

**Untersuchungen zur
Kopplung des Transport-
programmes MARNIE
mit dem geochemischen
Rechencode PHREEQC**

Untersuchungen zur Kopplung des Transport- programmes MARNIE mit dem geochemischen Rechencode PHREEQC

Heidemarie Fischer
Holger Seher
Guido Bracke

Mai 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 - 334
ISBN 978-3-944161-14-3

Deskriptoren:

Endlager, Geochemie, Kopplung, MARNIE, numerische Simulation, PHREEQC, reaktiver Transport

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Verwendete Programme und Datenbasis | 3 |
| 2.1 | Stofftransportprogramm MARNIE | 3 |
| 2.2 | Geochemieprogramm PHREEQC..... | 6 |
| 2.3 | Schnittstelle IPhreeqc zur Kopplung von PHREEQC mit anderen Rechenprogrammen | 7 |
| 2.4 | Schnittstelle EQLINKPHREEQC | 8 |
| 2.5 | Datenbank THEREDA..... | 9 |
| 2.6 | Datenbasis | 10 |
| 3 | Methodik | 11 |
| 3.1 | PHREEQC | 11 |
| 3.1.1 | Modellannahme..... | 11 |
| 3.1.2 | Eingabe | 12 |
| 3.1.3 | Initialer pH-Wert / Ladungsbilanz | 12 |
| 3.1.4 | Berechnung der Stoffmengen | 13 |
| 3.1.5 | Ermittlung der Stoffmengen in der Festphase..... | 15 |
| 3.1.6 | Massenbilanz | 15 |
| 3.2 | Beispieldatensatz für die Kopplung MARNIE/PHREEQC | 16 |
| 3.3 | Durchführung und praktische Aspekte der Kopplung von MARNIE und PHREEQC | 17 |
| 3.3.1 | Allgemeines..... | 17 |
| 3.3.2 | Konventionen | 18 |
| 3.3.3 | Massenbilanz bei Zerfallsketten | 19 |
| 3.3.4 | Komponenten..... | 20 |
| 3.3.5 | Eingabeerweiterung | 21 |
| 3.3.6 | Ablauf der Kopplung..... | 21 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.3.7 | PCHEMIE | 22 |
| 3.3.8 | EQLINKPHREEQC | 25 |
| 3.3.9 | EQPHREEQMODULE | 27 |
| 3.4 | Testrechnungen | 28 |
| 3.4.1 | Datenbasis | 29 |
| 3.4.2 | Betrachtete Elemente bzw. Radionuklide aus einer Zerfallskette | 29 |
| 3.4.3 | Festphasen | 31 |
| 3.4.4 | Modellannahmen für die Rechenfälle..... | 31 |
| 3.4.5 | Rechenfälle | 32 |
| 3.4.5.1 | Löslichkeiten in ruhenden Fluiden..... | 33 |
| 3.4.5.2 | Löslichkeiten unter Berücksichtigung von Transportvorgängen..... | 34 |
| 4 | Ergebnisse | 37 |
| 4.1 | Ergebnisse der Rechenfälle 1 – 4 | 37 |
| 4.1.1 | Rechenfall 1 | 39 |
| 4.1.2 | Rechenfall 1a | 44 |
| 4.1.3 | Rechenfall 2 | 46 |
| 4.1.4 | Rechenfall 2a | 48 |
| 4.1.5 | Rechenfall 3 | 49 |
| 4.1.6 | Rechenfall 3a | 51 |
| 4.1.7 | Rechenfälle 4 und 4a | 52 |
| 4.2 | Ergebnisse der Rechenfälle zur Löslichkeit unter Berücksichtigung von Transportvorgängen | 54 |
| 4.2.1 | Transportvorgänge | 54 |
| 4.2.2 | Rechenfall 5: Transport eines stabilen Elementes | 56 |
| 4.2.3 | Rechenfall 6: Transport von Radionukliden | 65 |
| 4.3 | Schwierigkeiten bei den Berechnungen | 76 |
| 4.3.1 | Erzeugung der gesättigten Salzlösungen in den Kontrollvolumina | 76 |
| 4.3.2 | Transport gesättigter Salzlösungen in den Kontrollvolumina | 76 |
| 4.3.3 | Ladungsausgleich | 77 |
| 4.3.4 | Fluidichte | 77 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.3.5 | Rechenzeit | 78 |
| 5 | Diskussion | 79 |
| 6 | Schlussfolgerungen..... | 81 |
| 7 | Zusammenfassung | 83 |
| | Literaturverzeichnis | 87 |
| | Abbildungsverzeichnis..... | 91 |
| | Tabellenverzeichnis | 95 |
| A | Anhang..... | 97 |
| A.1 | Testrechnungen zum Ladungsausgleich und zur Massenbilanz..... | 97 |
| A.1.1 | Ladungsausgleich und initialer pH-Wert..... | 97 |
| A.1.2 | Vorgabe von Sauerstoff zur Simulation der Freisetzung eines Elementes initial als Oxid bzw. Hydroxid..... | 99 |
| A.2 | PHREEQC-Ausgabedatensatz | 101 |

1 Einleitung

MARNIE (Modell zur Ausbreitung von RadioNukliden Im Endlagerbergwerk) ist ein Rechenprogramm zur Simulation der komplexen Stofftransportprozesse in einem lösungsgefüllten Endlager in einer Salzformation. Die Berechnung des lösungsgetragenen Stofftransportes erfolgt unter Berücksichtigung relevanter Phänomene für eine unbegrenzte Anzahl von Stoffkomponenten, dies können sowohl Radionuklide als auch stabile Komponenten (z. B. Salz, Elemente) sein. Falls bei der Berechnung des Stofftransports die Löslichkeit der Elemente berücksichtigt werden soll, müssen vom Benutzer für alle vorhandenen Elemente feste Löslichkeitsgrenzen vorgegeben werden. Unter Berücksichtigung dieser fest vorgegebenen Löslichkeitsgrenzen berechnet MARNIE die Anteile der Elemente in der Lösung und in der Festphase.

Bereits im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens SR 2548 und seines Vorgängervorhabens SR 2451 wurde die Kopplung des Rechenprogramms MARNIE mit der Programmierbibliothek ChemApp /PET 07/ zur Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen vorgenommen /FIS 07/. Das Rechenprinzip von ChemApp besteht im Auffinden des globalen Minimums der Gibbs'schen freien Systementhalpie. Die Nutzung der kommerziell vertriebenen Programmierbibliothek ChemApp ist kostenpflichtig. Eine technische Schwierigkeit der Kopplung mit ChemApp war die Forderung nach einer ausgeglichenen Ladungsbilanz, die aufgrund der Berechnungsmethoden nicht immer numerisch exakt durch MARNIE gewährleistet werden kann. Auch die Rechenzeiten waren in vielen Fällen erheblich. Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen war es deshalb zu prüfen, ob alternativ eine Kopplung von MARNIE mit dem frei verfügbaren geochemischen Rechencode PHREEQC zur Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen möglich ist.

Als Ergebnis der Berechnungen sollen von PHREEQC – wie bereits bisher von ChemApp – über Interface-Programme die Mengen der gelösten und in Festphasen gebundenen Elemente an MARNIE zurückgegeben und dort weiterverarbeitet werden. Damit entfällt in MARNIE die Vorgabe der element-spezifischen festen Löslichkeitsgrenzen, zusätzlich wird die Berücksichtigung des veränderlichen geochemischen Milieus ermöglicht.

Für die Kopplung mit PHREEQC ist eine Schnittstelle erforderlich, die thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen initiiert und anschließend die Ergebnisse dieser Be-

rechnungen zur Weiterverarbeitung an MARNIE zurückgibt. Dabei kann auf einige der im Rahmen der Kopplung mit ChemApp erfolgten Arbeiten zurückgegriffen werden. So wurde u. a. auf der Basis der in /FIS 07/ beschriebenen Schnittstelle EQLINK die Schnittstelle für die Kopplung mit PHREEQC entwickelt.

Um die erfolgte Kopplung MARNIE/PHREEQC zu testen und prinzipiell deren Anwendbarkeit zu zeigen, wurden Testrechnungen für verschiedene Rechenfälle durchgeführt. Diese sind im vorliegenden Bericht dokumentiert. In diesen Testrechnungen wird die Löslichkeit fiktiver Radionuklide in Salzlösungen, die in einem Endlager im Salinar vorkommen können, untersucht.

2 **Verwendete Programme und Datenbasis**

2.1 **Stofftransportprogramm MARNIE**

Das Programm MARNIE wurde zur Simulation der komplexen Stofftransportprozesse in einem lösungsgefüllten Endlager in einer Salzformation von der GRS im Auftrag des BMU entwickelt. Eine ausführliche Beschreibung enthält /MAR 02/. **MARNIE (Modell zur Ausbreitung von RadioNukliden Im Endlagerbergwerk)** ermöglicht die Berechnung des lösungsgetragenen Stofftransportes unter Berücksichtigung relevanter Phänomene für eine unbegrenzte Anzahl von Stoffkomponenten, im Folgenden kurz Komponenten genannt. Dies können sowohl Radionuklide als auch stabile Komponenten (z. B. Salz, Elemente) sein, wobei die Radionuklide zu einer beliebigen Anzahl von Zerfallsketten gehören können.

MARNIE wurde in der Programmiersprache FORTRAN entwickelt. Das Programm wurde so konzipiert, dass alle für den Lösungstransport relevanten Prozesse in einem salinaren Endlagerbergwerk simuliert werden können. Hierzu gehören z. B. advektiver, dispersiver und diffusiver Transport von Lösung und Komponenten, Konvergenz der Hohlraumvolumina, Kompaktion des Versatzes, radioaktiver Zerfall der Nuklide, Versagen der Behälter, Freisetzung der Komponenten aus den Behältern und aus der Abfallmatrix, Löslichkeitsbegrenzung und Ausfällung der Komponenten in bzw. aus der Lösung, Sorption und Desorption von Komponenten am Feststoff und Temperatureinflüsse auf den Stofftransport.

MARNIE ist ein eindimensionales, gekoppeltes, instationäres Netzwerkprogramm. Die Transportprozesse werden in sogenannten P-Modulen (Abb. 2.1) berechnet, die je nach Zuweisung der physiko-chemischen Parameter als Modelle für Strecken mit oder ohne Strömungsbarrieren, Einlagerungskammern, Bohrlöcher, Schächte, Hohlräume, Dämme, Verschlüsse und Stopfen fungieren. Als Randbedingungen können Druck oder Massenstrom vorgegeben und Komponenten eingespeist werden. Mit Hilfe dieser Randbedingungen werden die Ein- und Ausstropfpfade aus dem Endlager, die an beliebigen Orten und in beliebiger Anzahl vorgegeben werden können, definiert.

Zur Modellierung der eindimensionalen Netzwerkstruktur wird das Endlager in eine Anzahl von Transport- und Verknüpfungsmodulen zerlegt, wobei Transportmodule (P-Module) der Simulation eindimensionaler Transportvorgänge dienen, während Ver-

knüpfungsmodule (V-Module) zur Vorgabe zeitabhängiger Randwerte (V03-Module) für die angrenzenden Transportmodule und zur Modellierung der Kopplung und der Vermischungsvorgänge (V04-Module) an den Knotenpunkten angrenzender P-Module verwendet werden. Die P-Module werden in eine Anzahl von Kontrollvolumina, im Folgenden Boxen genannt, diskretisiert. Zur Verdeutlichung wird die Anordnung dieser Netzwerkelemente in Abb. 2.1 gezeigt.

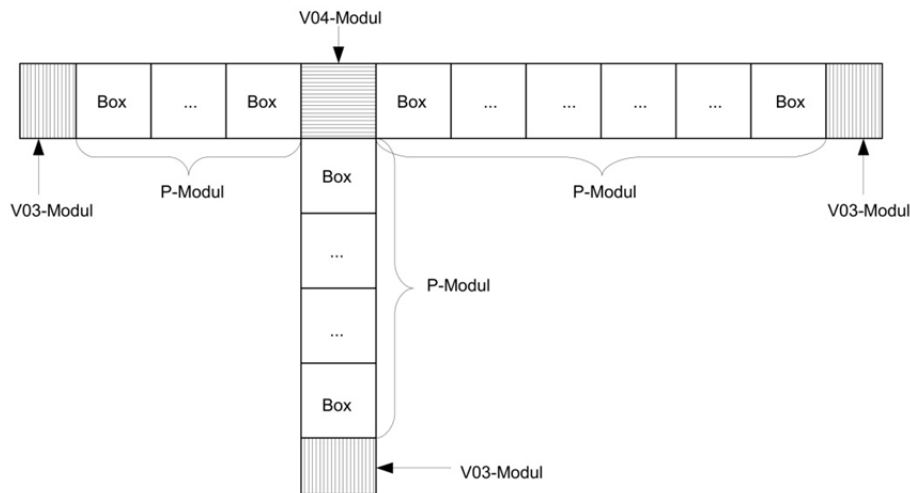


Abb. 2.1 Elemente des Netzwerkes in MARNIE /MAR 02/

Zur numerischen Lösung der Transportgleichungen für skalare Größen wird in MARNIE das „Finite-Volumen-Verfahren“ verwendet, d. h. die skalaren Größen werden den Boxmittelpunkten zugeordnet, während die Vektorgrößen auf der Berandungsfläche eines finiten Volumens mit Hilfe des „Finite-Differenzen-Verfahrens“ gelöst werden.

Es werden folgende Gleichungen gelöst:

- die Kontinuitätsgleichung für das Gesamtfluid, bestehend aus Lösung und gelösten Komponenten, zur Berechnung des Druckes
- die Impulsgleichung zur Ermittlung des Gesamtfluidstromes
- die Bilanzgleichung zur Berechnung der Konzentrationen der gelösten Komponenten

Dabei können je nach Vorgabe folgende Phänomene berücksichtigt werden /MAR 02/:

- Strömung sowohl durch poröse Medien (Darcy-Strömung) als auch durch offene Systeme (Navier-Stokes-Strömung)

- Konvergenz der Hohlraumvolumina und die dadurch bedingte Kompaktion des Versatzes
- Temperatureinflüsse auf den Stofftransport und die Kompaktion des Versatzes durch Vorgabe von Zeit-/Temperaturverläufen
- Berücksichtigung des Gaseinflusses auf den Lösungs- und Radionuklidtransport durch ein eindimensionales Einphasenmodell
- advektiver, diffusiver und dispersiver Transport der Komponenten
- radioaktiver Zerfall der Radionuklide sowohl als Einzelzerfall als auch in Zerfallsketten
- Einspeisung von Komponenten entweder über vorgegebene Zeitfunktionen oder Berechnung der Freisetzung der Stoffe aus den Behältern mit Hilfe von mathematischen Mobilisierungs-Modellen
- Berücksichtigung der Löslichkeitsbegrenzung der Komponenten und auch der Lösungsvorgang der ausgefällten Komponenten
- Berechnung der Sorptions- und Desorptionsprozesse mit Hilfe der Adsorptionsisothermen nach Henry, Freundlich oder Langmuir

MARNIE wurde im Rahmen des Vorhabens SR 2548 mit der Programmierbibliothek ChemApp gekoppelt, um die Möglichkeit zur Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen bereitzustellen. Wenn dies per Eingabe gefordert wird, ersetzt diese Berechnung die ursprünglich in MARNIE implementierte Berücksichtigung der vom Benutzer fest vorgegebenen Löslichkeitsgrenzen.

Abhängig von der Komplexität der zu modellierenden Größen können diese entweder durch algebraische Beziehungen oder durch Differentialgleichungen ausgedrückt werden. Das Differentialgleichungssystem wird mit Hilfe des ODE-Solvers (ODE: **O**rdinary **D**ifferential **E**quations) FEBE (**F**orward **E**uler, **B**ackward **E**uler) /MAR 02/ gelöst. Aufgrund der modularen Struktur können ohne großen Aufwand neue Erkenntnisse in MARNIE umgesetzt werden.

MARNIE wurde seit Ende der 1980-er Jahre entwickelt und seit dieser Zeit umfangreichen Tests unterzogen, die sich sowohl auf den Vergleich mit analytischen Lösungen, der Definition komplexer Testfälle mit umfangreichen Überprüfungen bzw. Plausibili-

tätskontrollen als auch der Durchführung von Benchmark-Rechnungen mit ähnlichen Rechenprogrammen beziehen /BOE 00/. Zusätzlich wurde das Programm in einigen internationalen und nationalen Projekten wie den EU-Projekten EVEREST /CAD 96/ und SPA /BAU 00/, /GOM 97/ sowie für das ERAM /MAR 97/ eingesetzt. In den EVEREST- und SPA-Projekten wurden umfangreiche deterministische und probabilistische Unsicherheits- und Sensitivitätsanalysen zur Langzeitsicherheit eines Endlagers im Salinar durchgeführt. Im EVEREST-Projekt fanden außerdem zwischen GRS-Köln, NRG und GRS-Braunschweig Vergleichsrechnungen ausgewählter und abgestimmter Rechenfälle mit den Programmen MARNIE, der NRG-Version des Programmsystems EMOS und der EMOS-Version der GRS-Braunschweig statt. Ferner wurden zur Verifikation von EMOS und MARNIE Testfälle definiert und die mit beiden Programmen erzielten Ergebnisse verglichen /LAM 97/. Mit MARNIE erfolgten außerdem Vergleichsrechnungen zu dem Programm SPRING /DEL 10/. In allen Fällen war die Übereinstimmung gut.

Weiterhin kam MARNIE für Berechnungen im Rahmen der Beratertätigkeit der GRS für das Niedersächsische Umweltministerium für die ASSE zur Anwendung und wurde zu Vergleichsrechnungen mit den Programmen des Antragstellers herangezogen. Hier wurde ein Modell für das gesamte Grubengebäude der ASSE einschließlich eines Teils des Deckgebirges erstellt. Es erfolgten eigene Berechnungen sowie Vergleichsrechnungen mit dem Programm TOUGH2. Rechnungen des Antragstellers mit dem Programmsystemen EMOS und KAFKA wurden nachvollzogen. Auch hier ergab sich in allen Fällen eine gute Übereinstimmung.

MARNIE wurde im Rahmen des Arbeitspaketes 10 „Radiologische Konsequenzenanalyse“ des Projektes UM10 A 03200 „Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben (VSG)“ erfolgreich für die Berechnung des lösungstragenden Stofftransportes eingesetzt /LAR 13/.

2.2 Geochemieprogramm PHREEQC

PHREEQC /USGS 99/, /USGS 13/ ist ein in der Programmiersprache C++ geschriebenes Computerprogramm für thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen. Es basiert auf einem aquatischen Ionen-Assoziationsmodell und modelliert:

1. Speziation und Sättigungsindex,
2. Batch-Reaktionen und eindimensionalen (1D) Stofftransport unter Berücksichtigung von reversiblen (z. B. Solid-Solution, Oberflächenkomplexierung) und irreversiblen (z. B. Mischung von Lösungen, kinetisch kontrollierte Reaktionen, Temperaturänderungen) Reaktionen und
3. ermöglicht inverse Modellierung.

Die Berechnungen in PHREEQC nutzen die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten, die mit der Reaktionsgleichung in einer entsprechenden Syntax eingegeben werden. Über Eingabeblocke, die durch Keywords abgegrenzt werden, können theoretisch beliebige Lösungszusammensetzungen, Gasphasen, Festphasen und Oberflächenkomplexe vorgegeben werden. Vollständige und konsistente Datensätze sind notwendig, um ein thermodynamisches Gleichgewicht iterativ berechnen zu können.

Mit PHREEQC können auch Reaktionen mit einer Gasphase, die zusätzlich zur Lösung im Kontrollvolumen vorhanden ist, berechnet werden. Dazu wird angenommen, dass die Lösung entweder im Gleichgewicht mit einem konstanten Gasdruck oder einem vorgegebenen Gasvolumen steht /USGS 13/.

PHREEQC (Version 3.0.4-7711) ist frei verfügbar und liegt zum Download sowohl in einer PC- als auch in einer Linux-Version vor /USGS 99/, /USGS 13/.

2.3 Schnittstelle IPhreeqc zur Kopplung von PHREEQC mit anderen Rechenprogrammen

Die Schnittstelle IPhreeqc /CHA 11/ wurde von den PHREEQC-Entwicklern zur Verfügung gestellt, um eine Kopplung von PHREEQC mit Rechenprogrammen, die in den Programmiersprachen C, C++, FORTRAN und Python erstellt wurden, zu ermöglichen. Die Schnittstelle IPhreeqc besteht aus der library **libiphreeqc.so**, die die eigentliche Verbindung zu PHREEQC herstellt. Darüber hinaus werden Routinen und Module in den oben genannten Programmiersprachen zur Verfügung gestellt, die die Kopplung des Rechenprogramms durch den Aufruf dieser Routinen ermöglichen. Bei der Kopplung mit einem FORTRAN-Programm wie MARNIE sind die Routinen in den Dateien **IPhreeqc.f** und **IPhreeqc.f90.inc** abgelegt. Hier werden die für die PHREEQC-Rechnung benötigten Variablen und Funktionen definiert. Die eigentliche Kopplung erfolgt durch den Aufruf der Routinen im Rechenprogramm. Dieses Vorgehen ermög-

licht die Erstellung der Eingabedaten für einen PHREEQC-Lauf im aufrufenden FORTRAN-Programm. Im Rahmen der Beschreibung von IPhreeqc werden Beispiele zur Verfügung gestellt, die die Aufrufe der entsprechenden Funktionen von PHREEQC enthalten und als Grundlage für die Programmierung eigener entsprechender Routinen dienen. Um die Schnittstelle IPhreeqc nutzen zu können, müssen die beschriebenen FORTRAN-Routinen zusammen mit dem Rechenprogramm übersetzt und unter Einbindung der library **libiphreeqc.so** gelinkt werden. Damit wird der direkte Zugriff der Rechenprogramme auf die Funktionen von PHREEQC ermöglicht. Um eine gekoppelte Rechnung auf einem Linux-Rechner durchführen zu können, muss die PATH-Variable für Linux so gesetzt werden, dass die directory, auf der die library **libiphreeqc-3.0.4.so** und das ausführbare Modul **phreeqc** gespeichert sind, dem Betriebssystem bei der Ausführung des Programms bekannt sind.

Um einen PHREEQC-Lauf zu initiieren, muss ein vollständiger Eingabedatensatz für PHREEQC erstellt werden. Dieser Eingabedatensatz kann durch die oben beschriebenen FORTRAN-Routinen entweder als vollständiger Datensatz erzeugt werden, der auf der Festplatte abgespeichert und anschließend von PHREEQC eingelesen wird, oder aber die Eingabe wird zeilenweise als Zeichenkette direkt ohne Zwischenspeicherung über IPhreeqc an PHREEQC übermittelt. Die zweite Möglichkeit ist sehr viel effektiver, d. h. schneller, und sollte immer genutzt werden. Nach erfolgter PHREEQC-Rechnung können die Ergebnisgrößen zur direkten Weiterverarbeitung über IPhreeqc an das aufrufende Rechenprogramm übergeben und/oder der eventuell erstellte PHREEQC-Output als Datei abgespeichert werden.

2.4 Schnittstelle EQLINKPHREEQC

Die im Rahmen eines anderen Vorhabens zur Kopplung von Transportcodes mit der Programmierbibliothek ChemApp erstellte Schnittstellenroutine EQLINK wurde bei der Kopplung von MARNIE mit ChemApp weiter entwickelt /FIS 07/. EQLINK initiiert thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen und bildet die Basis einer neuen Schnittstelle für die Kopplung von MARNIE mit PHREEQC. Die entsprechende Routine wurde ihrer Anwendung entsprechend EQLINKPHREEQC genannt und so angepasst, dass die Schnittstelle IPhreeqc (Kap. 2.3) genutzt werden kann.

Vom aufrufenden Programm, der Unterroutine PCHEMIE (Kap. 3.3.7) des Rechenprogramms MARNIE, wird EQLINKPHREEQC das gesamte Elementinventar im aktuell

betrachteten Segment bzw. Kontrollvolumen zusammen mit der enthaltenen Wassermasse und dem im letzten Zeitschritt berechneten pH-Wert der Lösung übergeben. Diese und die zusätzlich übermittelten Größen Druck und Temperatur stellen die globalen Randbedingungen dar, für die ein thermodynamisches Gleichgewicht berechnet werden soll. EQLINKPHREEQC initiiert über IPhreeqc die eigentliche thermodynamische Gleichgewichtsrechnung durch PHREEQC.

Die Ergebnisse der Berechnungen werden von EQLINKPHREEQC verarbeitet und in entsprechend aufbereiteter Form an die Unteroutine PCHEMIE zurückgegeben. Diese Ergebnisse umfassen momentan die Elementinventare der wässrigen und aller festen (sprich: immobilen) Phasen; zusätzlich den pH-Wert der Lösung und die neu berechnete Wassermasse. Eine ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise von EQLINKPHREEQC enthält Kap. 3.3.8.

2.5 Datenbank THEREDA

Das Projekt „Thermodynamic Reference Database“, kurz THEREDA, entstand 2006 aus dem „Arbeitskreis Thermodynamische Standarddatenbasis“. Projektkoordinator ist die GRS-Braunschweig. Beteiligt sind das Karlsruher Institut für Technologie mit dem Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE), das Forschungszentrum Dresden Rossendorf mit dem Institut für Ressourcenökologie (IRE), die Bergakademie Freiberg mit dem Institut für Anorganische Chemie (TU-BAF) und die AF-Consult Switzerland.

Internationale und auch verschiedene nationale thermodynamische Datenbanken (wie z. B. die NEA-TDB für Uran /NEA 92/, /NEA 03/) beinhalten Parameter der SIT-Theorie um aquatische Gleichgewichtsreaktionen auch bei höheren Ionenstärken zu beschreiben. Die SIT-Theorie reicht aber nicht aus, um verlässliche thermodynamische Rechnungen für alle Lösungen durchzuführen, die in den in Deutschland vorgesehenen Endlagerformationen vorkommen. So müssen für die (fast) gesättigten Lösungen eines Endlagers im Salz Pitzer-Parameter verwendet werden.

THEREDA ist eine konsistente thermodynamische Datenbasis, die die entsprechenden Pitzer-Parameter bereithält. Durch ein dokumentiertes kritisches Review der in der Literatur vorhandenen Daten werden abhängige und unabhängige Datensätze erzeugt. Die abhängigen Datensätze werden automatisch neu berechnet, wenn einer der dazugehörigen Parameter sich ändert. Die THEREDA-Datenbank ist frei im Internet

(<http://www.thereda.de>) zugänglich. Die Datensätze können in unterschiedlichen Formaten für die verschiedenen geochemischen Rechencodes (z. Zt. EQ3/6, PHREEQC, Geochemist's Workbench und ChemApp sowie im generischen Format JSON) heruntergeladen werden /ALT 11/.

2.6 Datenbasis

Jede Gleichgewichtsberechnung ist in ihrem Ergebnis nur so belastbar wie die zugrunde gelegten thermodynamischen Standarddaten. Für die anfangs nur mit PHREEQC durchgeführten Testrechnungen (Kap. 3.1) sowie für die späteren gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnungen (Kap. 3.4) war ein geeigneter Datensatz für hochsalinare Lösungen notwendig. Hierfür wurde die im Rahmen des Projektes „THEREDA“ (siehe Kap. 2.5) erstellte qualitätsgesicherte und zum Zeitpunkt der Durchführung der Beispielrechnungen freigegebene Datenbasis THEREDA-R-02 ausgewählt. Die Bereitstellung dieser Datenbasis für unterschiedliche Chemiecodes ermöglicht eine eventuelle vergleichende Berechnung der Testbeispiele mit ChemApp. THEREDA-R-02 enthält allerdings – wie alle im Rahmen von THEREDA bis zum Zeitpunkt der durchgeführten Testrechnungen zur Verfügung gestellten Parameterdateien – für hochsalinare Lösungen nur eine geringe Anzahl von Elementen. Da THEREDA-R-02 jedoch sowohl Radionuklide als auch Natrium (Na), Chlor (Cl), Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) enthält, war sie für die geplanten gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnungen geeignet. Aufgrund fehlender Elemente kann jedoch in den Testbeispielen die ursprünglich geplante Berechnung des radioaktiven Zerfalls der Nuklide aus einer realen Zerfallskette nicht realisiert werden. Deshalb wurden die Testbeispiele an die in der Datenbasis vorhandenen Elemente angepasst und eine fiktive Zerfallskette mit den chemischen Eigenschaften der in der Datenbasis vorhandenen Radionuklide konstruiert (Kap. 3.4.2).

Eine weitere Einschränkung der Datenbasis THEREDA-R-02 besteht darin, dass in den für PHREEQC-Rechnungen bereitgestellten Daten keine Parameter für Redox-Reaktionen enthalten sind, so dass diese explizit ausgeschlossen werden. Auch für H₂ sind keine Werte enthalten, so dass bei PHREEQC-Rechnungen die Eingabe von H₂ unterbleiben muss.

Zum Zeitpunkt der Drucklegung dieses Berichtes stehen erheblich mehr Daten von THEREDA zur Verfügung. Im November 2013 wurde die achte (und bisher letzte) Datenfreigabe zugänglich gemacht.

3 Methodik

Das Ziel der Berechnungen mittels PHREEQC ist es letztlich, die Massen der gelösten und der im Feststoff gebundenen Elemente im jeweiligen Kontrollvolumen des modellierten Endlagers im Salinar zur Weiterverarbeitung mit MARNIE zu ermitteln.

Die Kopplung des Rechenprogramms MARNIE mit PHREEQC erfolgt programmintern durch einen vollständigen PHREEQC-Eingabedatensatz, der über EQLINKPHREEQC (Kap. 2.4) an PHREEQC übergeben wird. Der Eingabedatensatz für PHREEQC muss für diese Problemstellung so gestaltet sein, dass er mit den in MARNIE zur Durchführung von Stofftransportrechnungen vorhandenen Variablen erstellt werden kann, die PHREEQC-Rechnung initiiert und anschließend die Ausgabe der für die Weiterverarbeitung mit MARNIE erforderlichen Ergebnisse bewirkt.

3.1 PHREEQC

Zur Erstellung dieses Eingabedatensatzes wurde vor dem Beginn der Kopplung mit MARNIE die Arbeitsweise von PHREEQC anhand umfangreicher Testrechnungen mit der interaktiven PHREEQC-Version intensiv untersucht. Ziel dieser Rechnungen war es, die unterschiedlichen Eingabemöglichkeiten und die Reaktion des Programmes darauf zu testen und zu verstehen, um letztendlich den Eingabedatensatz in einer für die Kopplung mit MARNIE geeigneten Form zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurde der verwendete PHREEQC-Eingabedatensatz in zahlreichen Tests so optimiert, dass er anschließend als Vorlage für den bei der Kopplung MARNIE/PHREEQC zu verwendenden Eingabedatensatz dienen konnte (Kap. 3.2, Abb. 3.1).

Die Testrechnungen zeigten die Relevanz der Auswahl der unterschiedlichen Eingabemöglichkeiten und Optionen bei der Gestaltung der Eingabe für PHREEQC. Aus diesem Grund waren die Vorarbeiten für die eigentliche Kopplung sehr umfangreich und zeitaufwendig.

3.1.1 Modellannahme

Als Beispiel für die Testrechnungen wird die Freisetzung von 1000 kg Curium (Cm) in eine gesättigte NaCl-Lösung ausgewählt. Diese Annahme soll später auch Gegenstand

einer gekoppelten Rechnung sein. Cm ist eins der wenigen in der Datenbasis THEREDA-R-02 enthaltenen Radionuklide.

3.1.2 Eingabe

Der bei der späteren Kopplung von MARNIE an PHREEQC übergebene Eingabedatensatz muss die Stoffmengen der im Kontrollvolumen vorhandenen Elemente als Elementkonzentrationen zusammen mit der zugehörigen Wassermasse enthalten. PHREEQC bietet mehrere Möglichkeiten Elementkonzentrationen vorzugeben. Gewählt wurde die Einheit mol/kg_{Wasser}, da diese Umrechnung bereits bei der Kopplung MARNIE/ChemApp durchgeführt wurde. Auch die zugehörige Wassermasse wurde in diesem Zusammenhang bereits berechnet. Zusätzliche Eingaben für PHREEQC sind ein initialer pH-Wert und weitere Randbedingungen, Optionen und Keywords, um die Stoffmengen in der Lösung und in den Festphasen zu ermitteln. Die für die gewählte Problemstellung erforderlichen Eingaben werden in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben.

3.1.3 Initialer pH-Wert / Ladungsbilanz

Bei der Angabe des initialen pH-Wertes muss vom Benutzer festgelegt werden, ob PHREEQC den vorgegebenen pH-Wert im ersten Rechenschritt beibehalten oder neu berechnen soll. Die Neuberechnung impliziert dabei einen Ladungsausgleich. Sie erfolgt bei Eingabe des Keywords „charge“ (neu berechnen).

Für den Ausgleich der Ladungsbilanz kann vom Anwender ein beliebiges Ion gewählt werden. In diesem Fall muss das keyword „charge“ zusammen mit der Elementkonzentration des entsprechenden Elementes vorgegeben werden. Erfolgt der Ladungsausgleich über den pH-Wert, wird die Stoffmenge der H⁺-Ionen angepasst, bei der Wahl eines anderen Elementes erfolgt er über die Ionen des gewählten Elementes.

Chlorid liegt in den Lösungen eines Endlagers im Salinar in der Regel als Hauptbestandteil immer in sehr großer Menge vor, so dass ein Ausgleich der Ladungsbilanz über Chlorid nur zu einer sehr geringen relativen Änderung in der Stoffmenge führt. Dies ist bei einem Ladungsausgleich über den pH-Wert nicht in jedem Fall gegeben.

Ohne Angabe des keywords „charge“ erfolgt kein Ladungsausgleich. PHREEQC behält in diesem Fall die Differenz in der Ladungsbilanz bei. Obwohl die Differenz unter 1 % liegen kann, sollte der Benutzer in Bezug auf den Ausgleich der Ladungsbilanz immer eine Vorgabe machen (Anhang A.1.1).

Die Arbeitsweise von PHREEQC wurde durch unterschiedliche Vorgaben des initialen pH-Wertes und der beschriebenen Alternativen für die Durchführung des Ladungsausgleichs intensiv ausgetestet. Die Ergebnisse dieser Testrechnungen und die entsprechenden Schlussfolgerungen sind im Anhang A.1.1 ausführlich dokumentiert. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Anweisung an PHREEQC, den Ladungsausgleich über den pH-Wert durchzuführen, impliziert, dass das freigesetzte Element Cm initial als Oxid (Cm_2O_3) in der Festphase vorliegt.
2. Der Ausgleich der Ladungsbilanz durch Chlorid unterstellt, dass das Element Cm initial als Chlorid (CmCl_3) in der Festphase vorliegt.

Die Auswahl des Ions zum Ausgleich der Ladungsbilanz ist somit vom Benutzer je nach Problemstellung zu entscheiden. Mit der Vorgabe, dass Cm in den geplanten Testrechnungen bei der Freisetzung als Oxid vorliegen soll, wird der Ladungsausgleich über den pH-Wert gewählt (siehe Anhang A.1.1)

3.1.4 Berechnung der Stoffmengen

Wenn durch die vorgegebenen Stoffmengen der Elemente die Lösung an bestimmten Elementen übersättigt ist und sich folglich Festphasen bilden würden, wird dies nicht automatisch von PHREEQC quantifiziert. In der Ausgabe von PHREEQC werden stattdessen alle in der gewählten Datenbasis vorhandenen Festphasen, die die vorgegebenen Elemente enthalten, mit dem zugehörigen berechneten Sättigungsindex aufgelistet. Ein Sättigungsindex (SI) größer Null bedeutet, dass die Lösung an dieser Phase übersättigt ist und diese ausfallen kann. Damit PHREEQC diese Festphasen bildet und folglich nur noch die Anteile der Elemente, die sich nach Ausfällung der Festphasen in der Lösung befinden, berechnet, müssen diese möglichen Festphasen in der Eingabe für PHREEQC nach Angabe des Keywords „EQUILIBRIUM_PHASES“ mit der Ergänzung SI = 0 vorgegeben werden.

Die notwendige Vorgabe der eventuell – je nach geochemischem Milieu – zu bildenden Festphasen bedeutet, dass diese dem Benutzer bei der Erstellung der Eingabe bekannt sein müssen. Dafür gibt es 3 Möglichkeiten:

1. Durchführung einer Vorrechnung, um festzustellen, welche Phasen sich mit den zu berechnenden Elementen bilden können. Diese Möglichkeit besteht jedoch nur bei einer interaktiven d.h. isolierten Anwendung von PHREEQC. Eine Vorrechnung bei der Kopplung von MARNIE mit PHREEQC ist nicht möglich, da sich bei den Berechnungen des Transportprogramms MARNIE die Anteile der Elemente im Kontrollvolumen u. a. durch den Transport, die Freisetzung und den radioaktiven Zerfall der Stoffkomponenten ständig ändern können, so dass sich eventuell sogar ein anderes geochemisches Milieu einstellen kann
2. Vorgabe aller Festphasen der Datenbasis, die die in der Rechnung betrachteten Elemente und Nuklide enthalten, oder aber
3. Vorgabe aller in der Datenbasis vorhandenen Festphasen.

Die 3. Möglichkeit wurde abdeckend für die Testrechnungen angewendet, auch wenn nicht alle in der Datenbasis enthaltenen Festphasen im System vorhanden sind. In diesem Fall ist es allerdings erforderlich, weitere Optionen zu setzen bzw. Eingaben zu machen, um keine zusätzlichen Elemente in das System zu bringen. Bei der Angabe des Namens der Festphasen muss zusätzlich zum SI = 0 die Kennung „precipitate only“ („nur Ausfällung“) und als initiale Stoffmenge 0 vorgegeben werden. Andernfalls nimmt PHREEQC als Standardwert 10 mmol an. Damit wäre diese Festphase auf jeden Fall im System vorhanden. Die entsprechende Phase soll jedoch erst bei Übersättigung der Lösung aus den im Kontrollvolumen vorhandenen Elementen gebildet werden. Wird die Kennung „precipitate only“ nicht angegeben, so bringt PHREEQC die Elemente der vorgegebenen Festphasen in Lösung, wenn dies aus chemischer Sicht möglich ist.

Bei der Kopplung mit MARNIE wird immer das gesamte Inventar der im Kontrollvolumen enthaltenen Elemente, d.h. die Summe der gelösten und der in festen Phasen gebundenen Stoffmengen jedes Elementes, an PHREEQC übergeben. Somit erfolgt bei jedem PHREEQC-Aufruf implizit eine Neuberechnung der Auflösung bzw. der Ausfällung der Festphasen der Elemente.

3.1.5 Ermittlung der Stoffmengen in der Festphase

Eine Besonderheit von PHREEQC besteht darin, nur die Stoffmengen der in Lösung befindlichen Elemente ausgeben zu können, nicht aber die Stoffmengen der in den Festphasen gebundenen Elemente. Ziel der Kopplung MARNIE/PHREEQC ist es jedoch, die Massen der gelösten und der in festen Phasen gebundenen Elemente zu berechnen. Die Stoffmengen der Elemente in den Festphasen müssen folglich aus den Stoffmengen der gelösten Elemente im Anschluss an eine PHREEQC-Rechnung ermittelt werden (Kap. 3.1.4).

Zu diesem Zweck wird die Eingabe für PHREEQC so gestaltet, dass zunächst alle im Kontrollvolumen vorhandenen chemischen Elemente als vollständig gelöst betrachtet werden (1. Schritt). Entsprechend den Vorgaben im Eingabedatensatz (Kap. 3.1.4) werden anschließend die ausgefällten Festphasen und die gelösten Stoffmengen für alle Elemente abhängig vom geochemischen Milieu berechnet (2. Schritt). Aus der Differenz der im 1. und 2. Schritt gelösten Stoffmengen werden anschließend für jedes Element die in den Festphasen gebundenen Stoffmengen ermittelt.

Um diese Differenz bilden zu können, müssen die Ergebnisse der im 1. und 2. Schritt errechneten Stoffmengen der Elemente von PHREEQC dergestalt ausgegeben werden, dass sie bei einer späteren Kopplung zur weiteren Verarbeitung an das aufrufende Programm übergeben oder bei der isolierten Variante auf einen separaten Ausgabedatensatz geschrieben werden können. Die Eingabe der keywords „-totals Elementnamen“, „-ph true“ und „-water true“ im Anschluss an das keyword SELECTED_OUTPUT bewirkt die Ausgabe der im 1. und 2. Schritt berechneten Stoffmengen aller Elemente in der Lösung, des pH-Wertes der Lösung und der im Kontrollvolumen enthaltenen Wassermasse (Kap. 3.2, Abb. 3.1).

3.1.6 Massenbilanz

Voraussetzung für die Simulation der Freisetzung eines Elementes als Oxid – in den Testrechnungen ist es Curiumoxid, Cm_2O_3 – ist eine zur Cm-Menge äquivalente Stoffmenge Sauerstoff. Die entsprechenden Vorgaben führen jedoch bei der Kopplung mit PHREEQC zu Fehlern in der Massenbilanz. Die Massenbilanz muss bei Rechnungen mit MARNIE jedoch immer erfüllt sein.

Bei der Kopplung MARNIE/PHREEQC erfolgt deshalb keine Vorgabe von Sauerstoff zur Simulation einer Freisetzung als Oxid. Das Oxid sollte deshalb immer – wie in Kap. 3.1.3 beschrieben – durch den Ausgleich der Ladungsbilanz über den pH-Wert simuliert werden. Aus Zeitgründen konnte nicht abschließend geprüft werden, ob die Unstimmigkeiten in der Massenbilanz eventuell durch die Ergänzung entsprechender Reaktionen in der gewählten Datenbasis THEREDA-R-02 (Kap. 2.6) vermieden werden können. Die entsprechende Problematik und die aufgetretenen Unstimmigkeiten werden im Anhang A.1.2. ausführlich dargestellt und erläutert.

3.2 Beispieldatensatz für die Kopplung MARNIE/PHREEQC

Nach Abschluss der vorbereitenden Testrechnungen wurde ein Eingabedatensatz für PHREEQC entwickelt, der als Vorlage für den bei der Kopplung von MARNIE intern zu erstellenden Eingabedatensatz verwendet werden kann.

Abb. 3.1 zeigt beispielhaft den optimierten PHREEQC-Eingabedatensatz für die Berechnung des Testfalls „Freisetzung von Cm in gesättigte NaCl-Lösung“. Der Ladungsausgleich erfolgt über den pH-Wert, so dass im 2. Rechenschritt Cm als $\text{Cm}(\text{OH})_3$ ausgefällt wird. Im Anhang (A.2, Abb. A.1) wird der zugehörige Ergebnisausdruck gezeigt.


```

SOLUTION 1
temp 25.0
pressure 5.6E6 #
pH 7 charge
units mol/kgw
Na 6.2854
Cl 6.2854
Cm 4.097258E-03
-water 1.e6 #kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1
Cm(OH)3(am) 0.0 0 precipitate only
Halite 0 0

PITZER
-MacInnes false
-use_etheta true
-redox false

SELECTED_OUTPUT
-file phreeqc-testbeispiel-bericht.sout
-simulation false
-state false
-solution false
-distance false
-step false
-time false
-high_precision
-ph true
-water true
-pe false
-totals H(0) O(0) Na Cl Cm

END

```

Abb. 3.1 Eingabedatensatz für eine PHREEQC-Berechnung „Freisetzung von Cm in gesättigte NaCl-Lösung“

3.3 Durchführung und praktische Aspekte der Kopplung von MARNIE und PHREEQC

3.3.1 Allgemeines

PHREEQC steht für die Kopplung mit anderen Rechencodes in einer PC- und einer Linux-Version zur Verfügung. Da das Rechenprogramm MARNIE bisher nur auf Rechnern mit dem AIX-Betriebssystem lauffähig war, wurde zur Vorbereitung der Kopplung mit PHREEQC eine Linux-Version von MARNIE erstellt. Dies erforderte aufgrund der Unterschiedlichkeit der Betriebssysteme und der Compiler einige Änderungen im Programm.

Bei der praktischen Durchführung der Kopplung mit PHREEQC konnte auf die Arbeiten, die im Rahmen der Vorhaben SR 2451 und SR 2548 für die Kopplung von MARNIE mit der Programmierbibliothek ChemApp /FIS 07/, /PET 07/ erfolgt waren, zurückgegriffen werden. Bei der Anbindung von PHREEQC wurden große Teile der dort entwickelten Unterprogramme verwendet. Diese Unterprogramme enthalten einen allgemeinen Teil, der beim Aufruf eines Chemiecodes zur Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen immer durchlaufen wird. Zusätzlich gibt es spezielle Abschnitte, die auf den jeweiligen Chemiecode abgestimmt sind. Die Abb. 3.2 (Seite 22) zeigt den Ablauf der Aufrufe dieser speziell für die Kopplung mit PHREEQC entwickelten Unterprogramme.

3.3.2 Konventionen

Die Vorgabe des Namens der thermodynamischen Parameterdatei bzw. der Datenbasis und zusätzlich die Angabe zur Steuerung der Häufigkeit der Aufrufe des Chemieprogramms sind beim Aufruf eines geochemischen Rechencodes in MARNIE immer erforderlich. Zu diesem Zweck wird entweder das Zeitschrittintervall explizit angegeben oder aber der Aufruf wird nur dann initiiert, wenn sich das im Kontrollvolumen vorhandene Inventar mindestens einer Komponente um einen vorgegebenen relativen Betrag verändert hat.

Zur Eingabe bei allen MARNIE-Rechnungen (d. h. mit oder ohne chemische Kopplung) gehört die Vorgabe eines Namens für die enthaltenen Komponenten (Kap. 2.1). Komponenten können sowohl chemische Verbindungen, Elemente oder auch Isotope von Elementen sein. Der Name soll die Komponenten in Bezug auf die Stoffeigenschaften charakterisieren. Daher sollte immer ein Bezug zu dem chemischen Element oder der chemischen Verbindung hergestellt werden. Zusätzlich zum Elementnamen sollte immer die Massenzahl angegeben werden. Dies dient bei Isotopen zur Unterscheidung der Komponenten.

Die Komponenten und ihre Reihenfolge in der Eingabe sind mit einigen Einschränkungen frei wählbar. Da in einem lösungsgefüllten Endlager im Salzgestein immer sowohl Wasser als auch Salz vorhanden sind, wurde festgelegt, dass vom Benutzer als Komponente 1 „Wasser“ und als Komponente 2 „Salz“ (im Allgemeinen NaCl, es können aber auch andere Salze sein) vorgegeben werden muss. Dies gilt für alle MARNIE-Rechnungen. Bei der chemischen Kopplung werden die Wassermasse und die Stoff-

mengen der enthaltenen Elemente an PHREEQC übergeben. Daher müssen in diesem Fall für alle Verbindungen – mit Ausnahme von Wasser – die enthaltenen Elemente als eigenständige Komponenten definiert werden. Die Angaben für die eventuell initial vorhandenen oder freigesetzten Mengen erfolgen ausschließlich bei den entsprechenden Komponenten.

Ab Komponente 3 ist bei MARNIE-Rechnungen der Komponentename im Allgemeinen frei wählbar. Bei chemischer Kopplung müssen jedoch feste Regeln eingehalten werden. Die ersten 2 Zeichen des Komponentennamens müssen dem in der gewählten Parameterdatei vorhandenen Elementnamen entsprechen, um eine Zuordnung und damit eine Berechnung zu ermöglichen, dabei muss auch auf Groß- und Kleinschreibung geachtet werden. Dieser Name wird durch die zugehörige Massenzahl ergänzt.

Bei der Kopplung mit ChemApp sind über die Schnittstelle EQLINK auch die Namen der dritten bis sechsten Komponente fest vorgeschrieben /FIS 07/. Obwohl dies für die Kopplung mit PHREEQC nicht notwendig ist, wird diese Einschränkung aus Gründen der Vereinheitlichung des Programms bei der Berücksichtigung chemischer Wechselwirkungen übernommen. Dies bedeutet, dass auch im Fall der Kopplung mit PHREEQC als Komponente 3 „Wasserstoff“ (Vorgabe: „H“ ergänzt um die eventuell in der Datenbasis enthaltene Kennzeichnung), als Komponente 4 „Sauerstoff“ (Vorgabe: „O“ ergänzt um die in der Datenbasis eventuell enthaltene Kennzeichnung), als Komponente 5 „Na“ und als Komponente 6 „Cl“ definiert werden muss. Unter dieser Voraussetzung können dieselben Programmteile von MARNIE weiter genutzt werden.

3.3.3 Massenbilanz bei Zerfallsketten

In MARNIE werden alle Ergebnisgrößen massenbasiert in kg ermittelt. Die Massenänderung durch den α -Zerfall eines Nuklids wird nicht berücksichtigt. Die gebildete Masse des Tochternuklids entspricht folglich der zerfallenen Masse des Mutternuklids. Dies erleichtert in MARNIE die programmtechnische Umsetzung der Forderung nach dem Massenerhalt.

Geochemische Rechencodes wie PHREEQC und ChemApp berechnen die Stoffmengen der Elemente in mol. In dieser Einheit werden sie deshalb vom aufrufenden Programm MARNIE an die Chemiecodes übergeben, d. h. sie werden anhand der vorgegebenen Molmasse von kg in mol umgerechnet. Die Anwendung der realen Mol-

masse des durch einen α -Zerfall entstandenen Tochternuklids würde deshalb bei dieser Umrechnung zu einer höheren Stoffmenge des Tochternuklids in mol führen als tatsächlich durch den Zerfall des Mutternuklids entstanden ist.

Dieses Problem kann nicht durch einfache programmtechnische Eingriffe in MARNIE behoben werden. Daher wurde eine pragmatische Lösung gewählt: Im Falle der Kopplung eines geochemischen Rechencodes mit MARNIE müssen vom Benutzer die Molmassen aller Glieder einer Zerfallskette in der Eingabe gleich gesetzt werden, um die Forderung nach dem Massenerhalt auch in mol zu erfüllen. Da die Molmassen in MARNIE nur bei der Berechnung der Ausgabegröße „Aktivitätsströme“ eingehen und die Änderungen der absoluten Massen der Radionuklide vergleichsweise klein sind, hat dieser Kunstgriff auf MARNIE-Ebene keinen Einfluss auf die Berechnungen und kann deshalb toleriert werden.

3.3.4 Komponenten

Die MARNIE-Komponenten (in vielen Fällen Isotope derselben chemischen Elemente) müssen ab Komponente 3 den entsprechenden chemischen Elementen zugeordnet werden, damit PHREEQC die Löslichkeiten der Elemente berechnen kann. Die Zuordnung erfolgt bereits während der Eingabe der Komponenten. Dabei wird zusätzlich geprüft, ob die als Datenbasis gewählte Parameterdatei die entsprechenden chemischen Elemente enthält, ansonsten erfolgt ein Programmabbruch.

Ein Sonderfall ist das im Kontrollvolumen vorhandene Wasser. Da die Wassermasse in kg an PHREEQC übergeben wird, muss Wasser nicht in seine Elemente aufgeteilt werden. Stoffmengen von Wasserstoff oder Sauerstoff sollten nur dann vorgegeben werden, wenn sie nicht im Wasser gebunden sondern zusätzlich im System vorhanden sind. Die Vorgabe von zusätzlichem Sauerstoff aufgrund der Annahme, dass das initial freigesetzte Nuklid als Oxid vorliegt, führte in den Testrechnungen bei der Nutzung der Datenbasis THEREDA-R-02 zu Schwierigkeiten (Kap. 3.1.6 und Anhang A.1.2) und unterbleibt deshalb. Da H_2 in THEREDA-R-02 (Kap. 2.6) nicht vorhanden ist, kann die Eingabe einer zusätzlichen Stoffmenge Wasserstoff von PHREEQC nicht berücksichtigt werden.

3.3.5 Eingabeerweiterung

Für die Kopplung mit PHREEQC mussten Erweiterungen der Eingabemöglichkeiten in MARNIE vorgenommen werden. Dies betrifft in erster Linie die Vorgabe aller bei dem jeweiligen Rechenfall möglicherweise entstehenden und in der Parameterdatei enthaltenen Festphasen (Kap. 3.1.4). Falls diese dem Benutzer nicht explizit bekannt sind, sollten alle in der gewählten Datenbasis vorhandenen Festphasen aufgeführt werden (Kap. 3.1.4). Zusätzlich ist die Vorgabe erforderlich, ob und welche zusätzlichen Ausgabefiles, die die Berechnungen von PHREEQC protokollieren, erstellt werden sollen.

Über die Eingabe einer Kennung in der MARNIE-Eingabedatei wird gesteuert, ob die MARNIE-Rechnung mit oder ohne Kopplung mit einem geochemischen Rechencode zur Durchführung von thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen erfolgen soll. Als zusätzliche Kennung zur bereits vorhandenen Angabe „CHEMAPP“ wurde jetzt das Kennwort „PHREEQC“ eingeführt. Falls diese Kennung gesetzt wird, erfolgt der Aufruf von PHREEQC in MARNIE durch das zur Steuerung der Kopplung mit einem Chemiecode entwickelte Unterprogramm PCHEMIE (Kap. 3.3.7). Wird die Kennung für die Kopplung mit einem geochemischen Rechencode nicht gesetzt, berücksichtigt MARNIE die in der Eingabe fest vorgegebenen Löslichkeitsgrenzen.

3.3.6 Ablauf der Kopplung

Die im Folgenden beschriebenen von PCHEMIE initiierten Berechnungen mit PHREEQC und der Weiterverarbeitung der Ergebnisse mit PCHEMIE, EQLINKPHREEQC und EQPHREEQMODULE ersetzen die in MARNIE andernfalls durchgeführte Berücksichtigung der fest vorgegebenen Löslichkeitsgrenzen der Komponenten für jede Box eines P-Moduls (Kap. 2.1), im Folgenden als Kontrollvolumen bezeichnet. Diese erfolgt nach dem Ende aller Berechnungen des Zeitintegrationsverfahrens FEBE (Kap. 2.1) zur Lösung der Differentialgleichungen für den aktuellen Zeitschritt. Durch die Kopplung mit PHREEQC wird folglich eine neue Aufteilung der Massen der Komponenten in die flüssige und feste Phase vorgenommen, die im nächsten FEBE-Zeitschritt wirksam wird. Die Modellierung des Transports, der Freisetzung der Komponenten, des Zerfalls, der Sorption usw. werden durch die Kopplung mit PHREEQC nicht beeinflusst. Abb. 3.2 zeigt den Ablauf der Aufrufe der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Unterprogramme.

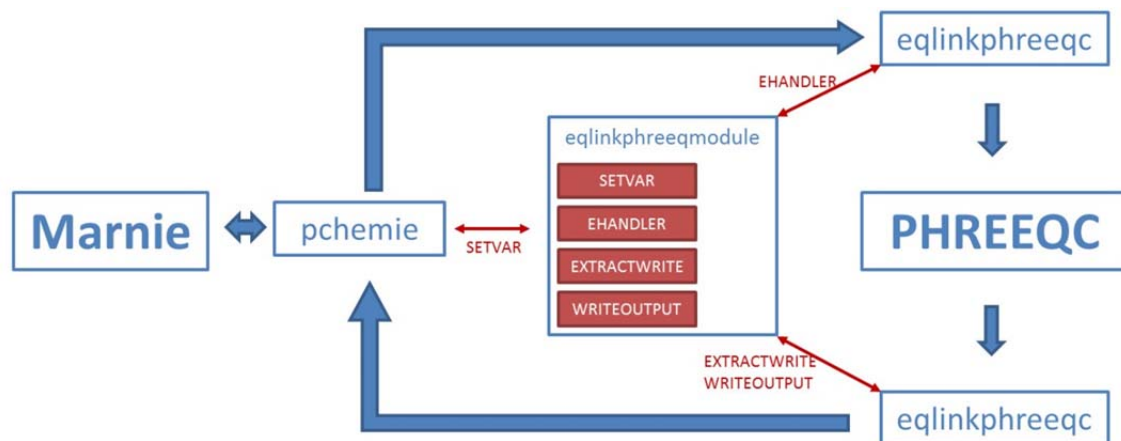


Abb. 3.2 Ablauf der Kopplung von MARNIE und PHREEQC

Wie bereits bei der Kopplung mit ChemApp /FIS 07/ wird von MARNIE auch bei der Kopplung mit PHREEQC ein spezieller Ausgabedatensatz mit der Endung .chem erzeugt, der ein Protokoll der Berechnungen von PCHEMIE und EQLINKPHREEQC sowie die gesamte Ausgabe der PHREEQC-Rechnung enthält. Dies sind die in der Lösung enthaltenen Spezies, die gebildeten Festphasen, Sättigungsindizes und sonstige Ausgabegrößen. Der Datensatz .chem enthält allerdings nur die Ergebnisse der Zeitschritte, die auch im „normalen“ MARNIE-Ausgabedatensatz (.out) /MAR 02/ protokolliert werden.

3.3.7 PCHEMIE

PCHEMIE wurde bereits im Rahmen der Kopplung mit ChemApp zur Steuerung der Anbindung eines Chemiecodes entwickelt. Für die Kopplung mit PHREEQC wurde PCHEMIE erweitert und an die Anforderungen von PHREEQC angepasst.

Um die Kopplung mit MARNIE/PHREEQC zu ermöglichen, müssen bestimmte in MARNIE gesetzte Variablen auch in PHREEQC bekannt sein. Aus diesem Grund wird von PCHEMIE als Erstes die im Modul EQPHREEQMODULE (Kap. 3.3.9) enthaltene Routine SETVAR aufgerufen.

Falls die Kennung für eine PHREEQC-Rechnung gesetzt wird und die Bedingungen (Kap. 3.3.2) für die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts erfüllt sind, ruft PCHEMIE anschließend das als Schnittstelle zu PHREEQC konzipierte EQLINKPHREEQC (Abb. 3.2) auf. EQLINKPHREEQC (Kap. 3.3.8) initiiert die PHREEQC-Rechnung zur Ermittlung der gelösten und der in festen Phasen gebunde-

nen Elemente in einem Kontrollvolumen, indem es aus den von PCHEMIE übergebenen Größen die Eingabe für PHREEQC erzeugt. Als Vorlage dient der im Rahmen der Testrechnungen optimierte Eingabedatensatz (Kap. 3.2, Abb. 3.1). Dieser muss das Inventar aller im Kontrollvolumen vorhandenen Elemente, summiert über alle Phasen, in mol/kg_{Wasser} zusammen mit der zugehörigen Wassermasse und dem pH-Wert der Lösung enthalten (Kap. 3.1.2).

PCHEMIE ermittelt deshalb die Stoffmengen der Elemente in der Lösung und in den Festphasen aus den von MARNIE berechneten Ergebnisgrößen der zugehörigen Komponenten für jedes Kontrollvolumen. Eine eventuell vorhandene Gasphase wird dabei nicht berücksichtigt. Da MARNIE massenbasiert in kg rechnet, werden die benötigten Größen in mol umgerechnet. Die Vorgabe der Wassermasse im Kontrollvolumen erfolgt in kg. Sie wird aus dem Volumen der enthaltenen Lösung berechnet. Als initialer pH-Wert im Kontrollvolumen wird beim 1. Aufruf von EQLINKPHREEQC der pH-Wert 7 übergeben, bei allen folgenden Aufrufen der im vorherigen FEBE-Zeitschritt (Kap. 2.1, /MAR 02/) von PHREEQC ermittelte Wert.

PCHEMIE berechnet schrittweise die Größen, die an EQLINKPHREEQC für jedes Kontrollvolumen übergeben werden müssen.

1. MARNIE berechnet als Ergebnisgrößen die am Feststoff gebundenen Massen der Komponenten. Daraus werden die Stoffmengen der Elemente (ggfs. durch Summierung der Isotopenmassen) in der festen Phase durch Umrechnung in mol ermittelt.
2. Die Ermittlung der Stoffmengen der Elemente in der Lösung ist aufwendiger, da MARNIE nicht die Massen, sondern die Konzentrationen der Komponenten in der Lösung berechnet. In einem ersten Schritt werden die Stoffkonzentrationen der Elemente in der Lösung (ggfs. durch Summation der Isotopenkonzentrationen) ermittelt. Da die MARNIE-Konzentrationen als Komponentenmasse / (Gesamtmasse der Lösung im Kontrollvolumen) in der Einheit kg/kg definiert sind, ergeben sich die Massen der Elemente in der Lösung aus der Multiplikation der Elementkonzentrationen mit der Gesamtmasse der Lösung. Diese wird unter Berücksichtigung der aktuellen Dichte aus dem Lösungsvolumen berechnet. Dabei müssen die Massenbilanzen für die Komponenten bzw. Elemente eingehalten werden. Der Berechnung der aktuellen Flüssigkeitsdichte kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu. Diese wird durch den Aufruf einer MARNIE-Routine unter Berücksichtigung der Wassermasse und der gelösten Massen der im Kontrollvolu-

men enthaltenen Komponenten ermittelt. Da MARNIE von einem konstanten Volumen ausgeht, gehen zur Erhaltung der Massenbilanz die Komponentenmassen linear in die Dichte ein. In der Realität ist allerdings z. B. bei der Freisetzung von Komponenten von einer Volumenänderung auszugehen, so dass die von MARNIE zur Einhaltung der Massenbilanz berechnete Flüssigkeitsdichte aus physikalischer Sicht unrealistisch sein kann. Diese bereits bei der Kopplung mit ChemApp als zu verbessernde erkannte Vorgehensweise /FIS 07/ der Dichteberechnung wurde vorerst beibehalten. Die entsprechende Problematik wird in Kap. 4.3.4 ausführlicher beschrieben. Die Einhaltung der Massenbilanz kann auch aufgrund von Rundungsfehlern durch die wiederholten Umrechnungen der Massen und Konzentrationen – von kg/kg, mol/kg und mol und nach erfolgter PHREEQC-Rechnung wieder zurück – rechnerisch erschwert sein.

Die Berechnungen der Elementmassen erfolgen bei jedem FEBE-Zeitschritt (Kap. 2.1, /MAR 02/), da die Masse der Lösung im Kontrollvolumen eine vom geometrischen Volumen und der Dichte abgeleitete Größe ist. Die Stoffmengen der Elemente in der Lösung werden anschließend durch die Umrechnung in mol gebildet.

3. Anschließend wird das Gesamtinventar jedes Elementes im Kontrollvolumen durch Summation der Stoffmenge des Elementes in der Lösung und der festen Phase ermittelt und an EQLINKPHREEQC (Kap. 3.3.8) übergeben. Dort wird der Eingabedatensatz für PHREEQC erstellt und der Aufruf von PHREEQC initiiert.

Im Anschluss an den Aufruf von EQLINKPHREEQC rechnet PCHEMIE die von EQLINKPHREEQC aus den Ergebnissen der PHREEQC-Gleichgewichtsrechnung ermittelten Größen (Kap. 3.3.8) in die von MARNIE zur Weiterverarbeitung benötigten Größen und Einheiten um. Dies sind die Konzentrationen der Komponenten in der Lösung in kg/kg und die am Feststoff gebundenen Massen der Komponenten in kg. Auch dies erfolgt schrittweise.

1. Die berechneten Stoffmengen der Elemente in der Lösung und im Feststoff werden den entsprechenden MARNIE-Komponenten anhand der vor dem Aufruf von EQLINKPHREEQC ermittelten Anteile jeder Komponente an der Masse des zugehörigen Elementes in der jeweiligen Phase zugeordnet. Durch die anschließende Umrechnung der Komponentenmassen in kg können die Massen der am Feststoff gebundenen Komponenten direkt von MARNIE übernommen werden.
2. Zur Berechnung der Konzentrationen der Komponenten in der Lösung wird die Gesamtmasse der Lösung neu berechnet, da die Lösungszusammensetzung durch

Ausfällung oder Auflösung einzelner Elemente variieren kann. Die Konzentrationen der Komponenten in der Lösung werden anschließend durch Division der Komponentenmassen durch die aktuelle Gesamtmasse der Lösung gebildet. Da die Summe aller Konzentrationen im Kontrollvolumen 1 ergeben muss, errechnet sich die Wasserkonzentration als Differenz der Summe der Konzentrationen aller übrigen Komponenten zu 1.

3. Der von PHREEQC berechnete pH-Wert der Lösung wird direkt übernommen, dieser dient als Startwert für den nächsten Aufruf von PHREEQC in diesem Kontrollvolumen.

3.3.8 EQLINKPHREEQC

EQLINKPHREEQC erstellt die Eingabe für PHREEQC aus den von PCHEMIE für jedes Kontrollvolumen übergebenen Größen Elementinventar, Wassermasse und pH-Wert mit den erforderlichen Steuerungsgrößen, Optionen und Randbedingungen. Durch die im Vorfeld erfolgten Beispielrechnungen wurde ausführlich getestet (Kap. 3.1), wie der Eingabedatensatz zur Berechnung der gelösten und der in festen Phasen gebundenen Elemente mit PHREEQC konzipiert werden muss. Der Eingabedatensatz wird zeilenweise in Form von Zeichenketten, die die Informationen und gegebenenfalls auch Zahlenwerte enthalten, erzeugt und durch den Aufruf der von `lphreeqc` (Kap. 2.3) zur Verfügung gestellten Funktionen an PHREEQC übermittelt. Die Elementinventare werden als Konzentration in $\text{mol/kg}_{\text{WASSER}}$ an PHREEQC übergeben, müssen also entsprechend umgerechnet werden.

Nach erfolgter PHREEQC-Rechnung muss EQLINKPHREEQC die zur weiteren Verarbeitung benötigten Variablen wieder an das aufrufende Programm PCHEMIE übergeben. Dies sind die Stoffmengen der gelösten und der in den festen Phasen gebundenen Elemente, die Wassermasse und der pH-Wert. Zur Ermittlung dieser Größen aus den von PHREEQC zur Verfügung gestellten Ergebnisgrößen wird die im Rahmen des Moduls `EQPHREEQMODULE` (Kap. 3.3.9) erstellte Routine `EXTRACTWRITE` genutzt. Um diese Berechnungen in `EXTRACTWRITE` zu ermöglichen, müssen im Eingabedatensatz für PHREEQC entsprechende Vorgaben gemacht werden.

Wie in Kap. 3.1.5 beschrieben, können die Stoffmengen der gelösten und der in den festen Phasen gebundenen Elemente aus den Ergebnisgrößen nur dann berechnet

werden, wenn PHREEQC zwei aufeinander folgende Berechnungsschritte durchführt. Die Ergebnisgrößen dieser beiden Rechenschritte müssen in speziellen Ausgabevariablen gespeichert werden, da aus der Differenz der im ersten und im zweiten Schritt berechneten Stoffmenge eines Elementes in der Lösung die Stoffmenge, die in der festen Phase gebunden ist, ermittelt wird.

Im ersten Schritt der PHREEQC-Rechnung wird die vorgegebene Stoffmenge aller Elemente in der flüssigen Phase als gelöst angenommen. Im zweiten Schritt wird Ausfällung unter der Voraussetzung berücksichtigt, dass die Namen der festen Phasen, die je nach geochemischem Milieu entstehen können, zusammen mit den entsprechenden Kennungen in der Eingabe spezifiziert werden (Kap. 3.1.4). PHREEQC errechnet dann die Stoffmengen der Elemente, des Wassers und den pH-Wert in der flüssigen Phase sowie die Stoffmenge jeder gebildeten festen Phase.

Eine zwingende Vorgabe an PHREEQC ist die Auswahl des Ions für den Ladungsausgleich (Kap. 3.1.3). Diese Vorgabe ist insbesondere bei gekoppelten Stofftransportrechnungen äußerst wichtig, da die Durchführung des Ladungsausgleichs einen entscheidenden Einfluss auf die Stoffmengen der Elemente in der Lösung (Kap. 3.1.3) und damit auf die Masse des transportierten Stoffes hat. Für den Ladungsausgleich kommt in den gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnungen entweder der pH-Wert (H^+ -Ionen) oder das im salinaren Endlager in großer Menge vorhandene Chlorid infrage (Kap. 3.1.3). Welche dieser beiden Möglichkeiten gewählt wird, ist von den Gegebenheiten vor Ort bzw. der Problemstellung abhängig.

Das Ion für die Durchführung des Ladungsausgleichs programmintern festzulegen ist nicht möglich, da MARNIE nicht feststellen kann, in welcher Form ein Element eingelagert wird. Eine Alternative wäre per Eingabe für jeden Ort im Endlager vorzugeben über welches Ion der Ladungsausgleich durchgeführt werden soll. Der hierfür erforderliche hohe Aufwand für die Programmierung der Eingabe war innerhalb dieses Vorhabens zeitlich nicht realisierbar.

Für die gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnungen wird deshalb vorerst eine pragmatische Lösung durch die folgende Festlegung gewählt, die fest im Programm verdrahtet ist: Der Ladungsausgleich über den pH-Wert und die damit vorgegebene Freisetzung eines Elementes initial als Oxid erfolgt ausschließlich in der durch die 1. Box des 1. P-Moduls (Kap. 2.1) repräsentierten Einlagerungskammer des modellierten Endlagers. In allen anderen Boxen und P-Modulen erfolgt der Ladungsausgleich durch

Chlorid. Da diese Vorgehensweise dem Prinzip, alle Vorgaben für MARNIE über die Eingabe zu machen, widerspricht, sollte in Zukunft eine andere Lösung dieses Problems gefunden werden.

In EQLINKPHREEQC wird außerdem die Ausgabe der von PHREEQC nach den Vorgaben des Benutzers erstellten Ergebnis- bzw. Protokolldateien durch den Aufruf der Routine WRITEOUTPUT (Kap. 3.3.9) gesteuert.

3.3.9 EQPHREEQMODULE

EQPHREEQMODULE ist auf der Grundlage der für die Kopplung von PHREEQC mit FORTRAN-Rechenprogrammen (IPhreeqc) bereitgestellten Beispiel-Routinen erstellt worden (Kap. 2.3) und besteht aus mehreren Programm-Modulen (Abb. 3.2, Seite 22). Im ersten Teil des Moduls werden die allgemein gültigen Variablen für die Kopplung mit PHREEQC definiert. Daran schließen sich die im Folgenden beschriebenen Routinen an:

- SETVAR,
- EXTRACTWRITE,
- WRITEOUTPUT und
- EHANDLER

EQPHREEQMODULE muss in alle übergeordneten Routinen eingebunden werden, die eine der oben genannten Routinen aufrufen.

Die Routine SETVAR wird von PCHEMIE zur Initialisierung der Kopplung MARNIE/PHREEQC aufgerufen. Damit die von MARNIE in COMMON-Blöcken gespeicherten Variablen wie z. B. die Maximalzahl der Komponenten oder die Nummer der Ausgabedatei für den Chemie-Output in EQPHREEQMODULE genutzt werden können, setzt SETVAR die in EQPHREEQMODULE verwendeten Variablen auf die Werte der in der Übergabeliste enthaltenen MARNIE-Variablen.

Die Routine EXTRACTWRITE extrahiert die Ergebnisgrößen der PHREEQC-Berechnungen durch den Aufruf der von Iphreeqc (Kap. 2.3) zur Verfügung gestellten Funktionen und gibt die nach eventuell erfolgter Ausfällung ermittelten Stoffmengen der gelösten und der in den Festphasen gebundenen Elemente, die Wassermasse und

den pH-Wert der Lösung an EQLINKPHREEQC zurück. EXTRACTWRITE liest mit Hilfe spezieller Befehle die im ersten und im zweiten Schritt der PHREEQC-Rechnung (Kap. 3.3.8) berechneten Konzentrationen aller Elemente in der flüssigen Phase, die Wassermasse und den pH-Wert. Um die Stoffmengen der Elemente in der Lösung in mol zu erhalten, müssen die in $\text{mol/kg}_{\text{Wasser}}$ ermittelten Konzentrationen durch Multiplikation mit der zugehörigen Wassermasse umgerechnet werden. Die Stoffmengen der Elemente, die in den Festphasen gebunden sind, werden aus der Differenz der im ersten und der im zweiten Schritt berechneten Stoffmengen in der Lösung ermittelt. Im ersten Schritt der PHREEQC-Rechnung befinden sich alle vorhandenen Elemente vollständig in Lösung, im zweiten Schritt jedoch nur noch die Stoffmengen der Elemente ohne die ausgefällten Festphasen (Kap. 3.1.5).

Die Routine WRITEOUTPUT liest die Original-PHREEQC-Ausgabedatei ein und schreibt diese zeilenweise in die spezielle MARNIE-Ausgabedatei, die erzeugt wird, wenn die Kopplung mit einem geochemischen Rechencode erfolgt.

Die Routine EHANDLER wird aufgerufen, wenn bei der PHREEQC-Rechnung Unregelmäßigkeiten auftreten. Es werden Warnungen oder Fehlermeldungen ausgegeben, bei schwerwiegenden Fehlern erfolgt ein Programmabbruch.

3.4 Testrechnungen

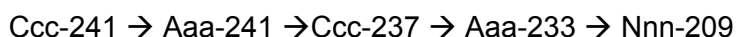
Die Kopplung von MARNIE mit PHREEQC ermöglicht es, die im Fluid gelösten und im Feststoff gebundenen Elementinventare zeitaufgelöst und quantitativ für jedes Segment eines betrachteten Endlagers, das durch ein Kontrollvolumen repräsentiert werden kann, zu berechnen. Die hier dokumentierten Rechenfälle sollen zeigen, dass die Kopplung MARNIE/PHREEQC erfolgreich durchgeführt wurde. Die Modelle sind aufgrund der modellierten Geometrie und des angenommenen Inventars hypothetisch und nicht mit einem realen Endlager zu vergleichen. Es wurden jedoch Problemstellungen behandelt, die normalerweise Gegenstand von MARNIE-Transportrechnungen sind. Insbesondere wurden dabei der Zerfall und der Transport von Radionukliden durch Advektion, induziert durch die Konvergenz der Hohlräumvolumina, Diffusion und Dispersion in unterschiedlichen geochemischen Milieus betrachtet. Sechs dieser Rechenfälle werden hier dokumentiert.

3.4.1 Datenbasis

In allen Rechenfällen wird die Parameterdatei THEREDA-R-02 als Datenbasis (Kap. 2.6) genutzt. Innerhalb der im Rahmen des Projektes THEREDA bis zum Zeitpunkt der Durchführung der Kopplung MARNIE/PHREEQC entwickelten Parameterdateien für hochsalinare Lösungen ist THEREDA-R-02 für die ausgewählten Problemstellungen geeignet /THE 12/. THEREDA-R-02 umfasst jedoch nur eine geringe Anzahl von Elementen. Es sind jedoch sowohl die in der Regel im Endlager im Salzgestein vorkommenden Elemente Curium (Cm) und Americium (Am) als auch Na, Cl, Ca und Mg sowie als weiteres Element Neodym (Nd) enthalten.

3.4.2 Betrachtete Elemente bzw. Radionuklide aus einer Zerfallskette

Aufgrund von fehlenden thermodynamischen Daten für Elemente aus den Zerfallsketten konnte der Anspruch, in den geplanten Rechenfällen den radioaktiven Zerfall von Nukliden einer real existierenden Zerfallskette zu simulieren, nicht verwirklicht werden. Deshalb wurde aus den in der Datenbasis THEREDA-R-02 enthaltenen Elementen Cm, Am und Nd eine fiktive Zerfallskette konstruiert. Um den hypothetischen Charakter dieser Zerfallskette zu charakterisieren, wurden die enthaltenen Elemente als Ccc, Aaa und Nnn bezeichnet. Zur Verdeutlichung der Behandlung von Isotopen wurden für die Elemente Ccc und Aaa jeweils zwei Isotope angenommen. Die Elementnamen wurden mit einer fiktiven Massenzahl ergänzt und in dieser Form als Komponentename für die hypothetischen Radionuklide verwendet. Als Mutternuklid wurde das fiktive Radionuklid Ccc-241, als Endglied der konstruierten Zerfallskette das als stabil angenommene hypothetische Radionuklid Nnn-209 gewählt. Die fiktive Zerfallskette hat folgende Form:



Die fiktiven Radionuklide Ccc-241, Aaa-241, Ccc-237, Aaa-233 und Nnn-209 werden als Stoffkomponenten definiert. Den zwei Isotopen des fiktiven Elementes Ccc werden die in der Parameterdatei THEREDA-R-02 vorhandenen Daten von Cm, den zwei Isotopen des fiktiven Elementes Aaa die Daten von Am und dem fiktiven Element Nnn die Daten von Nd zugeordnet. Um die korrekte Zuordnung der MARNIE-Stoffkomponenten zu den Elementen in der Parameterdatei zu gewährleisten, müssen in der MARNIE-Eingabedatei für die fiktiven Radionuklide die Namen der realen zugeordneten Elemente Cm, Am und Nd als Komponentennamen vorgegeben werden.

Für alle Komponenten der Zerfallskette wird ein identisches Molgewicht angenommen, um die Forderung nach dem Massenerhalt erfüllen zu können (Kap. 3.3.3). Aufgrund der vorgegebenen Massenzahl von 241 für das fiktive Mutternuklid Ccc-241 wird das entsprechende Molgewicht von 241 g/mol auch für alle anderen Radionuklide der Zerfallskette eingegeben.

Die Halbwertszeiten der Radionuklide sind ebenfalls fiktiv. Sie wurden so gewählt, dass in allen Rechenfällen eine relativ schnelle aber dennoch unterschiedliche Änderung der Anteile der Komponenten in den Kontrollvolumina erfolgt. Für die MARNIE-Komponenten werden die in Tab. 3.1 aufgeführten fiktiven Halbwertszeiten angenommen:

Tab. 3.1 Halbwertszeiten der fiktiven Radionuklide

| Fiktives Radionuklid | Halbwertszeit in Jahren |
|----------------------|-------------------------|
| Ccc-241 | 144 |
| Aaa-241 | 432 |
| Ccc-237 | 2 140 |
| Aaa-233 | 15 860 |
| Nnn-209 | stabil |

3.4.3 Festphasen

In der MARNIE-Eingabe für die Rechenfälle werden alle in der Parameterdatei THEREDA-R-02 enthaltenen Festphasen vorgegeben (Tab. 3.2).

Tab. 3.2 Festphasen der Parameterdatei THEREDA-R-02

| Name | Formel |
|----------------|---|
| - | $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ |
| Antarctite | $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Bischofite | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Brucite | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ |
| - | $\text{Ca}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ |
| - | $\text{Ca}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ |
| - | $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ |
| Halite | NaCl |
| - | $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ |
| Oxychloride-Mg | $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Portlandite | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ |
| Tachyhydrite | $\text{Mg}_2\text{CaCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |

3.4.4 Modellannahmen für die Rechenfälle

Als initial in den Kontrollvolumina enthaltene Salzlösungen wurden gesättigte Lösungen der folgenden Salze ausgewählt:

- NaCl ,
- MgCl_2 ,
- $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$ sowie
- $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$, mit einem Anteil von $0,3 \text{ mol/kg}_{\text{Wasser}} \text{ CaCl}_2$

Simulationszeitraum für alle Rechnungen ist eine Million Jahre.

In allen Rechenfällen werden 1000 kg des Mutternuklids der fiktiven Zerfallskette (Kap. 3.4.2) innerhalb des ersten Zeitschritts, d.h. quasi instantan, in ein Kontrollvolumen, das die Einlagerungskammer repräsentieren soll, freigesetzt.

Die unterschiedlichen gesättigten Salzlösungen sollen initial in den Kontrollvolumina vorhanden sein. Folglich müssen die erforderlichen Massen bzw. Konzentrationen der benötigten Elemente vorgegeben werden. MARNIE bietet zu diesem Zweck mehrere Möglichkeiten, die alle auf ihre Anwendbarkeit bei der Kopplung mit PHREEQC getestet wurden (Kap. 4.3.1). Es erwies sich als einzige praktikable Möglichkeit, die benötigten Elemente zusammen mit dem Mutternuklid in einer so großen Menge freizusetzen, dass eine Übersättigung auftritt. Obwohl die entsprechenden Mengen mit Hilfe von Vorrechnungen ermittelt wurden, ist die Übersättigung unterschiedlich groß, so dass die im Feststoff gebundenen Massen der Elemente Na, Cl und Mg insbesondere in den Transportrechnungen stark differieren.

Die Einlagerungskammer wird in der MARNIE-Eingabe durch das P-Modul Nr. 1 Box 1 (Kap. 2.1) modelliert. Da dem fiktiven Mutternuklid die chemischen Eigenschaften von Cm zugeordnet werden, ist eine Freisetzung als Cm_2O_3 anzunehmen. Die von MARNIE für das P-Modul Nr. 1 Box 1 programmintern festgeschriebene Vorgabe an PHREEQC, die Ladungsbilanz über den pH-Wert auszugleichen (Kap. 3.3.8), entspricht diesem Sachverhalt.

3.4.5 Rechenfälle

Um die Kopplung der beiden Programme zu testen und zu prüfen, ob grundsätzliche Prozesse korrekt abgebildet werden, wurde die Komplexität der Rechenfälle schrittweise erhöht.

In den Rechenfällen 1 – 4 wird ausschließlich das Lösungsverhalten der betrachteten Radionuklide in den mit unterschiedlichen Salzlösungen gefüllten Kontrollvolumina ohne Berücksichtigung von Transportvorgängen untersucht. Die wirksame Änderung des chemischen Milieus innerhalb des Simulationszeitraumes erfolgt ausschließlich durch den Zerfall der Radionuklide. Chemisch gesehen bedeutet dies, dass Komponenten „verschwinden“ und neue Komponenten oder auch Elemente mit anderen chemischen Eigenschaften hinzukommen.

Der Transport der enthaltenen Stoffkomponenten durch mehrere mit unterschiedlichen salinaren Lösungen gefüllte Kontrollvolumina wird in den darauf folgenden Rechenfällen 5 und 6 simuliert. Transportmechanismen sind dabei sowohl Advektion, induziert durch die Konvergenz der Hohlraumvolumina, als auch Diffusion und Dispersion. Im Rechenfall 5 wird die in der Einlagerungskammer freigesetzte Komponente als stabiles Element mit den Eigenschaften von Cm betrachtet. Im Rechenfall 6 dagegen wird auch der Zerfall der Radionuklide berücksichtigt und damit der Transport aller Radionuklide aus der beschriebenen fiktiven Zerfallskette (Kap. 3.4.2) simuliert.

3.4.5.1 Löslichkeiten in ruhenden Fluiden

In Tab. 3.3 sind die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Salzlösungen aufgelistet, die in den Rechenfällen 1 – 4 als initial in den Kontrollvolumina vorhanden angenommen werden.

Tab. 3.3 Zusammensetzung der Salzlösungen in den Kontrollvolumina

| Rechenfall | Im Kontrollvolumen initial enthaltene Lösung |
|------------|---|
| 1 | gesättigte NaCl-Lösung |
| 2 | gesättigte MgCl ₂ -Lösung |
| 3 | gesättigte NaCl- + MgCl ₂ -Lösung |
| 4 | gesättigte NaCl-, MgCl ₂ -Lösung mit einem Anteil von 0,3 mol/kg _{Wasser} CaCl ₂ |

Da kein Transport stattfindet, ändert sich das Inventar innerhalb des Simulationszeitraums von 1 Million Jahren ausschließlich durch den radioaktiven Zerfall. Die Anteile der Radionuklide in den Kontrollvolumina variieren folglich innerhalb dieses Zeitraumes.

In der MARNIE-Modellierung wird das Kontrollvolumen durch die erste Box des P-Moduls Nr. 1 repräsentiert (Kap. 3.4.5.2, Abb. 3.3). Das Porenvolumen dieser Box und damit das Kontrollvolumen für PHREEQC beträgt 1000 m³.

In allen 4 Rechenfällen werden 1000 kg des fiktiven Mutternuklids mit den chemischen Eigenschaften von Cm innerhalb des ersten Zeitschritts, d.h. quasi instantan, als Oxid

bzw. Hydroxid freigesetzt. Der Ausgleich der Ladungsbilanz (Kap. 3.1.3) durch PHREEQC erfolgt dabei über den pH-Wert. Alle 4 Rechenfälle wurden jedoch nochmals mit der alternativen Vorgabe an PHREEQC, die Ladungsbilanz durch Chlorid auszugleichen, wiederholt.

3.4.5.2 Löslichkeiten unter Berücksichtigung von Transportvorgängen

In den Rechenfällen 5 und 6 wird die Löslichkeit der Komponenten beim Transport aus einer Einlagerungskammer durch einen Verschluss und eine anschließende Abdichtungsstrecke in die Umgebung simuliert. Die Einlagerungskammer, der Verschluss und die einzelnen Abschnitte der Abdichtung sind mit unterschiedlichen Salzlösungen gefüllt und haben dementsprechend unterschiedliche geochemische Milieus (Abb. 3.3).

Den Transportrechnungen liegt das folgende Szenario zugrunde:

Die Einlagerungskammer und der Verschluss sind mit Salzgrus versetzt. Die Abdichtung besteht aus einem nicht kompaktierbaren Mg-haltigen Material. Transportmechanismen sind wie im realen Endlager die Advektion, die durch die Konvergenz der Hohlraumvolumina induziert wird, sowie Diffusion und Dispersion. Der Ausstrom in die Umgebung wird durch eine Druckrandbedingung am Ende der Abdichtung modelliert. Für die Diffusion wird ein offener Rand angenommen, d.h. die Konzentrationen der Radionuklide außerhalb des Modellgebietes sind 0, so dass ein hoher Konzentrationsgradient über den Rand berechnet wird.

Das eingelagerte Radionuklid wird in der Einlagerungskammer aus der Abfallmatrix in eine gesättigte NaCl-Lösung freigesetzt. Der anschließende Stofftransport erfolgt durch den ebenfalls mit gesättigter NaCl-Lösung gefüllten Verschluss der Einlagerungskammer über eine 100 m lange Abdichtung in die Umgebung. Die Abdichtung enthält initial im ersten Abschnitt gesättigte $MgCl_2$ -Lösung, im 2. Abschnitt gesättigte $MgCl_2$ -Lösung mit einem Anteil von $0,3 \text{ mol/kg}_{\text{Wasser}} \text{ CaCl}_2$. Durch die Berücksichtigung der Transportvorgänge erfolgt eine Vermischung dieser salinaren Lösungen.

Abb. 3.3 zeigt das zur Modellierung dieses Szenarios verwendete aus 2 P-Modulen bestehende Prinzipmodell für die gekoppelten MARNIE-Transportrechnungen. P-Modul 1 ist in 2 Boxen unterteilt, die 1. Box repräsentiert die Einlagerungskammer, die 2. Box den Verschluss. Die 50 m lange Einlagerungskammer hat eine Querschnitts-

fläche von 40 m^2 , für die Anfangsporosität des Salzgrusversatzes wird 50% angenommen. Das mit gesättigter NaCl-Lösung gefüllte initiale Porenvolumen beträgt 1000 m^3 . In dieser Einlagerungskammer werden wie in den ersten 4 Rechenfällen 1000 kg der als Ccc-241 bezeichneten Komponente mit den chemischen Eigenschaften von Cm innerhalb des ersten Zeitschritts, d.h. quasi instantan, als Oxid bzw. Hydroxid freigesetzt. Die Querschnittsfläche des 20 m langen Verschlusses der Einlagerungskammer beträgt 40 m^2 , die Anfangsporosität des enthaltenen verdichteten Salzgrusversatzes 20% . Damit ergibt sich ein ebenfalls mit gesättigter NaCl-Lösung gefülltes initiales Porenvolumen von 160 m^3 . P-Modul 2 repräsentiert die 100 m lange Abdichtungsstrecke, die bei einer Querschnittsfläche von 40 m^2 in 2 Boxen à 50 m unterteilt ist. Für die Abdichtungsstrecke wird eine Porosität von 20% und eine Permeabilität von 10^{-16} m^2 angenommen. Das Porenvolumen der beiden Boxen beträgt jeweils 400 m^3 , diese sind initial im 1. Abschnitt (Box 1) mit gesättigter MgCl_2 -Lösung, im 2. Abschnitt (Box 2) mit gesättigter MgCl_2 -Lösung und einem Anteil von $0,3 \text{ mol/kg}_{\text{Wasser}}$ CaCl_2 gefüllt. Jede der Boxen dieser 2 P-Module wird bei der Kopplung mit PHREEQC als Kontrollvolumen betrachtet.

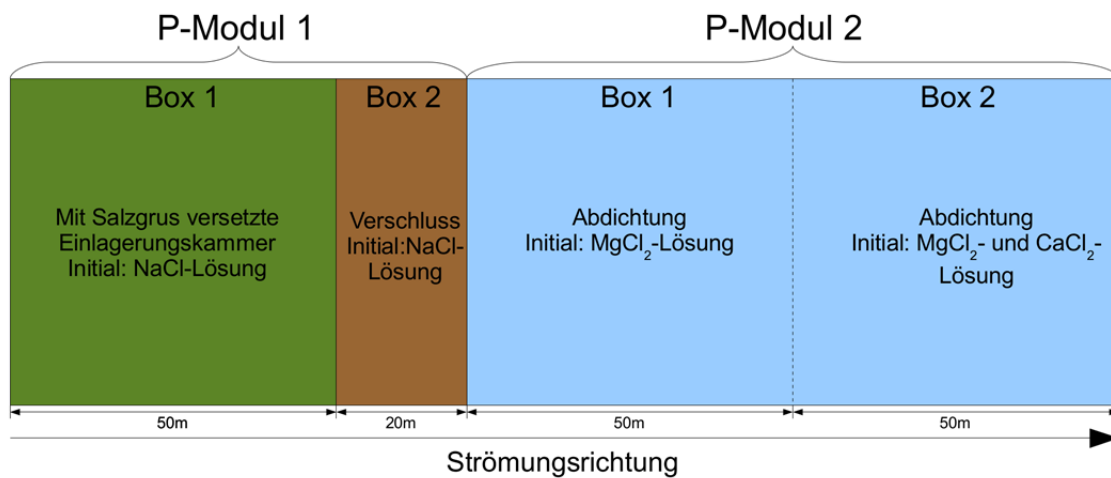


Abb. 3.3 Prinzipmodell für die MARNIE-Transportrechnungen bei der Kopplung mit PHREEQC

Für die konvergierenden Bereiche wird eine Anfangskonvergenzrate von $5 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ angesetzt, diese induziert den advektiven Transport. Dieser relativ kleine Wert wurde gewählt, da eine höhere Transportgeschwindigkeit aus der Einlagerungskammer in den Verschluss Schwierigkeiten bei der PHREEQC-Rechnung bzw. sogar Programmabbrüche verursachte. Die entsprechende Problematik wird in Kap. 4.3.2 näher beschrieben.

Bei der Vorgabe des Diffusionskoeffizienten für die MARNIE-Komponenten muss ein Unterschied zwischen den Radionukliden und den in den salinaren Lösungen enthaltenen Elementen gemacht werden. Um einen relativ schnellen Transport der Radionuklide aus der Einlagerungskammer durch den Verschluss und die Abdichtung zu erreichen, wurde in einem ersten Ansatz für alle MARNIE-Komponenten ein unrealistisch hoher Diffusionskoeffizient von $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ vorgegeben. Dies verursachte jedoch eine schnelle Angleichung der Zusammensetzungen der salinaren Lösungen in allen Kontrollvolumina, da aufgrund dieses Diffusionskoeffizienten eine starke Diffusion sowohl von Na in die Abdichtung als auch der in den Salzlösungen der Abdichtung enthaltenen Elemente Mg und Ca zurück in die Einlagerungskammer und den Verschluss stattfand. Da in den Rechenfällen die Löslichkeit der Radionuklide in unterschiedlichen geochemischen Milieus simuliert werden soll, entspricht dieses Verhalten nicht dem gewählten Szenario. Da auch ein um den Faktor 10 auf $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ reduzierter Diffusionskoeffizient für die Komponenten Na, Cl, Mg und Ca zu einer Angleichung der Lösungszusammensetzungen führt, wird die Diffusion für die entsprechenden Komponenten ganz ausgeschaltet, so dass der Transport dieser Komponenten nur advektiv erfolgt. Für die Radionuklide gilt jedoch der Diffusionskoeffizient von $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Für die Dispersion wird eine Dispersionslänge von 0,1 m angesetzt.

Mit dem beschriebenen Modell wurden 2 Rechenfälle zur Löslichkeit unter Berücksichtigung des Stofftransportes definiert:

Im Rechenfall 5 wird die in der Einlagerungskammer freigesetzte Komponente als stabiles Element mit den Eigenschaften von Cm betrachtet. Durch die Nichtberücksichtigung des Zerfalls werden in diesem Rechenfall die Anteile der Komponenten in der Lösung ausschließlich durch die unterschiedliche Zusammensetzung der salinaren Lösungen und den Stofftransport bestimmt.

Im Rechenfall 6 wird der Zerfall der Radionuklide berücksichtigt, indem das Mutternuklid aus der in Kap. 3.4.2 beschriebenen Zerfallskette in der Einlagerungskammer freigesetzt und damit der Transport aller Radionuklide aus der beschriebenen fiktiven Zerfallskette simuliert wird. Die Konzentrationen der Komponenten in der Lösung werden damit sowohl durch den radioaktiven Zerfall als auch durch die Lösungszusammensetzung und den Stofftransport bestimmt.

4 Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Rechenfälle 1 – 4

In den Rechenfällen 1 – 4 wird das fiktive Mutternuklid Ccc-241 in unterschiedliche Salzlösungen freigesetzt. Durch den Zerfall des Mutternuklids erfolgt eine Änderung des Inventars im Kontrollvolumen. Nacheinander entstehen die fiktiven Radionuklide Aaa-241, Ccc-237, Aaa-233 und als fiktives stabiles Endglied der Zerfallskette Nnn-209. Da die durch den Zerfall entstehenden Elemente unterschiedliche chemische Eigenschaften aufweisen, kommt es während des Simulationszeitraumes von 1 Million Jahren zu veränderten pH-Werten im Kontrollvolumen. Diese variieren in den 4 beschriebenen Rechenfällen.

Tab. 4.1 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten Randbedingungen und der Ergebnisse für die 4 Rechenfälle. Zum Vergleich werden auch die Ergebnisse der Rechenfälle, bei denen der Ausgleich der Ladungsbilanz durch Chlorid erfolgt, dargestellt. Diese Rechenfälle erhalten als Kennzeichnung zusätzlich zur Rechenfallnummer den Buchstaben „a“. Die Ergebnisse der einzelnen Rechenfälle werden anschließend beschrieben.

Tab. 4.1 Ergebnisse der Rechenfälle 1 – 4 zur Löslichkeit in einem ruhenden Fluid

| Rechenfall Nr. | Lösung | Ladungsausgleich | Min. pH | Max. pH | Max. Konz. Ccc-241 nach Freisetzung | Max. Konz. Nnn-209 nach 10 ⁶ a | Masse Ccc-241 im Feststoff nach Freisetzung | Masse Nnn-209 im Feststoff nach 10 ⁶ a |
|----------------|---|------------------|---------|---------|-------------------------------------|---|---|---|
| 1 | NaCl | pH-Wert | 8,62 | 8,82 | $8 \cdot 10^{-7}$ (~ 1 kg) | $6,5 \cdot 10^{-7}$ (~ 0,87 kg) | 999 kg | 999,13 kg |
| 1a | NaCl | Chlorid | 7,03 | 7,2 | $7,3 \cdot 10^{-4}$ (~ 991kg) | $7,3 \cdot 10^{-4}$ (~ 991kg) | 8,6 kg | 8,3 kg |
| 2 | MgCl ₂ | pH-Wert | 7,08 | 7,2 | $3 \cdot 10^{-4}$ (~ 449 kg) | $3,35 \cdot 10^{-4}$ (~ 504 kg) | 551 kg | 496 kg |
| 2a | MgCl ₂ | Chlorid | 6,96 | 7,14 | $5,8 \cdot 10^{-4}$ (~ 876 kg) | $5,6 \cdot 10^{-4}$ (~ 842kg) | 124 kg | 158 kg |
| 3 | NaCl + MgCl ₂ | pH-Wert | 7,07 | 7,19 | $3 \cdot 10^{-4}$ (~ 455 kg) | $3,4 \cdot 10^{-4}$ (~ 510 kg) | 545 kg | 490 kg |
| 3a | NaCl + MgCl ₂ | Chlorid | 7,43 | 7,43 | $4,1 \cdot 10^{-5}$ (~ 63 kg) | $6,2 \cdot 10^{-5}$ (~ 95 kg) | 937 kg | 905 kg |
| 4 | NaCl + MgCl ₂ + CaCl ₂ | pH-Wert | 7,44 | 7,44 | $3,71 \cdot 10^{-5}$ (~ 56 kg) | $5,5 \cdot 10^{-5}$ (~ 84 kg) | 944 kg | 916 kg |
| 4a | NaCl + MgCl ₂ + CaCl ₂ | Chlorid | 7,44 | 7,44 | $3,74 \cdot 10^{-5}$ (~ 57 kg) | $5,5 \cdot 10^{-5}$ (~ 85 kg) | 944 kg | 915 kg |

4.1.1 Rechenfall 1

Im Rechenfall 1 wird das Mutternuklid Ccc-241 in gesättigte NaCl-Lösung freigesetzt. Abb. 4.1 bis Abb. 4.4 zeigen als Ergebnis der gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnung die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen in der Lösung bzw. der im Feststoff gebundenen Massen für alle MARNIE-Komponenten innerhalb des Simulationszeitraumes. Da es sich bei vier der in der MARNIE-Rechnung berücksichtigten Komponenten um jeweils zwei Isotope eines Elementes handelt, werden in Abb. 4.1 und Abb. 4.2 die Ergebnisse für alle berechneten Komponenten, also auch der Isotope, und in Abb. 4.3 und Abb. 4.4 die Ergebnisse der zugehörigen chemischen Elemente dargestellt. Als zusätzliche Information zeigen alle Abbildungen den pH-Wert der Lösung. Der separaten Ausgabe der PHREEQC-Rechnung wurden die im Folgenden aufgeführten Namen der verschiedenen in der Lösung und den Festphasen gebildeten Spezies entnommen. Die Erzeugung der gesättigten NaCl-Lösung (Kap. 3.4.4) führt durch einen Überschuss zur Bildung der Festphase Halit.

Das fiktive Mutternuklid Ccc-241 befindet sich direkt nach der quasi instantanen Freisetzung mit einer Konzentration von ca. $8 \cdot 10^{-7}$ kg/kg in der Lösung (Abb. 4.1), ca. 999 kg der freigesetzten 1000 kg bleiben im Feststoff gebunden (Abb. 4.2). In der Anfangsphase wird ein pH-Wert von 8,64 errechnet, da aufgrund des Ladungsausgleichs über den pH-Wert entsprechend den Eigenschaften des zugeordneten Elements Cm OH^- ergänzt wird. In der Lösung ist Ccc-241 überwiegend als $\text{Ccc}(\text{OH})_2^+$, zu einem kleineren Anteil als $\text{Ccc}(\text{OH})^{2+}$ und in noch geringeren Mengen als $\text{Ccc}(\text{OH})_3$ und Ccc^{3+} präsent. Das verbleibende OH^- bedingt den alkalischen pH-Wert. Die Anteile weiterer von PHREEQC angegebener Spezies sind so geringfügig, dass sie hier nicht aufgeführt werden.

Aufgrund der kurzen Halbwertszeit von Ccc-241 (144 Jahre) baut sich relativ schnell das Tochternuklid Aaa-241 auf. Aaa-241 – für das die chemischen Eigenschaften von Am angenommen werden – befindet sich hauptsächlich als $\text{Aaa}(\text{OH})_2^+$, zu einem kleineren Anteil als $\text{Aaa}(\text{OH})^{2+}$ und in noch geringeren Mengen als $\text{Aaa}(\text{OH})_3$ und Aaa^{3+} in der Lösung. Weitere von PHREEQC angegebene Spezies werden hier aufgrund ihrer noch geringeren Mengen nicht aufgeführt. Bereits nach weniger als einem Jahr hat das Aaa-241 seine maximale Konzentration von ca. $5,7 \cdot 10^{-7}$ kg/kg erreicht und wird als Festphase $\text{Aaa}(\text{OH})_3(\text{am})$ ausgefällt. Parallel zum Anstieg der Konzentration von Aaa-241 in der Lösung erfolgt ein Anstieg des pH-Wertes auf 8,77.

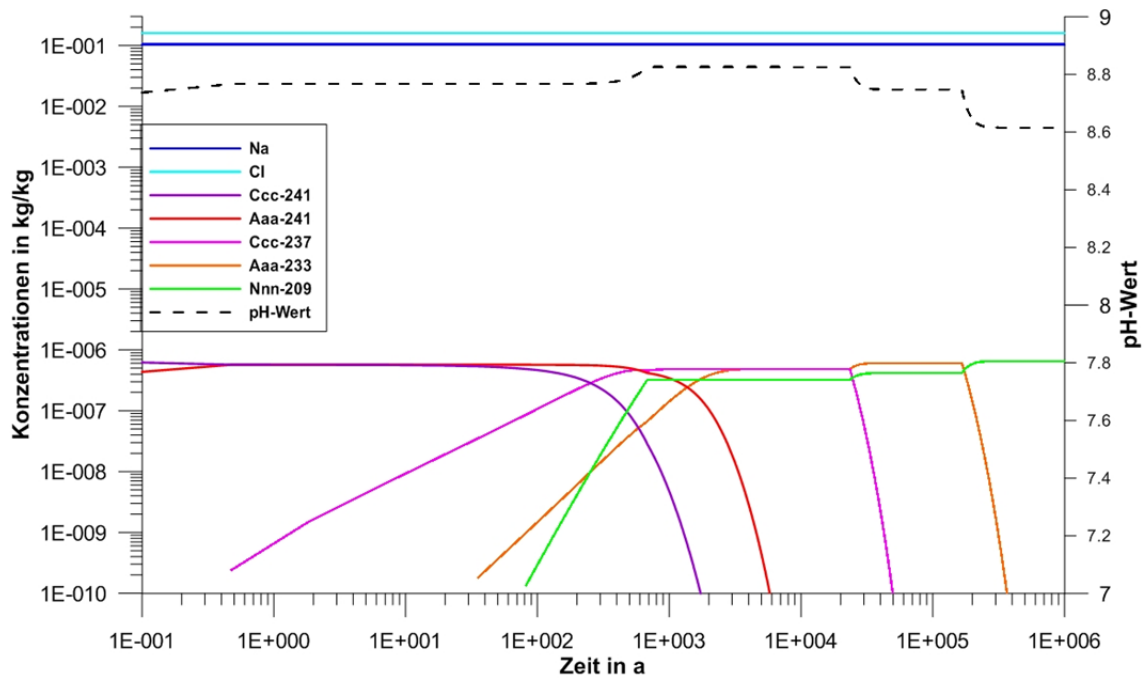


Abb. 4.1 Rechenfall 1: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung

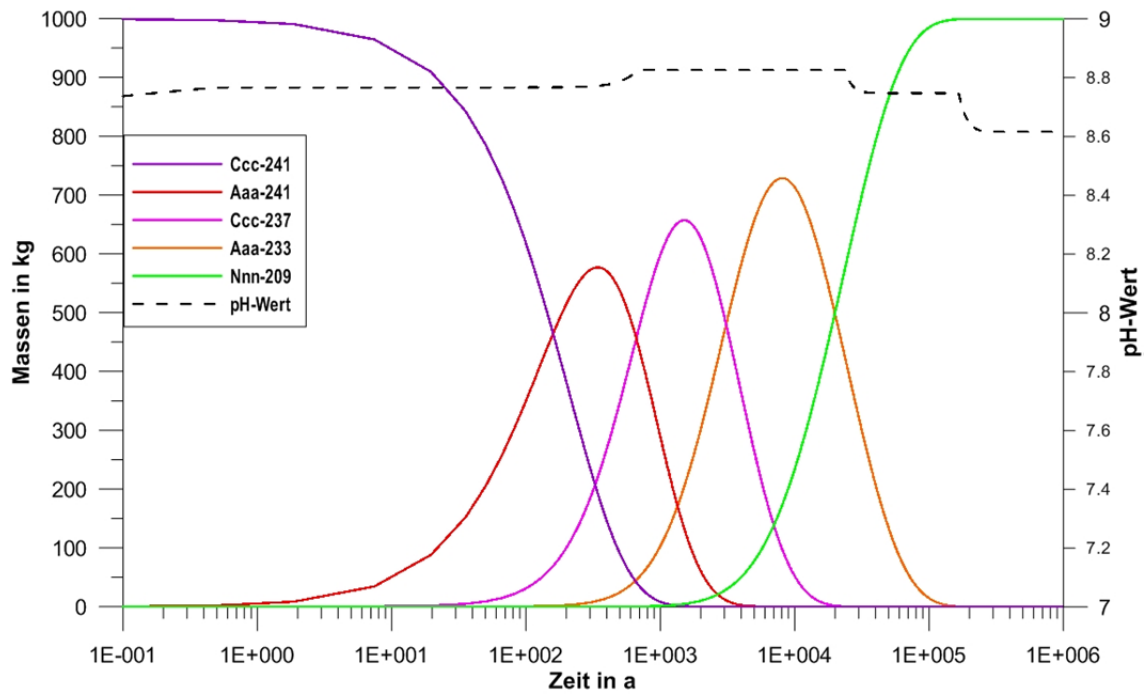


Abb. 4.2 Rechenfall 1: Massen der Komponenten im Feststoff

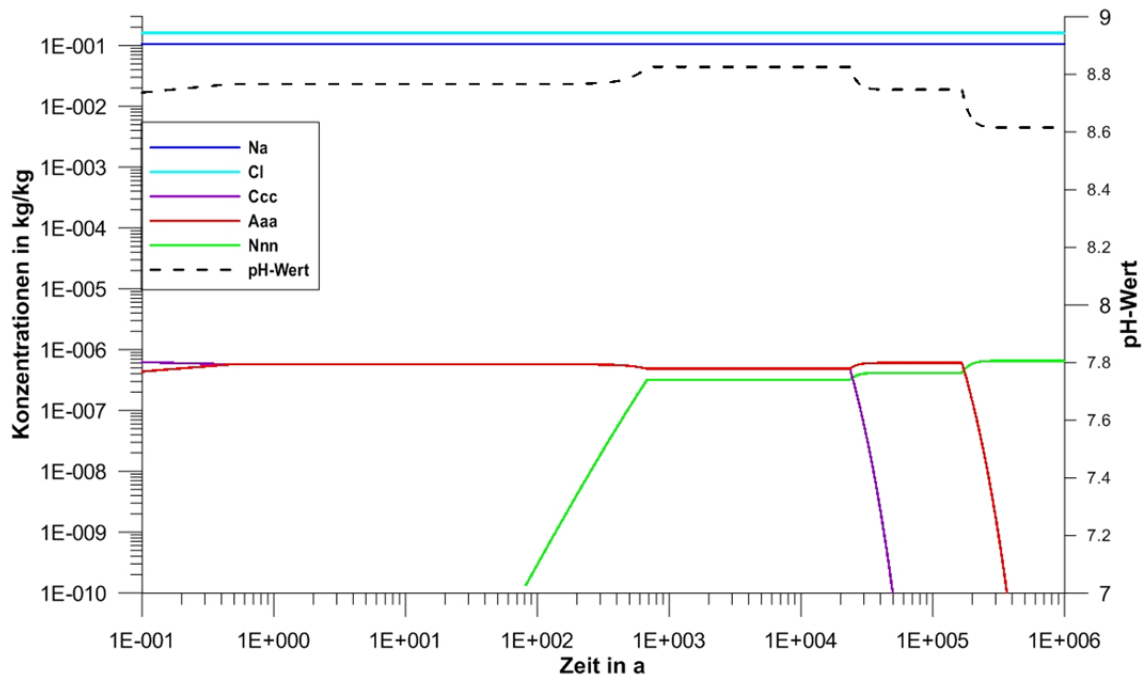


Abb. 4.3 Rechenfall 1: Konzentrationen der Elemente in der Lösung

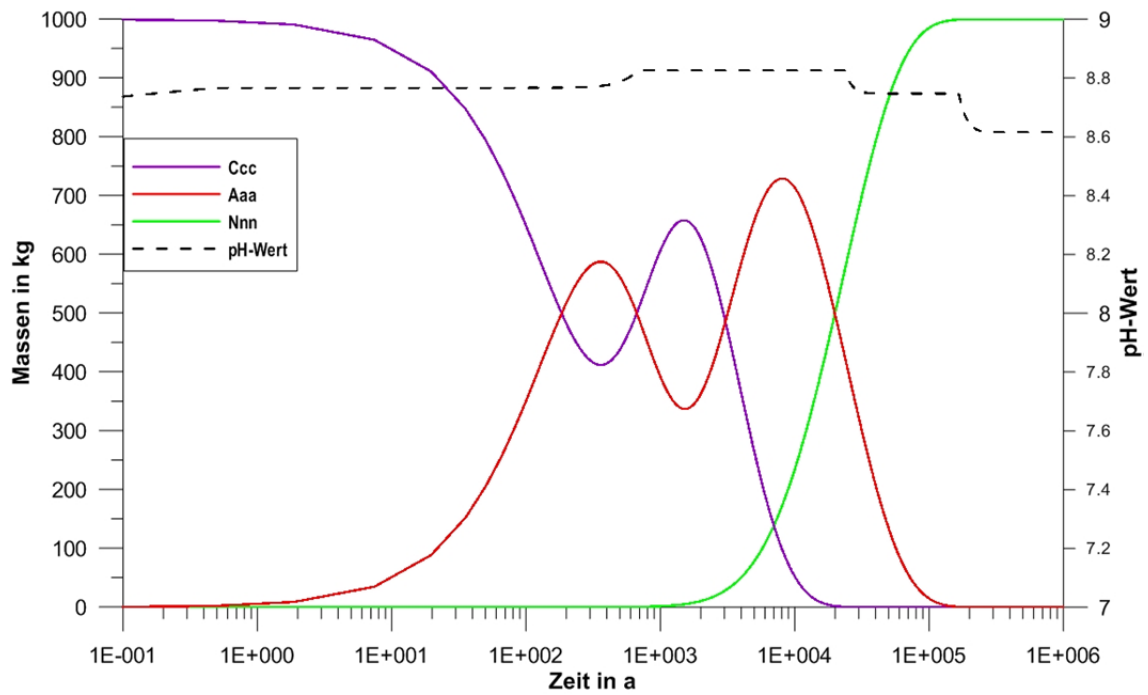


Abb. 4.4 Rechenfall 1: Massen der Elemente im Feststoff

Durch den Zerfall von Aaa-241 (Halbwertszeit 432 Jahre) bildet sich das Tochternuklid Ccc-237. Es ist sowohl in der Lösung als auch der Festphase $\text{Ccc}(\text{OH})_3(\text{am})$ vorhanden, da Ccc-237 als weiterem fiktivem Isotop des Elementes Ccc die gleichen chemischen Eigenschaften hat. Anschließend baut sich durch den Zerfall von Ccc-237 (Halbwertszeit 2 140 Jahre) mit Aaa-233 das zweite Isotop des Elementes Aaa, für das die chemischen Eigenschaften von Am angenommen werden, sowohl in der Lösung als auch in der Festphase $\text{Aaa}(\text{OH})_3(\text{am})$ auf. Da sich die aus den gelösten Massen der Isotope Ccc-241 und Ccc-237 respektive Aaa-241 und Aaa-233 berechneten Konzentrationen der Elemente Ccc und Aaa im Gleichgewicht befinden und mit einem Wert von jeweils ca. $5,7 \cdot 10^{-7}$ kg/kg bis zum Zeitpunkt von 320 Jahren nahezu konstant bleiben (Abb. 4.3), ändert sich auch in diesem Zeitraum der pH-Wert der Lösung von 8,77 nicht.

Durch den Zerfall von Aaa-233 (Halbwertszeit 15 860 Jahre) wird das als stabil angenommene Endglied der fiktiven Zerfallskette Nnn-209 gebildet. Von ca. 320 bis 680 Jahren steigt parallel zum signifikanten Anstieg der Konzentration von Nnn-209 bis zu einem vorläufigen Maximum von $3,2 \cdot 10^{-7}$ kg/kg der pH-Wert der Lösung von 8,77 bis zum maximalen Wert innerhalb des gesamten Simulationszeitraumes von 8,82 an (Abb. 4.1 und Abb. 4.3). Dies kennzeichnet den weiteren Verbrauch von H^+ -Ionen für den Ladungsausgleich. Die Elemente Ccc und Aaa befinden sich weiterhin im Gleichgewicht in der Lösung, die Konzentrationen beider Elemente fallen allerdings mit dem Erreichen des pH-Wertes von 8,82 nach ca. 680 Jahren von ca. $5,7 \cdot 10^{-7}$ kg/kg auf ca. $4,8 \cdot 10^{-7}$ kg/kg ab (Abb. 4.3).

Der Abb. 4.1 ist zu entnehmen, dass die Konzentration des fiktiven Mutternuklids Ccc-241 bereits ab ca. 100 Jahren stark abnimmt. Im Gegensatz dazu steigt die Konzentration des zweiten Isotops Ccc-237 signifikant an, so dass die Konzentration des Elementes Ccc in der Lösung konstant bleibt. Dasselbe gilt für das durch den Zerfall des Mutternuklids gebildete Radionuklid Aaa-241, dessen Konzentration ab ca. 680 Jahren stärker abfällt, wohingegen die Konzentration des Isotops Aaa-233 immer weiter zunimmt. Dasselbe Verhalten ist bei den im Feststoff gebundenen Massen dieser Radionuklide zu beobachten (Abb. 4.2). Bei der Betrachtung der im Feststoff gebundenen Massen der Elemente Aaa und Ccc (Abb. 4.4) ist festzustellen, dass diese nach Erreichen eines ersten Maximums durch den Zerfall des ersten Isotops abnehmen und später wieder zu einem zweiten Maximum ansteigen, bevor sie durch den Zerfall des zweiten Isotops gänzlich aus dem Feststoff verschwinden. Dies zeigt, dass die Elemente (bzw. Radionuklide) aus dem Feststoff nachgelöst werden, wenn die Konzentra-

tion des entsprechenden Radionuklids in der Lösung durch den Zerfall abnimmt und die Löslichkeitsgrenze unterschreitet. Es wird solange Masse aus dem Feststoff nachgeliefert, bis die Radionuklide entweder vollständig zerfallen oder in Lösung gegangen sind. Da sich die zweiten Isotope der Elemente Ccc und Aaa aufgrund des Aufbaus der hypothetischen Zerfallskette (Kap. 3.4.2) nicht im direkten Anschluss an den Zerfall der ersten Isotope aufbauen, entsteht zwischenzeitlich das in Abb. 4.4 zu beobachtende Absinken der Massen dieser Elemente im Feststoff.

Das als stabil angenommene Endglied der Zerfallskette Nnn-209 – diesem wurden die chemischen Eigenschaften von Nd zugewiesen – fällt nach Erreichen des maximalen pH-Wertes von 8,82 nach ca. 680 Jahren als $\text{Nnn}(\text{OH})_3$ (am) aus. Im weiteren Verlauf der Rechnung wird das durch den Zerfall gebildete Nnn-209 fast ausschließlich in der Festphase gebunden, so dass am Ende des Simulationszeitraumes mit 999,13 kg fast die gesamte Masse des ursprünglich freigesetzten Mutternuklids als Festphase $\text{Nnn}(\text{OH})_3$ (am) vorliegt (Abb. 4.2). In der Lösung befindet sich das Nnn-209 nach 1 Million Jahren als $\text{Nnn}(\text{OH})_2^+$ und $\text{Nnn}(\text{OH})^{2+}$, zu einem kleineren Anteil als Nnn^{3+} , in noch geringeren Mengen als $\text{Nnn}(\text{OH})_3$ und in noch geringfügigeren Anteilen in einigen anderen, hier nicht separat aufgeführten, Spezies.

Die Konzentration von Nnn-209 in der Lösung steigt auf niedrigem Niveau stufenweise an. Nachdem von ca. 23 000 bis 50 000 Jahren die Konzentration von Ccc-237 durch den Zerfall immer stärker abnimmt (Abb. 4.1) und damit das Element Ccc nach ca. 50 000 Jahren nur noch zu einem geringen Anteil in der Lösung vorhanden ist (Abb. 4.3), steigt sowohl die Konzentration von Aaa-233 auf $6 \cdot 10^{-7}$ kg/kg als auch die Konzentration von Nnn-209 auf $4,1 \cdot 10^{-7}$ kg/kg an. Parallel dazu fällt der pH-Wert wieder auf einen Wert von 8,75 ab. Die angegebenen Werte bleiben bis zum Zeitpunkt von ca. 170 000 Jahren konstant. Nach dem anschließenden durch den Zerfall bedingten Absinken der Konzentration von Aaa-233 sind nach ca. 250 000 Jahren nur noch Spuren dieses Radionuklids in der Lösung vorhanden. Im selben Zeitraum steigt die Konzentration von Nnn-209 auf den maximalen Wert von $6,5 \cdot 10^{-7}$ kg an, parallel dazu fällt der pH-Wert auf 8,62 ab. Diese Werte werden bis zum Ende des Simulationszeitraumes beibehalten. Nach ca. 250 000 Jahren erreicht auch die Masse des im Feststoff gebundenen Nnn-209 den Maximalwert von 999,13 kg. Der Aufbau und Zerfall der Radionuklide sowohl in der Lösung als auch im Feststoff sind in Abb. 4.1 und Abb. 4.2 gut zu erkennen.

4.1.2 Rechenfall 1a

Im Rechenfall 1a wird die Ladungsbilanz durch Chlorid ausgeglichen. Analog zum Rechenfall 1 werden für alle MARNIE-Komponenten die Zeitverläufe der Konzentrationen in der Lösung (Abb. 4.5) und die im Feststoff gebundenen Massen (Abb. 4.6) einschließlich des pH-Wertes innerhalb des Simulationszeitraumes von 1 Million Jahren gezeigt. Auch im Rechenfall 1a ist der Zerfall des Mutternuklids und die gleichzeitige Bildung und der anschließende Zerfall der Tochternuklide in der Lösung und im Feststoff gut zu erkennen. Die Ergebnisse des Rechenfalls 1a sind jedoch in Bezug auf die Maximalwerte der im Feststoff gebundenen Massen der Radionuklide grundlegend anders (Tab. 4.1), deshalb wurde in Abb. 4.6 der Maßstab der Y-Achse von 1000 kg auf 10 kg reduziert.

Der Tab. 4.1 ist zu entnehmen, dass im Rechenfall 1a der Hauptanteil von mehr als 99 % des freigesetzten Ccc-241 mit einer Konzentration von ca. $7,3 \cdot 10^{-4}$ kg/kg gelöst ist (Abb. 4.5). In der Festphase ist mit maximal 8,6 kg weniger als 1 % gebunden (Abb. 4.6, Tab. 4.1). Das Ccc-241 befindet sich in unterschiedlichen Verbindungen in der Lösung. Hauptsächlich sind dies die Spezies $\text{Ccc}(\text{OH})^{2+}$ und Ccc^{3+} , zu einem geringeren Anteil $\text{Ccc}(\text{OH})^{2+}$ und zu noch geringeren Anteilen CccCl^{2+} und CccCl_2^+ . Als Festphase wird $\text{Ccc}(\text{OH})_3(\text{am})$ gebildet. Der pH-Wert der Lösung beträgt in der Anfangsphase 7,02 und steigt nach etwa 10 Jahren langsam an. Parallel dazu nimmt die Konzentration von Aaa-241 in der Lösung zu. Nach ca. 200 Jahren erreicht der pH-Wert ein erstes Maximum von 7,14, nimmt dann wieder unwesentlich ab und steigt wieder auf niedrigem Niveau an. Dieses Verhalten erfolgt mehrmals parallel zum Aufbau und Zerfall der Radionuklide in der Lösung (Abb. 4.5). Nach ca. 24 000 Jahren erreicht der pH-Wert ein Maximum von ca. 7,18. Zu diesem Zeitpunkt sind Aaa-233 und Nnn-209 die Hauptbestandteile der Lösung. Nach dem durch den Zerfall bedingten starken Abfall der Konzentration von Aaa-233 nach ca. 70 000 Jahren und dem gleichzeitigen Anstieg der Nnn-209-Konzentration bis zum Maximum von ca. $7,3 \cdot 10^{-4}$ kg/kg in der Lösung fällt der pH-Wert allmählich auf 7,09 zurück und behält diesen Wert bis zum Ende des Simulationszeitraumes.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse der Rechenfälle 1 und 1a lassen sich die Konsequenzen der Auswahl des Ions für den Ladungsausgleich in PHREEQC bzw. der Speziation des Ccc für Stofftransportrechnungen bei Vorliegen gesättigter NaCl-Lösung folgern. Da im Rechenfall 1a mehr als 99 % der Masse des Radionuklids gelöst werden, würde in diesem Fall ein wesentlich schnellerer Transport der Radionuklide aus

der Einlagerungskammer erfolgen, wohingegen im Rechenfall 1 die freigesetzten Massen mit 99 % zum größten Teil im Feststoff gebunden und damit zurückgehalten werden.

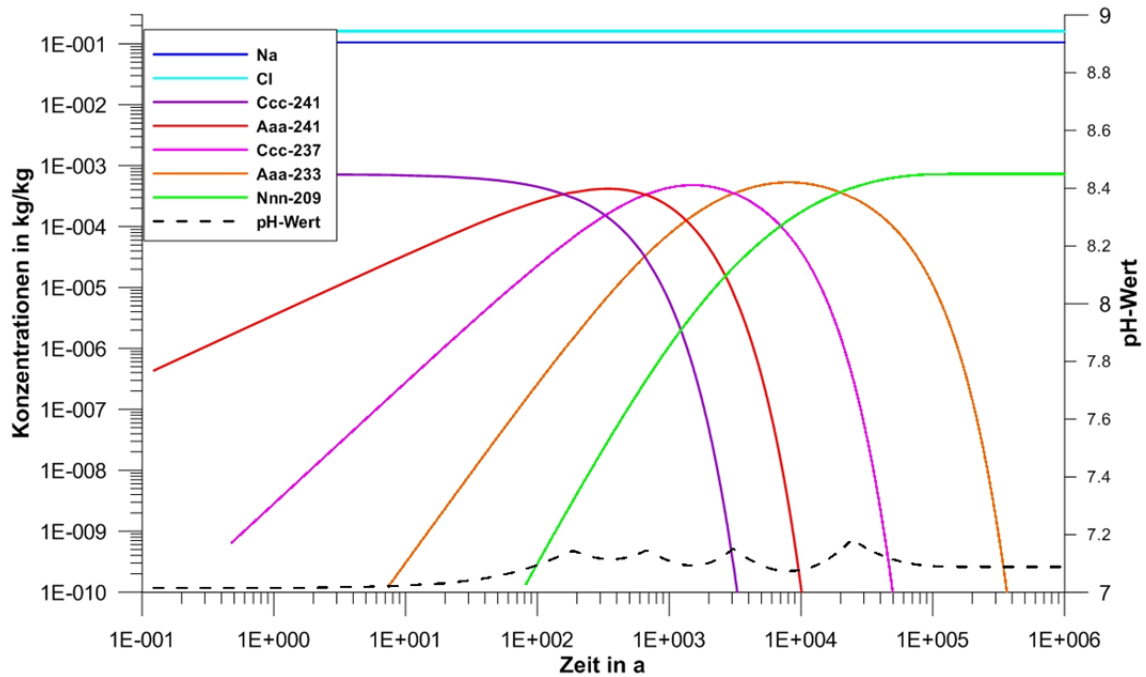


Abb. 4.5 Rechenfall 1a: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung

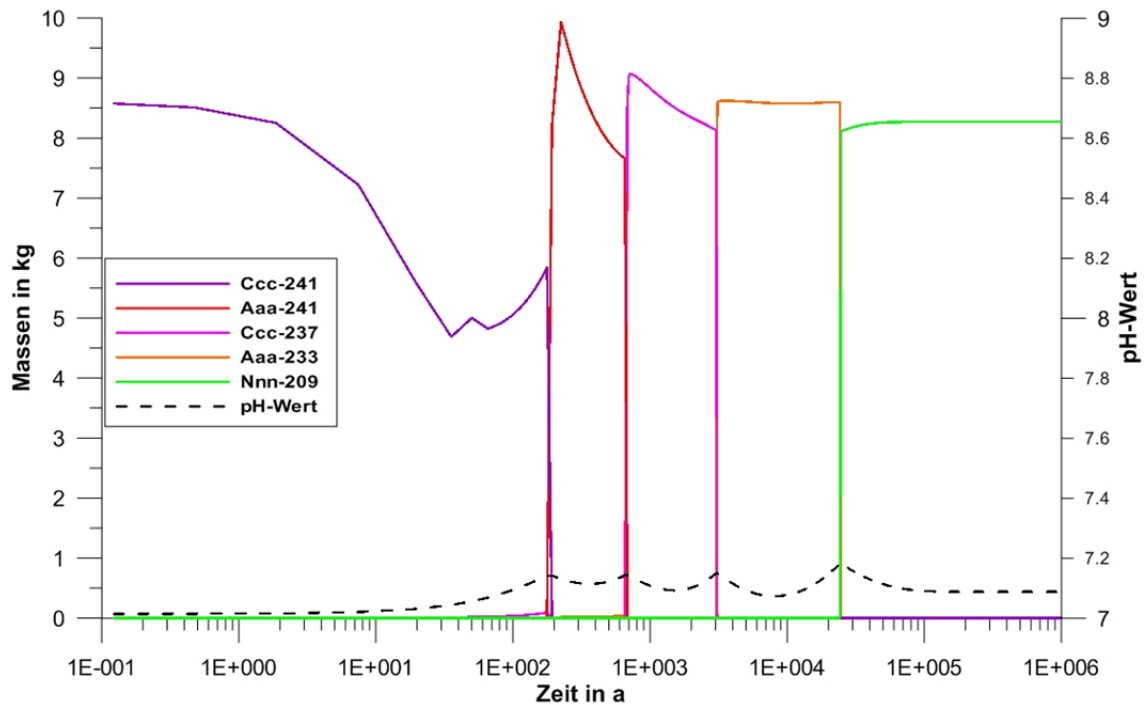


Abb. 4.6 Rechenfall 1a: Massen der Komponenten im Feststoff

4.1.3 Rechenfall 2

Im Rechenfall 2 wird das Mutternuklid Ccc-241 in gesättigte $MgCl_2$ -Lösung freigesetzt. In Abb. 4.7 und Abb. 4.8 werden als Ergebnis der gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnung für alle von MARNIE-berechneten Komponenten die Zeitverläufe der Konzentrationen in der Lösung und der im Feststoff gebundenen Massen innerhalb des Simulationszeitraumes dargestellt, zusätzlich der pH-Wert der Lösung. Die Erzeugung der gesättigten $MgCl_2$ -Lösung (Kap. 3.4.4) führt zur Bildung der Festphase Bischofit.

Im Folgenden werden nur noch die wesentlichen Unterschiede zum Rechenfall 1 beschrieben, da das Verhalten der Radionuklide in Bezug auf den Zerfall und den gleichzeitigen Aufbau der Tochternuklide sowohl in der Lösung als auch in den Festphasen im Rechenfall 2 im Wesentlichen dem des Rechenfalls 1 entspricht. Die Kurvenverläufe zeigen eine ähnliche Form (Abb. 4.7 und Abb. 4.8), allerdings auf einem völlig anderen Niveau. Im Rechenfall 2 sind die Maximalwerte der Massen der gelösten und der im Feststoff gebundenen Komponenten sowie der pH-Wert signifikant anders (Tab. 4.1).

Direkt nach der Freisetzung erreicht die Konzentration von Ccc-241 in der Lösung $3 \cdot 10^{-4}$ kg/kg, dies entspricht einer Masse von 449 kg. Die restlichen 551 kg der freigesetzten Masse werden als $Ccc(OH)_3$ (am) ausgefällt. In diesem Zeitraum beträgt der pH-Wert 7,08. Im weiteren Verlauf der Simulation werden nach und nach die durch den Zerfall gebildeten Komponenten Aaa-241, Ccc-237 und Aaa-233 mit einer Konzentration von jeweils ca. $2 \cdot 10^{-4}$ kg/kg gelöst (Abb. 4.7). Die im Feststoff gebundenen Massen sind geringer als in der Anfangsphase (Abb. 4.8). Der pH-Wert steigt parallel zum Anstieg der Konzentration von Aaa-241 nach ca. 100 Jahren auf ca. 7,16 an, dieser Wert wird bis zum Zeitpunkt des Erreichens eines ersten Maximums der Nnn-209-Konzentration von $2,3 \cdot 10^{-4}$ kg/kg nach ca. 15 000 Jahren und des leichten Rückgangs der Aaa-233-Konzentration auf ca. $1,5 \cdot 10^{-4}$ kg/kg annähernd beibehalten, anschließend erhöht er sich auf 7,2. Ccc-241 und Aaa-241 sind aufgrund des radioaktiven Zerfalls zu diesem Zeitpunkt nur noch in Spuren, Ccc-237 nur noch in ganz geringen Mengen in der Lösung und im Feststoff vorhanden. Die NNN-209- und die Aaa-233-Konzentration sowie der pH-Wert bleiben bis zum Zeitpunkt 40 000 Jahre konstant. Anschließend nimmt die Konzentration des Aaa-233 in der Lösung durch den Zerfall stetig ab, wohingegen die Konzentration von Nnn-209 parallel solange weiter ansteigt bis nach ca. 100 000 Jahren ein maximaler Wert von $3,35 \cdot 10^{-4}$ kg/kg erreicht ist. Dies entspricht einer gelösten Masse von 504 kg, die restlichen 496 kg der ursprünglich freigesetzten 1000 kg sind im Feststoff gebunden. Parallel zum Anstieg der Konzentration des

Nnn-209 fällt der pH-Wert wieder auf 7,14 ab. Diese Werte bleiben bis zum Ende des Simulationszeitraumes von 1 Million Jahren konstant. Diese Ergebnisse zeigen, dass im Rechenfall 2 im Mittel ca. die Hälfte der freigesetzten Masse gelöst und die andere Hälfte im Feststoff gebunden ist.

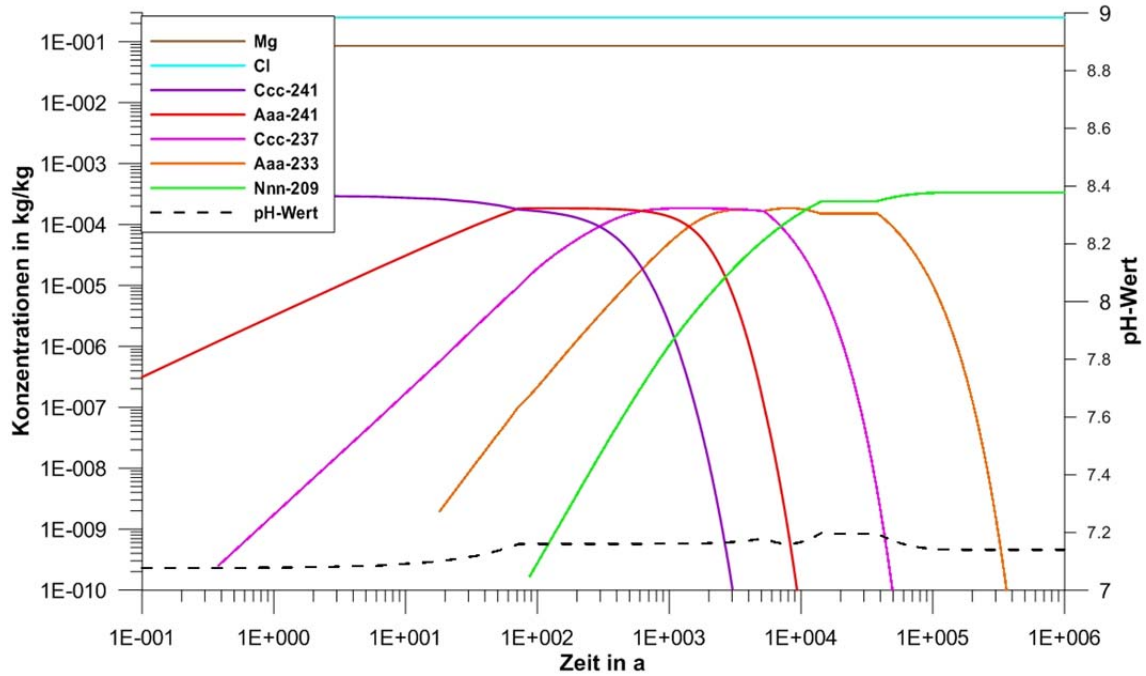


Abb. 4.7 Rechenfall 2: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung

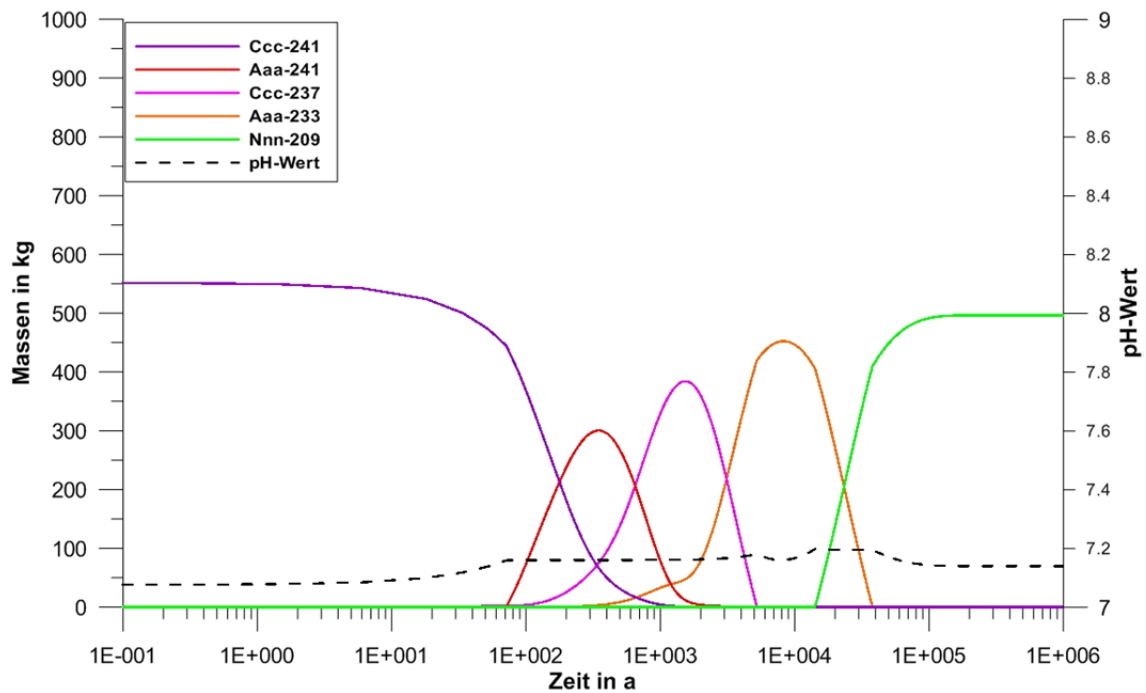


Abb. 4.8 Rechenfall 2: Massen der Komponenten im Feststoff

4.1.4 Rechenfall 2a

Alternativ zum Rechenfall 2 wird im Rechenfall 2a die Ladungsbilanz durch Chlorid ausgeglichen. In den Abb. 4.9 und Abb. 4.10 werden die Ergebnisse der gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnung für diesen Rechenfall dargestellt. Wie in den Rechenfällen 1 und 1a ergeben sich im Rechenfall 2a im Vergleich zum Rechenfall 2 Abweichungen in den gelösten bzw. im Feststoff gebundenen Massen (Tab. 4.1), die jedoch nicht so gravierend sind wie in den Rechenfällen 1 und 1a. Die wichtigsten Ergebnisse des Rechenfalls 2a werden in Tab. 4.1 aufgeführt. Die pH-Werte liegen während des Simulationszeitraumes zwischen 6,96 und 7,14 und sind somit ebenfalls relativ konstant. Die maximalen Konzentrationen eines Radionuklids in der Lösung betragen im Rechenfall 2a ca. $5,8 \cdot 10^{-4}$ kg/kg, dies entspricht einer gelösten Masse von ca. 876 kg und damit 87 % der freigesetzten Masse. Im Rechenfall 2 sind es im Maximum ca. 50 %.

Dies bedeutet, dass wie im Rechenfall 1 auch im Rechenfall 2 der Ladungsausgleich über den pH-Wert zu einer geringeren Konzentration der Radionuklide in der Lösung führt. Der Unterschied ist in den Rechenfällen 2 und 2a mit 50 % zu 87 % (ca. Faktor 1,75) jedoch wesentlich geringer als in den Rechenfällen 1 und 1a mit max. 1 % zu 99 % (ca. Faktor 99).

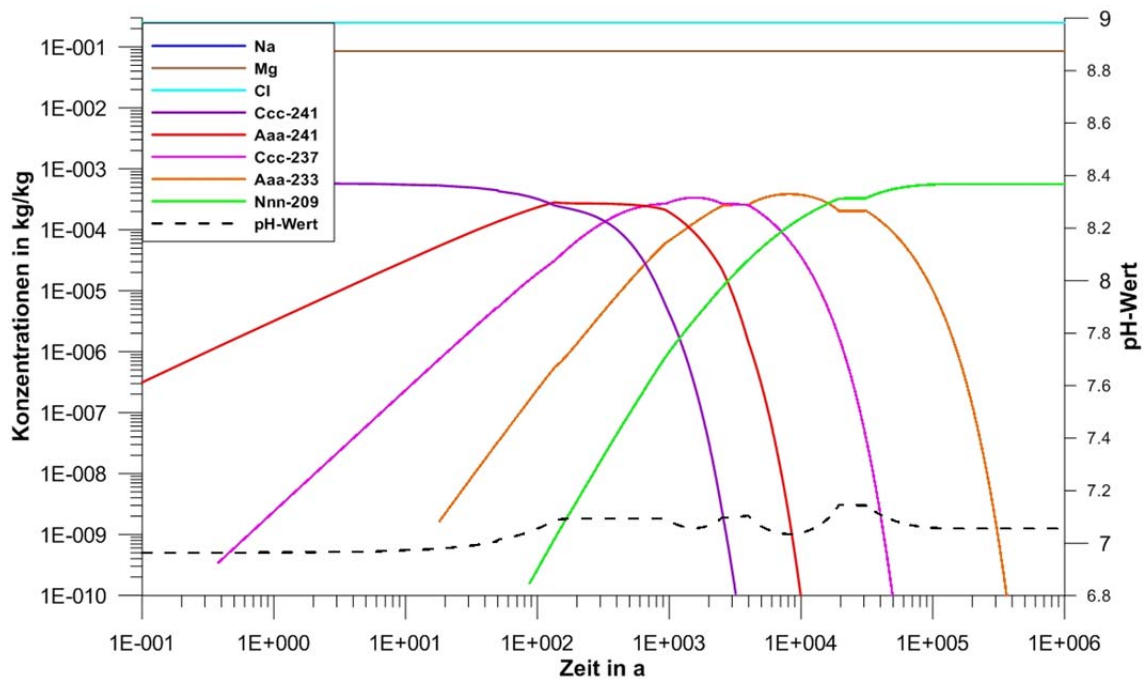


Abb. 4.9 Rechenfall 2a: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung

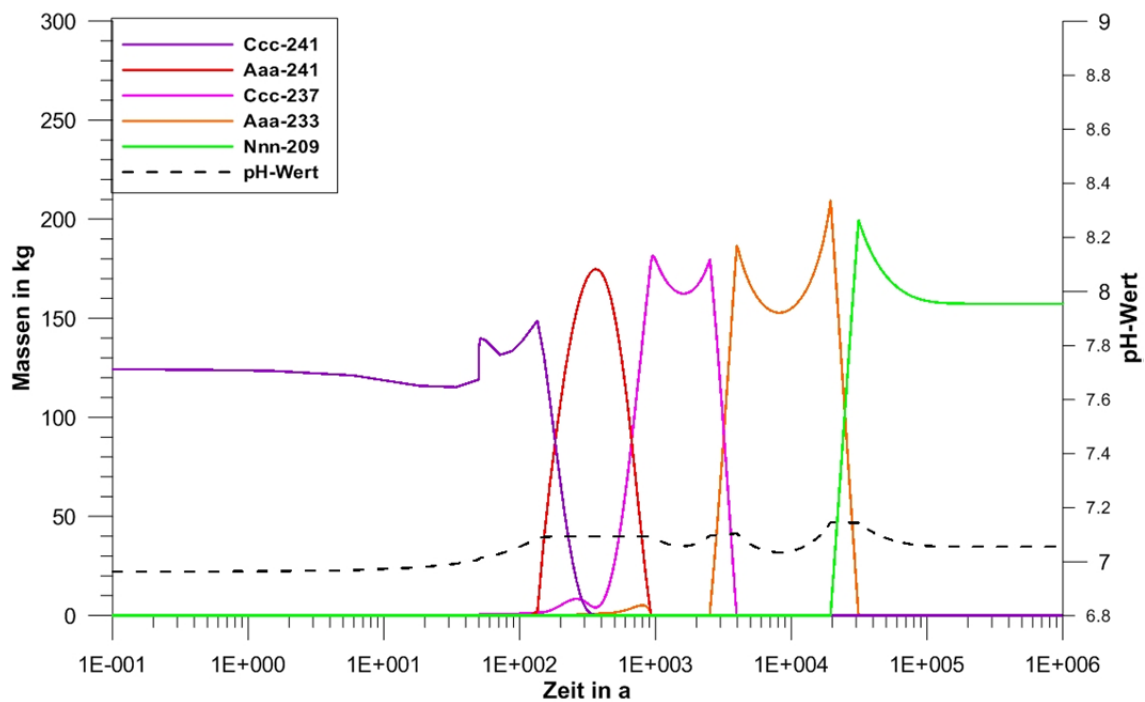


Abb. 4.10 Rechenfall 2a: Massen der Komponenten im Feststoff

4.1.5 Rechenfall 3

Im Rechenfall 3 wird das Mutternuklid Ccc-241 in gesättigte NaCl-MgCl₂-Lösung freigesetzt. Die Erzeugung der gesättigten NaCl-MgCl₂-Lösung bewirkt die Bildung der Festphasen Bischofit und Halit. In Abb. 4.11 und Abb. 4.12 sind die Ergebnisse der gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnung für alle von MARNIE-berechneten Komponenten innerhalb des Simulationszeitraumes dargestellt. Die Zeitverläufe der Konzentrationen in der Lösung, der zugehörigen pH-Werte (Abb. 4.11) und der im Feststoff gebundenen Massen (Abb. 4.12) zeigen nur minimale Unterschiede zu den im Rechenfall 2 berechneten Ergebnissen, in dem die Freisetzung in gesättigte MgCl₂-Lösung erfolgt. Die Werte für die maximal gelösten bzw. im Feststoff gebundenen Massen der Radionuklide sind Tab. 4.1 zu entnehmen. Wie im Rechenfall 2 sind bei einem Ladungsausgleich über den pH-Wert im Mittel ca. 50 % der Masse des Mutternuklids gelöst.

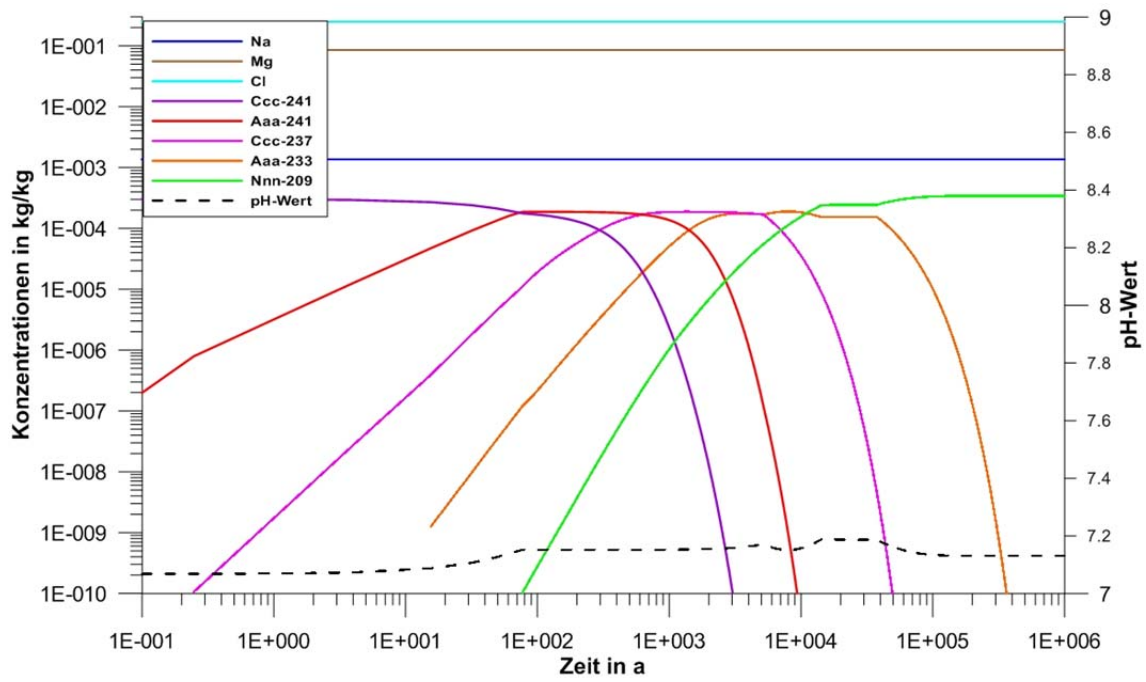


Abb. 4.11 Rechenfall 3: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung

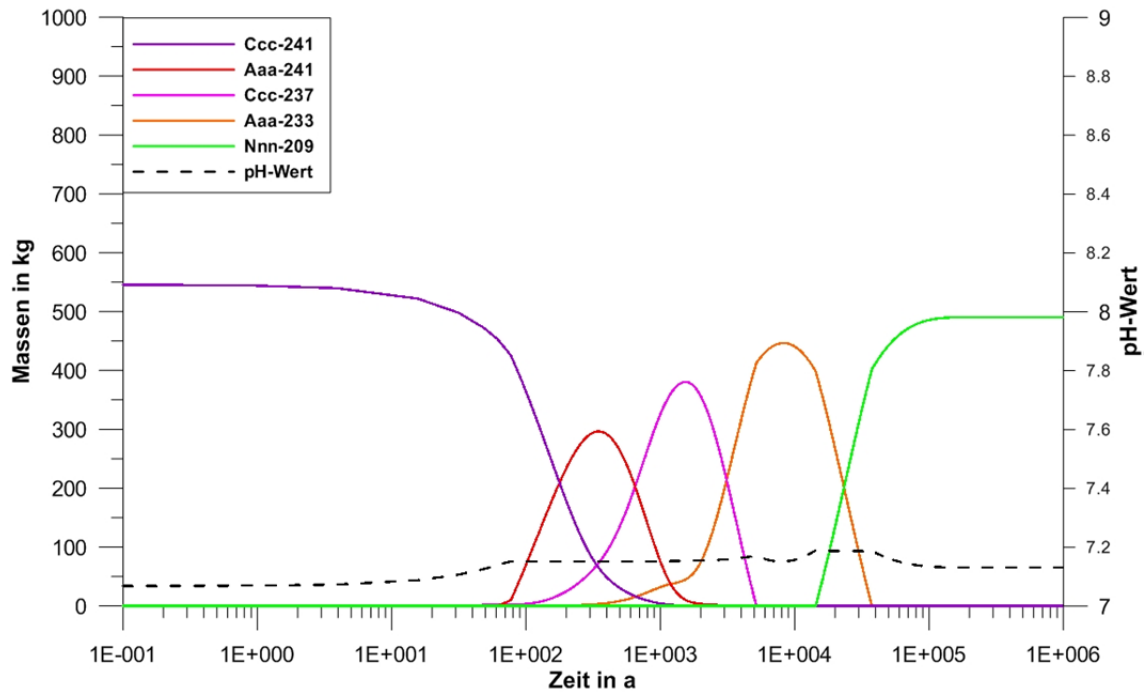


Abb. 4.12 Rechenfall 3: Massen der Komponenten im Feststoff

4.1.6 Rechenfall 3a

Wird im Rechenfall 3a die Ladungsbilanz durch Chlorid ausgeglichen, ergeben sich die in Abb. 4.13 und Abb. 4.14 dargestellten Ergebnisse. Aufgrund der Erzeugung der gesättigten NaCl-MgCl₂-Lösung werden wie im Rechenfall 3 die Festphasen Bischofit und Halit gebildet, zusätzlich jedoch Mg-Oxychlorid. Die gravierenden Unterschiede der Ergebnisse im Vergleich zum Rechenfall 3 in Bezug auf die gelösten und im Feststoff gebundenen Massen der Radionuklide können Tab. 4.1 entnommen werden. Der pH-Wert bleibt innerhalb des Simulationszeitraumes konstant auf einem Wert von 7,43. Nach der Freisetzung des Mutternuklids werden nur 63 kg der mobilisierten Masse gelöst, die restlichen 937 kg werden als Ccc(OH)₃(am) ausgefällt. Am Ende des Simulationszeitraumes befinden sich 95 kg des stabilen Endgliedes der fiktiven Zerfallskette Nnn-209 in der Lösung, 905 kg sind als Nnn(OH)₃(am) im Feststoff gebunden. Damit sind im Rechenfall 3a im Maximum mit 95 kg ca. 9,5 % der freigesetzten Masse des Mutternuklides gelöst, 905 kg (ca. 90,5 %) sind im Feststoff gebunden.

Der im Rechenfall 3 vorgenommene Ladungsausgleich über den pH-Wert führt folglich mit einem Anteil von 50 % gelöster Masse zu einer weitaus höheren Radionuklidkonzentration in der Lösung als der im Rechenfall 3a durchgeführte Ausgleich der Ladungsbilanz durch Chlorid (ca. 9,5 %). Hier hat die Wahl des Ions für den Ladungsausgleich also den gegenteiligen Effekt wie in den Rechenfällen 1 und 2.

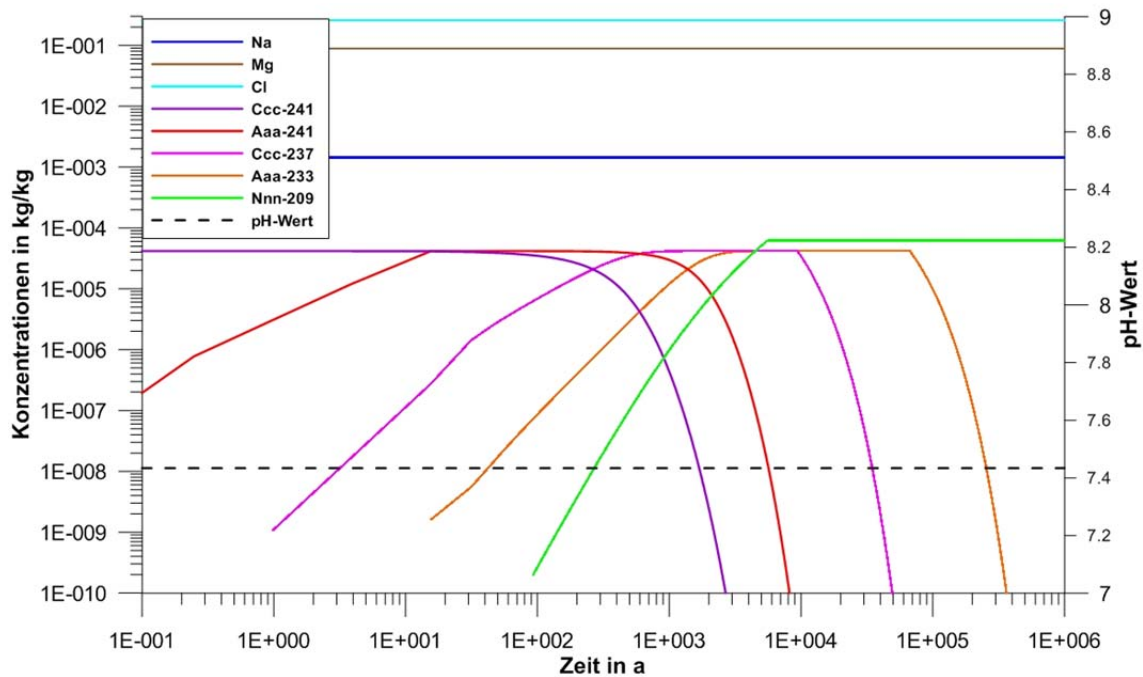


Abb. 4.13 Rechenfall 3a: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung

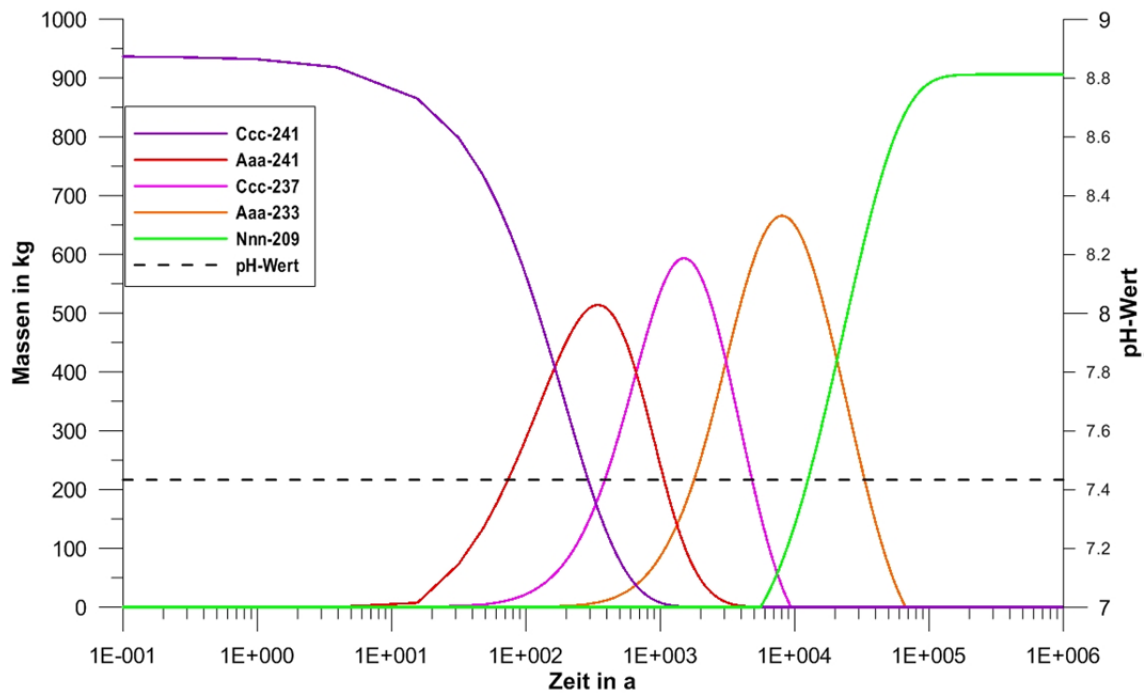


Abb. 4.14 Rechenfall 3a: Massen der Komponenten im Feststoff

4.1.7 Rechenfälle 4 und 4a

In den Rechenfällen 4 und 4a enthält die im Kontrollvolumen vorhandene Salzlösung wie in den Rechenfällen 3 und 3a gesättigte NaCl-MgCl₂-Lösung, zusätzlich jedoch einen Anteil von 0,3 mol/kg_{Wasser} CaCl₂. Wie der Tab. 4.1 zu entnehmen ist, sind die Ergebnisse der Rechenfälle 4 und 4a nahezu identisch, obwohl im Rechenfall 4 die Ladungsbilanz über den pH-Wert und im Rechenfall 4a durch Chlorid ausgeglichen wird. Auch in Bezug auf die gebildeten Festphasen ist kein Unterschied festzustellen. Die Beschreibung und die graphische Darstellung der Ergebnisse erfolgt deshalb nur für den Rechenfall 4.

Abb. 4.15 und Abb. 4.16 zeigen das Ergebnis der gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnung für die von MARNIE berechneten Komponenten innerhalb des Simulationszeitraumes. Die Zeitverläufe der Konzentrationen in der Lösung mit dem zugehörigen pH-Wert (Abb. 4.15) und der im Feststoff gebundenen Massen (Abb. 4.16) sowie die in Tab. 4.1 aufgeführten zugehörigen Werte zeigen nur minimale Unterschiede zu den im Rechenfall 3a berechneten Ergebnissen (Abb. 4.13, Abb. 4.14). Die gelösten Massen im Rechenfall 4 sind unwesentlich (maximal 10 kg, dies entspricht 1% der freigesetzten Masse) höher. Wie im Rechenfall 3a führt die Erzeugung der NaCl-MgCl₂-Lösung (Kap. 3.4.4) zur Bildung der Festphasen Bischofit, Mg-Oxychlorid und Halit.

Bei der in den Rechenfällen 4 und 4a behandelten Problemstellung hat die Auswahl des Ions für den Ausgleich der Ladungsbilanz folglich keinen Einfluss auf die berechneten Radionuklidkonzentrationen in der Lösung. Der mit 91,5 % überwiegende Anteil der freigesetzten Masse der Radionuklide wird am Feststoff gebunden und damit zurückgehalten.

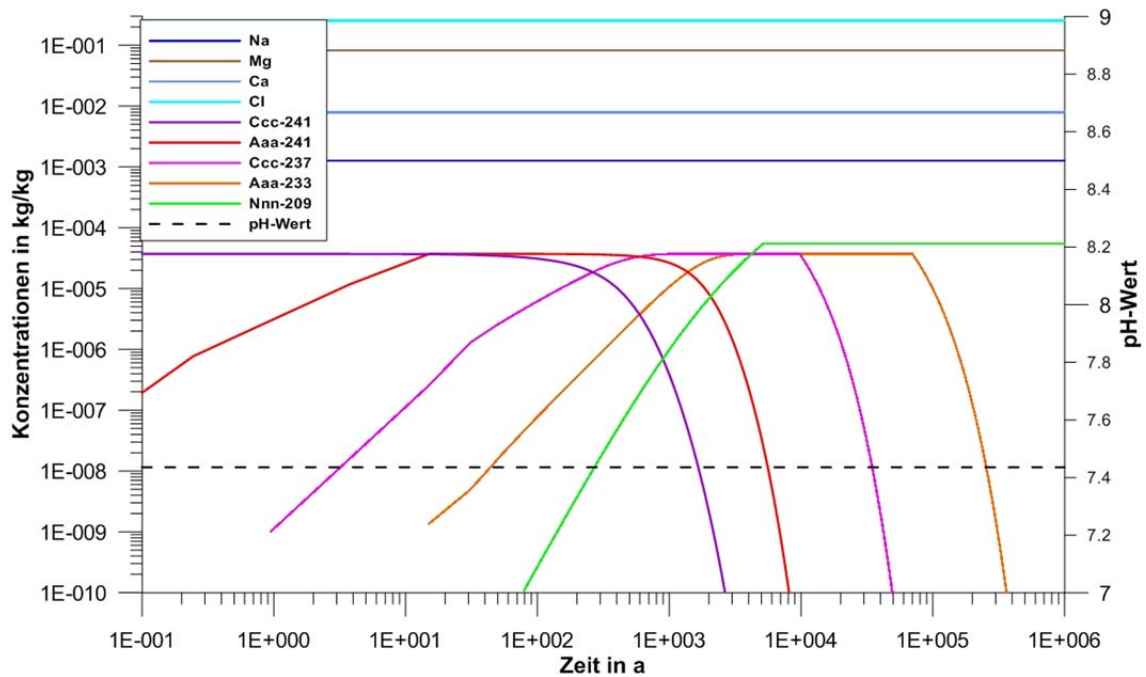


Abb. 4.15 Rechenfall 4: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung

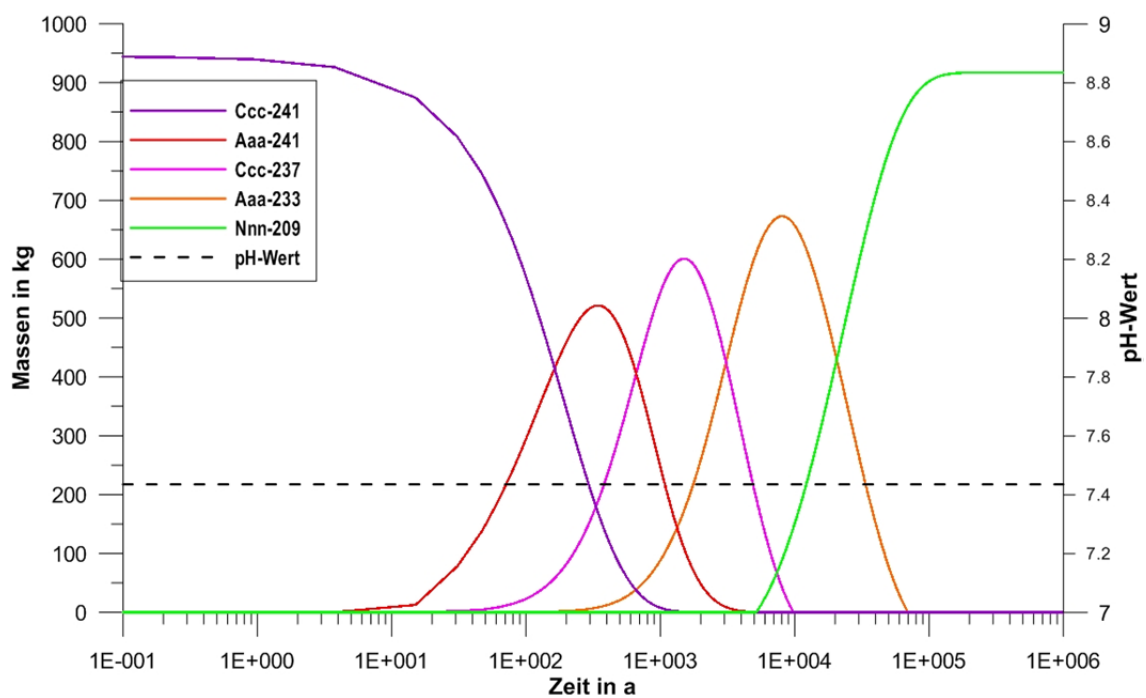


Abb. 4.16 Rechenfall 4: Massen der Komponenten im Feststoff

4.2 Ergebnisse der Rechenfälle zur Löslichkeit unter Berücksichtigung von Transportvorgängen

Die in Kap. 3.4.5.2 beschriebenen Transportrechnungen sind Beispiele für eine praktische Anwendung der Kopplung MARNIE/PHREEQC. Ein Radionuklid wird in der Einlagerungskammer innerhalb des ersten Zeitschritts, d.h. quasi instantan, aus einer Abfallmatrix in eine gesättigte NaCl-Lösung freigesetzt. Im Rechenfall 5 wird dieses „Radionuklid“ als nicht radioaktiv angenommen, im Rechenfall 6 ist es das Mutternuklid der beschriebenen fiktiven Zerfallskette (Kap. 3.4.2).

Der Transport der gelösten Radionuklide erfolgt durch Advektion, Diffusion und Dispersion durch den ebenfalls mit gesättigter NaCl-Lösung gefüllten Verschluss der Einlagerungskammer in die angrenzende Abdichtung, die initial im ersten Abschnitt gesättigte $MgCl_2$ -Lösung und im 2. Abschnitt gesättigte $MgCl_2$ -Lösung mit einem Anteil von $0,3 \text{ mol/kg}_{\text{Wasser}} \text{ CaCl}_2$ enthält. Am Ende der Abdichtung erfolgt der Übertritt in die Umgebung, der durch eine Druckrandbedingung spezifiziert ist. Für die Diffusion wird ein offener Rand angenommen, so dass ein hoher Konzentrationsgradient in die Umgebung berechnet wird. Die Elemente Na, Cl, Mg und Ca werden ausschließlich advektiv transportiert. Eine Diffusion dieser Elemente wird aus den in Kap. 3.4.5.2 beschriebenen Gründen nicht berücksichtigt. In der Einlagerungskammer wird die Ladungsbilanz standardmäßig über den pH-Wert ausgeglichen, im Verschluss und der Abdichtung durch Chlorid (Kap. 3.3.8).

4.2.1 Transportvorgänge

Im Folgenden werden die in den Rechenfällen 5 und 6 ablaufenden relevanten physikalischen Prozesse und Transportvorgänge kurz beschrieben. Die Konvergenz der Hohlraumvolumina und die dadurch bedingte Kompaktion des Salzgrusversatzes induzieren zu Beginn der Transportrechnungen einen Massenstrom von ca. 14 kg/a aus der Einlagerungskammer in den Verschluss. Dieser erhöht sich beim Übergang in die Abdichtungsstrecke und dem anschließenden Transport durch die Abdichtung in die Umgebung aufgrund der Kompaktion des Versatzmaterials im Verschluss auf ca. 16 kg/a . Durch die Konvergenz wird der Salzgrusversatz in der Einlagerungskammer und im Verschluss weiter kompaktiert. Aus diesem Grund wird die Konvergenz durch den sich ab einer Versatzporosität von 30 % aufbauenden Stützdruck des Versatzes behindert, so dass die Konvergenzrate innerhalb des Simulationszeitraumes zurückgeht. Beträgt

die Konvergenzrate zu Beginn der Rechnungen in der Einlagerungskammer $5 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ und im Verschluss $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$, so sind die Konvergenzraten am Ende des Simulationszeitraumes auf $3 \cdot 10^{-8} \text{ a}^{-1}$ respektive $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ a}^{-1}$ abgefallen. Die höhere Konvergenzrate in der Einlagerungskammer zu Beginn der Rechnung ist durch die größere Anfangsporosität des enthaltenen Versatzes bedingt, da dieser mit 50 % oberhalb der für den Beginn der Stützwirkung des Versatzes festgelegten Grenzporosität von 30 % liegt. Im Verschluss dagegen setzt die Stützwirkung des Versatzes unmittelbar ein, da hier die Anfangsporosität des vorkompaktierten Salzgruses 20 % beträgt. Der Massenstrom nimmt nach 1 Million Jahren am Ausgang der Einlagerungskammer auf $5 \cdot 10^{-2} \text{ kg/a}$ und beim Austritt aus dem Verschluss auf $7 \cdot 10^{-2} \text{ kg/a}$ ab. Durch die Konvergenz reduziert sich das Porenvolumen der Einlagerungskammer von anfangs 1000 m^3 auf 16 m^3 , im Verschluss von 160 m^3 auf 8 m^3 .

Die Analyse der Transportmechanismen zeigt, dass am Anfang des Simulationszeitraumes die Radionuklide ungefähr zu gleichen Teilen advektiv und diffusiv aus der Einlagerungskammer transportiert werden. Nach ca. 1 000 Jahren geht jedoch der diffusive Anteil zurück, da durch den Anstieg der Konzentration der Radionuklide im Verschluss der Konzentrationsgradient abnimmt. Der Transport erfolgt ab diesem Zeitpunkt hauptsächlich advektiv. Mit fortschreitender Konvergenz setzt jedoch nach ca. 70 000 Jahren die Stützwirkung des Versatzes in der Einlagerungskammer ein, so dass der Anteil des advektiven Transportes ab diesem Zeitpunkt zurückgeht, wohingegen der Beitrag des diffusiven Transportes wieder ansteigt. Nach 1 Million Jahren schließlich erfolgt der Transport aus der Einlagerungskammer fast ausschließlich durch Diffusion.

Im Verschluss und der Abdichtung werden die Radionuklide überwiegend advektiv transportiert, erst nach ca. 200 000 Jahren überwiegt hier der diffusive Anteil. Der Transport aus der Abdichtung in die Umgebung erfolgt während des gesamten Simulationszeitraumes hauptsächlich diffusiv, da MARNIE wie bereits beschrieben von einem offenen Rand ausgeht, so dass ein großer Konzentrationsgradient und damit hoher Diffusionsstrom berechnet wird.

4.2.2 Rechenfall 5: Transport eines stabilen Elementes

Im Rechenfall 5 wird angenommen, dass in der Einlagerungskammer 1000 kg des stabilen Elementes Ccc mit den Eigenschaften von Cm quasi instantan innerhalb des ersten Zeitschrittes in gesättigte NaCl-Lösung freigesetzt und durch die Abdichtung in die Umgebung transportiert wird. Die Konzentration dieser Komponente in der Lösung wird ausschließlich durch die Zusammensetzung der salinaren Lösungen in den einzelnen Streckenabschnitten bestimmt.

Abb. 4.17 bis Abb. 4.24 zeigen als Ergebnis dieser Transportrechnung die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen in der Lösung und der im Feststoff gebundenen Massen der von MARNIE berechneten Komponenten in der Einlagerungskammer, im Verschluss der Einlagerungskammer und in den beiden Abschnitten der Abdichtungsstrecke. Die Konzentrationen und die im Feststoff gebundenen Massen der Bestandteile der salinaren Lösungen sind dabei ebenfalls dargestellt, zusätzlich der pH-Wert der Lösung.

Die in Abb. 4.17 und Abb. 4.18 dargestellten Zeitverläufe der Konzentrationen, des pH-Wertes und der im Feststoff gebundenen Massen der Komponenten in der Einlagerungskammer sind nahezu konstant. Die minimalen Unterschiede, die dem detaillierten MARNIE-Output entnommen werden können, sind nicht erkennbar. Da die Festphase Halit bis zum Ende des Simulationszeitraumes erhalten bleibt, liegt in der Einlagerungskammer während des gesamten Zeitraumes gesättigte NaCl-Lösung vor.

Der Ladungsausgleich in der Einlagerungskammer erfolgt standardmäßig über den pH-Wert (Kap. 3.3.8). Wie im Rechenfall 1 fallen direkt nach der quasi instantanen Freisetzung 999 kg der freigesetzten 1000 kg Ccc als $\text{Ccc}(\text{OH})_3(\text{am})$ aus, lediglich 1 kg verbleibt in der Lösung. Dies entspricht einer Konzentration von $8,2 \cdot 10^{-7}$ kg/kg. Diese Sättigung bleibt genau wie der pH-Wert von 8,64 während des gesamten Simulationszeitraumes konstant. Durch die Konvergenz wird das Porenvolumen und damit auch die gelöste Masse reduziert, so dass diese von ca. 1 kg zu Beginn der Rechnung auf nur noch 0,02 kg nach 1 Million Jahren abnimmt. Die restlichen 0,98 kg sind folglich mit der Lösung advektiv aus der Kammer transportiert worden.

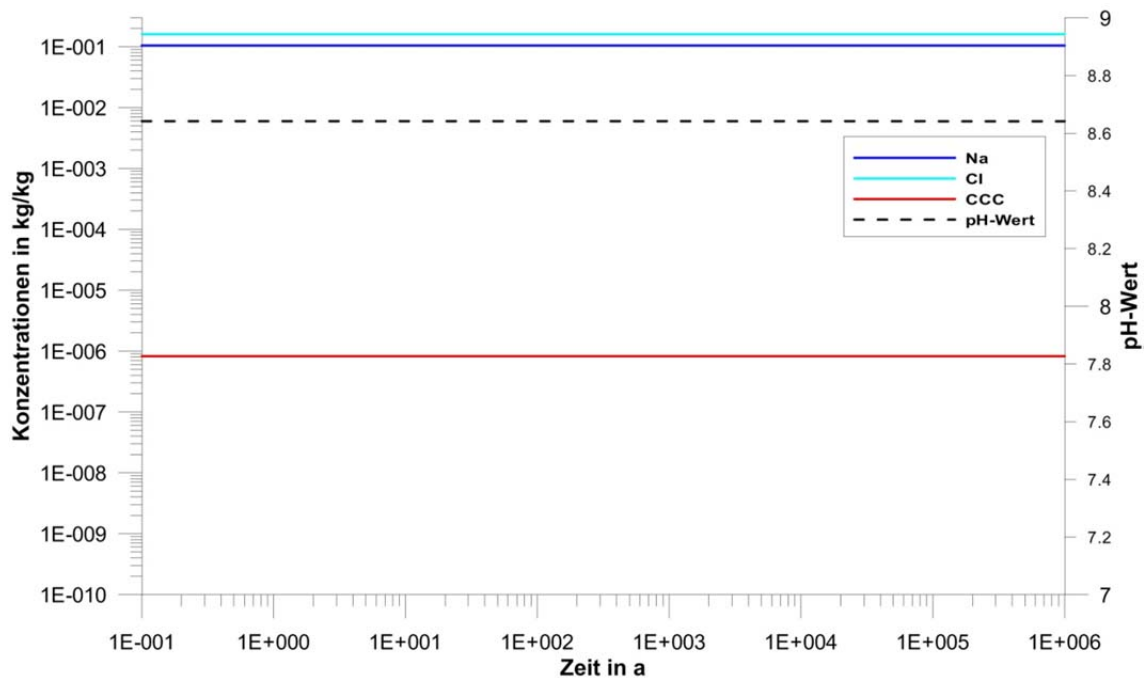


Abb. 4.17 Rechenfall 5: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Einlagerungskammer

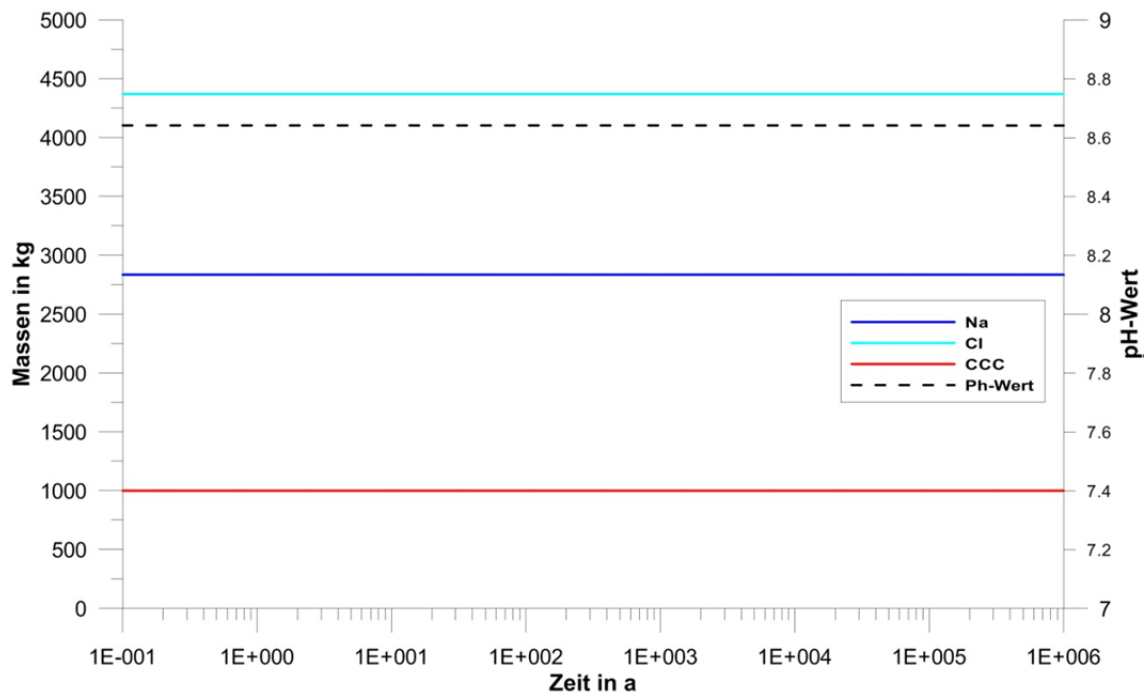


Abb. 4.18 Rechenfall 5: Massen der Komponenten im Feststoff der Einlagerungskammer

Die im Feststoff gebundene Masse Ccc nimmt allerdings innerhalb des Simulationszeitraumes von 999 kg auf 998,5 kg ab (in Abb. 4.18 aufgrund des minimalen Unterschiedes nicht zu erkennen), d. h. 0,5 kg sind wieder in Lösung gegangen. Da kein Zerfall stattfindet und durch die Konvergenz des Hohlraumvolumens lediglich der Anteil der gelösten Masse des Elementes Ccc advektiv aus der Einlagerungskammer transportiert wird, der proportional zur Reduktion des Porenvolumens der Einlagerungskammer ist, müsste bei ausschließlich advektivem Transport ebenso wie die Konzentration des Elementes Ccc in der Lösung auch die im Feststoff gebundene Masse konstant bleiben. Aufgrund von Diffusionsvorgängen wird jedoch zusätzliches Ccc aus der Einlagerungskammer transportiert, so dass die äquivalente Masse des Ccc aus dem Feststoff wieder in Lösung geht. Die Analyse des MARNIE-Outputs zeigt, dass die innerhalb des Simulationszeitraumes aus dem Feststoff gelösten 0,5 kg genau der Masse entsprechen, die diffusiv aus der Einlagerungskammer heraus transportiert wird. Insgesamt werden also 1,48 kg des freigesetzten Ccc sowohl advektiv als auch diffusiv aus der Einlagerungskammer in den Verschluss transportiert.

Abb. 4.19 und Abb. 4.20 zeigen die Zeitverläufe der Konzentrationen und der im Feststoff gebundenen Massen der Komponenten im Verschluss der Einlagerungskammer. Aus der Einlagerungskammer wird gesättigte NaCl-Lösung in den bereits initial mit gesättigter NaCl-Lösung gefüllten Verschluss nachgeliefert. Deshalb bleibt die Na- und die Cl-Konzentration trotz des durch die Konvergenz bedingten advektiven Transportes der NaCl-Lösung aus dem Verschluss in die Abdichtung bis zum Ende des Simulationszeitraumes nahezu konstant. Dies gilt ebenso für die im Feststoff als Halit gebundenen Massen von Na und Cl.

Die Konzentration des aus der Einlagerungskammer in den Verschluss transportierten stabilen Nuklids Ccc steigt ab ca. 1 Jahr in der Lösung solange kontinuierlich an, bis nach ca. 70 000 Jahren der maximale Wert von $8 \cdot 10^{-7}$ kg/kg erreicht ist. Diese Konzentration bleibt bis ca. 100 000 Jahre konstant und fällt anschließend transportbedingt bis zum Ende des Simulationszeitraums stetig auf einen Wert von $2,5 \cdot 10^{-7}$ kg/kg ab. Der pH-Wert der Lösung steigt mit der signifikanten Zunahme der Ccc-Konzentration ab ca. 300 Jahren von 6,96 auf 8,24 nach 70 000 Jahren an. Parallel zur Abnahme der Ccc-Konzentration ab ca. 100 000 Jahren reduziert sich der pH-Wert nach 1 Million Jahren wieder auf 7,85. Im Verschluss erfolgt keine Ausfällung von Ccc. Am Ende des Simulationszeitraumes sind noch 0,003 kg Ccc in der Lösung enthalten. Die aus der Einlagerungskammer in den Verschluss transportierten 1,48 kg Ccc werden folglich fast vollständig mit der Lösung weiter in die Abdichtung transportiert.

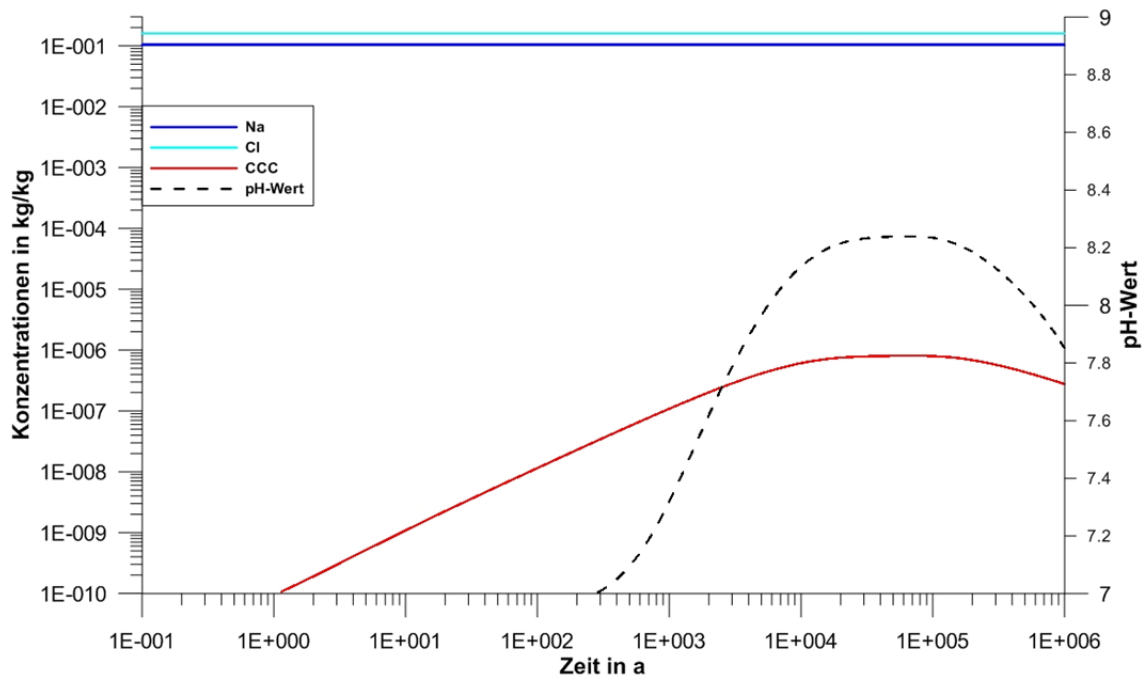


Abb. 4.19 Rechenfall 5: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung im Verschluss der Einlagerungskammer

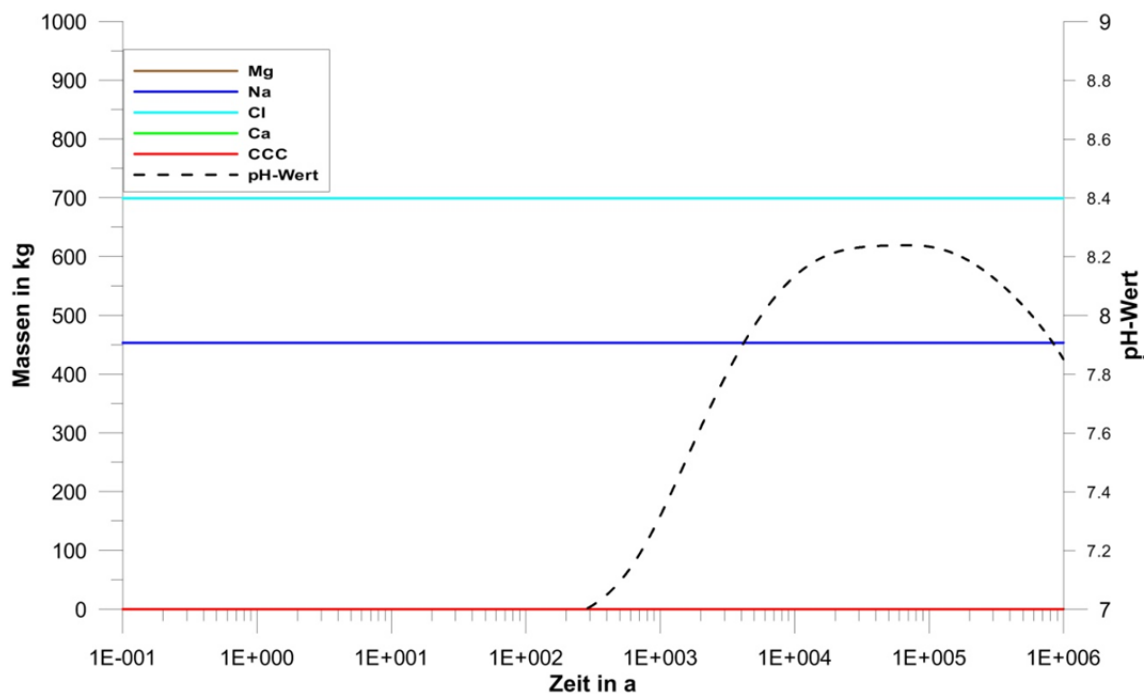


Abb. 4.20 Rechenfall 5: Massen der Komponenten im Feststoff im Verschluss der Einlagerungskammer

Abb. 4.21 und Abb. 4.22 zeigen die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen und der im Feststoff gebundenen Massen der Komponenten im initial mit gesättigter MgCl_2 -Lösung gefüllten ersten Teil der Abdichtung. Diese Lösung vermischt sich sukzessive mit der aus dem Verschluss der Einlagerungskammer in die Abdichtung transportierten gesättigten NaCl -Lösung einschließlich des bereits aus der Einlagerungskammer in den Verschluss gelangten fiktiven Radionuklids Ccc. Aus dem ersten Teil der Abdichtung erfolgt der Weitertransport dieser Lösung in den zweiten Teil der Abdichtung.

Der genauen Analyse der Abb. 4.21 ist zu entnehmen, dass bereits ab ca. 400 Jahren die Konzentrationen von Mg und Cl in der Lösung parallel zum Anstieg der Konzentration des aus dem Verschluss einströmenden Na abnehmen. Dieser Trend verstärkt sich mit der weiteren deutlichen Zunahme der Na-Konzentration und ist ab ca. 10 000 Jahren deutlich zu erkennen. Nach ca. 40 000 Jahren übersteigt die Na- die Mg-Konzentration. Dieser Zeitpunkt ist in Abb. 4.21 als Schnittpunkt der zugehörigen Kurven gut sichtbar. Der Anstieg der Na-Konzentration setzt sich anschließend ebenso wie die gleichzeitige Abnahme der Mg- und Cl-Konzentration fort. Ab ca. 100 000 Jahren verlangsamt sich sukzessive der Anstieg der Na- Konzentration und damit der parallele Abfall der Mg- und Cl-Konzentration, da aufgrund der abnehmenden Konvergenzrate in der Einlagerungskammer und dem Verschluss (Kap. 4.2.1) der Einstrom von NaCl -Lösung immer weiter abnimmt. Nach ca. 400 000 Jahren ist der Einstrom auf einen so geringen Wert zurückgegangen, dass die Na-, Mg- und Cl-Konzentrationen einen annähernd stationären Wert annehmen. Die Konzentration des aus dem Verschluss eingeströmten Ccc zeigt erst ab ca. 2 000 Jahren einen deutlichen Anstieg und erreicht nach ca. 90 000 Jahren ihr Maximum von $6 \cdot 10^{-7}$ kg/kg innerhalb des Simulationszeitraumes. Anschließend sinkt die Ccc-Konzentration allmählich wieder ab, bis sie nach 1 Million Jahren bei ca. $1 \cdot 10^{-7}$ kg/kg liegt.

Der voreingestellte pH-Wert der Lösung steigt von ca. 7 zu Beginn der Rechnung parallel zur Zunahme der Na-Konzentration nach ca. 100 Jahren auf ca. 7,4 und weiter nach ca. 820 Jahren auf 7,46. Ab diesem Zeitpunkt zeigt der pH-Wert einen signifikanten Anstieg und erreicht nach ca. 100 000 Jahren einen Wert von 8,54. Anschließend verlangsamt sich der Anstieg wieder; am Ende des Simulationszeitraumes beträgt der pH-Wert 8,7. Ursache der Änderung des pH-Wertes in der Lösung ist die Änderung der Zusammensetzung der im ersten Teil der Abdichtung enthaltenen salinaren Lösung durch den Einstrom der gesättigten NaCl -Lösung.

Die Analyse der Abb. 4.22 zeigt, dass Cl während des gesamten Simulationszeitraumes im Feststoff vorliegt. Allerdings sind die Mengen anfangs klein und nehmen zwischenzeitlich ab ca. 120 Jahren sogar weiter ab. Ab ca. 620 Jahren wird aus dem aus dem Verschluss der Einlagerungskammer in die Abdichtung transportierten Na und Cl die Festphase Halit gebildet, folglich nimmt die im Feststoff gebundene Masse Cl wieder zu. Die Masse an Halit und damit die im Feststoff gebundenen Massen Na und Cl steigen ab diesem Zeitpunkt bis zum Ende des Simulationszeitraumes aufgrund der weiterhin aus dem Verschluss einströmenden NaCl-Lösung stark an (Abb. 4.22). Die im Feststoff vorhandenen Mg-Massen sind so gering, dass sie in Abb. 4.22 kaum zu erkennen sind. Dem detaillierten PHREEQC-Ausdruck ist zu entnehmen, dass Mg bis ca. 270 Jahre ausschließlich als Bischofit im Feststoff vorliegt. Im Zeitraum von ca. 270 bis ca. 820 Jahren befindet sich Mg vollständig in Lösung. Ab ca. 820 Jahren bis zum Ende des Simulationszeitraumes entsteht als Mg-Festphase ausschließlich Mg-Oxychlorid. Bischofit wird nicht mehr gebildet. Dies führt zu dem beschriebenen signifikanten Anstieg des pH-Wertes ab ca. 820 Jahren.

Die Ursache für die Abnahme der Mg-, Cl- und Ccc-Konzentrationen in der Lösung zu späteren Zeiten kann sowohl der Abtransport dieser Komponenten aus dem ersten Teil der Abdichtung in den zweiten Teil als auch eine vermehrte Ausfällung durch die Änderung des geochemischen Milieus sein. Da sowohl Mg als auch Cl fast während des gesamten Simulationszeitraumes als Festphasen vorliegen, wird die Abnahme der Mg- und Cl-Konzentrationen in der Lösung im Wesentlichen durch den Einstrom der gesättigten NaCl-Lösung bewirkt. Die Ccc-Konzentration nimmt nach Erreichen des Maximums bei ca. 90 000 Jahren ab, da zu späteren Zeiten (Kap. 4.2.1) mehr Ccc in den zweiten Teil der Abdichtung diffundiert, als aus dem Verschluss nachgeliefert wird.

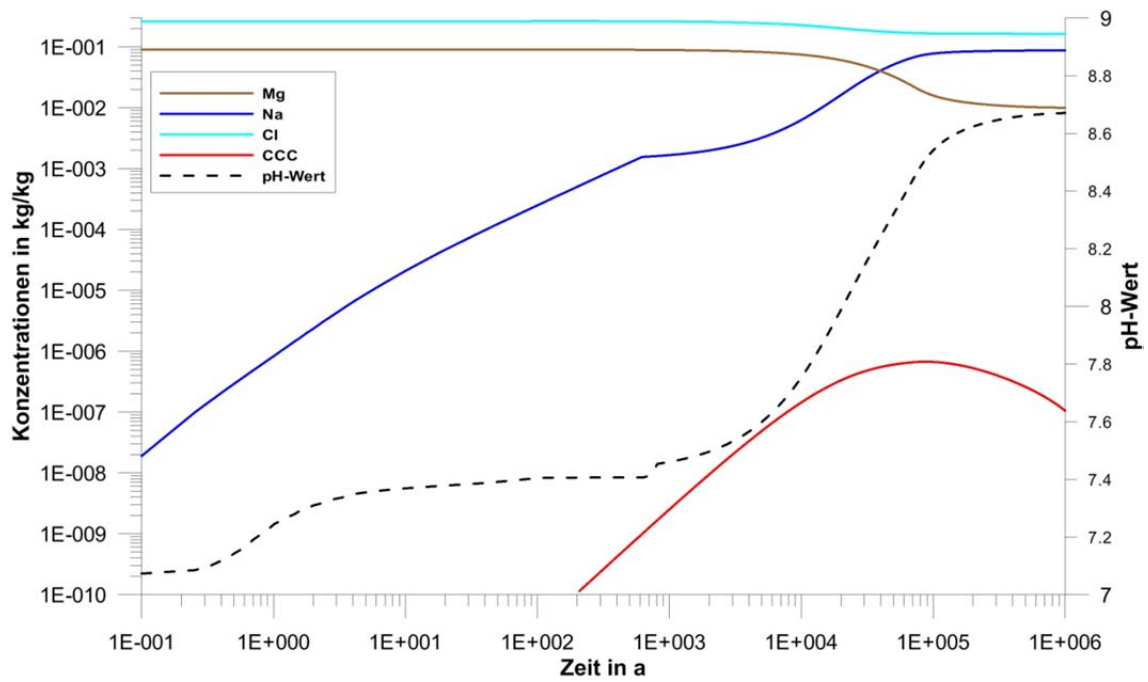


Abb. 4.21 Rechenfall 5: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Abdichtung Teil 1

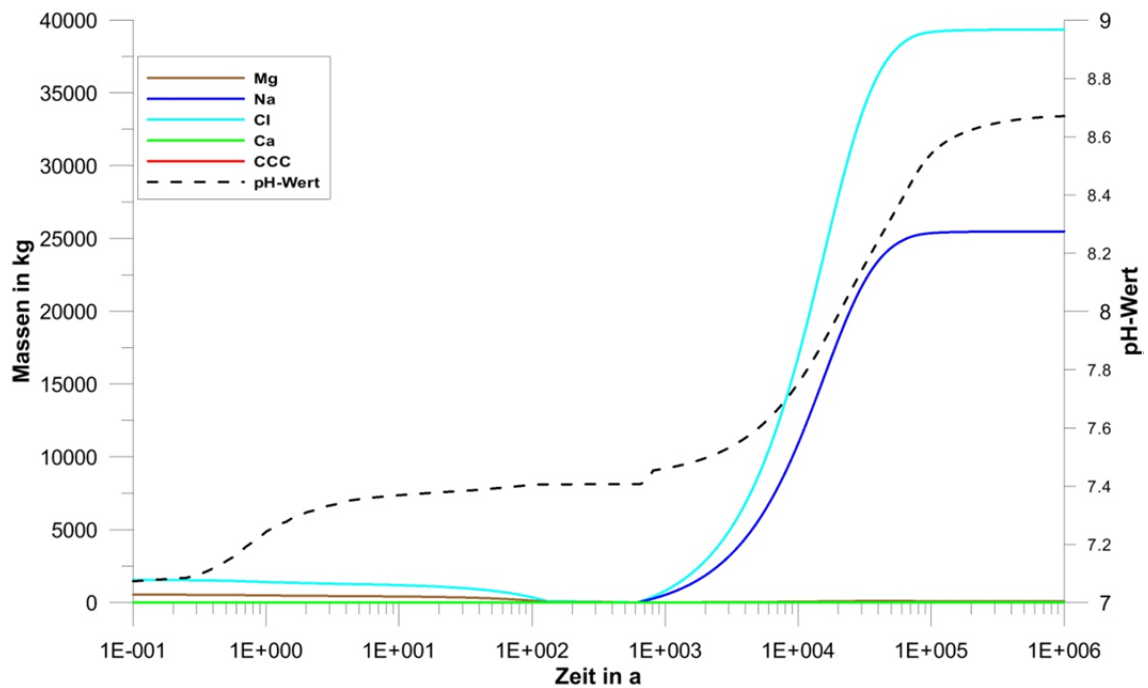


Abb. 4.22 Rechenfall 5: Massen der Komponenten im Feststoff der Abdichtung Teil 1

In den Abb. 4.23 und Abb. 4.24 wird die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen und der im Feststoff gebundenen Massen der Komponenten für den zweiten Teil der Abdichtung, der initial gesättigte MgCl_2 -Lösung mit einem zusätzlichen Anteil von $0,3 \text{ mol/kg}_{\text{Wasser}} \text{CaCl}_2$ enthält, dargestellt.

Aus dem ersten Teil der Abdichtung gelangen sowohl Mg, Na und Cl als auch das fiktive stabile Radionuklid Ccc in den zweiten Teil der Abdichtung. Anschließend werden sie mit dem initial vorhandenen Ca in die Umgebung transportiert. Die Mischung der salinaren Lösungen zeigt für Mg und Cl ein ähnliches Verhalten wie im ersten Teil der Abdichtung (Abb. 4.23, Abb. 4.21). Sowohl die Mg- als auch die Cl-Konzentrationen fallen mit dem Anstieg der Na-Konzentration ab. Dies ist ab ca. 20 000 Jahren besonders ausgeprägt. Wie im ersten Teil der Abdichtung ist die Abnahme der Mg- und Cl-Konzentration auf den Einstrom der gesättigten NaCl-Lösung zurückzuführen. Die Elemente Mg und Cl sind während des gesamten Simulationszeitraums in Festphasen vorhanden (Abb. 4.24).

Die Massen dieser Elemente im Feststoff variieren allerdings stark und sinken zwischen ca. 10 000 Jahren und 14 000 Jahren bis fast auf Null ab (Abb. 4.24). Dies erfolgt wie im ersten Teil der Abdichtung mit dem Beginn der Ausfällung von NaCl als Halit. Mg liegt vor Beginn der Ausfällung von Halit bis ca. 14 000 Jahre in den Festphasen Bischofit und Mg-Oxychlorid vor, danach bis zum Ende des Simulationszeitraumes ausschließlich als Mg-Oxychlorid.

Festphasen, die Ca oder Ccc enthalten, werden nicht gebildet (Abb. 4.24). Der Rückgang der Konzentrationen dieser Elemente ist folglich auf den Stofftransport aus der Abdichtung in die Umgebung zurückzuführen. Die Konzentration des fiktiven stabilen Radionuklids Ccc steigt ab ca. 2 000 Jahren signifikant an und erreicht nach ca. 83 000 Jahren einen maximalen Wert von $3 \cdot 10^{-7} \text{ kg/kg}$. Anschließend fällt die Konzentration durch den Transport in die Umgebung wieder ab, nach 1 Million Jahren liegt Ccc noch in einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-8} \text{ kg/kg}$ vor.

Der pH-Wert der Lösung beträgt anfänglich 7,13 und steigt nahezu instantan auf 7,44 an. Dieser Wert bleibt bis ca. 14 000 Jahre konstant, anschließend steigt er parallel zur Zunahme der Na-Konzentration auf einen Wert von 8,3 nach ca. 100 000 Jahren an. Wie im ersten Teil der Abdichtung verlangsamt sich anschließend der Anstieg, nach 1 Million Jahren wird ein pH-Wert von 8,4 erreicht. Der signifikante pH-Wert Anstieg

nach 14 000 Jahren fällt zeitlich mit dem Beginn der vermehrten Bildung der Mg-Festphase Mg-Oxychlorid zusammen.

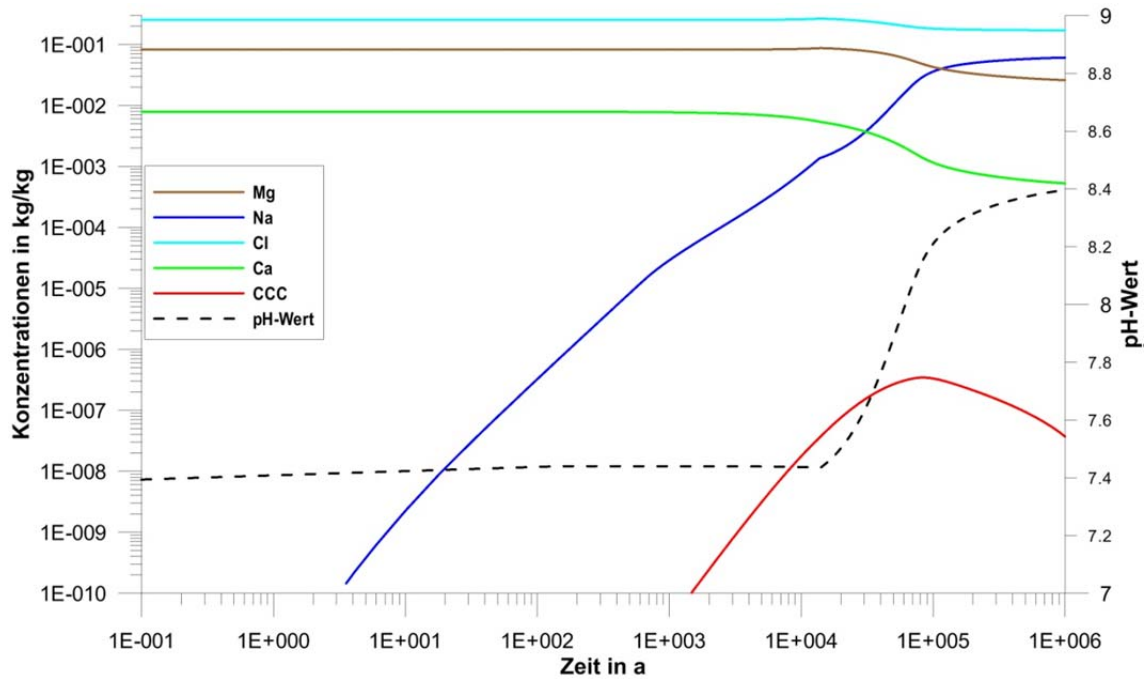


Abb. 4.23 Rechenfall 5: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Abdichtung Teil 2

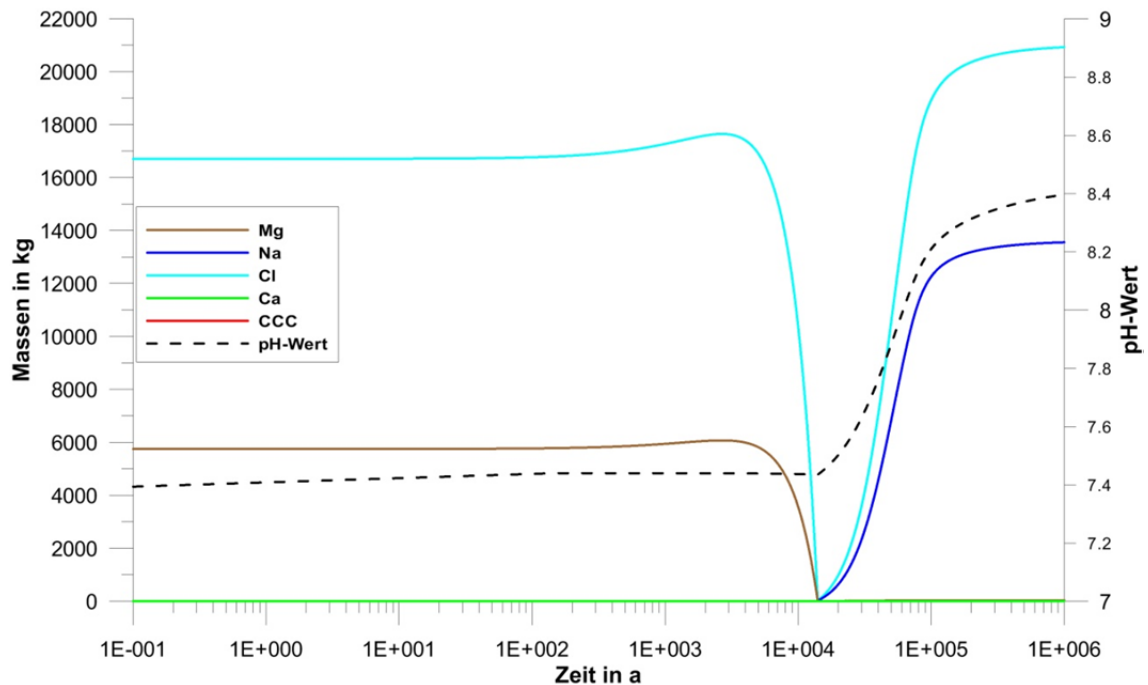


Abb. 4.24 Rechenfall 5: Massen der Komponenten im Feststoff der Abdichtung Teil 2

Als Ergebnis des Rechenfalls 5 ist festzuhalten, dass von den aus der Einlagerungskammer in den Verschluss transportierten ca. 1,48 kg Ccc nach 1 Million Jahren ca. 1,42 kg in die Umgebung gelangen, die restlichen 0,06 kg befinden sich in der im Verschluss und der Abdichtung enthaltenen Lösung. Mit 998,5 kg bleibt der Großteil der freigesetzten 1000 kg Ccc im Feststoff der Einlagerungskammer gebunden, wenn in der Einlagerungskammer der Ladungsausgleich über den pH-Wert erfolgt (siehe Kap. 4.1.1). In der Lösung der Einlagerungskammer befinden sich am Ende des Simulationszeitraumes noch 0,02 kg.

4.2.3 Rechenfall 6: Transport von Radionukliden

Im Rechenfall 6 wird die Freisetzung des Mutternuklids Ccc-241 der fiktiven Zerfallskette (Kap. 3.4.2) in der Einlagerungskammer simuliert. Damit wird im Gegensatz zum Rechenfall 5 auch der radioaktive Zerfall berücksichtigt. Alle anderen Modellannahmen und Randbedingungen sind identisch mit denen des Rechenfalls 5. Die Konzentrationen der Komponenten in der Lösung werden damit im Rechenfall 6 sowohl durch die unterschiedliche Zusammensetzung der salinaren Lösungen als auch durch die aufgrund des Zerfalls variierenden Anteile der Radionuklide in der Lösung bestimmt. Abb. 4.27 bis Abb. 4.32 zeigen die Ergebnisse dieser Transportrechnung. Wie im Rechenfall 5 wird die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen in der Lösung und der im Feststoff gebundenen Massen aller MARNIE-Komponenten in der Einlagerungskammer, im Verschluss der Einlagerungskammer und in den beiden Abschnitten der Abdichtungsstrecke dargestellt, zusätzlich die pH-Werte. Das Transportverhalten und die Löslichkeit der Elemente Na, Cl, Mg und Ca sowie die aus diesen Elementen gebildeten Festphasen in den einzelnen Abschnitten der Transportstrecke zeigen keine Unterschiede zu den im Rechenfall 5 ermittelten Ergebnissen und können deshalb der ausführlichen Beschreibung in Kap. 4.2.2 entnommen werden.

Abb. 4.25 und Abb. 4.26 zeigen die Ergebnisse der gekoppelten Berechnungen für die Einlagerungskammer. Aufgrund der Berücksichtigung des Zerfalls im Rechenfall 6 variieren die Konzentrationen der Radionuklide in der Lösung (Abb. 4.25) und unterscheiden sich deshalb von den Ergebnissen des Rechenfalls 5 (Abb. 4.17), in dem die Konzentration des freigesetzten stabilen Radionuklids einen konstanten Verlauf zeigt.

Interessant ist jedoch der Vergleich der zeitlichen Entwicklung der pH-Werte. Im Rechenfall 5 ist dieser während des gesamten Simulationszeitraumes konstant

(pH = 8,64), wohingegen im Rechenfall 6 der pH-Wert aufgrund der variablen Anteile der unterschiedlichen Radionuklide in der Lösung von anfangs 8,64 auf 8,77 und ab ca. 320 Jahren auf 8,82 ansteigt. Dieser Wert wird bis ca. 24 000 Jahren beibehalten. Danach fällt der pH-Wert bis ca. 50 000 Jahre auf 8,74 und bis ca. 170 000 Jahren auf 8,62 ab. Anschließend bleibt dieser Wert bis zum Ende des Simulationszeitraumes konstant (Abb. 4.25).

Die Entwicklung der Konzentrationen in der Lösung und des pH-Wertes (Abb. 4.25) sind identisch mit den im Rechenfall 1 (Abb. 4.1) berechneten, obwohl im Rechenfall 1 kein Transport stattfindet. Dies ist aus folgenden Gründen plausibel: Im Rechenfall 1 wird ebenfalls das Mutternuklid Ccc-241 in gesättigte NaCl-Lösung freigesetzt und der Zerfall berücksichtigt. Wie bereits bei der Beschreibung des Rechenfalls 5 in Kap. 4.2.2 dargestellt, wird durch den durch die Konvergenz induzierten Transport immer genau die der Reduktion des Porenvolumens der Einlagerungskammer entsprechende gelöste Masse der Radionuklide advektiv aus der Einlagerungskammer transportiert, so dass bei einem rein advektiven Transport die Konzentrationen der Radionuklide in der Lösung und damit auch die im Feststoff gebundenen Massen konstant bleiben.

Auch durch diffusiven Transport werden im Rechenfall 6 die Konzentrationen der Radionuklide in der Lösung nicht verändert. Da der Hauptanteil der freigesetzten Masse des Mutternuklids und auch der durch den Zerfall gebildeten Massen der Tochternuklide in den Festphasen vorliegt (Abb. 4.28), wird der diffusiv aus der Einlagerungskammer transportierte Anteil durch Nachlösen der entsprechenden Masse aus der Festphase ersetzt, so dass die Radionuklide während des gesamten Simulationszeitraums in der Sättigung sind. Die Änderung der Konzentrationen wird folglich wie im Rechenfall 1 ausschließlich durch den Zerfall verursacht. Infolgedessen gilt die für den Rechenfall 1 vorgenommene ausführliche Beschreibung der zeitlichen Entwicklungen der Radionuklidkonzentrationen in der Lösung, des pH-Wertes sowie der gebildeten Spezies auch für die im Rechenfall 6 für die Einlagerungskammer berechneten entsprechenden Größen und kann Kap. 4.1.1 entnommen werden.

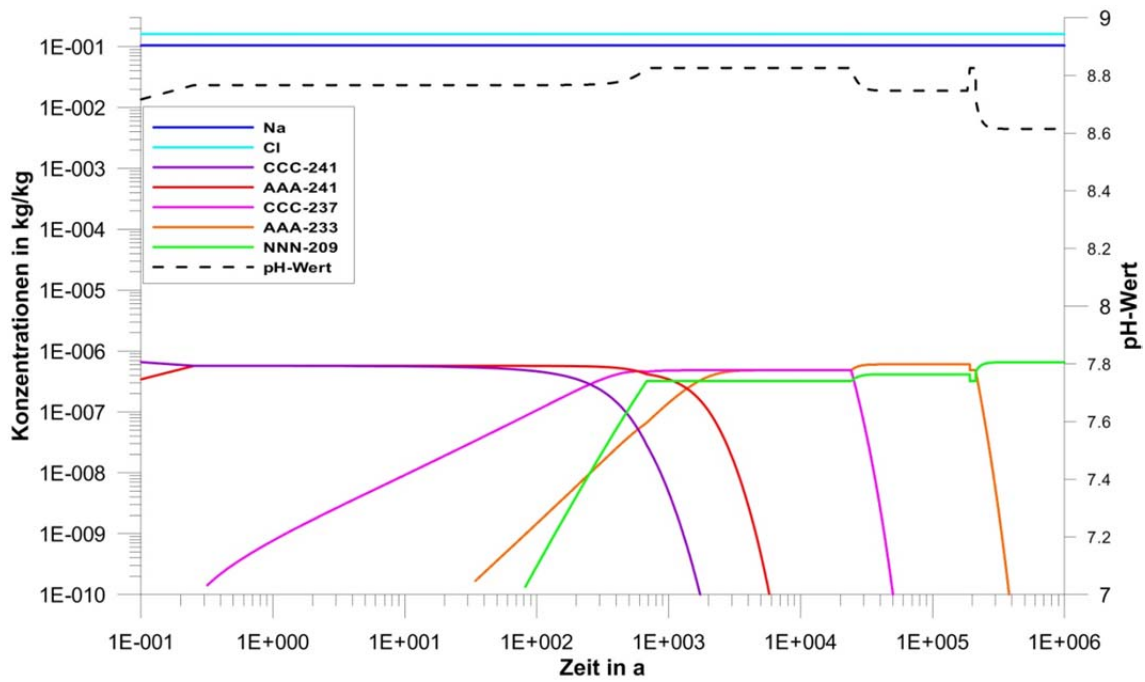


Abb. 4.25 Rechenfall 6: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Einlagerungskammer

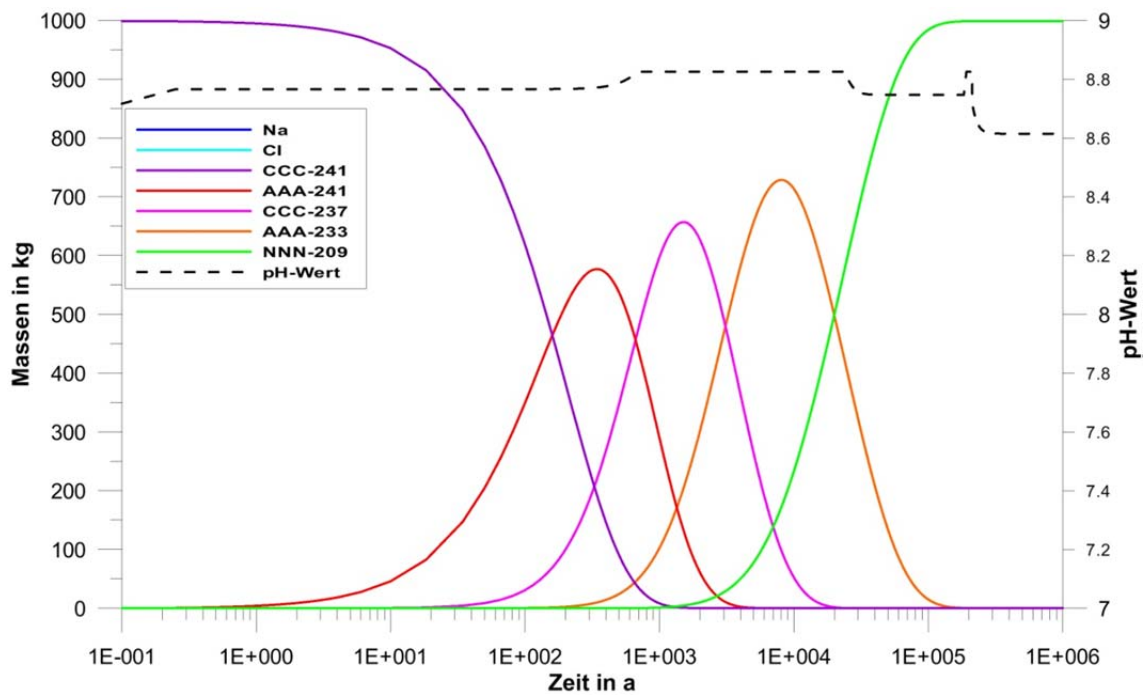


Abb. 4.26 Rechenfall 6: Massen der Komponenten im Feststoff der Einlagerungskammer

Die Zeitverläufe der in den Festphasen gebundenen Massen der Radionuklide in der Einlagerungskammer sind in den Rechenfällen 1 (Abb. 4.2) und 6 (Abb. 4.26) ebenfalls nahezu identisch. Nur aus dem Vergleich der dem MARNIE-Output entnommenen exakten Werte ist zu ersehen, dass am Ende des Simulationszeitraumes im Rechenfall 6 noch 998,2 kg des stabilen Endglieds der fiktiven Zerfallskette Nnn-209 in der Festphase gebunden sind, im Rechenfall 1 jedoch 999 kg. Diese minimale Differenz von 0,8 kg ist eine Folge des beschriebenen Nachlösens der diffusiv aus der Einlagerungskammer transportierten Massen der Radionuklide aus dem Feststoff. Sie hat keinen signifikanten Einfluss auf die in der Einlagerungskammer gebildeten Festphasen und den generellen Zeitverlauf der im Feststoff gebundenen Massen der Radionuklide, so dass die detaillierte Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der in den Festphasen gebundenen Massen der Radionuklide ebenfalls Kap. 4.1.1 entnommen werden kann.

Die Masse der Festphase in der Einlagerungskammer ist im Rechenfall 6 um 0,3 kg geringer als im Rechenfall 5. Dies ist eine Folge der Diffusion der Radionuklide aus der Zerfallsreihe, die im Rechenfall 5 nicht berücksichtigt werden.

In Abb. 4.27 und Abb. 4.28 werden die Zeitverläufe der Konzentrationen und der im Feststoff gebundenen Massen der Komponenten im Verschluss der Einlagerungskammer dargestellt. Die Ladungsbilanz wird hier über Chlorid ausgeglichen. Wie der Abb. 4.28 zu entnehmen ist, findet keine Ausfällung von Radionukliden statt. Die aus der Einlagerungskammer in den Verschluss transportierten Radionuklide bleiben während des gesamten Simulationszeitraums vollständig gelöst. Durch den radioaktiven Zerfall werden sowohl in der Einlagerungskammer als auch im Verschluss Tochternuklide gebildet (Abb. 4.25, Abb. 4.27).

Die Konzentrationen des Mutternuklids Ccc-241 und auch des direkten Tochternuklids Aaa-241, das sich aufgrund der kurzen Halbwertszeit des Mutternuklids (144 Jahre) rasch bildet, steigen bereits nach 2 Jahren kontinuierlich an (Abb. 4.27). Der Konzentrationspeak von Ccc-241 ist mit $8 \cdot 10^{-9}$ kg/kg nach ca. 250 Jahren erreicht. Die Konzentration sinkt anschließend in erster Linie aufgrund des raschen Zerfalls und nur zu einem geringen Anteil wegen des Weitertransports in die Abdichtung schnell wieder ab. Nach ca. 1 500 Jahren ist Ccc-241 nahezu vollständig aus der Lösung verschwunden.

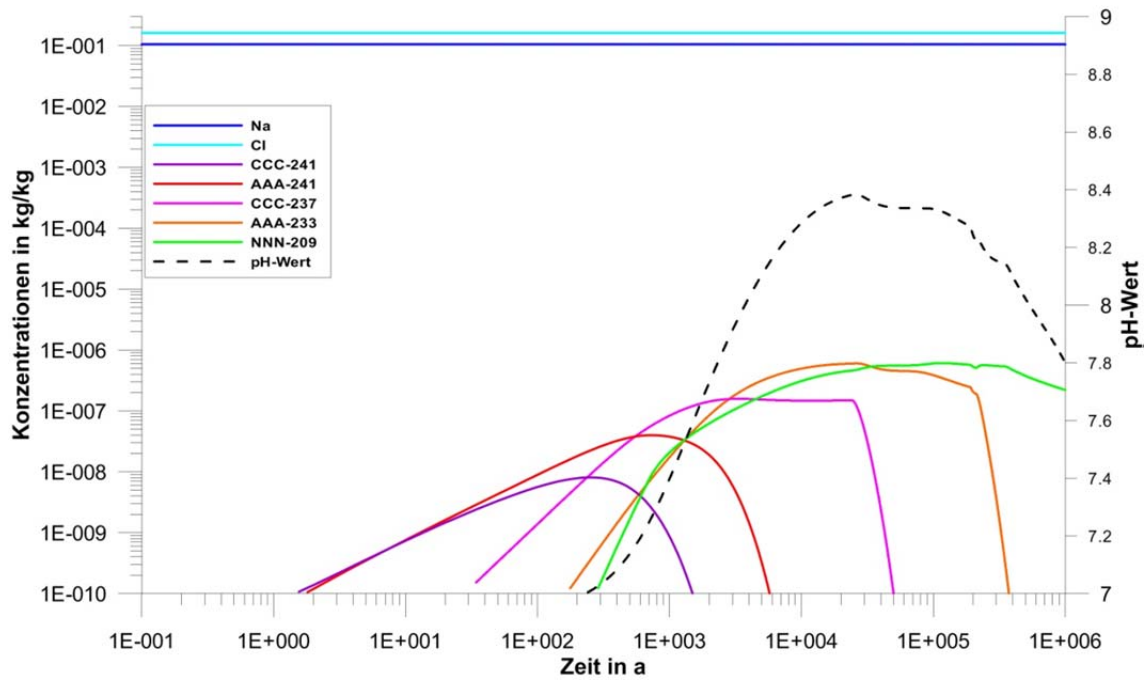


Abb. 4.27 Rechenfall 6: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung im Verschluss der Einlagerungskammer

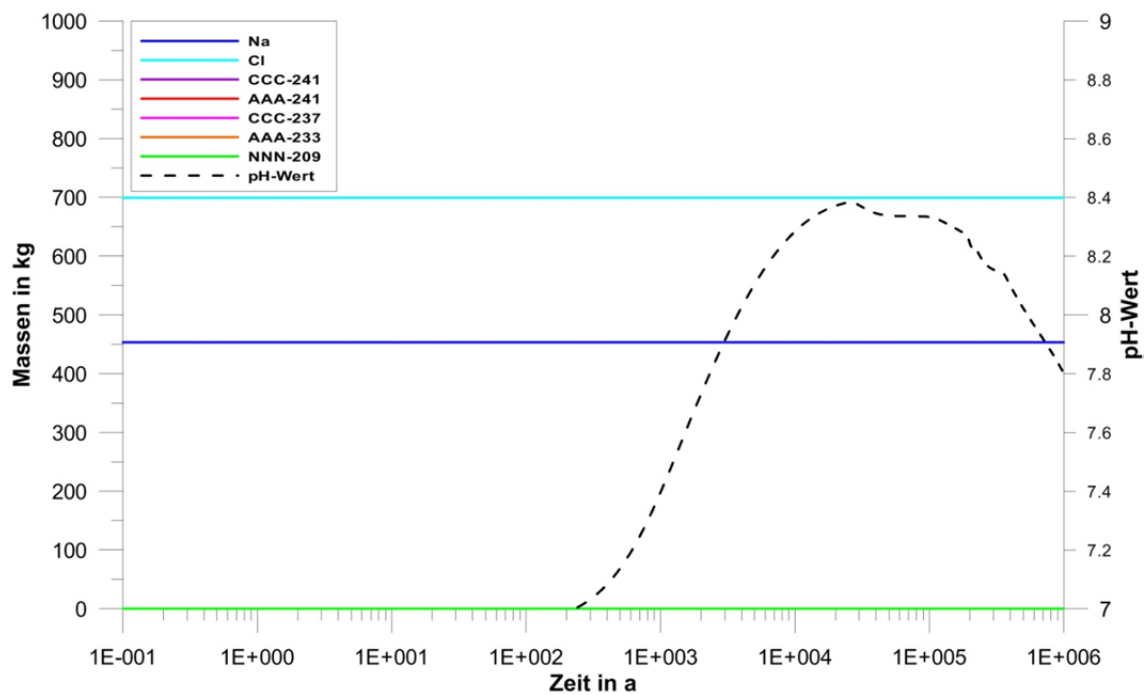


Abb. 4.28 Rechenfall 6: Massen der der Radionuklide im Feststoff im Verschluss der Einlagerungskammer

Die Konzentration von Aaa-241 (Halbwertszeit 432 Jahre) erreicht nach ca. 700 Jahren mit $4 \cdot 10^{-8}$ kg/kg das Maximum. Anschließend erfolgt durch den Zerfall und den Transport in die Abdichtung ein Rückgang der Konzentration. Nach ca. 6 000 Jahren ist Aaa-241 nur noch in Spuren in der Lösung vorhanden. Die Konzentration des durch den Zerfall des Aaa-241 gebildeten Ccc-237 (Halbwertszeit 2 140 Jahre) steigt nach ca. 40 Jahren signifikant an und hat nach ca. 3 000 Jahren das Maximum von ca. $1,6 \cdot 10^{-7}$ kg/kg erreicht, dieser Wert bleibt bis ca. 24 000 Jahre nahezu konstant. Ab diesem Zeitpunkt fällt die Ccc-237-Konzentration kontinuierlich ab. Nach ca. 50 000 Jahren ist Ccc-237 fast vollständig aus der Lösung verschwunden. Das Tochternuklid Aaa-233 (Halbwertszeit 15 860 Jahre) von Ccc-237 zeigt ab ca. 200 Jahren einen nennenswerten Anstieg der Konzentration. Der Konzentrationspeak ist mit $6 \cdot 10^{-7}$ kg/kg nach ca. 25 000 Jahren erreicht, ein signifikanter Abfall der Konzentration erfolgt ab ca. 200 000 Jahren. Bereits ab ca. 300 Jahren ist das stabile Endglied der fiktiven Zerfallskette Nnn-209 in der Lösung des Verschlusses der Einlagerungskammer vorhanden, nach ca. 100 000 Jahren ist die maximale Konzentration von $6 \cdot 10^{-7}$ kg/kg erreicht. Der folgende leichte Abfall der Nnn-209-Konzentration auf $2,2 \cdot 10^{-7}$ kg/kg nach 1 Million Jahren ist ausschließlich durch den Transport in die Abdichtung verursacht (Abb. 4.27).

Der pH-Wert der Lösung im Verschluss der Einlagerungskammer (Abb. 4.27) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie im Rechenfall 5 (Abb. 4.19). Auch im Rechenfall 6 steigt der pH-Wert der Lösung ab ca. 300 Jahren parallel zur signifikanten Zunahme der Konzentrationen der aus der Einlagerungskammer in den Verschluss transportierten Radionuklide an. Allerdings wird das Maximum bereits nach ca. 25 000 Jahren erreicht und liegt mit 8,38 höher als im Rechenfall 5. Der Zeitpunkt dieses Maximums entspricht dem Zeitpunkt des Erreichens des Maximalwertes der Summe der Konzentrationen der Radionuklide Ccc-237, Aaa-233 und Nnn-209. Der pH-Wert nimmt anschließend wie im Rechenfall 5 wieder ab, dabei sind jedoch parallel zu der Konzentrationsentwicklung von Aaa-233 und Nnn-209 einige leichte Unstetigkeiten zu erkennen. Der pH-Wert wird offensichtlich von den Konzentrationen von Ccc-237, Aaa-233 und Nnn-209 beeinflusst.

Abb. 4.29 und Abb. 4.30 zeigen die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen und der im Feststoff gebundenen Massen der Komponenten im initial mit gesättigter $MgCl_2$ -Lösung gefüllten ersten Teil der Abdichtung. Diese Lösung vermischt sich wie im Rechenfall 5 sukzessive mit der aus dem Verschluss in die Abdichtung transportierten $NaCl$ -Lösung. Eine ausführliche Beschreibung dieser Vorgänge und der aus den entsprechenden Elementen gebildeten Festphasen enthält Kap. 4.2.2.

Wie im Verschluss der Einlagerungskammer bleiben die in die Abdichtung transportierten Radionuklide vollständig in Lösung. Festphasen, die diese Radionuklide enthalten, bilden sich nicht (Abb. 4.30).

Im ersten Teil der Abdichtung zeigen die Zeitverläufe der Konzentrationen (Abb. 4.29) ein ähnliches Bild wie im Verschluss der Einlagerungskammer (Abb. 4.27). Der Anstieg der Konzentrationen der Radionuklide erfolgt allerdings aufgrund der Transportzeit verzögert, die erreichten Maximalwerte sind bis auf die Konzentrationen des als stabil angenommenen $Nnn-209$ geringer. Die Konzentration des Mutternuklids der fiktiven Zerfallskette $Ccc-241$ ist in der Abb. 4.29 nicht zu erkennen, da $Ccc-241$ anfangs nur in Konzentrationen $< 10^{-10}$ kg/kg und ab ca. 10 000 Jahren gar nicht mehr in der Lösung vorhanden ist. Die maximale Konzentration des $Aaa-241$ innerhalb des Simulationszeitraumes beträgt nach ca. 1 300 Jahren $9 \cdot 10^{-10}$ kg/kg, des $Ccc-237$ nach ca. 13 000 Jahren $1,8 \cdot 10^{-8}$ kg/kg, des $Aaa-233$ nach ca. 30 000 Jahren $3 \cdot 10^{-7}$ kg/kg und des $Nnn-209$ nach ca. 95 000 Jahren $6,8 \cdot 10^{-7}$ kg/kg. Nach dem Erreichen der Maximalwerte nehmen die Konzentrationen der Radionuklide $Aaa-241$, $Ccc-237$ und $Aaa-233$ in erster Linie durch den Zerfall aber auch durch den sowohl advektiven als auch diffusiven Transport in den zweiten Teil der Abdichtung stark ab, ab ca. 400 000 Jahren sind $Aaa-241$ und $Ccc-237$ nicht mehr in der Lösung vorhanden, $Aaa-233$ nur noch in Spuren. Der Abfall der $Nnn-209$ -Konzentration nach Erreichen des Maximums bis auf einen Wert von $8,4 \cdot 10^{-8}$ kg/kg nach 1 Million Jahren wird ausschließlich durch den Transport in den zweiten Abschnitt der Abdichtung verursacht, da $Nnn-209$ als stabil angenommen wird.

Der zeitliche Verlauf der Änderung des pH-Wertes der Lösung im ersten Teil der Abdichtung entspricht der im Rechenfall 5 beschriebenen Entwicklung (Kap. 4.2.2). Ursache des Anstiegs des pH-Wertes ist auch hier die durch den Einstrom der gesättigten $NaCl$ -Lösung bedingte Änderung der Zusammensetzung der salinaren Lösung.

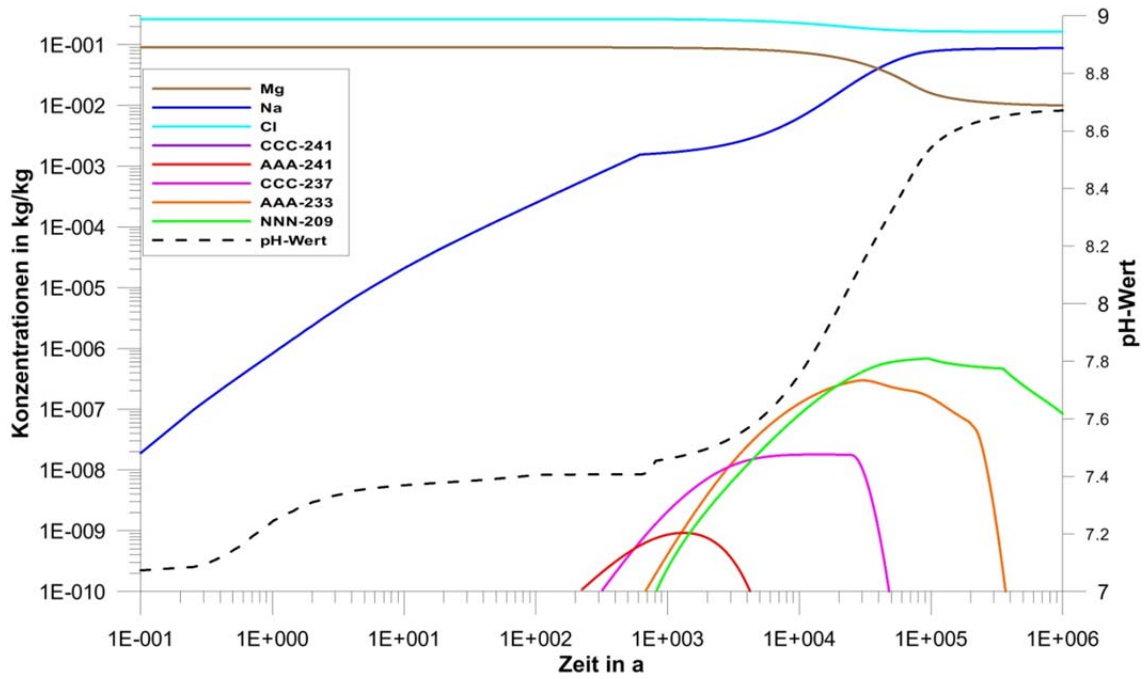


Abb. 4.29 Rechenfall 6: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Abdichtung Teil 1

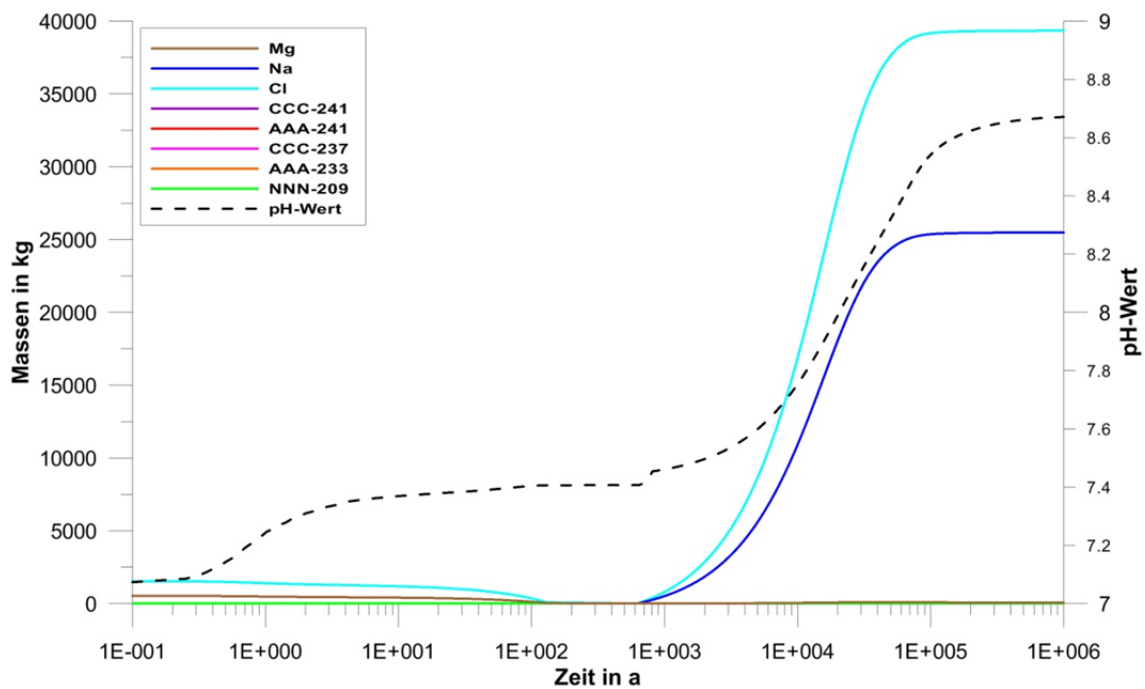


Abb. 4.30 Rechenfall 6: Massen der Komponenten im Feststoff der Abdichtung Teil 1

In den Abb. 4.31 und Abb. 4.32 wird die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen und der im Feststoff gebundenen Massen der Komponenten für den zweiten Teil der Abdichtung, der initial gesättigte MgCl_2 -Lösung mit einem zusätzlichen Anteil von $0,3 \text{ mol/kg}_{\text{Wasser}} \text{CaCl}_2$ enthält, dargestellt.

Aus dem ersten Teil der Abdichtung werden sowohl Mg, Na und Cl als auch die Radionuklide in den zweiten Teil der Abdichtung und von dort aus in die Umgebung transportiert. Die initial vorhandene Lösung vermischt sich wie im Rechenfall 5 sukzessive mit der aus dem ersten Teil der Abdichtung transportierten NaCl-MgCl_2 -Lösung. Diese Mischungsvorgänge und die aus den entsprechenden Elementen gebildeten Festphasen werden ausführlich in Kap. 4.2.2 beschrieben.

Wie im ersten Teil der Abdichtung bleiben auch die in den zweiten Teil der Abdichtung hinein transportierten Radionuklide vollständig gelöst. Festphasen, die Radionuklide enthalten, werden nicht gebildet (Abb. 4.32). Im zweiten Teil der Abdichtung sind mit Ccc-237, Aaa-233 und Nnn-209 nur noch drei Radionuklide aus der fiktiven Zerfallskette mit Konzentrationen $> 10^{-10} \text{ kg/kg}$ in Lösung vorhanden (Abb. 4.31). Die Konzentrationen der Radionuklide Ccc-241 und Aaa-241 liegen unter diesem Grenzwert für die Darstellung. Die Konzentrationspeaks von Ccc-237 und Aaa-233 sind geringer und treten zu späteren Zeitpunkten auf als im ersten Teil der Abdichtung. Die maximale Konzentration von Ccc-237 beträgt nach ca. 16 000 Jahren $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ kg/kg}$ und von Aaa-233 nach ca. 38 000 Jahren $1 \cdot 10^{-7} \text{ kg/kg}$. Die Nnn-209-Konzentration erreicht allerdings mit einem Maximalwert von $4 \cdot 10^{-7} \text{ kg/kg}$ nach ca. 84 000 Jahren zu einem früheren Zeitpunkt ein geringeres Maximum als im ersten Teil der Abdichtung. Da das Nnn-209 als stabil angenommen wird, ist der geringere Wert nicht wie bei Ccc-237 und Aaa-233 durch den Zerfall sondern durch die Modellierung des Ausstroms der Komponenten aus der Abdichtung in die Umgebung zu erklären.

Aufgrund des offenen Randes erfolgt ein schneller überwiegend diffusiver Transport des Nnn-209 in die Umgebung, der advective Anteil wird aufgrund der zurückgehenden Konvergenzraten in der Einlagerungskammer und im Verschluss immer geringer. Der Aufbau der Nnn-209-Konzentration erfolgt einerseits durch den Zerfall von Aaa-233 (Halbwertszeit 15 860 Jahre) und andererseits durch den Einstrom aus dem ersten Teil der Abdichtung. Der Ausstrom aus dem 1. Teil der Abdichtung erfolgt bis zu einem Zeitpunkt von ca. 130 000 Jahren überwiegend advektiv, wobei der diffusive Anteil während des gesamten Simulationszeitraumes nahezu konstant und bis ca. 80 000

Jahre ungefähr um den Faktor 5 geringer ist. Danach nähert er sich dem advektiven Anteil immer weiter an, bis er diesen nach ca. 120 000 Jahren übersteigt.

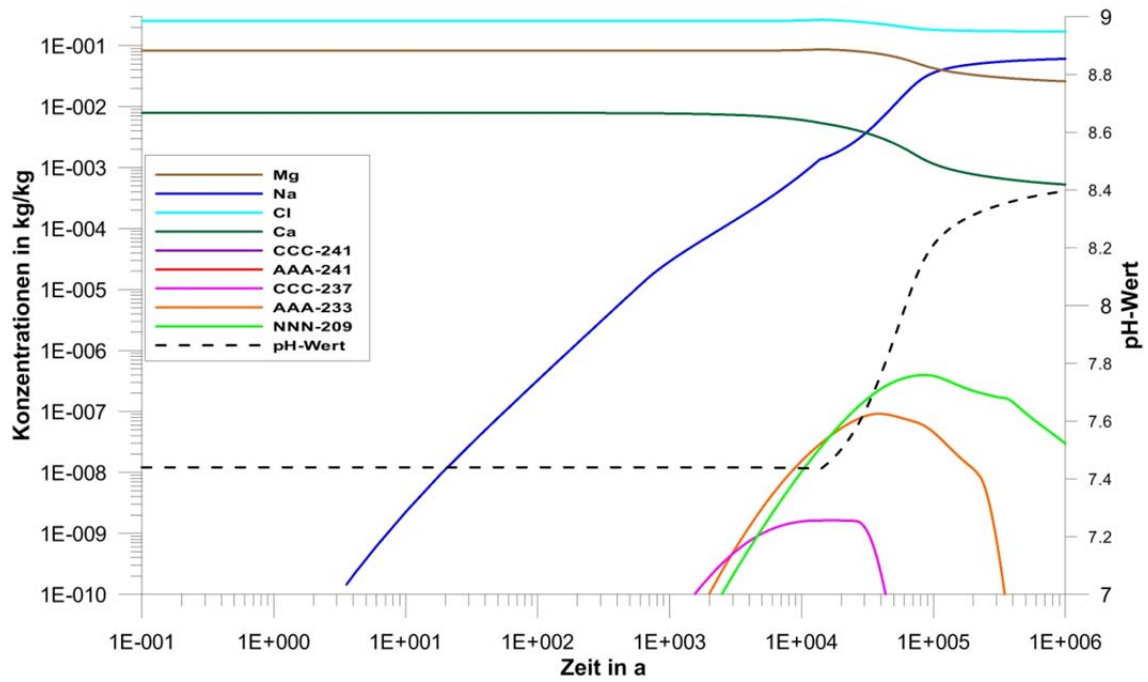


Abb. 4.31 Rechenfall 6: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Abdichtung Teil 2

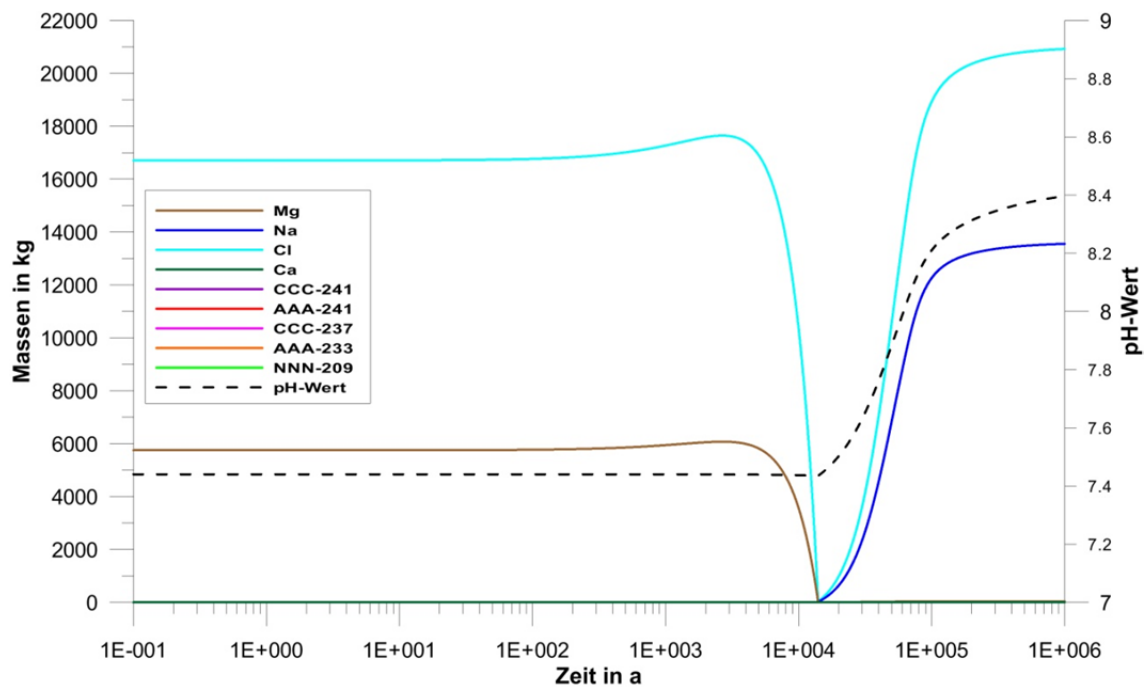


Abb. 4.32 Rechenfall 6: Massen der Komponenten im Feststoff der Abdichtung Teil 2

Eine genaue Analyse der ein- und ausfließenden Nnn-209-Ströme ergibt, dass bereits ab ca. 65 000 Jahren der Einstrom aus dem 1. Teil der Abdichtung geringer ist als der Ausstrom in die Umgebung. Das Verhältnis von Ein- zu Ausstrom wird im Verlauf des Simulationszeitraumes immer kleiner. Bis ca. 84 000 Jahren ist die durch den Zerfall von Aaa-233 gebildete Masse Nnn-209 größer als die abtransportierte Masse, so dass die Konzentration von Nnn-209 weiter ansteigen kann. Danach reicht die durch den Zerfall gebildete Masse Nnn-209 nicht mehr aus, um die Differenz zwischen Ein- und Ausstrom auszugleichen, so dass die Konzentration abnimmt. Folglich wird das Konzentrationsmaximum bereits nach ca. 84 000 Jahren erreicht.

Nach dem Erreichen der Maximalwerte fällt die Konzentration von Ccc-237 und Aaa-233 sowohl durch den Zerfall als auch durch den sowohl advektiven als auch diffusiven Transport in die Umgebung auf unter $1 \cdot 10^{-10}$ kg/kg ab. Nach 1 Million Jahren ist Ccc-237 gar nicht mehr und Aaa-233 nur noch in Spuren in der Lösung vorhanden. Die Abnahme der Nnn-209-Konzentration in der Lösung erfolgt ausschließlich durch den Transport in die Umgebung. Am Ende des Simulationszeitraumes liegt Nnn-209 in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-8}$ kg/kg vor.

Der zeitliche Verlauf des pH-Wertes im zweiten Teil der Abdichtung entspricht der für den Rechenfall 5 in Kap. 4.2.2 beschriebenen Entwicklung. Der Anstieg des pH-Wertes wird auch im Rechenfall 6 durch die Änderung der Zusammensetzung der salinaren Lösung aufgrund des Einstroms von gesättigter NaCl-Lösung verursacht.

Dem MARNIE-Output ist zu entnehmen, dass insgesamt ca. 0,001 kg Ccc-237, 0,1 kg Aaa-233 und 1,8 kg Nnn-209 aus der Abdichtung in die Umgebung transportiert werden, von den Radionukliden Ccc-241 und Aaa-241 weniger als 1 mg. Damit gelangen von den – durch den Zerfall des in der Einlagerungskammer freigesetzten Mutternuklids – gebildeten Tochternukliden maximal 0,2 % in die Umgebung. 99,8 % der Radionuklide werden in der Festphase der Einlagerungskammer gebunden, wenn in der mit gesättigter NaCl-Lösung gefüllten Einlagerungskammer der Ladungsausgleich über den pH-Wert erfolgt (Kap. 4.1.1).

4.3 Schwierigkeiten bei den Berechnungen

Bei den Testrechnungen zeigten sich einige Schwierigkeiten, die sich größtenteils auf PHREEQC zurückführen lassen.

4.3.1 Erzeugung der gesättigten Salzlösungen in den Kontrollvolumina

Gesättigte Salzlösungen werden in MARNIE standardmäßig durch die Eingabe der Anfangskonzentrationen der entsprechenden Elemente in den Boxen bzw. Kontrollvolumina vorgegeben. Die Vorgabe der Anfangskonzentrationen der Elemente in MARNIE führte beim ersten Aufruf von PHREEQC zu nicht nachvollziehbaren pH-Werten. Da diese pH-Werte als Startwerte in die nachfolgenden PHREEQC-Rechnungen eingehen, wird diese Möglichkeit bei der Kopplung mit PHREEQC nicht genutzt.

Die benötigten gesättigten Salzlösungen in den Kontrollvolumina werden stattdessen durch die quasi instantane Freisetzung der entsprechenden Elemente innerhalb des ersten Zeitschritts erzeugt. Zu diesem Zweck wurden die Stoffmengen, die zu einer leichten Übersättigung der Lösung an Na, Mg und Cl führen, abgeschätzt und in einer Vorrechnung mit PHREEQC getestet. Aufgrund von Wechselwirkungen der Elemente (z. B. Mg und Na) variiert insbesondere bei den Transportrechnungen die anfängliche Übersättigung der unterschiedlichen Salzlösungen stark. Die beschriebene Methode ist nur anwendbar, wenn in dem betreffenden Kontrollvolumen entweder gar keine Freisetzung anderer Elemente stattfindet, oder aber diese Elemente, z. B. Radionuklide, ebenfalls quasi instantan innerhalb des ersten Zeitschritts freigesetzt werden. Dies war in allen dokumentierten Rechenfällen der Fall. Bei einer Mobilisierung von Radionukliden aus der Abfallmatrix nach anderen Ansätzen wie z. B. bei LWR-Brennelementen, der Mitberücksichtigung der Behälterstandzeiten oder aber der Mobilisierung über einen langen Zeitraum ist diese Methode nicht anwendbar. Daher müssen andere Möglichkeiten zur Erzeugung der gesättigten Salzlösungen geprüft werden.

4.3.2 Transport gesättigter Salzlösungen in den Kontrollvolumina

Enthalten sowohl die Einlagerungskammer als auch der anschließende Verschluss initial gesättigte NaCl-Lösung, so wird diese durch die konvergenzbedingte Advektion aus der Einlagerungskammer in den Verschluss transportiert. Da PHREEQC im ersten

Schritt der Berechnungen die gesamten im Kontrollvolumen enthaltenen Stoffmengen der Elemente in Lösung bringt, wird bei einem schnellen Transport die Übersättigung an NaCl im Verschluss so groß, dass PHREEQC keine Lösung findet und die Rechnung abbricht. Diese Schwierigkeit wurde bei den dokumentierten Rechenfällen durch eine weitgehende Reduzierung der Konvergenzrate und damit der Transportgeschwindigkeit umgangen. In Zukunft muss diese Problematik genauer analysiert werden, um eine MARNIE-interne Lösung zur Berechnung eines schnellen Transports von gesättigten Lösungen auch bei der Kopplung mit PHREEQC zu finden.

4.3.3 Ladungsausgleich

Die Probleme bei der Auswahl des Ions für den Ladungsausgleich wurden bereits in den Kap. 3.1.3 und 3.3.8 detailliert beschrieben. Die entsprechenden Auswirkungen werden in Kap. 5 nochmals ausführlich dokumentiert. Die vorerst gewählte pragmatische Lösung, die Freisetzung eines Elementes initial als Oxid ausschließlich in P-Modul Nr. 1 Box 1 anzunehmen und damit nur dort den Ladungsausgleich über den pH- Wert durchzuführen, in allen anderen P-Modulen jedoch über Chlorid, ist bei der Variabilität eines Transportprogrammes wie MARNIE auf Dauer nicht haltbar. Die Vorgabe der adäquaten Menge Sauerstoff (Kap. 3.1.6), um die Freisetzung eines Elementes initial als Oxid zu simulieren, führte auch nicht zum Ziel. Eventuell kann durch die Wahl einer anderen Datenbasis oder aber der Ergänzung der Datenbasis um die Parameter für Redoxreaktionen eine Lösung dieser Problematik erreicht werden. Falls auch dies nicht erfolgreich ist, könnte das Ion für den Ladungsausgleich vom Benutzer in der MARNIE-Eingabe für jedes Kontrollvolumen im gesamten Modell vorgegeben werden. Dies würde jedoch eine genaue Kenntnis über die im Modellgebiet ablaufenden Vorgänge voraussetzen.

4.3.4 Fluiddichte

Es bestehen weiterhin die bereits bei der Kopplung MARNIE/ChemApp erkannten Unzulänglichkeiten bei der Berechnung der Fluiddichte zur Aufrechterhaltung einer ausgeglichenen Massenbilanz.

Da bei der Berechnung der Fluiddichte von einem konstanten Volumen ausgegangen wird, tragen die Komponentenmassen linear zur Erhöhung der Dichte bei, um eine ausgeglichene Massenbilanz der Komponenten zu gewährleisten. Bei der Freisetzung

einer größeren Masse von Komponenten, wie z. B. von Na und Cl in Wasser zur Erzeugung initial gesättigter NaCl-Lösung, erhöht sich folglich die Dichte unrealistisch stark. Da bei der Formulierung der Differentialgleichungen für die Konzentrationen der Komponenten in MARNIE die aktuelle Dichte eingeht, können die Massenbilanzen für die Komponenten jedoch nur durch diese Vorgehensweise bei der Dichteberechnung erfüllt werden. Die Einhaltung der Massenbilanzen ist ebenfalls für den Ladungsausgleich wichtig. Deshalb wurde diese Vorgehensweise trotz der bereits bei der Kopplung mit ChemApp bekannten Defizite beibehalten /FIS 07/. In der Realität würde der Dichteanstieg geringer ausfallen, da sich parallel zur Gesamtmasse der Lösung auch das Flüssigkeitsvolumen vergrößern und damit eventuell einen Druckanstieg im Kontrollvolumen bewirken würde. Eine Druckerhöhung durch die Freisetzung von Elementen zur Erzeugung initial gesättigter Salzlösungen wird bei der Kopplung MARNIE/PHREEQC jedoch nicht berücksichtigt.

4.3.5 Rechenzeit

Bei der Durchführung der MARNIE/PHREEQC-Berechnungen ergaben sich in einigen Rechenfällen lange Rechenzeiten, die auf PHREEQC zurückgeführt werden konnten. Dies trat insbesondere im Rechenfall 4 auf, bei dem die Salzlösung aus NaCl-, MgCl₂ und einem geringen Anteil CaCl₂ bestand. Hier benötigte PHREEQC aufgrund des komplexeren Inventars eine wesentlich höhere Anzahl von Iterationen.

5 Diskussion

Die Ergebnisse der gekoppelten MARNIE/PHREEC-Berechnungen für die Rechenfälle 1, 2 und 3 bzw. 1a, 2a und 3a zum Lösungsverhalten in einer ruhenden salinaren Lösung zeigen eindrucksvoll die Relevanz des Ladungsausgleichs in PHREEQC. Je nachdem, ob der Ladungsausgleich über den pH-Wert (Rechenfälle 1, 2 und 3) oder über Chlorid (Rechenfälle 1a, 2a und 3a) erfolgt, wird von der freigesetzten Masse z. B. eines Radionuklides ein großer Anteil entweder gelöst oder im Feststoff gebunden und damit zurückgehalten.

Die Ergebnisse der Rechenfälle 1 bis 4 bzw. 1a bis 4a bestätigen auch, dass die Löslichkeit der Radionuklide von der Zusammensetzung der salinaren Lösungen abhängt. Tab. 5.1 zeigt für diese Rechenfälle den Anteil der maximal innerhalb des Simulationszeitraums gelösten und ausgefallenen Masse des Mutternuklids bzw. Endglieds der Zerfallsreihe in Prozent der freigesetzten Masse des Mutternuklids (1000 kg). Ausgewählt wurde dabei das Radionuklid, das innerhalb des Simulationszeitraums mit der größeren Masse gelöst ist.

Tab. 5.1 Vergleich der Ergebnisse der Rechenfälle 1 (1a) bis 4 (4a) zum Lösungsverhalten

| Nr. | Lösung | Ladungsausgleich | Max. gelöste Masse / 1000 kg freigesetzte Masse [%] | Max. ausgefallene Masse / 1000 kg freigesetzte Masse [%] |
|-----------|--|------------------|---|--|
| 1 | NaCl | pH-Wert | 1,0 | 99,0 |
| 1a | NaCl | Chlorid | 99,1 | 0,9 |
| 2 | MgCl ₂ | pH-Wert | 50,4 | 49,6 |
| 2a | MgCl₂ | Chlorid | 87,6 | 12,4 |
| 3 | NaCl + MgCl₂ | pH-Wert | 51,0 | 49,0 |
| 3a | NaCl + MgCl ₂ | Chlorid | 9,5 | 90,5 |
| 4 | NaCl + MgCl ₂ + CaCl ₂ | pH-Wert | 8,5 | 91,5 |
| 4a | NaCl + MgCl ₂ + CaCl ₂ | Chlorid | 8,5 | 91,5 |

Hervorgehoben sind jeweils die Rechenfälle, in denen der gelöste Anteil des Mutternuklids oder des Endglieds der Zerfallsreihe höher als der ausgefallene Anteil ist.

Bei der Analyse dieser Ergebnisse ist Folgendes festzustellen: Erfolgt die Freisetzung wie im Rechenfall 1 in gesättigte NaCl-Lösung, so wird beim Ladungsausgleich über

den pH-Wert 99 % der freigesetzten Masse im Feststoff gebunden und damit zurückgehalten, wohingegen beim Ladungsausgleich über Chlorid nahezu die gesamte freigesetzte Masse gelöst wird und bei einem Transport schnell in die Umgebung gelangen könnte. Im Rechenfall 2 wird das Mutternuklid in gesättigte $MgCl_2$ -Lösung freigesetzt. In diesem Fall sind die Unterschiede in Bezug auf die gelösten und die im Feststoff gebundenen Massen geringer als im Rechenfall 1, aber auch hier ist beim Ladungsausgleich über Chlorid mit 87,6 % ein wesentlich höherer Anteil der freigesetzten Masse des Mutternuklids gelöst als bei der Durchführung des Ladungsausgleichs über den pH-Wert (50,4 %). Die Ergebnisse des Rechenfalls 3, in dem die Freisetzung in gesättigte $NaCl$ - $MgCl_2$ -Lösung und der Ladungsausgleich über den pH-Wert erfolgt, sind nahezu identisch mit denen des Rechenfalls 2, auch hier werden ca. 50 % der freigesetzten Masse gelöst. Erfolgt der Ladungsausgleich im Rechenfall 3a jedoch über Chlorid, so zeigt sich ein gegenüber dem Rechenfall 2a vollkommen anderes Bild. Hier werden nur 9,5 % der freigesetzten Masse gelöst und folglich über 90 % im Feststoff gebunden. Im Rechenfall 4 schließlich erfolgt die Freisetzung in gesättigte $NaCl$ - $MgCl_2$ -Lösung mit einem Anteil von $0,3 \text{ mol/kg}_{\text{Wasser}} \text{ CaCl}_2$. In diesem Fall ist die Auswahl des Ions für den Ladungsausgleich nicht relevant, da sowohl beim Ladungsausgleich über den pH-Wert als auch über Chlorid nur maximal 8,5 % gelöst und mehr als 90 % der freigesetzten Masse im Feststoff gebunden sind. Die Ergebnisse der Rechenfälle 4 und 4a sind nahezu identisch mit denen des Rechenfalls 3a.

Die Auswahl des Ions für den Ladungsausgleich wirkt sich folglich entscheidend auf das Ergebnis von Stofftransportrechnungen insbesondere in gesättigter $NaCl$ -Lösung aus. Aber auch in reiner $MgCl_2$ -Lösung bzw. $NaCl$ - $MgCl_2$ -Lösung ist dieser Effekt noch signifikant. Der Transport im Feststoff gebundener Nuklide kann erst dann erfolgen, wenn diese wieder in Lösung gehen. Die Rückhaltung in der Festphase verzögert deshalb den eventuellen Radionuklidaustrag.

In den Rechenfällen 5 und 6 zur Löslichkeit unter Berücksichtigung von Transportvorgängen wurde die Rückhaltung bestätigt. In diesen Rechenfällen wurde die Freisetzung von 1000 kg des Mutternuklids in einer mit gesättigter $NaCl$ -Lösung gefüllten Einlagerungskammer berechnet und der Ladungsausgleich von PHREEQC über den pH-Wert durchgeführt. In der Einlagerungskammer wurden 98,5 % der freigesetzten Masse am Feststoff gebunden und damit zurückgehalten, nur maximal 1,8 % wurden durch den Verschluss der Einlagerungskammer und eine 100 m lange Abdichtungsstrecke innerhalb von 1 Million Jahren in die Umgebung transportiert.

6 Schlussfolgerungen

Die Kopplung MARNIE/PHREEQC wurde erfolgreich durchgeführt und konnte für die Berechnung mehrerer Rechenfälle zur Löslichkeit fiktiver Radionuklide in salinaren Lösungen praktisch angewendet werden. Dabei zeigten sich einige Schwierigkeiten (Kap. 4.3), die durch pragmatische Lösungen behoben wurden (Kap. 3.3). Da diese zu erheblichen Einschränkungen führen, besteht diesbezüglich weiterer Entwicklungsbedarf.

Die Schwierigkeiten sind auf die Arbeitsweise der Programme PHREEQC und MARNIE zurückzuführen.

In erster Linie führt die unverzichtbare Auswahl des Ions für den Ladungsausgleich in PHREEQC zu massiven Einschränkungen in Bezug auf die Flexibilität von MARNIE. Das Ion für den Ladungsausgleich muss in MARNIE programmintern für jedes Kontrollvolumen fest vorgegeben werden. Da die Kopplung mit geochemischen Rechen-codes dazu beitragen soll, fallspezifische Konservativitäten abzubauen, sind weitergehende Analysen und die Entwicklung alternativer Methoden erforderlich.

Die initial gesättigten Salzlösungen in den Kontrollvolumina werden nicht wie in MARNIE standardmäßig vorgesehen durch die Eingabe der Anfangskonzentrationen der entsprechenden Elemente in den Boxen bzw. Kontrollvolumina vorgegeben, sondern durch die quasi instantane Freisetzung der entsprechenden Elemente innerhalb des ersten Zeitschritts erzeugt (Kap. 4.3.1). Diese den Berechnungsmethoden von PHREEQC geschuldete Vorgehensweise ist jedoch nur anwendbar, wenn in dem betreffenden Kontrollvolumen entweder keine Freisetzung anderer Elemente stattfindet oder aber diese Elemente, z. B. Radionuklide, ebenfalls quasi instantan innerhalb des ersten Zeitschritts freigesetzt werden. Daher müssen andere Möglichkeiten zur Erzeugung der gesättigten Salzlösungen geprüft werden.

Auch zeigte sich, dass einige Berechnungsmethoden in MARNIE noch verbessert werden könnten. Dies gilt z. B. für den schnellen Transport gesättigter Salzlösungen durch mehrere Kontrollvolumina, die Berechnung der Fluidichte zur Erfüllung der Massenbilanzen oder die Vorgabe einheitlicher Molgewichte für alle Radionuklide einer Zerfallskette bei einer gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnung. Die Durchführung der

Kopplung MARNIE/PHREEQC für reaktiven Transport zeigte daher weiteren Entwicklungs- und Optimierungsbedarf auf.

Die für PHREEQC zur Verfügung stehenden Parameterdateien, die für die Berechnung der Löslichkeit von Radionukliden in hochsalinaren Lösungen benötigt werden, sind hinsichtlich der Anzahl bzw. Auswahl der Elemente und aufgrund fehlender Daten für Redoxreaktionen noch sehr beschränkt.

Es können jedoch bereits qualitative Einschätzungen eines reaktiven Transports im Endlager mit der vorliegenden MARNIE/PHREEQC-Version vorgenommen werden.

7 Zusammenfassung

Das Rechenprogramm MARNIE wurde zur Simulation der komplexen Stofftransportprozesse in einem lösungsgefüllten Endlager in einer Salzformation von der GRS im Auftrag des BMU entwickelt. Da die Löslichkeit der Elemente im Allgemeinen durch die Vorgabe element-spezifischer fester Löslichkeitsgrenzen berücksichtigt werden, ist eine Unterscheidung nach unterschiedlichen geochemischen Milieus nur eingeschränkt möglich. Im Rahmen vorheriger Forschungs- und Entwicklungsvorhaben wurde deshalb die Kopplung des Programms MARNIE mit der Programmierbibliothek ChemApp /PET 07/ zur Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen vorgenommen /FIS 07/. Als Ergebnis der thermodynamischen Berechnungen wird die Menge der gelösten und der im Feststoff gebundenen Elemente an MARNIE zurückgegeben. Dies ermöglicht die Berücksichtigung des veränderlichen geochemischen Milieus, die Vorgabe der element-spezifischen festen Löslichkeitsgrenzen entfällt damit.

Ziel der im vorliegenden Bericht dokumentierten Arbeiten war es zu prüfen, ob als Alternative zu der kommerziell vertriebenen Programmierbibliothek ChemApp eine Kopplung von MARNIE mit dem frei verfügbaren geochemischen Rechencode PHREEQC möglich ist.

Für die Umsetzung der Kopplung von MARNIE mit PHREEQC wird programmintern ein vollständiger PHREEQC-Eingabedatensatz unter Verwendung der in MARNIE vorhandenen Variablen erstellt. Mit Hilfe dieses Eingabedatensatzes wird die PHREEQC-Rechnung initiiert und PHREEQC veranlasst, im Anschluss an die Berechnungen die von MARNIE zur Weiterverarbeitung benötigten Ergebnisse auszugeben. In einem ersten Schritt wurden deshalb die unterschiedlichen Eingabemöglichkeiten für PHREEQC intensiv ausgetestet. Letztendlich konnte der verwendete PHREEQC-Eingabedatensatz soweit optimiert werden, dass er als Vorlage für den bei der Kopplung MARNIE/PHREEQC programmintern zu erstellenden Eingabedatensatz verwendet werden konnte.

Für die Kopplung von MARNIE mit PHREEQC wurde eine Schnittstelle geschaffen. Zu diesem Zweck wurden einige der bereits im Rahmen der Kopplung mit ChemApp erstellten Routinen erweitert und für die Kopplung mit PHREEQC angepasst. Weiterhin wurden die von den PHREEQC-Entwicklern zur Kopplung von PHREEQC mit anderen

Rechencodes zur Verfügung gestellten Routinen weiter entwickelt, so dass der Eingabedatensatz für PHREEQC erstellt, die thermodynamische Gleichgewichtsrechnung durchgeführt und anschließend die Ergebnisse für die Weiterverarbeitung mit MARNIE aufbereitet werden.

Um die Anwendbarkeit der Kopplung zu prüfen, wurden Testrechnungen für verschiedene Rechenfälle durchgeführt und im vorliegenden Bericht dokumentiert. Diese Testrechnungen dienten ausschließlich dem Zweck zu zeigen, dass die Kopplung MARNIE/PHREEQC erfolgreich durchgeführt wurde. Sie erheben keinesfalls den Anspruch, eine Realität quantitativ abzubilden. Es wurden jedoch Problemstellungen behandelt, die Gegenstand von MARNIE-Transportrechnungen sein können. Die Komplexität der Rechenfälle wurde schrittweise erhöht, um zu prüfen, ob grundsätzliche Prozesse korrekt abgebildet werden.

Für die Testrechnungen mit PHREEQC und die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen im Rahmen der Kopplung MARNIE/PHREEQC wurde die im Rahmen des Projektes „THEREDA“ (Kap. 2.5) erstellte qualitätsgesicherte Datenbasis THEREDA-R-02 (Kap. 2.6) ausgewählt, da sie thermodynamische Standarddaten für einige Radionuklide in hochsalinaren Lösungen bereitstellt. Aufgrund fehlender Elemente konnte die ursprünglich geplante Berechnung des radioaktiven Zerfalls der Radionuklide aus einer realen Zerfallskette in einer gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnung nicht realisiert werden, so dass eine fiktive Zerfallskette mit den Eigenschaften der in der Datenbasis vorhandenen Elemente konstruiert wurde. Außerdem konnten Redox-Reaktionen aufgrund fehlender Daten nicht berücksichtigt werden.

In allen dokumentierten Rechenfällen wurden 1000 kg des Mutternuklids der fiktiven Zerfallskette innerhalb des ersten Zeitschritts, d. h. quasi instantan, in ein Kontrollvolumen, das eine Einlagerungskammer repräsentieren soll, freigesetzt. Das Mutternuklid der fiktiven Zerfallskette hat die chemischen Eigenschaften des Elementes Curium (Cm) und wurde als Oxid freigesetzt.

In den ersten Rechenfällen wurde ausschließlich das Lösungsverhalten der betrachteten Radionuklide unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls in unterschiedlichen gesättigten Salzlösungen ohne Berücksichtigung von Transportprozessen simuliert. Nach dem erfolgreichen Abschluss dieser Tests wurde in weiteren Beispielrechnungen der Transport der Stoffkomponenten durch mehrere mit unterschiedlichen salinaren Lösungen gesättigte Kontrollvolumina berechnet. Als Transportmechanismen wurden

sowohl Advektion als auch Diffusion und Dispersion betrachtet. Dabei wurde sowohl der Transport eines stabilen Elementes als auch der der Radionuklide aus der fiktiven Zerfallskette simuliert. Die Ergebnisse dieser Transportrechnungen waren plausibel.

Bei der Durchführung der Kopplung MARNIE/PHREEQC und der Testrechnungen für die unterschiedlichen Rechenfälle traten die im Folgenden beschriebenen Schwierigkeiten (Kap. 4.3) auf:

- Die Hauptschwierigkeit bestand in der unverzichtbaren Vorgabe des Ions für den Ladungsausgleich in den Kontrollvolumina bei der programminternen Erstellung des PHREEQC-Eingabedatensatzes. Dieser kann entweder über den pH-Wert, wodurch die Freisetzung des Radionuklids als Oxid bzw. Hydroxid unterstellt wird, oder ein anderes ausgewähltes Ion – im salinaren Endlager z. B. das in großer Menge vorhandene Chlorid, wodurch eine Freisetzung des Radionuklids als Chlorid unterstellt wird – durchgeführt werden (Kap. 3.1.3). Die Konsequenzen dieser Wahlmöglichkeiten in Bezug auf die Löslichkeit der Elemente sind an den Ergebnissen der ersten gekoppelten Berechnungen für die unterschiedlichen Rechenfälle sehr gut erkennbar (Kap. 5). Im Fall von Stofftransportrechnungen wird dadurch die Freisetzung z. B. von Radionukliden in die Umgebung entscheidend beeinflusst. Aufgrund der Variabilität von MARNIE für die unterschiedlichsten Problemstellungen und der Unmöglichkeit, eine generelle Regel hinsichtlich der Auswahl des Ions für den Ladungsausgleich aufzustellen, wurde eine pragmatische Lösung gewählt: Der Ladungsausgleich über den pH-Wert und damit die Spezifikation des freigesetzten Radionuklids – z. B. von Cm als Cm_2O_3 – wird ausschließlich in einem bestimmten Kontrollvolumen, das in MARNIE durch die erste Box des ersten P-Moduls repräsentiert wird, durchgeführt. In allen anderen Bereichen des Modells erfolgt der Ladungsausgleich über Chlorid und somit die Spezifikation des freigesetzten Radionuklids wie z. B. von Cm als CmCl_3 . Um den Ladungsausgleich unabhängig von der Festlegung der Spezifikation des freigesetzten Radionuklids zu erreichen, sollte zukünftig eine andere Lösung gefunden werden.
- Die benötigten gesättigten Salzlösungen in den Kontrollvolumina werden aufgrund der Berechnungsmethoden in PHREEQC nicht – wie in MARNIE üblich – durch die Vorgabe von Anfangskonzentrationen sondern durch die quasi instantane Freisetzung der entsprechenden Elemente innerhalb des ersten Zeitschritts erzeugt. Diese Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn in dem betreffenden Kontrollvolumen entweder gar keine Freisetzung anderer Elemente stattfindet, oder aber diese Elemente, z. B. Radionuklide, ebenfalls quasi instantan innerhalb des ersten Zeit-

schritts freigesetzt werden. Eine Mobilisierung von Radionukliden aus der Abfallmatrix nach anderen Ansätzen wie z. B. aus LWR-Brennelementen, der Mitberücksichtigung der Behälterstandzeiten oder aber der Mobilisierung über einen langen Zeitraum ist mit dieser Methode nicht möglich. Daher müssen andere Möglichkeiten zur Erzeugung der gesättigten Salzlösungen entwickelt werden.

- Eine weitere Schwierigkeit, die durch die Berechnungsmethoden von PHREEQC begründet ist, aber auf MARNIE-Ebene gelöst werden muss, betrifft den Weitertransport gesättigter Salzlösungen in Kontrollvolumina, die bereits gesättigte Salzlösungen enthalten. Erfolgt dieser Transport zu schnell, so erfolgt in PHREEQC aufgrund der extremen Übersättigung der Lösung ein Programmabbruch. Auch die momentan erforderliche Vorgabe einheitlicher Molgewichte für alle Radionuklide einer Zerfallskette in gekoppelten MARNIE/PHREEQC-Rechnungen sollte MARNIE-intern durch eine Änderung der Berechnung des Zerfalls verzichtbar werden. Die bereits bei der Kopplung MARNIE/ChemApp erkannten Unzulänglichkeiten bei der Berechnung der Fluidichte zur Aufrechterhaltung einer ausgeglichenen Massenbilanz sollten zeitnah behoben werden.

Da die beschriebenen Schwierigkeiten im Rahmen des aktuellen Vorhabens nicht gelöst werden konnten, besteht diesbezüglich weiterer Entwicklungs- und Optimierungsbedarf. Dies sollte in einem Folgevorhaben realisiert werden.

Durch Vergleichsrechnungen der gekoppelten MARNIE/ChemApp-Version und der MARNIE/PHREEQC-Version könnte zusätzlich untersucht werden, welcher dieser geochemischen Rechencodes für unterschiedliche Fragestellungen geeigneter ist.

Die Kopplung von MARNIE mit PHREEQC ermöglicht es, die im Fluid gelösten und im Feststoff gebundenen Elementinventare zeitaufgelöst und quantitativ für jedes Segment des betrachteten Endlagermodells zu berechnen. Die Kopplung MARNIE/PHREEQC wurde somit erfolgreich durchgeführt und für exemplarische Rechenfälle praktisch angewendet. Mit der vorliegenden MARNIE/PHREEQC-Version können bereits Aussagen zum Radionuklidtransport gemacht werden.

Literaturverzeichnis

- /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. GRS- 265, 863 Seiten, Abschlussbericht, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, AF-Colenco AG, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf - Institut für Radiochemie (HZDR-IRC), Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE), TU Bergakademie Freiberg - Institut für Anorganische Chemie (TU-BAF): Braunschweig, März 2011.
- /BAU 00/ Baudoin, P., Gay, D., Certes, C., Serres, C., Alonso, J., Lührmann, L., Martens, K.-H., Dodd, D., Marivout, J., Vieno, T.: Spent fuel disposal Performance Assessment (SPA Project). Final Report EUR 19132 EN, European Commission, Community Research, Nuclear Science and Technology, 2000.
- /BOE 00/ Boese, B., Hirsekorn, R.-P., Storck, R.: Vergleich der Rechenprogramme LOPOS und MARNIE. GRS-169, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, Oktober 2000.
- /CAD 96/ Cadelli, N., Escalier des Orres, P., Marivoet, J., Martens, K.-H., Prij, J.: Evaluation of elements responsible for the effective engaged dose rates associated with the final Storage of radioactive waste: Everest project. Summary Report EUR 17122 EN, 296 Seiten, European Commission, 1996.
- /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, No. 10, S. 1653-1663, DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.cageo.2011.02.005>, 2011.
- /DEL 10/ Delta h: Spring 4.0 - Benutzerhandbuch. Delta h: Witten, 2010.

- /FIS 07/ Fischer, H., Martens, K.-H., Moog, H.C.: Kopplung des Transportprogrammes MARNIE mit der Programmierbibliothek ChemApp zur Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen. GRS-A-3264, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, Mai 2007.
- /GOM 97/ Gomit, J.M., Hirsekorn, R.-P., Martens, K.-H., Prij, J.: Evaluation of elements responsible for the effective engaged dose rates associated with the final storage of radioactive waste: EVEREST project. Vol. 3b, Final report EUR 17449/3b EN, European Commission: Luxemburg, 1997.
- /LAM 97/ Lambers, L.: Rechnungen von Modelfällen mit dem Programmcode MARNIE. GRS-A-2497, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, August 1997.
- /LAR 13/ Larue, J., Baltes, 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.
- /MAR 97/ Martens, K.-H., Fischer, H.: Orientierende und vergleichende Analyse zum Nuklidtransport in dem salinaren Endlager Morsleben. GRS-A-2461, 98 Seiten, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, April 1997.
- /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.
- /NEA 92/ Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H.: Chemical Thermodynamics of Uranium. Chemical Thermodynamics, Vol. 1, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 1992.

- /NEA 03/ Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H.: Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Chemical Thermodynamics, Editoren: Mompean, F.J., Domenech-Orti, C., Ben-Said, K., Illemassène, M., Vol. 5, ISBN 0444514015, Organization for Economic Cooperation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 2003.
- /PET 07/ Petersen, S., Hack, K.: The thermochemistry library ChemApp and its applications. Journal of Materials Research, Vol. 98, No. 10, S. 935-945, DOI DOI: 10.3139/146.101551, 2007.
- /THE 12/ THEREDA: THEREDA 2. Release: System Na, Mg, Ca - Cl - Am(III), Nd(III), Cm(III) - H₂O(I). Erreichbar unter <https://www.thereda.de/>, 23. Dezember 2012.
- /USGS 99/ Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.: User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigation Report 99-4259, 312 Seiten, 99-4259, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey: Denver, 1999.
- /USGS 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-A43, available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>, 497 Seiten, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey: Denver, 2013.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----------|---|----|
| Abb. 2.1 | Elemente des Netzwerkes in MARNIE /MAR 02/ | 4 |
| Abb. 3.1 | Eingabedatensatz für eine PHREEQC-Berechnung „Freisetzung von Cm in gesättigte NaCl-Lösung“ | 17 |
| Abb. 3.2 | Ablauf der Kopplung von MARNIE und PHREEQC | 22 |
| Abb. 3.3 | Prinzipmodell für die MARNIE-Transportrechnungen bei der Kopplung mit PHREEQC..... | 35 |
| Abb. 4.1 | Rechenfall 1: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung..... | 40 |
| Abb. 4.2 | Rechenfall 1: Massen der Komponenten im Feststoff..... | 40 |
| Abb. 4.3 | Rechenfall 1: Konzentrationen der Elemente in der Lösung | 41 |
| Abb. 4.4 | Rechenfall 1: Massen der Elemente im Feststoff..... | 41 |
| Abb. 4.5 | Rechenfall 1a: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung..... | 45 |
| Abb. 4.6 | Rechenfall 1a: Massen der Komponenten im Feststoff..... | 45 |
| Abb. 4.7 | Rechenfall 2: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung..... | 47 |
| Abb. 4.8 | Rechenfall 2: Massen der Komponenten im Feststoff..... | 47 |
| Abb. 4.9 | Rechenfall 2a: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung..... | 48 |
| Abb. 4.10 | Rechenfall 2a: Massen der Komponenten im Feststoff..... | 49 |
| Abb. 4.11 | Rechenfall 3: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung..... | 50 |
| Abb. 4.12 | Rechenfall 3: Massen der Komponenten im Feststoff..... | 50 |
| Abb. 4.13 | Rechenfall 3a: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung..... | 51 |
| Abb. 4.14 | Rechenfall 3a: Massen der Komponenten im Feststoff..... | 52 |
| Abb. 4.15 | Rechenfall 4: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung..... | 53 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Abb. 4.16 | Rechenfall 4: Massen der Komponenten im Feststoff..... | 53 |
| Abb. 4.17 | Rechenfall 5: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Einlagerungskammer | 57 |
| Abb. 4.18 | Rechenfall 5: Massen der Komponenten im Feststoff der Einlagerungskammer | 57 |
| Abb. 4.19 | Rechenfall 5: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung im Verschluss der Einlagerungskammer | 59 |
| Abb. 4.20 | Rechenfall 5: Massen der Komponenten im Feststoff im Verschluss der Einlagerungskammer | 59 |
| Abb. 4.21 | Rechenfall 5: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Abdichtung Teil 1 | 62 |
| Abb. 4.22 | Rechenfall 5: Massen der Komponenten im Feststoff der Abdichtung Teil 1 | 62 |
| Abb. 4.23 | Rechenfall 5: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Abdichtung Teil 2 | 64 |
| Abb. 4.24 | Rechenfall 5: Massen der Komponenten im Feststoff der Abdichtung Teil 2 | 64 |
| Abb. 4.25 | Rechenfall 6: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Einlagerungskammer | 67 |
| Abb. 4.26 | Rechenfall 6: Massen der Komponenten im Feststoff der Einlagerungskammer | 67 |
| Abb. 4.27 | Rechenfall 6: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung im Verschluss der Einlagerungskammer | 69 |
| Abb. 4.28 | Rechenfall 6: Massen der der Radionuklide im Feststoff im Verschluss der Einlagerungskammer | 69 |
| Abb. 4.29 | Rechenfall 6: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Abdichtung Teil 1 | 72 |
| Abb. 4.30 | Rechenfall 6: Massen der Komponenten im Feststoff der Abdichtung Teil 1 | 72 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Abb. 4.31 | Rechenfall 6: Konzentrationen der Komponenten in der Lösung der Abdichtung Teil 2 | 74 |
| Abb. 4.32 | Rechenfall 6: Massen der Komponenten im Feststoff der Abdichtung Teil 2 | 74 |
| Abb. A.1 | Ausgabedatensatz der interaktiven PHREEQC-Rechnung | 101 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|----------|---|----|
| Tab. 3.1 | Halbwertzeiten der fiktiven Radionuklide | 30 |
| Tab. 3.2 | Festphasen der Parameterdatei THEREDA-R-02..... | 31 |
| Tab. 3.3 | Zusammensetzung der Salzlösungen in den Kontrollvolumina..... | 33 |
| Tab. 4.1 | Ergebnisse der Rechenfälle 1 – 4 zur Löslichkeit in einem ruhenden Fluid | 38 |
| Tab. 5.1 | Vergleich der Ergebnisse der Rechenfälle 1 (1a) bis 4 (4a) zum Lösungsverhalten..... | 79 |

A Anhang

A.1 Testrechnungen zum Ladungsausgleich und zur Massenbilanz

A.1.1 Ladungsausgleich und initialer pH-Wert

Mit PHREEQC wurden in Bezug auf die optionale Vorgabe des initialen pH-Wertes und der Auswahl des Ions für den Ladungsausgleich mittels des in Kap. 3.1.1 beschriebenen Testbeispiels umfangreiche Testrechnungen durchgeführt. Dabei zeigte sich Folgendes:

1. Bei der Vorgabe eines initialen pH-Wertes von 7 führt die Angabe „charge“ zur Initiierung des Ladungsausgleichs über den pH-Wert im 1. Schritt, bei dem das gesamte C_m gelöst wird, zur Berechnung eines pH-Werts von ca. 11,25. Im 2. Schritt wird die vorgegebene Stoffmenge C_m als $C_m(OH)_3$ (am) fast vollständig ausgefällt, der zugehörige pH-Wert beträgt 8,64. Dies bedeutet, dass H^+ -Ionen verbraucht werden. Das Ergebnis entspricht einer vergleichbaren Rechnung mit ChemApp /PET 07/ und erscheint damit plausibel.
2. Wird die Angabe „charge“ bei einem initialen pH-Wert von 7 unterlassen, so bleibt dieser Wert im 1. Schritt, bei dem das gesamte C_m gelöst wird, erhalten. Da kein Ladungsausgleich durchgeführt wird, ergibt sich eine geringfügige Abweichung von weniger als 1 % in der Ladungsbilanz. Im anschließenden 2. Schritt ist C_m nach wie vor fast vollständig gelöst, es findet nur eine geringfügige Ausfällung statt. Der neu berechnete pH-Wert beträgt 7,02. Dieses Ergebnis erscheint allerdings im Gegensatz zur 1. Variante nicht plausibel, da eine Elektronenneutralität nicht gewährleistet ist.
3. Wird der bei der Variante 1 im 1. Schritt berechnete pH-Wert von 11,25 als initialer pH-Wert angegeben, so wird auch ohne die Angabe „charge“ (d.h. ohne Ladungsausgleich) im 2. Schritt das gesamte C_m als $C_m(OH)_3$ (am) ausgefällt.
4. Die Berechnung des Testbeispiels unter der Vorgabe, den Ladungsausgleich über Chlorid durchzuführen, ergab fast identische Ergebnisse wie die Rechnung ohne die Durchführung eines Ladungsausgleichs (siehe 2.). Allerdings war jetzt die Ladungsbilanz vollständig ausgeglichen.

Daraus kann gefolgert werden, dass die Vorgabe des initialen pH-Wertes und die Auswahl des Ions für den Ladungsausgleich sehr wichtig sind. Da Berechnungen ohne Ladungsausgleich aufgrund der nicht gewährleisteten Elektronenneutralität nicht plausibel sind, wurden die Alternativen zur Durchführung des Ladungsausgleichs – entweder über den pH-Wert oder über Chlorid – näher untersucht. Aus den anschließenden Analysen der Ergebnisse wurde Folgendes geschlossen:

Die Freisetzung von Cm als Cm^{3+} erzeugt in der gesättigten NaCl-Lösung einen Überschuss positiver Ladungen. Diese werden zum Ausgleich der Ladungsbilanz über die Verringerung der H^+ -Ionen kompensiert, der pH-Wert steigt folglich an. Dementsprechend bildet sich $\text{Cm}(\text{OH})_3$ als Festphase, so dass im 2. Schritt fast die gesamte Stoffmenge an Cm ausfällt. Die Vorgabe des Ladungsausgleichs über den pH-Wert impliziert somit, dass das freigesetzte Element initial als Oxid in der Festphase vorliegt. Dies ist im Allgemeinen bei Cm in der Abfallmatrix der Fall. Diese Option muss deshalb bei der Kopplung MARNIE/PHREEQC in den Kontrollvolumina angewendet werden, in denen eine Freisetzung z. B. von Radionukliden stattfindet. Die für ein als Oxid bzw. Hydroxid vorliegendes Element zusätzliche Eingabe der entsprechenden Stoffmenge Sauerstoff führte zu falschen Ergebnissen (siehe Kap. A.1.2).

Wird die Freisetzung von Cm als Cm^{3+} in der Ladungsbilanz durch Chlorid ausgeglichen, so wird die Anzahl der Cl^- -Ionen erhöht. PHREEQC behält in diesem Fall den vorgegebenen pH-Wert von 7 bei. Cm liegt deshalb implizit als CmCl_3 vor. Eine Sättigung an $\text{Cm}(\text{OH})_3$ wird im 1. Schritt der Rechnung nicht erreicht. Im 2. Schritt fällt ein geringer Anteil an $\text{Cm}(\text{OH})_3$ aus, der pH-Wert erhöht sich geringfügig auf 7,016. Der überwiegende Anteil des Cm's befindet sich jedoch weiterhin in der Lösung.

Das Ion für den Ausgleich der Ladungsbilanz ist somit vom Benutzer je nach Problemstellung auszuwählen, da dies signifikante Auswirkungen auf die transportierten Stoffmengen hat. In den geplanten Berechnungen ist von einem Oxid des Cm's bei der Freisetzung auszugehen und daher die Durchführung des Ladungsausgleichs über H^+ -Ionen in den entsprechenden Kontrollvolumina zu wählen.

A.1.2 Vorgabe von Sauerstoff zur Simulation der Freisetzung eines Elementes initial als Oxid bzw. Hydroxid

Aufgrund der Annahme, dass das eingelagerte Radionuklid initial als Oxid bzw. Hydroxid vorliegt, erschien die zusätzliche Vorgabe einer zur Stoffmenge des freigesetzten Nuklids äquivalenten Stoffmenge Sauerstoff sinnvoll. Die Vorgabe von Sauerstoff führte jedoch in allen oben beschriebenen Varianten des Testbeispiels zu keiner Änderung der Ergebnisse in Bezug auf die gelösten bzw. im Feststoff gebundenen Massen der Elemente. Auch die anderen Ergebnisse wie z. B. der pH-Wert waren mit Ausnahme einer Vergrößerung der im Kontrollvolumen enthaltenen Wassermenge identisch.

Bei der Kopplung MARNIE/PHREEQC wird die von MARNIE berechnete Wassermasse im Kontrollvolumen an PHREEQC übergeben. Da diese sich durch die eventuell stattfindenden chemischen Reaktionen ändern kann, soll anschließend die von PHREEQC berechnete Wassermasse sowie die Stoffmengen der sich in Lösung befindenden Elemente an MARNIE zurückgegeben und dort weiterverarbeitet werden. Dabei muss jedoch die Massenbilanz erfüllt sein. Die Vorgabe von Sauerstoff bewirkt rechnerisch die Bildung von zusätzlichem Wasser. Eine Überprüfung ergab weiterhin, dass die vorgegebenen Mole Sauerstoff nicht der von PHREEQC errechneten zusätzlichen kg-Masse Wasser entsprechen. Deshalb werden in diesem Fall die Massenbilanzen verletzt und eine Weiterverarbeitung mit MARNIE führt zu fehlerhaften Ergebnissen.

Die Konzeption von MARNIE sieht eine signifikante Zunahme der Wassermenge und damit einhergehend der Lösungsmasse in einem Kontrollvolumen, das in MARNIE der Box eines P-Moduls entspricht, durch geochemische Prozesse nicht vor. Eine Erhöhung der Lösungsmasse würde einen Druckanstieg im vorgegebenen, lösungsgefüllten Kontrollvolumen bewirken, der je nach Vorgabe der Randbedingungen eine Verdrängung von Lösung zur Folge hätte und damit die Transportprozesse beeinflussen würde. Dies kann jedoch nicht betrachtet werden, da der Fluiddruck in MARNIE das Ergebnis der Lösung von aus der Kontinuitätsgleichung und der Impulsbilanz abgeleiteten Differentialgleichungen ist. Eine Änderung der Wassermasse durch geochemische Prozesse wäre jedoch unerheblich, solange die Lösungsmasse im Kontrollvolumen konstant bleibt und damit die Massenbilanz erfüllt wird.

Bei der Kopplung MARNIE/PHREEQC erfolgt deshalb keine Vorgabe von Sauerstoff zur Kompensation des Oxids bzw. Hydroxids. Im Gegensatz dazu ist bei der thermo-

dynamischen Gleichgewichtsrechnung für dieselbe Problemstellung mit ChemApp die Vorgabe von Sauerstoff zwingend erforderlich, da Sauerstoff zusammen mit dem entsprechenden Element ausgefällt wird.

Es konnte aus Zeitgründen nicht mehr geprüft werden, ob die beschriebenen Abweichungen in der Massenbilanz bei der zusätzlichen Vorgabe von Sauerstoff durch fehlende Spezies oder Reaktionen und den Ausschluss von Redoxreaktionen in der gewählten Datenbasis THEREDA-R-02 (Kap. 2.6) begründet waren.

Eine Stichprobe ergab allerdings, dass bei Zulassung von hypothetischen Redox-Reaktionen die vorgegebene Stoffmenge Sauerstoff ohne Vergrößerung der Wassermenge vollständig gelöst wird. Diese Ergebnisse sind jedoch aufgrund fehlender thermodynamischer Daten für die Redoxreaktionen nicht belastbar.

Die zusätzliche Vorgabe der äquivalenten Menge Sauerstoff unterbleibt folglich bei Radionukliden, die als Oxid vorliegen. Wie in Kap. A.1.1 bereits beschrieben, sollte in diesem Fall der Ausgleich der Ladungsbilanz über den pH-Wert erfolgen, so dass auf diese Weise das Oxid simuliert wird.

A.2 PHREEQC-Ausgabedatensatz

Abb. A.1 enthält den von PHREEQC erstellten Ausgabedatensatz der interaktiven PHREEQC-Rechnung.

```
-----
Reading data base.
-----

      SOLUTION_MASTER_SPECIES
      SOLUTION_SPECIES
      PHASES
      PITZER
      END
-----

Reading input data for simulation 1.
-----

      DATABASE S:\Geochemie2013\Phreeqc3\database\Am_THEREDA.dat
      SOLUTION 1
      temp 25.0
      pressure 5.6E6
      pH 7 charge
      units mol/kgw
      Na 6.2854
      Cl 6.2854
      Cm 4.097258E-03
      water 1.e6 #kg
      EQUILIBRIUM_PHASES 1
      Cm(OH)3(am) 0.0 0 precipitate only
      Halite 0 0
      PITZER
      macinnes false
      use_etheta true
      redox false
      SELECTED_OUTPUT
      file phreeqc-testbeispiel-bericht.sout
      simulation false
      state false
      solution false
      distance false
      step false
      time false
      high_precision
      ph true
      water true
      pe false
      totals H(0) O(0) Na Cl Cm
      END
-----

Beginning of initial solution calculations.
-----

Initial solution 1.

-----Solution composition-----

      Elements          Molality      Moles
      Cl                6.285e+000  6.285e+006
      Cm                4.097e-003  4.097e+003
      Na                6.285e+000  6.285e+006
```

Abb. A.1 Ausgabedatensatz der interaktiven PHREEQC-Rechnung

```

-----Description of solution-----
                                pH = 11.248      Charge balance
                                pe = 4.000
                                Activity of water = 0.746
                                Ionic strength = 6.288e+000
                                Mass of water (kg) = 1.000e+006
                                Total alkalinity (eq/kg) = 0.000e+000
                                Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000
                                Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000
                                Temperature (deg C) = 25.00
                                Pressure (atm) = 56000000.00
                                Electrical balance (eq) = 1.653e-009
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.00
                                Iterations = 39
                                Gamma iterations = 9
                                Osmotic coefficient = 1.29437
                                Total H = 1.110292e+008
                                Total O = 5.552073e+007

-----Distribution of species-----
Species              Molality      Unscaled Activity  Unscaled Log      Unscaled Log
                                Activity  Molality  Activity  Gamma      cm3/mol
OH-                  2.376e-003  1.316e-003  -2.624   -2.881   -0.256   (0)
H+                   1.151e-012  5.652e-012  -11.939  -11.248   0.691    0.00
H2O                  5.551e+001  7.458e-001  1.744    -0.127   0.000    0.00
H2                   2.506e-034  2.506e-034  -33.601  -33.601   0.000    (0)
Cl(-1)              6.285e+000
Cl-                  6.285e+000  6.418e+000  0.798    0.807    0.009    (0)
CmCl+2              1.153e-012  1.074e-010  -11.938  -9.969    1.969    (0)
CmCl2+              4.800e-014  7.215e-011  -13.319  -10.142   3.177    (0)
Cm(3)               4.097e-003
Cm(OH)2+            2.371e-003  1.331e-004  -2.625   -3.876   -1.251   (0)
Cm(OH)3             1.724e-003  1.395e-004  -2.764   -3.855   -1.092   (0)
Cm(OH)+2            2.279e-006  8.013e-008  -5.642   -7.096   -1.454   (0)
Cm+3                8.556e-011  9.624e-012  -10.068  -11.017   -0.949   (0)
CmCl+2              1.153e-012  1.074e-010  -11.938  -9.969    1.969    (0)
CmCl2+              4.800e-014  7.215e-011  -13.319  -10.142   3.177    (0)
Na(1)               6.285e+000
Na+                 6.285e+000  6.423e+000  0.798    0.808    0.009    (0)
O(0)                8.859e-023
O2                  4.430e-023  4.430e-023  -22.354  -22.354   0.000    (0)

-----Saturation indices-----
Phase              SI      log IAP      log K(298 K, 56000000 atm)
Cm(OH)3(am)        5.44     22.34     16.90  Cm(OH)3
H2O(g)             -1.63     -0.13     1.50   H2O
Halite             0.03     1.62     1.59   NaCl

-----
Beginning of batch-reaction calculations.
-----

Reaction step 1.

Using solution 1.
Using pure phase assemblage 1.

-----Phase assemblage-----
Phase              SI      log IAP      log K(T, P)      Moles in assemblage
                                Initial      Final      Delta
Cm(OH)3(am)        0.00     16.90     16.90  0.000e+000  4.093e+003  4.093e+003
Halite             0.00     1.59     1.59  0.000e+000  1.173e+005  1.173e+005

```

Abb. A.1 Ausgabedatensatz der interaktiven PHREEQC-Rechnung (Fortsetzung)

```

-----Solution composition-----
Elements          Molality      Moles
Cl                 6.168e+000   6.168e+006
Cm                 4.619e-006   4.619e+000
Na                 6.168e+000   6.168e+006

-----Description of solution-----
pH = 8.642          Charge balance
pe = 4.000          Adjusted to redox equilibrium
Activity of water = 0.752          Ionic strength = 6.168e+000
Mass of water (kg) = 1.000e+006
Total alkalinity (eq/kg) = 0.000e+000
Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000
Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000
Temperature (deg C) = 25.00
Pressure (atm) = 56000000.00
Electrical balance (eq) = 2.347e-009
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.00
Iterations = 22
Gamma iterations = 5
Osmotic coefficient = 1.28520
Total H = 1.110169e+008
Total O = 5.550845e+007

-----Distribution of species-----
Species           Molality      Activity      Unscaled      Log          Unscaled      Unscaled
                  Molality      Activity      Molality      Activity      Log          Log
                  Activity      Molality      Activity      Gamma        cm3/mol
OH-               5.954e-006   3.286e-006   -5.225        -5.483        -0.258       (0)
H+                4.841e-010   2.282e-009   -9.315        -8.642        0.673        0.00
H2                4.084e-029   4.084e-029   -28.389       -28.389       0.000        (0)
H2O               5.551e+001   7.515e-001   1.744         -0.124        0.000        0.00
Cl(-1)           6.168e+000
Cl-               6.168e+000   6.209e+000   0.790         0.793         0.003        (0)
CmCl+2           2.873e-010   2.399e-008   -9.542        -7.620        1.922        (0)
CmCl2+           1.185e-011   1.559e-008   -10.926       -7.807        3.119        (0)
Cm(3)            4.619e-006
Cm(OH)2+         3.295e-006   1.916e-007   -5.482        -6.718        -1.235       (0)
Cm(OH)+2         1.297e-006   4.620e-008   -5.887        -7.335        -1.448       (0)
Cm+3             2.104e-008   2.223e-009   -7.677        -8.653        -0.976       (0)
Cm(OH)3          5.909e-009   5.012e-010   -8.228        -9.300        -1.072       (0)
CmCl+2           2.873e-010   2.399e-008   -9.542        -7.620        1.922        (0)
CmCl2+           1.185e-011   1.559e-008   -10.926       -7.807        3.119        (0)
Na(1)            6.168e+000
Na+              6.168e+000   6.209e+000   0.790         0.793         0.003        (0)
O(0)             3.387e-033
O2               1.694e-033   1.694e-033   -32.771       -32.771       0.000        (0)

-----Saturation indices-----
Phase            SI    log IAP    log K(298 K, 56000000 atm)
Cm(OH)3(am)      0.00   16.90     16.90   Cm(OH)3
H2O(g)           -1.62   -0.12     1.50   H2O
Halite           0.00    1.59     1.59   NaCl

-----
End of simulation.
-----

-----
Reading input data for simulation 2.
-----

-----
End of Run after 0.391 Seconds.
-----

```

Abb. A.1 Ausgabedatensatz der interaktiven PHREEQC-Rechnung (Fortsetzung)

**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

ISBN 978-3-944161-14-3