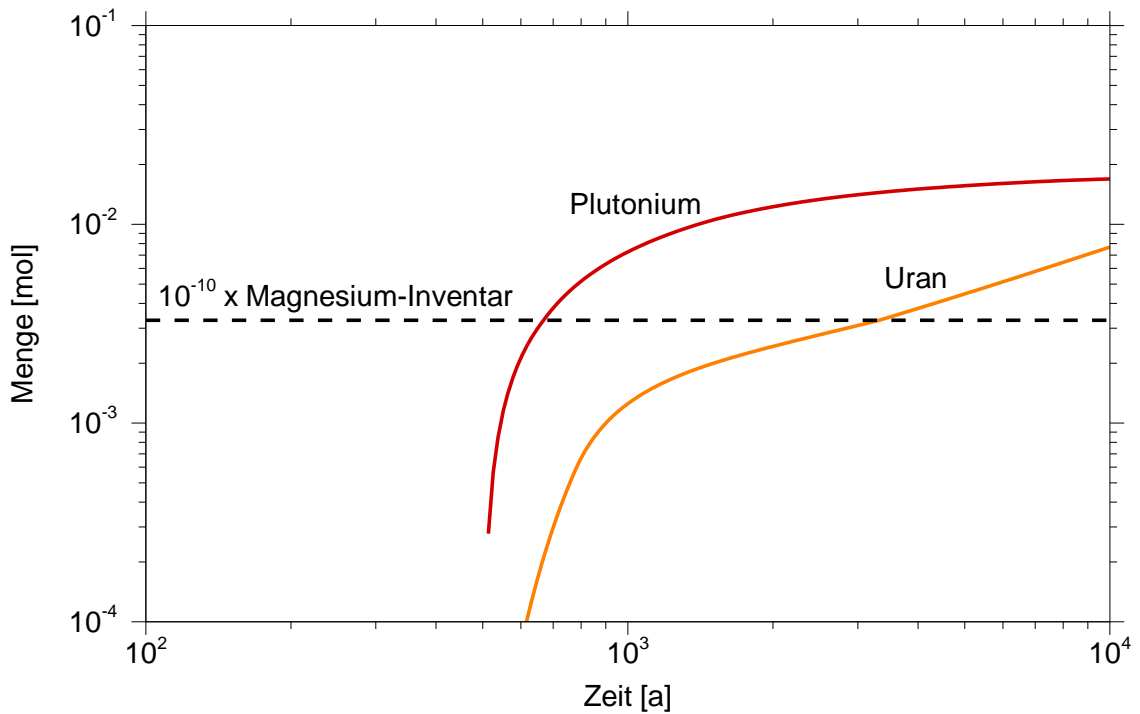


Abb. 5.34 Plutonium- und Uran-Inventar im Querschlag (T-Br+)

Das in Abbildung 5.35 dargestellte Profil der pH-Werte im Grubengebäude entwickelt sich im Querschlag und in der Richtstrecke anders als beim reinen Halit-Versatz. Im mit Brucit versetzten Querschlag liegt der pH-Wert von Anfang an bei zehn. Nach etwa einhundert Jahren ist in der Richtstrecke das gleiche Niveau erreicht. In den Einlagerungskammern hingegen wird der pH-Wert wie in der ersten Versatzvariante im wesentlichen durch die Eisenmobilisierung bestimmt. Nach einhundert Jahren ist ein pH-Niveau von neun erreicht. Danach steigt der pH-Wert durch den Einfluss des Querschlags zwar noch an, jedoch so langsam, dass nach zehntausen Jahren erst der Wert 9,3 erreicht ist.

5.6 Einordnung der Testrechnungen

Wie die vorgestellten Testrechnungen zeigen, kann die Berücksichtigung des geochemischen Gleichgewichts in der Langzeitsicherheitsanalyse einen deutlichen Einfluss auf die jährliche Strahlendosis als einen entscheidenden Indikator für die Bewertung eines Endlagersystems haben. Diese Effekte beruhen auf Wechselwirkungsketten, die durch das chemische Modell ausgelöst werden. Da hier auch aus chemischer Sicht nur vereinfachte Modelle untersucht werden konnten, ist eine allgemeingültige Bewertung dieser Einflüsse nicht möglich. Jedoch zeigen die untersuchten Fälle bereits, dass die Komplexität der gekoppelten Systeme deutlich höher ist, wodurch die Bewertung der untersuchten Endlagersysteme wesentlich aufwändiger wird.

Im Fall des Endlagersystems im Salz reagiert das Programmmodul zur Gleichgewichtsberechnung empfindlich auf geringste Änderungen im System, wie Änderungen in den Anfangsinventaren oder an den Einstellungen zur Berechnung des Austauschterms oder der Zeitschrittweite. Dies führte zu häufigen Programmabbrüchen nach wenigen hundert oder tausend Jahren Modellzeit. Durch die langen Rechenzeiten konnten die beiden betrachteten Systeme T-NaCl⁺ und T-Br⁺ nur über einige tausend Jahre Modellzeit simuliert werden. Diese Rechenläufe beanspruchten unter den verfügbaren Rechenkapazitäten bereits eine Laufzeit von einer Woche und mehr auf mit 2,66 GHz getakteten Intel Xeon Prozessoren mit bis zu 2 GB verfügbarem Hauptspeicher. Wegen der hohen Sensibilität und den langen Rechenzeiten erscheint die Durchführung von Simulationen mit Gleichgewichtsberechnung für eine Sicherheitsanalyse eines Endlagers im Salz derzeit nicht durchführbar.

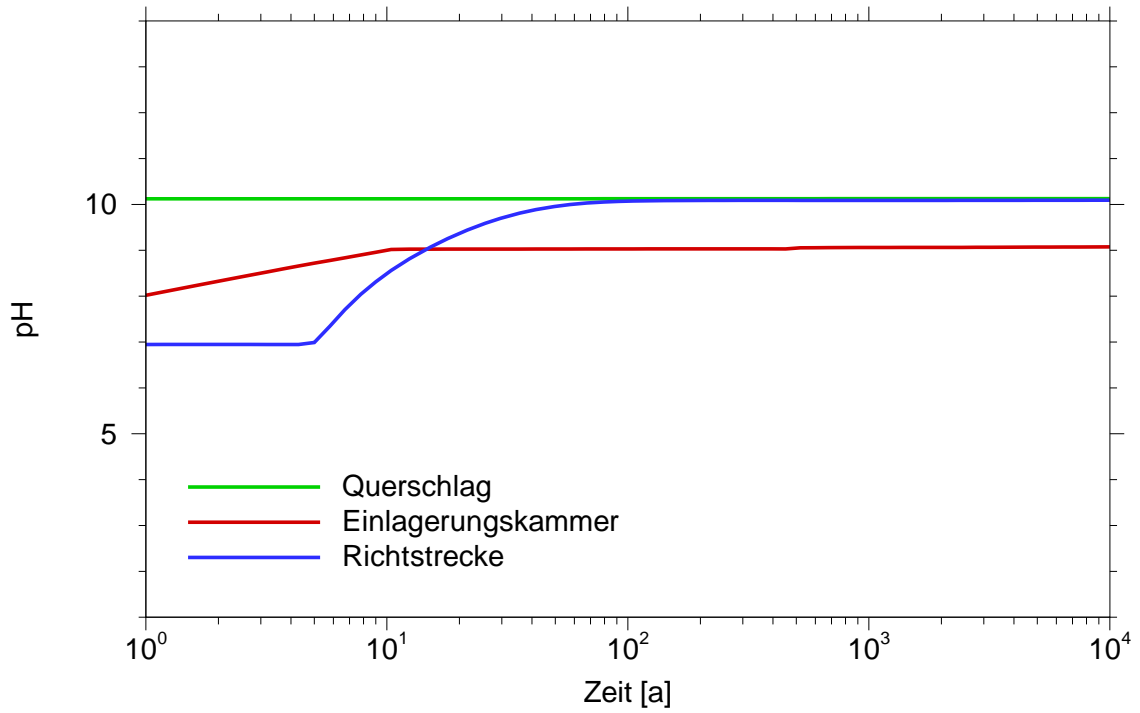


Abb. 5.35 Entwicklung des pH-Wertes im Grubengebäude im Fall T-Br+

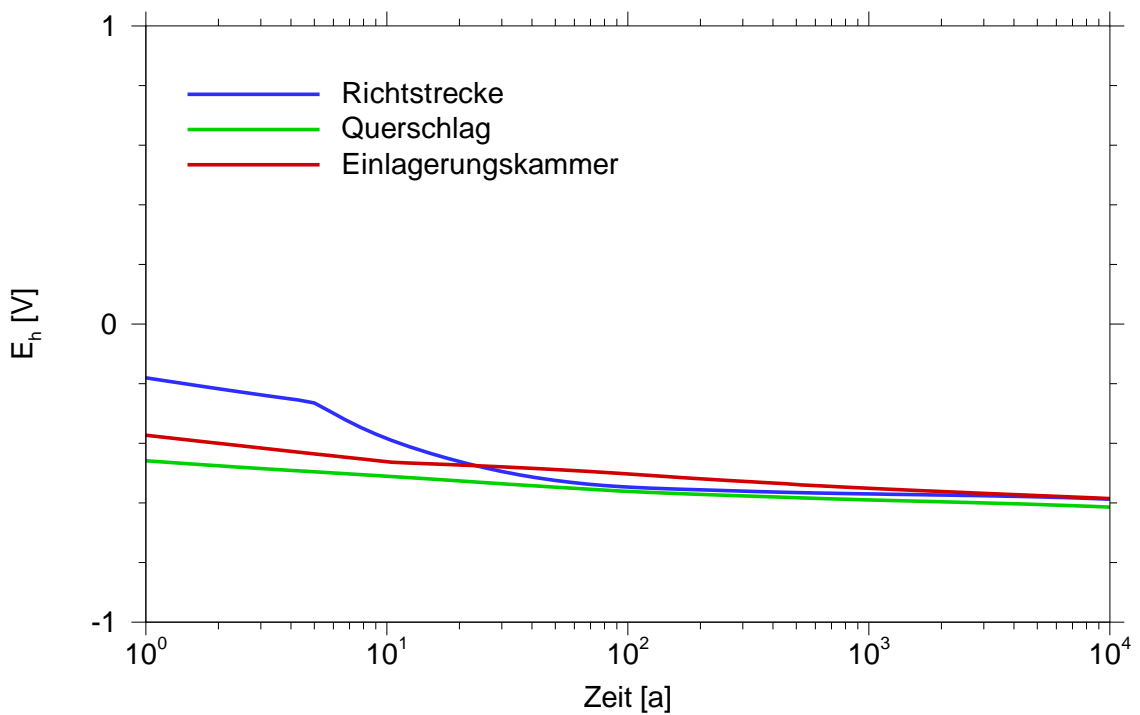


Abb. 5.36 Entwicklung des Redoxpotenzials im Grubengebäude im Fall T-Br+

Die Rechnung mit der Erweiterung des Programmcodes CLAYPOS für ein Endlager im Ton zeigte sich für den Testfall deutlich robuster. Die Simulation des Systems über eine Million Jahre beanspruchte bis zu einer Woche Rechenzeit. Dies lässt das Vorgehen im Rahmen einer Sicherheitsanalyse nicht aussichtslos erscheinen. Da hier jedoch nur eine reduzierte Elementauswahl berücksichtigt werden konnte und wesentliche Prozesse nicht betrachtet wurden, ist eine abschließende Bewertung nicht möglich.

6 Zusammenfassung

In dem Vorhaben "Kopplung von Transportmodellen mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen", Kurztitel: EQLINK, Förderkennzeichen: 02 E 9723, über das hier berichtet wurde, wurden die Möglichkeiten der Kopplung zwischen thermodynamischer Gleichgewichtsmodellierung und EMOS erweitert und verbessert.

Dazu wurde zunächst der aktuelle Stand der Forschung in Bezug auf radiolytische Prozesse hinterfragt. Es stellte sich heraus, dass es derzeit keine abschließende Beschreibung radiolytischer Prozesse gibt. Existierende Beschreibungen sind zu komplex und sind dabei zu eng mit spezifischen Szenarien verknüpft, als dass radiolytische Prozesse allgemeingültig in entsprechenden Modulen für die Langzeitsicherheitsanalyse in geochemischer Hinsicht berücksichtigt werden könnten. Es scheint aber so zu sein, dass die radiolytische Gasbildung durch bestehende in EMOS implementierte Näherungsansätze eher überschätzt als unterschätzt wird.

Die thermodynamische Datenbasis, auf deren Grundlage in der GRS gekoppelte Transportrechnungen durchgeführt werden, wurde aktualisiert. Dazu wurde die Datenbasis für Radionuklide des Instituts für Nukleare Entsorgung (INE) in ein hauseigenes Format übernommen, das es erlaubt, für spezifische Anforderungen Parameterdateien zu erstellen. Die Daten des INEs umfassen thermodynamische Parameter wie Gleichgewichtskonstanten, Freie Gibbs'sche Bildungsenthalpien, Bildungsenthalpien und Entropien sowie für die Modellierung in hochsalinaren Lösungen erforderliche Pitzer-Parameter. Ferner wurde für Rechnungen mit CLAYPOS die von PSI/NAGRA entwickelte Datenbasis für niedrig-salinare Lösungen übernommen. Mit beiden Parametersätzen wurden Testrechnungen durchgeführt, um etwaige Fehler bei der Übernahme der Daten festzustellen. Damit sind gekoppelte Transportrechnungen mit den EMOS-Modulen LOPOS und CLAYPOS aus geochemischer Sicht auf dem aktuellen Stand der Wissenschaft.

Die Schnittstelle EQLINK, die in einem früher durchgeführten Vorhaben "Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des geochemischen Milieus in hochsalinaren Lösungen", Förderkennzeichen 02 E 9138 4 entwickelt wurde, wurde im Rahmen dieses Vorhabens erweitert und umstrukturiert. Dadurch wurden die Anwendungsmöglichkeiten der Schnittstelle, auch für andere Transportprogramme, erheblich erweitert. EQLINK ist flexibel in Bezug auf die Wahl von Systemkomponenten in der Parameterdatei und kann feste Lö-

sungen ebenso verarbeiten wie stöchiometrisch definierte feste Phasen. Es kann in Salzlösung ebenso gerechnet werden wie in niedrig-salinaren Lösungen. Druck und Temperatur sind, innerhalb der durch die geladene Parameterdatei gesetzten Grenzen, freisetzbar. Einzelne Phasenkonstituenten oder ganze Phasen können zur Laufzeit aus dem aufrufenden Programm heraus ein- oder ausgeschaltet werden. Volumenbilanzen werden errechnet. Ferner können Abläufe innerhalb der Schnittstelle durch spezifische Übergabeparameter vom aufrufenden Programm geändert werden.

EQLINK gleicht das übergebene Inventar mit früheren Rechnungen ab und gibt ggf. ein früheres Rechenresultat an das aufrufende Programm zurück, wodurch Rechenzeit eingespart wird, weil nicht mehr in jedem Schritt eine neue thermodynamische Gleichgewichtsrechnung durchgeführt werden muß. Der Umfang an Textausgaben kann gesteuert bzw. auf Null gesenkt werden. Systemmeldungen von EQLINK wurden den Erfordernissen beim Einsatz in Programmen angepaßt, bei denen es zu extrem vielen Aufrufen kommen kann, und können vom aufrufenden Programm effizient ausgewertet werden.

Möglichkeiten zur Berechnung von Lösungsdichten wurden untersucht. Es ist darauf hinzuweisen, dass der erforderliche Aufwand für die Präzision von Lösungsdichteberechnungen vor dem Hintergrund anderer Unsicherheiten im berechneten System gesehen werden muß. Es wurde ein eigener Ansatz entwickelt, der für die spezifischen Anforderungen der Langzeitsicherheitsanalyse ausreichend zu sein scheint und ähnlich gute Resultate erzielt, wie wesentlich kompliziertere Berechnungen mit einem Pitzer-analogen Ansatz. Wirklich relevant werden solche Rechnungen aber nur unter sehr speziellen Randbedingungen. Das aufrufende Programm kann zur Laufzeit bei jedem Aufruf von EQLINK entscheiden, ob die durchzuführende thermodynamische Gleichgewichtsrechnung mit oder ohne Zielvolumen aufgerufen wird. Mit Zielvolumen wird das Gleichgewicht so berechnet, das das berechnete System in das festgelegte Volumen „paßt“, wobei der Druck entsprechend berechnet wird. Ohne Zielvolumen bleibt der gesetzte Druck auf einem von aufrufenden Programm gesetzten Ausgangswert.

Testrechnungen mit LOPOS und CLAYPOS zeigen, dass die Berücksichtigung thermodynamischer Gleichgewichte einen deutlichen Einfluß auf die berechnete Strahlenexposition haben kann.

Testrechnungen mit LOPOS (hochsalinare Lösung) wurden so durchgeführt, dass thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen mit Systemvolumen als Randbedingung gestartet wurden. Aufgrund der Volumenbegrenzung verliefen diese Rechnungen extrem langsam und instabil. Dies hat zum Einen damit zu tun, dass bei den übergebenen Systemzusammensetzungen geringste Schwankungen der von LOPOS übergebenen Elementinventare zu erheblichen Druckschwankungen beim berechneten Gleichgewicht führten. Das Setzen eines Zielvolumens einerseits und die überaus große Komplexität des betrachteten geochemischen Milieus andererseits (die gemessen am Realfall immer noch vereinfacht war), taten ein Übriges, um die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts zu verlangsamen. Obgleich die berechneten Gleichgewichte aus geochemischer Sicht nicht unplausibel sind, erscheinen solche Rechnungen für Sicherheitsanalysen eines Endlagers daher als derzeit nicht praktikabel. Es sind jedoch nicht prinzipielle Schwierigkeiten, die eine solche Anwendung derzeit unpraktikabel erscheinen lassen, sondern die derzeit verfügbare Rechnerleistung, die in Zukunft aber steigen wird. Ferner ist bei zukünftigen Anwendungen zu prüfen, ob die durch chemische Wechselwirkungen induzierten Änderungen des Festkörpervolumens maßgeblich für das hydraulische Verhalten der im LOPOS-Modell enthaltenen Segmente sind und ob Reaktionen betrachtet werden, die selbst druckabhängig sind. Falls nicht, kann ohne Zielvolumen gerechnet werden, was auch die LOPOS-Rechnungen erheblich beschleunigen und stabilisieren würde.

Demgegenüber verliefen Testrechnungen mit CLAYPOS, die ohne Zielvolumen gerechnet wurden, deutlich robuster und schneller. Dies läßt die Anwendung der entwickelten Kopplung im Rahmen einer Sicherheitsanalyse, zumal wenn postuliert wird, dass die verfügbare Rechenleistung im weiter zunimmt, bereits heute als realistisch erscheinen. Rechnungen ohne Zielvolumen in CLAYPOS sind solange zulässig, wie die Reaktionsvolumina den betrachteten Porenraum nicht signifikant beeinflussen und die betrachteten Reaktionen nicht druckabhängig sind.

Die entwickelten Verfahren lassen es als aussichtsreich erscheinen, losgelöst von der Modellierung eines ganzen Endlagers, bestimmte Einzeleffekte zu studieren. Ein Beispiel hierfür ist die Betrachtung der Behälterkorrosion, wenn nicht mehr, wie bisher vereinfachend angenommen, davon ausgegangen wird, dass ein Einlagerungsbehälter nach einer bestimmten Anzahl von Jahren einfach „verschwindet“. Mit Hilfe der in diesem Vorhaben weiterentwickelten Programme könnte untersucht werden, wie die sich bildenden Korrosionsprodukte Volumen ausfüllen, dadurch Wegsamkeiten im unmittelbaren Einla-

gerunsbereich vermindern und dadurch den Transport im verbleibenden Porenraum herabsetzen können. Auch die Rückhaltung von Radionukliden an diesen Korrosionsprodukten wurde bisher nicht betrachtet. Andere Einzeleffekte betreffen die Auswirkung der Freisetzung oxidierender Radiolyseprodukte auf die Radionuklidmobilisierung oder die Folgereaktionen von beim Nuklidzerfall formal entstehendem, aber instabilen Pb(IV).

Die Schnittstelle EQLINK wird im Rahmen eines weiteren derzeit geförderten Vorhabens weiter entwickelt ("Kopplung numerischer Modelle für C:HM-Transportprozesse, Teilprojekt GRS", Kurztitel: CHM, Förderkennzeichen: 02 C 1285). Sie wurde in der Zwischenzeit in die wesentlich modernere und objektorientierte Programmiersprache C++ umgeschrieben und wird in Programmen zur CH:M-Modellierung in Tonen und Salz eingesetzt. Weitere Bemühungen zur Optimierung von EQLINK werden sich daher auf die Version in C++ konzentrieren. Die im Rahmen dieses Vorhabens weiterentwickelte Variante in Fortran77 wird für die Koppelung mit Modulen der Langzeitsicherheitsanalyse vorgehalten, aber nicht weiterentwickelt.

7 Anhang

7.1 Vergleich Dichteberechnungen

Tab. 7.1 Berechnung der Dichte von gesättigten Salzlösungen nach drei Modellen. VD = V0+DH, VDP = V0+DH+Pitzer, VDM = V0+DH+Moog

Typ	Dichte (exp)	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO4	VD Dichte	Fehler abs	%	VDP Dichte	Fehler abs	%	VDM Dichte	Fehler abs	%
KCaCl	1,402	0,000	0,772	0,000	5,773	12,317	0,000	1,4459	0,0439	3,1	1,3962	0,0058	-0,4	1,3955	0,0065	-0,5
KCaCl	1,236	0,000	2,174	0,000	2,076	6,326	0,000	1,2478	0,0118	1,0	1,2318	0,0042	-0,3	1,2286	0,0074	-0,6
KCaCl	1,273	0,000	1,454	0,000	3,009	7,471	0,000	1,2887	0,0157	1,2	1,2683	0,0047	-0,4	1,2647	0,0083	-0,7
KCaCl	1,204	0,000	3,197	0,000	1,041	5,279	0,000	1,2090	0,0050	0,4	1,1963	0,0077	-0,6	1,1950	0,0090	-0,7
KCaCl	1,485	0,000	0,805	0,000	7,721	16,247	0,000	1,5582	0,0732	4,9	1,4762	0,0088	-0,6	1,4748	0,0102	-0,7
KCaCl	1,349	0,000	0,780	0,000	4,557	9,895	0,000	1,3704	0,0214	1,6	1,3373	0,0117	-0,9	1,3362	0,0128	-1,0
KClSO4	1,092	0,000	1,929	0,000	0,000	1,233	0,348	1,0970	0,0050	0,5	1,0921	0,0001	0,0	1,0924	0,0004	0,0
KClSO4	1,12	0,000	2,825	0,000	0,000	2,436	0,195	1,1258	0,0058	0,5	1,1187	0,0013	-0,1	1,1189	0,0011	-0,1
KClSO4	1,155	0,000	3,877	0,000	0,000	3,632	0,122	1,1621	0,0071	0,6	1,1515	0,0035	-0,3	1,1529	0,0021	-0,2
KClSO4	1,185	0,000	4,955	0,000	0,000	4,788	0,083	1,1985	0,0135	1,1	1,1837	0,0013	-0,1	1,1871	0,0021	0,2
KClSO4	1,185	0,000	4,957	0,000	0,000	4,790	0,083	1,1986	0,0136	1,1	1,1838	0,0012	-0,1	1,1872	0,0022	0,2
KMgClSO4	1,28	0,000	1,110	3,852	0,000	7,183	0,816	1,3337	0,0537	4,2	1,2887	0,0087	0,7	1,2996	0,0196	1,5
KMgNaCl	1,277	0,433	0,588	3,980	0,000	8,981	0,000	1,2995	0,0225	1,8	1,2748	0,0022	-0,2	1,2696	0,0074	-0,6
KMgSO4	1,149	0,000	1,477	0,499	0,000	0,000	1,237	1,1535	0,0045	0,4	1,1406	0,0084	-0,7	1,1505	0,0015	0,1
KMgSO4	1,123	0,000	1,438	0,249	0,000	0,000	0,968	1,1222	0,0008	-0,1	1,1140	0,0090	-0,8	1,1202	0,0028	-0,2
KMgSO4	1,249	0,000	1,497	1,565	0,000	0,000	2,314	1,2756	0,0266	2,1	1,2337	0,0153	-1,2	1,2648	0,0158	1,3

Tab. 7.1 Berechnung der Dichte von gesättigten Salzlösungen nach drei Modellen. VD = V0+DH, VDP = V0+DH+Pitzer, VDM = V0+DH+Moog

Typ	Dichte (exp)	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO4	VD Dichte	Fehler abs	%	VDP Dichte	Fehler abs	%	VDM Dichte	Fehler abs	%
KMgSO4	1,282	0,000	1,177	2,101	0,000	0,000	2,689	1,3165	0,0345	2,7	1,2639	0,0181	-1,4	1,3036	0,0216	1,7
KMgSO4	1,267	0,000	1,427	1,915	0,000	0,000	2,628	1,3105	0,0435	3,4	1,2576	0,0094	-0,7	1,2963	0,0293	2,3
KMgSO4	1,294	0,000	1,160	2,331	0,000	0,000	2,911	1,3411	0,0471	3,6	1,2800	0,0140	-1,1	1,3253	0,0313	2,4
KMgSO4	1,296	0,000	1,121	2,417	0,000	0,000	2,978	1,3484	0,0524	4,0	1,2851	0,0109	-0,8	1,3319	0,0359	2,8
KMgSO4	1,3481	0,000	0,588	3,236	0,000	0,000	3,530	1,4080	0,0599	4,4	1,3309	0,0172	-1,3	1,3867	0,0386	2,9
KMgSO4	1,324	0,000	0,340	3,100	0,000	0,000	3,270	1,3785	0,0545	4,1	1,3165	0,0075	-0,6	1,3630	0,0390	2,9
KMgSO4	1,333	0,000	0,400	3,175	0,000	0,000	3,375	1,3903	0,0573	4,3	1,3233	0,0097	-0,7	1,3728	0,0398	3,0
KMgSO4	1,347	0,000	0,817	3,147	0,000	0,000	3,556	1,4114	0,0644	4,8	1,3283	0,0187	-1,4	1,3875	0,0405	3,0
KMgSO4	1,331	0,000	0,555	3,164	0,000	0,000	3,442	1,3981	0,0671	5,0	1,3254	0,0056	-0,4	1,3789	0,0479	3,6
KMgSO4	1,134	0,000	1,649	1,374	0,000	0,000	2,198	1,2633	0,1293	11,4	1,2242	0,0902	8,0	1,2529	0,1189	10,5
MgCaCl	1,428	0,000	0,000	3,350	3,980	14,660	0,000	1,4870	0,0590	4,1	1,4273	0,0007	0,0	1,4273	0,0007	0,0
MgCaCl	1,465	0,000	0,000	0,789	6,977	15,532	0,000	1,5344	0,0694	4,7	1,4594	0,0056	-0,4	1,4668	0,0018	0,1
MgCaCl	1,441	0,000	0,000	3,103	4,557	15,320	0,000	1,5082	0,0672	4,7	1,4429	0,0019	0,1	1,4429	0,0019	0,1
MgCaCl	1,486	0,000	0,000	1,907	6,722	17,258	0,000	1,5722	0,0862	5,8	1,4864	0,0004	0,0	1,4889	0,0029	0,2
MgCaCl	1,455	0,000	0,000	2,812	5,171	15,964	0,000	1,5290	0,0740	5,1	1,4577	0,0027	0,2	1,4579	0,0029	0,2
MgCaCl	1,473	0,000	0,000	2,140	6,189	16,658	0,000	1,5540	0,0810	5,5	1,4743	0,0013	0,1	1,4764	0,0034	0,2
MgCaCl	1,472	0,000	0,000	1,565	6,606	16,342	0,000	1,5502	0,0782	5,3	1,4709	0,0011	-0,1	1,4755	0,0035	0,2

Tab. 7.1 Berechnung der Dichte von gesättigten Salzlösungen nach drei Modellen. VD = V0+DH, VDP = V0+DH+Pitzer, VDM = V0+DH+Moog

Typ	Dichte (exp)	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO4	VD Dichte	Fehler abs	%	VDP Dichte	Fehler abs	%	VDM Dichte	Fehler abs	%
MgCaCl	1,46	0,000	0,000	2,651	5,512	16,325	0,000	1,5404	0,0804	5,5	1,4656	0,0056	0,4	1,4661	0,0061	0,4
MgCaCl	1,371	0,000	0,000	4,671	1,499	12,340	0,000	1,4048	0,0338	2,5	1,3636	0,0074	-0,5	1,3631	0,0079	-0,6
MgCaCl	1,391	0,000	0,000	4,041	2,384	12,850	0,000	1,4265	0,0355	2,6	1,3809	0,0101	-0,7	1,3811	0,0099	-0,7
MgCaSO4	0,9996	0,000	0,000	0,005	0,014	0,000	0,019	0,9997	0,0001	0,0	0,9996	0,0000	0,0	0,9997	0,0001	0,0
MgCaSO4	1,0007	0,000	0,000	0,015	0,013	0,000	0,028	1,0008	0,0001	0,0	1,0007	0,0000	0,0	1,0008	0,0001	0,0
MgCaSO4	1,0001	0,000	0,000	0,010	0,014	0,000	0,024	1,0002	0,0001	0,0	1,0002	0,0001	0,0	1,0002	0,0001	0,0
MgCaSO4	1,0419	0,000	0,000	0,355	0,011	0,000	0,367	1,0420	0,0001	0,0	1,0403	0,0016	-0,2	1,0420	0,0001	0,0
MgCaSO4	1,0004	0,000	0,000	0,011	0,013	0,000	0,024	1,0003	0,0001	0,0	1,0002	0,0002	0,0	1,0003	0,0001	0,0
MgCaSO4	1,0018	0,000	0,000	0,028	0,012	0,000	0,040	1,0022	0,0004	0,0	1,0021	0,0003	0,0	1,0022	0,0004	0,0
MgCaSO4	1,0044	0,000	0,000	0,052	0,011	0,000	0,064	1,0052	0,0008	0,1	1,0050	0,0006	0,1	1,0052	0,0008	0,1
MgCaSO4	1,0099	0,000	0,000	0,103	0,012	0,000	0,114	1,0114	0,0015	0,1	1,0110	0,0011	0,1	1,0114	0,0015	0,1
MgCaSO4	1,0833	0,000	0,000	0,713	0,012	0,000	0,725	1,0848	0,0015	0,1	1,0803	0,0030	-0,3	1,0848	0,0015	0,1
MgCaSO4	1,0118	0,000	0,000	0,088	0,011	0,000	0,099	1,0095	0,0023	-0,2	1,0092	0,0026	-0,3	1,0095	0,0023	-0,2
MgCaSO4	1,1377	0,000	0,000	1,260	0,012	0,000	1,272	1,1492	0,0115	1,0	1,1385	0,0008	0,1	1,1488	0,0111	1,0
MgCaSO4	1,1813	0,000	0,000	1,682	0,011	0,000	1,693	1,1980	0,0167	1,4	1,1810	0,0003	0,0	1,1968	0,0155	1,3
MgCaSO4	1,1537	0,000	0,000	1,449	0,011	0,000	1,460	1,1711	0,0174	1,5	1,1577	0,0040	0,3	1,1704	0,0167	1,4
MgCaSO4	1,1479	0,000	0,000	1,402	0,012	0,000	1,413	1,1656	0,0177	1,5	1,1530	0,0051	0,4	1,1651	0,0172	1,5

Tab. 7.1 Berechnung der Dichte von gesättigten Salzlösungen nach drei Modellen. VD = V0+DH, VDP = V0+DH+Pitzer, VDM = V0+DH+Moog

Typ	Dichte (exp)	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO4	VD Dichte	Fehler abs	%	VDP Dichte	Fehler abs	%	VDM Dichte	Fehler abs	%
MgCaSO4	1,2095	0,000	0,000	1,973	0,009	0,000	1,983	1,2315	0,0220	1,8	1,2091	0,0004	0,0	1,2292	0,0197	1,6
MgCaSO4	1,2382	0,000	0,000	2,270	0,008	0,000	2,278	1,2653	0,0271	2,2	1,2367	0,0015	-0,1	1,2612	0,0230	1,9
MgCaSO4	1,2624	0,000	0,000	2,567	0,007	0,000	2,574	1,2990	0,0366	2,9	1,2633	0,0009	0,1	1,2920	0,0296	2,3
MgCaSO4	1,2877	0,000	0,000	2,870	0,005	0,000	2,875	1,3330	0,0453	3,5	1,2893	0,0016	0,1	1,3220	0,0343	2,7
MgCaSO4	1,3023	0,000	0,000	3,114	0,004	0,000	3,118	1,3603	0,0580	4,5	1,3096	0,0073	0,6	1,3449	0,0426	3,3
MgCaSO4	1,119	0,000	0,000	1,077	0,512	0,000	1,589	1,1918	0,0728	6,5	1,1810	0,0620	5,5	1,1909	0,0719	6,4
MgClSO4	1,352	0,000	0,000	6,550	0,000	11,546	0,777	1,4467	0,0947	7,0	1,3852	0,0332	2,5	1,3899	0,0379	2,8
MgClSO4	1,262	0,000	0,000	4,885	0,000	8,104	0,833	1,3580	0,0960	7,6	1,3151	0,0531	4,2	1,3262	0,0642	5,1
NaCaClSO4	1,2468	6,400	0,000	0,000	0,002	4,513	0,946	1,2654	0,0186	1,5	1,2367	0,0101	-0,8	1,2449	0,0019	-0,2
NaCaClSO4	1,2442	6,839	0,000	0,000	0,002	5,501	0,671	1,2664	0,0222	1,8	1,2387	0,0055	-0,4	1,2462	0,0020	0,2
NaCaClSO4	1,2249	5,634	0,000	0,000	0,000	3,536	1,049	1,2461	0,0212	1,7	1,2202	0,0047	-0,4	1,2276	0,0027	0,2
NaCaClSO4	1,2208	6,000	0,000	0,000	0,000	4,579	0,711	1,2423	0,0215	1,8	1,2181	0,0027	-0,2	1,2244	0,0036	0,3
NaCaClSO4	1,2051	6,000	0,000	0,000	0,047	6,000	0,047	1,2160	0,0109	0,9	1,1988	0,0063	-0,5	1,2015	0,0036	-0,3
NaCaClSO4	1,2176	4,707	0,000	0,000	0,013	1,715	1,509	1,2383	0,0207	1,7	1,2130	0,0046	-0,4	1,2214	0,0038	0,3
NaCaClSO4	1,2485	6,322	0,000	0,000	0,002	3,930	1,198	1,2745	0,0260	2,1	1,2433	0,0052	-0,4	1,2527	0,0042	0,3
NaCaClSO4	1,209	6,334	0,000	0,000	0,017	6,017	0,175	1,2298	0,0208	1,7	1,2100	0,0010	0,1	1,2139	0,0049	0,4
NaCaClSO4	1,2123	3,819	0,000	0,000	0,019	0,000	1,929	1,2280	0,0157	1,3	1,2054	0,0069	-0,6	1,2173	0,0050	0,4

Tab. 7.1 Berechnung der Dichte von gesättigten Salzlösungen nach drei Modellen. VD = V0+DH, VDP = V0+DH+Pitzer, VDM = V0+DH+Moog

Typ	Dichte (exp)	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO4	VD Dichte	Fehler abs	%	VDP Dichte	Fehler abs	%	VDM Dichte	Fehler abs	%
NaCaClSO4	1,2234	6,372	0,000	0,000	0,000	5,268	0,552	1,2467	0,0233	1,9	1,2225	0,0009	-0,1	1,2286	0,0052	0,4
NaCaClSO4	1,2293	6,418	0,000	0,000	0,007	5,656	0,387	1,2412	0,0119	1,0	1,2186	0,0107	-0,9	1,2238	0,0055	-0,4
NaCaClSO4	1,2113	4,306	0,000	0,000	0,015	1,015	1,660	1,2321	0,0208	1,7	1,2080	0,0033	-0,3	1,2172	0,0059	0,5
NaCaClSO4	1,2107	4,306	0,000	0,000	0,015	1,015	1,661	1,2321	0,0214	1,8	1,2080	0,0027	-0,2	1,2173	0,0066	0,5
NaCaClSO4	1,2109	4,072	0,000	0,000	0,017	0,503	1,801	1,2308	0,0199	1,6	1,2072	0,0037	-0,3	1,2178	0,0069	0,6
NaCaClSO4	1,2312	5,773	0,000	0,000	0,000	4,052	0,860	1,2419	0,0107	0,9	1,2173	0,0139	-1,1	1,2239	0,0073	-0,6
NaCaClSO4	1,21	4,074	0,000	0,000	0,017	0,505	1,802	1,2309	0,0209	1,7	1,2072	0,0028	-0,2	1,2178	0,0078	0,6
NaCaClSO4	1,2573	6,350	0,000	0,000	0,003	3,286	1,535	1,2907	0,0334	2,7	1,2556	0,0017	-0,1	1,2668	0,0095	0,8
NaCaClSO4	1,2236	5,567	0,000	0,000	0,000	2,992	1,288	1,2549	0,0313	2,6	1,2268	0,0032	0,3	1,2354	0,0118	1,0
NaCaClSO4	1,2119	5,473	0,000	0,000	0,003	2,725	1,376	1,2561	0,0442	3,7	1,2277	0,0158	1,3	1,2365	0,0246	2,0
NaCaSO4	1,03148	0,524	0,000	0,000	0,012	0,000	0,274	1,0316	0,0002	0,0	1,0309	0,0006	-0,1	1,0315	0,0000	0,0
NaCaSO4	1,00126	0,038	0,000	0,000	0,012	0,000	0,031	1,0012	0,0001	0,0	1,0012	0,0001	0,0	1,0012	0,0001	0,0
NaCaSO4	1,02046	0,345	0,000	0,000	0,011	0,000	0,183	1,0204	0,0001	0,0	1,0200	0,0004	0,0	1,0203	0,0002	0,0
NaCaSO4	1,01145	0,200	0,000	0,000	0,010	0,000	0,110	1,0112	0,0003	0,0	1,0110	0,0004	0,0	1,0112	0,0003	0,0
NaCaSO4	1,03912	0,655	0,000	0,000	0,012	0,000	0,340	1,0399	0,0007	0,1	1,0388	0,0003	0,0	1,0396	0,0005	0,0
NaCaSO4	1,00759	0,134	0,000	0,000	0,011	0,000	0,078	1,0071	0,0005	0,0	1,0070	0,0006	-0,1	1,0071	0,0005	0,0
NaCaSO4	1,07947	1,343	0,000	0,000	0,015	0,000	0,686	1,0823	0,0028	0,3	1,0786	0,0008	-0,1	1,0811	0,0016	0,2

Tab. 7.1 Berechnung der Dichte von gesättigten Salzlösungen nach drei Modellen. VD = V0+DH, VDP = V0+DH+Pitzer, VDM = V0+DH+Moog

Typ	Dichte (exp)	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO4	VD Dichte	Fehler abs	%	VDP Dichte	Fehler abs	%	VDM Dichte	Fehler abs	%
NaCaSO4	1,09647	1,654	0,000	0,000	0,016	0,000	0,843	1,1012	0,0047	0,4	1,0959	0,0006	-0,1	1,0993	0,0029	0,3
NaCaSO4	1,17647	2,975	0,000	0,000	0,019	0,000	1,507	1,1795	0,0030	0,3	1,1648	0,0117	-1,0	1,1732	0,0033	-0,3
NaCaSO4	1,212	3,797	0,000	0,000	0,020	0,000	1,918	1,2268	0,0148	1,2	1,2044	0,0076	-0,6	1,2162	0,0042	0,3
NaCaSO4	1,2123	3,819	0,000	0,000	0,019	0,000	1,929	1,2280	0,0157	1,3	1,2054	0,0069	-0,6	1,2173	0,0050	0,4
NaCaSO4	1,14266	2,109	0,000	0,000	0,017	0,000	1,071	1,1285	0,0142	-1,2	1,1204	0,0223	-1,9	1,1254	0,0173	-1,5
NaKCaClSO4	1,2281	5,984	0,688	0,000	0,022	6,239	0,239	1,2456	0,0175	1,4	1,2226	0,0055	-0,4	1,2283	0,0002	0,0
NaKCaClSO4	1,2629	6,772	0,588	0,000	0,000	5,817	0,772	1,2879	0,0250	2,0	1,2540	0,0089	-0,7	1,2657	0,0028	0,2
NaKCaClSO4	1,2399	5,129	2,143	0,000	0,039	7,249	0,050	1,2605	0,0206	1,7	1,2373	0,0026	-0,2	1,2433	0,0034	0,3
NaKClSO4	1,218	5,440	2,265	0,000	0,000	7,172	0,266	1,2801	0,0621	5,1	1,2498	0,0318	2,6	1,2606	0,0426	3,5
NaKSO4	1,149	0,941	1,520	0,000	0,000	0,000	1,231	1,1536	0,0046	0,4	1,1411	0,0079	-0,7	1,1495	0,0005	0,0
NaMgClSO4	1,2819	1,621	0,000	3,161	0,000	5,723	1,110	1,3196	0,0377	2,9	1,2808	0,0011	-0,1	1,2867	0,0048	0,4
NaMgClSO4	1,237	5,407	0,000	0,970	0,000	5,207	1,070	1,3002	0,0632	5,1	1,2647	0,0277	2,2	1,2716	0,0346	2,8
NaMgSO4	1,382	3,893	0,000	2,043	0,000	0,000	3,989	1,4565	0,0745	5,4	1,3769	0,0051	-0,4	1,3889	0,0069	0,5
NaMgSO4	1,383	3,353	0,000	2,309	0,000	0,000	3,986	1,4566	0,0736	5,3	1,3765	0,0065	-0,5	1,3900	0,0070	0,5
NaMgSO4	1,383	3,475	0,000	2,256	0,000	0,000	3,994	1,4574	0,0744	5,4	1,3771	0,0059	-0,4	1,3901	0,0071	0,5
NaMgSO4	1,251	3,874	0,000	0,410	0,000	0,000	2,347	1,2751	0,0241	1,9	1,2428	0,0082	-0,7	1,2583	0,0073	0,6

Tab. 7.1 Berechnung der Dichte von gesättigten Salzlösungen nach drei Modellen. VD = V0+DH, VDP = V0+DH+Pitzer, VDM = V0+DH+Moog

Typ	Dichte (exp)	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO4	VD Dichte	Fehler abs	%	VDP Dichte	Fehler abs	%	VDM Dichte	Fehler abs	%
NaMgSO4	1,276	3,908	0,000	0,677	0,000	0,000	2,631	1,3069	0,0309	2,4	1,2677	0,0083	-0,7	1,2847	0,0087	0,7
NaMgSO4	1,388	2,664	0,000	2,709	0,000	0,000	4,041	1,4632	0,0752	5,4	1,3803	0,0077	-0,6	1,3982	0,0102	0,7
NaMgSO4	1,288	3,897	0,000	0,844	0,000	0,000	2,792	1,3249	0,0369	2,9	1,2814	0,0066	-0,5	1,2990	0,0110	0,9
NaMgSO4	1,318	3,810	0,000	1,266	0,000	0,000	3,171	1,3669	0,0489	3,7	1,3130	0,0050	-0,4	1,3309	0,0129	1,0
NaMgSO4	1,382	2,453	0,000	2,753	0,000	0,000	3,980	1,4566	0,0746	5,4	1,3758	0,0062	-0,4	1,3963	0,0143	1,0
NaMgSO4	1,35	3,969	0,000	1,676	0,000	0,000	3,661	1,4207	0,0707	5,2	1,3520	0,0020	0,1	1,3674	0,0174	1,3
NaMgSO4	1,364	1,636	0,000	2,853	0,000	0,000	3,671	1,4230	0,0590	4,3	1,3527	0,0113	-0,8	1,3842	0,0202	1,5
NaMgSO4	1,353	1,354	0,000	2,839	0,000	0,000	3,516	1,4058	0,0528	3,9	1,3408	0,0122	-0,9	1,3755	0,0225	1,7
NaMgSO4	1,346	1,166	0,000	2,909	0,000	0,000	3,491	1,4030	0,0570	4,2	1,3389	0,0071	-0,5	1,3759	0,0299	2,2
NaMgSO4	1,32	0,474	0,000	2,964	0,000	0,000	3,201	1,3702	0,0502	3,8	1,3161	0,0039	-0,3	1,3558	0,0358	2,7

7.2 Vergleich von Rechnungen mit der Datenbasis von PSI/NAGRA unter Verwendung von CHEMAPP und PHREEQC

Tab. 7.2 Vergleich der Modellierungen für 0,001 molale NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Elements	Molality		Elementmolalities:	mol/kg H2O			
pH	7,000		pH	7,000		0,000%	
Electrical balance (eq)	-1,252E-10		Charge balance after calc.	1,41E-17		-100,000%	
Species	Molality	Activity	PHASE: AQUEOUS	MOLALITY	ACTIVITY	Molality	Activity
H2O	5,551E+01	1,000E+00	H2O	5,551E+01	9,9996E-01	-0,002%	-0,004%
H+	1,034E-07	1,0000-07	H<+>	1,037E-07	1,0008E-07	0,300%	0,080%
OH-	1,035E-07	1,0010-07	OH<->	1,037E-07	1,0002E-07	0,145%	-0,080%
Na+	1,000E-03	9,6530-04	Na<+>	1,000E-03	9,6499E-04	0,000%	-0,032%
Cl-	1,000E-03	9,6490-04	Cl<->	1,000E-03	9,6499E-04	0,000%	0,009%
NaOH	6,376E-11	6,3770-11	NaOH	6,370E-11	6,3703E-11	-0,089%	-0,105%

Tab. 7.3 Vergleich der Modellierungen für 0,01molale NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Elements	Molality		Elementmolalities:	mol/kg H2O			
pH	7,000		pH	6,999		-0,014%	
Electrical balance (eq)	-2,896E-10		Charge balance after calc.	1,87E-16		-100,000%	
Species	Molality	Activity	PHASE: AQUEOUS	MOLALITY	ACTIVITY	Molality	Activity
H2O	5,551E+01	9,997E-01	H2O	5,55E+01	1,00E+00	-0,002%	-0,005%
H+	1,095E-07	1,000E-07	H<+>	1,11E-07	1,00E-07	1,562%	0,300%
OH-	1,092E-07	1,001E-07	OH<->	1,11E-07	9,98E-08	1,300%	-0,333%
Na+	1,000E-02	9,036E-03	Na<+>	1,00E-02	9,02E-03	0,000%	-0,186%
Cl-	1,000E-02	9,009E-03	Cl<->	1,00E-02	9,02E-03	0,000%	0,113%
NaOH	5,955E-10	5,968E-10	NaOH	5,94E-10	5,94E-10	-0,269%	-0,486%

Tab. 7.4 Vergleich der Modellierungen für 0,1 molale NaCl

Phreeq C)			ChemApp			Abweichung [%]	
Elements	Molality		Elementmolalities:	mol/kg H2O			
pH	7,000		pH	6,992		-0,114%	
Electrical balance (eq)	-2,907E-09		Charge balance after calc.	-1,86E-15		-100,000%	
Species	Molality	Activity	PHASE: AQUEOUS	MOLALITY	ACTIVITY	Molality	Activity
H2O	5,551E+01	9,966E-01	H2O	5,551E+01	9,966E-01	-0,002%	0,003%
H+	1,211E-07	1,000E-07	H<+>	1,304E-07	1,019E-07	7,688%	1,880%
OH-	1,190E-07	9,977E-08	OH<->	1,254E-07	9,793E-08	5,345%	-1,843%
Na+	1,000E-01	7,849E-02	Na<+>	1,000E-01	7,812E-02	0,000%	-0,470%
Cl-	1,000E-01	7,669E-02	Cl<->	1,000E-01	7,812E-02	0,000%	1,866%
NaOH	5,050E-09	5,168E-09	NaOH	5,049E-09	5,049E-09	-0,012%	-2,295%

Tab. 7.5 Vergleich der Modellierungen für CaCO₃ in 0,001molaler NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Elements	Molality		Elementmolalities:	mol/kg H ₂ O			
Na	1,000E-03		Na	1,000E-03		0,002%	
Ca	1,292E-04		Ca	1,295E-04		0,245%	
Cl	1,000E-03		Cl	1,000E-03		0,002%	
C	1,292E-04		C	1,295E-04			
pH	9,915		pH	9,915		0,000%	
Ionic strength	1,407E-03		Ionic strength	0,0014		-0,498%	
Electrical balance (eq)	-1,252E-10		Charge balance after calc.	-4,79E-17		-100,000%	
Species	Molality	Activity	PHASE: AQUEOUS	MOLALITY	ACTIVITY	Molality	Activity
H ₂ O	5,551E+01	1,000E+00	H ₂ O	5,551E+01	1,000E+00	-0,002%	-0,004%
H ⁺	1,265E-10	1,216E-10	H<+>	1,270E-10	1,218E-10	0,372%	0,123%
OH ⁻	8,558E-05	8,232E-05	OH<->	8,575E-05	8,222E-05	0,194%	-0,120%
Na ⁺	9,993E-04	9,586E-04	Na<+>	9,993E-04	9,583E-04	0,003%	-0,037%
Ca ⁺²	1,234E-04	1,046E-04	Ca<2+>	1,237E-04	1,046E-04	0,243%	-0,019%
Cl ⁻	1,000E-03	9,588E-04	Cl<->	1,000E-03	9,589E-04	0,000%	0,011%
HCO ₃ ⁻	8,558E-05	8,212E-05	HCO ₃ <->	8,574E-05	8,222E-05	0,190%	0,119%
CO ₃ ⁻²	3,734E-05	3,166E-05	CO ₃ <2->	3,745E-05	3,167E-05	0,305%	0,016%
CO ₂	2,245E-08	2,246E-08	CO ₂	2,251E-08	2,251E-08	0,263%	0,218%

Tab. 7.5 Vergleich der Modellierungen für CaCO₃ in 0,001molaler NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Species	Molality	Activity	PHASE: AQUEOUS	MOLALITY	ACTIVITY	Molality	Activity
CaCO ₃	5,547E-06	5,549E-06	CaCO ₃	5,550E-06	5,550E-06	0,045%	0,009%
CaHCO ₃ ⁺	1,143E-07	1,096E-07	CaHCO ₃ <+>	1,144E-07	1,097E-07	0,052%	0,055%
CaOH ⁺	1,488E-07	1,427E-07	CaOH<+>	1,487E-07	1,425E-07	-0,101%	-0,112%
NaCO ₃ ⁻	5,893E-07	5,651E-07	NaCO ₃ <->	5,892E-07	5,650E-07	-0,020%	-0,025%
NaHCO ₃	4,426E-08	4,427E-08	NaHCO ₃	4,430E-08	4,430E-08	0,099%	0,077%
NaOH	5,206E-08	5,208E-08	NaOH	5,200E-08	5,200E-08	-0,113%	-0,152%
Phase	SI		Solid Phases:	mol	ACTIVITY	mol	Activity
CaCO ₃ _Aragonite	-0,14		CaCO ₃ _Aragonite	0,000E+00	7,181E-01		
CaCO ₃ _Calcite	0,00		CaCO ₃ _Calcite	9,999E-01	1,000E+00		
C_Graphite	-62,71		C_Graphite	0,000E+00	5,860E-48		
Ca(OH) ₂ _Portlandite	-6,95		Ca(OH) ₂ _Portlandite	0,000E+00	1,118E-07		

Tab. 7.6 Vergleich der Modellierungen für AmO₂(c) in 0,001molaler NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Elements	Molality		Elementmolalities:	mol/kg H ₂ O			
Am	1,555E-07		Am	1,559E-07		0,263%	
pH	7,543		pH	7,544		0,013%	
Ionic strength	1,001E-03		Ionic strength	1,000E-03		-0,100%	
Electrical balance (eq)	-1,253E-10		Charge balance after calc.	1,10E-17		-100,000%	
Species	Molality	Activity	PHASE: AQUEOUS	MOLALITY	ACTIVITY	Molality	Activity
OH-	3,617E-07	3,50E-07	OH<->	3,63E-07	3,50E-07	0,354%	0,106%
H+	2,960E-08	2,86E-08	H<+>	2,96E-08	2,86E-08	0,054%	-0,112%
H ₂ O	5,551E+01	1,00E+00	H ₂ O	5,55E+01	1,00E+00	-0,002%	-0,004%
AmOH+2	7,500E-08	6,50E-08	AmOH<2+>	7,48E-08	6,49E-08	-0,255%	-0,269%
Am+3	5,040E-08	3,71E-08	Am<3+>	5,10E-08	3,70E-08	1,171%	-0,396%
Am(OH) ₂ +	2,965E-08	2,86E-08	Am(OH) ₂ <+>	2,96E-08	2,86E-08	-0,111%	-0,143%
AmCl+2	4,636E-10	4,02E-10	AmCl<2+>	4,62E-10	4,00E-10	-0,377%	-0,408%
Am(OH) ₃	3,162E-11	3,16E-11	Am(OH) ₃	3,16E-11	3,16E-11	-0,013%	-0,013%
Cl-	1,000E-03	9,65E-04	Cl<->	1,00E-03	9,65E-04	0,000%	0,009%
Na+	1,000E-03	9,65E-04	Na<+>	1,00E-03	9,65E-04	0,000%	-0,032%
NaOH	2,228E-10	2,23E-10	NaOH	2,23E-10	2,23E-10	0,130%	0,085%

Tab. 7.6 Vergleich der Modellierungen für AmO₂(c) in 0,001molaler NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Phase	SI		Solid Phases:	mol	ACTIVITY	mol	Activity
Am(OH) ₃ (am)	-1,8		Am(OH) ₃ (am)	0,00E+00	1,58E-02		
Am(OH) ₃ (cr)	0		Am(OH) ₃ (cr)	1,00E+00	1,00E+00		

Tab. 7.7 Vergleich der Modellierungen für NpO₂(am.hyd) in 0,001 molaler NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Elements	Molality		Elementmolalities:	mol/kg H ₂ O			
Np	5,014E-09		Np	5,015E-09		0,020%	
pH	7,000		pH	7		0,000%	
Ionic strength	1,000E-03		Ionic strength	0,001		0,000%	
Electrical balance (eq)	-1,252E-10		Charge balance after calc.	1,73E-17		-100,000%	
Species	Molality	Activity	PHASE: AQUEOUS	MOLALITY	ACTIVITY	Molality	Activity
OH-	1,035E-07	1,001E-07	OH<->	1,037E-07	1,000E-07	0,145%	-0,080%
H+	1,034E-07	1,000E-07	H<+>	1,037E-07	1,001E-07	0,300%	0,080%
H ₂ O	5,551E+01	1,000E+00	H ₂ O	5,551E+01	1,000E+00	-0,002%	-0,004%
Cl-	1,000E-03	9,649E-04	Cl<->	1,000E-03	9,650E-04	0,000%	0,009%
NpCl ₃	1,321E-28	9,649E-29	NpCl<3+>	NOT CALCD,	<1,000E-75		

Tab. 7.7 Vergleich der Modellierungen für NpO₂(am.hyd) in 0,001 molaler NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Species	Molality	Activity	PHASE: AQUEOUS	MOLALITY	ACTIVITY	Molality	Activity
NpO ₂ Cl ⁺	4,933E-37	4,760E-37	NpO ₂ Cl ^{<+>}	4,785E-37	4,617E-37	-3,010%	-3,004%
NpOH ₂	1,461E-20	1,269E-20	NpOH ^{<2+>}	1,454E-20	1,261E-20	-0,500%	-0,670%
Np ⁺³	1,086E-20	8,006E-21	Np ^{<3+>}	1,097E-20	7,961E-21	1,031%	-0,565%
Np(OH) ₄	5,010E-09	5,012E-09	Np(OH) ₄	5,011E-09	5,011E-09	0,020%	-0,020%
NpOH ₃	2,234E-20	1,622E-20	NpOH ^{<3+>}	2,241E-20	1,626E-20	0,313%	0,240%
Np ⁺⁴	5,386E-27	3,162E-27	Np ^{<4+>}	5,612E-27	3,173E-27	4,194%	0,332%
NpO ₂ ⁺	4,000E-12	3,860E-12	NpO ₂ ^{<+>}	4,002E-12	3,862E-12	0,055%	0,052%
NpO ₂ (OH)	1,934E-16	1,934E-16	NpO ₂ (OH)	1,934E-16	1,934E-16	-0,005%	-0,005%
NpO ₂ (OH) ₂ ⁻	1,005E-21	9,695E-22	NpO ₂ (OH) ₂ ^{<->}	1,004E-21	9,684E-22	-0,139%	-0,112%
NpO ₂ (OH) ₃ ⁻	2,035E-32	1,964E-32	NpO ₂ (OH) ₃ ^{<->}	1,969E-32	1,900E-32	-3,243%	-3,259%
NpO ₂ OH ⁺	1,617E-32	1,560E-32	NpO ₂ OH ^{<+>}	1,567E-32	1,512E-32	-3,111%	-3,083%
NpO ₂ ⁺²	2,265E-34	1,964E-34	NpO ₂ ^{<2+>}	2,197E-34	1,905E-34	-3,007%	-3,009%
NpO ₂ (OH) ₄ ⁻²	2,264E-39	1,964E-39	NpO ₂ (OH) ₄ ^{<2->}	2,190E-39	1,899E-39	-3,273%	-3,315%
(NpO ₂) ₂ (OH) ₂ ⁺²	0,000E+00	0,000E+00	(NpO ₂) ₂ (OH) ₂ ^{<2+>}	2,244E-60	1,946E-60		
(NpO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	0,000E+00	0,000E+00	(NpO ₂) ₃ (OH) ₅ ^{<+>}	NOT CALCD,	<1,0000E-75		
Na ⁺	1,000E-03	9,653E-04	Na ^{<+>}	1,000E-03	9,650E-04	0,000%	-0,032%
NaOH	6,376E-11	6,377E-11	NaOH	6,371E-11	6,371E-11	-0,086%	-0,102%

Tab. 7.7 Vergleich der Modellierungen für NpO₂(am.hyd) in 0,001 molaler NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Phase	SI		Solid Phases:	mol	ACTIVITY	mol	Activity
NpO ₂ (am,hyd)	0		NpO ₂ (am,hyd)	1,000E+00	1,000E+00		
NpO ₂ OH(am,ag)	-9,11		NpO ₂ OH(am,ag)	0,000E+00	7,699E-10		
NpO ₂ OH(am,fr)	-9,71		NpO ₂ OH(am,fr)	0,000E+00	1,934E-10		
NpO ₃ :H ₂ O(cr)	-25,18		NpO ₃ :H ₂ O(cr)	0,000E+00	6,444E-26		

Tab. 7.8 Vergleich der Modellierungen für Pu(OH)₃(cr) in 0,001 molal NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Elements	Molality		Elementmolalities:	mol/kg H2O			
Pu	3,028E-07		Pu	2,873E-07		-5,120%	
pH	7,784		pH	7,783		-0,013%	
Ionic strength	1,001E-03		Ionic strength	0,001		-0,100%	
Electrical balance (eq)	-1,252E-10		Charge balance after calc.	1,13E-17		-100,000%	
Species	Molality	Activity	PHASE: AQUEOUS	MOLALITY	ACTIVITY	Molality	Activity
OH-	6,290E-07	6,083E-07	OH<->	6,3002E-07	6,0795E-07	0,162%	-0,058%
H+	1,703E-08	1,646E-08	H<+>	1,7063E-08	1,6465E-08	0,194%	0,030%
H2O	5,551E+01	1,000E+00	H2O	5,5509E+01	9,9994E-01	-0,002%	-0,006%
Cl-	1,000E-03	9,649E-04	Cl<->	9,9997E-04	9,6494E-04	-0,003%	0,004%
PuCl+2	4,960E-10	4,301E-10	PuCl<2+>	6,3616E-44	5,5159E-44	-100,000%	-100,000%
PuCl+3	2,480E-32	1,800E-32	PuCl<3+>	NOT CALCD,	<1,0000E-75		
PuO2Cl+	0,000E+00	0,000E+00	PuO2Cl<+>	4,5343E-54	4,3755E-54		
PuO2Cl2	0,000E+00	0,000E+00	PuO2Cl2	2,1156E-58	2,1156E-58		
PuOH+2	2,481E-07	2,152E-07	PuOH<2+>	2,4843E-07	2,1540E-07	0,133%	0,093%
Pu+3	3,817E-08	2,813E-08	Pu<3+>	3,8828E-08	2,8168E-08	1,724%	0,135%
Pu(OH)4	1,603E-08	1,604E-08	Pu(OH)4	3,9800E-11	3,9800E-11	-99,752%	-99,752%
PuOH+3	4,107E-24	2,981E-24	PuOH<3+>	1,0213E-26	7,4093E-27	-99,751%	-99,751%

Tab. 7.8 Vergleich der Modellierungen für Pu(OH)3(cr) in 0,001 molal NaCl

Phreeq C			ChemApp			Abweichung [%]	
Species	Molality	Activity	PHASE: AQUEOUS	MOLALITY	ACTIVITY	Molality	Activity
Pu+4	5,036E-31	2,956E-31	Pu<4+>	1,3006E-33	7,3505E-34	-99,742%	-99,751%
PuO2+	7,451E-23	7,190E-23	PuO2<+>	4,6059E-28	4,4446E-28	-99,999%	-99,999%
PuO2OH	8,133E-25	8,135E-25	PuO2OH	5,0267E-30	5,0267E-30	-99,999%	-99,999%
PuO2(OH)2	0,000E+00	0,000E+00	PuO2(OH)2	2,1053E-49	2,1053E-49		
PuO2OH+	0,000E+00	0,000E+00	PuO2OH<+>	1,8005E-49	1,7375E-49		
PuO2+2	0,000E+00	0,000E+00	PuO2<2+>	NOT CALCD,	<1,0000E-75		
(PuO2)2(OH)2+2	0,000E+00	0,000E+00	(PuO2)2(OH)2<2+>	NOT CALCD,	<1,0000E-75		
Na+	1,000E-03	9,652E-04	Na<+>	9,9997E-04	9,6494E-04	-0,003%	-0,027%
NaOH	3,874E-10	3,875E-10	NaOH	3,8718E-10	3,8718E-10	-0,057%	-0,083%
Phase	SI		Solid Phases:	mol	ACTIVITY	mol	Activity
Pu(OH)3(cr)	0,00		Pu(OH)3(cr)	9,9745E-01	1,0000E+00		
PuO2(hyd,ag)	2,61		PuO2(hyd,ag)	2,5523E-03	1,0000E+00		
PuO2OH(am)	-19,36		PuO2OH(am)	0,00E+00	2,70E-25		
PuO2(OH)2:H2O(cr)	-33,18		PuO2(OH)2:H2O(cr)	0,00E+00	1,35E-41		

Literatur

- [1] Garrels, R. M.; Thompson, M. E. (1962): A chemical model for seawater at 25°C and one atmosphere total pressure, *American Journal of Science* (260), 57-66.
- [2] Garrels, R. M.; Mackenzie, F. T. (1967): Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. *Equilibrium Concepts in Natural Waters*, *Advances in Chemistry Series 67*, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 222-242.
- [3] Wolery, T. J. (1979): Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: the EQ3/6 software package. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-52658.
- [4] Lichtner, P. C. (1996): Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport, *Reviews in Mineralogy* (34).
- [5] Clauser, C. (ed.) (2003): *Numerical Simulation of Reactive Flow in Hot Aquifers*, SHERAT and Processing SHERAT, Springer, ISBN 3-540-43868-8.
- [6] van der Lee, J.; De Windt, L. (2001): Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems, *Journal of Contaminant Hydrology* (47), 265-282.
- [7] Müller, W.; G. Morlock; C. Gronmeyer: Produktion und Verbleib von Gasen im Grubengebäude eines salinaren Endlagers, *GSF-Bericht 3/92*, 1992.
- [8] Spinks, J. W. T. ; Woods, R. J.: *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [9] Krieger, H.: *Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz*, Band 1, 5. Auflage, Teubner, 2002.
- [10] Rodwell, W. R.; A. W. Harris; S. T. Horseman, P. Lalieux, W. Müller, L. Oritz Amaya, K. Pruess: EUR 19122 EN Gas Migration and Two-Phase Flow through Engineered and Geological Barriers for a Deep Repository for Radiactive Waste, Joint EC/NEA-Status Report 1999.

- [11] Kelm, M.; E. Bohnert: Radiation chemical effects in the near field of a final disposal site II: simulation of the radiolytic processes in concentrated NaCl solutions, Nuclear Technology, 129, pp. 123-130, Januar 2000.
- [12] Kelm, M.: persönliche Mitteilung, September 2003.
- [13] Lochny, M (GNS mbH): persönliche Mitteilung, 2.12.2003.
- [14] Kelm, M.; E. Bohnert: Radiolysegasbildung durch γ -Strahlung in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle, in: Müller-Lyda, I.: Erzeugung und Verbleib von Gasen in einem Endlager für radioaktive Abfälle, Bericht über den vom GRS-Workshop 29.-30. Mai 1996 in Braunschweig, GRS-129, 1997.
- [15] Kelm, M.; E. Bohnert: Radiation chemical effects in the near field of a final disposal site I: radiolytic products formed in concentrated NaCl solutions, Nuclear Technology, 129, pp. 119-122, Januar 2000.
- [16] Mönig, J.: Literaturstudie über die Fortentwicklung des Kenntnisstandes seit 1997 zur Bildung von Strahlenschäden in Alkalihalogeniden, Bericht GRS-A-3058, Juli 2002.
- [17] Mönig, J.: persönliche Mitteilung, Oktober 2003.
- [18] Schulz, O.: Auswirkungen der Gasentwicklung auf die Integrität geringdurchlässiger Barrieregesteine, Fachbericht 10 289/02 , Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, November 2002.
- [19] Christensen, H.; S. Sunder: Current state of knowledge of water radiolysis effects on spent nuclear fuel corrosion, Nuclear Technology, Vol. 131, pp. 102-123, 2000.
- [20] Johnson, L. H.; P. A. Smith: The Interaction of Radiolysis Products and Canister Corrosion Products and the Implications for Spent Fuel Dissolution and Radionuclide Transport in a Repository for Spent Fuel, NAGRA TR 00-04, Februar 2000.

- [21] Poinssot, Ch. et al: Synthesis on the long term behavior of the spent nuclear fuel, Volume II, CEA-R-5958 (E), 2001.
- [22] Kelm, M.; E. Bohnert: Products formed from alpha radiolysis of chloride brines, Res. Chem. Intermed., 27(4,5), pp. 503-507, 2001.
- [23] Ershov, B. G.; M. Kelm; E. Janata; A. V. Gordeev; E. Bohnert: Radiation-chemical effects in the near-field of a final disposal site: role of bromine on the radiolysis processes in NaCl-solutions, Radiochim. Acta, 90, pp. 617-622, 2002.
- [24] Mönig, J.: Realistische Abschätzung der Strahlenschädigung von Steinsalz bei Einlagerung von HAW in Bohrlöchern, Bericht GRS-142, Juni 1997.
- [25] Rübel, A.; U. Noseck; I. Müller-Lyda; K.-P. Kröhn; R. Storck.: Konzeptioneller Umgang mit Gasen im Endlager, Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-205, Braunschweig 2004.
- [26] Dimitrijevic, C.: Praktische Berechnung der Abschirmung von radioaktiver und Röntgen-Strahlung, Verlag Chemie, 1972.
- [27] Storck, R. et al.: PSE Abschlußbericht, Fachbände 15 und 16, Berlin, 1985.
- [28] Storck, R.; Buhmann, D.; Hirsekorn, R.-P.; Kühle, T.; Lührmann, L. (1996): Das Programmpaket EMOS zur Analyse der Langzeitsicherheit eines Endlagers für radioaktive Abfälle, Version 5, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Institut für Tief Lagerung, GRS-122, ISBN 3-923875-75-4.
- [29] Eriksson, G. und Hack, K (1990): ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria, Metallurgical Transactions B, (21B), 1013.
- [30] Eriksson, G.; Sippola, H.; Sundman, B. (1994): A Proposal for a General Thermodynamic Software Interface. In A.Jokilaakso, editor, Proceedings of the Colloquium on Process Simulation, pages 67-103, Espoo, Finland, 1994. Helsinki University of Technology. Report TKK-V-B99.

- [31] Eriksson, G.; Spencer, P.J.; Sippola, H. (1995): A General Thermodynamic Software Interface. In A.Jokilaakso, editor, Proceedings of the 2nd Colloquium on Process Simulation, page 113, Espoo, Finland, 1995. Helsinki University of Technology. Report TKK-V-B104.
- [32] Moog, H. C.; Hagemann, S. (2004): Thermodynamische Modellierung hochsalinärer Lösungen: Gewinnung von Daten für Fe(II), Fe(III) und S(-II) und Entwicklung eines Programms zur Modellierung des reaktiven Stofftransports im Nahfeld eines Endlagers, GRS-195, Abschlußbericht zu einem aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWA) geförderten Vorhaben, Fördernummer 02 E 9138 4, ISBN 3-931995-63-1, 224 Seiten.
- [33] Altmaier, M.; Brendler, V.; Bosbach, D.; Kienzler, B.; Marquardt, C.; Neck, V.; Richter, A. (2004): Sichtung, Zusammenstellung und Bewertung von Daten zur geochemischen Modellierung, Abschlussbericht zum Projekt „Sicherheitstechnische Einzelfragen, Geochemische Prozesse bei der Ausbreitung von Schadstoffen aus einem Endlager für radioaktive Abfälle“, PSP-Nr. WS 1011 R, FZK-INE 002/04.
- [34] Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F. J.; Thoenen, T. (July 2002): Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Technical Report 02-16, Nagra.
- [35] data0.ypf, Version 1.0, Pitzer thermodynamic database (02/10/2003).
- [36] Hummel, W.; Anderegg, G.; Rao, L.; Puigdomènech; Tochiyama, O. (2005): Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands, Chemical Thermodynamics (9), Elsevier, ISBN-13: 978-0-444-51402-8, ISBN-10: 0-444-51402-3, ISBN: 0-444-52124-0 (CD-ROM).
- [37] Mariner, P (November 2005): In-Drift Precipitates/Salt Model ANL-EBS-MD-000045 REV 02, Prepared for: U.S. Department of Energy Office of Civilian Radioactive Waste Management Office of Repository Development 1551 Hillshire Drive Las Vegas, Nevada 89134-6321. Prepared by: Bechtel SAIC Company, LLC 1180 Town Center Drive Las Vegas, Nevada 89144 under Contract Number

DE-AC28-01RW12101, November 2004. Zum Zeitpunkt der Niederschrift dieses Berichtes, war diese Quelle im Internet verfügbar unter der Adresse <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/840433-C0aewk/native/840433.pdf>.

- [38] Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S.M.; Churney, K. I.; Nuttall, R. L. (1982) the NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units. J. Phys. Chem. Reference Data (11), supplement 2, 392p.
- [39] S. Hagemann (1998): Thermodynamische Eigenschaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze, PhD-Thesis, TU Braunschweig, Germany.
- [40] Normalreduktionspotentiale für Pa wurden im Internet recherchiert unter http://www.qivx.com/ispt/elements/ptw_091.php. Dies ersetzt keine kritische Datenbewertung, sollte als erste Abschätzung für Rechnungen mit CLAYPOS / LOPOS, in denen Pa keine feste Phase bildete, aber genügen.
- [41] Pourbaix, M. (1974): Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas (USA), CEBELCOR, Brüssel.
- [42] Parkhurst, D.L.and Appelo, C. A. J., 1999, User's guide to PHREEQC (version 2)--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 311 p.
- [43] McCullough, J. P.; Pennington, R. E.; Waddington, G. (1952): A calorimetric determination of the vapor heat capacity and gas imperfection of water, J. Am. Chem. Soc. (74), 4439-4442.
- [44] Krumgalz, B. S.; Pogorelskii, R.; Iosilevskii, Ya. A.; Weiser, A.; Pitzer, K. S. (1994): Ion interaction approach for volumetric calculations for solutions of single electrolytes at 25°C, J. Solution Chem. (23,8), 849-875.
- [45] Rogers, P. S. Z.; Pitzer, K. S. (1982): Volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions, J. Phys. Chem. Ref. Data (11), 15-81.

- [46] Krumgalz, B. S.; Pogorelskii, R.; Sokolov, A.; Pitzer, K. S. (2000): Volumetric ion interaction parameters for single-solute aqueous electrolyte solutions at various temperatures, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (29,5), 1123-1140.
- [47] Shock, E. L.; Helgeson, H. C. (1988): Calculation of the thermodynamic properties and transport properties of aqueous species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* (52), 2009-2036.
- [48] Krumgalz, B. S.; Pogorelskii, R.; Pitzer, K. S. (1996): Volumetric properties of single aqueous electrolytes from zero to saturation concentration at 298°K Represented by Pitzer's ion-interaction equations, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (25), 663-689.
- [49] Kell, G. S. (1975): *J. Chem. Eng. Data* (20), 97.
- [50] D'Ans, J. (1933): *Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze der ozeanischer Salzablagerungen*, Herausgegeben von der Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H., Berlin.
- [51] Bethke, C. M. (1996): *Geochemical Reaction Modeling*, Oxford University Press, ISBN 0-19-509475-1, Kapitel 2.2.
- [52] Hirsekorn, R.-P.; Boese, B.; Buhmann, D.: *LOPOS: Programm zur Berechnung der Schadstofffreisetzung aus netzwerkartigen Grbengebäuden*. Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-157, Braunschweig 1999.
- [53] Helmig, R.: *Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface*, Springer Verlag, 1997.
- [54] Kolditz, O.: *Computational Methods in Environmental Fluid Mechanics*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2002.
- [55] Kunkel, P.; Mehrmann, V.: *Differential-Algebraic Equations*, European Mathematical Society, 2006.
- [56] Geering, H. P.: *Regelungstechnik*, 6. Auflage, Springer Verlag 2004.

- [57] Buhmann, D.; Nies, A.; Storck, R.: Analyse der Langzeitsicherheit von Endlagerkonzepten für wärmeerzeugende radioaktive Abfälle. GSF-Bericht 27/91. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Braunschweig 1991.
- [58] Keesmann, S.; Noseck, U.; Buhmann, D.; Fein, E.; Schneider, A.: Modellrechnungen zur Langzeitsicherheit von Endlagern in Salz- und Granitformationen, Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-206, Braunschweig 2005.
- [59] Nagra: Project Opalinus Clay, Safety Report. Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate level waste, Technischer Bericht NTB 02-05.
- [60] Pröhl, G.; Gering, F.: Dosiskonversionsfaktoren zur Berechnung der Strahlenexposition in der Nachbetriebsphase von Endlagern nach dem Entwurf der Allgemeinen Verwaltungsvorschriften zu §47 Strahlenschutzverordnung in Anlehnung an die Vorgehensweise im Rahmen des Planfeststellungsverfahrens des geplanten Endlagers Konrad. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Strahlenschutz, Neuherberg, 2002.
- [61] Lührmann, L.; Noseck, U.; Storck, R.: Spent Fuel Performance Assessment (SPA) for a Hypothetical Repository in Crystalline Formations in Germany. Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-154, Braunschweig 2000

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Aktivitätsentwicklung des Inventars einer HAW-Kokille	9
Abb. 4.1	Programm-Struktur der Schnittstelle EQLINK	33
Abb. 4.2	Dichte von NaCl-Lösungen als Funktion von Temperatur und Konzentration	39
Abb. 4.3	Relativer Fehler bei der Dichteberechnung von NaCl- und KCl- Lösungen bei 298,15 K	48
Abb. 4.4	Relativer Fehler bei der Dichteberechnung von MgCl ₂ - und CaCl ₂ - Lösungen bei 298,15 K	50
Abb. 4.5	Relativer Fehler bei der Dichteberechnung von Na ₂ SO ₄ - und K ₂ SO ₄ - Lösungen bei 298,15 K	51
Abb. 4.6	Relativer Fehler bei der Dichteberechnung von MgSO ₄ -Lösungen bei 298,15 K	52
Abb. 4.7	Relativer Fehler bei der Dichteberechnung im System Na-Cl-SO ₄ -H ₂ O bei 298,15 K	53
Abb. 4.8	Relativer Fehler bei der Dichteberechnung im System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO ₄ -H ₂ O bei 298,15 K	54
Abb. 4.9	Reaktion von wasserfreiem MgSO ₄ mit gesättigter NaCl-Lösung.....	59
Abb. 5.1	Konzept des CLAYPOS-Modells	71
Abb. 5.2	Konvergierende Segmentstruktur eines einsohligen Grubengebäudes in LOPOS72	
Abb. 5.3	Instabiler Verlauf des Systemdrucks im Gleichgewichtsmodell bei ungünstiger Parametrisierung der Kopplung	98
Abb. 5.4	Modellkopplung als Regelkreis.....	99
Abb. 5.5	Entwicklung des Feststoffvolumens im Strömungsmodell des Nahfeldes und im Gleichgewichtsmodell in einer mit Halit versetzten Einlagerungskammer	101
Abb. 5.6	Struktur des Grubengebäudes (Draufsicht).....	109
Abb. 5.7	Vergleich der jährlichen Strahlenexposition für die Fälle T-CL und T-CL+	114
Abb. 5.8	Beiträge der wesentlichen Spalt- und Aktivierungsprodukte zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-CL+	115
Abb. 5.9	Beiträge der wesentlichen Actiniden zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-CL+	115

Abb. 5.10	Beiträge der wesentlichen Spalt- und Aktivierungsprodukte zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-CL	116
Abb. 5.11	Beiträge der wesentlichen Actiniden zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-CL	116
Abb. 5.12	Molalitäten von Elementen mit Radionukliden im Behälter ab zehntausend Jahre im Fall T-CL++	117
Abb. 5.13	Verlauf des pH-Wertes im Behälter und im porösen Medium im Fall T-CL+	118
Abb. 5.14	Feststoffphasen von Radionukliden im Behälter ab zehntausend Jahre	119
Abb. 5.15	Feststoffphasen von Radionukliden in Zelle 11 ab zehntausend Jahre	119
Abb. 5.16	Entwicklung der Uraninventare entlang des Transportweges (T-CL+)	120
Abb. 5.17	Entwicklung der Eisen- und Schwefellinventare in der festen und flüssigen Phase vom Behälterrand bis an den Aquifer (Zelle 21) im Fall T-CL+	121
Abb. 5.18	Beiträge der Actiniden und der Spalt- und Aktivierungsprodukte zur jährlichen Strahlenexposition für die Fälle T-NaCl+ und T-NaCl ...	123
Abb. 5.19	Beiträge der Zerfallsreihen und der wesentlichen Nuklide zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-NaCl+	124
Abb. 5.20	Beiträge der Zerfallsreihen und der wesentlichen Nuklide zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-NaCl	124
Abb. 5.21	Konzentrationsverlauf der Spalt- und Aktivierungsprodukte in den Einlagerungskammern im Fall T-NaCl+ und T-NaCl	125
Abb. 5.22	Konzentrationsverlauf einiger Uran-Isotope in den Einlagerungskammern im Fall T-NaCl+ und T-NaCl	125
Abb. 5.23	Konzentrationsverlauf der Plutonium-Isotope in den Einlagerungskammern im Fall T-NaCl+ und T-NaCl	127
Abb. 5.24	Konzentrationsverlauf von Neptunium-, Americium- und Thorium-Isotopen in den Einlagerungskammern	127
Abb. 5.25	Entwicklung der pH-Werte im Grubengebäude im Fall T-NaCl+	128
Abb. 5.26	Entwicklung des Redoxpotenzials im Grubengebäude im Fall T-NaCl+	128
Abb. 5.27	Ausbildung fester Phasen in den Einlagerungskammern und im Querschlag im Fall T-NaCl+	129

Abb. 5.28	Netto-Flüssigkeitsströme der Segmente im Fall T-NaCl+ und T-NaCl	130
Abb. 5.29	Netto-Gasströme der Segmente im Fall T-NaCl+ und T-NaCl	130
Abb. 5.30	Beiträge der Actiniden und der Spalt- und Aktivierungsprodukte zur jährlichen Strahlenexposition in den Fällen T-Br+ und T-Br	131
Abb. 5.31	Beiträge der Zerfallsreihen und wesentlichen Nuklide zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-Br+	132
Abb. 5.32	Beiträge der Zerfallsreihen und wesentlichen Nuklide zur jährlichen Strahlenexposition im Fall T-Br	132
Abb. 5.33	Verlauf der Konzentration von Plutonium- und Uran-Nukliden im Querschlag im Fall T-Br+ und T-Br	133
Abb. 5.34	Plutonium- und Uran-Inventar im Querschlag (T-Br+)	133
Abb. 5.35	Entwicklung des pH-Wertes im Grubengebäude im Fall T-Br+	135
Abb. 5.36	Entwicklung des Redoxpotenzials im Grubengebäude im Fall T-Br+..	135

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Reichweiten von α - und β -Strahlung unterschiedlicher Anfangsenergie in [m] für Luft und Wasser	8
Tab. 2.2	Umrechnungsfaktoren für Einheiten von G-Werten.....	11
Tab. 2.3	G(H ₂)-Werte für Wirtsgesteine, Versatzmaterial, Abfallmatrixmaterial und Lösung in [Moleküle/100eV], [10,11].....	12
Tab. 2.4	G-Werte primärer Radiolyseprodukte von Wasser in [Moleküle/100 eV] für γ/β - und α -Strahlung nach [8,21] bei pH 3 bis 13 und [19] bei pH 7	15
Tab. 2.5	G-Werte primärer Radiolyseprodukte von NaCl-Lösung in [Moleküle/100 eV] für γ -Strahlung (5,3 mol/l NaCl, verschiedene Datensätze) und α -Strahlung (5,0 mol/l NaCl) [11]	16
Tab. 2.6	Netto-G-Werte in [Moleküle/100eV] für γ -Radiolyse von 5,3 mol/l NaCl-Lösung [11]	16
Tab. 2.7	Mengenentwicklung der wichtigsten Netto-Radiolyseprodukte in Lauge in [mol / m-Bohrlochlänge].....	20
Tab. 3.1	Lösungskonstituenten (aq) und feste Phasen (s) für Elemente, die nicht in der Datenbasis von NAGRA/PSI enthalten sind.	29
Tab. 3.2	Ausgewählte Systeme für die Vergleichsrechnungen	30
Tab. 4.1	Scheinbare Molvolumina von Ionen in wässriger Lösung bei unendlicher Verdünnung und 298,15 K	43
Tab. 5.1	Inventar und Halbwertszeit der in den Abfallgebinden vorhandenen Nuklide	103
Tab. 5.2	Chemische Ergänzung und Verteilung des Abfallinventars im Brennstab	105
Tab. 5.4	Daten zum Quellterm und zum Transportmodell in CLAYPOS	106
Tab. 5.3	Relative Freisetzungsraten aus den Mobilisierungsbereichen des Abfallinventars	106
Tab. 5.5	Berechnetes Inventar des Opalinus-Porenwassers	107
Tab. 5.6	Element- und Nuklidwahl der CLAYPOS-Testrechnungen	107
Tab. 5.7	Löslichkeiten für Elemente mit ausgewählten radioaktiven Isotopen für CLAYPOS ohne geochemische Kopplung [59, Tabelle A2.4]	108
Tab. 5.8	Angaben zum Grubengebäude im Anfangszeitpunkt	109
Tab. 5.9	Berechnetes Anfangsinventar in den versetzten Segmenten.....	110

Tab. 5.10	Element- und Nuklidwahl der Testrechnungen mit LOPOS	111
Tab. 5.11	Löslichkeiten für Elemente mit berücksichtigten radioaktiven Isotopen für das LOPOS-Modell ohne geochemische Kopplung [58]	111
Tab. 5.12	Dosiskonversionsfaktoren (DKF) in [(SV/a)/(Bq/m ³)] [60]	112
Tab. 7.1	Berechnung der Dichte von gesättigten Salzlösungen nach drei Modellen	142
Tab. 7.2	Vergleich der Modellierungen für 0,001molale NaCl	150
Tab. 7.3	Vergleich der Modellierungen für 0,01molale NaCl	151
Tab. 7.4	Vergleich der Modellierungen für 0,1molale NaCl	152
Tab. 7.5	Vergleich der Modellierungen für CaCO ₃ in 0,001molaler NaCl	153
Tab. 7.6	Vergleich der Modellierungen für AmO ₂ (c) in 0,001molaler NaCl.....	155
Tab. 7.7	Vergleich der Modellierungen für NpO ₂ (am.hyd) in 0,001 molaler NaCl.....	156
Tab. 7.8	Vergleich der Modellierungen für Pu(OH) ₃ (cr) in 0,001 molal NaCl	159