

Gedanken zu geochemischen Barrieren gegen Radionuklidwanderung

Unsere Vorstellungen von der Ausbreitung von Radionukliden aus einem Endlager beruhen auf Szenarien und rechnerischen Modellen, die u.a. geochemische Barrieren betreffen.

Es ist eine offene Frage, ob diese Szenarien und Modelle relevant sind und ob sie die Geschehnisse vollständig abbilden.

Einleitung

Die Gesellschaft ist mithilfe des Internets ([global brain](#)) dabei, die Integrität der Wissenschaft in einigen Disziplinen zu hinterfragen und damit ins Bewusstsein zu bringen. Bekannt sind Beispiele aus der

- Medizin,
- Klima-Forschung.

Zeitgenössische Wegbereiter einer solchen Selbstkorrektur der Gesellschaft waren u.a. die Kritiker des geplanten Endlagers in Gorleben.

Radionuklidwanderung unter dem Einfluss geochemischer Prozesse

Im Rahmen der Standortsuche für ein Endlager von hochradioaktivem Abfall (organisiert in der Bundesgesellschaft für Endlagerung (BGE)) wird in Deutschland ein Rechenmodell verwendet: Das "Transportmodell in Python für Radionuklide aus einem Endlager" ([TransPyREnd: a code for modelling the transport of radionuclides on geological timescales](#)).

- Es beschreibt die Festlegung von aus dem Endlager austretenden Radionukliden (Leckagefahne) an festen Oberflächen (z.B. Gestein) mit dem sog. Verteilungskoeffizient K_d (distribution coefficient), der als zeitlich und räumlich konstant angenommen wird.
- Damit wird die Komplexität der Geochemie ignoriert, die zu den in der Geologie typischen räumlichen Strukturen, also Akkumulationen führt.
 - Ein Beispiel ist die Selbstorganisation. Dabei sammeln sich Radionuklide der Leckagefahne an, bilden also sekundäre Lagerstätten. Diese können Kontakt zur Biosphäre haben.

Die Geochemie [beschreibt](#) die Bindung (Adsorption) von im Wasser gelösten Stoffen an Mineraloberflächen im Boden oder Gestein als Komplexbildung ([Oberflächenkomplexierungsmodell](#)), Surface Complexation Model (SCM)). Mit dem Oberflächenkomplexierungsmodell arbeitet im Rahmen der Bundesgesellschaft für Endlagerung (BGE) das [Forschungsprojekt PARFREI](#).

Die Frage ist:

- Bildet das SCM die relevantennaturgesetzlichen Vorgänge ab und haben wir damit ein grundlegendes Verständnis der Bindung erreicht oder
- ist es ein anpassungsfähiger Filter, mit dem wir die experimentell gewonnenen Daten ordnen, also die anhand von Experimenten aufgestellten Ergebnistabellen nur [komprimieren](#) können.

Nur wenn wir ein Verständnis gefunden haben, sind wir vor Überraschungen sicher.

Andernfalls ist unser Horizont auf das begrenzt, was wir untersucht haben, und es warten Überraschungen auf uns. Niemand wird für Fehleinschätzungen zur Verantwortung gezogen, und der Einfluss von gesellschaftlichen Kräften ist hoch. Die Problematik ist ähnlich der in der Klimaforschung (Dieckhoff und Leuschner, 2016)

Zu diesen Fragen der Belastbarkeit des SCM kann Johannes Lützenkirchen (KIT) Aussagen machen.

Verwendung des Oberflächenkomplexierungsmodells

Das Modell TransPyREnd steht mit seiner aus den 1970er Jahren stammenden Vereinfachung an unterster Stelle der geochemischen Modelle. Es beschreibt die Geochemie mit einem einzigen Parameter K_d .

Sehr aufwändige Computerprogramme wie das von Peter Lichtner et al. vereinfachen die Geochemie nicht über den Ansatz eines K_d , sondern benutzen ein vollständiges Oberflächenkomplexierungsmodell (SCM).

- Deren Beschränkungen liegen dann bei der Wahl der Modellparameter (SCM-Parameter).

Ilgen et al. schlagen zur Überwindung dieser Beschränkungen vor, anstelle von festen SCM-Parametern statistisch verteilte SCM-Parameter zu verwenden, um uns bisher verborgene geochemische Prozesse einzubeziehen. Auf diese Weise will man die prinzipiell nicht vollständig bekannte räumliche und zeitliche Variation der Sorption einbeziehen.

Da selbst solche geochemisch realistischen Ausbreitungsmodelle letztendlich das Oberflächenkomplexierungsmodell benutzen, kann man über die Relevanz und Vollständigkeit deren Ergebnisse keine Aussagen machen.

In diesem Sinn ist die Analyse der in der Klimaforschung ähnlich: Man macht auf dem Computer numerisch aufwändige Ausbreitungsexperimente (z.B. Lichtner et al.), kann aber nicht sagen, ob die Steuerung dieser rechnerischen Experimente zu relevantem Erkenntnisgewinn führt und ob man ein umfassendes Verständnis der relevanten Prozesse gewonnen hat. Ähnlich wie in der Klimaforschung wird man daher mit mathematisch-physikalischem Sachverstand vorgehen und nach Ausbreitungsmöglichkeiten suchen, die auf bisher unbeachteten (geochemischen) Prozessen beruhen. Veranschaulicht wird dies in Peter Ortolevas Publikationen im letzten Viertel des 20. Jahrhunderts (z.B. in "Geochemical Self-organization") oder in Philip Balls "The Self Made Tapestry: Pattern Formation in Nature".

Im Anhang werden beispielhaft einige der geochemischen Probleme angerissen, die den Stand unseres Wissens darstellen.

- [Iststandsanalyse zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II](#), Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Nukleare Entsorgung (INE), 28.2.2017
- REPORT ON NATIONAL RESEARCH AND DEVELOPMENT FOR INTERIM STORAGE AND GEOLOGICAL DISPOSAL OF HIGHER ACTIVITY RADIOACTIVE WASTES, AND MANAGEMENT OF NUCLEAR MATERIALS, Committee on Radioactive Waste Management (CoRWM) REPORT TO GOVERNMENT, OCTOBER 2009 (CORWM Report 2009)
- Das KIT (Karlsruher Institut für Technologie)
 - [Biannual Report 2020/21](#)
 - [Smart-Kd in der Langzeitsicherheitsanalyse - Anwendungen \(SMILE\)](#)
 - <https://www.smartkd-concept.de>
 - [Eu\(III\) reactive transport modeling: The "smart-Kd" approach](#)
- Bundesamt für die Sicherheit Nuklearer Entsorgung
- Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe
 - [Abschlussbericht der Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe](#), 19.07.2016
- Bundesgesellschaft für Endlagerung radioaktiver Abfälle (BGE)
 - [TransPyREnd: a code for modelling the transport of radionuclides on geological timescales](#)
 - [Parameter der Freisetzung, Sorption und Löslichkeit \(PARFREI\)](#)
 - BGE-Email vom 9.12.2024
- Geochemistry
 - Beispiele für Besonderheiten der geochemischen Prozesse
 - P. Ortoleva, Merino, Moore and Chatam: [Geochemical Self-Organization I: Reaction-Transport Feedbacks and Modeling Approach](#)
 - Michael Heap et al.: [The permeability of stylolite-bearing limestone](#)
 - Malvoisin, B., & Baumgartner, L. P. (2021). [Mineral dissolution and precipitation under stress: Model formulation and application to metamorphic reactions](#)
 - [Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes](#)
 - Richard M. Kettler, David B. Loope, Karrie A. Weber, and Paul B. Niles, [Life and Liesegang: Outcrop-Scale Microbially Induced Diagenetic Structures and Geochemical Self-Organization Phenomena Produced by Oxidation of Reduced Iron](#)
 - International Workshop on How to integrate geochemistry at affordable costs into reactive transport for large-scale systems
 - Bounding Computation and Complexity for Reactive Transport on Supercomputers: A Perspective from the Nuclear Waste Repository Performance Assessment Community
 - LAB-LYSIMETER MODELLING: Smart Kd
 - Smart Kd
 - New Methodology for Realistic Integration of Sorption Processes Safety Assessments
 - Smart Kd-values, their uncertainties and sensitivities - Applying a new approach for realistic distribution coefficients in geochemical modeling of complex systems
 - full article, Supplement
 - Realistic Integration of Sorption Processes in Transport Codes for Long-Term Safety Assessments
 - [Smart Kd-Concept for Long-term Safety Assessments: Extension towards more Complex Applications](#)
 - Smart Kd-concept based on Surface Complexation Modeling
 - Smart Kd-Concept for Long-Term Safety Assessments: Extension towards More Complex Applications
 - GRS-500
 - 2018-inis.iaea.org
 - Workshop zum Forschungs- und Entwicklungsbedarf der BGE als Vorhabenträgerin gemäß Standortauswahlgesetz
 - 40 Jahre Forschung und Entwicklung für die sichere Endlagerung hochradioaktiver Abfälle: Wo stehen wir?
 - Schwerpunkte zukünftiger FuE-Arbeiten bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle (2011 – 2014)
 - einzelne Publikationen
 - Thermodynamic models of solid-liquid-interface chemistry - free surfaces and charge regulation boundary conditions
 - Bridging molecular-scale interfacial science with continuum-scale models
 - Oberflächenspeziationsprogramme vermitteln uns kein grundlegendes Verständnis der Adsorptionsvorgänge
 - Probing Liquid/Solid Interfaces at the Molecular Level
 - The role of the water contact layer on hydration and transport at solid/liquid interfaces

ANHANG

[Iststandsanalyse zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II](#)

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für Nukleare Entsorgung (INE), 28.2.2017

AGO Arbeitsgruppe Optionenvergleich

BIS	Bundesamt für Strahlenschutz
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
ELB	Einlagerungsbereich
ELK	Einlagerungskammer
FB Asse	Forschungsbergwerk Asse
F&E	Forschungs- und Entwicklungsarbeiten
FEP	Features, Events, Processes
ggf.	gegebenenfalls
GRS	Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit gGmbH
GSF	Gesellschaft für Strahlenforschung
HMGU	Helmholtz Zentrum München - Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt
ISA	Isosacharinsäure
INE	Institut für Nukleare Entsorgung
Kinf	Neutronenmultiplikationsfaktor
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LAW/MAW	schwach-/mittelradioaktiver Abfall
NAPL	non aqueous phase liquid („nicht-wässrige flüssige Phasen“)
OCS	quasi-closed system („quasi-geschlossenes System“)
Q-Lösung	Lösung im Gleichgewichtspunkt "Q" des quinären Systems Halit-Sylvin-Carnallit-Kainit-H ₂ O
TBP	Tri-n-butyl-phosphat
VBA	"Verlorene Betonabschirmung", armierter Behältertyp für radioaktive Abfälle
VSG	Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben
W&T	Wissenschaft und Technik
WIIPP	Waste Isolation Pilot Plant, Endlager für radioaktive Abfälle in New Mexico/USA

 Bundesamt für Strahlenschutz				Iststandsanalyse zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 31 von 67	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24200000	EG	RZ	0003	00	Stand: 28.02.2017	

6 AQUATISCHE CHEMIE UND THERMODYNAMIK RELEVANTER RADIONUKLIDE IN DER SCHACHTANLAGE ASSE II

Die Beschreibung der aquatischen Chemie und Thermodynamik von relevanten Radionukliden in der Schachtanlage Asse II beinhaltet die Analyse, in welchem Ausmaß und in welcher Form sich in den Einlagerungskammern vorhandene Radionuklide unter verschiedenen geochemischen Randbedingungen potentiell verhalten werden. Um zuverlässige Aussagen zur potentiellen Mobilisierung von Radionukliden aus den ELK zu treffen, und auf dieser wissenschaftlich fundierten Basis letztlich zu einer Einschätzung einer möglichen Strahlenexposition in der Biosphäre zu kommen, ist es notwendig und sicherheitsgerichtet, das chemische Verhalten relevanter Radionuklide in wässrigen Systemen zu beschreiben. Insbesondere geochemische Prozesse, die zu einer Rückhaltung von Radionukliden in den ELK führen, nämlich Konzentrationsbegrenzung gelöster Radionuklide durch Radionuklidlöslichkeitsgrenzen oder Radionuklidretention durch Wechselwirkung an **Mineraloberflächen** (Sorption), sind direkt sicherheitsrelevant und bedürfen genauer Analysen. Neben der Identifikation und wissenschaftlich genauen Beschreibung wesentlicher Mechanismen und Prozesse ist hier die Notwendigkeit gegeben, Löslichkeitsgrenzen und Sorptionsprozesse belastbar quantifizieren zu können. Dieses kann einerseits anhand von möglichst situationsspezifischen experimentellen Befunden geschehen, andererseits steht mit der geochemischen Modellierung basierend auf chemischer Thermodynamik ein aussagekräftiges Instrument zur Verfügung, um Prozesse der aquatischen Chemie zu simulieren und zu quantifizieren. Letzteres unterstellt inhärent, dass die analysierten Systeme hinreichend gut verstanden sind, um die bestimmenden (Gleichgewichts)prozesse korrekt erfassen zu können, und das Vorhandensein korrekter und konsistenter thermodynamischer Datenbasen. Dieses ist derzeit bei weitem nicht für alle relevanten Subsysteme gegeben.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Iststandsanalyse zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 35 von 67	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	24200000	EG	RZ	0003	00	Stand: 28.02.2017	

Defizit	Unzureichend genaue Bewertung der Redoxchemie von Radionukliden und redoxkontrollierenden Prozessen.
Begründung	ELK-Quelltermabschätzungen für redoxsensitive Radionuklide in salinaren Lösungen benötigen eine Einschätzung der Redoxchemie. Sicherheitsrelevante Defizite existieren hinsichtlich (a) Auswirkung der Variation von Redoxbedingungen, (b) Auswirkung von Reaktionskinetiken, (c) Eisenkorrosion und Radionuklidrückhaltung.
Relevanz	mittel. (a) W&T, (b) F&E, (c) W&T
Konsequenz, wenn Defizit nicht behoben wird	Ungewissheiten bei der Einschätzung der Auswirkung von Redoxprozessen auf Radionuklidlöslichkeit und Radionuklidsorption.
Zeitbedarf zum Beheben des Defizits	(a) kurzfristig, (b) mittelfristig, (c) mittelfristig

Defizit	Ungenau Bewertung der Wechselwirkung von Radionukliden mit sekundär relevanten Liganden, z.B. Nitrat, Borat, Sulfat, Fluorid, Phosphat, Sulfid und Silikat.
Begründung	Es gibt Ungewissheiten bei der Ableitung von Radionuklidlöslichkeiten und Radionuklidspeziation für Systeme, in denen sekundär relevante Liganden wie z.B. Nitrat, Borat, Sulfat, Fluorid, Phosphat, Sulfid oder Silikat vorhanden sind.
Relevanz	mittel, F&E.
Konsequenz, wenn Defizit nicht behoben wird	Unsicherheiten bei der Ableitung von Radionuklidlöslichkeiten und Einschätzung der Radionuklidspeziation.
Zeitbedarf zum Beheben des Defizits	Mittelfristig

6.1 AKTUALISIERUNG DES KENNTNISSTANDES ZUR RADIONUKLIDLÖSLICHKEIT UND VORLIEGENDER KAMMERESPEZIFISCHER RADIONUKLIDQUELLTERME

Der Kenntnisstand zur Löslichkeit und aquatischen Chemie von Radionukliden in salinaren Systemen wurde in den letzten zehn Jahren deutlich weiterentwickelt. Dieses ist durch zahlreiche wissenschaftliche Publikationen der Fachöffentlichkeit und insbesondere des INE für verschiedene relevante Subsysteme evident. So wurde beispielsweise von INE die Löslichkeit und Speziation von Radionukliden (Nd(III), Cm(III), Th(IV), Zr(IV), Np(IV), Np(V) und U(VI)) in CaCl₂-dominierten alkalischen Lösungen detailliert untersucht. Solche Lösungen können potentiell aufgrund von Zementdegradation in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II generiert werden. Die Wechselwirkung von Actiniden mit Borat wurde für einige Elemente auch in salinaren Lösungen untersucht, wobei sich starke Synergien mit Forschungsarbeiten im Kontext der WIPP ergaben. Wie in der Doktorarbeit von Katja Hinz (2015) dargestellt, wird z.B. ein wesentlicher Einfluss von Borat auf die Löslichkeit dreiwertiger Actiniden beobachtet. In einer ebenfalls im Rahmen von F&E-Arbeiten des INE angefertigten Doktorarbeit (Michel Herm, 2015) wurden detaillierte Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluss von Nitrat auf die Löslichkeit und Speziation dreiwertiger Actiniden in NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Lösungen einschätzen zu können.

Alleine angesichts der hier skizzierten neuen Erkenntnisse zur Actinidenchemie in Lösungssystemen, die für Entwicklungszustände in ELK der Schachanlage Asse II relevant sein könnten, ist die Notwendigkeit gegeben, für die jeweils definierten geochemischen Randbedingungen aktualisierte Radionuklidquellterme auf Kammerebene abzuleiten. Eine unkritische „Fortschreibung“ von ELK-Radionuklidquelltermen aus früheren Arbeiten ist aus Sicht des heutigen Kenntnisstands nicht möglich, da dieses Vorgehen zu hohen Unsicherheiten und ggf. Fehlern führen kann.

Defizit	ELK-Radionuklidquellterme sind nicht aktuell und entsprechen nicht dem Stand von W&T.
Begründung	Eine unkritische „Fortschreibung“ von ELK-Radionuklidquelltermen aus früheren Arbeiten ist aus heutigem Kenntnisstand nicht möglich und führt zu hohen Unsicherheiten und ggf. Fehlern.
Relevanz	hoch, W&T.
Konsequenz, wenn Defizit nicht behoben wird	ELK-Radionuklidquellterme entsprechen nicht dem Stand von W&T.
Zeitbedarf zum Beheben des Defizits	kurzfristig

						Iststandsanalyse zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 37 von 67					
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN						
9A	24200000	EG	RZ	0003	00	Stand: 28.02.2017					

Defizit	Ungenau Einschätzung der Radionuklidlöslichkeit und Speziation bei Anwesenheit von Carbonat.
Begründung	Die Radionuklidlöslichkeit bei Anwesenheit von Carbonat und insbesondere die Plutoniumlöslichkeit kann auf Basis des derzeitigen Kenntnisstands nicht genau vorhergesagt werden. Hierdurch werden signifikante Unsicherheiten bedingt.
Relevanz	hoch, F&E.
Konsequenz, wenn Defizit nicht behoben wird	Große Unsicherheiten bei der Einschätzung der relevanten Radionuklidspeziation, hohe Unsicherheiten beim Plutonium-Quellterm auf Kammerebene.
Zeitbedarf zum Beheben des Defizits	kurzfristig

 Bundesamt für Strahlenschutz				Iststandsanalyse zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II				Seite: 38 von 67 Stand: 28.02.2017	
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.				
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN				
9A	24200000	EG	RZ	0003	00				

Belastbarkeit der für phosphat-, sulfid- bzw. silikatreie Systeme abgeleiteten Radionuklidlöslichkeiten im Sinne abdeckender Konzentrationsobergrenzen gerechtfertigt wird.

Defizit	Ungenau Bewertung der Wechselwirkung von Radionukliden mit sekundär relevanten Liganden, z.B. Nitrat, Borat, Sulfat, Fluorid, Phosphat, Sulfid und Silikat.
Begründung	Es gibt Ungewissheiten bei der Ableitung von Radionuklidlöslichkeiten und Radionuklidspeziation für Systeme, in denen sekundär relevante Liganden wie z.B. Nitrat, Borat, Sulfat, Fluorid, Phosphat, Sulfid oder Silikat vorhanden sind.
Relevanz	mittel, F&E.
Konsequenz, wenn Defizit nicht behoben wird	Unsicherheiten bei der Ableitung von Radionuklidlöslichkeiten und Einschätzung der Radionuklidspeziation.
Zeitbedarf zum Beheben des Defizits	Mittelfristig

6.5 RADIONUKLIDRÜCKHALTUNG DURCH WECHSELWIRKUNG AN MINERALOBERFLÄCHEN

In den Einlagerungskammern besteht primär die Möglichkeit der Rückhaltung an Eisenkorrosionsphasen (siehe Kapitel 6.2) sowie Zementphasen und deren Alterationsprodukten. Dieses wurde bereits in verschiedenen Arbeiten berücksichtigt und für einzelne unterstellte geochemische Bedingungen untersucht, wobei dieser Kenntnisstand sicher nicht als abdeckend für alle relevanten Bedingungen zu charakterisieren ist (siehe Einfluss von Carbonat, Organik). Ein wichtiger sicherheitsrelevanter Aspekt ist, dass die Wechselwirkung von Radionukliden mit Mineraloberflächen direkt von den geochemischen Randbedingungen abhängt. Letztere bestimmen sowohl die Speziation von Radionukliden in der wässrigen Phase als auch Charakteristika von Mineraloberflächen sowie die vorliegenden (um Sorptionsplätze) konkurrierenden Liganden. Als Konsequenz hieraus ist die Notwendigkeit gegeben, Prozesse der Sorptionsrückhaltung von Radionukliden (in Ermangelung umfassender Modellierungsmöglichkeiten) unter analogen geochemischen Bedingungen wie für die Einlagerungskammern erwartet, abzuleiten. Eine „Verallgemeinerung“ oder Extrapolation von Befunden von einer Randbedingung auf andere Randbedingungen ist ohne explizite und ggf. experimentelle Validierung nicht belastbar. Dieses ist insofern für solche Systeme kritisch, für die Hinweise auf spezifische Effekte (etwa im Carbonatsystem in MgCl_2 -Lösungen, siehe Altmaier et al. (2016)) vorliegen. Eine Diskussion des möglichen Einflusses von Organik auf die Radionuklidrückhaltung wird in Kapitel 7.3 „Sorptionsrückhaltung von Radionukliden bei Anwesenheit von Organik“ gesondert diskutiert.

• Zeitliche Entwicklung von Redoxbedingungen

In verschiedenen internationalen Projekten zur Bewertung der Sicherheit von Endlagern in Tongestein oder Kristallin wird der Einfluss von nicht-konstanten Redoxbedingungen auf geochemische Prozesse bewertet. Auch im Rahmen der WIPP, also für ein Endlager in Steinsalz, wurden Redoxprozesse als Funktion der Zeit analysiert, um die Ableitung reiner Pu(III) bzw. Pu(IV) Quellterme zu stützen. Aus Sicht des INE ist auch im Rahmen von Arbeiten zur Sicherheit der Schachanlage Asse II vermehrt Augenmerk auf mögliche Randbedingungen zu legen, in denen es als Funktion der Zeit sowohl zu einer systematischen Änderung der Lösungszusammensetzung in den Einlagerungskammern, als auch zu starken Änderungen der Redoxbedingungen kommt. Zum Beispiel wäre ein zeitlich kontrollierter Übergang von initial oxidierenden, d.h. sauerstoff-haltigen, über sauerstoff-freie bis hin zu stark reduzierenden Redoxbedingungen zu bewerten. Dieses ist im Rahmen der bisherigen Studien für relevante Radionuklide in der Schachanlage Asse II nicht erfolgt. Eine Übertragung von Aussagen zu Radionuklidlöslichkeiten oder Sorptionsrückhaltung von Radionukliden zwischen Systemen mit stark unterschiedlichen Redox-eigenschaften ist nur stark eingeschränkt möglich und tendenziell ausgesprochen unsicher bzw. falsch. Unsicherheiten, wie sich die Radionuklid-Redoxstufenverteilung in salinarer Lösung unter verschiedenen redox-beeinflussenden Randbedingungen entwickelt, sollten deshalb explizit analysiert und näher quantifiziert werden. Es sollte eine verbesserte Beschreibung der Radionuklid-Redoxchemie und ihrer zeitlichen Entwicklung für hohe Ionenstärken unter den erwarteten spezifischen Bedingungen der Einlagerungskammern in der Schachanlage Asse II angestrebt werden. Dies dient der Erhöhung der Robustheit der Aussagen zum Radionuklidquellterm auf Kammer- und Einlagerungsbereichsebene.

- Eisenkorrosion

In den Einlagerungskammern ist ein erhebliches Inventar an metallischem Eisen vorhanden. In Kontakt mit wässriger Lösung werden korrosive Prozesse ablaufen, in anoxischen Systemen z.B. die Wasserstoffproduktion bei gleichzeitiger Oxidation des Eisens. Die Abhängigkeit der Metallkorrosion und der damit verbundenen Bildung von Wasserstoffgas wird in Abschnitt 4.4 „Abhängigkeit der Metallkorrosion und Gasbildung vom geochemischen Milieu“ behandelt. Hinsichtlich der Radionuklidchemie ist zu erwarten, dass sich das Redoxmilieu unter den mittelfristig erwarteten anoxischen Bedingungen im Wesentlichen als Funktion der Eisenchemie entwickeln wird. Aufgrund des starken Einflusses von Redoxbedingungen auf die Radionuklidchemie sind Fragen der Eisenkorrosion direkt mit der Ableitung von belastbaren Radionuklidlöslichkeiten korreliert. Zudem ist bekannt, dass Actiniden stark an sekundären Eisenkorrosionsprodukten durch Sorption zurückgehalten werden, wodurch es zu einer erheblichen Retention der Actiniden in den Einlagerungskammern kommen kann. Obwohl sich die geochemischen Reaktionen und Reaktionspfade in salinaren Lösungen und niedrig salinaren Systemen generell nicht direkt vergleichen lassen, sind die relevanten Hauptprozesse der Eisenkorrosion zunächst einmal sehr ähnlich. Dementsprechend sollte hinsichtlich des „Stand von W&T“ auch für Sicherheitsbetrachtungen von Radionukliden unter salinaren Bedingungen eine Methodik und Systematik angewendet werden, wie sie in vergleichbaren Analysen für niedrig-salinare Bedingungen etabliert wurden. Als Konsequenz dieser Faktoren ist es somit sinnvoll und sicherheitsgerichtet, mittelfristig zu einer verbesserten Beschreibung der Eisenkorrosion unter salinaren Bedingungen zu kommen. Hierdurch würde ein Abbau von Ungewissheiten erfolgen und ein verbesserter Kenntnisstand realisiert. Es ist im Sinne einer nachvollziehbaren und wissenschaftlich überzeugenden Darstellung ebenfalls sinnvoll, diese Prozesse zukünftig thermodynamisch besser beschreiben und geochemisch modellieren zu können. Hierzu wäre ein entsprechendes thermodynamisches (Pitzer-)Modell für Fe(II)- und Fe(III)- Systeme abzuleiten sowie eine kritische Einschätzung relevanter Eisenkorrosionsphasen zu leisten.

 Bundesamt für Strahlenschutz						Iststandsanalyse zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II	
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 35 von 67	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Stand: 28.02.2017	
9A	24200000	EG	RZ	0003	00		

Defizit	Unzureichend genaue Bewertung der Redoxchemie von Radionukliden und redoxkontrollierenden Prozessen.
Begründung	ELK-Quelltermabschätzungen für redoxsensitive Radionuklide in salinaren Lösungen benötigen eine Einschätzung der Redoxchemie. Sicherheitsrelevante Defizite existieren hinsichtlich (a) Auswirkung der Variation von Redoxbedingungen, (b) Auswirkung von Reaktionskinetiken, (c) Eisenkorrosion und Radionuklidrückhaltung.
Relevanz	mittel. (a) W&T, (b) F&E, (c) W&T
Konsequenz, wenn Defizit nicht behoben wird	Ungewissheiten bei der Einschätzung der Auswirkung von Redoxprozessen auf Radionuklidlöslichkeit und Radionuklidsorption.
Zeitbedarf zum Beheben des Defizits	(a) kurzfristig, (b) mittelfristig, (c) mittelfristig

		Iststandsanalyse zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN
9A	24200000	EG	RZ	0003	00
					Seite: 39 von 67
					Stand: 28.02.2017

Vorversuchen von Kienzler et al. (2012) wurde beobachtet, dass Sorel-basierte Baustoffe für das Lanthanid Eu ein ähnliches Rückhaltevermögen aufweisen, wie die Sorelphase $Mg_2(OH)_2Cl \cdot 4H_2O$, die unter den spezifischen Temperaturbedingungen in den Einlagerungskammern thermodynamisch stabil ist. Darüber hinaus zeigen Langzeit-Messungen der „1:1 Gebindeexperimente“ mit zementierten Abfallsimulaten in Kontakt mit Salzlösungen eine signifikante Rückhaltung von Np (Kienzler et al., 2015). Die „1:1 Gebindeexperimente“ unter alkalischen pH-Bedingungen ergeben ähnliche Np-Sorptionskoeffizienten, wie diejenigen, die in Sorptionsexperimenten unter Laborbedingungen ermittelt wurden (Metz et al., 2005). Eine genauere Analyse der Radionuklidrückhaltung an diesen Festphasen, welche auch andere Radionuklide umfasst, ist im Rahmen einer umfassenden Einschätzung der Radionuklidrückhaltung von Bedeutung.

Sorptionsprozesse von Radionukliden an Mineralphasen finden nicht nur in den ELK statt, welche in der vorliegenden „Iststandsanalyse zum geochemischen Milieu und dem Radionuklidverhalten in den Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II“ behandelt werden. Darüber hinaus werden Sorptionsprozesse im Grubengebäude sowie im Deckgebirge auftreten. Analog zum Vorgehen bei der Beschreibung der Radionuklidrückhaltung auf Kammerebene, müssen auch für Festphasenkomponenten des Grubengebäudes oder des Deckgebirges unter den jeweils relevanten geochemischen Bedingungen für die verschiedenen Radionuklide zuverlässige Daten (z.B. K_d -Werte) zur quantitativen Beschreibung von Sorptionsrückhaltung zu Verfügung stehen.

Defizit	Unzureichend genaue Bewertung der Radionuklidrückhaltung durch Wechselwirkung an Mineraloberflächen in den Einlagerungskammern (Sorption).
Begründung	Die Radionuklidrückhaltung durch Sorption an Mineraloberflächen hängt direkt von den jeweiligen geochemischen Randbedingungen ab. Eine „Verallgemeinerung“ oder Extrapolation von Befunden von einer Randbedingung auf andere Randbedingungen ist ohne explizite und ggf. experimentelle Validierung nicht belastbar.
Relevanz	Hoch, W&T.
Konsequenz, wenn Defizit nicht behoben wird	Keine Berücksichtigung der Radionuklidrückhaltung durch Wechselwirkung an Mineraloberflächen .
Zeitbedarf zum Beheben des Defizits	mittelfristig

CORWM Report 2009

Committee on Radioactive Waste Management (CoRWM) REPORT TO GOVERNMENT
REPORT ON NATIONAL RESEARCH AND DEVELOPMENT FOR INTERIM STORAGE AND GEOLOGICAL DISPOSAL OF HIGHER ACTIVITY RADIOACTIVE WASTES, AND MANAGEMENT OF NUCLEAR MATERIALS
OCTOBER 2009

page 51

Box 2. USDOE 2006 Workshop R&D Issues

Grand Challenges

- computational thermodynamics of complex fluids and solids
- integrated characterisation, modelling and monitoring of geological systems
- simulation of multiscale systems for ultra-long times

Priority Research Directions

- mineral-water interface complexity and dynamics
- nanoparticle and colloid physics and chemistry
- dynamic imaging of flow and transport
- transport properties and *in-situ* characterisation of fluid trapping, isolation and immobilisation
- fluid-induced rock deformation
- biogeochemistry in extreme subsurface environments

Cross-Cutting Issues

- the microscopic basis of macroscopic complexity
- highly reactive subsurface materials and environments
- thermodynamics of the solute-to-solid continuum

Some Specific R&D Issues for Geological Disposal

page 111

"A deep understanding of the fundamental physical and chemical processes that control migration of chemical constituents underground is essential for safe and effective sequestration ... of radioactive waste. Building that understanding will require a new generation of experiments and computational models... new laboratory and field techniques and perhaps most importantly, a continuing supply of broadly trained geoscientists."

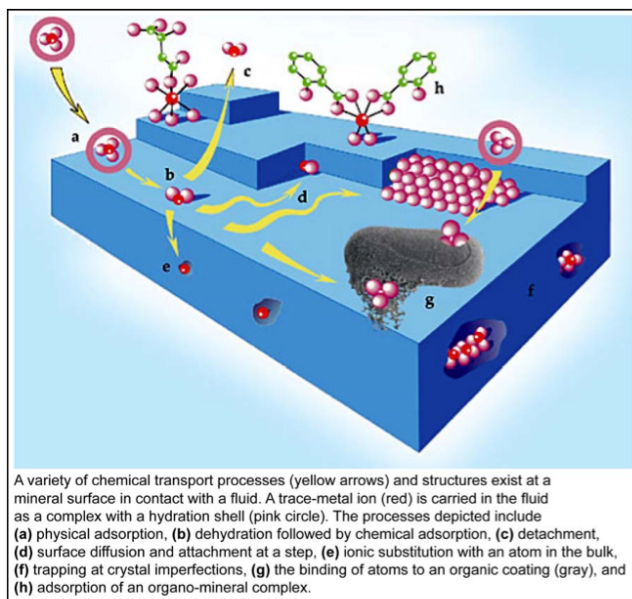


Figure 6. Adsorption Processes
Source: DePaolo and Orr, 2008.

Ilgen, A.G., Borguet, E., Geiger, F.M. et al.
[Bridging molecular-scale interfacial science with continuum-scale models.](https://doi.org/10.1038/s41467-024-49598-y)
Nat Commun 15, 5326 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41467-024-49598-y>
Published: 22 June 2024

Fig. 9: Probabilistic nature of surface sites and their reactivities.

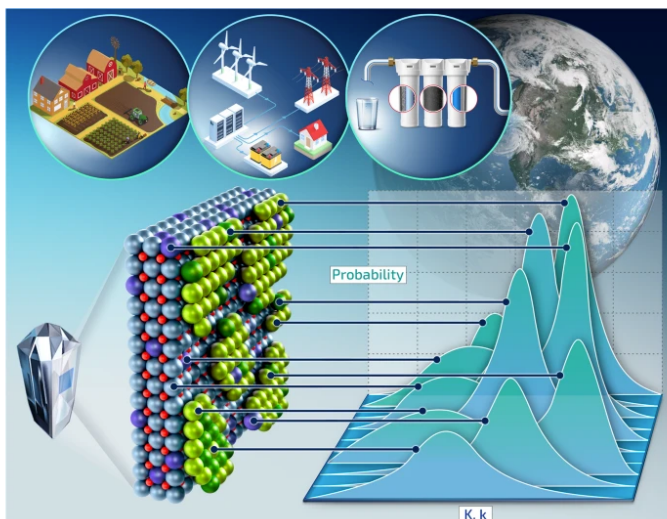


Fig. 9 of Ilgen et al., 2024
Schematic representation of various surface structures on a single crystal surface that have reactivities best represented by a distribution of equilibrium constants (K) and reaction rate constants (k). These dynamic surface reactions include solvation, surface complexation, and attachment-detachment processes due to dissolution or precipitation. Chemistry of solid-water interfaces is crucial for understanding environmental fate and transport, and for applications such as water treatment, conventional and unconventional energy, and agriculture (all of which are represented with symbols in the upper portion of the figure).

page 117

Box 7. Radionuclide Speciation

Many of the elements which are important in geological disposal (e.g. iodine, technetium, uranium, neptunium, plutonium) can access different oxidation states with very different chemical properties, and hence may be present as different complexes with bound water and other ligands (Runde, 2000). The chemical form will control solubility and subsequent sorption. In the extreme (carbon-14), speciation changes may even affect whether a radionuclide is present in the solid, liquid or gas phases. Chemical speciation is also influenced by biological processes, either directly through entrainment of a radionuclide in active metabolic processes, or indirectly, through reaction of a radionuclide with a biogenic chemical species.

A chemical reaction will only proceed when the system as a whole moves from a higher to a lower energy.

- A reaction which proceeds rapidly to the lower energy state is said to be under "thermodynamic control".
- However, the existence of an energetic driving force does not necessarily mean that the reaction will occur to any significant extent because the reaction may proceed slowly. In such a case, the reaction is said to be under "kinetic control".

It is relatively easy to predict the thermodynamic end state of a reaction, but many reactions which are important in geological disposal, for example reaction of rocks with alkaline fluids, or the crystallisation of minerals, are kinetically controlled and, because the progress of such a reaction will depend on the time elapsed, it is much harder to predict the behaviour of such systems. Several key processes relevant to geological disposal are in practice under kinetic control and some, such as

- colloid-mediated transport, represent major uncertainties in establishing the Geologic Disposal Facility (GDF) safety case (King et al. 2001).
- Biological effects can affect the path of a reaction;
 - for example, CO_2 is thermodynamically unstable in strongly reducing conditions but the kinetics of chemical reduction to CH_4 are so slow that the reaction essentially does not occur.
 - However, biotransformation by some micro-organisms of CO_2 to CH_4 is efficient, so a system with appropriate biological activity will contain CH_4 , whereas one which cannot support bioreduction will contain CO_2 .

Multiphase Fluid-Solid Interactions in Perturbed Geochemical Environments

Over a wide range of scenarios, the thermodynamic properties of complex geological fluids and solids, and the reaction rates among phases and species, must be known to define the critical environmental parameters that control migration or immobilization of wastes,

Box 8. Mineral Surface Reactivity

At the molecular level, the surfaces of minerals are very reactive through a range of different mechanisms. Some, such as the feldspar surface, undergo a series of pH-dependent leaching, dissolution and precipitation reactions, leading to the formation of altered and secondary layers on the surface (Chardon et al., 2006) while others interact through dissolution and reprecipitation, which leads to overturn of the surface (Morse & Arvidson, 2002). These surfaces interact with solutes by a range of processes, including inner- and outer-sphere surface complex formation, surface precipitation and other poorly defined interactions. Although they differ in the detail of their mechanisms, and this has important implications for mobility, these are often collectively referred to as "sorption" reactions (e.g. Brown et al., 2007).

Box 9. Modelling

At a spatial scale of metres to hundreds of metres, which is appropriate to geological disposal, given the complexity of both the engineered and natural components of the GDF, host rock and biosphere, and given the timescale over which the safety of the GDF must be assessed, it is necessary to use predictive computer models. These are often referred to as reactive transport models, and many of these are now very sophisticated, incorporating multiphase flow and detailed description of the system (Steeffel et al., 2005). However, these models inevitably incorporate considerable simplifications and approximations.

There is also a range of modelling approaches which can be used to understand interaction of radionuclides with surfaces at the molecular level, complementing experimental studies of sorption reactions. Density functional theory is well established and is now sufficiently developed to describe complex elements such as actinide ions in solid matrices or adsorbed on surfaces (see e.g. Skomurski et al., 2006). Although such modelling is far from routine, draws heavily on very demanding experiments, and remains very challenging, it offers the prospect of understanding and predicting reactions in complex, environmentally relevant systems at a fundamental, molecular level.

The integration of this molecular scale modelling, which is soundly rooted in physical and chemical principles, and prediction over much larger spatial and time scales, which is needed to assess GDF performance, remains very difficult. Nevertheless, if the gap between these different scales and approaches can be bridged, the product will be a powerful predictive tool. The USDOE has identified three Grand Challenges in the geosciences, two of which centre around this particular question (USDOE, 2008).

page 117 of 151

Multiphase Fluid-Solid Interactions in Perturbed Geochemical Environments

"Over a wide range of scenarios, the thermodynamic properties of complex geological fluids and solids, and the reaction rates among phases and species, must be known to define the critical environmental parameters that control migration or immobilisation of wastes." (USDOE, 2008a)

A.72 It is accepted (USDOE, 2008a) that the emplacement of radioactive waste into a geochemical environment that has previously reached a steady or equilibrium state over a relatively long time will lead to reactions among minerals, pore waters, and the wastes or their engineered container/buffer system. The reactions and interactions triggered by perturbations to the original in situ conditions may be both sudden and gradual, because the changes in temperature and gas pressure, chemical gradients, oxidation-reduction conditions, or radiation fields are non-linear and subject to feedback effects.

A.73 Most fluid in fine-grained and/or low permeability rocks (e.g., shales, bentonite, many igneous rocks), is present as nanometre-scale fluid films and in submicron-scale pores (USDOE, 2008a). This leads to mesoscopic reaction and transport rates that are governed by microscopic fluid-mineral surface environments. Transport of contaminants into these microenvironments is therefore an important first step leading to immobilisation on mineral surfaces or incorporation into minerals by precipitation, coupled dissolution-precipitation, or solid state diffusion (e.g. Hoskin & Burns, 2003). Prediction of whether immobilisation of radionuclides may occur under the conditions that evolve as a disposal facility and its wastes change over time is important for assessment of GDF performance.

A.74 Almost any reaction between a GDF and emplaced wastes and EBS will result in chemical changes that are both kinetically and thermodynamically regulated (e.g. Grambow, 2006; Geisler et al., 2007; Putnis & Geisler, 2007). Hence, predictive theories are required that link relevant equilibria to reaction rates and mechanisms. These need to be founded on an integration of experimental, analytical and computational approaches. A key problem in applying reactive transport modelling to a GDF lies in quantifying the relative roles of surface reactions and diffusion processes on overall reaction rates (e.g. Grambow, 2006). There is at present no general model that can account for how coupled processes influence transport mechanisms and chemical reactions at grain surfaces and boundaries, in fluid films, and in pore throats and pores. This means that extensive experimentation is required. Even then in the absence of an integrated and robust theoretical model the mineral reaction rates obtained will apply only close to the chemical systems for which they were measured, and the extent of process coupling in these is usually unknown.

A.75 To add to the level of complexity, multiphase fluid systems are likely to prevail in engineered systems designed for geological disposal of nuclear waste (USDOE, 2008a). However, current understanding of such multiphase systems at 40- 110°C and 2-10 MPa is very limited, and generally confined to macroscopic thermodynamic models for H₂O-CO₂ and H₂O-CO₂-NaCl-KCl at low salinities. The macroscopic models do not take into account the documented effects of surface tension on thermodynamic properties of aqueous species and the partial pressures of gases or supercritical fluids. Furthermore, mass transfer between fluid phases can alter the composition of those fluids. For example, the generation of fluid (gas) from radioactive decay in a repository may displace water from pore and compacted buffer space, leaving saline brine films on mineral surfaces, and these brine films may stimulate surface chemical reactions that preferentially degrade radwaste canisters.

A.76 These considerations apply to assessment of the impact of alkaline fluids on materials deposited in a GDF, including bentonite buffer and, potentially, vitrified HLW if and when canisters corrode and fail (USDOE, 2008b; Grambow, 2006; Geisler et al., 2007). As such alkaline fluids may be generated through the interaction and equilibration of groundwaters with cementitious materials, GDF designs that limit the use of cement in the environments into which HLW is to be deposited have clear advantages (NUMO, 2004).

page 123 of 151

Microbiology

A.95 Biological, and particularly microbiological processes, have considerable potential to influence performance of a GDF, for example through accelerated degradation of e.g. cemented wastes (Avaim et al., 2004; Rogers et al., 2003), corrosion of steel containers (Landoulsi et al., 2008; Xu et al., 2008), perturbation of biogeochemical conditions, generation of colloids and complexants (Gaona et al., 2008; Glaus and Van Loon, 2008) and modification of flow paths (Suchomel et al., 1998; Ross et al., 2007).

A.96 The microbial ecology of the GDF will be complex for several reasons. First, it is very likely that there will be an indigenous microbial community in the host rock formations. This will be perturbed during construction and exposed to a very diverse array of immigrants, many of which could potentially colonise. On closure and resaturation, when anaerobic conditions are reinstated, the new community will evolve further. Evolution in community composition and genomes will be driven by factors such as pH (potentially very high), temperature, the radiation field, water availability (possibly low in a highly compacted bentonite buffer or an evaporite geology) and generation of hydrogen as an electron donor. In any event, the microbial community will certainly not return to its pristine state. Thus, microbial processes represent major uncertainties in the performance of a GDF.

A.97 While many aspects of a GDF's microbial ecology will be site specific, there remains a requirement to conduct generic research and build essential capability, for example in techniques for the sampling and characterisation of subsurface microbial communities, which are technically very difficult (Pedersen, 2002); the ecology of high pH, anaerobes and thermophiles; or the ecology of radioactive, hydrogen-rich systems.

Temporal Evolution of Geosphere

A.98 Temporal evolution of the geosphere is poorly understood over timescales of one hundred to one million years. Direct experimental observations and human induced perturbations (e.g. effects of oil and gas extraction or mining) are all based on short time periods of less than 100 years (often substantially less), whereas observations of geosphere evolution based on geological analogues are on long timescales (10 thousand to 100 million years).

CORWM Document 2543, October 2009

Pages 124, 125 of 151

A.99 Temporal evolution of the geosphere will potentially produce significant changes in groundwater chemistry, regional groundwater gradients, rock hydraulic properties, geochemical properties (including mineralogical surfaces for adsorption), mechanical loading, microbial ecology and sea level. Evolution of the geosphere may involve gradual change such as mineralisation of fracture surfaces causing a gradual decrease in local permeability and increase in mechanical strength, or may be much more rapid as result, for example, either of climate change causing rapid global temperature change or of earthquake activity. Isotope geochemistry can provide data on evolution of past geochemical environments (over 100 to one million year timescales). However, it is not possible to determine from these data the rate of individual mineralisation episodes (e.g. short episodic pulses of rapid fluid movement versus constant time averaged flow rates); there is also no clear basis for using such data to predict the future.

A. 100 To better characterise geosphere evolution and reduce uncertainty in model predictions, CoRWM believes that a fundamental mechanistic understanding is required of the processes governing physical, chemical and microbiological evolution of the geosphere. Further, to validate such models, new field analogues should be sought that illuminate the role of individual processes in geosphere evolution and are applicable to the timescales appropriate for geological disposal.

Radionuclide Movement in the Biosphere

A.101 In the geological disposal context "biosphere" means soils, surface waters, sediments, the atmosphere and the animals and plants that live in these parts of the environment, including humans. It is clear that, over the timescales of interest in geological disposal, it is not possible to predict how the surface environment at any particular site will change, nor how plants and animals will evolve. The approach used for the purposes of developing GDF safety cases is to carry out calculations based on a range of possibilities for temporal changes in the surface environment, all with the characteristics and behaviour of humans, other animals and plants taken to be as they are in similar environments today. This is known as the "reference biosphere" approach (Health Protection Agency, 2009). Typical safety case calculations employ several reference biospheres, each for a different climate state that could occur at the future at a GDF site. The states differ in aspects such as temperature and rainfall, and, for coastal sites, sea level.

A.102 The models and data required for the reference biosphere approach largely exist. The models have been developed over many years using experimental and observational data (for example, on the movement of radionuclides routinely discharged to air and sea from nuclear facilities). Since the whole 'calculational' approach is stylised, it is unnecessary to perform uncertainty analyses.

A.103 The adoption of the reference biosphere approach means that there is a limited requirement for biosphere R&D for geological disposal safety case purposes. This is not to say that such R&D is not needed for other purposes, or that the knowledge gained in other contexts should not be used for GDF safety cases. There may also be a need for R&D to improve predictions of radionuclide movement through the geosphere-biosphere interface (for example, movement from rocks to soils and sediments).

Radioactive Waste Briefing Number 21, September 2009

Nuclear Free Local Authorities (NFLA) Secretariat response to the:
COMMITTEE ON RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT'S
'REPORT ON NATIONAL RESEARCH AND DEVELOPMENT FOR INTERIM
STORAGE AND GEOLOGICAL DISPOSAL OF HIGHER ACTIVITY RADIOACTIVE
WASTES, AND MANAGEMENT OF NUCLEAR MATERIALS'

... the Nuclear Energy Agency (NEA) held a workshop on 'Sorption' (the capacity of surfaces to pick out chemicals from the liquid that flows over them) in Oxford in May 1997.17
It is recommended that CoRWM recognise the possibility that it may turn out to be impossible to predict with sufficient confidence the risk associated with radioactive waste burial.

Research and Development for Management of Nuclear Materials

Response to Committee on Radioactive Waste Management's call for fact checking:

Report on National Research and Development for Management of Nuclear materials, and Interim Storage and Geological Disposal of radioactive Wastes
Submitted 14 May 2009

Response of the UK Government and the Devolved Administrations of Northern Ireland, Scotland and Wales to

the Committee on Radioactive Waste Management's (CoRWM) report on "National Research and Development for Interim Storage and Geological Disposal of Higher Activity Radioactive Wastes, and Management of Nuclear Materials".

Memorandum by the Committee on Radioactive Waste Management (CoRWM) 2010

Karlsruher Institut für Technologie

Biannual Report 2020/21

Institute for Nuclear Waste Disposal
By H. Geckeis, M. Altmair, S. Fanghänel

Smart-Kd in der Langzeitsicherheitsanalyse - Anwendungen (SMILE)

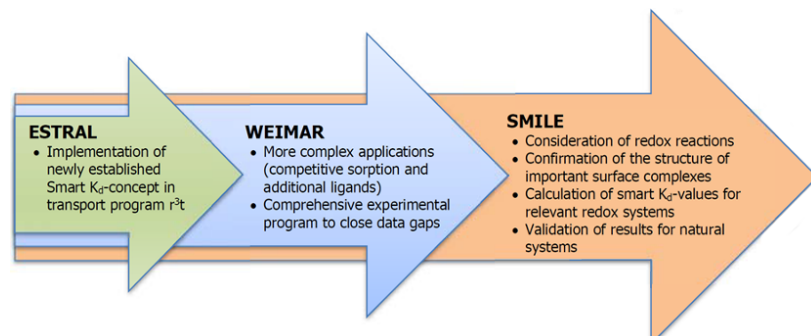
Project period: 9/2018 - 2/2022

Besides batch sorption and titration experiments, advanced spectroscopic techniques, e.g.

- time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS),
- surface x-ray diffraction (crystal truncation rod/resonant anomalous x-ray reflectivity CTR/RAXR),
- attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR FTIR) and
- UV-Vis.

will be used to **generate a process understanding on the molecular level**. This is the prerequisite to deduce reliable surface complexation models and parameters, which in turn allow the calculation of smart K_d-matrices. Based on the comprehensive and updated database, large-scale calculations will be performed to predict the propagation of radioactive contaminants for two different sites in Germany.

<https://www.smartkd-concept.de>



Data from both research projects, together with published results now form a more comprehensive and reliable database for the application of the smart K_d-concept. This new concept is mainly based on surface complexation modeling and ion exchange. It applies the component additivity approach for competitive mineral-specific sorption to calculate realistic distribution coefficients for natural sediment and rock systems over a wide range of environmental parameters (e.g. pH, ionic strength, concentration of dissolved inorganic carbon and calcium). This new methodology has various benefits:

- rapid computation of K_d-values for large numbers of environmental parameter combinations, including ones with experimentally difficult-to-access conditions,
- impact of spatial and temporal variable geochemistry is considered in PA models,
- efficiency in computing time is ensured for long time scales and large areas, and
- uncertainty and sensitivity analyses are also provided.

Eu(III) reactive transport modeling: The "smart-Kd" approach

June 2016

Conference: Goldschmidt Conference At: Yokohama, Japan Volume: Goldschmidt Abstracts, 2016 307

Susan Britz, U. Noseck, Wolfgang Durner, Johannes Lützenkirchen

Bundesamt für die Sicherheit nuklearer Entsorgung

Das BASE ist eine Ressortforschungseinrichtung des Bundes und betreibt Forschung zur Erfüllung seiner Amtsaufgaben. Die Forschung des BASE deckt die Themenfelder Endlagersuche, Beteiligung, Nukleare Sicherheit, Zwischenlagerung und Transport ab.

Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe

Abschlussbericht der Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe, 19.07.2016

Eine Suche im Abschlussbericht nach dem Begriff "geochemi" ergibt keine Treffer

Bundesgesellschaft für Endlagerung radioaktiver Abfälle (BGE)

Adv. Geosci. (ADGEO), 58, 109–119, 2023 (18 Jan 2023)

TransPyREnd: a code for modelling the transport of radionuclides on geological timescales

Christoph Behrens, Elco Luijendijk, Phillip Kreye, Florian Panitz, Merle Bjorge, Marlene Gelleszun, Alexander Renz, Shorash Miro, and Wolfram Rühaak

The aforementioned processes can be included into a set of coupled differential equations, namely one equation for each of the *n_s* radionuclides considered. The 1D transport equation for the nuclide with the index *i* reads (compare i.e. Bear, 1972; de Marsily, 1986; Kinzelbach, 1992; Clausen, 2003)

$$\underbrace{\phi_i R_i \frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{Concentration change}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} (D_{e,i} \frac{\partial c_i}{\partial x})}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{q c_i}_{\text{Advection}} + \underbrace{\sum_j (R_j \phi_j c_j \lambda_{i,j}) - R_i \phi_i c_i \Lambda_i}_{\text{Decay}} + \underbrace{W_i}_{\text{Source term}} \quad (1)$$

Here, *c_i* is the amount of nuclide *i* per fluid volume, measured in molm⁻³. *R_i* is the retardation factor, defined as

$$R_i = 1 + \frac{K_{a,i} \rho_b}{\phi_i} \quad (2)$$

and is the factor by which sorption slows down transport due to advection and diffusion.

K_{a,i} is the linear equilibrium sorption coefficient, *ρ_b* is the bulk density of the rock, and *φ_i* is the accessible porosity. *D_{e,i}* is the effective diffusion coefficient,

Bear, J.: Dynamics of Fluids in Porous Media, Dover Publications, Inc., New York, ISBN13 9780486656755, 1972

de Marsily, G.: Quantitative Hydrogeology, Academic Press, San Diego, ISBN 9780122089169, 1986

Kinzelbach, W.: Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser, 2nd Edn., Oldenbourg, ISBN 9783486263473, 1992.

Clausen, C.: SHEMAT and Processing SHEMAT – Numerical Simulation of Reactive Flow in Hot Aquifers, Springer, Heidelberg-Berlin, Berlin, Heidelberg, https://doi.org/10.1007/978-3-642-55684-5_2003.

BGE-Email vom 9.12.2024

Die geochemischen Eigenschaften und Wechselwirkungen im Endlagersystem sind für die BGE von großem Interesse, schließlich dürfen sich die daraus resultierenden Prozesse nicht negativ auf den sicheren Einschluss auswirken.

Die BGE hat dazu das Forschungsprojekt PARFREI initiiert. Ziel der Forschungsarbeiten ist die Bereitstellung belastbarer und robuster quantitativer Daten für die repräsentativen vorläufigen Sicherheitsuntersuchungen (rvSU) hinsichtlich der Freisetzung, Löslichkeit und Sorption von Radionukliden. Zudem soll damit die transparente Darstellung des jeweiligen zugrundeliegenden Prozessverständnisses für die Ableitung der Daten auf Basis des internationalen Stands von Wissenschaft und Technik ermöglicht werden. An dem Forschungsprojekt sind das Institut für Nukleare Entsorgung (INE) am Karlsruher Institut für Technologie, das Institut für Ressourcenökologie des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf (HZDR) sowie das Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK) des Forschungszentrums Jülich GmbH beteiligt. Abschlussberichte zu den einzelnen Forschungsarbeiten werden von den beteiligten Forschungsinstitutionen verfasst.

Um die Löslichkeiten von Radionukliden, Spaltprodukten und Matrixelementen wie Baumaterialien und Mineralphasen des umgebenden Wirtgesteins berechnen zu können, greift die BGE auch auf die Thermodynamische Referenzdatenbank (THEREDA) zurück.

Im aktuellen Schritt 2 der Phase I des Standortauswahlverfahrens berechnet die BGE im Rahmen von Prüfschritt 3 der rvSU den Massen- und Stoffmengenauswurf für zu erwartende Entwicklungen. Hierzu greift die BGE auf das „Transportmodell in Python für Radionuklide aus einem Endlager“ (TransPyREnd) zurück. Weitere Informationen zum Transportmodell können Sie der Publikation zum Modell entnehmen:

Behrens, C.; Luijndijk, E.; Kreye, P.; Panitz, F.; Borge, M.; Gelleszun, M.; Renz, A.; Miro, S.; Rühaak, W. (2023): [TransPyREnd: a code for modelling the transport of radionuclides on geological timescales](https://doi.org/10.5194/adgeo-58-109-2023). Adv. Geosci., Bd. 58. S. 109 – 119. ISSN 1680-7359. DOI: <https://doi.org/10.5194/adgeo-58-109-2023>

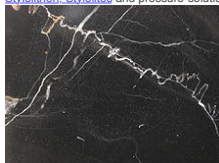
Wie dieses Modell in den aktuellen Betrachtungen verwendet wird, hat die BGE unter anderem auf der Veranstaltung „Tage der Standortauswahl“ in Goslar dargestellt. Ein Fachposter zum Thema können sie unter diesem Link herunterladen: 20240322_Poster_TdSA_2024_Transportmodellierung_barrierefrei.pdf

Modellierung des Radionuklidtransports im Tongestein im Rahmen der repräsentativen vorläufigen Sicherheitsuntersuchungen
Dr. Stephanie Zeunert, Dr. Christoph Behrens, Dr. Marlene Gelleszun, Dr. Shorash Miro, Dr. Phillip Kreye / Bereich Standortauswahl

Geochemistry

Beispiele für Besonderheiten der geochemischen Prozesse

- P. Ortoleva, Merino, Moore and Chatham: [Geochemical Self-Organization I: Reaction-Transport Feedbacks and Modeling Approach](#), Am.J. Sci., 287, 979-1007, 1987
- SUMMARY AND CONCLUSIONS
Disequilibrium can create mineralogical or textural patterns in geochemical systems in which reaction and transport operate and interact; the process is termed geochemical self-organization, and it should be widespread in rocks because both reaction-transport feedbacks and disequilibrium are the rule rather than the exception in geochemical systems. Indeed, rocks of all kinds can display a number of mineralogical or textural patterns that are not inherited and must therefore result from some type of spontaneous self-organization. Criteria to establish that a given textural or mineralogical or chemical pattern is indeed non-inherited vary depending on the specific pattern at hand and in general include field, petrographic, and chemical considerations. Many examples are given and referenced in the text. The generation of a self-organization pattern comes about when a given feedback is triggered by noise and driven by disequilibrium. Only isothermal reaction-mass transport feedbacks are considered here for simplicity; the possibilities for self-organization increase vastly if the feedbacks include energy transfer. The operation of the following feedbacks is studied qualitatively and in detail:
1. Where reactive water flows through a rock, at points where the porosity is initially higher than elsewhere the local flux of reactive water is also higher than elsewhere, and so the local dissolution rate becomes higher; this in turn makes the local porosity and permeability even greater. This reactive infiltration instability should cause reaction fronts to become fingered or scalloped.
2. In the supersaturation-nucleation-depletion cycle, as a reaction front sweeps through a rock and causes supersaturation of the fluid at a point A with respect to a given mineral, nucleation and growth of the mineral take place at A but cannot happen again until the front travels far enough downflow from A, because the mineral precipitated at A precludes further nucleation in its neighborhood by consuming coprecipitates. This instability can give rise to evenly spaced bands of authigenic cements (bands that may also become scalloped by the reactive infiltration instability).
- [Styrolithen, Stylolites and pressure-solution seams \(Quelle\)](#)



- Michael Heap, Thierry Reuschlé, Patrick Baud, François Renard, Gianluca Iezzi, [The permeability of stylolite-bearing limestone](#), Journal of Structural Geology, Volume 116, November 2018, Pages 81-93.
- Malvoisin, B., & Baumgartner, L. P. (2021). [Mineral dissolution and precipitation under stress: Model formulation and application to metamorphic reactions](#), Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 22, e2021GC009633. <https://doi.org/10.1029/2021GC009633>
- [Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes](#), May 2016

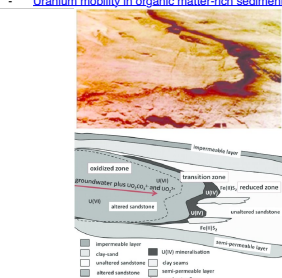


Fig. 1. Roll front deposit. Photograph showing reaction zone (taken from AREVA, published in Renard and Beucher (2012)). Image size represents approximately 8 m. Conceptual diagram of a uranium roll-front deposit in cross-section. Oxidised groundwater moves from left to right. The roll front associated interface moves in the same direction. Mineralised U(VI) precipitates along the transition zone as shown in black. Modified from Ilger et al. (1987), Yue and Wang (2011) and Langmuir (1997).

- Richard M. Kettler, David B. Loope, Karrie A. Weber, and Paul B. Niles, [Life and Liesegang: Outcrop-Scale Microbially Induced Diagenetic Structures and Geochemical Self-Organization Phenomena Produced by Oxidation of Reduced Iron](#), Astrobiology Vol. 15, No. 8, Published Online: 14 August 2015 (zugrunde liegender Prozess prinzipiell beschränkt auf cm-Dimensionen?)

International Workshop on How to integrate geochemistry at affordable costs into reactive transport for large-scale systems February 5 - 7, 2020 [Abstract Book](#)

The focus of the workshop was:

- 1) To provide and discuss existing geochemical concepts in reactive transport modelling to describe sorption and related retardation processes of contaminants on a variety of sediments and rocks.
- 2) To explicitly set focus on large-scale natural systems as experienced, e.g., in nuclear waste disposal, carbon capture & storage, environmental remediation, or geothermal applications.
- 3) To explore how the discussed approaches can be integrated at affordable costs into current paradigms in THMC models and long-term safety assessments in general.

Bounding Computation and Complexity for Reactive Transport on Supercomputers: A Perspective from the Nuclear Waste Repository Performance Assessment Community

Glenn Hammond*, Peter Lichtner*, Paul Mariner*, David Sevougian*, Emily Stein*

*Sandia National Laboratories

+OFM Research, University of New Mexico

Simulation of geologic repositories for nuclear waste pushes computational resources to their limits. To be effective and predictive, performance assessment (PA) calculations must couple multiple processes, such as thermal, hydrologic, mechanical, and chemical (THMC), over spatial scales ranging from pore to field scale. Large statistical ensembles of these million-year simulations are generally required to account for uncertainties in the available data, future scenarios and conceptual representation.

The US Department of Energy leverages a balance of mechanistic and reduced-order modeling (ROM) and high-performance computing (HPC) to address these demanding computational requirements for PA in its development of the GDSA (Geologic Disposal Safety Assessment) Framework. The use of reduced-order approximations to THMC process models can lessen computational burden by reducing memory and runtime requirements, while supercomputing can expand available memory and processing power, enabling increased complexity and sophistication. Both ROM and HPC make ensemble-based, large-scale, long-time performance assessment more tractable.

In developing simplified geochemical process models, it is advantageous to first delineate the HPC resources required to simulate mechanistic reactive transport on a large, realistic problem domain. Reduced-order geochemical process models can then be employed on the same problem domain with similar HPC resources in order to quantify the computational savings produced by using the simplified model. For instance, comparing the parallel performance (runtime and scalability) of solute transport with linear sorption (or even solute transport alone) to that of multicomponent reactive transport with aqueous speciation and surface complexation bounds the computational requirements for sorption processes. To this end, we present a comparison of computational performance for reactive transport modeling on a large HPC cluster – specifically, a comparison of PFLOTTRAN performance for representations of the sorption process over a large spatial domain: equilibrium and multi-rate kinetic surface complexation vs. linear sorption.

Sandia National Laboratories is a multimission laboratory managed and operated by National Technology & Engineering Solutions of Sandia, LLC, a wholly owned subsidiary of Honeywell International Inc., for the U.S. Department of Energy's National Nuclear Security Administration under contract DE-NA0003525. SAND2019-13626 A

LAB-LYSIMETER MODELLING

Daniel Jara Heredia¹, Marcus Böhm¹, Arno Mårten¹, Volker Hormann², Dirk Merten¹, Thorsten Schäfer¹

¹ Friedrich-Schiller-Universität Jena (FSU), Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie, Jena, Germany

² Universität Bremen, Institut für Umweltphysik (IUP), Bremen, Germany

The complex soil-liquid system is not trivial to model due to several reasons such as

- limited spatial resolution of data,
- lack of knowledge on the interplay between the different components (e.g. microbes),
- mathematical ill-conditioned systems,
- the difference heterogeneities among soils, etc.

We approach such complex system by using a sorption component additive approach (Hormann 2015; Hormann and Fischer 2013), which is made up of

- illite as main active component in clay (Bradbury and Baeyens 2000; Bradbury and Baeyens 2009a, 2009b),
- hydrous ferric oxides (Dzombak and Morel 1990) and
- humic substances (Tipping, Lofts, and Sonke 2011; Marsac et al. 2017).

Although, this chemical system can be solved within the classical reactive transport approach at the continuum scale where each representative element volume is in general treated as a batch reaction, the exploration of new techniques such as smart-Kd (Stockmann et al. 2017) or surrogate models (Jatnieks et al. 2016) is nowadays a must for two main reasons:

1. reduction of the computational time, since usually the computational time of chemistry is higher than the one of transport (van der Lee et al. 2003),
2. reduction of the complexity of the chemical system, e.g. Tipping model VII requires more than 50 mass action laws for each cation that interacts with the humic substance, making it

prone to multiple assumptions.

Smart Kd

WM2014 Conference, March 2 – 6, 2014, Phoenix, Arizona, USA

New Methodology for Realistic Integration of Sorption Processes Safety Assessments - 14153

U. Noseck*, S. Britz*, J. Flügge*, J. Mönig*, V. Brendler**, and M. Stockmann**

* GRS Braunschweig, Theodor-Heuss-Str. 4, D-38122 Braunschweig, Germany

** Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, P.O.Box 510119, D-01314 Dresden, Germany

Chemosphere, Volume 187, November 2017, Pages 277-285

Smart Kd-values, their uncertainties and sensitivities - Applying a new approach for realistic distribution coefficients in geochemical modeling of complex systems

full article, Supplement

M. Stockmann, J. Schikora, D.-A. Becker, J. Flügge, U. Noseck, V. Brendler

Highlights

- Innovative and efficient method to apply realistic distribution coefficients.
- Statements to uncertainty and sensitivity of distribution coefficients.
- Smart Kd-matrices for application in reactive transport (migration) codes.
- Improved tool for risk assessment for contaminants in the environment.
- Guidance of necessary R&D by identification of most relevant parameters for sorption.

smart Kd matrix



https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0045653517313395-fig1_lrg.jpg

GRS - 297, 2012

Realistic Integration of Sorption Processes in Transport Codes for Long-Term Safety Assessments

Ulrich Noseck (GRS), Vinzenz Brendler (HZDR), Judith Flügge (GRS), Madlen Stockmann (HZDR) et al.

GRS - 500, 2018

Smart Kd-Concept for Long-term Safety Assessments

Extension towards more Complex Applications

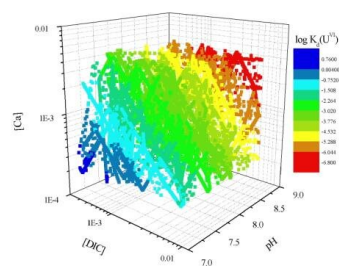
Ulrich Noseck (GRS), Vinzenz Brendler (HZDR-IRE), Susan Britz (GRS), Madlen Stockmann (HZDR-IRE), et al.

Smart Kd-concept based on Surface Complexation Modeling

Madlen STOCKMANN¹*, V. BRENDLER¹, J. SCHIKORA¹, S. BRITZ², J. FLÜGGE² AND U. NOSECK²

¹ Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, D-01328 Dresden, Germany, m.stockmann@hzdr.de (*presenting author)

² GRS Braunschweig, D-38122 Braunschweig, Germany



Smart Kd-Concept for Long-Term Safety Assessments: Extension towards More Complex Applications.

Technical Report GRS-500, GRS: HZDR.

Noseck, U., Brendler, V., Britz, S., Stockmann, M., Fricke, J., Richter, C., Lampe, M., Gehrke, A., Flügge, J., 2018.

... Allerdings konnten nicht alle Randbedingungen mit den bisher verwendeten Modellen und thermodynamischen Daten adäquat abgebildet werden. Die Voraussetzung für eine bessere Beschreibung ist ein verbessertes Verständnis der beteiligten Prozesse. Um dies zu erreichen, sind weitere Batchexperimente erforderlich.

... Generell ist die Charakterisierung der Struktur der Oberflächenkomplexe ein wichtiger Aspekt bei der Absicherung der verwendeten Oberflächenkomplexmodelle.

Smart Kd-concept for long-term safety assessments. Extension towards more complex applications

U Noseck, S Britz, J Fricke, A Gehrke, J Fluegge, V Brendler, M Stockmann, C Richter...

2018-ins-iaea.org

[smart Kd Site:researchgate.net](https://www.researchgate.net/publication/328111111_Smart_Kd-concept_for_long-term_safety_assessments_Extension_towards_more_complex_applications)

Workshop zum Forschungs- und Entwicklungsbedarf der BGE als Vorhabenträgerin gemäß Standortauswahlgesetz

Verweis auf Anhang 5, der aber weder Teil des Dokuments, noch im Dokument verlinkt ist

40 Jahre Forschung und Entwicklung für die sichere Endlagerung hochradioaktiver Abfälle:

Wo stehen wir?

Wissenschaftlicher Bericht FZKA-PTE Nr. 11, 10./11. Juni 2008

Schwerpunkte zukünftiger FuE-Arbeiten bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle (2011 – 2014)

Projekträger Karlsruhe, Wassertechnologie und Entsorgung (PTKA-WTE), Karlsruher Institut für Technologie, Juli 2012

Seite 32

6. FuE-Schwerpunkte und FuE-Themen

Qualifizierung von Modellen und Reduzierung von Ungewissheiten

- Anwendung existierender oder Entwicklung neuer Methoden und Verfahren für die Qualifizierung von Modellen zur Beschreibung thermischer, geomechanischer, hydraulischer und (geo)chemischer Prozesse (THMC-Kopplung)
- Qualifizierung von Grundwasserströmungs- und Transportmodellen durch Labor- und Insitu-Untersuchungen
- Überprüfung der Übertragbarkeit der Aussagen von Laboruntersuchungen auf Technikums- und reale Systeme
- Verbesserung der Aussagesicherheit von Langzeitsicherheitsanalysen
- Entwicklung von Methoden zum Abbau von Ungewissheiten
- Untersuchung relevanter Prozesse bzw. relevanter Indikatoren in natürlichen oder historisch-anthropogenen Systemen, die zur Erhöhung des Vertrauens in das Prozessverständnis oder die Simulationsergebnisse beitragen

einzelne Publikationen

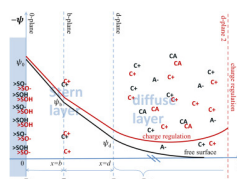
Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces 2024, Pages 215-229

Thermodynamic models of solid-liquid-interface chemistry - free surfaces and charge regulation boundary conditions

Frank Heberling, Johannes Lützenkirchen, Teba Gil-Diaz

Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Nuclear Waste Disposal, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Friedrich Schiller University Jena, Institute for Geosciences, Jena, Germany



Nature Communications volume 15, Article number: 5326 (2024)

Bridging molecular-scale interfacial science with continuum-scale models

Anastasia G. Ilgen, Eric Borguet, Franz M. Geiger, Julianne M. Gibbs, Vicki H. Grassian, Young-Shin Jun, Nadine Kabengi & James D. Kubicki

Anastasia G. Ilgen, Geochemistry Department, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 87123, USA

Eric Borguet, Department of Chemistry, Temple University, Philadelphia, PA, 19122, USA

Franz M. Geiger, Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, IL, 60208, USA

Julianne M. Gibbs, Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton, AB, T6G 2G2, Canada

Vicki H. Grassian, Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, La Jolla, CA, 92093, USA

Young-Shin Jun, Department of Energy, Environmental and Chemical Engineering, Washington University in St. Louis, St. Louis, MO, 63130, USA

Nadine Kabengi, Department of Geosciences, Georgia State University, Atlanta, GA, 30302, USA

James D. Kubicki, Department of Earth, Environmental and Resource Sciences, The University of Texas at El Paso, El Paso, TX, 79968, USA

Review article

- [Abstract](#)
- [Introduction](#)
 - Surface Complexation Models (SCMs, Fig.1) assume that the total free energy of ion adsorption is a sum of chemical adsorption energy (ΔG_{chem}) and Coulomb static energy (ΔG_{Coul}), where ΔG_{Coul} is directly proportional to the surface potential (ψ) and the charge of the adsorbing ion. ... neither ΔG_{chem} nor ΔG_{Coul} can be considered constants in any given interfacial system because of the variability of surface structures that define local surface charge or the reactivity of isolated surface groups, which should lead to variability in the surface potential across the same surface caused by intrinsic surface heterogeneity. Therefore, to reflect the true complexity, ΔG_{chem} and ΔG_{Coul} would be best represented by a distribution of values, rather than a fixed value.
 - expected spatiotemporal variations in the surface charge density and the Stern layer relative permittivity will result in spatiotemporal variations in the surface potential, and the associated electric field, in the range up to several hundred mV [Fig.2]. This simple example is directly applicable to other important parameters, including the Stern layer thickness
 - conventional SCMs describe surface properties and reactivities with a single surface acidity constant and surface complexation constant for a given surface and adsorbate (the more advanced SCMs may go as far as to incorporate two- or three-site models with distinct acidity and/or complexation constants). However, new experiments consistently show that nominally similar surface sites (e.g., Si-OH, see ref. 7) have vastly different reactivities, which are defined by multiple factors:
 - surface structure,
 - hydrogen bonding in adjacent solution,
 - the surface neighbor species, and
 - aqueous composition.
 - Because continuum-scale simulations rely on empirically fit coefficients to approximate parameter values, they often do not capture experimentally measured outcomes. As we will show below, the mismatch in predicted vs. experimentally determined parameters can span orders of magnitude.
- [Molecular details matter](#)
- [Rectifying the molecular view with ensemble models](#)
- [The way forward: towards predicting and controlling interfacial behavior](#)

Oberflächenspeziationsprogramme vermitteln uns kein grundlegendes Verständnis der Adsorptionsvorgänge.

Thermodynamische Daten (zusammengefasst in der "thermodynamische Datenbasis") sind eine

Kompression von experimentell erhobenen physiko-chemischen Daten. Der dazu gehörende

Kompressionscode wird "Speziationsprogramm" genannt.

Beispiele sind die in den USA Ende der 1970er bis Anfang der 1980er Jahre im United States Geological Survey (USGS), am MIT [Massachusetts Institute of Technology, Cambridge] mit Beteiligung der Stanford University und im Lawrence Livermore National Laboratory entwickelten Computerprogramme, mit denen die Verteilung ("Speziation") der chemischen Bestandteile von wässrigen Lösungen insbesondere auf adsorbierende Oberflächen ("Oberflächenkomplexierung") berechnet werden konnte [WATEQ, MINEQL, EQ3/6].

Diese Oberflächenkomplexierungsprogramme zusammen mit den von ihnen verwendeten Datenbasen werden in der deutschen Endlagerforschung fälschlicherweise als Modelle aufgefasst, die ein grundsätzliches Verständnis der Vorgänge vermitteln (Vortragsfolie 4 von [Knebel, 2011](#)). Anders als mit Modellen kann man mit den Programmen die Vorgänge an den adsorbierenden Oberflächen aber nicht auf physikochemische Prozesse abbilden.

Grund: Die Programme verwenden zwar physikochemische Modelle für die möglichen chemischen Reaktionen, z.B. die "chemical transport processes" [hier](#). Von solchen Reaktionen gibt es aber [sehr viele](#) (im [Cache](#)), und ihre Parametrisierung ist flexibel (Absatz 3.3.1.2 in [Lützenkirchen et al. \(2002\)](#), [full text](#), im [Cache](#)). Man wählt Reaktionen und Parameter auf Grund von Plausibilitätsüberlegungen aus (beim Charge Distribution Multi-Site Complexation Programm ([hier](#) nach "CD-MUSIC" suchen) innerhalb von durch physikalische Oberflächenuntersuchungen (in-situ Infrarot-Spektroskopie, EXAFS, TEM) gegebenen Grenzen).

Chem. Rev. 2012, 112, 2920–2986

Probing Liquid/Solid Interfaces at the Molecular Level

Francisco Zaera

Department of Chemistry, University of California, Riverside, California 92521, United States

The role of the water contact layer on hydration and transport at solid/liquid interfaces

J. Gading <https://orcid.org/0000-0002-4690-2849>, V. Della Balda <https://orcid.org/0009-0008-0632-3720>, J. Lan, +3 , and G. Tocci

<https://orcid.org/0000-0001-9118-9758>

Edited by Pablo Debenedetti, Princeton University, Princeton, NJ; received April 22, 2024; accepted August 4, 2024

... Our results reveal that the in-plane intermolecular correlations of the water contact layer vary greatly among different systems:

- Whereas the contact layer on graphene and on Au(111) is predominantly homogeneous and isotropic,
- it is inhomogeneous and anisotropic on MoS₂, on Au(100), and on the Pt surfaces, where it additionally forms two distinct sublayers.

We apply hydrodynamics and the theory of the hydrophobic effect, to relate the energy corrugation and the characteristic length-scales of the contact layer with wetting, slippage, the hydration of small hydrophobic solutes and diffusio-osmotic transport.

Thus, this work provides a microscopic picture of the water contact layer and links it to macroscopic properties of liquid/solid interfaces that are measured experimentally and that are relevant to wetting, hydrophobic solvation, nanofluidics, and osmotic transport.

... The interfacial properties of water in direct contact with the underlying substrate can be remarkably different, depending on the surface topography and chemical composition.

- For example, so-called "nano-impact" electrochemistry experiments of aqueous electrolytes at the interface with metal nanoparticles revealed a larger electric double-layer capacitance on Pt nanoparticles compared to Au nanoparticles due to the different structure of the water contact layer on the two metal substrates, as illuminated by molecular simulations (12).
- Even in the case of a chemically pure substrate, exposing water to different surface orientations can have a strong impact on the resulting water structure and dynamics, as well as on wetting and reactivity (7).
- Additionally, experimental evidence of the richness of water structures formed on defect-free surfaces has been obtained from surface-science studies performed in ultrahigh vacuum conditions and at cryogenic temperatures (13). Despite much progress, probing the structure of the contact layer of water in its liquid phase is arguably more challenging, as many of the techniques that have successfully been used to characterize clean surfaces under ultrahigh vacuum conditions are hampered by the presence
 - of high vapor pressure of aqueous solutions at ambient temperatures, and
 - of possible contaminants from the bulk (14, 15)

... We reveal substrate-induced structural effects ranging

- from a uniform water layer on graphene
- to a highly structured layer on Pt(100),

highlighting the diversity of solid–liquid interactions. Consequently, these substrate-dependent structural features impact the characteristic adsorption of hydrophobic solutes in the interfacial region, which contributes to macroscopic wetting behavior, as characterized by the contact angle.

Furthermore, variations in the dynamic behavior of the water contact layer, which manifest as capillary wave fluctuations at the interface, are presented as an equally consistent measure of wettability.

EARTH, ATMOSPHERIC, AND PLANETARY SCIENCES, July 3, 2025

Building confidence in models for complex barrier systems for radionuclides

Dauren Sarsenbayev (MIT, Cambridge, Massachusetts, USA), Christophe Tournassat (University of Orléans, France, and the Director of Observatoire des Sciences de l'Univers en Région Centre-Val-de-Loire), Carl I. Steefel, and

Haruko M. Wainwright (MIT, Cambridge, Massachusetts, USA)

Also available from [Research Gate](#)

Abstract

The modeling and simulation of the Cement–clay Interaction–Diffusion field (CI-D) experiment at the Mont Terri site in Switzerland presented here demonstrates that it is possible to capture the multiscale physical and chemical features of natural and engineered barrier systems for radionuclides.

- The simulations are successfully carried out with the newly developed CrunchODiT high-performance computing software that accounts for multiple continua, including a continuum representing the electrical double layer (EDL) developed along negatively charged clay particles in clay rock.
- The simulation also accounts for both the complex three-dimensional (3D) geometry, expected as the norm in a geological waste repository, and the anisotropy of the geological formation.
- In addition, the high resolution of the model makes it possible to include "skin effects" developed at the interface between highly reactive materials, in this case between the high pH cement and the circumneutral but electrostatic Opalinus Clay.

The successful history matching with the field experiment demonstrates that the distinct geochemical and physical properties of the cement and the Opalinus Clay in the CI-D experiment can be accounted for. Such analyses are essential for developing a defensible safety case for the underground storage of radioactive waste.

Version: 4.8. 2025

[Adresse](#) dieser Seite

[Home](#)

[Joachim Gruber](#)