

PHREEQC – Modellierung des Transportes von CO₂ in hochsalinaren Lösungen eines Endlagers

Erstellt von:

A smaller version of the GRS logo, consisting of the letters 'GRS' in a stylized, grey, sans-serif font.The logo of the University of Bonn, featuring a blue square with a white silhouette of a building. Below the square, the text 'universität**bonn**' is written in a blue, sans-serif font. Underneath that, the full name 'Rheinische
Friedrich-Wilhelms-
Universität Bonn' is written in a smaller, black, sans-serif font.

universität**bonn**
Rheinische
Friedrich-Wilhelms-
Universität Bonn

PHREEQC – Modellierung des Transportes von CO₂ in hochsalinaren Lösungen eines Endlagers

Torben Weyand (GRS/Universität
Bonn)
Guido Bracke (GRS)
Barbara Reichert (Universität Bonn)

März 2014

Anmerkung:

Dieser Bericht wurde im Rahmen des FE-Vorhabens 3610 R 03230 mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB) erstellt.

Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. Die hierin geäußerten Meinungen müssen nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

GRS - 323
ISBN 978-3-944161-03-7

Deskriptoren:

CO₂, Endlager, Geochemie, Gesetz, Gorleben, Transport, Henry-Gesetz, numerische Simulation, hochsalinare Lösungen, PHREEQC, ¹⁴C

Kurzfassung

Nach /BMU 10/ wird für ein Endlager für hochradioaktive, wärmeentwickelnde Abfälle der sichere Einschluss der radioaktiven Stoffe im einschlusswirksamen Gebirgsbereich über einen Zeitraum von einer Million Jahre gefordert. Dies erfordert ein umfassendes Prozessverständnis, um den sicheren Einschluss im einschlusswirksamen Gebirgsbereich bewerten zu können. Zu diesen Prozessen gehört der Transport des Radionuklids ^{14}C in Gasen und in hochsalinaren Lösungen eines Endlagers.

Um die chemischen Wechselwirkungen zwischen ^{14}C , z. B. als CO_2 in der Gasphase und hochsalinaren Lösungen während eines Transportes modellhaft zu untersuchen, wurde der geochemische Rechencode PHREEQC /PAR 13/ verwendet.

Grundlage der Modellvorstellung war das Endlagerkonzept Gorleben /BOL 11/. In den Einlagerungsstrecken des untertätigen Endlagers wurde den Behältern mit radioaktiven Abfällen eine Bildung von Gas unterstellt, das auch ^{14}C in Form von $^{14}\text{CO}_2(\text{g})$ enthält /LAR 13/. Gebildete Gasvolumina lösen einen advektiven Fluidtransport vom Behälter bis zum Streckenverschluss aus. Neben der physikalischen Lösung von CO_2 wurden auch chemische Gleichgewichte mit weiteren aquatischen kohlenstoffhaltigen Spezies (C-Spezies), z. B. $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ und Festphasen z. B. Magnesit, $\text{MgCO}_3(\text{s})$, während des Transportes betrachtet. In der Richtstrecke kann durch initial vorhandenes MgCl_2 im Salzgrusversatz in Kontakt mit CO_2 die aquatische Spezies $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ und Festphase Magnesit gebildet werden.

In den Rechenfällen wurde auch der Einfluss des CO_2 -Partialdruckes und die chemischen Wechselwirkungen bei Anwesenheit von gelöstem Fe^{2+} , Ca^{2+} , und Mg^{2+} auf den Transport von CO_2 und ^{14}C untersucht. Bei Anwesenheit von Calcium in hochsalinaren Lösungen bildeten sich die Spezies $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ und die schwer löslichen Minerale Calcit ($\text{CaCO}_3(\text{s})$) sowie Dolomit ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$). Eine Sideritbildung (FeCO_3) bei Anwesenheit von Fe^{2+} konnte nicht gezeigt werden. Der Rückhalt von ^{14}C in Festphasen verzögerte dessen Transport.

Die Bildung aquatischer C-Spezies führt zu einer Abnahme des $\text{CO}_2(\text{aq})$ und senkt das Gasvolumen sowie den Partialdruck. Die Bildung weiterer C-Spezies kann somit den ^{14}C -Transport in der Gas- und Fluid phase verzögern. Dies würde zu einer längeren Verweilzeit von ^{14}C im einschlusswirksamen Gebirgsbereich im Vergleich zu den Ergebnissen in /LAR 13/ führen. Der radioaktive Zerfall des Radionuklids ^{14}C während

der verlängerten Verweilzeit innerhalb des einschlusswirksamen Gebirgsbereiches reduziert in Folge die potentielle Strahlungsexposition.

Für eine verbesserte rechnerische Umsetzung einer detaillierteren Modellvorstellung wird empfohlen Programme zur Strömungsmodellierung (z. B. TOUGH2 /XU 10/, MARNIE /MAR 02/) mit PHREEQC zu koppeln. Die wichtigen Aspekte wie der Gas-transport, der advective Antrieb durch Gasbildung und die Quantifizierung der Fällung können nur eingeschränkt mit PHREEQC realisiert werden.

Abstract

The safe confinement of radioactive materials in the containment providing zone of the host rock (CPRZ) over a period of one million years is required for a final repository for highly radioactive heat-generating waste (BMU 2010). In order to assess the safe containment of radionuclides in the CPRZ a sound understanding of the ongoing processes in a repository is necessary. These processes include the transport and chemical interactions of the radionuclide ^{14}C in the gas phase and in highly saline solutions in a final repository for radioactive waste.

The geochemical code PHREEQC /PAR 13/ was used to study the chemical interactions of CO_2 and ^{14}C as $^{14}\text{CO}_2$ during transport in the gas phase and highly saline solutions.

The model and scenario was based on the concept for a repository in Gorleben /BOL 11/. A gas generation of CO_2 containing ^{14}C was assumed since the disposed containers with the radioactive waste corrode /LAR 13/. The advective transport is triggered by gas generation. The physical dissolution of CO_2 , chemical equilibria with aquatic carbon-containing species (e. g. HCO_3^- (aq), CO_3^{2-} (aq)) and solid phases (e. g. magnesite, MgCO_3) coupled with transport were modelled. Due to the addition of dissolved MgCl_2 in the crushed salt backfill of the main drift the aquatic species MgCO_3 (aq) and the mineral MgCO_3 (s) is formed.

The influence of CO_2 partial pressure and the chemical interactions in the presence of dissolved Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ were studied. Due to the physical solution, the CO_2 partial pressure has a major influence on the transport of ^{14}C . In the presence of calcium CaCO_3 (aq), the minerals calcite (CaCO_3 (s)) and dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ (s)) were formed in the highly saline solutions. No siderite (FeCO_3) in the presence of Fe^{2+} was formed. The transport of ^{14}C was delayed due to the retention as carbonate in the solid phase.

The formation of the aquatic species decreases CO_2 (aq), the gas volume and the partial pressure. The formation of dissolved and solid carbon species delays the ^{14}C transport in the gas and fluid phase. This would lead to a longer residence time of ^{14}C in the CPRZ compared to /LAR 13/. The decay of the radionuclide ^{14}C during its prolonged residence time within the CPRZ decreases as a consequence the potential radiation exposure.

For a better numerical realization of a more detailed model scenario it is recommended to use codes for fluid flow modeling (e.g. TOUGH2 /XU 10/, MARNIE /MAR 02/) coupled with PHREEQC for geochemical equilibria. PHREEQC has only limited abilities to model gas transport, advective fluid flow and to quantify precipitation.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Überblick	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Allgemeines.....	2
1.2.1	Endlagerkonzept Gorleben	2
1.2.2	CO ₂ -Transportmodellierung	4
1.2.3	Geochemische Rechencodes	5
1.2.4	Thermodynamische Datenbasen	5
2	Methodik	7
2.1	Grundlagen	7
2.1.1	Wechselwirkungen in Lösungen	7
2.1.2	Thermodynamik von Reaktionen	8
2.1.3	Kohlensäure-Gleichgewicht	9
2.1.4	Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	10
2.1.5	Sättigungsindex.....	10
2.1.6	Ideales Gasgesetz	11
2.1.7	Henry-Gesetz	12
2.1.8	Advektion	12
2.1.9	Diffusion	13
2.2	PHREEQC	14
2.2.1	Eingabedatei	15
2.2.2	Thermodynamische Datenbasis.....	15
2.2.3	Numerisches Lösungsverfahren	16
2.2.4	Ausgabedatei	17
2.3	PHREEQC-Modellierung auf GRS-Rechencluster.....	17
2.4	Post-processing mit MATLAB	18
3	Konzeptionelles Modell am Beispiel Gorleben.....	19
3.1	Geometrie	19
3.2	Lösungsangebot und -zusammensetzung	22
3.3	Gasbildung bei Korrosion der Behälter und der radioaktiven Abfälle.....	24

3.4	Transportmodellierung und -prozesse	26
4	Numerische Simulation mit PHREEQC	29
4.1	Programmtechnische Randbedingungen	29
4.2	Geochemische Zusammensetzung der initialen Lösungen.....	30
4.3	Initiale Verteilung durch Diffusion.....	31
4.4	Lösungstransport durch Advektion.....	32
4.5	Realisierung eines konstanten Massenstroms.....	33
5	Ergebnisse der Modellierungen.....	35
5.1	Verteilung der Lösungsspezies durch Diffusion	35
5.2	Lösungstransport durch Advektion.....	37
5.2.1	CO ₂	37
5.2.2	Aquatische C-Spezies	42
5.2.3	Sättigungsindizes ausgewählter Mineralphasen	46
5.2.4	Bildung von Magnesit.....	48
5.2.5	Isotopenaustausch mit ¹⁴ C	51
5.3	Parametervariationen.....	55
5.3.1	CO ₂ -Partialdruck bis 1 bar.....	55
5.3.2	CO ₂ -Partialdruck über 1 bar	59
5.3.3	Calcium	62
5.3.4	Eisen	66
5.3.5	Kalium	67
6	Diskussion und Schlussfolgerungen.....	69
6.1	Aquatische Species.....	69
6.1.1	Schlussfolgerung für die Transportmodellierung.....	71
6.2	Weitere Faktoren.....	72
6.2.1	CO ₂ -Partialdruck	72
6.2.2	Calcium	72
6.2.3	Eisen	75
6.2.4	Kalium	75
6.2.5	Temperatur.....	75

6.3	Einsatz von PHREEQC zur Transportmodellierung	77
7	Zusammenfassung	79
8	Literaturverzeichnis	81
	Abbildungsverzeichnis	89
	Tabellenverzeichnis	93
	Formelzeichenverzeichnis	95
	Abkürzungsverzeichnis	97
	Verwendete Software	99

1 Einführung und Überblick

1.1 Problemstellung

Die Anforderung an ein Endlager für hochradioaktive, wärmeentwickelnde Abfälle ist der sichere Einschluss radioaktiver Stoffe im einschlusswirksamen Gebirgsbereich (ewG) über einen Zeitraum von einer Million Jahre /BMU 10/. In Deutschland wird die untertägige Einlagerung für wärmeentwickelnde, radioaktive Abfälle in geologischen Formationen priorisiert. Da man sich in Deutschland bislang nicht auf einen Standort und somit auf ein Wirtsgestein festgelegt hat, untersucht die Endlagerforschung die Wirtsgesteine Granit, Ton und Salz. Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit einem Endlager im Salzgestein.

Die Erfüllung der Sicherheitsanforderungen an ein untertägliches Endlager für radioaktive Abfälle wird durch eine Langzeitsicherheitsanalyse gezeigt /BMU 10/. Diese erfordert nach dem Stand von Wissenschaft und Technik ein umfassendes Prozessverständnis aller (geo-)chemischen Vorgänge im Nachweiszeitraum, die für den sicheren Einschluss im ewG relevant sind. Eine vollständige Abbildung der wechselseitigen Kopplung aller THMC-Prozesse (thermisch, hydraulisch, mechanisch und chemisch) in einem einzigen Modell ist aufgrund der Komplexität der Prozesse bislang nicht realitätsnah möglich /SEH 12/. Daher werden Teilsysteme modelliert, um eine Einschätzung der spezifischen Prozesse zu erlangen. Zu diesen Prozessen gehören die Freisetzung volatiler Stoffe, der Transport und die Reaktionen beim Stofftransport. Bislang wenig detailliert untersucht sind das geochemische Verhalten von $^{14}\text{CO}_2$ sowie der reaktive Stofftransport bei Anwesenheit von hochsalinaren Lösungen von den radioaktiven Abfällen (Quellort) bis zum Austritt aus dem ewG eines untertägigen Endlagers. Zum Radionuklidtransport in Endlagern, insbesondere ^{14}C , besteht somit weiterhin Forschungsbedarf /LAR 13/.

Diese Studie unterstellt eine CO_2 -Bildung in einem Endlager für radioaktive Abfälle im Salzgestein und simuliert mit einem geochemischen Rechencode den Transport von CO_2 mit ^{14}C in Anwesenheit von hochsalinaren Lösungen.

Ausgewählt wird der Rechencode PHREEQC /PAR 13/, der numerisch ein eindimensionales geochemisches Transportmodell berechnen kann. Um eine möglichst praxisnahe Modellvorstellung zu entwickeln, werden Angaben aus der vorläufigen Sicher-

heitsanalyse für den Standort Gorleben (VSG) verwendet /FIS 13/, die auf Daten der bisherigen Erkundung des Bergwerkes Gorleben für ein Endlager radioaktiver Abfälle im Salzgestein beruhen /BOL 11/, /BOL 12/, /LAR 13/, /MRU 11/, /PEI 11b/, /PEI 11a/. Ziel ist es gegebenenfalls bestehende Transportmodellierungen zum Zweiphasenfluss, siehe z. B. /LAR 13/, methodisch um geochemische Vorgänge, an denen CO₂ beteiligt ist, zu erweitern. Es wird die Annahme untersucht, ob mit dem Henry-Gesetz /HEN 03/ die Wechselwirkungen von CO₂ mit hochsalinaren Lösungen hinreichend genau abgedeckt sind. Es soll die Beeinflussung der chemischen Gleichgewichte mit aquatischen Spezies und die Bildung fester Mineralphasen auf den Transport von CO₂ und somit von ¹⁴C untersucht werden.

Die Hypothese der vorliegenden Studie ist, dass der Transportvorgang durch die Bildung weiterer aquatischer Spezies und mineralischer Festphasen verzögert und dadurch langsamer als bislang angenommen stattfindet.

1.2 Allgemeines

1.2.1 Endlagerkonzept Gorleben

Am Standort Gorleben befindet sich das Erkundungsbergwerk für die Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salzgestein bei Dömitz an der Elbe (Abb. 1.1). Dieses liegt in der geologischen Salzstruktur Gorleben-Rambow aus dem Zechstein /KLI 07/. Es handelt sich um einen WE-NE streichenden elliptischen Salzdiapir (Abb. 1.2). Das Erkundungsbergwerk befindet sich in einer Tiefe von 870 m im zentralen Teil des Sattels im Hauptsalz (zz2HS) der Staßfurt-Folge /MRU 11/. Dieses besteht geochemisch überwiegend aus den Mineralen Halit und Anhydrit, sowie in kleineren Gemengeanteilen aus Tonmineralen /KLI 07/. Die geologischen Einzelheiten der Salzstruktur Gorleben-Rambow sind im Rahmen der Standortuntersuchungen ausführlich beschrieben /BOR 08/, /BRÄ 10/, /KLI 07/, /MRU 11/, /KÖT 07/.

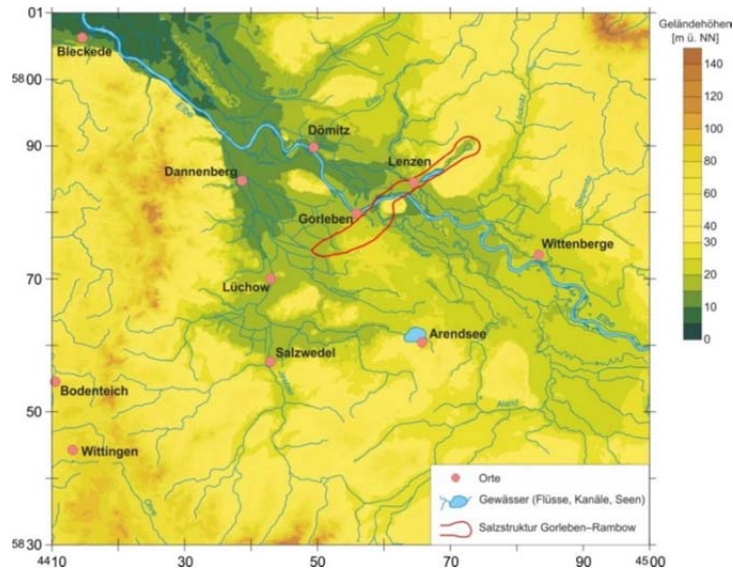


Abb. 1.1 Topographischer Überblick des Standortes Gorleben mit der Salzstruktur Gorleben-Rambow (rot markiert) /LUD 01/

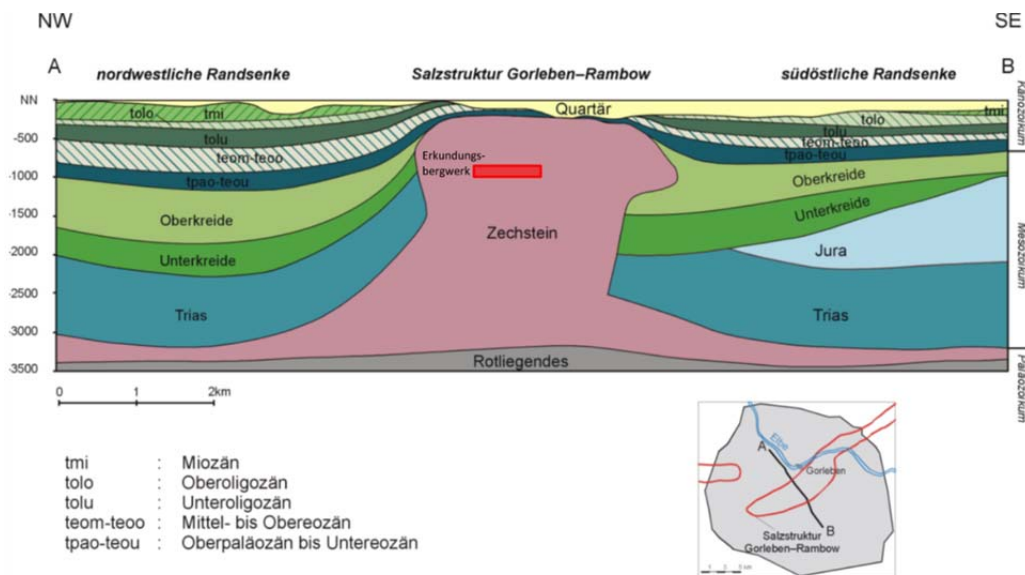


Abb. 1.2 Profilschnitt (NW-SE) durch die Salzstruktur Gorleben-Rambow mit Erkundungsbergwerk (rot markiert), verändert nach /KLI 07/

Im Rahmen der VSG wurden die radioaktiven Abfallstoffe spezifiziert /PEI 11b/, /DÖR 12/ und für die geologische Struktur Gorleben-Rambow ein Konzept zur Einlagerung entwickelt /BOL 11/, /BOL 12/. Nach Ableitung der Szenarien /BEU 12/ wurden in Modellrechnungen die radiologischen Konsequenzen einer Freisetzung von Radionuklidien untersucht /LAR 13/.

1.2.2 CO₂-Transportmodellierung

Die radiologische Konsequenzanalyse /LAR 13/ beruht auf einer Transportmodellierung, die eine Gasbildung von CO₂(g) bei Korrosion von Endlagerbehältern und radioaktiver Abfälle unterstellt /BEU 12/. Das Radionuklid ¹⁴C wird als volatiles ¹⁴CO₂(g) angenommen. Simuliert wird ein Zweiphasentransport (Gas, Lösung) mit dem Programm TOUGH2 /PRU 99/ mit Erweiterungen zu Strömungs- und Transportprozessen /NAV 13a/. Modellaufbau und Randbedingungen sind detailliert beschrieben /FRI 12/, /LAR 13/. Eine Verteilung von CO₂ auf weitere aquatische Spezies und Mineralphasen wird nicht berücksichtigt.

Als Bewertungsgröße wird der radiologische Geringfügigkeitsindex (RGI) verwendet, der das Verhältnis zwischen Radionuklidfreisetzung aus dem ewG und einem Freisetzungswert beschreibt, der als geringfügig eingestuft wird /MÖN 12/. Ein vollständiger Einschluss im ewG ist für einen RGI = 0 gewährleistet, ein sicherer Einschluss für RGI < 1. Nach gegenwärtigen Annahmen kann für das Radionuklid ¹⁴C aus defekten BE-Behältern bei einem Transport als ¹⁴CO₂(g) ein RGI von < 1 eingehalten werden (Abb. 1.3).

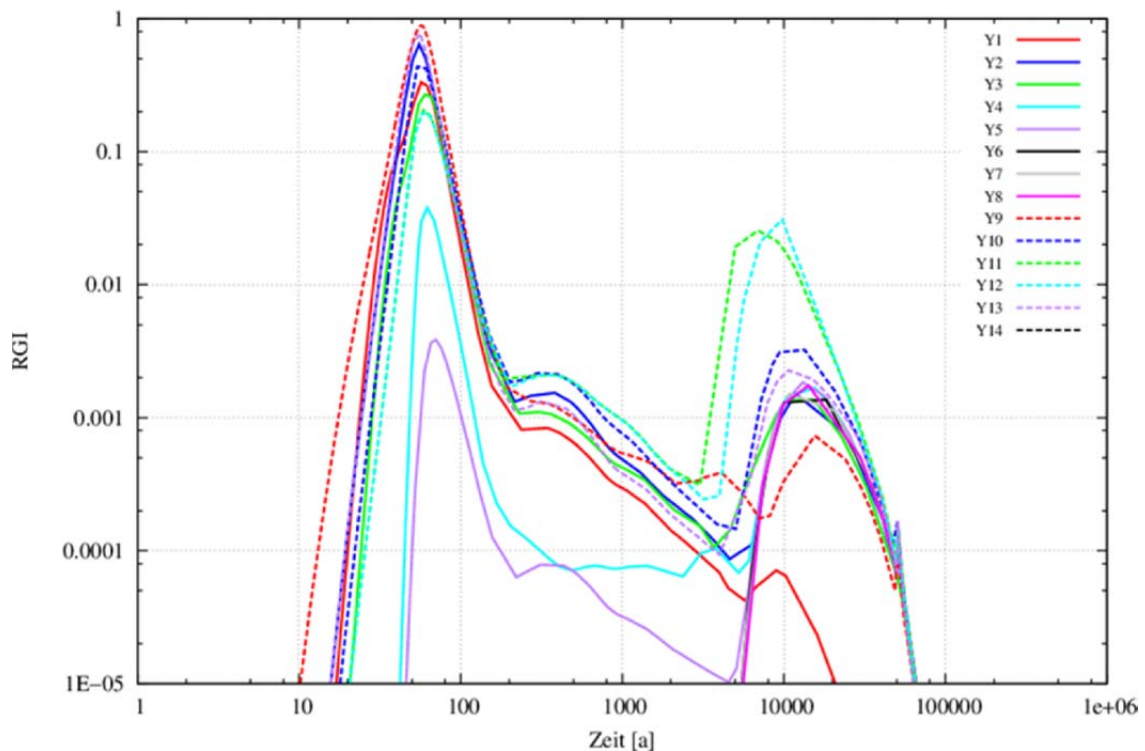


Abb. 1.3 RGI aufgrund der Freisetzung von ¹⁴C in verschiedenen Rechenfällen /LAR 13/

1.2.3 Geochemische Rechencodes

Geochemische Modelle sollen aquatische Systeme numerisch und thermodynamisch nachvollziehen können /MER 08/. Dazu werden z. B. die geochemischen Rechencodes CHEMAPP /ERI 08/, EQ 3/6 /WOL 03/, GEMS /KUL 13/, /WAG 12/, MINTEQA /ALL 91/, PHREEQC /PAR 13/ und TOUGH-REACT /XU 10/ verwendet.

Geochemische Rechencodes benutzen zwei Verfahren um einen thermodynamisch stabilen Zustand zu ermitteln:

1. Ermittlung des Minimums der freien Bildungsenthalpie des Systems („Gibbs Energie Minimierer“ wie z. B. CHEMAPP, GEMS)
2. Lösung des Gleichungssystems aller Reaktionen mit den Gleichgewichtskonstanten („Massenbilanzlöser“ wie z. B. PHREEQC, EQ 3/6).

Beide Berechnungsverfahren sind prinzipiell gleichwertig und finden Anwendung /MER 08/, /ALT 11/.

1.2.4 Thermodynamische Datenbasen

Voraussetzung für eine geochemische Modellierung sind thermodynamische Daten, die als Datenbasis vorliegen. Diese Datenbasen beinhalten Löslichkeitskonstanten für Mineralphasen, Gleichgewichtskonstanten zur Beschreibung der in Lösung ablaufenden Reaktionen (z. B. Protolyse, Komplexbildung) sowie Wechselwirkungsparameter für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten /ALT 11/. In der Endlagersicherheitsforschung werden thermodynamische Daten häufig für Standardbedingungen verwendet ($T = 25 \text{ °C}$, $p = 1 \text{ atm}$).

Unterschiedliche Modellansätze müssen gewählt werden, um Wechselwirkungen in Lösungen verschiedener Ionenstärke zu beschreiben /MER 08/. Hochsalinare Lösungen besitzen eine hohe Ionenstärke. Aufgrund der großen intermolekularen Kräfte wird für hochsalinare Lösungen das Pitzer-Modell verwendet /PIT 91/.

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete geochemische Code PHREEQC beinhaltet eine von dem U.S. Geological Survey (USGS) entwickelte Parameterdatei mit Pitzerkoeffizienten /PIT 91/, die für geochemische Modellierungen von hochsalinaren Lösungen geeignet ist /PAR 13/. Projekte des Forschungsverbundes Geothermie und Hoch-

leistungsbohrtechnik (gebo) ergänzten diese Parameterdatei mit weiteren thermodynamischen Daten /BOZ 13/.

Das Pitzer-Modell wird in Deutschland bei der Entwicklung der thermodynamischen Referenzdatenbasis THEREDA verwendet /ALT 11/. Diese hat den Anspruch, als Referenzdatenbasis für Fragestellungen in der Endlagerforschung verwendet werden zu können. THEREDA beruht zu großen Anteilen auf der thermodynamischen Datenbasis der NEA (Nuclear Energy Agency) und passt diese für Anwendungen auf hochsalinare Systeme an. Dabei unterliegt sie im internationalen Rahmen hohen Qualitätsstandards /ALT 11/. Die THEREDA-Datenbasis wird für gängige geochemische Rechencodes (z. B. PHREEQC) in geeigneten Dateiformaten geliefert um Vergleichsrechnungen zu ermöglichen.

2 Methodik

2.1 Grundlagen

2.1.1 Wechselwirkungen in Lösungen

Die Konzentration einer Substanz i in Lösung wird als molare Äquivalentkonzentration angegeben, die sich aus der Massenkonzentration, der molaren Masse und der Ionenladungszahl ergibt. In PHREEQC werden Konzentrationen auf die Wassermasse ($\text{mol}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$) bezogen /PAR 13/:

$$c_i = \frac{C_i \cdot Z_i}{M_i} \quad (2.1)$$

c_i	Molare Äquivalentkonzentration [$\text{mol}_{(\text{eq})}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. $\text{meq}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$]
C_i	Massenkonzentration [$\text{g}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$]
Z_i	Ionenladungszahl []
M_i	Molare Masse [g/mol]

Chemische Verbindungen liegen gelöst als sogenannte aquatische Spezies vor /MER 08/. Die Gleichgewichtsberechnungen berücksichtigen die Aktivität. Die Aktivität bestimmt sich aus der Konzentration und einem Korrekturfaktor, der die nicht idealen Eigenschaften einer Lösung beschreibt:

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (2.2)$$

a_i	Aktivität [$\text{meq}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$]
f_i	Aktivitätskoeffizient []
c_i	Molare Äquivalentkonzentration [$\text{meq}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$]

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt für niedrigsalinare Lösungen nach der Näherungsgleichung von Debye-Hückel /DEB 23/, dessen Gültigkeitsbereich von der Ionenstärke als Maß für die Kräfte interionarer Wechselwirkungen abhängt:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i \cdot Z_i^2 \quad (2.3)$$

I	Ionenstärke [mol/kg]
c_i	Molare Äquivalentkonzentration [$\text{mol}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$]
Z_i	Ionenladungszahl []

Die Debye-Hückel-Gleichungen werden nach der Ionendissoziationstheorie für geringe Ionenstärken ($I < 0,005 \text{ mol/kg}$) verwendet /MER 08/. Hochsalinare Lösungen weisen deutlich höhere Ionenstärken auf (hier bis $I \approx 7 \text{ mol/kg}$). Für Berechnungen hochsalinärer Lösungen wurde daher das semi-empirische Pitzer-Modell entwickelt /PIT 91/. Das Pitzer-Modell gilt auch für Lösungen mit hohen Ionenstärken und benötigt Pitzer-Parameter, die für jede Ionen-Wechselwirkung einzeln bestimmt werden müssen.

2.1.2 Thermodynamik von Reaktionen

Bei einer chemischen Reaktion werden chemische Verbindungen (Edukte) in andere umgewandelt (Produkte) und in ihren molaren Anteilen angegeben:



a, b, c, d Molare Anteile
A, B Edukte
C, D Produkte

Die freie Reaktionsenthalpie (Gibb'sche Enthalpie ΔG_r) gibt an, in welche Richtung eine chemische Reaktion verläuft: Für $\Delta G_r < 0$ in Richtung Produkte (exergone Reaktion), für $\Delta G_r > 0$ in Richtung Edukte (endergone Reaktion):

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} \quad (2.5)$$

ΔG_r Freie Reaktionsenthalpie bzw. Gibb'sche Enthalpie [J/mol]
 ΔG_r^0 Freie Standard-Reaktionsenthalpie (für 25 °C, 1 atm) [J/mol]
R Universelle Gaskonstante [J/(mol·K)]
T Temperatur [K]
{A}, {B} Aktivitäten der Edukte [meq/l]
{C}, {D} Aktivitäten der Produkte [meq/l]
a, b, c, d Molare Anteile

Für $\Delta G_r = 0$ befindet sich eine chemische Reaktion im Gleichgewicht. Die freie Standard-Reaktionsenthalpie ΔG_r^0 ist eine für jede chemische Reaktion einzeln definiert.

Aus der freien Standard-Reaktionsenthalpie ΔG_r^0 ergibt sich die Gleichgewichtskonstante (K) für jede Reaktion:

$$\Delta G_r = -R \cdot T \cdot \ln K = 0 \quad (2.6)$$

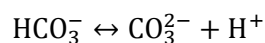
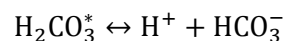
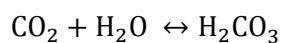
ΔG_r	Freie Reaktionsenthalpie bzw. Gibb'sche Enthalpie [J/mol]
R	Universelle Gaskonstante [J/(mol K)]
T	Temperatur [K]
K	Gleichgewichtskonstante []

Gleichgewichtskonstanten bzw. die Gibb'sche Bildungsenthalpie bilden die wichtigsten Parameter thermodynamischer Datenbasen zur Berechnung aquatischer Systeme /SEH 12/.

2.1.3 Kohlendioxid-Gleichgewicht

Mit dem Begriff „Kohlendioxid-Gleichgewicht“ werden umgangssprachlich die Reaktionen zwischen Kohlendioxid und Wasser beschrieben. Es wird zwischen freiem und gebundenem Kohlendioxid unterschieden /WIS 11/. Als „freies Kohlendioxid“ wird gelöstes CO_2 oder Kohlensäure (H_2CO_3) bezeichnet. Als „gebundenes Kohlendioxid“ wird das gelöste Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) oder Karbonat (CO_3^{2-}) bezeichnet /WIS 11/. Kohlensäure (H_2CO_3) ist sehr unbeständig und dissoziiert praktisch vollständig. Freies Kohlendioxid – vorliegend als aquatische Spezies $\text{CO}_2(\text{aq})$ – wird auch als physikalisch gelöstes $\text{CO}_2(\text{aq})$ bezeichnet.

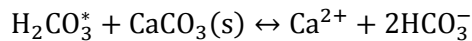
Freies Kohlendioxid \rightarrow | \leftarrow gebundenes Kohlendioxid



Ein vorgegebener pH-Wert (negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Aktivität) besitzt entsprechend den Reaktionsgleichungen einen entscheidenden Einfluss auf die Lage des Kohlensäure-Gleichgewichts. Die Menge an freiem oder gebundenem Kohlendioxid ist abhängig vom pH-Wert.

2.1.4 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Das „Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht“ (KKG) beschreibt das chemische Gleichgewicht zwischen CO_2 , Wasser und Kalziumkarbonat. Freies Kohlendioxid (CO_2 , H_2CO_3^*) wirkt kalkaggressiv, d. h. Karbonatminerale können gelöst werden und den Anteil an Hydrogenkarbonat bzw. Karbonat nach



in Lösung erhöhen /WIS 11/:

Durch die Lösung von Karbonaten gelangen weitere Ionen in Lösung (z. B. Ca^{2+} aus Kalzit ($\text{CaCO}_3(\text{s})$) oder analog Mg^{2+} aus Magnesit ($\text{MgCO}_3(\text{s})$). Umgekehrt können Minerale ausfallen und somit Kohlendioxid in festen Phasen binden /APC 05/.

2.1.5 Sättigungsindex

Der Sättigungsindex wird spezifisch für Mineralphasen berechnet und gibt an, ob eine gegebene Lösungszusammensetzung im Gleichgewicht oder über- bzw. untersättigt bezogen auf diese Mineralphase vorliegt /MER 08/:

$$\text{SI} = \log_{10} \frac{\text{IAP}}{\text{LP}} \quad (2.7)$$

SI	Sättigungsindex []
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
LP	Löslichkeitskonstante

Ein Gleichgewicht zwischen der festen Mineralphase und einer Lösung liegt vor, wenn der Sättigungsindex null beträgt ($\text{SI} = 0$). Ist $\text{SI} < 0$, liegt eine Untersättigung vor und das Mineral kann gelöst werden. Ist $\text{SI} > 0$, liegt eine Übersättigung vor und das Mineral kann ausfallen /MER 08/. Ein Quasi-Gleichgewicht, in dem nur geringfügig Lösungs- bzw. Fällungsprozesse stattfinden, liegt im Bereich $-0,05 < \text{SI} < 0,05$ /BAL 05/.

Die Stoffmenge an physikalisch gelöstem $\text{CO}_2(\text{aq})$, die in einer Lösung durch das Gleichgewicht mit einer Gasphase gebildet werden kann, wird in PHREEQC durch den Sättigungsindex $\text{SI}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ dargestellt (s. a. Kapitel 2.1.7). Die Lösung kann kein weiteres physikalisch gelöstes $\text{CO}_2(\text{aq})$ aufnehmen sobald ein Gleichgewicht mit $\text{CO}_2(\text{g})$ vorliegt ($\text{SI}_{\text{CO}_2(\text{g})} = 0$).

Die Analyse berechnet die Sättigungsindizes von Mineralphasen, die durch Lösungs- und Fällungsprozesse zwischen $\text{CO}_2(\text{aq})$ und hochsalinaren Lösungen die Transportmodellierung beeinflussen können. Die Auswahl der berücksichtigten Mineralphasen in den Berechnungen ergibt sich aus der gewählten thermodynamischen Datenbasis (THEREDA, 3. Release System Na, K, Mg, Ca - Cl, SO_4 - $\text{HCO}_3/\text{CO}_2(\text{g})$ - $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$). Für die folgenden Mineralphasen waren qualitätsgesicherte thermodynamische Daten für hochsalinare Systeme vorhanden, die auf ihre interne Konsistenz geprüft wurden:

- Aragonit (CaCO_3)
- Calcit (CaCO_3)
- Dolomit ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$)
- Kalicinit (KHCO_3)
- Magnesit (MgCO_3)
- Nahcolith (NaHCO_3)
- Nesquehonit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
- Siderit (FeCO_3)
- Soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- Thermonatrit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Pirssonit ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

2.1.6 Ideales Gasgesetz

Ideale Gase sind eine physikalische Modellvorstellung, bei denen keine zwischenmolekularen Kräfte auftreten und das Eigenvolumen der Moleküle im Verhältnis zum Gesamtvolumen vernachlässigbar klein ist. Wechselwirkungen finden nur über Stöße mit sich und den Wänden eines Systems statt. Ein ideales Gas lässt sich über seine Zustandsgrößen nach dem idealen Gasgesetz beschreiben, das näherungsweise für reale Gase verwendet wird.

Eine Modellierung mit nicht-idealen Gasen ist prinzipiell auch mit PHREEQC möglich, wenn entsprechende Daten vorliegen /PAR 13/.

Das ideale Gasgesetz wird, wenn nicht anders angegeben, als Vereinfachung angenommen.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.8)$$

p	Druck [pa]
V	Volumen [m³]
n	Stoffmenge [mol]
R	Universelle Gaskonstante [J/(mol K)]
T	Temperatur [K]

2.1.7 Henry-Gesetz

Die physikalische Löslichkeit eines Gases in einer flüssigen Phase wird durch das Henry-Gesetz beschrieben /HEN 03/. Der Henry-Koeffizient bildet das Verhältnis zwischen der Fugazität, die sich aus dem Druck sowie einem Realgasfaktor zusammensetzt, und der Aktivität:

$$H = \frac{\varphi \cdot p_g}{a} \quad (2.9)$$

H	Henry-Koeffizient [Pa m³/mol]
φ	Fugazitätskoeffizient []
p_g	Fugazität [Pa]
a	Aktivität [mol/m³]

2.1.8 Advektion

Das Darcy-Gesetz beschreibt advektiven Transport, der den wesentlichen Transportprozess für Fluide durch miteinander verbundene Porenräume darstellt. Es handelt sich um eine spezielle Lösung der Navier-Stokes-Gleichung /RUB 05/ und dient als Grundlage der Strömungsmechanik für den Transport von Fluiden im gesättigten porösen Medium:

$$Q = k_f \cdot i \cdot A \quad (2.10)$$

Q	Durchfluss [m³/s]
k_f	Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
i	Hydraulischer Gradient []
A	Durchflossener Querschnitt [m²]

Der hydraulische Durchlässigkeitsbeiwert (k_f) ist ein Kennwert für das poröse Medium und das durchströmende Fluid. Dieser ist durch Eigenschaften beider Komponenten (poröses Medium, Fluid) definiert:

$$k_f = \frac{K \cdot \rho_f \cdot g}{\eta_F} \quad (2.11)$$

K	Intrinsische Permeabilität des porösen Mediums [m ²]
ρ_f	Dichte des Fluides [kg/m ³]
g	Gravitationsbeschleunigung [m ² /s]
η_F	Dynamische Viskosität des Fluides [Pa·s]

Die intrinsische Permeabilität K quantifiziert die hydraulische Durchlässigkeit von porösen Medien als zeitunabhängige Konstante. Die intrinsische Permeabilität kann durch eine Porositäts-Permeabilitäts-Beziehung bestimmt werden /KRÖ 09/:

$$K = A \cdot \Phi^n \quad (2.12)$$

Φ	Porosität []
A, n	Spezifische Materialparameter

2.1.9 Diffusion

Unter Diffusion versteht man den Ausgleich von Konzentrationsgradienten durch die Brown'sche Molekularbewegung /APC 05/. Die Änderung der Konzentration eines Stoffes in Lösungen über Raum und Zeit wird durch die Fick'schen Gesetze für bestimmte Annahmen beschrieben:

$$F = -D \frac{\delta c}{\delta l} \quad (2.13)$$

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta l^2} \quad (2.14)$$

F	Fluss [mol/s/m ²]
D	Effektiver Diffusionskoeffizient [m ² /s]
c	Konzentration [mol/m ³]
l	Strecke [m]

2.2 PHREEQC

PHREEQC berechnet numerisch aquatische Systeme. PHREEQC wurde in der Version 3.0.6 verwendet /PAR 13/.

Der geochemische Rechencode gliedert sich in vier Kompartimente: Eingabedatei, thermodynamische Datenbasis, numerisches Lösungsverfahren und Ausgabedatei (Abb. 2.1). Ausgehend von einem konzeptionellen Modell inkl. der thermodynamischen Datenbasis wird die Eingabedatei für PHREEQC erstellt.

Der Rechencode wird mit einem FORTRAN-Code verknüpft, um die Berechnungen mithilfe des GRS-Rechenclusters zu beschleunigen.

Die Ergebnisse der Berechnungen werden im **post-processing** mit MATLAB dargestellt.

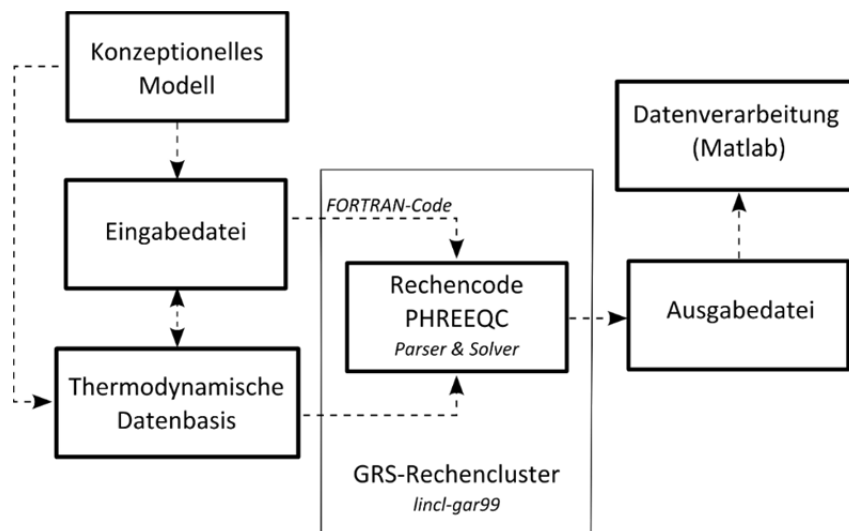


Abb. 2.1 Kompartimente in PHREEQC und Interaktionen

2.2.1 Eingabedatei

Die Dateneingabe erfolgt über eine Textdatei mit PHREEQC- und BASIC-Keywords. Diese Befehle greifen auf den geochemischen Rechencode zu und verwenden die in C programmierten Funktionen /PAR 13/. Die Eingabedatei legt die chemische Analysen und Modellparameter fest. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten PHREEQC-Keywords sind:

- DUMP (Schreibt Modellergebnisse in neue Eingabedateien für weitere Simulationen)
- END (Beendet Simulation)
- EQUILIBRIUM_PHASES (Setzt Lösungen in Gleichgewicht mit Mineralphasen)
- GAS_PHASE (Definiert ein stationäres begrenztes Gasvolumen inkl. Zusammensetzung)
- MIX (Führt Mischungsrechnungen verschiedener Lösungen durch)
- SELECTED_OUTPUT (Schreibt Modellergebnisse in .csv-Dateien)
- SAVE (Speichert Simulationsergebnisse für spätere Modellierungen)
- SOLUTION (Definiert die chemische Zusammensetzung einer Lösung)
- TITLE (Überschrift der Simulation)
- TRANSPORT (Simuliert advektiv-diffusiven, eindimensionalen Transport)
- USE (Verwendet durch SAVE gespeicherte Simulationsergebnisse)

2.2.2 Thermodynamische Datenbasis

Um aquatische Systeme numerisch berechnen zu können, wird eine thermodynamische Datenbasis benötigt. Die Daten werden meist experimentell erhoben und umfassen Löslichkeits- und Gleichgewichtskonstanten bzw. die zu deren Berechnung notwendigen thermodynamischen Daten sowie Parameter zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten /MER 08/. Gegliedert in Kategorien werden die thermodynamischen Datensätze in einer Parameterdatei hinterlegt und durch den geochemischen Rechencode PHREEQC aufgerufen.

Die verwendeten Parameterdateien nutzen folgende PHREEQC-Keywords:

- ISOTOPES (Isotopenverhältnisse zu Standards)
- ISOTOPE_ALPHAS (Fraktionierungskoeffizienten)
- ISOTOPE_RATIOS (Isotopenverhältnisse in Spezies, Fest- und Gasphasen)
- SOLUTION_MASTER_SPECIES (Masterspezies in Lösung)
- SOLUTION_SPECIES (Spezies in Lösung)
- PHASES (Fest- und Gasphasen)
- PITZER (Pitzer-Parameter)

Die Wahl der thermodynamischen Datenbasis bzw. Parameterdatei ist von den im Modell verwendeten Elementen, Mineralphasen und Ionenstärken abhängig. Für die Modellierungen dieser Arbeit wird, falls nicht anders angegeben, die Datenbasis THEREDA verwendet /ALT 11/. Diese wird speziell für Fragestellungen in einem Endlager im Salzgestein entwickelt und beinhaltet thermodynamische Konstanten zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten nach dem Pitzer-Modell. Die Berechnung der Löslichkeit von CO₂ in hochsalinaren Lösungen ist hinreichend genau durch Benchmark-Rechnungen belegt /ALT 11/.

Für einzelne Rechenfälle (s. Kap. 5.3) wird eine Parameterdatei von /BOZ 13/ verwendet, welche die Parameterdatei des USGS **pitzer.dat** /PAR 13/ u. a. mit Fe(II), Fe(III) und C(-IV) erweitert.

Isotopenfraktionierung und -verteilung werden mit der in PHREEQC mitgelieferten Parameterdatei **iso.dat** berechnet /PAR 13/. Diese beinhaltet Fraktionierungskoeffizienten und berücksichtigt Isotopenverhältnisse in aquatischen Spezies, Fest- und Gasphasen. Bei der Interpretation der Modellergebnisse muss beachtet werden, dass die thermodynamischen Daten in **iso.dat** nicht für hochsalinäre Lösungen bestimmt wurden.

2.2.3 Numerisches Lösungsverfahren

Der geochemische Rechencode PHREEQC unterteilt sich in Parser und Solver. Der Parser führt eine syntaktische Analyse durch, d. h. aus der Eingabedatei werden die durch PHREEQC Keywords und BASIC-Befehle eingegebenen Informationen extra-

hiert und mit den thermodynamischen Daten verknüpft. Dadurch wird ein nichtlineares Gleichungssystem erstellt, das aus Mol- und Ladungsbilanzgleichungen besteht.

Anschließend bestimmt der Solver mit dem Newton-Raphson-Algorithmus die Nullstellen des Gleichungssystems. Dies ergibt ein lineares Gleichungssystem in Form einer Jacobi-Matrix. Dieses wird iterativ gelöst um das nichtlineare Gleichungssystem zu approximieren. Dessen Lösung stellt den thermodynamisch stabilen Zustand dar.

2.2.4 Ausgabedatei

Die Ausgabedatei beinhaltet sämtliche Simulationsergebnisse. PHREEQC berechnet für jede Lösung die physikalisch-chemischen Parameter, die aquatischen Spezies und Sättigungsindizes, die im Falle einer Transportmodellierung zu jedem Zeitschritt für alle Zellen ermittelt werden. Ausgewählte Parameter können über das PHREEQC Keyword `SELECTED_OUTPUT` in `.csv`-Dateien (Comma-separated values) als tabellenförmige Einträge gespeichert werden. Diese werden bei einer Transportmodellierung für jede Zelle zu allen Zeitschritten zeilenweise gespeichert. Die Anzahl an Zeilen ergibt sich aus dem Produkt der Anzahl von Zeitschritten und Zellen. `.csv`-Dateien vereinfachen das **post-processing**, da diese mit Datenverarbeitungsprogrammen (z. B. MS Excel, MATLAB) vereinfacht eingelesen und weiterverarbeitet werden können.

2.2.5 PHREEQC-Modellierung auf GRS-Rechencluster

Um die Rechenzeit kurz zu halten, wurden die Modellierungen auf dem Rechencluster der GRS in Braunschweig (lincl-gar99) durchgeführt. Um PHREEQC ohne eine graphische Benutzeroberfläche auf dem Rechencluster zu starten, wurde der geochemische Reencode PHREEQC mit einem FORTRAN-Code gekoppelt. Hierfür werden bereits programmierte FORTRAN-Funktionen genutzt, die auf den geochemischen Reencode zugreifen und in der Bibliothek **libiphreeqc-3.0.4.so** hinterlegt sind /CHA 11/.

Die Kopplung von PHREEQC mit FORTRAN erlaubt automatisiert mehrere Rechnungen mit unterschiedlichen Eingabedateien hintereinander zu starten. Der Vorteil in der Benutzung von PHREEQC mit einer Programmiersprache im Vergleich zu der graphischen Oberfläche iPHREEQC liegt in programmierbaren Eingabedateien. In diesen können Variablen statt fester Zahlenwerte definiert werden. Den Variablen können verschiedene Werte für mehrere Modellierungen zugewiesen werden (Abb. 2.2). Jede Si-

mulation wird gesteuert über einen fortlaufenden Index (i), in der Variablen einen anderen Wert für den gewünschten Modellparameter verwenden.

```
x = [1 2 3 4 5 6]           ! Variable mit Werten für Modellparameter
for i = 1:1:6              ! Schleife mit 6 Durchläufen
    SOLUTION i molare Lösung ! Titel
    units      mol/kg       ! Einheit der Konzentration
    Na         x(i)         ! Modellparameter, dem ein variabler Wert
    Cl         x(i)         ! zugewiesen wird.
    go.phreeqc(i)          ! Funktion zum Start der Modellierung
end
```

Abb. 2.2 Exemplarische Darstellung aufeinanderfolgender Modellierungen (hier 6) mit unterschiedlichen Modellparametern (hier: 1 - 6 molare NaCl-Lösung)

2.3 Post-processing mit MATLAB

Die große Anzahl an Einträgen der durch SELECTED_OUTPUT erstellten .csv-Dateien können aus Gründen der Rechenkapazität nicht mehr in gängige Tabellenkalkulationsprogramme wie MS Excel eingelesen werden. Daher wird für das **post-processing** die Programmiersprache MATLAB verwendet /MAT 05/. Diese erlaubt zeilenweises Einlesen von .csv-Dateien (Befehl: **textscan**). Die Modellergebnisse können in Matrizen beliebiger Dimensionen gespeichert werden. Zusammengefasst in logische Blöcke (z. B. Aktivitäten aller aquatischen Spezies) werden Matrizen mit drei Dimensionen definiert: Zeitschritt, Zelle, Parameter. Dies erlaubt einen schnellen Zugriff auf alle Modellergebnisse, und modellierte Parameter können gezielt zu einem beliebigen Zeitschritt einer Zelle aufgerufen werden.

Die Datendarstellung erfolgt für zweidimensionale Diagramme über die Befehle **plot** oder bei logarithmischer Achseneinteilung über **semilog**. Für dreidimensionale Darstellungen mit Farbskala wird die Funktion **surf** verwendet, für Säulendiagramme **bar** und für Kreisdiagramme **pie**.

Zur Bestimmung von Integralen im **post-processing** wird die Funktion **trapz** genutzt. Modellergebnisse liegen häufig in Form von Punktdaten vor, aus denen analytisch keine Funktion und somit keine Stammfunktion in geschlossener Form gebildet werden können. Durch numerische Integration wird nach der Trapezregel /SCH 06/ ein Flächeninhalt zwischen Funktion und der x-Achse näherungsweise bestimmt, indem in einem gegebenen Intervall Trapeze gleicher Breite aufgespannt werden. Die aufsummierten Flächeninhalte aller Trapeze bilden die gesuchte integrierte Fläche.

3 Konzeptionelles Modell am Beispiel Gorleben

Das konzeptionelle Modell für die numerische Simulation mit PHREEQC basiert auf dem bereits beschriebenen Endlagerkonzept Gorleben /BOL 11/, /BOL 12/.

3.1 Geometrie

Die Streckenabmessungen für das konzeptionelle Modell sind aus dem Endlagerkonzept Gorleben /BOL 11/ abgeleitet. Da PHREEQC lediglich eindimensionale Transportmodellierungen unterstützt, wird ein Teil des zweidimensionalen Grubengrundrisses (Abb. 3.1) im einlagerungsnahen Bereich bis zum Streckenverschluss für die Modellrechnungen betrachtet.

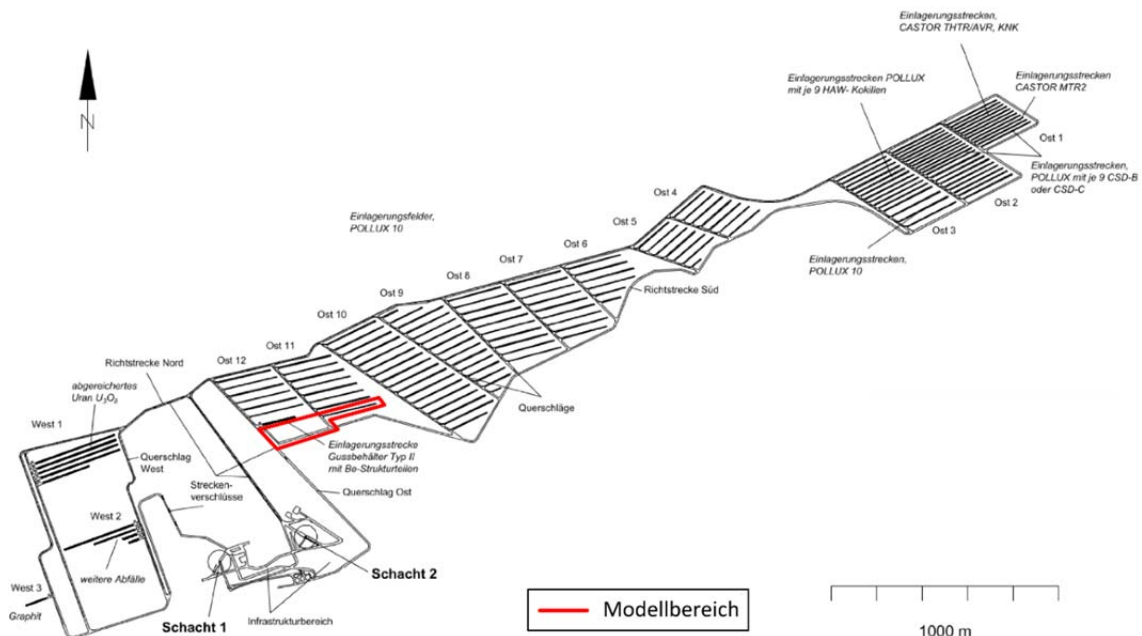


Abb. 3.1 Vorläufiges Endlagerkonzept Gorleben /BOL 11/, /BOL 12/

Der Modellbereich ist rot eingrahmt.

Das Endlagerkonzept Gorleben sieht 12 verschiedene Einlagerungsfelder vor, die weiter in einzelne Einlagerungsstrecken für die Endlagerbehälter unterteilt sind. Ausgewählt wird eine Einlagerungsstrecke des Einlagerungsfeldes Ost 11 mit anschließendem Querschlag, der die Einlagerungsstrecke mit der Richtstrecke verbindet. Der Modellbereich endet mit dem Streckenverschluss am Übergang zwischen Richtstrecke und Infrastrukturbereich. Der Modellbereich gliedert sich in drei Transportstrecken: Einlagerungsbereich (unterstellte Gasproduktion), Querschlag, Richtstrecke (Abb. 3.2).

Es wird angenommen, dass eine Lösung entlang dieser drei Teilbereiche eindimensional transportiert wird. Der Einfluss weiterer Bereiche des Grubengebäudes wird vernachlässigt.

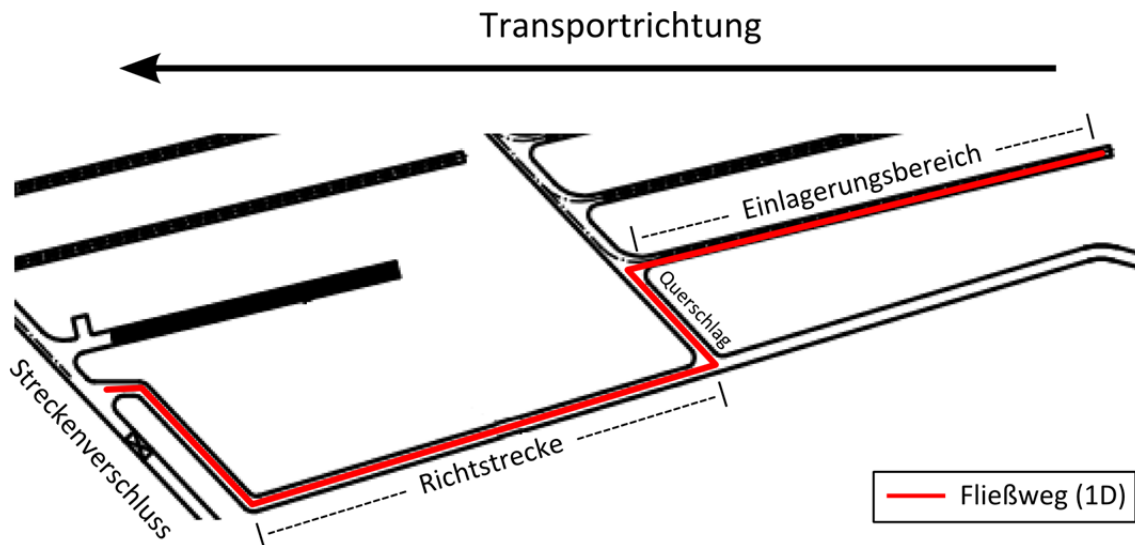


Abb. 3.2 Vergrößerter Ausschnitt des Einlagerungsfeldes Ost 11 (Modellbereich in Abb. 3.1)

Der simulierte Transportweg ist rot.

Die Abmessungen des Grubengebäudes geben den Transportweg für das konzeptionelle Modell vor. In PHREEQC wird der Modellbereich in einzelne Zellen unterteilt, denen ein fest definiertes Volumen zugeordnet wird. Diese Zellen müssen für die numerische Simulation mit PHREEQC identische, d. h. konstante Längen und Querschnitte besitzen. Da die Abmessungen der drei gewählten Teilabschnitte des Grubengebäudes in der Planung unterschiedliche Längen und Querschnitte besitzen, werden diese zunächst umgerechnet.

Für eine Querschnittsfläche von 17 m² wird die Zelllänge auf 20 m normiert (3.1). Die gewählte Zelllänge stellt einen Kompromiss zwischen Genauigkeit und numerischem Simulationsaufwand dar. Die Längen der einzelnen Teilbereiche des Modells entsprechen so annähernd den Abmessungen des Grubengebäudes (Tab. 3.1).

$$l_{\text{nor}} = \frac{l_K \cdot A_K}{17 \text{ m}^2} \approx l_{\text{mod}} = z \cdot 20 \text{ m} \quad (3.1)$$

l_{nor}	Normierte Länge für einen Querschnitt von 17 m ² [m]
l_K	Länge aus dem Endlagerkonzept [m]
A_K	Querschnittsfläche aus dem Endlagerkonzept [m ²]
l_{mod}	Länge im Modell [m]
z	Anzahl an Zellen []

Tab. 3.1 Abmessungen des Grubengebäudes und für das Modell angepasste Länge der Teilbereiche sowie deren Zellanzahl (nach 3.1)

	l_k [m]	A_k [m ²]	l_{nor} [m]	l_{mod} [m]	Z []
Einlagerungsstrecke	241	17	241	240	12
Querschlag	58	24	82	80	4
Richtstrecke	348	23	470	460	23

Aus den für das Modell umgerechneten Längen ergeben sich 39 Zellen (Abb. 3.3). Bei einer Zelllänge von 20 Metern und einem Querschnitt von 17 m² beträgt das initiale Zellvolumen 340 m³. Der Einlagerungsbereich wird durch 12 (rot), der Querschlag durch vier (blaugrau) und die Richtstrecke durch 23 Zellen (gelb) simuliert. Zusätzlich wird eine imaginäre „0. Zelle“ dem Modell hinzugefügt (türkis). So kann eine nachströmende Lösung in den Einlagerungsbereich injiziert werden.

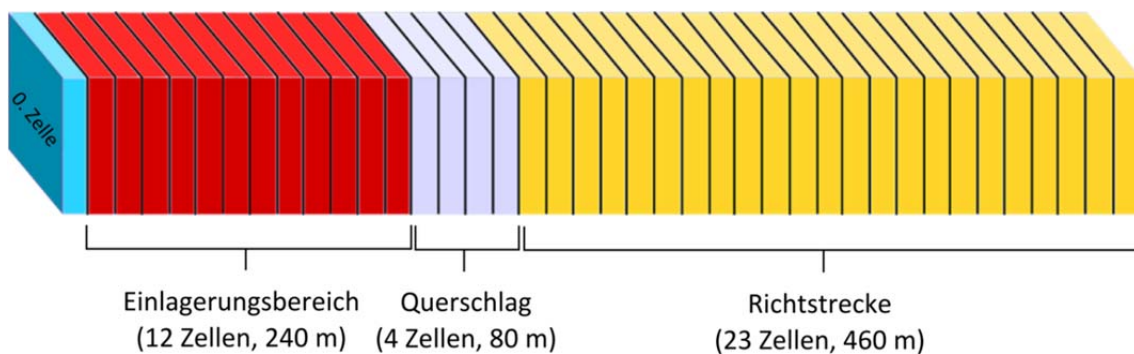


Abb. 3.3 Geometrie des konzeptionellen Modells für PHREEQC

Sämtliche Teile des Grubengebäudes (Einlagerungsfelder, Querschläge, Richtstrecken) sollen nach Einlagerung der Endlagerbehälter mit Salzgrus als Versatzmaterial verfüllt werden. Bei Salzgrusversatz handelt es sich um grobes Steinsalz (NaCl), das in einer lockeren Packung eingebracht wird. Bei Einlagerungsbeginn beträgt die effektive Porosität des Salzgrus ca. 35 % mit einer Permeabilität von $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ /WIE 12/. Durch die Auflast des Deckgebirges (Tiefe: 870 Meter) wird das Versatzmaterial im Zeitverlauf kompaktiert, wodurch die hydraulische Durchlässigkeit abnimmt und der Radionuklidtransport bis hin zum vollständigen Einschluss erschwert werden soll. Nach 500 Jahren soll durch die Gebirgsauflast die effektive Porosität des Salzgrus auf 1 % und die Permeabilität auf $1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ gesunken sein /LAR 13/.

Die Kompaktion führt zu einer Volumenreduktion, die im Modell mit einer Abnahme des Querschnittes realisiert wird. Bei konstanter Zelllänge führt eine Volumenreduktion von 34 % zu einem Querschnitt von 11,22 m² (vgl. 17 m² vor Kompaktion), d. h. jede Zelle besitzt nach Kompaktion nur noch ein Volumen von 224,4 m³. Gerechnet mit einer effektiven Porosität von 1 % besitzt jede Zelle ein Hohlraumvolumen von 2.244 l, das unter Vernachlässigung von Kohäsion und Haftwasser für den Fluidtransport maximal zur Verfügung steht.

Im Einlagerungsbereich ist das nutzbare Porenvolumen geringer als im Querschlag bzw. der Richtstrecke, da die Endlagerbehälter einen Teil des Volumens einnehmen. Im teilmodellierten Einlagerungsfeld Ost 11 (s. Abb. 3.2) befinden sich pro Einlagerungstrecke 28 Endlagerbehälter (Typ: POLLUX-10), die je ein Volumen von ca. 10 m³ besitzen. Dadurch verringert sich das für den Fluidtransport effektiv nutzbare Porenvolumen auf ca. 2.090 l pro Zelle im Einlagerungsbereich (3.2).

$$V_{\text{eff}} = \varphi_{\text{eff}} \cdot n_{\text{Komp.}} \cdot \frac{V_{\text{EB}} - V_{\text{Pol.-10}}}{Z_{\text{EB}}} \quad (3.2)$$

V_{eff}	Effektives Porenvolumen pro Zelle im Einlagerungsbereich [m ³]
φ_{eff}	Effektive Porosität des Salzgrus nach Kompaktion []
$n_{\text{Komp.}}$	Relativer Volumenverlust durch Kompaktion []
V_{EB}	Gesamtvolumen des Salzgrusversatzes im Einlagerungsbereich [m ³]
$V_{\text{Pol.-10}}$	Gesamtvolumen der POLLUX-10 Behälter im Einlagerungsbereich [m ³]
Z_{EB}	Zellanzahl im Einlagerungsbereich []

3.2 Lösungsangebot und -zusammensetzung

Die geochemische Zusammensetzung und der Wasseranteil initialer Lösungen im Modellbereich werden durch den Feuchtigkeitsgehalt und die chemische Zusammensetzung des Salzgrusversatzes bestimmt. Im Endlagerkonzept Gorleben wird zwischen zweierlei Salzgrus als Versatz unterschieden: Trockener Salzgrus besitzt einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,02 Gew-%, angefeuchteter Salzgrus 0,6 Gew-% /BOL 11/. Die Angaben beziehen sich auf den mobilen Wasseranteil. Angefeuchtet wird mit einer MgCl₂-Lösung. Angefeuchteter Salzgrus begünstigt die Kompaktion und führt zu einer schnelleren Abnahme der Porosität. Ein erhöhter Wassergehalt in der Nähe der Endlagerbehälter begünstigt die Korrosion. Um die Korrosion möglichst gering zu halten, wird deshalb in den behälternahen Bereichen (Einlagerungsbereich, Querschlag) trockener und erst in der weiter entfernten Richtstrecke angefeuchteter Salzgrus als Versatzmaterial verwendet.

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Salzgrusversatzes (NaCl) wird angenommen, dass alle Lösungen im Modellbereich zu jedem Zeitpunkt mit dem Mineral Halit in Gleichgewicht vorliegen ($SI_{\text{Halit}} = 0$). Die lösliche Menge ist begrenzt durch das Salzgrusvolumen, das durchschnittlich 211,6 m³ pro Zelle beträgt (3.3). Dies entspricht einer Stoffmenge von 7.820 kmol pro Zelle. Da für Halit-Sättigung maximal 7 mol/l benötigt werden, ist die Stoffmenge ausreichend groß, um jede durchströmende Lösung im Porenvolumen (bis ca. 2,8 m³) an Halit (nach)zusättigen.

$$n_{\text{Halit}} = \frac{\rho_{\text{Halit}} \cdot V_{\text{SG}}}{M_{\text{NaCl}}} \quad (3.3)$$

n_{Halit}	Stoffmenge Halit [mol]
ρ_{Halit}	Dichte Halit [kg/m ³]
M_{NaCl}	Molare Masse NaCl [kg/mol]

Durch die Verwendung von angefeuchtetem Salzgrus in der Richtstrecke besitzen die Lösungen einen initialen Magnesiumanteil. Dieser Anteil ergibt sich aus der eingesetzten MgCl₂-Lösung pro Zelle der Richtstrecke. Die Mg²⁺-Konzentration beträgt 2,6 mol/kg_{H₂O} (3.4).

$$c_{\text{MgCl}_2} = \frac{w_{\text{SGf}} \cdot \rho_{\text{MgCl}_2} \cdot V_{\text{SG}}}{M_{\text{MgCl}_2} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.4)$$

c_{MgCl_2}	Konzentration MgCl ₂ [mol/kg _{H₂O}]
w_{SGf}	Wassergehalt angefeuchteter Salzgrus []
ρ_{MgCl_2}	Dichte MgCl ₂ -gesättigter Lösung [kg/m ³]
V_{SG}	Salzgruserfülltes Volumen pro Zelle [m ³]
M_{MgCl_2}	Molare Masse MgCl ₂ [kg/mol]
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Wassermasse pro Zelle [kg]

Der Feuchtigkeitsgehalt ist entscheidend für die Menge des initialen Lösungsangebotes. Die Wassermasse berechnet sich aus Zellvolumen und Dichte des Salzgrusversatzes, die sich aus der Porosität und der Dichte von Steinsalz (2.160 kg/m³ nach /OKR 13/) ergibt (3.5). In der Richtstrecke ist der Wassergehalt durch Einbringung des angefeuchteten Salzgrusversatzes im Vergleich zu Einlagerungsbereich und Querschlag mit naturtrockenem Salzgrus erhöht (Tab. 3.2).

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = w_{\text{SG}} \cdot V_{\text{SG}} \cdot \rho_{\text{Halit}} \cdot (1 - \Phi_{\text{eff}}) \quad (3.5)$$

$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Wassermasse pro Zelle [kg]
w_{SG}	Wassergehalt des Salzgrus []
V_{SG}	Salzgruserfülltes Zellvolumen [m ³]
ρ_{Halit}	Dichte von Halit [kg/m ³]
Φ_{eff}	Effektive Porosität []

Tab. 3.2 Berechnetes Lösungsangebot im Modellbereich (nach 3.5)

	w_{SG} []	V_{SG} [m ³]	ρ_{Halit} [kg/m ³]	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ [kg]
Einlagerungsbereich	0,0002	224,4	2.160	88,93
Querschlag	0,0002	209	2.160	95,99
Richtstrecke	0,006	209	2.160	2.879,71

Im Einlagerungsbereich ist der absolute Wassergehalt pro Zelle trotz identischer relativer Feuchtigkeit geringer als im Querschlag, da die Endlagerbehälter einen Teil des Gesamtvolumens einnehmen und somit weniger Salzgrus im Einlagerungsbereich eingebracht werden kann. Ein möglicher Wassergehalt im Abfallgebände und aus thermochemischer Sulfatreduktion wird nicht modelliert. Es wird angenommen, dass der gesamte Wassergehalt für den Lösungstransport zur Verfügung steht /LAR 13/.

3.3 Gasbildung bei Korrosion der Behälter und der radioaktiven Abfälle

Sowohl bei der Bildung von CO₂(g) aus Kohlenstoff, als auch bei der Korrosion des Metalls eines Endlagerbehälters unter Gasbildung wird Sauerstoff benötigt, der von Wasser zur Verfügung gestellt werden könnte. Für die vollständige Korrosion eines POLLUX-10 Endlagerbehälter werden insgesamt 23.857 kg Wasser benötigt /DÖR 12/, /FRI 12/. Dies übertrifft die zur Verfügung stehende Wassermenge im Einlagerungsbereich um ein Vielfaches. Auch bei vollständiger Lösungssättigung des Porenraums läge die benötigte Wassermenge nicht vor. Die zur Verfügung stehende Wassermenge bildet einen limitierenden Faktor.

Die Modellvorstellung setzt dennoch eine unbegrenzte Wasserverfügbarkeit und eine Bildung von CO₂ voraus, entsprechend den Transportmodellierungen von CO₂ nach /LAR 13/. Dies überschätzt die Gasbildung und Mobilisierung von Radionukliden, was sowohl in der Diskussion als auch bei Schlussfolgerungen berücksichtigt werden muss.

Es wird ferner angenommen, dass das in den Abfällen enthaltene Radionuklid ^{14}C vollständig zu $^{14}\text{CO}_2(\text{g})$ reagiert /LAR 13/. Eine Methanbildung, $^{14}\text{CH}_4(\text{g})$, wird in der vorliegenden Modellvorstellung nicht betrachtet. Die Berücksichtigung von Methan als Gasphase ist prinzipiell mit PHREEQC möglich.

Das Kohlenstoffinventar ergibt sich aus der für Gorleben vorgesehenen Abfallmenge und -zusammensetzung /PEI 11a/. Der Kohlenstoffanteil pro Tonne eingelagerten Schwermetalls beträgt 102,33 g/t_{SM}. Die Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs ergibt sich nach /PEI 11a/ zu: 98,7 % ^{12}C , 1,2 % ^{13}C und ca. 0,01 % ^{14}C . Insgesamt sollen in 2.620 Endlagerbehältern 11.210,4 Tonnen Schwermetall eingelagert werden. Dies entspricht durchschnittlich 4,28 Tonnen Schwermetall pro Endlagerbehälter. Die einzelne Einlagerungsstrecke des Modellbereichs umfasst 28 Endlagerbehälter.

Bei der Annahme einer „Instant Release Fraction“ (IRF)¹ von 30 % für 28 POLLUX-10 Behälter stehen 3.679 g Kohlenstoff (m_c) zur Verfügung (3.6).

$$m_c = \text{IRF} \cdot n_{\text{EB}} \cdot m_{\text{SM}} \cdot C_{\text{SM}} \quad (3.6)$$

m_c	Masse an Kohlenstoff [g]
IRF	Instant Release Fraction []
n_{EB}	Anzahl Endlagerbehälter []
m_{SM}	Masse an Schwermetallen pro Endlagerbehälter [t _{SM}]
C_{SM}	Kohlenstoffanteil pro Tonne Schwermetall [g/t _{SM}]

$\text{CO}_2(\text{g})$ wird näherungsweise als ideales Gas angenommen. Nach dem idealen Gasgesetz (s. Kap. 2.1.6) ergibt sich bei einem molaren Volumen von $V_m = 22,414 \text{ l/mol}$ und bei einer Molmasse von $M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}$ als Gasvolumen insgesamt 6.972l $\text{CO}_2(\text{g})$.

Dieses Gasvolumen entsteht instantan und ist initiale Randbedingung für den Einlagerungsbereich. Der Einlagerungsbereich umfasst zwölf Zellen, auf die das Gasvolumen gleichmäßig aufgeteilt wird (572,6 l pro Zelle).

¹ IRF bedeutet, dass der volatile Anteil der Radionuklide bzw. die gasförmigen Verbindungen eines Endlagerbehälters bei Defekt sofort freigesetzt werden /LAR 13/. Es wird angenommen, dass der IRF-Anteil instantan nach 500 Jahren vollständig aus den POLLUX-10 Behältern in den Porenraum austritt. Der Salzgrusversatz hat dann durch Kompaktion eine effektive Porosität von $\Phi_{\text{eff}} = 0,01$ erreicht.

3.4 Transportmodellierung und -prozesse

Die Transportmodellierung wird in zwei aufeinander folgende Simulationen unterteilt:

Die **erste** Simulation beinhaltet die Zeitspanne bevor durch Kompaktion die Porosität des Salzgrusversatzes auf 1 % gesunken ist und sich durch Korrosion der Endlagerbehälter der IRF-Anteil $\text{CO}_2(\text{g})$ bildet (500 Jahre). In dieser Zeitspanne werden keine zu advektivem Transport führenden Prozesse angenommen. Daher bildet die Diffusion in dieser Zeitspanne den dominierenden Transportprozess. Die Eingabe erfolgt über den effektiven Diffusionskoeffizienten, der auf einen mittleren Wert für freies Wasser von $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ geschätzt wird /APC 05/. Dabei wird die Tortuosität vernachlässigt.

Die **zweite** Simulation umfasst den Zeitraum nach 500 Jahren mit einer konstanten Porosität des Salzgrusversatzes von 1 %. Es wird angenommen, dass die Porenräume nach Kompaktion miteinander vernetzt sind, sodass ein advektiver Transport möglich ist. Die Gasbildung ist ein Antriebsmechanismus für den Lösungstransport /LAR 13/, der zu einem advektiven Transport führt und simuliert wird. Für diesen wird in PHREEQC ein konstanter Massenfluss vorgegeben.

Da PHREEQC keinen Gasdruckausgleich berechnen kann, wird der Massenfluss aus der Zweiphasenfluss-Modellierung mit TOUGH2 abgeleitet /LAR 13/. Gewählt wird das Ende der Einlagerungsstrecke (vgl. Kap. 3.1), da hier keine additiven Strömungen weiterer Strecken des Grubengebäudes vorhanden sind. Die TOUGH2-Simulation mit einer hohen Korrosionsrate der Endlagerbehälter (Rechenfall Y-Z8) wird gewählt, um einen raschen Transport des IRF-Anteils zu simulieren. Der Massenfluss für den Fluidtransport beträgt für diesen Rechenfall $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ l/s}$. Es wird unterstellt, dass nach der Freisetzung des IRF-Anteiles weiter Gase gebildet werden. Dadurch bleiben Gasdruck und Massenfluss konstant. Betrachtet wird in der vorliegenden Arbeit der IRF-Anteil der CO_2 -Gasbildung, die weiteren Gase werden beim reaktiven Stofftransport nicht berücksichtigt.

Der IRF-Anteil des $\text{CO}_2(\text{g})$ wird als stationäres Gasvolumen definiert mit dem die Lösungen im Einlagerungsbereich im Gleichgewicht vorliegen ($S_{\text{I}\text{CO}_2(\text{g})} = 0$). Eine nachströmende $\text{CO}_2(\text{g})$ -freie Lösung, die während des Transportes mit diesem Gasvolumen im Einlagerungsbereich in Kontakt gebracht wird, reagiert bis zur Sättigung an $\text{CO}_2(\text{g})$ bzw. $\text{CO}_2(\text{aq})$. Durch das Einstellen dieses Gleichgewichtes nimmt das Gasvolumen

ab. Wenn das Gasvolumen nicht vollständig in Lösung geht, bleibt das Restvolumen in der Einlagerungsstrecke stationär.

Die Auswirkung des Darcy-Gesetzes (s. Kap. 2.1.8) durch hydraulische Druckunterschiede auf den advektiven Transport kann mit PHREEQC nicht modelliert werden. Durch die unterschiedlichen Wasservolumina in Richtstrecke und Querschlag (vgl. Kap. 3.2) sollte ein hydraulisches Druckgefälle entgegen der Transportrichtung vorliegen, das durch einen Gasdruck überkompensiert wird. Der Lösungstransport aus der Einlagerungsstrecke wird durch die Vernachlässigung des hydraulischen Druckunterschiedes somit überschätzt.

Unter Berücksichtigung der geometrischen Randbedingungen (s. Kap. 3.1) und Annahmen wird innerhalb eines Zeitschrittes von 50 Jahren eine Wassermasse von 60 kg von einer Zelle in die nächste benachbarte Zelle transportiert. Da die Massenerhaltung gelten muss, wird zu jedem Zeitschritt in jede Zelle die gleiche Wassermasse transportiert. Es werden offene hydraulische Randbedingungen gewählt, d. h. die gleiche Wassermasse wird bei jedem Zeitschritt dem System zu- und abgeführt. Der Massenstrom aus der TOUGH2-Modellierung /LAR 13/ wird als plausibel eingestuft und als repräsentativ zur Abbildung des Lösungstransports verwendet.

4 Numerische Simulation mit PHREEQC

4.1 Programmtechnische Randbedingungen

Für die numerische Simulation mit Annahmen des konzeptionellen Modells müssen programmtechnische Randbedingungen bzgl. der folgenden Aspekte beachtet werden:

- Zweiphasentransport (Gas, Lösung)
- Gasdruckausgleich
- Nachströmende Lösung
- Bildung von Festphasen

PHREEQC berechnet keinen zweiphasigen Transport mit Gas und Lösung. Alle chemischen Verbindungen liegen in Lösung vor. Sättigungsindizes zeigen an, ob sich während des Transportes Gasphasen bzw. Festphasen bilden können. Eine Quantifizierung des Gasvolumens bei einem positiven Sättigungsindex findet nicht automatisch statt.

Ein stationäres Gasvolumen kann als Randbedingung einer Zelle definiert werden (PHREEQC-Keyword: `GAS_PHASE`). Unabhängig vom Druck der Gasphase wird kein advektiver Transport berechnet. Um diesen zu simulieren, wird ein konstanter Massenfluss angenommen, der dem Gasdruckausgleich entspricht (s. Kap. 3.4).

Eine nachströmende Lösung ist für die advektive Transportmodellierung mit PHREEQC zwingend erforderlich. Daher wird ein Lösungsvolumen definiert, das mit jedem Zeitschritt während des Transportes in den Modellbereich injiziert wird.

Über den Befehl `EQUILIBRIUM_PHASES` kann bzw. muss festgelegt werden, ob und welche Mineralphasen während des Transportes aus den Lösungen ausfallen können. Hierfür müssen in der Eingabedatei die Mineralphasen mit (falls vorhanden) initialer Stoffmenge definiert werden. Falls PHREEQC während des Transportes einen positiven Sättigungsindex einer Mineralphase berechnet, wird ein Gleichgewicht zwischen Lösung und Mineralphase hergestellt ($SI = 0$) und das Mineral ausgefällt. Festphasen werden für alle Zellen nach jedem Zeitschritt gespeichert, sodass diese in späteren Transportschritten wieder gelöst werden können.

4.2 Geochemische Zusammensetzung der initialen Lösungen

Die chemischen Zusammensetzungen der initialen Lösungen im System werden für jede Zelle einzeln über den Befehl SOLUTION definiert. Um diese zu berechnen, wird entionisiertes Wasser ($\text{pH} = 7$, $\text{pe} = 4$, $T = 25\text{ °C}$, $\rho = 1.000\text{ kg/m}^3$) entsprechend den geochemischen Randbedingungen (s. Kap. 3.2) mit Mineralphasen über den Befehl EQUILIBRIUM_PHASES ins Gleichgewicht gesetzt ($\text{SI} = 0$) (Abb. 4.1). Durch Lösung von Mineralphasen ändern sich die hydrochemische Zusammensetzung und die physikalisch-chemischen Parameter. Die modellierten Konzentrationen werden mit einer numerischen Genauigkeit von 10 Nachkommastellen als Startwerte für die Transportmodellierung verwendet (Abb. 4.2).

Um elektrische Neutralität zu gewährleisten, wird der Befehl **charge** für das in salinaren Lösungen dominierende Anion Chlorid (Cl^-) zum Ladungsausgleich genutzt. Ohne manuell definierten Ladungsausgleich würde voreingestellt der pH-Wert zum Ladungsausgleich verwendet werden. Da der pH-Wert einen Einfluss auf das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht und somit auf den Transport von CO_2 besitzt, würden die Modellergebnisse ohne diesen manuell definierten Ladungsausgleich mit zusätzlichen Fehlern behaftet sein.

```
SOLUTION 1 Einlagerungsstrecke
  -water      88.93          # Wassermasse in kg
  units      mol/kgw        # Einheit der Konzentration

  Na         0.01
  Cl         0.01   charge  # Ladungsausgleich

EQUILIBRIUM_PHASES          # Syntax:
  halite     0       7820000 # Mineralphase SI Stoffmenge (in mol)

DUMP                          # Ausgabebefehl
  -file      Einlagerung.dmp
  -append    true
  -all

END
```

Abb. 4.1 Berechnung der initialen Zusammensetzung von Lösungen im Einlagerungsbereich

```

SOLUTION 1-12 Einlagerungsbereich
  ph          7
  pe          4
  -water      88.93          # Wassermasse in kg

  units      mol/kgw          # Einheit der Konzentration

  Cl          6.168e+000      charge
  Na          6.168e+000

```

Abb. 4.2 Startwerte der Transportmodellierung im Einlagerungsbereich (Zellen 1-12)

Da alle Lösungen im System in Kontakt mit Salzgrus (Halit) liegen, besteht zu jedem Zeitschritt aufgrund der sehr raschen Löslichkeit /HEM 85/ ein Gleichgewicht mit Halit ($SI_{\text{Halit}} = 0$). Die initiale Stoffmenge ist ausreichend groß (s. Kap. 3.2), dass zu jedem Zeitschritt eine Sättigung vorausgesetzt werden kann (Abb. 4.3).

```

EQUILIBRIUM_PHASES 1-39          # Syntax:
  halite      0          7820000  # Mineralphase SI Stoffmenge (in mol)

```

Abb. 4.3 Festlegung der Mineralphase Halit in allen 39 Zellen

4.3 Initiale Verteilung durch Diffusion

Der Lösungstransport durch Diffusion (s. Kap. 3.4) wird für den Zeitraum vor der Freisetzung der IRF in 100 Zeitschritten modelliert (TRANSPORT, Abb. 4.4). Da Massenerhaltung gewährleistet werden muss, können Lösungen nicht aus dem Modellbereich über die Randzellen diffundieren (**-boundary_conditions² closed closed**). Advektiver Transport ist deaktiviert (**-flow_direction diffusion_only**).

```

TRANSPORT
  -cells          39          # Anzahl Zellen
  -shifts         100         # Anzahl Zeitschritte
  -time_step      157783680   # Zeitschritt in s,  $\cong$  5 Jahre
  -lengths        39*20      # Zelllänge in m
  -diffusion_coefficient 1.3E-09 # Diffusionskoeffizient in m2/s
  -print_cells    1-39       # Ausgabe der Zellergebnisse in
                               .pqo
  -punch_cells    1-39       # Ausgabe der Zellergebnisse in
                               .out
  -boundary_conditions closed closed # Hydraulische Randbedingungen
  -flow_direction diffusion_only   # Nur diffusiver Transport

```

Abb. 4.4 Code zur Modellierung der Diffusion

² Syntax: Nach **-boundary_conditions** zuerst die Randbedingung der ersten Zelle, danach getrennt durch ein Leerzeichen die Randbedingung der letzten Zelle.

4.4 Lösungstransport durch Advektion

Nach einer Zeitspanne von 500 Jahren wird eine Gasphase (s. Kap. 3.3) und advektiver Transport unterstellt (s. Kap. 3.4). Um die Gasphase mit PHREEQC zu simulieren, wird im Einlagerungsbereich (Zellen 1-12) ein stationäres und begrenztes Gasvolumen als Randbedingung zugeordnet (Abb. 4.5). Der Befehl GAS_PHASE ordnet jeder Zelle ein begrenztes Gasvolumen mit fester Zusammensetzung und physikalischen Zustandsgrößen zu. Es werden Standardbedingungen angenommen ($T = 25\text{ °C}$).

```
GAS_PHASE 1-12 CO2-Bildung
-pressure      1          # Druck in atm
-volume       572.6      # Gasvolumen pro Zelle in l
-temperature  25.0      # Temperatur in °C
CO2(g)        1          # Volumetrischer Anteil
```

Abb. 4.5 Eingabe des Gasvolumens CO₂(g) im Einlagerungsbereich bei Standardbedingungen

Für die advektive Transportmodellierung werden offene Randbedingungen gewählt, damit Lösungen über Randzellen in den Modellbereich gelangen und wieder verlassen können (**-boundary_conditions flux flux**). Massenerhaltung wird über definierte Mischungsrechnungen gewährleistet (s. Kap. 4.4.1). Der Massenfluss erfolgt in Richtung der nächsthöheren Zelle (**-flow_direction forward**). Der Modellierungszeitraum beträgt 150.000 Jahre und wird in 3.000 Zeitschritte zu je 50 Jahren unterteilt (Abb. 4.6). Dies entspricht dem Zeitraum, den ein nachströmendes Lösungsvolumen benötigt um vollständig aus einer Zelle in die nächste zu gelangen.

```
TRANSPORT
-cells        39          # Anzahl Zellen
-shifts       3000       # Anzahl Zeitschritte
-time_step    1577836800 # Zeitschritt in s, ≈50 Jahre
-lengths      39*20      # Zelllänge in m
-stagnant     1          # Deklaration immobiler Zellen
-diffusion_coefficient 1E-10 # Diffusionskoeffizient in m2/s
-print_cells  1-39      # Ausgabe der Zellergebnisse in .pgo
-punch_cells  1-39      # Ausgabe der Zellergebnisse in .out
-boundary_conditions flux flux # Hydraulische Randbedingungen
-flow_direction forward # Fließrichtung
```

Abb. 4.6 Realisierung des advektiven Transportes

4.4.1 Realisierung eines konstanten Massenstroms

Der voreingestellte, advektive Transport mit PHREEQC sieht unter Berücksichtigung der Massenerhaltung vor, dass die Wassermassen aller Zellen identisch sind, da mit jedem Zeitschritt das gesamte Zellvolumen von einer in die nächste benachbarte Zelle transportiert wird.

Da sich im vorliegenden konzeptionellen Modell die Wassermassen in den Zellen der drei Modellbereiche (Einlagerungsbereich, Querschlag, Richtstrecke) unterscheiden (s. Kap. 3.2), würde durch den voreingestellten rein advektiven Transport mit PHREEQC ein Massenfehler erzeugt werden, weil unterschiedliche Wassermassen der Zellen transportiert würden. Um die Massenerhaltung gewährleisten zu können, wird jeder mobilen Zelle eine immobile Zelle zugeordnet (stagnant 1) und Mischungsrechnungen hinzugefügt (MIX).

Diese Maßnahmen unterteilen einen Transportschritt mit PHREEQC rechnerisch in zwei Teile /PAR 13/:

Im ersten Teil eines Transportschrittes wird wie beschrieben das gesamte Zellvolumen einer mobilen Zelle inkl. geochemischer Zusammensetzung in die nächste benachbarte mobile Zelle transportiert (piston flow).

Im zweiten Teil des Transportschrittes wird der eigentlich dadurch entstehende Massenverlust durch Mischungsrechnungen mit den immobilen Zellen ausgeglichen. Diese enthalten die geochemische Zusammensetzung der zugehörigen mobilen Zelle des vorherigen Zeitschrittes. Gemischt wird der Anteil an der Strömung ($60 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}$) aus der mobilen Zelle mit dem zurückgehaltenen Anteil aus der immobilen Zelle (z. B. $28,93 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ in Zellen des Querschlages). Nach jedem Transportschritt findet eine vollständige Durchmischung jeder Zelle statt.

Dies ergibt einen konstanten Massenstrom, der ein vordefiniertes begrenztes Lösungsvolumen (hier 60 kg pro 50 Jahren, s. Kap. 3.4) von einer Zelle in die in Fließrichtung nächste benachbarte transportiert (Abb. 4.7). Für jede Zelle müssen hierfür in PHREEQC die relativen Anteile an nachströmender Lösung und zurückgehaltener Wassermasse angegeben werden (Abb. 4.8).

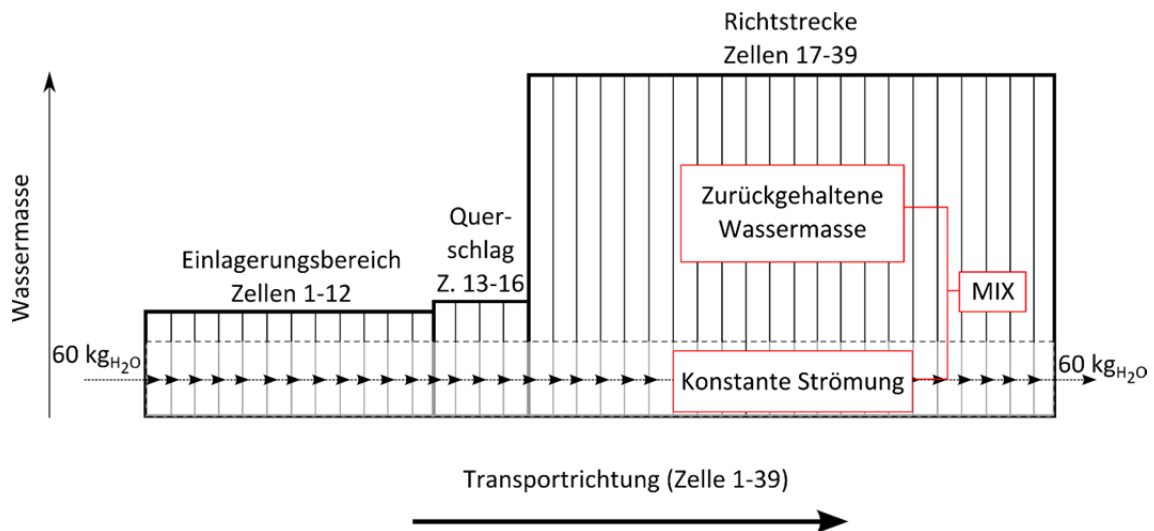


Abb. 4.7 Mechanismus eines konstanten Massenstroms in PHREEQC

MIX n	n	$\frac{m_{mob}}{m_z}$	n + 40	$\frac{m_z - m_{mob}}{m_z}$
MIX 1;	1	1.0;	41	0.325312043;
MIX 2;	2	0.674687957;	42	0.325312043;
MIX 3;	3	0.674687957;	43	0.325312043;
(...)	(...)	(...)	(...)	(...)
MIX 11;	11	0.674687957;	51	0.325312043;
MIX 12;	12	0.674687957;	52	0.325312043;
MIX 13;	13	0.674687957;	53	0.374934889;
MIX 14;	14	0.625065111;	54	0.374934889;
MIX 15;	15	0.625065111;	55	0.374934889;
MIX 16;	16	0.625065111;	56	0.374934889;
MIX 17;	17	0.625065111;	57	0.979164569;
MIX 18;	18	0.020835431;	58	0.979164569;
MIX 19;	19	0.020835431;	59	0.979164569;
(...)	(...)	(...)	(...)	(...)
MIX 39;	39	0.020835431;	79	0.979164569;

Abb. 4.8 Mischungsrechnungen für alle mobilen Zellen im Modellbereich (1-39)

Jeder mobilen Zelle (n) ist eine immobile zugeordnet (n+40). Die Eingabe erfolgt in PHREEQC über die relativen Mischungsanteile.

MIX	PHREEQC Keyword für Mischungsrechnungen
n	Nummer der mobilen Zelle (1-39)
n + 40	Nummer der immobilen Zelle
m_{mob}	Bewegte Wassermasse pro Zeitschritt (hier: 60 kg)
m_z	Wassermasse der Zelle [kg] (s. Tab. 3.2)

5 Ergebnisse der Modellierungen

Gemäß den Annahmen im konzeptionellen Modell in Kap. 3 und Eingaben in PHREEQC zur numerischen Simulation in Kap. 4 wurden zwei aufeinander folgende Transportmodellierungen berechnet:

1. die Verteilung der Lösungsspezies durch Diffusion vor Kompaktion des Salzgrusversatzes für 500 Jahre und anschließend
2. einen advektiven Lösungstransport von der Einlagerungstrecke bei anstehender Gasphase.

5.1 Verteilung der Lösungsspezies durch Diffusion

Die Verteilung der Lösungsspezies nach 500 Jahren aufgrund der Diffusion zwischen benachbarten Zellen nach den Fick'schen Gesetzen (s. Kap. 2.1.9) wurde in 100 Zeitschritten berechnet und ist für die Mg-Konzentration in der Abb. 5.1 gezeigt. Der angenommene, effektive Diffusionskoeffizient war für alle Ionen identisch. Es wurden nur Konzentrationsänderungen an den Grenzen der drei Modellbereiche (Einlagerungsbereich, Querschlag, Richtstrecke) erwartet, da die geochemischen Zusammensetzungen der Lösungen innerhalb eines Modellbereiches identisch sind.

Aufgrund der nahezu identischen Zusammensetzungen der Lösungen im Einlagerungsbereich und Querschlag gibt es an diesem Übergang keine signifikanten Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung durch den Diffusionstransport. Der Konzentrationsgradient zwischen Einlagerungsbereich und Querschlag ist im Vergleich zum Querschlag und Richtstrecke sehr klein.

Die Zunahme der Mg-Konzentration der Zelle 16 (Ende des Querschlages) aufgrund der Diffusion zwischen Querschlag und Richtstrecke ist deutlich (Abb. 5.1 und Abb. 5.2). Der Konzentrationsunterschied zwischen den Zellen im Querschlag und der Richtstrecke beträgt $\Delta C_{Mg} = 2,6 \text{ mol/kg}_{H_2O}$. Die Mg-Konzentration in der Zelle 16 erhöht sich innerhalb von 500 Jahren (100 Zeitschritte) auf $0,5 \text{ mol/kg}$ (Abb. 5.2). Aufgrund des großen Überschusses an Lösung in der Richtstrecke (Zelle 16-17, $\Delta m_{H_2O} = +2783 \text{ kg}$) nimmt die Mg-Konzentration in Zelle 17 (Beginn der Richtstrecke) nur geringfügig ab und ist in Abb. 5.1 nicht erkennbar.

Der Einfluss der Diffusion auf die Konzentrationen und Transport der Lösungsspezies wird daher insgesamt als geringfügig eingestuft. Die Diffusion ist dennoch als Randbedingung für den Transport berücksichtigt.

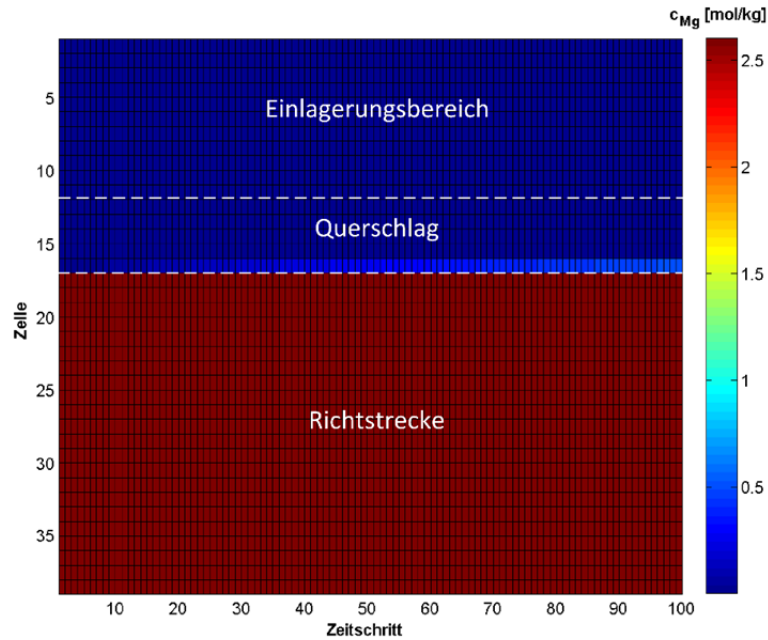


Abb. 5.1 Änderung der Mg-Konzentration (Farbskala) in Abhängigkeit vom Zeitschritt (x-Achse) und Zelle (y-Achse)

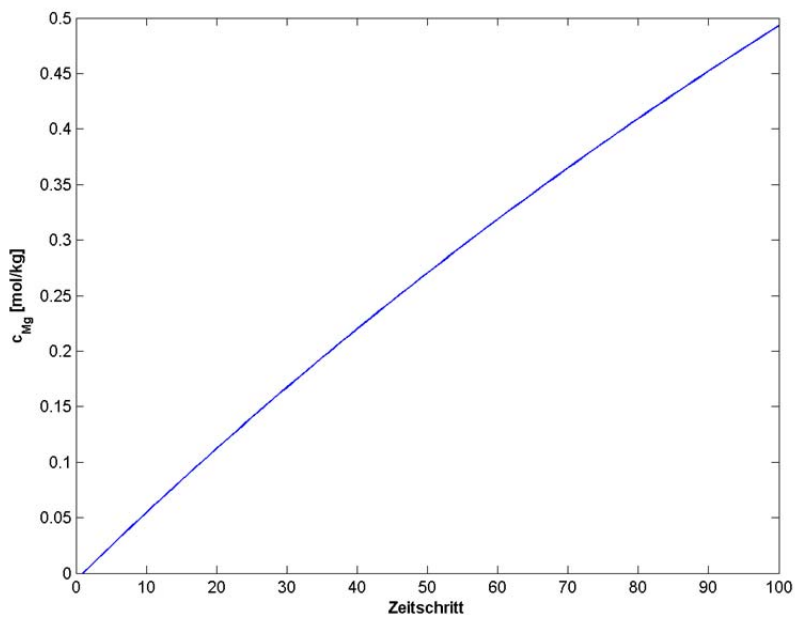


Abb. 5.2 Mg-Konzentration in der Zelle 16 (Ende des Querschlages) in Abhängigkeit vom Zeitschritt

5.2 Lösungstransport durch Advektion

5.2.1 CO₂

Nach 500 Jahren wird im Einlagerungsbereich erstmalig ein Gleichgewicht zwischen der Lösung (88,93 kg_{H₂O}/Zelle) und dem stationären Gasvolumen CO₂(g) eingestellt ($SI_{CO_2(g)} = 0$).

Dadurch lösen sich in der Zelle 1,4 mol Kohlendioxid als CO₂(aq) und das Gasvolumen sinkt entsprechend um 30,6 l (Standardbedingungen).



Mit jedem weiteren Zeitschritt wird aus der „0. Zelle“ neue Lösung (60 kg_{H₂O}, $SI_{CO_2(g)} = -999$)³ in den Einlagerungsbereich (Zelle 1) transportiert. Es stellt sich wiederum ein Gleichgewicht mit dem stationären Gasvolumen CO₂(g) ein ($SI_{CO_2(g)} = 0$). Dadurch nimmt das Gasvolumen in Zelle 1 bis $V = 0$ l weiter ab. Wird die Lösung in Zelle 1 nicht mehr durch CO₂(g) aufgesättigt, so erfolgt dies in der nächsten Zelle 2 unter entsprechender Abnahme des Gasvolumens und so weiter in den darauffolgenden Zellen 3 bis 12. Dies führt zu einer sequentiellen Abnahme des Gasvolumens in den Zellen bis zum vollständigen Verschwinden der Gasphase.

Die Abb. 5.3 zeigt die stationäre Gasphase in [mol] in Abhängigkeit von der Zelle (y-Achse) und vom Zeitschritt (x-Achse).

Nach erstmaliger Sättigung der Zellen wird pro Zeitschritt etwa 1 mol CO₂(aq) physikalisch gelöst, d. h. das Gasvolumen nimmt pro Zeitschritt um 22,4 l ab. Das gesamte Gasvolumen des Einlagerungsbereiches (ausschließlich aus CO₂(g) bestehend) ist nach 290 Zeitschritten (14.500 Jahre) unter der Annahme von $p = 1$ bar gelöst (Abb. 5.4).

³ Dies bedeutet, dass die Lösung nicht mit einer Gasphase von CO₂(g) im Gleichgewicht steht.

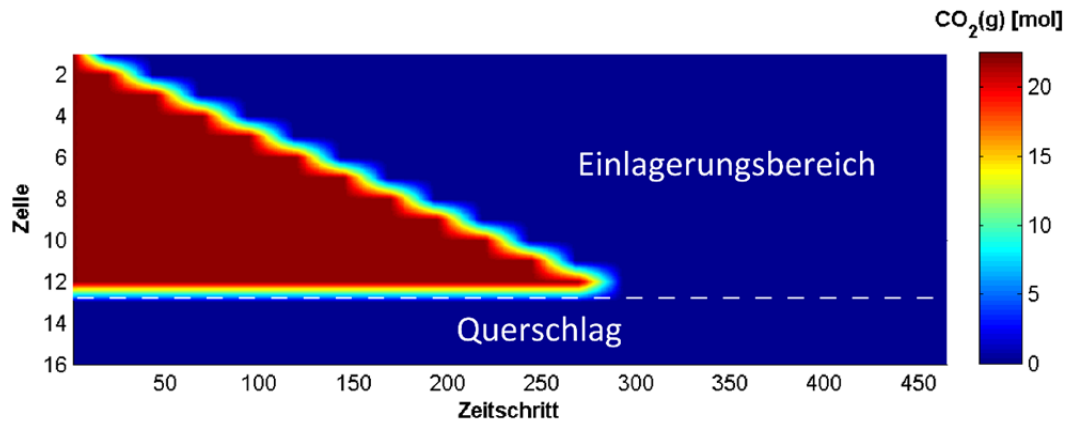


Abb. 5.3 Stationäre Gasphase (Farbskala in [mol]) in Abhängigkeit von der Zelle (y-Achse) und vom Zeitschritt (x-Achse)

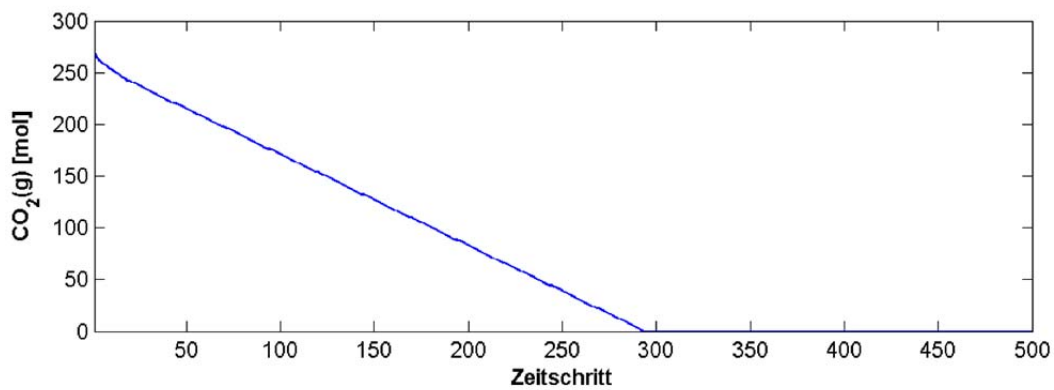


Abb. 5.4 Stationäre Gasphase [mol] summiert über den gesamten Einlagerungsbereich (Zellen 1-12) in Abhängigkeit vom Zeitschritt

Die CO_2 -gesättigte Lösung besitzt eine $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration von $1,05 \cdot 10^{-2}$ mol/kg (Abb. 5.5). Durch den advektiven Transport gelangt der gelöste Kohlenstoff⁴ überwiegend als aquatische Spezies $\text{CO}_2(\text{aq})$, vom Einlagerungsbereich (Zellen 1-12) über den Querschlag (Zellen 13-16) in die Richtstrecke (Zellen 17-39).

⁴ im Folgenden: C(aq)

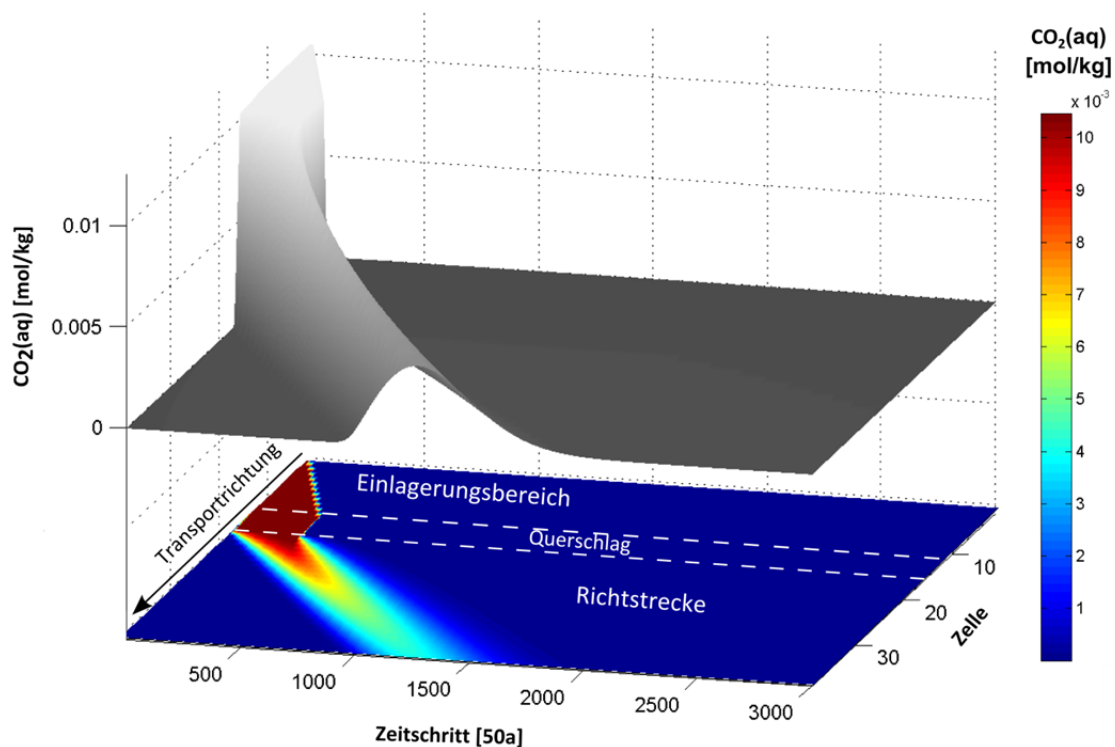


Abb. 5.5 $\text{CO}_2(\text{aq})$ (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse)

$\text{CO}_2(\text{aq})$ ist alternativ in der Ebene mittels Farbskala dargestellt.

Der Anstieg der $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration ist in Zelle 16 bereits nach 5 Zeitschritten (250 Jahre) am Ende des Querschlages feststellbar und nach 12 Zeitschritten (600 Jahren) ist die $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration zunächst konstant (Abb. 5.6). Der Unterschied in den Wassermassen ($\Delta w = 7 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}$) zwischen den Zellen im Einlagerungsbereich und im Querschlag ist gering, sodass kein Verdünnungseffekt eintritt (s. Tab. 3.2).

Der Anstieg der $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration beginnt am Anfang der Richtstrecke (Zelle 17) nach 12 Zeitschritten (600 Jahren) und ist erst nach 300 Zeitschritten (15.000 Jahre) abgeschlossen (Abb. 5.6). Die deutlich höhere Wassermasse in den Zellen der Richtstrecke ($\Delta w = 1.783 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}$) bewirkt eine Verdünnung.

Erstes $\text{CO}_2(\text{aq})$ erreicht das Ende des Modellbereiches am Streckenverschluss Richtstrecke-Infrastruktur (Zelle 39) nach 1.000 Zeitschritten (50.000 Jahre). Die höchste Konzentration an $\text{CO}_2(\text{aq})$ passiert den Übergang nach 1.300 Zeitschritten (65.000 Jahre). Nach 1.800 Zeitschritten (90.000 Jahre) ist das $\text{CO}_2(\text{aq})$ vollständig aus dem Modellbereich transportiert. Danach entspricht die geochemische Zusammensetzung der Lösungen im gesamten Modellbereich der nachströmenden Lösung.

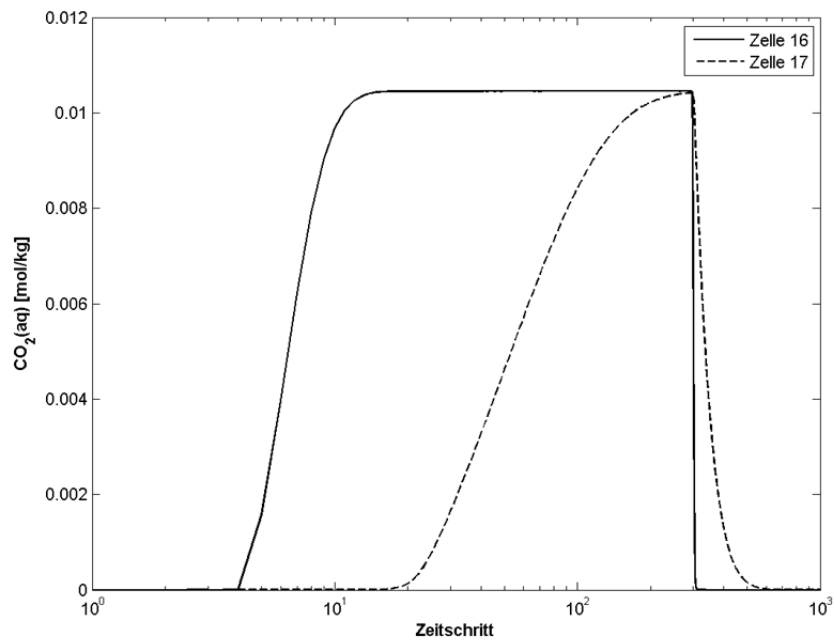


Abb. 5.6 Semilogarithmische Darstellung der $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration am Übergang Querschlag-Richtstrecke in Abhängigkeit vom Zeitschritt (Zellen 16, 17)

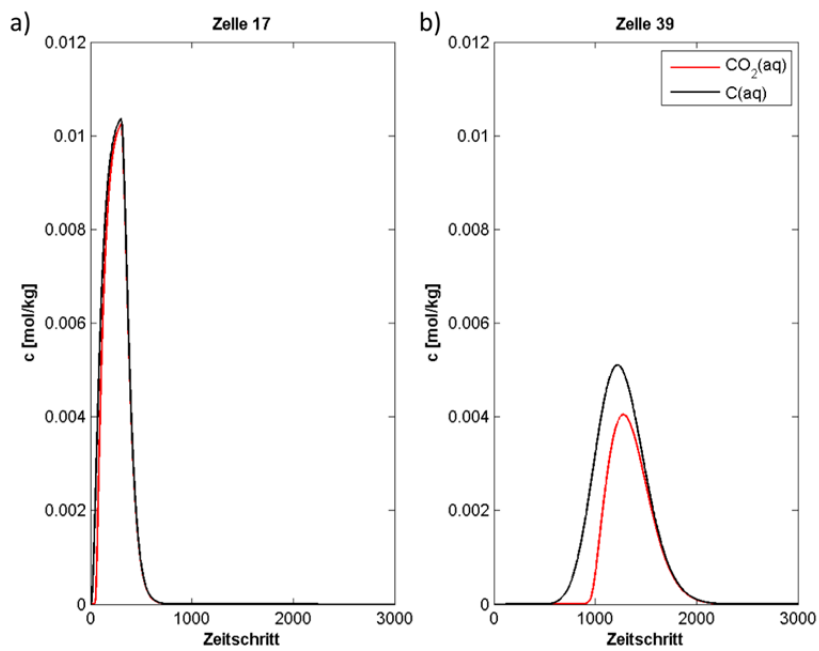


Abb. 5.7 Konzentration von $\text{CO}_2(\text{aq})$ (rot) und $\text{C}(\text{aq})$ (schwarz) in Abhängigkeit vom Zeitschritt in Zelle 17 (a) und Zelle 39 (b)

Die Abb. 5.7 zeigt die Konzentrationen von C(aq) und CO₂(aq) zu Beginn (Zelle 17) und Ende der Richtstrecke (Zelle 39). Da in Zelle 39 die Konzentration von CO₂(aq) geringer ist als die Gesamtkonzentration aller gelösten Kohlenstoff-Spezies, C(aq), kann auf Verschiebungen im Kohlensäure-Gleichgewicht und somit der Zunahme von z. B. HCO₃⁻(aq) geschlossen werden.

Der Peak des gelösten CO₂(aq) erreicht Zelle 17 nach 300 Zeitschritten und anschließend die Zelle 39 nach 1.300 Zeitschritten (Abb. 5.7). Dabei nimmt die Peakhöhe (Zelle 17: 1,05 · 10⁻² mol/kg, Zelle 39: 4 · 10⁻³ mol/kg) durch die Verdünnung innerhalb der Richtstrecke ab.

Aus dem Konzentrationsverlauf von C(aq) und CO₂(aq) in Zelle 39 kann geschlossen werden, das C(aq) nicht nur von CO₂(aq) bestimmt wird (Abb. 5.7). Es haben sich weitere aquatische Spezies gebildet. Das numerische Integral des jeweiligen Konzentrationsverlaufes (Glg. 5.1) über die Zeit multipliziert mit der Wassermasse (in kg) ergibt die Stoffmenge (in mol) der jeweiligen Spezies, die die Zelle innerhalb des Zeitraumes passiert hat:

$$n_z = m_{\text{H}_2\text{O}} \int_{t_0}^{t+t_0} c \, dt \quad (5.1)$$

n_z	Über die Zeit integrierte Stoffmenge in einer Zelle [mol]
t_0	Startzeitschritt []
t	Anzahl an Zeitschritten []
c	Konzentration einer chemischen Verbindung [mol/kg]
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Wassermasse [kg]

Sofern keine Festphasen ausfallen, die als Randbedingung für die vorliegende Berechnung gewählt wurden, muss eine identische Gesamtstoffmenge an C(aq) in Lösung jede einzelne Zelle passieren. Lediglich die Verteilung von C(aq) auf verschiedene aquatische C-Spezies kann sich ändern.

Da im PHREEQC-Output (SELECTED_OUTPUT) keine Gesamt-Stoffmengen von Phasen angegeben werden, die während des vollständigen Transportzeitraumes eine Zelle passieren, wird das Integral über den Zeitraum berechnet. Der Vergleich der Peakintegrale von C(aq) der Zellen 17 und 39 (Abb. 5.7) zeigt, dass die Massenerhaltung unter Berücksichtigung numerischer Ungenauigkeiten (< 0,5 %) gegeben ist (Zelle 17: 308 mol, Zelle 39: 307 mol).

Die Peakintegrale von $\text{CO}_2(\text{aq})$ zeigen einen deutlichen Unterschied von 90 mol $\text{CO}_2(\text{aq})$ zwischen Zelle 17 (292 mol) und Zelle 39 (202 mol). Der Anteil von $\text{CO}_2(\text{aq})$ am insgesamt $\text{C}(\text{aq})$ ist 95 % in Zelle 17 und 66 % in Zelle 39 (Abb. 5.8). Diese Differenz zwischen $\text{CO}_2(\text{aq})$ und $\text{C}(\text{aq})$ belegt die Bildung und die Zunahme des Anteils anderer aquatischer C-Spezies.

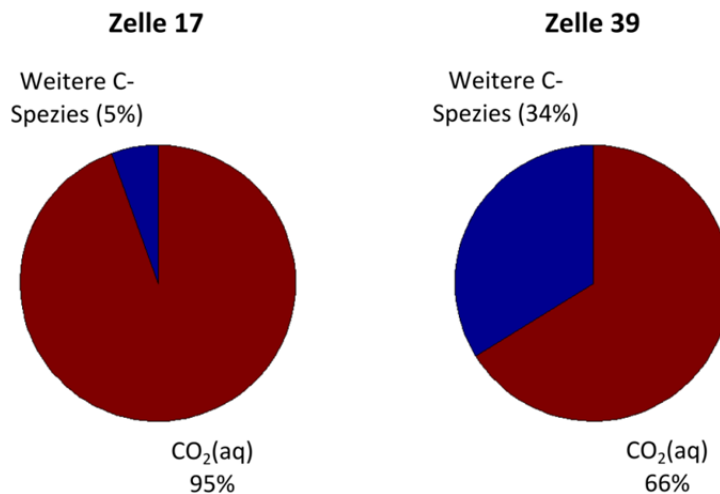


Abb. 5.8 Anteil an $\text{CO}_2(\text{aq})$ und weiterer C-Spezies an $\text{C}(\text{aq})$ zu Beginn (Zelle 17) und am Ende (Zelle 39) der Richtstrecke

5.2.2 Aquatische C-Spezies

Die Modellierung berücksichtigt vier aquatische C-Spezies in Lösung:

- Kohlenstoffdioxid, $\text{CO}_2(\text{aq})$,
- Hydrogenkarbonat, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$,
- Karbonat, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ und
- Magnesiumkarbonat, $\text{MgCO}_3(\text{aq})$.

Im Einlagerungsbereich (Zellen 1-12) dominiert im ersten Zeitschritt die aquatische Spezies $\text{CO}_2(\text{aq})$ ($c_{\text{CO}_2(\text{aq})} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/kg) durch das Gleichgewicht mit dem stationären Gasvolumen $\text{CO}_2(\text{g})$. $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ liegt sekundär vor ($c_{\text{HCO}_3^-(\text{aq})} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/kg), $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ in vernachlässigbar geringer Konzentration ($c_{\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})} = 1 \cdot 10^{-10}$ mol/kg). Die Zellen im Querschlag und der Richtstrecke besitzen keinen gelösten Kohlenstoff und somit keine aquatischen C-Spezies (Abb. 5.9).

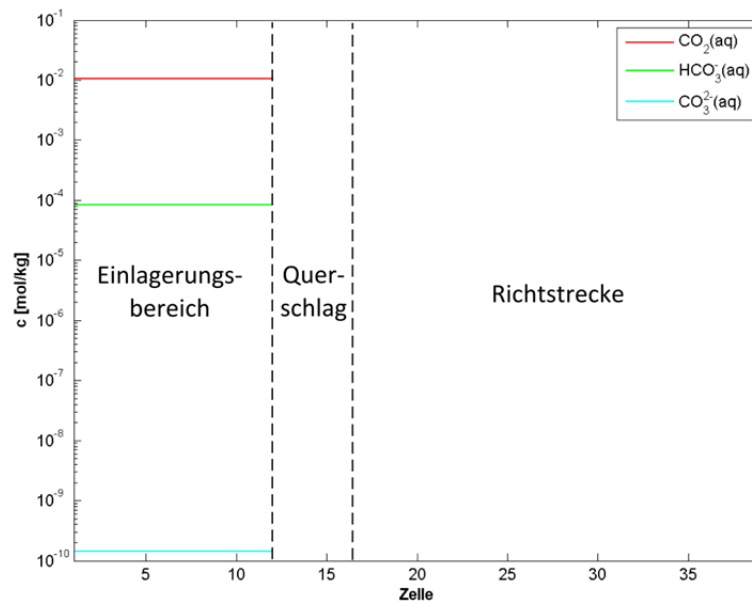


Abb. 5.9 Konzentration aquatischer C-Spezies (y-Achse) in allen Zellen (x-Achse) im ersten Zeitschritt

Die Änderung der C-Speziesverteilung im Modellbereich sind repräsentativ anhand der Konzentrationen der C-Spezies zu Beginn (Zelle 17) und Ende der Richtstrecke (Zelle 39) in Abhängigkeit vom Zeitschritt in Abb. 5.10 gezeigt. Die Richtstrecke ist der Teilbereich, in dem das physikalisch gelöste $\text{CO}_2(\text{aq})$ während des Transportes wegen der hohen Wassermasse und Streckenlänge am längsten verweilt.

Die Peaks der drei dominierenden C-Spezies $\text{MgCO}_3(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ und $\text{CO}_2(\text{aq})$ sind zeitlich versetzt (Abb. 5.10).

Die Integrale von den Konzentrationskurven der aquatischen C-Spezies der Zellen 17 und 39 ergeben die Stoffmengen der C-Spezies (s. Glg. 5.1), welche die Zellen während des gesamten Transportes passiert haben (Tab. 5.1). Die Stoffmenge $\text{CO}_2(\text{aq})$ zwischen Beginn und Ende der Richtstrecke ist um 90 mol geringer. Die Stoffmengen $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ sind um 67 mol bzw. an $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ um 20 mol in Zelle 39 höher als in Zelle 17.

Tab. 5.1 Kumulierte Stoffmengen der jeweiligen C-Spezies (in mol) in Zelle 17 und Zelle 39

Zellnummer	CO ₂ (aq) [mol]	HCO ₃ ⁻ (aq) [mol]	CO ₃ ²⁻ (aq) [mol]	MgCO ₃ (aq) [mol]	Σ [mol]
17	292	16	< 1	1	309
39	202	83	2	21	308

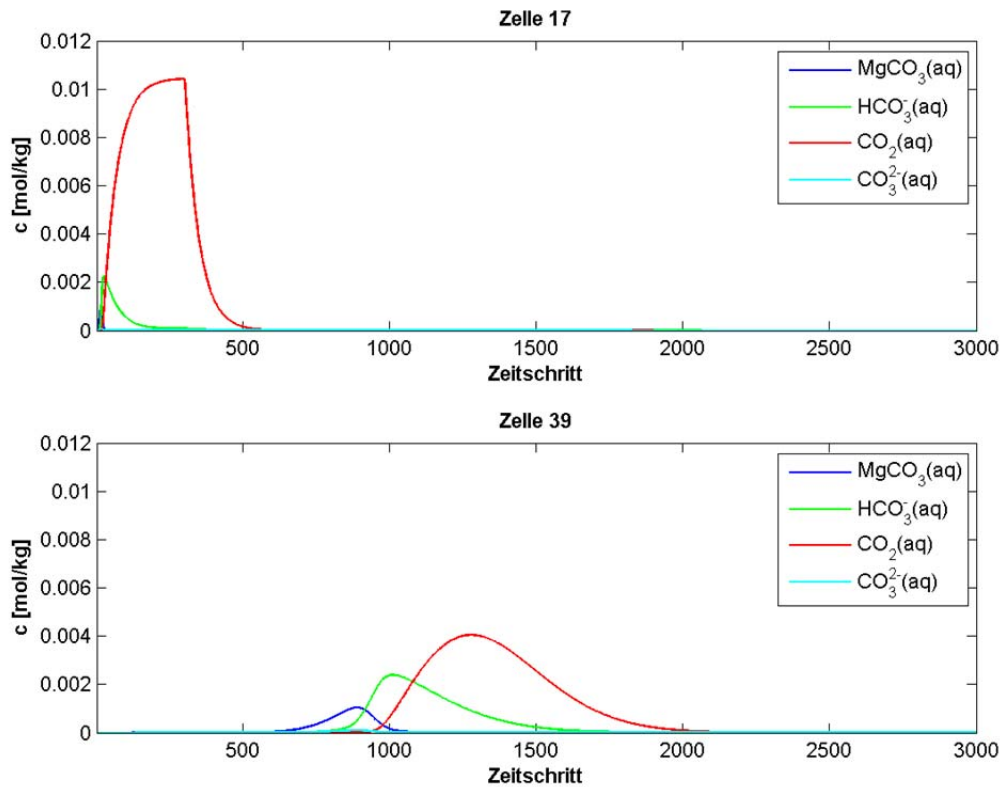


Abb. 5.10 Konzentrationen aquatischer C-Spezies in Zelle 17 (Beginn der Richtstrecke) und in Zelle 39 (Streckenverschluss) in Abhängigkeit vom Zeitschritt

Aus Abb. 5.11 lassen sich folgende Reaktionen ableiten: Die initial vorhandenen Mg²⁺-Ionen in der Richtstrecke binden CO₂(aq) als MgCO₃(aq) erst nach 600 Zeitschritten nennenswert. Mit der Abnahme der Konzentration an gelöstem Mg(aq) nach 800 Zeitschritten durch nachströmende Lösung sinkt auch die MgCO₃(aq)-Konzentration.

Die Bildung der Festphase Magnesit, (MgCO₃(s)), im Gleichgewicht mit der aquatischen Spezies MgCO₃(aq) wird nachfolgend in Kapitel 5.2.3 und 5.2.4 näher beschrieben.

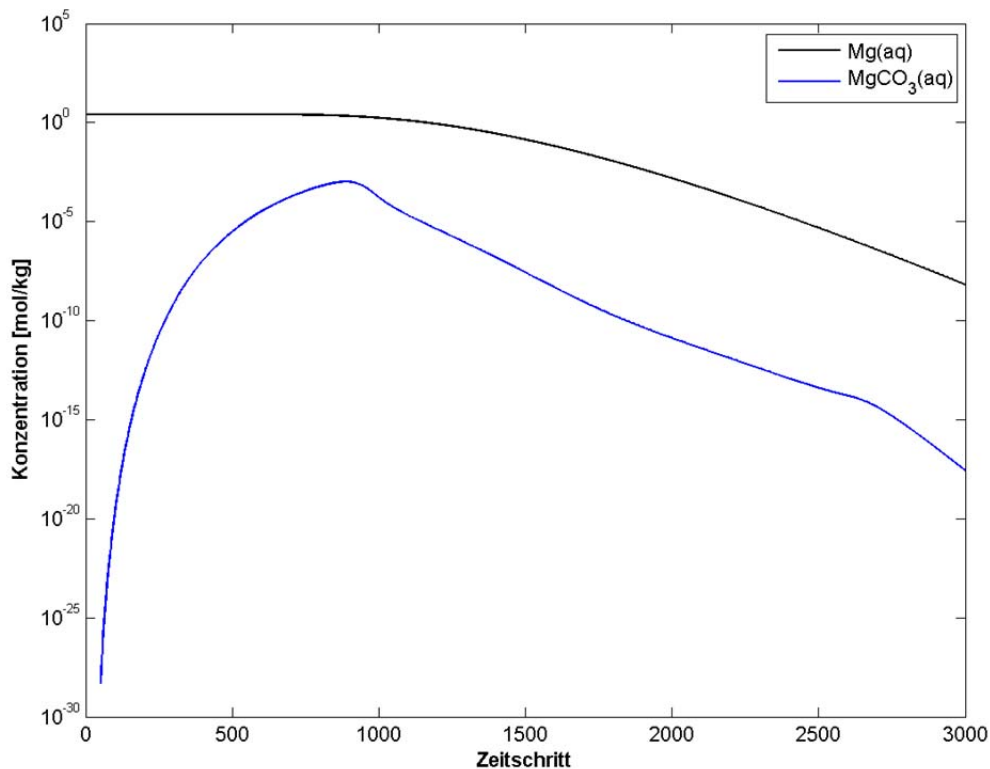


Abb. 5.11 Konzentration (logarithmisch) von Mg(aq) (schwarz) und MgCO₃(aq) (blau) in Abhängigkeit vom Zeitschritt in Zelle 39 (Ende der Richtstrecke)

Die Abb. 5.12 zeigt die Stoffmengen (summiertes Integral der Konzentrationskurven jeder C-Spezies), die die Zellen während aller Zeitschritte passiert haben. Die Summe der Stoffmengen aller C-Spezies entspricht dem insgesamt gelösten Kohlenstoff C(aq).

Um die Signifikanz einer C-Spezies in Lösung beurteilen zu können, werden die Verhältnisse zwischen dem jeweiligen Anteil der C-Spezies und dem C(aq) gebildet.

Im Einlagerungsbereich (Zellen 1 – 12) bestimmt das Gleichgewicht mit dem stationären Gasvolumen die Stoffmenge an CO₂(aq). Weitere C-Spezies liegen nur in geringen Konzentrationen vor. Der gelöste Gesamtkohlenstoffgehalt entspricht näherungsweise der Menge an physikalisch gelöstem CO₂(aq).

Im Querschlag (Zellen 13 – 16) stellt sich Mischung und Fehlen der stationären Gasphase ein anderes Gleichgewicht ein (s. Kap. 2.1.3). Es bildet sich HCO₃⁻(aq) in geringen Konzentrationen. Das Verhältnis für CO₂(aq) sinkt auf 0,98.

In der Richtstrecke (Zellen 17 – 39) stellen sich Gleichgewichte bei Anwesenheit von Magnesium ein. Es bilden sich weitere C-Spezies: $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ und $\text{MgCO}_3(\text{aq})$. Am Ende der Richtstrecke (Zelle 39) betragen die C-Verhältnisse: $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{C}(\text{aq}) = 0,65$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{C}(\text{aq}) = 0,25$, $\text{MgCO}_3(\text{aq})/\text{C}(\text{aq}) = 0,1$. Es bildet sich das schwer lösliche Mineral Magnesit, ($\text{MgCO}_3(\text{s})$).

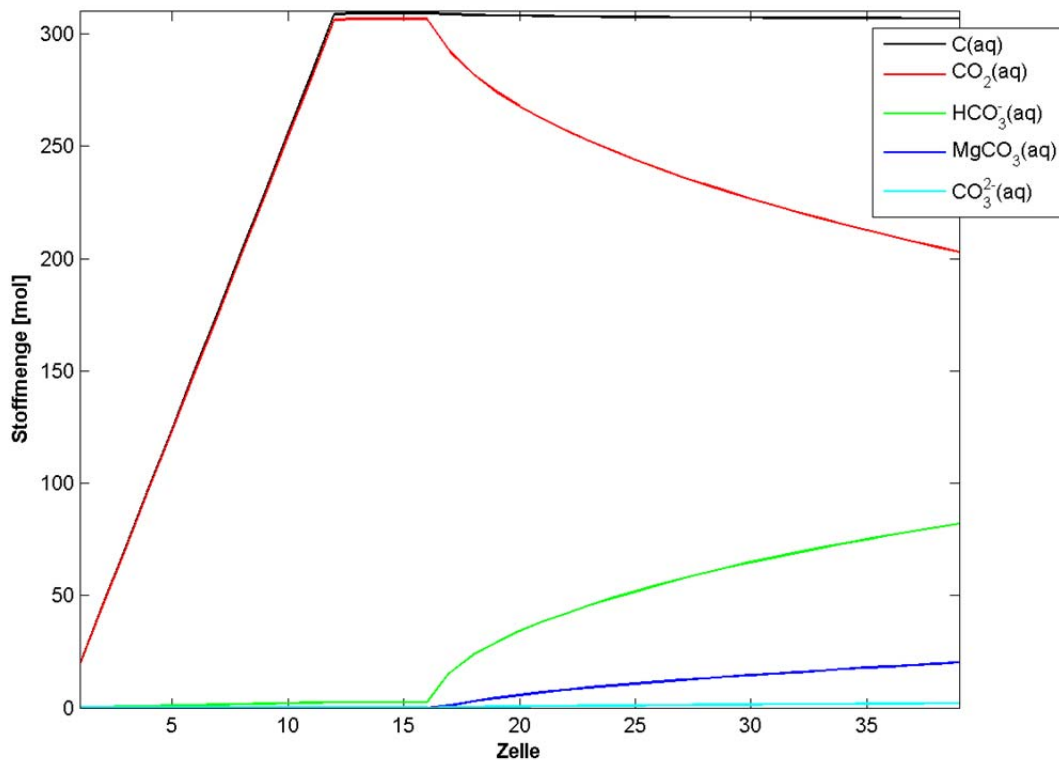


Abb. 5.12 Stoffmengen (y-Achse) der C-Spezies, welche die Zellen (x-Achse) während aller Zeitschritte passiert haben

5.2.3 Sättigungsindizes ausgewählter Mineralphasen

Die potentielle Lösung und Fällung von ausgewählten Mineralphasen, an deren Bildung $\text{CO}_2(\text{aq})$ beteiligt ist, werden im Folgenden anhand des Sättigungsindex betrachtet.

Die Mineralphasen Nahcolith, Soda, Nesquehonit, Thermonatrit und Trona besitzen zu keinem Zeitpunkt und in keiner Zelle einen positiven Sättigungsindex (Abb. 5.13, $\text{SI}_{\text{max}} < -1$). Diese Mineralphasen werden im Folgenden nicht näher betrachtet, da eine Mineralneubildung durch Ausfällung somit ausgeschlossen wird. Vergleichsrechnungen

mit dem geochemischen Rechencode CHEMAPP, das die direkte Stoffmenge von Festphasen ohne die Angabe von Sättigungsindizes berechnet, bestätigten die Aussage ($n_{\text{Nahcolith}} = n_{\text{Soda}} = n_{\text{Nesquehonit}} = n_{\text{Thermonatrit}} = n_{\text{Trona}} = 0 \text{ mol}$).

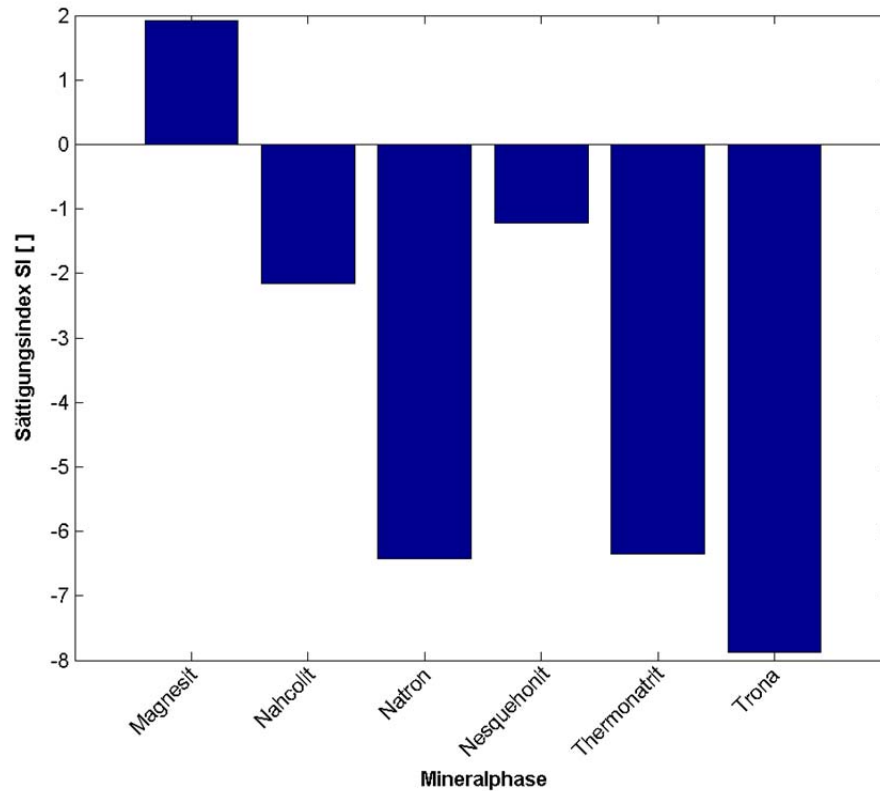


Abb. 5.13 Maximaler Sättigungsindex ausgewählter Mineralphasen aller Zeitschritte und jeder Zelle

Eine Mineralneubildung findet im System $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ nur bei der Mineralphase Magnesit, $\text{MgCO}_3(\text{s})$, statt ($\text{SI}_{\text{max}} \cong 2$). Der Sättigungsindex von Magnesit ist in Abhängigkeit vom Zeitschritt und Zelle in Abb. 5.14 dargestellt. Eine Magnesitausfällung ($\text{SI}_{\text{Magnesit}} > 0$) findet nur in der Richtstrecke (Zellen 17 – 39) innerhalb eines begrenzten Zeitraums statt, da im Einlagerungsbereich und Querschlag (Zellen 1 – 16) kein Magnesium vorhanden ist. Die Sättigungskonzentration von $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ liegt bei $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$.

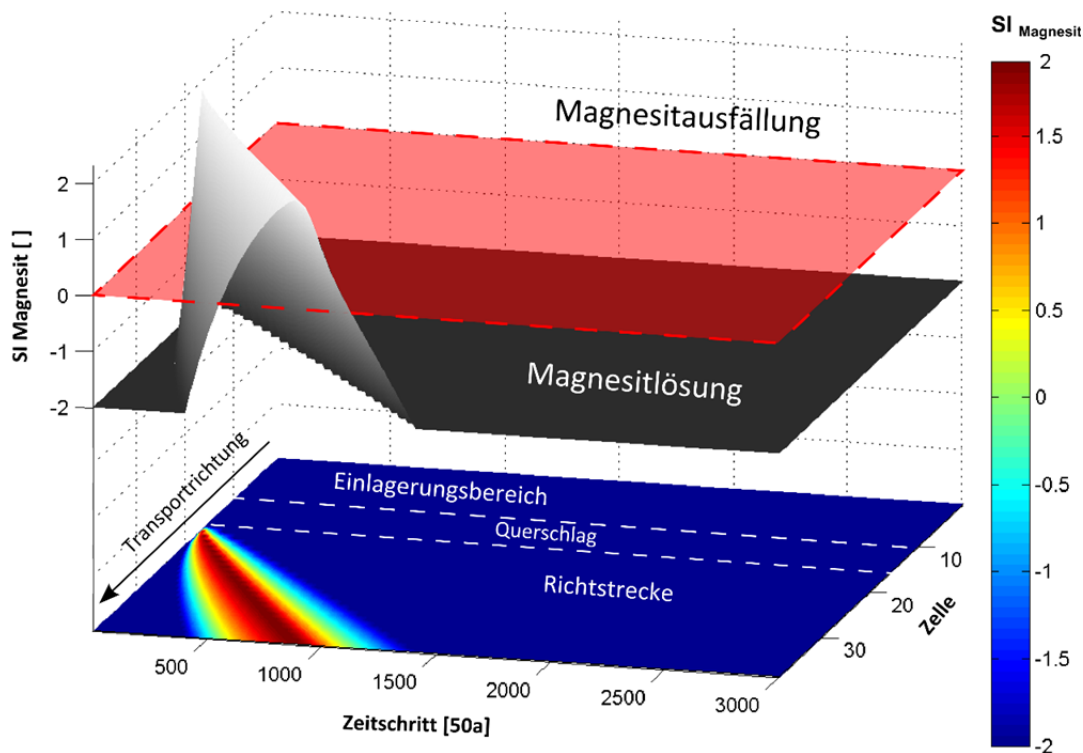


Abb. 5.14 Sättigungsindex von Magnesit (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse)

Sättigungsindizes kleiner 2 sind nicht dargestellt. Der Sättigungsindex von Magnesit ist alternativ in der Ebene mittels Farbskala dargestellt.

Da PHREEQC hier keinen Bodensatz quantifiziert, liegen alle chemischen Verbindungen gelöst vor. Somit werden auch eigentlich ausgefallene Mineralphasen transportiert und die Konzentration von $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ steigt bis auf $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$ nach 888 Zeitschritten (Abb. 5.11) bis $\text{SI}_{\text{Magnesit}} = 1,93$ (Abb. 5.14) in Zelle 39 an. Erst danach sinkt die Konzentration von $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ und entsprechend der Sättigungsindex von Magnesit.

5.2.4 Bildung von Magnesit

Die vorigen Ergebnisse zum Sättigungsindex zeigen, dass während des Transportes von CO_2 das Mineral Magnesit, $\text{MgCO}_3(\text{s})$, in der Richtstrecke ausfallen kann. Um die Magnesit ausfällung belastbar quantifizieren zu können, wurde der verwendete Parametersatz mit experimentellen Daten zur Magnesit ausfällung in NaCl-Laugen verglichen /GIA 05/ und als Batch-Versuch mit PHREEQC berechnet.

In einer gesättigten NaCl-Lauge beträgt die Na-Konzentration $6,17 \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$. In dieser können für $\log K = -7,83$ /ALT 11/ maximal $6,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ MgCO_3 gelöst vorlie-

gen. Nach /GIA 05/ wurde für Magnesit bei Standardbedingungen ($T = 25\text{ °C}$, $p_{\text{CO}_2} = 1\text{ bar}$) $\log K = -8,04$ ermittelt. Dies reduziert im Batch-Versuch mit PHREEQC bei konstanter NaCl-Konzentration die Löslichkeit von MgCO_3 auf $5,15 \cdot 10^{-4}\text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$. Da die Resultate ähnlich sind, ist eine Quantifizierung der Magnesitausfällung während des Transportes mit dem Parametersatz aus der Datenbasis THEREDA möglich.

In der Eingabedatei mit EQUILIBRIUM_PHASES wird die Mineralausfällung definiert (Abb. 5.15).

EQUILIBRIUM_PHASES	17-39	# Alle Zellen im Richtstreckenbereich:
Magnesite	0	0 # Ausfällung/Lösung der Mineralphase Magnesit.
		# Grenzwert: SI = 0
		# Initiale Stoffmenge der Festphase: 0 mol

Abb. 5.15 PHREEQC-Eingabe zur Ausfällung/Lösung der Mineralphase Magnesit während des Transportes

Die Festphase Magnesit ist in den Zellen der Richtstrecke (Zellen 17-39) bis zum Zeitschritt 1.415 vorhanden (Abb. 5.16). Diese Ausfällung von Magnesit nimmt in Summe bis Zeitschritt 880 zu und anschließend wird Magnesit bis zum Zeitschritt 1.415 wieder aufgelöst. Maximal sind ca. 10,7 mol Magnesit in der Richtstrecke zum Zeitschritt 880 vorhanden.

Die Ausfällung von Magnesit führt zu einer Rückhaltung von C in der Festphase. Durch die vollständige Wiederauflösung von Magnesit passiert dennoch die gesamte im Einlagerungsbereich freigesetzte Stoffmenge C den Streckenverschluss (Zelle 39) während des modellierten Transportzeitraumes. Durch die Rückhaltung erreicht eine Teilmenge an C den Streckenverschluss jedoch später. Dies zeigt sich als ein zusätzlicher, zeitlich versetzter Schulterpeak von $\text{CO}_2(\text{aq})$ in Abb. 5.17.

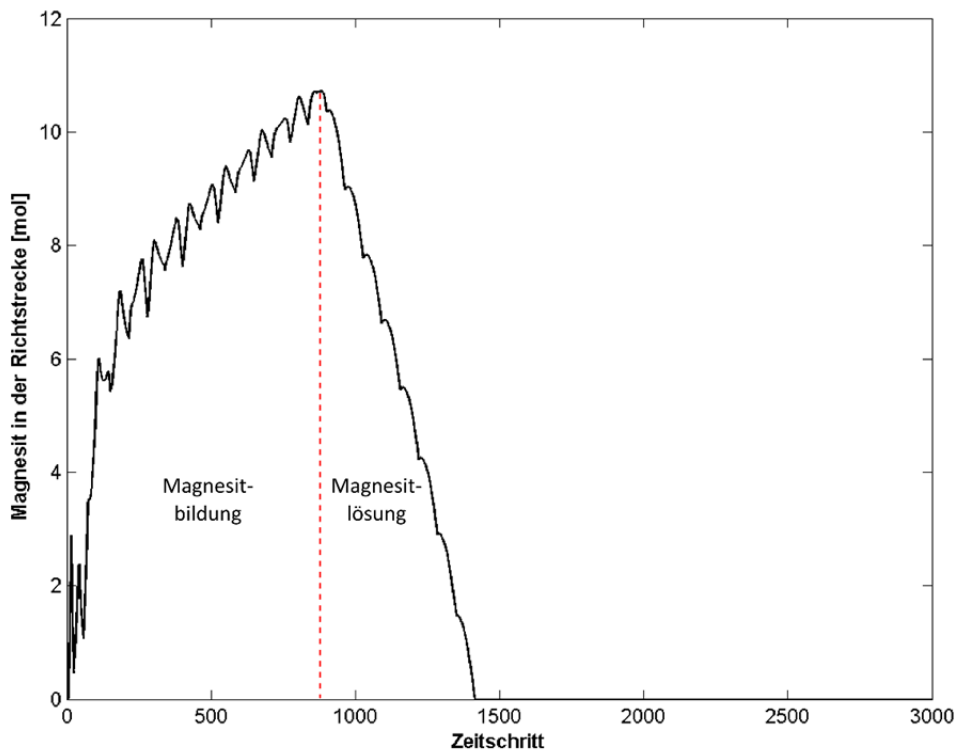


Abb. 5.16 Stoffmenge an Magnesit in der gesamten Richtstrecke (Zellen 17-39) in Abhängigkeit vom Zeitschritt

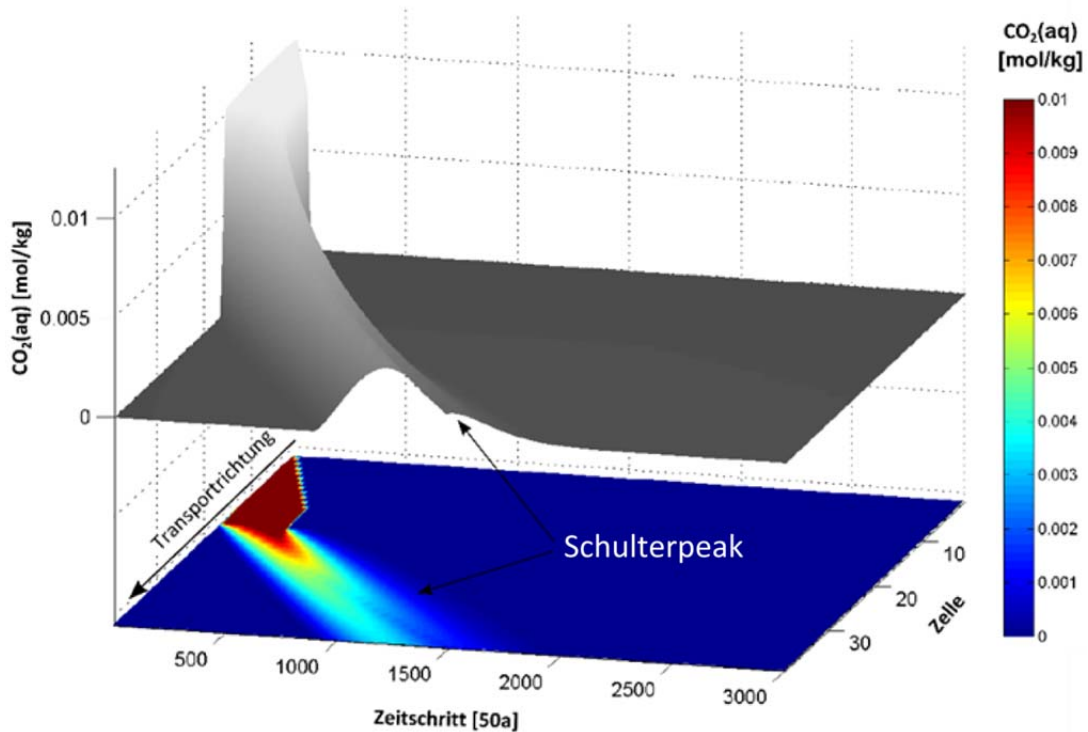


Abb. 5.17 $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zeitschritt (x-Achse) und Zelle (y-Achse)

Die $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration ist alternativ in der Ebene mittels Farbskala dargestellt.

Da Magnesit, $\text{MgCO}_3(\text{s})$, ausfällt (Glg. 6.1), ist die Stoffmenge der aquatischen Spezies $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ sehr gering (Abb. 5.18). Es liegt im Gleichgewicht bevorzugt $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ vor. Dies führt zu einer deutlichen Abnahme des Anteils an $\text{C}(\text{aq})$, der als $\text{CO}_2(\text{aq})$ den Streckenverschluss (Zelle 39) während des gesamten Transportzeitraumes passiert.

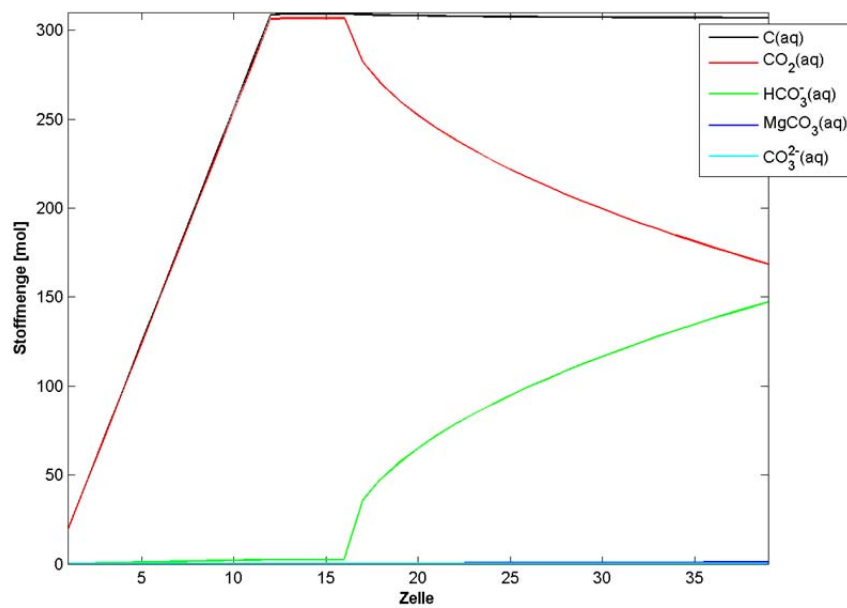


Abb. 5.18 Absolute Stoffmengen der C-Spezies (y-Achse) in Abhängigkeit von der Zelle (x-Achse)

5.2.5 Isotopenaustausch mit ¹⁴C

Die Parameterdatei **iso.dat** erlaubt für Fraktionierungseffekte zwischen Kohlenstoffisotopen zu differenzieren. So kann der Transport und Isotopenaustausch von ¹⁴C bei Anwesenheit von nicht radioaktiven Kohlenstoffisotopen betrachtet werden (s. Kap. 2.2.2). Die Eingabedatei für das stationäre Gasvolumen wird daher um die Zusammensetzung des Kohlenstoffdioxids mit den Isotopen ¹²C, ¹³C und ¹⁴C erweitert (Abb. 5.19), wie sie für abgebrannte Brennelementen angenommen werden kann (s. Kap. 3.3).

GAS_PHASE 1-12 CO ₂ -Bildung	
-pressure	1
-volume	572.6
-temperature	25.0
CO ₂ (g)	0.986864
[13C]O ₂ (g)	1.2178E-02
[14C]O ₂ (g)	9.57E-04

Abb. 5.19 PHREEQC-Eingabe zur Bildung der Gasphase CO₂(g) bei Standardbedingungen mit Isotopenverhältnissen im Einlagerungsbereich

Die Parameterdatei **iso.dat** verwendet thermodynamische Daten für das Debye-Hückel-Modell, das nicht für Modellierungen in hochsalinaren Lösungen ausgelegt ist. Eine Kombination der thermodynamischen Daten in **iso.dat** mit den Daten aus der THEREDA-Datenbasis zum Pitzer-Modell für Berechnungen in hochsalinaren Lösungen ist daher programm- und modelltechnisch nicht möglich. Dadurch ergeben sich Abweichungen in der Modellierung, besonders in Bezug auf Löslichkeiten und der Bildung aquatischer Spezies. Trotz dieser Einschränkung wird die grundsätzliche Möglichkeit einer Transportmodellierung von ¹⁴C untersucht.

Die Transportzeit ist durch die erforderlichen Annahmen (reiner Lösungstransport, keine mobile Gasphase, 1D-Transport, s. Kap. 3.4) mit einer Ungewissheit behaftet. Aber auch die Modellierungen zum Zweiphasentransport /LAR 13/, die einen raschen Transport von ¹⁴C in der Gasphase und einen hohen RGI ergaben (Abb. 1.3), haben durch die erforderliche Annahme, dass keine chemischen Wechselwirkungen stattfinden, eine Ungewissheit. Die vorliegende Modellierung betrachtet als Schwerpunkt die aquatischen Spezies, die im Gleichgewicht mit ¹⁴CO₂(g) vorliegen können.

5.2.5.1 ¹⁴CO₂

Im Einlagerungsbereich werden pro Zeitschritt durchschnittlich 0,95 mol CO₂ physikalisch gelöst. Dies ist im Vergleich zur vorherigen Modellierung (s. Kap. 5.2.1) pro Zeitschritt 0,1 mol CO₂ weniger, da der Parametersatz von THEREDA auf iso.dat geändert ist. Dadurch ist die Konzentration von physikalisch gelöstem CO₂(aq) und somit von ¹⁴CO₂(aq) etwas geringer.

Die Lösungen im Einlagerungsbereich sind initial im Gleichgewicht mit der Gasphase und auch mit ¹⁴CO₂(g). ¹⁴C(aq) liegt überwiegend als physikalisch gelöstes ¹⁴CO₂(aq)

vor. ^{14}C erreicht den Streckenverschluss (Zelle 39) zum selben Zeitpunkt wie der insgesamt gelöste Kohlenstoff $\text{C}(\text{aq})$. Der Fraktionierungseffekt ist sehr gering.

Die Abb. 5.20 zeigt die $^{14}\text{C}(\text{aq})$ -Konzentration in Abhängigkeit von Zelle und Zeitschritt. Gelöstes $^{14}\text{C}(\text{aq})$ erreicht das Ende des Modellbereiches (Zelle 39) bereits nach 700 Zeitschritten (35.000 Jahren). Aufgrund geringerer Löslichkeiten in der Modellierung mit dem Parametersatz aus **iso.dat** erreicht der gelöste Kohlenstoff $\text{C}(\text{aq})$ die Zelle 39 früher als in der vorangegangenen Modellierung mit der THEREDA-Datenbasis. Der Peak des gelösten ^{14}C ($4,6 \cdot 10^{-6}$ mol/kg) bzw. $\text{C}(\text{aq})$ erreicht den Streckenverschluss (Zelle 39) nach 1.300 Zeitschritten (65.000 Jahren).

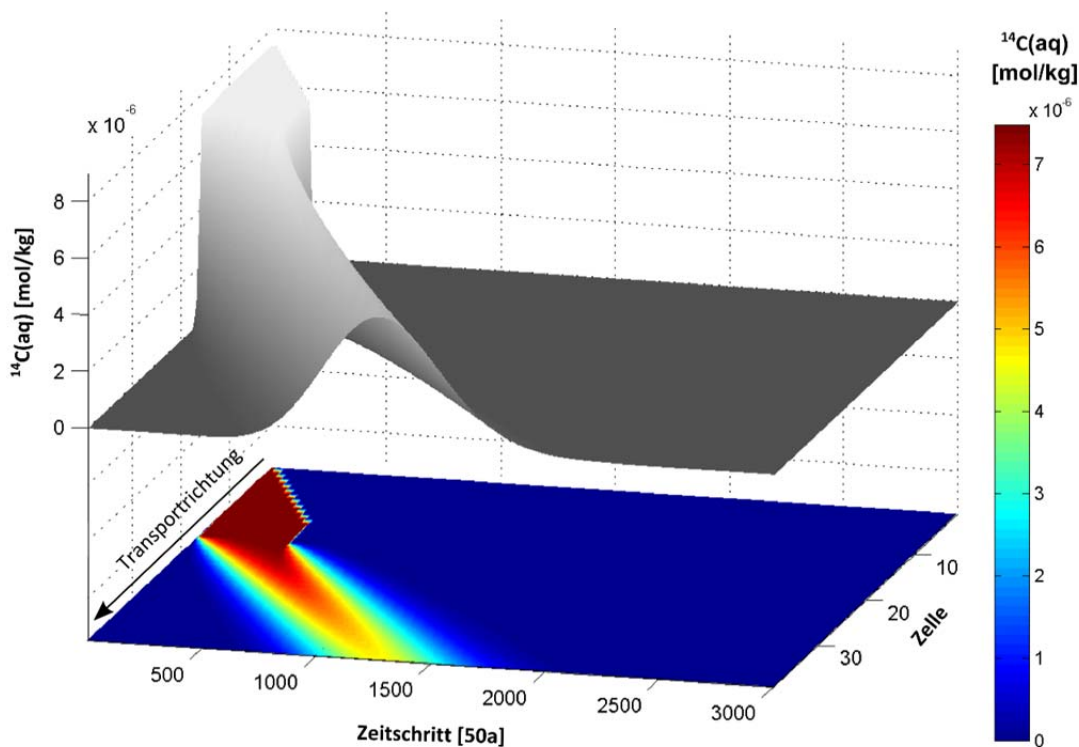


Abb. 5.20 $^{14}\text{C}(\text{aq})$ -Konzentration (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse)

Die $^{14}\text{C}(\text{aq})$ -Konzentration ist alternativ in der Ebene mittels Farbskala dargestellt.

Während des Transportes berücksichtigt PHREEQC keinen radioaktiven Zerfall. Die Halbwertszeit von ^{14}C beträgt 5.730 a +/- 40 Jahre /MAG 06/. Dies bedeutet, dass aufgrund der Transportzeit des $^{14}\text{CO}_2(\text{aq})$ bis zum Ende des Modellbereiches nach mehr als 6 Halbwertszeiten ($\frac{35.000 \text{ a}}{5.730 \text{ a}}$) das $^{14}\text{C}(\text{aq})$ weitgehend zerfallen ist.

5.2.5.2 Aquatische ^{14}C -Species

Die Modellierung berücksichtigt neben $^{14}\text{CO}_2(\text{aq})$: $\text{MgH}^{14}\text{CO}_3^+(\text{aq})$, $\text{Mg}^{14}\text{CO}_3(\text{aq})$, $\text{H}^{14}\text{CO}_3(\text{aq})$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, $\text{Na}^{14}\text{CO}_3^-(\text{aq})$ und $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3(\text{aq})$. Festphasen mit Kohlenstoff und mit ^{14}C (z. B. die Bildung von Magnesit) konnten aus programmtechnischen Gründen nicht berücksichtigt werden, da in **iso.dat** keine entsprechenden Daten vorliegen.

Die Abb. 5.21 zeigt für die Zelle 39 (Ende der Richtstrecke) die Konzentrationen der aquatischen Spezies mit ^{14}C .

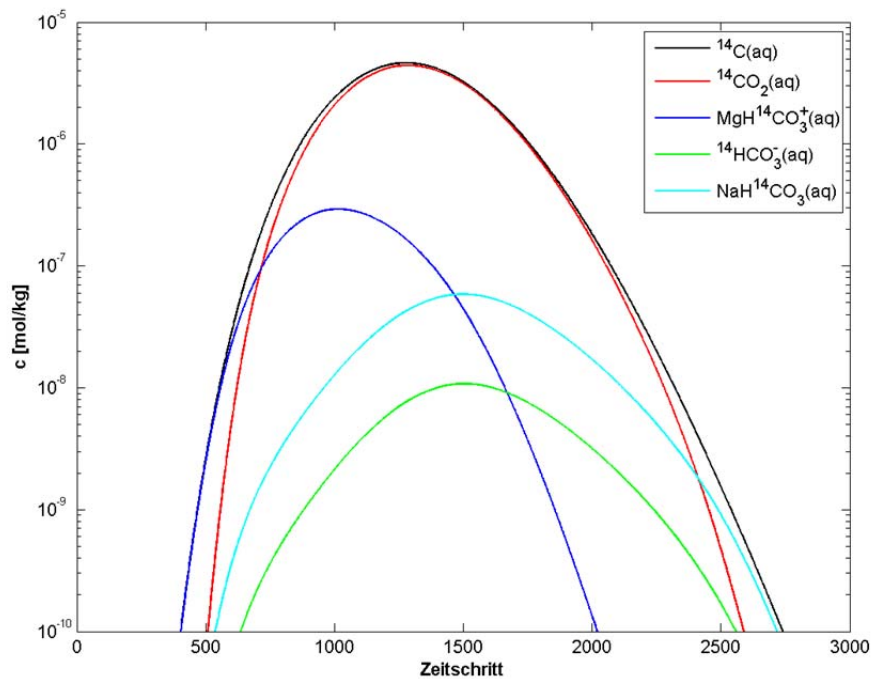


Abb. 5.21 Semilogarithmische Darstellung der Konzentration aquatischer Spezies mit ^{14}C sowie gelöstes $^{14}\text{C}(\text{aq})$ in Zelle 39 in Abhängigkeit vom Zeitschritt

Vier aquatische Spezies werden in signifikanten Anteilen gebildet: $^{14}\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{MgH}^{14}\text{CO}_3^+(\text{aq})$, $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3(\text{aq})$ und $\text{H}^{14}\text{CO}_3(\text{aq})$. Die aquatischen Spezies $\text{Mg}^{14}\text{CO}_3(\text{aq})$, $^{14}\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ und $\text{Na}^{14}\text{CO}_3^-(\text{aq})$ liegen in vernachlässigbar geringen Konzentrationen vor.

Die Anwesenheit von Mg^{2+} in der Richtstrecke führt zur Bildung von $\text{MgH}^{14}\text{CO}_3^+(\text{aq})$ aus physikalisch gelöstem $^{14}\text{CO}_2(\text{aq})$. Mit der Abnahme der Magnesiumkonzentration in der Richtstrecke durch Verdünnung bilden sich die aquatischen Spezies $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3(\text{aq})$ und $\text{H}^{14}\text{CO}_3(\text{aq})$. Mit der Abnahme des physikalisch gelösten $\text{CO}_2(\text{aq})$ im Modellbereich

ab Zeitschritt 1.500 nehmen auch die Konzentrationen von $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3(\text{aq})$ und $\text{H}^{14}\text{CO}_3(\text{aq})$ ab.

Während mit der THEREDA-Datenbasis das Auftreten von $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ ermittelt wird, ergibt sich auf Basis der Parameterdatei **iso.dat** MgHCO_3^+ . Die Berechnungen mit **iso.dat** ergeben neben $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ zusätzlich $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ in den salinaren Lösungen. Die Unterschiede zwischen der Modellierung mit der THEREDA-Datenbasis (s. dieses Kap. 5) und der Modellierung mit **iso.dat** sind das Resultat der unterschiedlichen thermodynamischen Daten und der zugrundeliegenden Modelle für interionare Wechselwirkungen (Debye-Hückel / Pitzer) und erlauben daher keinen Rückschlüsse auf das Verhalten von ^{14}C . Zudem fehlen Angaben zu Festphasen in **iso.dat**. Dennoch ist eine prinzipielle Machbarkeit einer solchen Berechnung gezeigt.

5.3 Parametervariationen

Die Ergebnisse einiger Variationsrechnungen für den CO_2 -Partialdruck, für das Auftreten von Calcium aus Zementphasen, Eisen aus der Metallkorrosion sowie Kalium aus anstehenden Salzen sind nachfolgend dargestellt.

5.3.1 CO_2 -Partialdruck bis 1 bar

Die Löslichkeit eines Gases ist nach dem Henry-Gesetz abhängig von seinem Partialdruck (s. Kap. 2.1.7). PHREEQC stellt dies über den Sättigungsindex einer Gasphase dar. Der Sättigungsindex einer Gasphase entspricht dem dekadischen Logarithmus seines Partialdruckes (Tab. 5.2).

Tab. 5.2 Partialdruck von $\text{CO}_2(\text{g})$ mit zugehörigem Sättigungsindex

$p_{\text{CO}_2(\text{g})}$ [bar]	1	0,75	0,5	0,25	0,125	0,0625
$\text{SI}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ []	0	-0,125	-0,301	-0,602	-0,903	-1,204

Um die Wirkung des CO_2 -Partialdruckes auf den CO_2 -Transport zu zeigen, wurden 6 Variationen mit unterschiedlichem CO_2 -Partialdruck berechnet (Tab. 5.2).

Mit sinkendem Partialdruck und der daraus resultierenden Abnahme von $\text{SI}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ gelangt pro Zeitschritt weniger CO_2 in Form von $\text{CO}_2(\text{aq})$ in Lösung (Abb. 5.22).

Für $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$ liegt die Konzentration bei maximal $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}$, für $p_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ bar}$ beträgt diese maximal $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$. Mit sinkendem CO_2 -Partialdruck bis $p_{\text{CO}_2} = 0,0625 \text{ bar}$ sinkt auch die maximale Konzentration auf $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$.

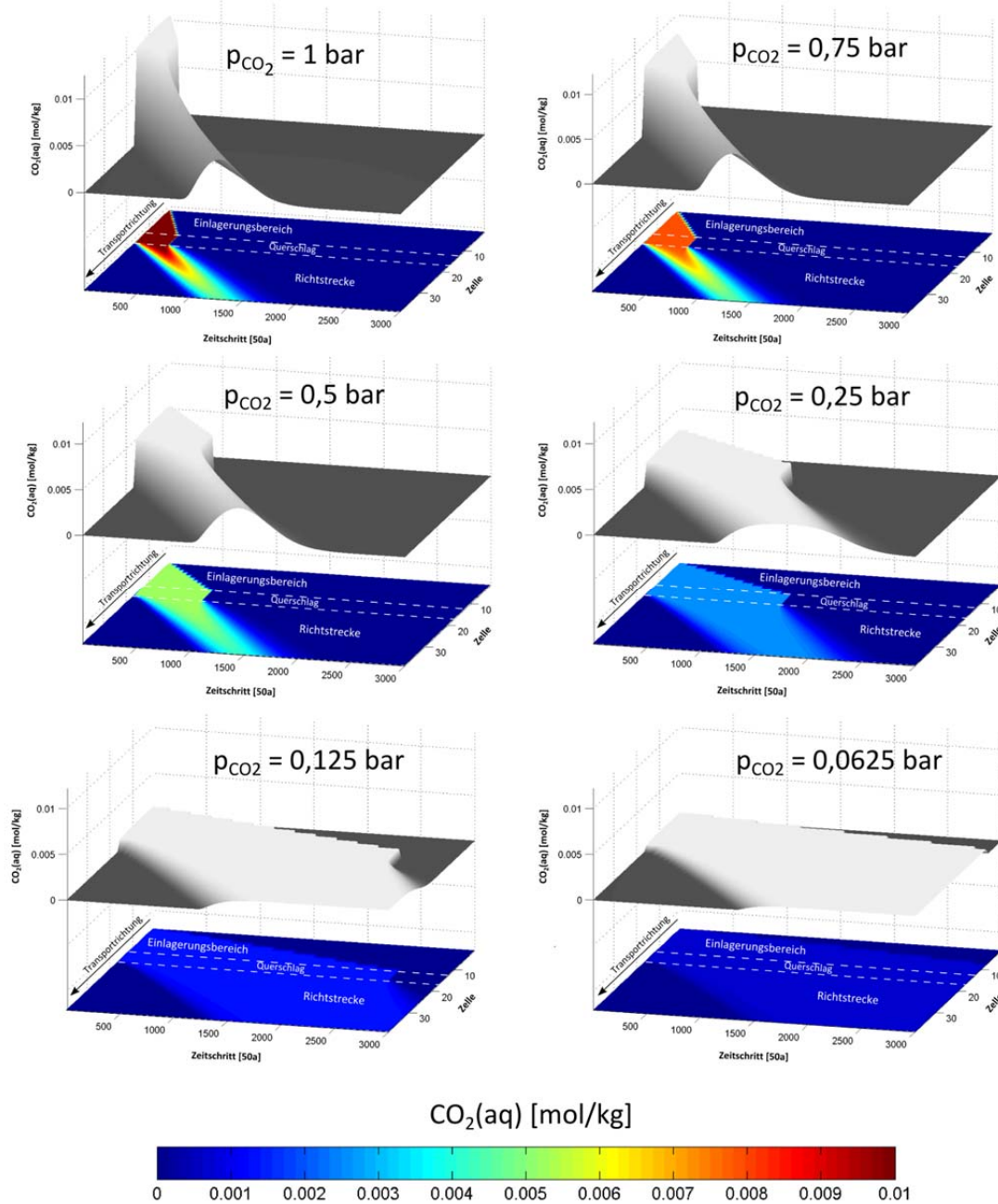


Abb. 5.22 $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration in Abhängigkeit von Zeitschritt (x-Achse) und Zelle (y-Achse) für sechs CO_2 -Partialdrücke

Die $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration ist alternativ in der Ebene mittels Farbskala dargestellt.

Das Gasvolumen im Einlagerungsbereich für $p_{\text{CO}_2} = 1$ bar ist nach 290 Zeitschritten (14.500 Jahre) verbraucht, für $p_{\text{CO}_2} = 0,5$ bar dauert es ca. 640 Zeitschritte (32.000 Jahre) bis der gesamte Anteil an $\text{CO}_2(\text{g})$ in Lösung umgewandelt wurde. Für $p_{\text{CO}_2} = 0,0625$ bar ist sogar nach dem gesamten Modellierungszeitraum (3.000 Zeitschritten, 150.000 Jahre) noch ein Restgasvolumen im Einlagerungsbereich vorhanden. Bei abnehmendem Partialdruck wird der Abbau des Gasvolumens im Einlagerungsbereich deutlich verzögert.

$\text{CO}_2(\text{aq})$ erreicht den Streckenverschluss (Zelle 39) auch bei sinkendem CO_2 -Partialdruck nur unwesentlich später aber mit niedrigeren Konzentrationen (Abb. 5.23). Für $p_{\text{CO}_2} = 1$ bar ist dies nach 1.300 Zeitschritten (65.000 Jahre), für $p_{\text{CO}_2} = 0,125$ bar nach 1.400 Zeitschritten (70.000 Jahre) der Fall.

Die Abb. 5.23 für Zelle 39 verdeutlicht, dass mit sinkendem CO_2 -Partialdruck die maximale Konzentration von $\text{CO}_2(\text{aq})$ und auch von $\text{C}(\text{aq})$ abnimmt. Bei einem CO_2 -Partialdruck von 1 bar beträgt die maximale $\text{C}(\text{aq})$ -Konzentration 5,7 mol/kg, bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,25 bar lediglich 2,6 mol/kg.

Der Anteil der aquatischen Spezies $\text{CO}_2(\text{aq})$ am insgesamt gelösten Kohlenstoff $\text{C}(\text{aq})$ ist über die chemischen Gleichgewichte abhängig vom CO_2 -Partialdruck. Nach ca. 500 Zeitschritten tritt in allen Simulationen gelöstes $\text{C}(\text{aq})$ in der Zelle 39 (Streckenverschluss) auf. Ein Anteil der aquatischen Spezies $\text{CO}_2(\text{aq})$ ist bei einem CO_2 -Partialdruck von 1 bar bei 950 Zeitschritten, für $p_{\text{CO}_2} = 0,25$ bar bei 1.100 Zeitschritten und für $p_{\text{CO}_2} = 0,125$ bar bei 1.200 Zeitschritten feststellbar. Der Eintritt der aquatischen Spezies $\text{CO}_2(\text{aq})$ in die Zelle 39 ist somit bei niedrigerem Partialdruck verzögert.

Da die gelöste Stoffmenge pro Zeitschritt aus der Gasphase im Einlagerungsbereich mit sinkendem CO_2 -Partialdruck geringer ist, verändert sich die Verweilzeit des $\text{CO}_2(\text{aq})$ im Modellbereich mit dem CO_2 -Partialdruck. Dies führt zu einer Verbreiterung des Peaks, da das stationäre Gasvolumen im Einlagerungsbereich über einen längeren Zeitraum abnimmt (Abb. 5.23). Unterhalb eines CO_2 -Partialdrucks von 0,125 bar befindet sich nach dem gesamten betrachteten Transportzeitraum (3.000 Zeitschritte) noch $\text{CO}_2(\text{aq})$ im Modellbereich. Daher bleibt die $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration nach 3.000 Zeitschritten konstant.

Auch die Mineralbildung von Magnesit in der Richtstrecke ist abhängig vom CO_2 -Partialdruck (Abb. 5.24). Da bei abnehmendem CO_2 -Partialdruck die $\text{C}(\text{aq})$ -Konzentration in Lösung sinkt, verringert sich durch Änderung des Ionenaktivitätsproduktes der Sättigungsindex von Magnesit. Mit abnehmendem CO_2 -Partialdruck wird daher weniger Magnesit und zu einem späteren Zeitpunkt gefällt.

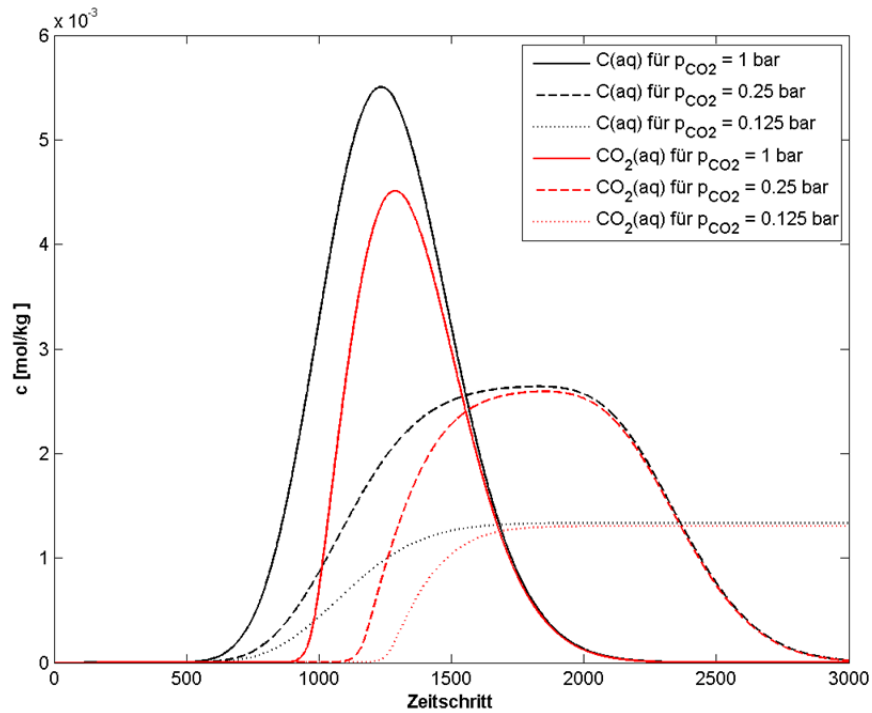


Abb. 5.23 $\text{C}(\text{aq})$ - (schwarz) und $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration (rot) in Zelle 39 (Streckenverschluss) in Abhängigkeit vom Zeitschritt für drei Rechenfälle

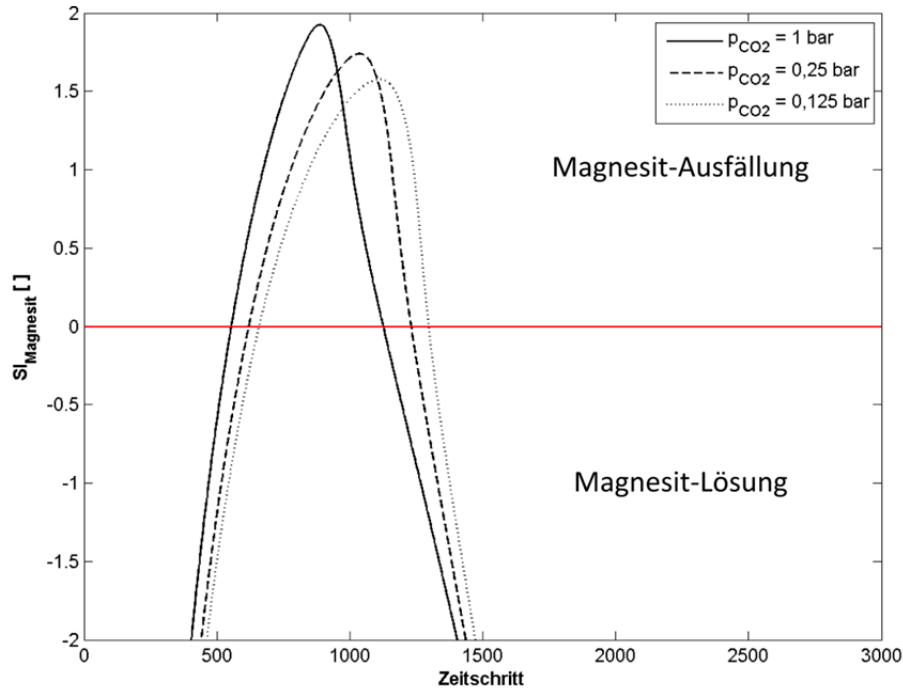


Abb. 5.24 Sättigungsindex von Magnesit in Abhängigkeit vom Zeitschritt und Partialdruck in Zelle 39 (Streckenverschluss)

5.3.2 CO₂-Partialdruck über 1 bar

Mit zunehmender Tiefe eines Endlagers steigt der Gebirgsdruck durch das aufliegende Deckgebirge. Dieser ist nicht zwingend mit dem Druck der Gasphase gekoppelt. Der Druck der Gasphase kann den Gebirgsdruck erreichen und unter Umständen sogar überschreiten. Die dann stattfindenden Prozesse sind noch Gegenstand von Diskussionen.

Die bisher verwendeten thermodynamischen Daten wurden für Standardbedingungen (1 bar) ermittelt und sind nicht für hohe Druckverhältnisse ausgelegt. Dennoch wird modellhaft der Partialdruck des CO₂ schrittweise bis zu einem theoretischen Gebirgsdruck erhöht um einen Einfluss des Druckes auf den Transport von CO₂ zu untersuchen.

Eine Druckerhöhung hat einen Anstieg des Sättigungsindex von CO₂(g) zur Folge (Tab. 5.3). Dadurch wird mehr CO₂(aq) in den hochsalinaren Lösungen gelöst und pro Zeitschritt sinkt das stationäre Gasvolumen im Einlagerungsbereich stärker. Die Grenze liegt bei dieser Berechnung bei ca. 25 bar für $SI_{CO_2(g)} = 1,4$. Ein weiterer Anstieg des Druckes führt zu keinem weiteren Anstieg des Sättigungsindex, da das gegebene Gas-

volumen bereits für diesen Druck initial vollständig in Lösung gegangen ist. Die Größe des Gasvolumens bildet den limitierenden Faktor für den Sättigungsindex von $\text{CO}_2(\text{g})$.

Tab. 5.3 Zusammenhang zwischen Druck und dem Sättigungsindex von $\text{CO}_2(\text{g})$

$p_{\text{CO}_2(\text{g})}$ [bar]	1	5	10	20	25	50	100
$SI_{\text{CO}_2(\text{g})}$ []	0	0,7	1	1,3	1,4	1,4	1,4

Durch die höhere Gaslöslichkeit bei zunehmendem Druck sinkt das Gasvolumen im Einlagerungsbereich deutlich schneller (Abb. 5.25). Bei einem Druck von 1 bar verbleibt ein Restvolumen der Gasphase bis Zeitschritt 290 im Einlagerungsbereich. Ab einem Druck von 10 bar ist die gesamte Gasphase nach 30 Zeitschritten in Lösung. Ab einem Druck von 20 bar gelangt das Gasvolumen im ersten Zeitschritt bereits in Lösung und es ist in folgenden Zeitschritten kein Restvolumen der Gasphase im Einlagerungsbereich vorhanden.

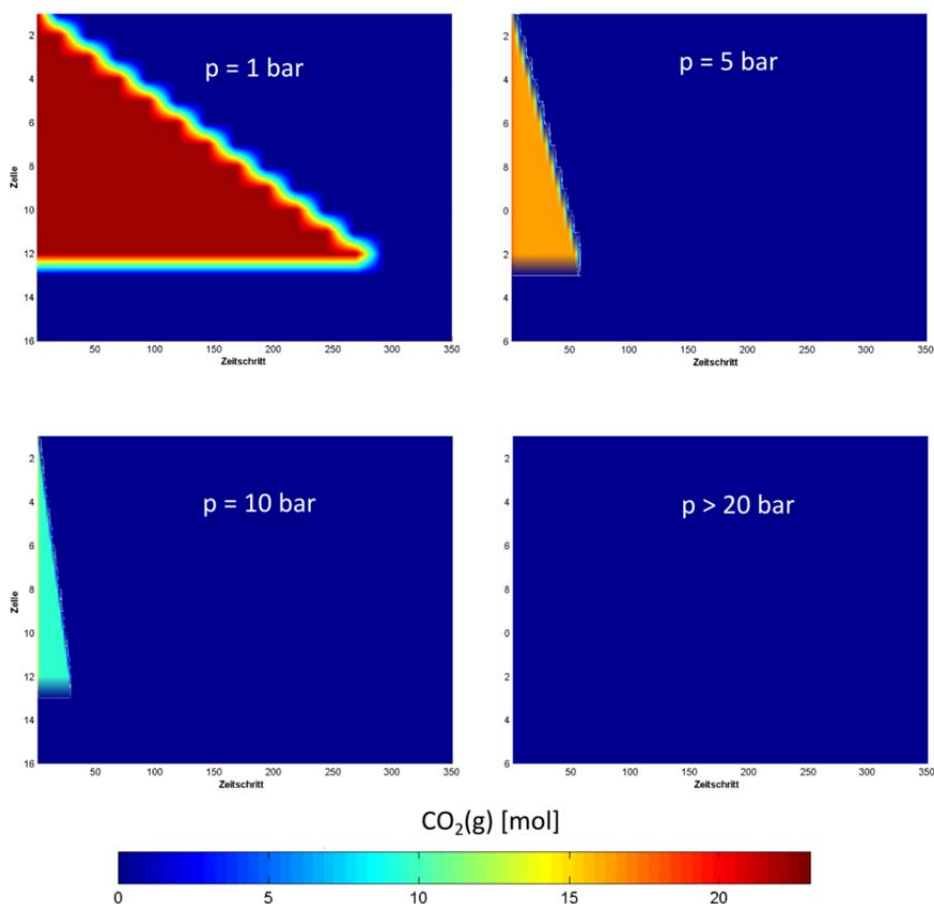


Abb. 5.25 $\text{CO}_2(\text{g})$ in [mol] abhängig von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse) für verschiedene Druckbedingungen

Da mit zunehmendem Druck das gesamte Gasvolumen in weniger Zeitschritten in Lösung gelangt, wird der gelöste Kohlenstoff $C(aq)$ schneller zum Streckenverschluss transportiert (Abb. 5.26). Bei einem Druck von 1 bar ist ein deutlicher Anstieg der $C(aq)$ -Konzentration nach 1.300 Zeitschritten am Streckenverschluss feststellbar, ab einem Druck von 5 bar bereits nach 1.100 Zeitschritten. Auch der Peak der $C(aq)$ -Konzentration steigt mit zunehmendem Druck, da mehr $CO_2(aq)$ gelöst vorliegt.

Die Bildung von Festphasen wie Magnesit wird durch die Zunahme des Druckes nur geringfügig beeinflusst (Abb. 5.27). Durch das frühere Eintreffen von $C(aq)$ am Streckenverschluss verlagert sich der Peak in Richtung früherer Zeitschritte. Die maximale Peakhöhe steigt mit zunehmendem Druck nur gering an. Die Stoffmenge ändert sich nicht.

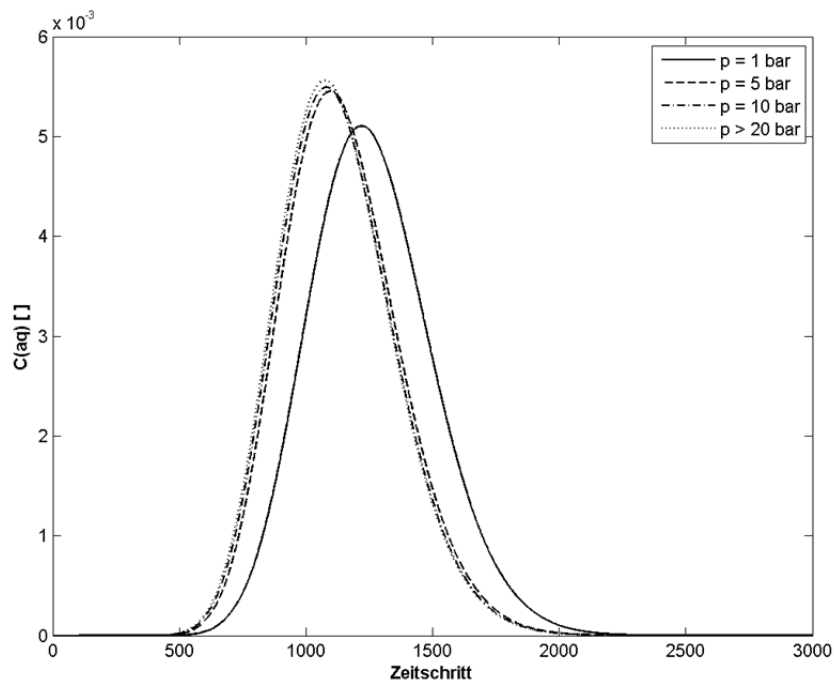


Abb. 5.26 $C(aq)$ -Konzentration in Zelle 39 (Streckenverschluss) abhängig vom Zeitschritt für verschiedene Druckbedingungen

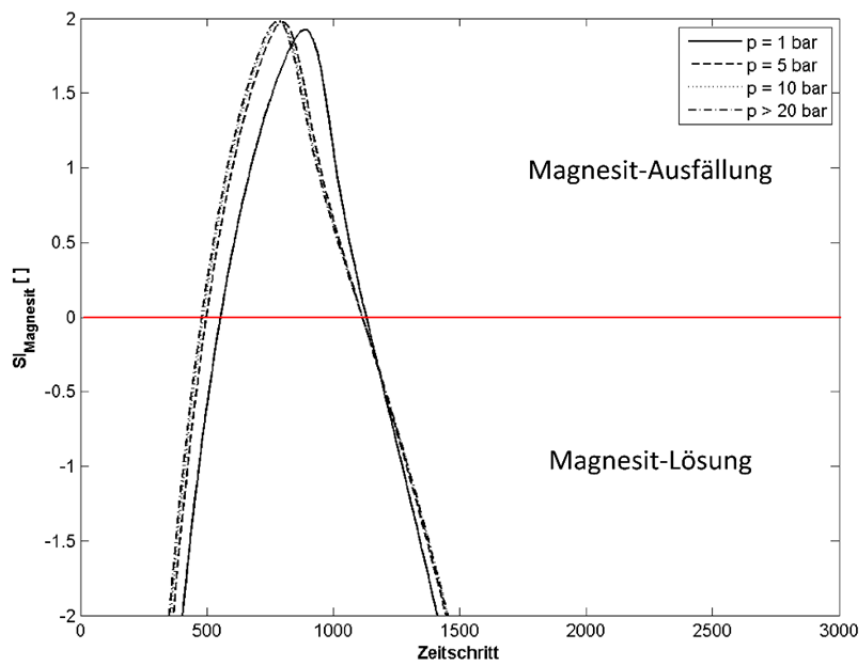
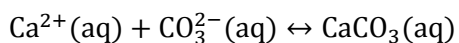
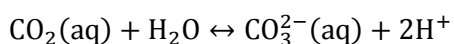


Abb. 5.27 Sättigungsindex von Magnesit in Zelle 39 (Streckenverschluss) abhängig vom Zeitschritt und für verschiedene Druckbedingungen

5.3.3 Calcium

Durch die Anwendung technischer Barrieren (z. B. mit Zementphasen) und deren Korrosion oder durch geogene Prägungen kann Calcium in den hochsalinaren Lösungen eines Endlagers vorliegen. Um einen möglichen Einfluss von Calcium auf die Bildung aquatischer C-Spezies und Festphasen zu zeigen, wird zu den Lösungen im Modellbereich (Zellen 1-39) sowie der nachströmenden Lösung Ca^{2+} hinzugefügt ($c = 1 \text{ mol/kg}$). Die Ladung wird durch Cl^- ausgeglichen, sodass CaCl_2 vorliegt.

Es bildet sich die aquatische Spezies $\text{CaCO}_3(\text{aq})$. Diese tritt in Konzentrationen von bis zu $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$ auf und wird am Streckenverschluss (Zelle 39) nach ungefähr 1.000 Zeitschritten (50.000 Jahre) erreicht (Abb. 5.28). Die Bildung der aquatischen Spezies $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ ergibt sich aus Gleichgewichtsreaktionen zwischen $\text{CO}_2(\text{aq})$ und Ca^{2+} -Ionen:



Die Stoffmenge von $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ ist im Verhältnis zu anderen aquatischen C-Spezies gering (Abb. 5.29). Insgesamt passieren den Streckenverschluss (Zelle 39) während des gesamten Transportzeitraumes 29 mol $\text{CaCO}_3(\text{aq})$, dies entspricht einem Anteil von ca. 10,5 % vom insgesamt gelösten Kohlenstoff $\text{C}(\text{aq})$.

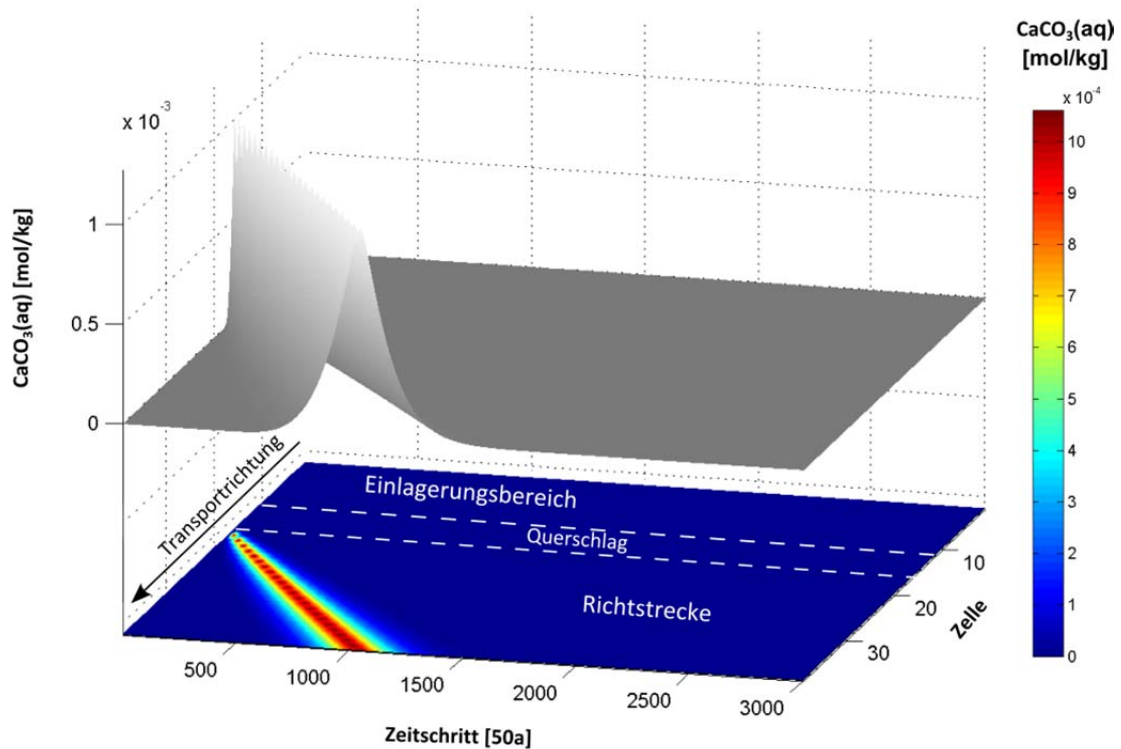


Abb. 5.28 $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ -Konzentration (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse)

Die $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ -Konzentration ist alternativ in der Ebene mittels Farbskala dargestellt.

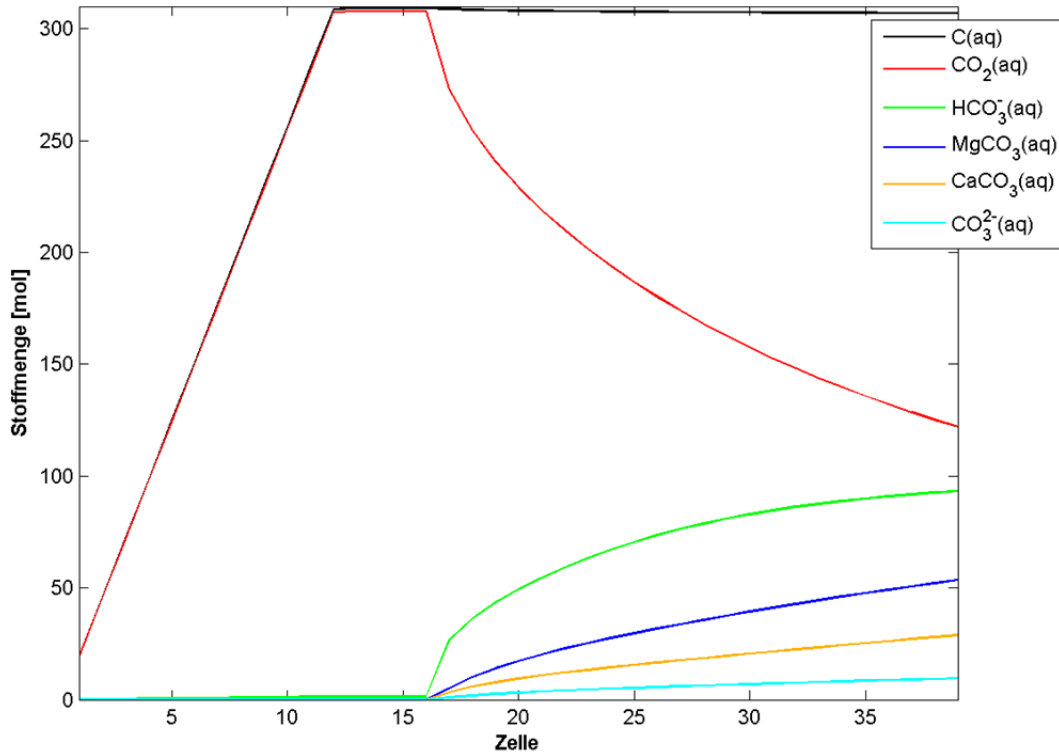


Abb. 5.29 Transportierte Stoffmengen (y-Achse) in Abhängigkeit von der Zelle (x-Achse)

Die Anwesenheit von Ca^{2+} in den hochsalinaren Lösungen führt im Vergleich zu den vorangegangenen Modellrechnungen zu einem deutlichen Anstieg des Anteils an $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ - und $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ und zu einer Abnahme des Anteils an physikalisch gelöstem $\text{CO}_2(\text{aq})$ (Tab. 5.4). 40 % des gesamten $\text{C}(\text{aq})$ liegt am Streckenverschluss physikalisch gelöst als $\text{CO}_2(\text{aq})$ vor. Die weiteren Anteile liegen gelöst in den zuvor genannten aquatischen Spezies vor.

Tab. 5.4 Transportierte Stoffmengen durch die Zellen 17 und 39

Zellnummer	CO ₂ (aq) [mol]	HCO ₃ ⁻ (aq) [mol]	CO ₃ ²⁻ (aq) [mol]	MgCO ₃ (aq) [mol]	CaCO ₃ (aq) [mol]	Summe [mol]
17	274	26	1	5	3	309
39	124	93	9	53	29	308

$\text{CaCO}_3(\text{aq})$ bildet mehrere, karbonatische Mineralphasen. Die Berechnung der Sättigungsindizes zeigt die Fällung von Aragonit, Calcit und Dolomit ($\text{SI} > 0$, Abb. 5.30). Die Sättigungsindizes der Mineralphasen Pirssonit ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) und Gaylussit ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) zeigen während des gesamten Transportzeitraumes in allen Zel-

len keine Ausfällung an ($SI < -2,6$). Daher wird eine Mineralausfällung von Pirssonit und Gaylussit nicht näher betrachtet.

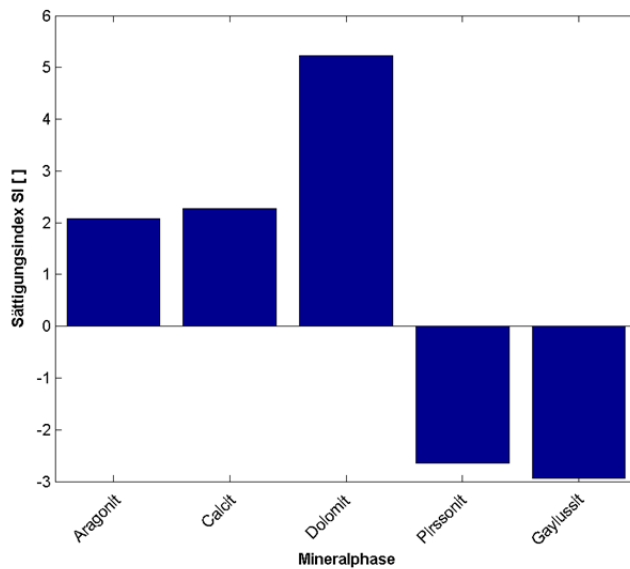


Abb. 5.30 Maximale Sättigungsindizes für Mineralphasen, die im Modellbereich (Zelle 1-39) in den Zeitschritten 1 - 3.000 auftreten können

Ausfällungen der Mineralphasen Aragonit, Calcit ($\text{CaCO}_3(\text{s})$) und Dolomit ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$) finden am Streckenverschluss (Zelle 39) zwischen den Zeitschritten 500 (25.000 Jahre) und 1.600 (80.000 Jahre) statt (Abb. 5.31).

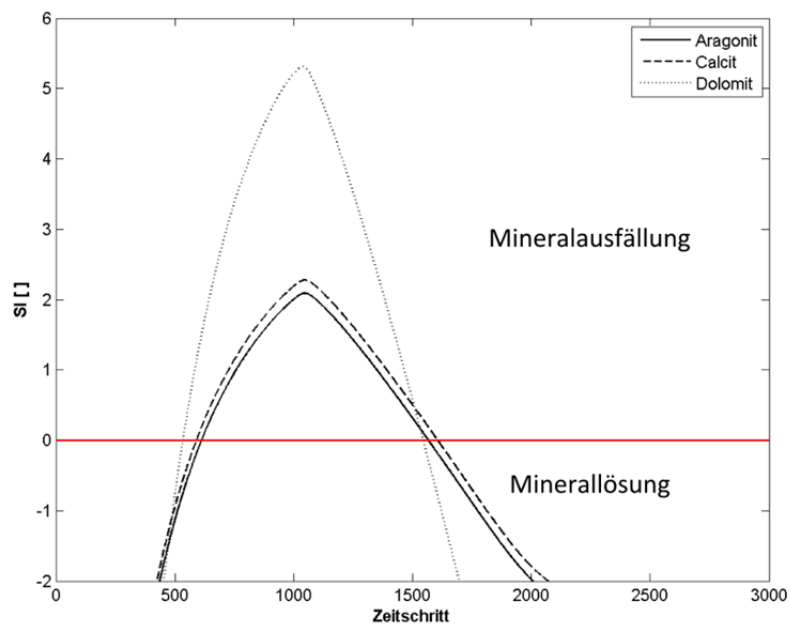


Abb. 5.31 Sättigungsindex karbonatischer Festphasen in Zelle 39 in Abhängigkeit vom Zeitschritt mit Löslichkeitsgrenze ($SI = 0$ ist rot)

5.3.4 Eisen

Durch die Korrosion der Endlagerbehälter kommt Eisen in die Lösungen einer Einlagerungsstrecke. Dies wird durch die fiktive Zugabe von Fe^{2+} im Einlagerungsbereich simuliert. Die Korrosionsrate wird so angenommen, dass die $\text{Fe}(\text{aq})$ -Konzentration in den Zellen des Einlagerungsbereiches (1-12) während der gesamten Transportmodellierung konstant 0,01 mol/kg beträgt. Realisiert wird dies mit PHREEQC, indem die nachströmende Lösung den Eisenanteil pro Zeitschritt nachliefert, der den Einlagerungsbereich durch advektiven Transport verlässt.

Gelöstes $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ liegt in allen modellierten Lösungen als Hydroxid vor (z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$). Eine Bildung einer aquatischen Spezies mit Fe^{2+} und Kohlenstoff liegt nicht vor. Daher wird die aquatische Spezies mit $\text{Fe}(\text{aq})$ in Lösung nicht mehr näher betrachtet.

Eine Ausfällung von Siderit, $\text{FeCO}_3(\text{s})$, ist möglich, wenn der Sättigungsindex zu einem beliebigen Zeitpunkt größer null ist. Die Berechnungen des Sättigungsindex von Siderit zeigen, dass dieser während des gesamten Zeitraumes deutlich kleiner null ist (Abb. 5.32). Modellierungen mit höheren $\text{Fe}(\text{aq})$ -Konzentrationen wurden berechnet und ergaben ebenfalls keine positiven Sättigungsindizes von Siderit und somit keine Ausfällung.

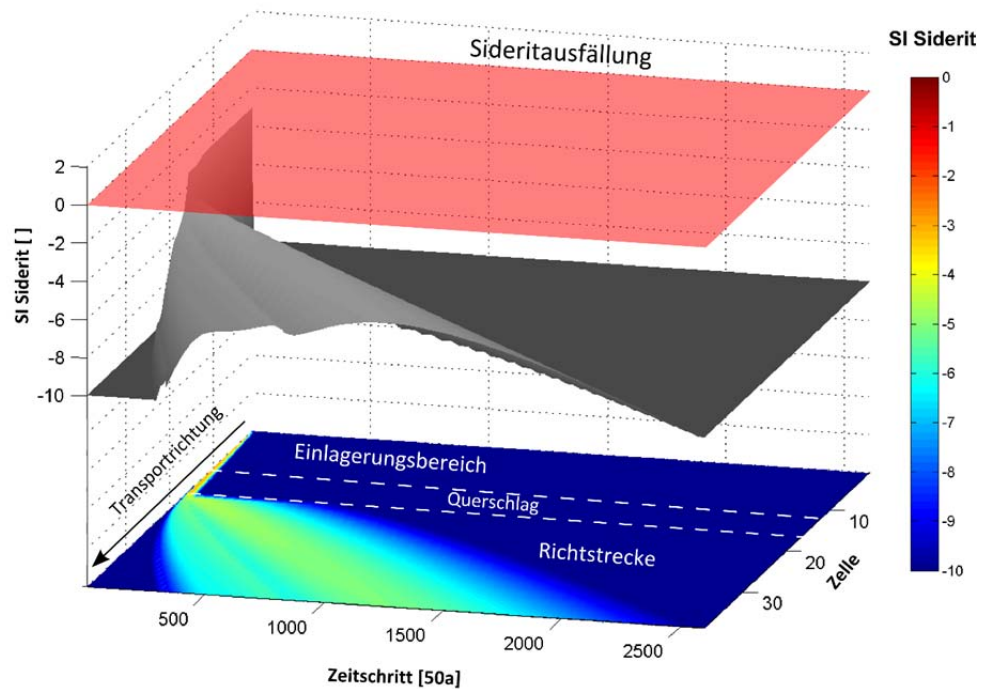


Abb. 5.32 Sättigungsindex von Siderit (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von der Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse)

Der SI = 0 ist als rote Fläche dargestellt. SI < -10 sind nicht dargestellt. Der Sättigungsindex ist alternativ in der Ebene mittels Farbskala dargestellt.

5.3.5 Kalium

Geogen (z. B. Kationenaustausch mit Sylvit, Carnallit) kann Kalium in den hochsalinaren Lösungen eines Endlagers vorkommen. Um einen möglichen Einfluss von Kalium zu zeigen, wird den Lösungen im Modellbereich (Zellen 1-39) sowie der nachströmenden Lösung K^+ hinzugefügt ($c = 2 \text{ mol/kg}$). Die Ladung wird durch Cl^- ausgeglichen, sodass KCl vorliegt.

Gelöstes Kalium $K(aq)$ liegt in allen Lösungen als freies Kation K^+ vor. Eine Bildung weiterer aquatischer Spezies kann wegen fehlender thermodynamischer Daten nicht modelliert werden. Daher wird die Bildung aquatischer Spezies mit $K(aq)$ nicht näher betrachtet.

Der Sättigungsindex von Kaliumhydrogenkarbonat als Mineral Kalicinit, $KHCO_3(s)$, ist zu jedem Zeitpunkt in allen Zellen kleiner null (Abb. 5.33). Die Berechnung von Sätti-

gungsindizes weiterer Kaliumkarbonate und Kaliumhydrogenkarbonate⁵ zeigt ebenfalls ausschließlich negative Sättigungsindizes. Eine Erhöhung der initialen K(aq)-Konzentration in den hochsalinaren Lösungen ergibt ebenfalls keine positiven Sättigungsindizes. Daher werden eine Mineralausfällung und ein Rückhalt von ¹⁴C in Kaliumkarbonaten nicht erwartet.

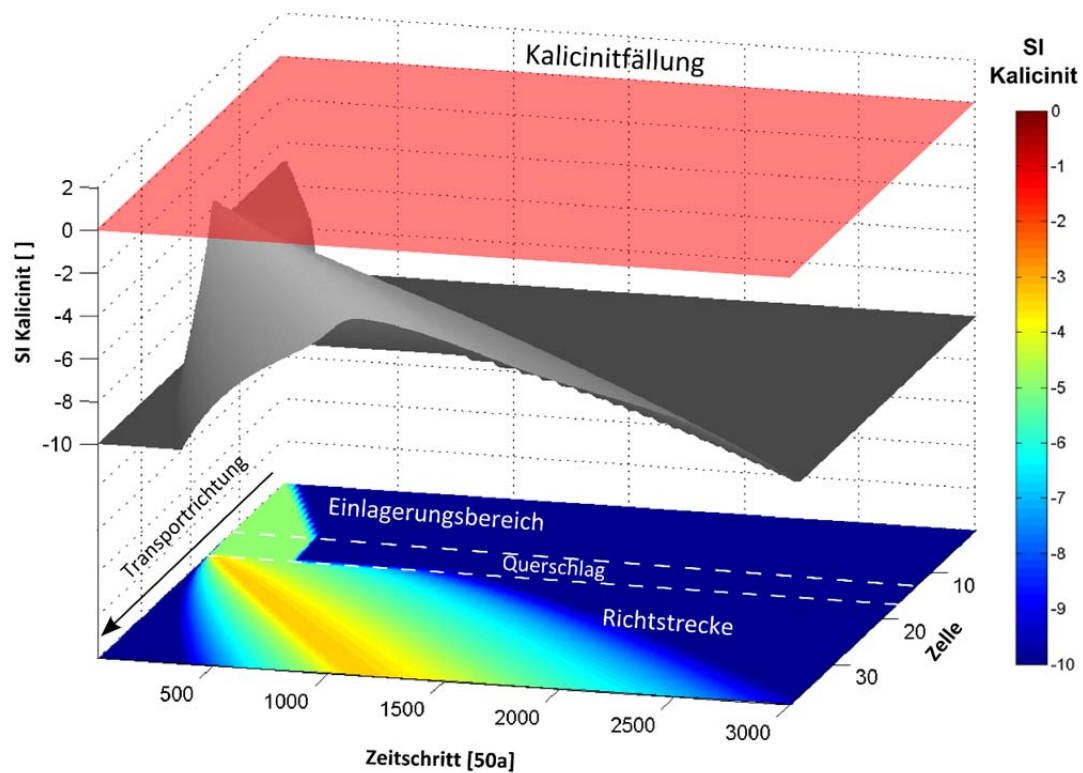


Abb. 5.33 Sättigungsindex von Kalicinit (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse) mit Ausfällungsgrenze

Der SI = 0 ist als rote Fläche dargestellt. SI < - 10 sind nicht dargestellt. Der Sättigungsindex ist alternativ in der Ebene mittels Farbskala dargestellt.

⁵ $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, $K(HCO_3)_4(CO_3)_2 \cdot 3H_2O(cr)$, $KNaCO_3 \cdot 6H_2O(cr)$

6 Diskussion und Schlussfolgerungen

6.1 Aquatische Spezies

Die Ergebnisse zeigen, dass sich während des Transportes in der Richtstrecke die aquatischen Spezies $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ und $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ bilden. Am Streckenverschluss (Zelle 39) ist die aquatische Spezies $\text{CO}_2(\text{aq})$ nur noch zu einem Anteil von 65 % des insgesamt gelösten Kohlenstoffs $\text{C}(\text{aq})$ vorhanden. Die anderen Anteile sind $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ (27 %), $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ (7 %) und $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ (1 %) (Abb. 6.1).

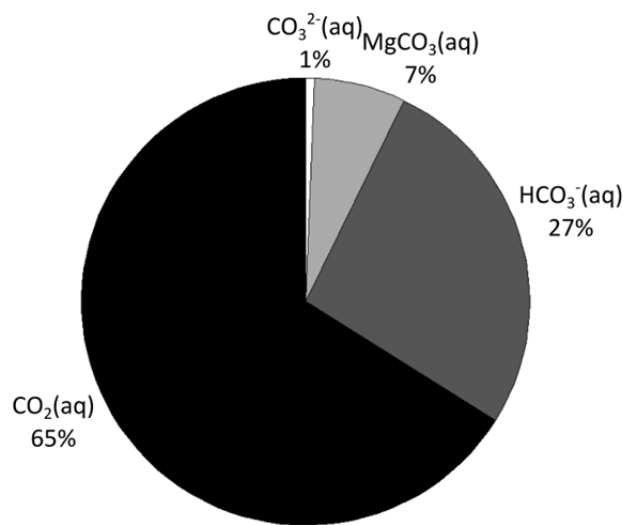


Abb. 6.1 Prozentuale Anteile aquatischer Spezies am insgesamt gelösten Kohlenstoff $\text{C}(\text{aq})$ in Zelle 39 am Streckenverschluss

Die Stoffmenge an freiem Kohlendioxid bzw. an physikalisch gelöstem $\text{CO}_2(\text{aq})$ ist somit nicht nur durch das Gleichgewicht mit der Gasphase nach dem Henry-Gesetz (s. Kap. 2.1.7) beeinflusst, sondern auch durch das Gleichgewicht mit den weiteren aquatischen Spezies und Festphasen (s. Kap. 2.1.3). Somit ist eine größere Stoffmenge in Lösung als es dem Partialdruck von $\text{CO}_2(\text{g})$ nach dem Henry-Gesetz alleine entspräche. Da im Vergleich zu Gasphasen Lösungen bzw. Festphasen diffusiv und advektiv langsamer oder gar nicht transportiert werden, wird der Transport von Kohlenstoff verlangsamt /MAX 65/.

Die Ausfällung der Mineralphase Magnesit, $\text{MgCO}_3(\text{s})$, in der Richtstrecke bindet einen Teil des CO_2 und des $^{14}\text{CO}_2(\text{aq})$ als Festphase (s. Kap. 5.2.4). Da Festphasen nicht transportiert werden, kommt es zu einer vorübergehenden Fixierung von C und ^{14}C .

Erst eine spätere Auflösung der Festphase kann das zurückgehaltene C und ^{14}C wieder mobilisieren. Es ergibt sich eine Verzögerung des Transports von $\text{C}(\text{aq})$ und somit auch des Radionuklids ^{14}C . Dies zeigt sich rechnerisch in zeitlich versetzten Konzentrationspeaks mit und ohne Magnesit ausfällung (Abb. 6.2).

Des Weiteren sind in Abb. 6.2 Schulterpeaks zu beobachten, die im Zusammenhang mit der Ausfällung und der Wiederauflösung der Festphase Magnesit stehen. Die gleiche Menge an gelöstem Kohlenstoff $\text{C}(\text{aq})$ gelangt bei Berücksichtigung der Festphase Magnesit in einer verkürzten, allerdings zeitlich versetzten Zeitspanne zum Streckenverschluss (Zelle 39) und der Peak von $\text{C}(\text{aq})$ ist schmaler.

Die rechnerische Berücksichtigung der Mineralphase Magnesit und dessen Lösungs- und Fällungsprozesse erhöht den Anteil an Hydrogenkarbonat in der Lösung am Streckenverschluss. Durch den Rückhalt als Magnesit in der Festphase erreicht Hydrogenkarbonat zeitlich versetzt den Streckenverschluss. Dies führt zur „Schulter“ im Peak für $\text{C}(\text{aq})$ im Rechenfall mit Magnesit.

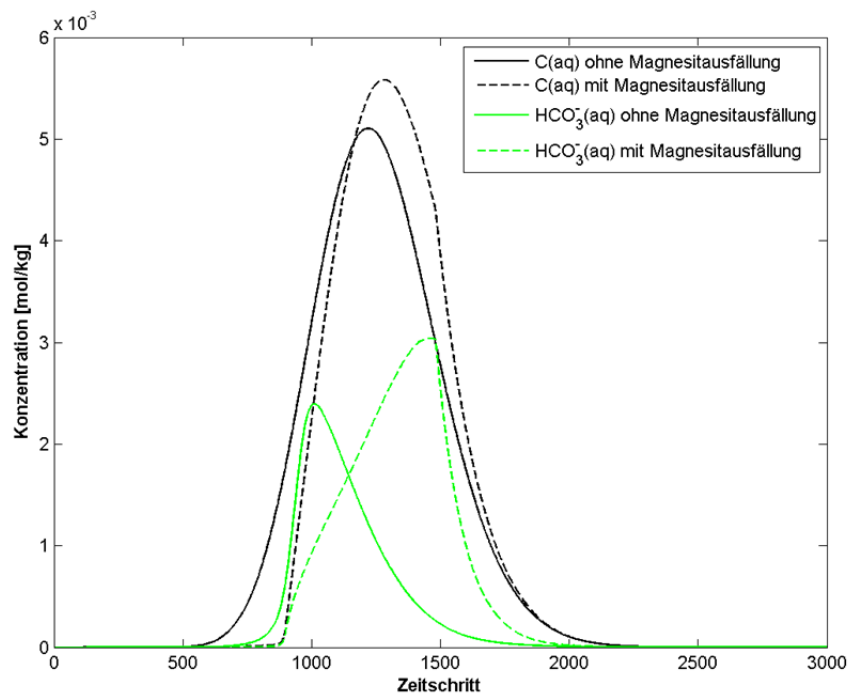


Abb. 6.2 $\text{C}(\text{aq})$ - und $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ -Konzentrationen in Zelle 39 in Abhängigkeit vom Zeitschritt

Der Rückhalt in Festphasen ist mit PHREEQC bei Eingabe potentiell ausfallender Mineralphasen quantitativ bestimmbar /PAR 13/. Sofern kinetische Daten vorhanden sind, könnten diese mit PHREEQC modelliert werden (PHREEQC-Keywords:

KINETICS, RATES) /APC 05/. Die Reaktionskinetik zur Einstellung der Gleichgewichte wurde in den vorliegenden Modellierungen nicht berücksichtigt, da für die vorliegenden Modellierungen keine verbesserte Aussage erwartet wurde.

Die Berücksichtigung der Bildung/Lösung von Magnesit verändert die Konzentrationsverhältnisse der C-Spezies (vgl. Abb. 6.1 und Abb. 6.3). Insgesamt passieren vom gesamten, gelösten Kohlenstoff C(aq) den Streckenverschluss (Zelle 39) 53 % als gelöstes CO₂(aq) (Abb. 6.3). Die übrigen 46 % liegen als HCO₃⁻(aq) vor. Dies entspricht einer Abnahme von 12 % für die aquatische Spezies CO₂(aq) im Vergleich zur Modellierung ohne Ausfällung von Magnesit.

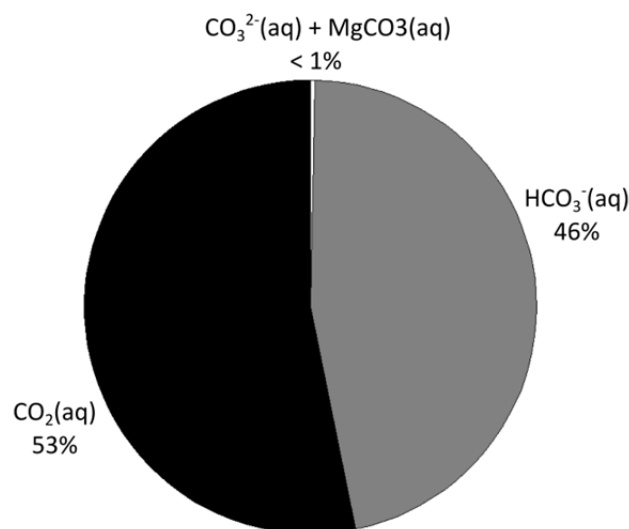


Abb. 6.3 Anteil [%] aquatischer Spezies am insgesamt gelösten C(aq) in Zelle 39 (Streckenverschluss)

6.1.1 Schlussfolgerung für die Transportmodellierung

Aus der Modellierung mit PHREEQC lässt sich schließen, dass chemische Wechselwirkungen zu einer Rückhaltung von C und ¹⁴C beitragen können.

Der Vergleich der Transportmodellierung mit PHREEQC mit den Ergebnissen der Transportmodellierung mit TOUGH2 nach /LAR 13/ ist eingeschränkt, da in /LAR 13/ ein Transport in der Gas- und Lösungsphase unterstellt wurde, während in PHREEQC ein reiner Lösungstransport berechnet wird. Die Wechselwirkungen der Gasphase mit der Lösungsphase wurden in /LAR 13/ nur nach dem Henry-Gesetz berücksichtigt, während PHREEQC chemische Wechselwirkungen berücksichtigt. Dagegen sind die Transportmechanismen in /LAR 13/ detaillierter als mit PHREEQC abgebildet.

Die Einbeziehung chemischer Wechselwirkungen würde bei /LAR 13/ zu einer Verzögerung des Transports beitragen. Die Einbeziehung der detaillierteren Transportmechanismen würde zu einer Beschleunigung des in der vorliegenden Studie berechneten Transportes beitragen.

Die wechselseitige Beeinflussung ist derzeit nicht quantifizierbar.

6.2 Weitere Faktoren

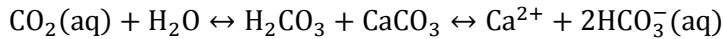
6.2.1 CO₂-Partialdruck

Der CO₂-Partialdruck korreliert mit dem Transport von CO₂ in Lösung, da der vorgegebene CO₂-Partialdruck die maximale Konzentration von CO₂ in Lösung bestimmt, die nach Einstellung chemischer und physikalischer Gleichgewichte vorliegt /WIS 11/: Je niedriger der CO₂-Partialdruck, desto geringer ist der Sättigungsindex von CO₂(g) und somit die Löslichkeit von physikalisch gelöstem CO₂(aq). Dadurch verändert sich der Zeitpunkt, an dem CO₂ im Modell den Streckenverschluss erreicht und die Verweilzeit von CO₂ (Abb. 5.23). Dies gilt entsprechend für ¹⁴C in Lösung. Eine Zunahme der Verweilzeit des Radionuklids ¹⁴C im Endlagerbereich wird positiv bewertet, da der natürliche radioaktive Zerfall letztlich zu einer Abnahme der potentiellen Strahlenexposition bei Austritt aus dem ewG führt /LAR 13/.

Ein Anstieg des CO₂-Partialdrucks im Endlager führt zu einer höheren Gaslöslichkeit. Dadurch steigt die Konzentration an CO₂(aq) in den hochsalinaren Lösungen. Das vorliegende Gasvolumen im Einlagerungsbereich kann dadurch bereits im 1. Zeitschritt vollständig in Lösung gehen. Dies führt bei gleich bleibender Transportrate zu einem schnelleren Austritt von CO₂(aq) und somit von ¹⁴C am Streckenverschluss. Somit steigt der Konzentrationspeak von ¹⁴C am Streckenverschluss und eine potentielle Strahlenexposition.

6.2.2 Calcium

Die Berücksichtigung von Calcium führt zu weiteren Gleichgewichten mit CO₂ (s. Kap. 5.3.3). Dadurch ändert sich die Speziesverteilung und es wird verstärkt CO₂(aq) in weitere aquatische C-Spezies, z. B. HCO₃⁻(aq), nach



umgewandelt (Abb. 6.4).

Zusätzlich können sich weitere Festphasen (Aragonit, Calcit, Dolomit) bilden, die den CO_2 -Transport verzögern. Eine Quantifizierung des Rückhaltes mit PHREEQC wäre analog zu Magnesit möglich (s. Kap. 5.2.4). Der Rückhalt wurde nicht quantifiziert, da davon ausgegangen wird, dass die Auswirkungen prinzipiell ähnlich zu der Modellierung mit Magnesit sind.

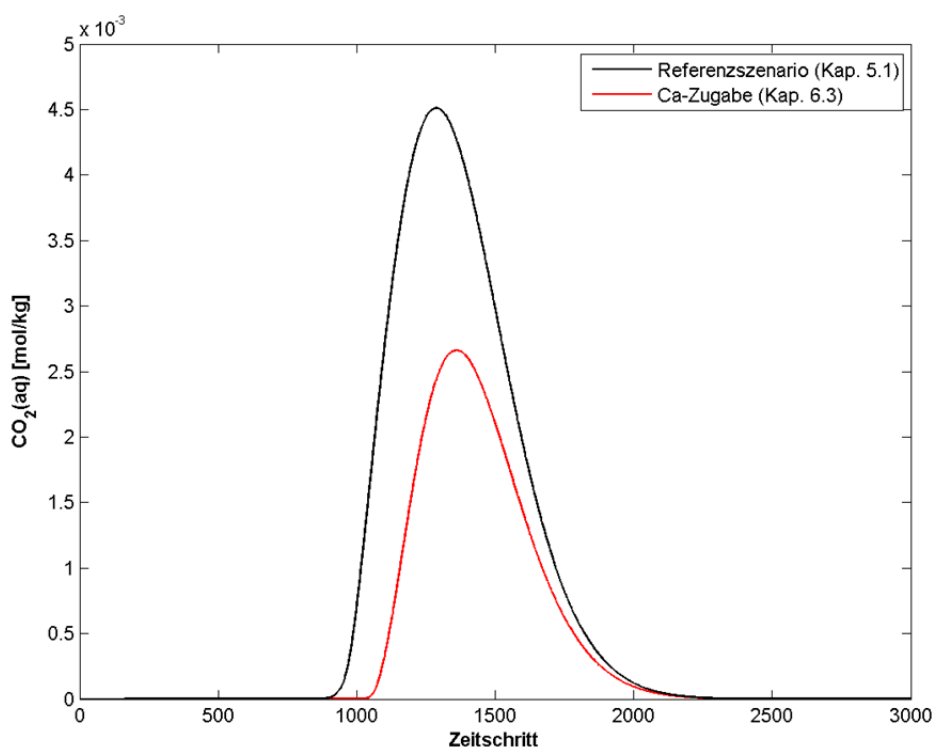


Abb. 6.4 $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration in Abhängigkeit vom Zeitschritt in Zelle 39 (Streckenverschluss)

Aufgrund der Metastabilität von Aragonit bei geringen Temperaturen und Drücken /KLE 99/ und der höheren Löslichkeitskonstanten in THEREDA /ALT 11/ ist die Bildung von Calcit eher zu erwarten als die Bildung von Aragonit (Abb. 6.5).

Die Bildung von Dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, konkurriert mit der Bildung von Magnesit, MgCO_3 . Ein Vergleich der Ionenaktivitätsprodukte im $\text{CaO-MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System nach /SCH 83/ ergibt, dass in der vorliegenden Modellierung bevorzugt Dolomit gebildet

werden sollte (Abb. 6.6). Zu anderen Zeitschritten wird Calcium und Magnesium in der Lösung zurückgehalten und es kommt nicht zur Mineralausfällung von Magnesit.

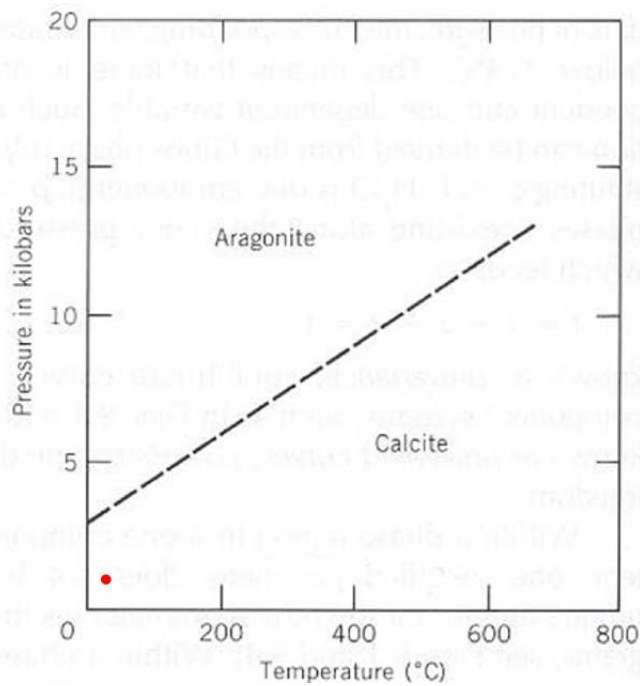


Abb. 6.5 p-T-Diagramm zur Mineralstabilität des $\text{CaCO}_3(\text{s})$ -Systems mit roter Markierung der gewählten Standardbedingungen (verändert nach /KLE 99/)

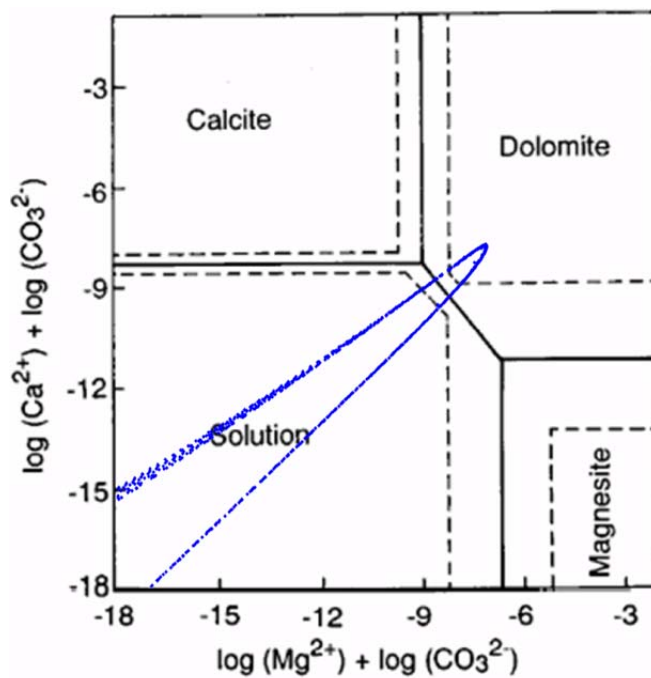


Abb. 6.6 System $\text{CaO-MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ zur Bildung von Karbonaten mit Unsicherheit (gestrichelt)

Darin dargestellt sind die Datenpunkte aus allen Zeitschritten und Zellen (blau).

6.2.3 Eisen

Die Korrosion von Endlagerbehältern trägt Eisen in die hochsalinaren Lösungen ein. Eine Bildung aquatischer Spezies und Festphasen, z. B. Siderit, $\text{FeCO}_3(\text{s})$, aus CO_2 und Fe kann nicht gezeigt werden. Das Stabilitätsfeld von Siderit bei Standardbedingungen im System $\text{H}_2\text{O-Fe-CO}_2$ /ROH 03/ zeigt, dass Siderit erst ab einem pH-Wert von 7,5 ausgefällt wird (Abb. 6.7). Da der pH-Wert während des Transportes von CO_2 zu jedem Zeitpunkt in allen Zellen bei Anwesenheit von Kohlenstoff kleiner als 7,5 ist (Abb. 6.8), ist der Sättigungsindex kleiner null und es wird kein Siderit gebildet (Abb. 5.32). Ein Rückhalt von ^{14}C in Eisenkarbonaten konnte in der vorliegenden Arbeit nicht aufgezeigt werden. Eine Bildung von Siderit sollte in zukünftigen geochemischen Modellierungen zum Transport von ^{14}C in hochsalinaren Lösungen eines Endlagers betrachtet werden, wenn alkalische Lösungen vorliegen.

6.2.4 Kalium

Durch geogene Prägungen kann Kalium in hochsalinaren Lösungen eines Endlagers gelangen. Eine Bildung von aquatischen Spezies und karbonatischer Festphasen mit Kalium kann nicht gezeigt werden, z. B. Kalicinit, $\text{KHCO}_3(\text{s})$. In hochsalinaren Lösungen ist jedoch die Bildung von Sylvin, KCl, (z. B. durch Kationenaustausch) nach den Modellierungsergebnissen mit PHREEQC möglich. Der Sättigungsindex von Sylvin ist bei Anwesenheit von Kalium während des Transportzeitraumes größer null und Sylvin kann als Festphase gebildet werden.

6.2.5 Temperatur

Die Temperatur in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle liegt durch die Wärme-
produktion des radioaktiven Zerfalls deutlich oberhalb der Gebirgstemperatur. Da die
verwendeten thermodynamischen Daten der THEREDA lediglich für Standardbedin-
gungen bei $T = 25\text{ °C}$ ausgelegt sind, konnte nicht bei höheren Temperaturen model-
liert werden.

Die Temperatur besitzt z. B. einen Einfluss auf die Löslichkeit von Karbonaten
/WIS 11/. Für 25 °C liegt beispielsweise die Calcit-Sättigung bei 56 mg/l , für 100 °C bei
 18 mg/l /RUD 82/. Somit sinkt mit zunehmender Temperatur die Kalklöslichkeit, d. h. es

wird bei einem Temperaturanstieg mehr Karbonat ausgefällt. Dies wird positiv bewertet, da eine erhöhte Karbonatbildung zu einem Rückhalt von Kohlenstoff führt.

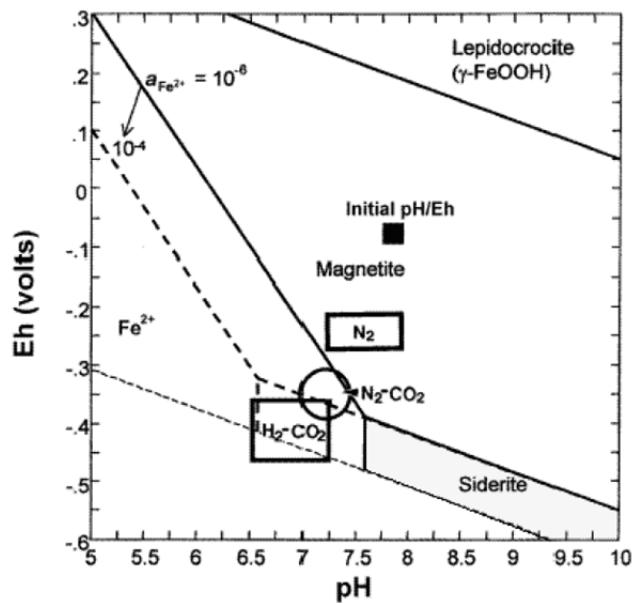


Abb. 6.7 Eh-pH-Stabilitätsfeld für Siderit im System $\text{H}_2\text{O-Fe-CO}_2$ bei 25 °C, 1 bar und einem CO_2 -Partialdruck von 0,01 bar /ROH 03/

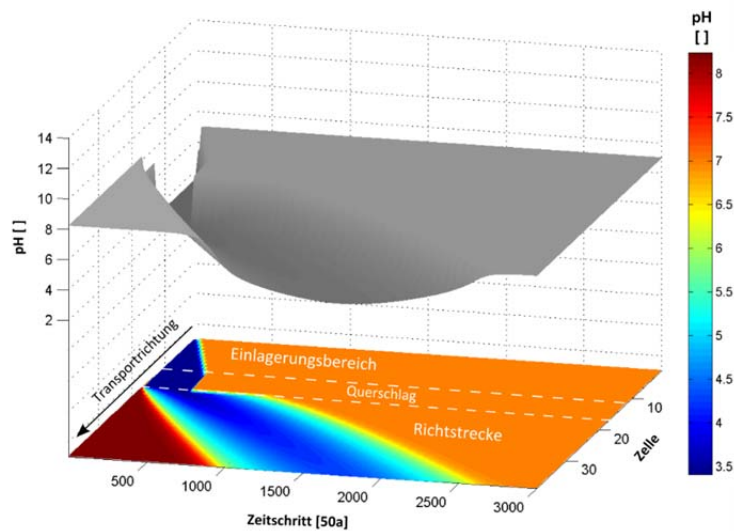


Abb. 6.8 pH-Wert (z-Achse, Graustufen) in Raum (y-Achse) und Zeit (x-Achse)

Der pH-Wert ist alternativ in der Ebene mittels Farbskala dargestellt.

Mit zunehmender Temperatur sinkt auch die Löslichkeit von CO_2 /WIS 11/. Daher würde mit zunehmender Temperatur bei der vorliegenden Modellierung mit PHREEQC der Transport von CO_2 verlangsamt, da im Einlagerungsbereich weniger CO_2 pro Zeit-

schritt in Lösung gelangt. Dies entspricht dem Absenken des CO₂-Partialdruckes (s. Kap. 5.3.1). Die Annahme der Standardtemperatur von 25 °C erscheint daher abdeckend.

6.3 Einsatz von PHREEQC zur Transportmodellierung

PHREEQC /APC 05/ eignet sich unter der Berücksichtigung der programmtechnischen Randbedingungen (s. Kap. 4.1) für die Modellierung des Transports von CO₂ in hochsalinaren Lösungen eines Endlagers. Der geochemische Rechencode berechnet Konzentrationen, Aktivitäten und physikalisch-chemische Parameter von Lösungen. Mit einer umfangreichen thermodynamischen Datenbasis ist auch die Bestimmung einer komplexen Speziesverteilung und die Berechnung von Sättigungsindizes möglich.

PHREEQC berechnet ausschließlich einen **e**indimensionalen Lösungstransport ohne die Berücksichtigung des Gasphasentransports. PHREEQC ist somit geeignet um vereinfachte Transportszenarien abzubilden und in Hinblick auf ablaufende geochemische Prozesse qualitativ zu untersuchen. Für ein Transportszenario in einem untertägigen Endlager ist der Zweiphasentransport allerdings von großer Bedeutung /LAR 13/. Daher wird die Kopplung mit einem Transportprogramm wie z. B. MARNIE oder TOUGH2 empfohlen. TOUGH2 kann den Zweiphasentransport in einem dreidimensionalen Grubengebäude modellieren /NAV 13b/.

Den Rückhalt (und insbesondere von ¹⁴C) in Festphasen während des Transportes zu modellieren und quantifizieren ist mit PHREEQC eingeschränkt möglich. PHREEQC berechnet mittels des Ionenaktivitätsprodukts den Sättigungsindex eines Minerals /PAR 13/. Dieser gibt eine potentielle Mineralbildung durch Ausfällung an /MER 08/. Eine rechnerische Ausfällung und Quantifizierung der Festphase findet nur statt, wenn in der Eingabedatei unter EQUILIBRIUM_PHASES Mineralphasen vordefiniert werden, die während des Transportes ausfallen sollen /APC 05/. Über den Befehl SELECTED_OUTPUT kann die Stoffmenge eines ausgefällten Minerals manuell in einer .csv-Datei gespeichert werden.

Transportprogramme wie MARNIE⁶ /MAR 02/ können den Transport des Radionuklids ¹⁴C berechnen. Mit einer Kopplung zwischen MARNIE und einem geochemischen Rechencode wie PHREEQC können entsprechende Parameter wie Speziesverteilung und Festphasenbildung für jeden Transportschritt berücksichtigt werden.

Die Weitergabe der berechneten Parameter von PHREEQC an andere Programme ermöglichen bereits Skripte in gängigen Programmiersprachen /CAR 11/. Diese ermöglichen die Kopplung von PHREEQC mit einem Transportprogramm wie MARNIE. Transport, geochemische Zusammensetzung der Lösungen sowie die Bildung der Festphasen werden getrennt berechnet. Eine solche Kopplung wird aufgrund der bislang eingeschränkten Transportfunktionen von PHREEQC bzgl. der Gasphase empfohlen. Die Kopplung zwischen PHREEQC und MARNIE wird aktuell getestet /FIH 14/.

Um die Bildung weiterer aquatischer Spezies und Festphasen berechnen zu können, werden Parametersätze für hochsalinare Lösungen benötigt /SEH 12/. Für eine möglichst belastbare Berechnung eines hochsalinaren aquatischen Systems ist eine thermodynamische Datenbasis mit Koeffizienten nach Pitzer /PIT 91/ für jede interionare Wechselwirkung erforderlich (s. Kap. 2.1.1). Eine umfassende Datenbasis (THEREDA) nach dem Pitzer-Modell ist im Aufbau /ALT 11/. Die thermodynamische Datenbank THEREDA berücksichtigt allerdings bislang nur einen kleinen Teil der chemischen Verbindungen. Dafür bieten deren thermodynamischen Daten ein hohes Maß an interner Konsistenz, welche die Plausibilität und Konvergenz von geochemischen Modellierungen in hochsalinaren Systemen verbessern.

Daher kann mit PHREEQC bislang nur eine begrenzte Auswahl von aquatischen Spezies und Festphasen in hochsalinaren Systemen bei Anwesenheit von CO₂ berechnet werden. Durch stetige Weiterentwicklung und Ergänzungen in der thermodynamischen Datenbasis kann eine Transportmodellierung in Zukunft voraussichtlich weitere aquatische Spezies und Festphasen berücksichtigen. Mit geeigneten Daten ermöglicht PHREEQC auch Berechnungen bei hohen Drücken nach der Peng-Robinson-Gleichung /PAR 13/. Prinzipiell ist es möglich weitere Gasphasen mit Kohlenstoffverbindungen wie CH₄(g) mit PHREEQC zu betrachten. Voraussetzung sind ebenfalls qualitätsgesicherte thermodynamische Daten.

⁶ Rechenprogramm zur Simulation von komplexen Transportprozessen in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle im Salzgestein. Es wird von der GRS im Auftrag des BMU entwickelt.

7 Zusammenfassung

Die Studie hat den Transport und die geochemischen Gleichgewichte von CO_2 mit hochsalinaren Lösungen eines Endlagers mittels PHREEQC untersucht. Ein vereinfachtes Modell angelehnt an /LAR 13/ untersuchte die Einflüsse auf den Transport und auf die Wechselwirkungen zwischen CO_2 und hochsalinaren Lösungen in Analogie für ^{14}C . Dabei ergab sich:

- Initial eingebrachtes MgCl_2 im Salzgrusversatz der Richtstrecke kann in Verbindung mit gelöstem CO_2 das Mineral Magnesit ($\text{MgCO}_3(\text{s})$) und die aquatische Spezies $\text{MgCO}_3(\text{aq})$ bilden. Dadurch wird ^{14}C in der Richtstrecke für den Zeitraum der Mineralbildung bis zu einer erneuten Auflösung zurückgehalten.
- Ein geringer CO_2 -Partialdruck senkt die Konzentration an maximal gelöstem $\text{CO}_2(\text{aq})$ und würde die Verweilzeit von ^{14}C erhöhen.
- Ein hoher CO_2 -Partialdruck erhöht die Gaslöslichkeit und würde somit den Transport von ^{14}C beschleunigen.
- Vorkommen von Calcium: die Konzentration der aquatischen Spezies $\text{CO}_2(\text{aq})$ sinkt und die von anderen aquatischen C-Spezies steigt (z. B. $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$). Ein Rückhalt von ^{14}C erfolgt durch die Bildung der Festphasen Calcit (CaCO_3) und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$).
- Vorkommen von Eisen: Ein Einfluss auf den CO_2 -Transport kann bei niedrigen pH-Werten ($\text{pH} < 7$) rechnerisch nicht festgestellt werden. Die Sideritbildung ($\text{FeCO}_3(\text{s})$) erfordert alkalische Bedingungen ($\text{pH} > 7,5$). Die Bildung alkalischer Lösungen bei der Korrosion von Endlagerbehältern wurde nicht untersucht.
- Die Bildung von Kaliumkarbonaten (z. B. Kalicinit) ist denkbar, konnte jedoch nicht rechnerisch belegt werden. Eine Bildung von Sylvin (z. B. durch Kationenaustausch) ist in hochsalinaren Systemen möglich.

Die geochemischen Berechnungen mit PHREEQC zeigen, dass die Annahmen bzgl. der Wechselwirkungen zwischen CO_2 und hochsalinaren Lösungen über das Henry-Gesetz hinaus erweitert werden können und sollten. Die geochemischen Prozesse entsprechend dem (Kalk-)Kohlensäure-Gleichgewicht bilden weitere aquatische Spe-

zies und können zu Mineralausfällungen führen. Dadurch kann ein Transport von ^{14}C als $^{14}\text{CO}_2$ verzögert werden.

Unter Berücksichtigung dieser geochemischen Prozesse könnte demnach die potentielle Strahlenexposition durch ^{14}C geringer als bislang nach /LAR 13/ berechnet ausfallen. Für eine quantitative Bestimmung könnte beispielsweise das Programm TOUGH2 mit einem geochemischen Rechencode wie PHREEQC gekoppelt werden, um die geochemischen Prozesse im gesamten Endlager bei einem Transport zu berücksichtigen. Die vorliegende Studie hat aus programmtechnischen Gründen lediglich eine Einlagerungsstrecke ohne Gasphasentransport betrachtet.

Die geochemische Transportmodellierung mit PHREEQC zeigt, dass die Annahme des Henry-Gesetzes den Transport und die Wechselwirkung von CO_2 mit hochsalinaren Lösungen nur unzureichend beschreibt. Aufgrund der chemischen Gleichgewichte liegen neben $\text{CO}_2(\text{aq})$ weitere aquatische Spezies und Festphasen vor. Dies führt zu einer Rückhaltung von CO_2 und somit auch von ^{14}C . Die Verzögerung des Transportes von ^{14}C erhöht den Zeitraum, der für den natürlichen radioaktiven Zerfall innerhalb des einschlußwirksamen Gebirgsbereichs vor einer Freisetzung zur Verfügung steht, und verringert die potentielle Strahlenexposition.

PHREEQC eignet sich für die Berechnung des eindimensionalen Lösungstransportes und des aquatischen Systems hinsichtlich der Bildung aquatischer Spezies und Festphasen. Die Bildung von Festphasen kann mit PHREEQC während des Transportes quantifiziert werden, solange die ausfallenden Mineralphasen bekannt sind und definiert werden können. Eine bessere Quantifizierung der Rückhaltung des Radionuklids ^{14}C unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls würde durch eine Kopplung mit einem Transportprogramm erreicht. Eine solche Kopplung zwischen PHREEQC und dem Transportprogramm MARNIE wird derzeit untersucht /FIH 14/.

Literaturverzeichnis

- /ALL 91/ Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J.: MINTEQA2: A geochemical assessment database and test cases for environmental systems, Version 3.0. MINTEQA2-Manual.
- /ALT 11/ Altmaier, M., Brendler, V., Bube, C., Neck, V., Marquardt, C., Moog, H.C., Richter, A., Scharge, T., Voigt, W., Wilhelm, S., Willms, T., Wollmann, G.: THEREDA - Thermodynamische Referenz-Datenbasis. Vol. GRS-265, 876 Seiten, 978-3-939355-41-0, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln.
- /APC 05/ Appelo, C.A.J., Postma, D.: Geochemistry, groundwater and pollution. 2. Edition, 649 Seiten, ISBN 04-1536-428-0, A.A. Balkema Publishers: Rotterdam, 2005.
- /BAL 05/ Bakalowicz, M.: Karst groundwater: a challenge for new resources. Hydrogeology Journal, Vol. 13, No. 1, S. 13.
- /BEU 12/ Beuth, T., Bracke, G., Buhmann, D., Dresbach, C., Keller, S., Krone, J., Lommerzheim, A., Mönig, J., Mrugalla, S., Rübél, A., Wolf, J.: Szenarienentwicklung: Methodik und Anwendung. Bericht zum Arbeitspaket 8, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-284, ISBN 978-3-939355-60-1, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 2012.
- /BMU 10/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle. Bonn, Stand: 30. September 2010.
- /BOL 11/ Bollingerfehr, W., Filbert, W., Lerch, C., Tholen, M.: Endlagerkonzepte. Bericht zum Arbeitspaket 5, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-272, ISBN 978-3-939355-48-9, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 2011.

- /BOL 12/ Bollingerfehr, W., Filbert, W., Dörr, S., Herold, P., Lerch, C., Burgwinkel, P., Charlier, F., Thomauske, B., Bracke, G., Kilger, R.: Endlagerauslegung und -optimierung. Bericht zum Arbeitspaket 6, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-281, ISBN 978-3-939355-57-1, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 2012.
- /BOR 08/ Bornemann, O., Behlau, J., Fischbeck, R., Hammer, J., Jaritz, W., Keller, S., Mingerzahn, G., Schramm, M.: Projekt Gorleben, Standortbeschreibung Gorleben. Teil 3: Ergebnisse der über- und untertägigen Erkundung des Salinars. Geologisches Jahrbuch, Vol. C 73, 211 Seiten, ISBN 978-3-510-95964-8, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR): Hannover, 2008.
- /BOZ 13/ Bozau, E.: Prozessmodellierung hochsalinärer Wässer mit einem erweiterten PHREEQC-Datensatz. Grundwasser, Vol. 18, No. 2, S. 6.
- /BRÄ 10/ Bräuer, V., Eickemeyer, R., Eisenburger, D., Grissemann, C., Hesser, J., Heusermann, S., Kaiser, D., Nipp, H.-K., Nowak, T., Plischke, I., Schnier, H., Schulze, O., Sönnke, J., Weber, J.R.: Projekt Gorleben, Standortbeschreibung Gorleben Teil IV: Geotechnische Erkundung. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR): Hannover, 2010.
- /CAR 11/ Carlton, S.R., Parkhurst, D.L.: Modules Based on the Geochemical Model PHREEQC for Use in Scripting and Programming Languages. Computers & Geosciences, Vol. 37, S. 11.
- /CHA 11/ Charlton, S.R., Parkhurst, D.L.: Modules Based on the Geochemical Model PHREEQC for Use in Scripting and Programming Languages. Computers & Geosciences, Vol. 37, S. 11.
- /DEB 23/ Debye, P., Hückel, E.: Zur Theorie der Elektrolyte. Physikalische Zeitschrift, Vol. 24, S. 21.

- /DÖR 12/ Dörr, S., Bollingerfehr, W., Filbert W., Tholen M.: In das Endlager eingebrachte Inventare an Metallen, Organika und weiteren Stoffen. Memo im Arbeitspaket 5, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben DBE-TEC: Peine, August 2012.
- /ERI 08/ Eriksson, G., Königsberger, E.: FactSage and ChemApp: Two tools for the prediction of multiphase chemical equilibria in solutions. Pure and Applied Chemistry, Vol. 80, No. 6, S. 9.
- /FIH 14/ Fischer, H., Seher, H.: Kopplung des Transportprogrammes MARNIE mit dem geochemischen Rechencode PHREEQC. in Vorbereitung, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln.
- /FIS 13/ Fischer-Appelt, K., Baltés, B., Buhmann, D., Larue, J., Mönig, J.: Synthesebericht. Bericht zum Arbeitspaket 13, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben GRS-290, ISBN: 978-3-939355-66-3, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, März 2013.
- /FRI 12/ Frieling, G., Bracke, G.: Modellaufbau und Randbedingungen für den zweiphasigen Radionuklidtransport (TOUGH2). Memo im Arbeitspaket 10, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 04.12.2012.
- /GIA 05/ Giammar, D.E., Jr., R.G.B., Peters, C.A.: Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. Chemical Geology, Vol. 217, S. 257.
- /HEM 85/ Hem, J.D.: Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Department of the Interior, U.S. Geological Survey: Washington, U.S.
- /HEN 03/ Henry, W.: Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water at Different Temperatures and under Different Pressures. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 1, S. 245.

- /KLE 99/ Klein, C., Hurlbut, C.S.J.: Manual of Mineralogy. John Wiley & Sons Inc.: New York.
- /KLI 07/ Klinge, H., Boehme, J., Grisseman, C., Houben, G., Ludwig, R.-R., Rübél, A., Schelkes, K., Schildknecht, F., Suckow, A.: Projekt Gorleben, Standortbeschreibung Gorleben. Teil 1: Die Hydrogeologie des Deckgebirges des Salzstocks Gorleben. Geologisches Jahrbuch, Vol. C 71, 147 Seiten, ISBN 978-3-510-95962-4, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR): Hannover, 2007.
- /KÖT 07/ Köthe, A., Hoffmann, N., Krull, P., Zirngast, M., Zwirner, R.: Projekt Gorleben, Standortbeschreibung Gorleben. Teil 2: Die Geologie des Deck- und Nebengebirges des Salzstocks Gorleben. Geologisches Jahrbuch, Vol. C 72, 201 Seiten, ISBN 978-3-510-95963-1, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR): Hannover, 2007.
- /KRÖ 09/ Kröhn, K.-P., Stührenberg, D., Herklotz, M., Heemann, U., Lerch, C., Xie, M.: Restporosität und -permeabilität von kompaktierendem Salzgrus-Versatz, REPOPERM - Phase 1. Abschlussbericht, GRS-254, ISBN 978-3-939355-29-8, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), DBE TECHNOLOGY GmbH, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, September 2009.
- /KUL 13/ Kulik, D.A., Wagner, T., Dmytrieva, S.V., Kosakowski, G., Hingerl, F.F., Chudnenko, K.V., Berner, U.: GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. Computational Geosciences, Vol. 17, S. 24.
- /LAR 13/ Larue, J., Baltés, B., Fischer, H., Frieling, G., Kock, I., Navarro, M., Seher, H.: Radiologische Konsequenzenanalyse. Bericht zum Arbeitspaket 10, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-289, ISBN 978-3-939355-65-6, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 2013.

- /LUD 01/ Ludwig, A.O.: Vertical movements since the beginning of Rupelian stage (map 1). Neogeodynamics of the Baltic Sea Depression and Adjacent Areas. Results of IGCP Project 346. Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge, Vol. 8, No. 1, S. 5-12, 2001.
- /MAG 06/ Magill, J., Pfennig, G., Galy, J.: Karlsruher Nuklidkarte. Report EUR 22276 EN, ISBN 92-79-02175-3, European Commission Joint Research Centre (EC-JRC), Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), 2006, revised printing 2011.
- /MAR 02/ Martens, K.-H., Fischer, H., Romstedt, P.: Beschreibung des Rechenprogrammes MARNIE. 135 Seiten, GRS-A-3027, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, Juni 2002.
- /MAT 05/ Mathworks: Learning Mathlab 7. MATLAB Manual. Mathworks Inc.
- /MAX 65/ Maxwell, J.C.: On the dynamical theory of gases. The Scientific Papers of J. C. Maxwell, Vol. 2, S. 53.
- /MER 08/ Merkel, J.B., Planer-Friedrich, B.: Grundwasserchemie: Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme. Springer Verlag GmbH: Heidelberg.
- /MÖN 12/ Mönig, J., Buhmann, D., Rübél, A., Wolf, J., Baltes, B., Fischer-Appelt, K.: Sicherheits- und Nachweiskonzept. Bericht zum Arbeitspaket 4, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-277, ISBN: 978-3-939355-53-3, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 2012.
- /MRU 11/ Mrugalla, S.: Geowissenschaftliche Langzeitprognose. Bericht zum Arbeitspaket 2, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-275, ISBN 978-3-939355-51-9, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, Juli 2011.

- /NAV 13a/ Navarro, M.: Handbuch zum Code TOUGH2-GRS.00a, Erweiterungen des Codes TOUGH2 zur Simulation von Strömungs- und Transportprozessen in Endlagern. GRS-310, ISBN 978-3-939355-89-2, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Cologne.
- /NAV 13b/ Navarro, M.: Handbuch zum Code TOUGH2-GRS.00a, Erweiterungen des Codes TOUGH2 zur Simulation von Strömungs- und Transportprozessen in Endlagern. GRS-310, ISBN 978-3-939355-89-2, 75 Seiten, GRS mbH: Köln.
- /OKR 13/ Okrusch, M., Matthes, S.: Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 9. Auflage. Edition, Springer Verlag GmbH: Heidelberg.
- /PAR 13/ Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.: Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Vol. 6, S. 454.
- /PEI 11a/ Peiffer, F., McStocker, B., Gründler, D., Ewig, F., Thomauske, B., Havenith, A., Kettler, J.: Abfallspezifikation und Mengengerüst. Basis Ausstieg aus der Kernenergienutzung (Juli 2011). Bericht zum Arbeitspaket 3, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-278, ISBN 978-3-939355-54-0, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, September 2011.
- /PEI 11b/ Peiffer, F., McStocker, B., Gründler, D., Ewig, F., Thomauske, B., Havenith, A., Kettler, J.: Abfallspezifikation und Mengengerüst. Basis Laufzeitverlängerung der Kernkraftwerke (September 2010). Bericht zum Arbeitspaket 3, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-274, ISBN 978-3-939355-50-2, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, Juli 2011.
- /PIT 91/ Pitzer, K.S.: Ion interaction approach: Theory and data correlation. In: Activity coefficients in electrolyte solutions, Pitzer, K.S. (Editor), S. 75-153, CRS Press: Florida, 1991.

- /PRU 99/ Pruess, K., Oldenburg, C., Moridis, G.: TOUGH2 User's Guide, Version 2.0. LBNL-43134, Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California: Berkeley, California, USA, 1999.
- /ROH 03/ Roh, Y., Zhang, C.L., Vali, H., Lauf, R.J., Zhou, J., Phelps, T.J.: Biogeochemical and environmental factors in Fe biomineralization – magnetite and siderite formation. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 51, No. 1, S. 13.
- /RUB 05/ Rubin, Y., Hubbard, S.S.: *Hydrogeophysics*. Springer-Verlag GmbH: Heidelberg.
- /RUD 82/ Rudert, M., Müller, G.: Experimentelle Untersuchungen über den Einfluss wichtiger Parameter (Hydrochemie, Temperatur, Versuchsanordnung, Aufwuchs-Unterlage) auf die Bildung technischer Carbonat-Inkrustationen ("Kesselstein"). *Chemiker-Zeitung*, Vol. 106, S. 19.
- /SCH 83/ Schulman, D., Chesworth, W.: Calcium carbonate solubility in the c horizon of a southern Ontario, Canada, luvisol. *Chemical Geology*, Vol. 51, S. 9.
- /SCH 06/ Schwarz, H.S., Köckler, N.: *Numerische Mathematik*. Vieweg und Teubner Verlag: Wiesbaden.
- /SEH 12/ Seher, H., Bracke, G.: Chemische Vorgänge in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle im Ton- und Salzgestein. *Synthesebericht, GRS-301*, ISBN 978-3-939355-80-9, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, September 2012.
- /WAG 12/ Wagner, T., Kulik, D.A., Hingerl, F.F., Dmytrieva, S.V.: GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models. *Canadian Mineralogist*, Vol. 50, No. 5, S. 22.
- /WIE 12/ Wieczorek, K., Lerch, C., Müller-Hoeppe, N., Czaikowski, O., Navarro, M.: Zusammenstellung von Stoffparametern für Salzgrus. *Technischer Bericht, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben*, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, August 2012.

- /WIS 11/ Wisotzky, F.: Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung: Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen. Springer Verlag GmbH: Heiderlberg.
- /WOL 03/ Wolery, T.W., Jarek, R.L.: Software User's Manual EQ 3/6. Version 8.0, U.S. Department of Energy: Las Vegas, 2003.
- /XU 10/ Xu, T., Spycher, N., Sonnenthal, E., Zhang, G., Zheng, L., Pruess, K.: TOUGHREACT Version 2.0: A simulator for subsurface reactive transport under non-isothermal multiphase flow conditions. Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory: Berkeley, USA.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Topographischer Überblick des Standortes Gorleben mit der Salzstruktur Gorleben-Rambow (rot markiert) /LUD 01/ 3
Abb. 1.2	Profilschnitt (NW-SE) durch die Salzstruktur Gorleben-Rambow mit Erkundungsbergwerk (rot markiert), verändert nach /KLI 07/ 3
Abb. 1.3	RGI aufgrund der Freisetzung von ^{14}C in verschiedenen Rechenfällen /LAR 13/ 4
Abb. 2.1	Kompartimente in PHREEQC und Interaktionen 14
Abb. 2.2	Exemplarische Darstellung aufeinanderfolgender Modellierungen (hier 6) mit unterschiedlichen Modellparametern (hier: 1 - 6 molare NaCl-Lösung) 18
Abb. 3.1	Vorläufiges Endlagerkonzept Gorleben /BOL 11/, /BOL 12/ 19
Abb. 3.2	Vergrößerter Ausschnitt des Einlagerungsfeldes Ost 11 (Modellbereich in Abb. 3.1) 20
Abb. 3.3	Geometrie des konzeptionellen Modells für PHREEQC 21
Abb. 4.1	Berechnung der initialen Zusammensetzung von Lösungen im Einlagerungsbereich 30
Abb. 4.2	Startwerte der Transportmodellierung im Einlagerungsbereich (Zellen 1-12) 31
Abb. 4.3	Festlegung der Mineralphase Halit in allen 39 Zellen 31
Abb. 4.4	Code zur Modellierung der Diffusion 31
Abb. 4.5	Eingabe des Gasvolumens $\text{CO}_2(\text{g})$ im Einlagerungsbereich bei Standardbedingungen 32
Abb. 4.6	Realisierung des advektiven Transportes 32
Abb. 4.7	Mechanismus eines konstanten Massenstroms in PHREEQC 34
Abb. 4.8	Mischungsrechnungen für alle mobilen Zellen im Modellbereich (1-39) 34
Abb. 5.1	Änderung der Mg-Konzentration (Farbskala) in Abhängigkeit vom Zeitschritt (x-Achse) und Zelle (y-Achse) 36
Abb. 5.2	Mg-Konzentration in der Zelle 16 (Ende des Querschlages) in Abhängigkeit vom Zeitschritt 36
Abb. 5.3	Stationäre Gasphase (Farbskala in [mol]) in Abhängigkeit von der Zelle (y-Achse) und vom Zeitschritt (x-Achse) 38

Abb. 5.4	Stationäre Gasphase [mol] summiert über den gesamten Einlagerungsbereich (Zellen 1-12) in Abhängigkeit vom Zeitschritt	38
Abb. 5.5	CO ₂ (aq) (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse).....	39
Abb. 5.6	Semilogarithmische Darstellung der CO ₂ (aq)-Konzentration am Übergang Querschlag-Richtstrecke in Abhängigkeit vom Zeitschritt (Zellen 16, 17)	40
Abb. 5.7	Konzentration von CO ₂ (aq) (rot) und C(aq) (schwarz) in Abhängigkeit vom Zeitschritt in Zelle 17 (a) und Zelle 39 (b).....	40
Abb. 5.8	Anteil an CO ₂ (aq) und weiterer C-Spezies an C(aq) zu Beginn (Zelle 17) und am Ende (Zelle 39) der Richtstrecke	42
Abb. 5.9	Konzentration aquatischer C-Spezies (y-Achse) in allen Zellen (x-Achse) im ersten Zeitschritt	43
Abb. 5.10	Konzentrationen aquatischer C-Spezies in Zelle 17 (Beginn der Richtstrecke) und in Zelle 39 (Streckenverschluss) in Abhängigkeit vom Zeitschritt.....	44
Abb. 5.11	Konzentration (logarithmisch) von Mg(aq) (schwarz) und MgCO ₃ (aq) (blau) in Abhängigkeit vom Zeitschritt in Zelle 39 (Ende der Richtstrecke)	45
Abb. 5.12	Stoffmengen (y-Achse) der C-Spezies, welche die Zellen (x-Achse) während aller Zeitschritte passiert haben	46
Abb. 5.13	Maximaler Sättigungsindex ausgewählter Mineralphasen aller Zeitschritte und jeder Zelle.....	47
Abb. 5.14	Sättigungsindex von Magnesit (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse)	48
Abb. 5.15	PHREEQC-Eingabe zur Ausfällung/Lösung der Mineralphase Magnesit während des Transportes.....	49
Abb. 5.16	Stoffmenge an Magnesit in der gesamten Richtstrecke (Zellen 17-39) in Abhängigkeit vom Zeitschritt.....	50
Abb. 5.17	CO ₂ (aq)-Konzentration (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zeitschritt (x-Achse) und Zelle (y-Achse)	50
Abb. 5.18	Absolute Stoffmengen der C-Spezies (y-Achse) in Abhängigkeit von der Zelle (x-Achse).....	51

Abb. 5.19	PHREEQC-Eingabe zur Bildung der Gasphase $\text{CO}_2(\text{g})$ bei Standardbedingungen mit Isotopenverhältnissen im Einlagerungsbereich	52
Abb. 5.20	$^{14}\text{C}(\text{aq})$ -Konzentration (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse)	53
Abb. 5.21	Semilogarithmische Darstellung der Konzentration aquatischer Spezies mit ^{14}C sowie gelöstes $^{14}\text{C}(\text{aq})$ in Zelle 39 in Abhängigkeit vom Zeitschritt.....	54
Abb. 5.22	$\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration in Abhängigkeit von Zeitschritt (x-Achse) und Zelle (y-Achse) für sechs CO_2 -Partialdrücke	56
Abb. 5.23	$\text{C}(\text{aq})$ - (schwarz) und $\text{CO}_2(\text{aq})$ -Konzentration (rot) in Zelle 39 (Streckenverschluss) in Abhängigkeit vom Zeitschritt für drei Rechenfälle	58
Abb. 5.24	Sättigungsindex von Magnesit in Abhängigkeit vom Zeitschritt und Partialdruck in Zelle 39 (Streckenverschluss).....	59
Abb. 5.25	$\text{CO}_2(\text{g})$ in [mol] abhängig von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse) für verschiedene Druckbedingungen	60
Abb. 5.26	$\text{C}(\text{aq})$ -Konzentration in Zelle 39 (Streckenverschluss) abhängig vom Zeitschritt für verschiedene Druckbedingungen.....	61
Abb. 5.27	Sättigungsindex von Magnesit in Zelle 39 (Streckenverschluss) abhängig vom Zeitschritt und für verschiedene Druckbedingungen.....	62
Abb. 5.28	$\text{CaCO}_3(\text{aq})$ -Konzentration (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse)	63
Abb. 5.29	Transportierte Stoffmengen (y-Achse) in Abhängigkeit von der Zelle (x-Achse).....	64
Abb. 5.30	Maximale Sättigungsindizes für Mineralphasen, die im Modellbereich (Zelle 1-39) in den Zeitschritten 1 - 3.000 auftreten können.....	65
Abb. 5.31	Sättigungsindex karbonatischer Festphasen in Zelle 39 in Abhängigkeit vom Zeitschritt mit Löslichkeitsgrenze (SI = 0 ist rot).....	65
Abb. 5.32	Sättigungsindex von Siderit (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von der Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse)	67
Abb. 5.33	Sättigungsindex von Kalicit (z-Achse, Graustufen) in Abhängigkeit von Zelle (y-Achse) und Zeitschritt (x-Achse) mit Ausfällungsgrenze	68

Abb. 6.1	Prozentuale Anteile aquatischer Spezies am insgesamt gelösten Kohlenstoff C(aq) in Zelle 39 am Streckenverschluss.....	69
Abb. 6.2	C(aq)- und HCO ₃ ⁻ (aq)-Konzentrationen in Zelle 39 in Abhängigkeit vom Zeitschritt.....	70
Abb. 6.3	Anteil [%] aquatischer Spezies am insgesamt gelösten C(aq) in Zelle 39 (Streckenverschluss).....	71
Abb. 6.4	CO ₂ (aq)-Konzentration in Abhängigkeit vom Zeitschritt in Zelle 39 (Streckenverschluss)	73
Abb. 6.5	p-T-Diagramm zur Mineralstabilität des CaCO ₃ (s)-Systems mit roter Markierung der gewählten Standardbedingungen (verändert nach /KLE 99/)	74
Abb. 6.6	System CaO-MgO-CO ₂ -H ₂ O zur Bildung von Karbonaten mit Unsicherheit (gestrichelt)	74
Abb. 6.7	Eh-pH-Stabilitätsfeld für Siderit im System H ₂ O-Fe-CO ₂ bei 25 °C, 1 bar und einem CO ₂ -Partialdruck von 0,01 bar /ROH 03/	76
Abb. 6.8	pH-Wert (z-Achse, Graustufen) in Raum (y-Achse) und Zeit (x-Achse).....	76

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1	Abmessungen des Grubengebäudes und für das Modell angepasste Länge der Teilbereiche sowie deren Zellanzahl (nach 3.1).....	21
Tab. 3.2	Berechnetes Lösungsangebot im Modellbereich (nach 3.5).....	24
Tab. 5.1	Kumulierte Stoffmengen der jeweiligen C-Spezies (in mol) in Zelle 17 und Zelle 39	44
Tab. 5.2	Partialdruck von CO ₂ (g) mit zugehörigem Sättigungsindex.....	55
Tab. 5.3	Zusammenhang zwischen Druck und dem Sättigungsindex von CO ₂ (g).....	60
Tab. 5.4	Transportierte Stoffmengen durch die Zellen 17 und 39.....	64

Formelzeichenverzeichnis

$^{\circ}\text{C}$	Einheit der Temperatur: $1\text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$
atm	physikalische Atmosphäre: $1\text{ atm} = 1013,25\text{ hPa}$
ΔG_r	Freie Reaktionsenthalpie bzw. Gibbsche Enthalpie
ΔG_r^0	Freie Standard-Reaktionsenthalpie
η	Viskosität
ρ	Dichte
ϕ	Fugazitätskoeffizient
Φ	Porosität
a	Aktivität
A	Querschnittsfläche
c	Molare Äquivalentkonzentration
C	Massenkonzentration
D	effektiver Diffusionskoeffizient
f	Aktivitätskoeffizient
F	diffusiver Fluss
g	Gravitationsbeschleunigung
H	Henry-Koeffizient
i	hydraulischer Gradient
I	Ionenstärke
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
IRF	Instant Release Fraction (Sofort freigesetzter Anteil)
K	Gleichgewichtskonstante
k	Intrinsische Permeabilität
k_f	hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert
$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$	Kilogramm Wasser
l	Länge einer Strecke
LP	Löslichkeitsprodukt
m	Masse
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Wassermasse
M	Molare Masse
n	Stoffmenge
p	Druck
p_{CO_2}	CO_2 -Partialdruck
p_g	Partialdruck eines Gases g

pe	Redoxpotential
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der H ⁺ -Aktivität
Q	Durchfluss
R	Universelle Gaskonstante
SI	Sättigungsindex
t	Anzahl an Zeitschritten
T	Temperatur
t _{SM}	Tonne Schwermetall
V	Volumen
V _{eff}	Effektives Porenraumvolumen
V _m	Molares Volumen
x	Tiefe
Z	Anzahl an Zellen
z	Ionenladungszahl

Abkürzungsverzeichnis

BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
C(aq)	Konzentration des insgesamt gelösten Kohlenstoffes
C-Verh.	Verhältnis einer aquatischen Spezies zum gelösten Kohlenstoff C(aq)
csv	Comma-separated values
ewG	Einschlusswirksamer Gebirgsbereich
gebo	Geothermie und Hochleistungsbohrtechnik
GRS	Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH
IRF	Instant Release Fraction
KKG	Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht
NEA	Nuclear Energy Agency
RGI	Radiologischer Geringfügigkeitsindex
USGS	U.S. Geological Survey
THEREDA	Thermodynamische Referenz-Datenbasis
THMC	thermisch, hydraulisch, mechanisch, chemisch
VSG	Vorläufige Sicherheitsanalyse Gorleben

Verwendete Software

ChemApp 5.3.1	Geochemischer Rechencode
FORTRAN 77	Programmiersprache
GIMP 2.8.6	Bildbearbeitung (Rastergrafiken)
Inkscape 0.48.4	Bildbearbeitung (Vektorgrafiken)
MATLAB R2007b	Programmiersprache
Microsoft Word 2013	Textbearbeitung
PHREEQC 3.0.6	Geochemischer Rechencode
Putty 0.62	Terminalemulator (Verbindung zu GRS-Rechencluster)

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

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de

Rheinische Friedrich-Wilhelms-
Universität Bonn
**Steinmann-Institut für Geologie,
Mineralogie und Paläontologie**

Nußallee 8
53115 Bonn

ISBN 978-3-944161-03-7