

Kopplung des
Transportprogrammes
MARNIE mit der
Programmierbibliothek
ChemApp zur
Durchführung
thermodynamischer
Gleichgewichts-
rechnungen

SR 2548



Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH

Kopplung des
Transportprogrammes
MARNIE mit der
Programmiersbibliothek
ChemApp zur Durchführung
thermodynamischer
Gleichgewichtsrechnungen

Fischer, H.
Martens, K.-H.
Moog, H.C.

Mai 2007

Auftrags-Nr.: 845800

Anmerkung:

Das diesem Bericht zu Grunde liegende FE-Vorhaben SR 2548 wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Auftragnehmer.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

Kurzfassung

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) unterstützten Vorhabens SR 2548 und seines Vorgängervorhabens SR 2451 hat die GRS Methoden und Werkzeuge zur Nachweisführung der Sicherheit von Endlagern für radioaktive Abfälle in der Nachbetriebsphase (Langzeitsicherheitsnachweis) entsprechend des Standes von Wissenschaft und Technik entwickelt. Unter anderem wurden die Rechencodes der GRS zur numerischen Modellierung thermischer, hydraulischer, mechanischer und chemischer Prozesse („THMC-Modellierung“) im Rahmen des Sicherheitsnachweises für Endlager radioaktiver Abfälle weiterentwickelt. Ziel der hier vorgestellten Arbeiten aus dem Vorgängervorhaben SR 2451 war es, das in der GRS entwickelte Netzwerkprogramm MARNIE zur Bewertung der Langzeitsicherheit eines Endlagers mit der Programmierbibliothek ChemApp zur Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen zu koppeln und erste Testrechnungen durchzuführen.

In diesem Bericht wird die Vorgehensweise bei der Kopplung von MARNIE mit ChemApp beschrieben. Als Ergebnis der Gleichgewichtsrechnung werden die Mengen der gelösten, sich in gasförmiger oder fester Phase befindlichen Elemente an MARNIE zurückgegeben.

Hierzu mussten einerseits Änderungen in MARNIE vorgenommen, andererseits eine Schnittstelle entwickelt werden, die ihrerseits thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen durch ChemApp initiierte.

Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Kopplung wurden Testrechnungen mit einem vereinfachten Beispiel durchgeführt. Fünf dieser Testrechnungen werden im vorliegenden Bericht dokumentiert. Jede Gleichgewichtsrechnung ist jedoch nur so gut wie die zugrunde gelegten thermodynamischen Standarddaten. Da jedoch derzeit in Deutschland keine allgemein verbindliche, konsistente und qualitätsgesicherte Referenzdatenbank für thermodynamische Daten existiert und das Testbeispiel aufgrund der modellierten Geometrie und des angenommenen Inventars nicht mit einem realen Endlager zu vergleichen ist, erheben die durchgeführten Testrechnungen nicht den Anspruch, die Realität in belastbarer Weise quantitativ abzubilden. Anhand der Testrechnungen wird jedoch demonstriert, dass die Kopplung MARNIE-ChemApp technisch durchführbar ist.

Abstract

Within the framework of project SR 2548 and the predecessor project SR 2451 sponsored by the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, GRS has developed methods and tools for demonstrating the safety of repositories for radioactive waste in the post-operational phase (long-term safety case) in line with the state of the art in science and technology. The project included the further sophistication of the computer codes used by GRS Cologne for the numeric modelling of thermal, hydraulic, mechanical and chemical processes ("THMC modelling") in connection with the safety case for a repository for radioactive waste. The aim of the work presented here, which was performed in project SR 2451, was to couple the MARNIE network code developed by GRS for the assessment of the long-term safety of a repository with the ChemApp programming library for the performance of thermodynamic equilibrium calculations and to carry out first test calculations.

In this report the method used to couple MARNIE with ChemApp is described. The amounts of dissolved, gaseous or solid material components are returned to MARNIE as a result of the equilibrium calculations.

For this purpose, several modifications had to be applied to MARNIE on the one hand, while on the other hand an interface had to be created which in turn initiated thermodynamic equilibrium calculations by ChemApp.

To check the operability of the coupling, test calculations were performed, using a simplified example. Five of these test calculations are documented in the present report. However, every equilibrium calculation is only as good as the underlying thermodynamic standard data. Since there is at present no authoritative, consistent and quality-assured reference database for thermodynamic data available in Germany and as the test example cannot be compared to a real repository owing to the modelled geometry and the postulated inventory, the test calculations that were performed do not claim to be a reliable quantitative representation of reality. They did, however, show that the coupling of MARNIE with ChemApp is technically feasible.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik beim Einsatz gekoppelter Modelle im Rahmen von Langzeitsicherheitsanalysen	3
3	MARNIE	6
4	Die Laufzeitbibliothek ChemApp	8
5	Die Schnittstelle EQLINK	9
6	Die Parameterdatei für ChemApp	10
7	Durchführung und praktische Aspekte der Kopplung von MARNIE und ChemApp	11
7.1	Einlesen der Parameterdatei, Zuordnung der Komponenten	12
7.2	Änderungen und Ergänzungen in MARNIE für die Kopplung mit ChemApp	13
7.2.1	Behandlung der Salzlösung, Reihenfolge der Komponenten im Programm	13
7.2.2	Berechnung der Dichte	16
7.2.3	Besondere Schwierigkeiten bei der Erfüllung der Massen- und Ladungsbilanz für ChemApp	18
7.2.4	Probleme der Dichteberechnung bei der Kopplung mit ChemApp	19
7.2.5	Berücksichtigung der Gasphase	20
7.2.6	Berücksichtigung der Löslichkeitsgrenzen von Isotopen bei der gekoppelten Modellierung	21
7.2.7	Beschleunigung der Rechenzeiten:	21
7.2.8	Kleinere Änderungen in MARNIE	22
8	Testrechnungen	22
8.1	Beschreibung der Testrechnungen	23
8.2	Schwierigkeiten bei der Durchführung der Testrechnungen	24

8.3	Ergebnisse der Testrechnungen	25
8.4	Diskussion der Ergebnisse	34
9	Schlussfolgerung	36
10	Ausblick	37
11	Literaturverzeichnis	38
Anhang A	Abbildungen	40

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Fall 1: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide in der Kammer	40
Abb. 2	Fall 1: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Kammer	41
Abb. 3	Fall 1: Zeitliche Entwicklung der festen Phasen in der Kammer	41
Abb. 4	Fall 2: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide in der Kammer (Rechnung mit ChemApp).....	42
Abb. 5	Fall 2: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Kammer (Rechnung mit ChemApp).....	42
Abb. 6	Fall 2: Zeitliche Entwicklung der festen Phasen in der Kammer (Rechnung mit ChemApp).....	43
Abb. 7	Fall 4: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide in der Kammer (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung)	43
Abb. 8	Fall 4: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Kammer (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung).....	44
Abb. 9	Fall 2: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide am Ausgang der Strecke (Rechnung mit ChemApp).....	44
Abb. 10	Fall 4: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide am Ausgang der Strecke (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung) .	45
Abb. 11	Fall 2: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Strecke (Rechnung mit ChemApp).....	45

Abb. 12	Fall 4: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Strecke (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung)	46
Abb. 13	Fall 3: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide in der Kammer (Rechnung mit ChemApp)	46
Abb. 14	Fall 3: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Kammer (Rechnung mit ChemApp)	47
Abb. 15	Fall 3: Zeitliche Entwicklung der festen Phasen in der Kammer (Rechnung mit ChemApp)	47
Abb. 16	Fall 5: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide in der Kammer (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung)	48
Abb. 17	Fall 5: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Kammer (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung)	48
Abb. 18	Fall 3: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide am Ausgang der Strecke (Rechnung mit ChemApp)	49
Abb. 19	Fall 5: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide am Ausgang der Strecke (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung)	49
Abb. 20	Fall 3: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Strecke (Rechnung mit ChemApp)	50
Abb. 21	Fall 5: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Strecke (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung)	50

1 Einleitung

Zum Schutz des Menschen und der Umwelt vor ionisierender Strahlung soll die Entsorgung aller Arten von radioaktiven Abfällen in Deutschland durch die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen erfolgen. Dadurch werden die Radionuklide nicht nur durch technische, sondern auch durch geologische Barrieren von der Biosphäre isoliert. Dennoch kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass in der Nachbetriebsphase des Endlagers Ereignisse auftreten, die zu einer Freisetzung von Radionukliden in die Biosphäre führen. Die aus der Freisetzung der Nuklide resultierende radiologische Belastung muss unterhalb vorgegebener Schutzziele liegen.

Der Nachweis der Einhaltung dieser Schutzziele erfolgt unter Anwendung von Sicherheitsanalysen, die für jeden Standort spezifisch durchgeführt werden müssen. In diesen Analysen müssen alle relevanten Ereignisabläufe betrachtet werden, die zu einer Freisetzung aus dem Endlager in die Biosphäre führen können. Die Analysen erfordern den Einsatz spezieller qualifizierter Rechenprogramme.

Für die Langzeitsicherheitsanalyse wird für den Endlagerstandort ein konzeptionelles Modell erstellt. In der Regel unterteilt man das Modellgebiet in Nahfeld, Geosphäre und Biosphäre. Im Salinar wird unter Nahfeld das Endlagerbergwerk und die angrenzenden Teilbereiche des Wirtsgesteins bis zum Deckgebirge verstanden.

Bereits im Rahmen von Vorgängervorhaben des Vorhabens SR 2548 wurde in der GRS auf der Grundlage vorhandener Netzwerkprogramme das Programm MARNIE (Modell zur Ausbreitung von RadioNukliden Im Endlagerbergwerk) zur Simulation der komplexen Transportprozesse im Nahfeld eines Endlagers in einer Salzformation entwickelt. Mit MARNIE können Langzeitsicherheitsuntersuchungen für Prozesse im Nahfeld durchgeführt werden.

Das Rechenprogramm MARNIE wurde so konzipiert, dass repräsentative Szenarien simuliert werden können. Das impliziert, dass in MARNIE relevante Phänomene modelliert werden, wie z.B. konvektiver, dispersiver und diffusiver Transport der Lösung und der Nuklide, Einfluss der erzeugten Gase auf den Nuklidtransport, Konvergenz der

Hohlraumvolumina, radioaktiver Zerfall der Radionuklide, Versagen der Behälter, Freisetzung der Nuklide aus den Behältern, Löslichkeitsbegrenzung der Nuklide in der Lösung, Ausfällung von Nukliden aus der Lösung, Sorption und Desorption von Nukliden am Feststoff, Temperatureinflüsse auf den Nuklidtransport u.s.w.

Im Rahmen des Vorhabens SR 2451 wurden die Werkzeuge der GRS zur numerischen Modellierung thermischer, hydraulischer, mechanischer und chemischer Prozesse („THMC-Modellierung“) im Rahmen des Sicherheitsnachweises für Endlager radioaktiver Abfälle weiterentwickelt (zu den bereits existierenden Werkzeugen zur numerischen Modellierung vgl. /RÖH 02c/). Von besonderer Bedeutung ist hierbei die numerisch und rechentechnisch anspruchsvolle Abbildung gekoppelter Prozesse durch entsprechend gekoppelte Modelle. Für Analysen zur Endlagerung im Kristallingestein oder im Salinar sind z. B. die Rückwirkung chemischer Reaktionen (C-Modellierung) auf Strömungs- und daraus resultierenden Transportprozessen (H-Modellierung) ebenso wie die Wechselwirkung von Salztransport und dichteabhängiger Strömung, das Zusammenwirken von thermischen und hydraulischen bzw. von hydraulischen und mechanischen Prozessen von Bedeutung.

Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war es, das Netzwerkprogramm MARNIE mit der Programmierbibliothek ChemApp zur Durchführung thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen zu koppeln und erste Testrechnungen durchzuführen. Hierzu mussten einerseits Änderungen in MARNIE vorgenommen, andererseits eine Schnittstelle entwickelt werden, die ihrerseits thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen durch ChemApp initiierte. Mit der Auswahl der Schnittstelle EQLINK zur Kopplung von Transportcodes mit ChemApp konnte auf Vorarbeiten eines anderen FuE Vorhabens zurückgegriffen werden /MOO 04/. Als Ergebnis der Gleichgewichtsrechnung werden die Mengen der gelösten, sich in gasförmiger oder fester Phase befindlichen Elemente an MARNIE zurückgegeben. Diese Berechnung ersetzt in diesem Fall die Berücksichtigung der sonst in MARNIE vom Benutzer fest vorgegebenen element-spezifischen Löslichkeitsgrenzen in der Lösung.

2 Stand der Wissenschaft und Technik beim Einsatz gekoppelter Modelle im Rahmen von Langzeitsicherheitsanalysen

Reaktive Transportmodelle stellen eine Kombination von geochemischen Modellen und Stofftransportmodellen dar, mit denen eine gekoppelte Simulation geochemischer Reaktionen und physikalischer Transporteffekte vorgenommen werden kann. Es handelt sich sowohl um geochemische Rechencodes, die eine erweiterte Option für eindimensionale Transportsimulation unter Berücksichtigung von Advektion, Diffusion und Dispersion aufweisen, als auch um numerische Kopplungen zwischen eigenständigen geochemischen Rechencodes und bestehenden Transportsimulationsprogrammen über speziell programmierte Schnittstellen.

Sinnvoll ist die gemeinsame Simulation von Reaktion und Transport vor allem dann, wenn chemische Reaktionen und Stofftransport so miteinander verknüpft sind, dass sie in ihrer Auswirkung nur schwer durch eine isolierte Betrachtung chemischer und transportphysikalischer Prozesse erklärt werden können. Dies ist zum Beispiel der Fall bei geochemisch heterogenen Systemen, bei denen die sorptions- und löslichkeitsbestimmenden Milieuparameter auf dem Transportweg Veränderungen unterworfen sind und sich jeweils neue chemische Gleichgewichte einstellen.

Im Rahmen des Vorgängervorhabens SR 2451 wurde eine Recherche des Standes von Wissenschaft und Technik bei der Entwicklung und Anwendung reaktiver Transportmodelle durchgeführt und in /FIS 02a/ dokumentiert. Dieser Bericht gibt einen Überblick über die verschiedenen numerischen Ansätze, die bei der simultanen Simulation von geochemischen Reaktionen und Stofftransport Verwendung finden, und geht auf die Problematik adäquater Raum- und Zeitdiskretisierung bei gekoppelten Modellen ein. Einige gängige Programme zur reaktiven Transportmodellierung werden vorgestellt. Weiterhin wird eine Übersicht zum Stand der Technik bei der Anwendung der gekoppelten Modelle zur gleichzeitigen Simulation geochemischer Reaktionen und physikalischer Stofftransportvorgänge gegeben.

Die simultane Behandlung mathematisch sehr unterschiedlicher Gleichungssysteme zur Beschreibung von chemischen Reaktionen und des advektiv-diffusiv/dispersiven Transportes führt zu hoher Nicht-Linearität und damit zu einem hohen Bedarf an Rechenkapazität, wodurch auch heute noch die Art des verwendeten Lösungsansatzes maßgeblichen Einfluss auf die Rechenzeit hat und damit letztlich die Komplexität des

reaktiven Transportmodells limitiert. Je nach Art des verwendeten Lösungsansatzes kann dies dazu führen, dass das betrachtete hydrogeochemische System stark vereinfacht werden muss, so zum Beispiel durch die Reduktion auf eine eindimensionale Problemstellung und eine geringe Modellkomplexizität.

Der überwiegende Teil reaktiver Transportmodelle wurde zur Beschreibung von geochemischen Einzeleffekten in einfachen Systemen (z. B. Ionenaustauschvorgänge in Zeolithen, Strontiumsorption an Bentonit, kolloidgetragene Americium-Migration etc.) entwickelt. Die Codes stellen dabei Synthesen der zugrunde liegenden experimentellen Ergebnisse von Laborversuchen zur Identifikation und Beschreibung von Einzelprozessen in isolierten Systemen dar. Sie dienen meist dazu, die Auswirkung von Veränderung von Einflussparametern auf das identifizierte Reaktionssystem zu charakterisieren. Ihr Anwendungsbereich ist überwiegend auf eindimensionale Problemstellungen beschränkt. Art und Umfang der zugrunde liegenden thermodynamischen Daten sind häufig nur auf die entsprechenden Versuchsbedingungen zugeschnitten.

Dagegen sind multi-purpose-Codes (Komplett-Lösungen) zur universellen Simulation des reaktiven Transportes in großräumigeren Modellgebieten selten. Im Hinblick auf die universelle Verwendbarkeit sollte das Geochemie-Modul im Idealfall über folgende Möglichkeiten verfügen:

1. Ionenaktivitätsberechnung für wässrige Lösungen (z. B. nach DEBYE-HÜCKEL oder DAVIES bzw. im Fall hochsalinärer Lösungen nach PITZER).
2. Berechnung der Speziesverteilung, insbesondere bei Redoxreaktionen.
3. Ein Gleichgewichtsmodul zur Berechnung der Speziesverteilung in einer wässrigen Phase, die im Gleichgewicht mit einer oder mehreren Festphasen steht.
4. Modellierung von Reaktionen mit einem Gasgemisch bei vorgegebenem Druck.
5. Berechnung der Veränderung der Wassermasse in der gelösten Phase aufgrund von Reaktionen und Transportprozessen.
6. Variabilität hinsichtlich der Möglichkeiten, Randbedingungen für geochemische Gleichgewichtsrechnungen zu setzen (Temperatur, Druck, gesetzte Aktivität einer oder mehrerer Phasen oder Spezies).
7. Adiabatische Rechnungen bzw. die Möglichkeit, Wärmeströme und Enthalpieeffekte bei chemischen Reaktionen zu berücksichtigen.

8. Sorptionsansätze nach dem Massenwirkungsgesetz (Ionenaustausch) und für elektrostatische Wechselwirkungen (Oberflächenkomplexierung).
9. Simulation kinetischer Reaktionen auf der Grundlage von vorgegebenen Reaktionsraten.
10. Universelle Schnittstelle zu verschiedenen thermodynamischen Datenbanken.

Kaum ein als fertiges Paket erhältliches reaktives Transportprogramm ist in der Lage, alle oben stehenden Anforderungen in Gänze zu erfüllen. Die „Schwachstellen“ liegen meist im Fehlen des bei Rechnungen für hochsalinare Lösungen unverzichtbaren Pitzer-Ansatzes oder unvollständigen bzw. nicht konsistenten thermodynamischen Daten. Ein weiteres Problem ist der meist niedrige Verifizierungs- und Validierungsstand der Komplettlösungen.

Häufig wird daher ein bestehendes Transportprogramm mit einem für die jeweiligen Erfordernisse geeigneten Geochemiecode, der wiederum auf eine den jeweiligen Aufgabenstellungen angepasste thermodynamische Parameterdatei zugreift, über eine selbst entwickelte Datenaustausch- und Iterationsroutine gekoppelt. Dem Rechnung tragend, bieten Hersteller von Geochemiecodes zum Teil spezielle Programmversionen an, die für die Kopplung mit anderen Anwendungsprogrammen vorgesehen sind. Ein Beispiel hierfür ist die kommerziell verfügbare Programmbibliothek ChemApp, die im Rahmen dieses Vorhabens mit dem GRS-Transportrechencode MARNIE gekoppelt wurde.

Bereits heutzutage können reaktive Transportmodelle begleitend in Langzeitsicherheitsanalysen eingesetzt werden, beispielsweise zur ausschnittswisen und vereinfachten Simulation wesentlicher geochemischer Wechselwirkungen während des Lösungstransportes im Endlager. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Beschreibung von Sorptionsmechanismen durch Modelle zur Absicherung der Konservativität der verwendeten K_D -Werte. Aufgrund der zunehmenden Hardware-Leistungsfähigkeit ist zu erwarten, dass gekoppelte Rechnungen auch bei Langzeitsicherheitsanalysen zukünftig international in weit größerem und komplexerem Umfang als bisher eingesetzt werden. Dies setzt allerdings auch voraus, dass die oben beschriebene Problematik unvollständiger oder inkonsistenter thermodynamischer Daten z. B. durch die Entwicklung einer allgemein anerkannten und abgesicherten Referenzdatenbank gelöst wird. Hierdurch könnte erreicht werden, dass der heutige Stellenwert des empirischen K_D -Konzeptes in Langzeitsicherheitsanalysen weiter reduziert und langfristig durch eine

voll-mechanistische, dynamische Behandlung geochemischer Effekte mit Hilfe von reaktiven Transportcodes in Langzeitsicherheitsanalysen ersetzt werden kann.

3 MARNIE

Das Rechenprogramm MARNIE wurde zur Simulation der komplexen Transportprozesse in einem Endlager in einer Salzformation von der GRS im Auftrag des BMU entwickelt. Alle relevanten Phänomene, wie z. B. konvektiver, dispersiver und diffusiver Transport von Lösung und Nukliden, Konvergenz der Hohlraumvolumina, radioaktiver Zerfall der Radionuklide, Freisetzung der Nuklide aus den Behältern, Löslichkeitsbegrenzung und Ausfällung sowie Sorption und Desorption von Nukliden am Feststoff, Temperatureinflüsse auf den Nuklidtransport usw. können mit MARNIE modelliert werden.

MARNIE ist ein Akronym und bedeutet Modell zur Ausbreitung von RadioNukliden Im Endlagerbergwerk. Es wurde in /MAR 02/ ausführlich beschrieben. Zur Überprüfung wurden umfangreiche Tests und Vergleichsrechnungen mit ähnlichen Rechenprogrammen durchgeführt, die gute Übereinstimmungen brachten.

MARNIE wurde unter anderem in den EU-Projekten EVEREST und SPA sowie für das ERAM eingesetzt. In den EVEREST- und SPA-Projekten /EVE 97/, /MAR 99/ wurden umfangreiche deterministische und probabilistische Unsicherheits- und Sensitivitätsanalysen zur Langzeitsicherheit für ein Endlager 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-Programmversion von EMOS und der EMOS-Version der GRS-Braunschweig statt. Zur Verifikation von EMOS und MARNIE wurden Testfälle definiert und die mit den beiden Programmen erzielten Ergebnisse verglichen. Eine Beschreibung der Verifikationsrechnungen befindet sich in /LAM 97/ und /BOE 00/.

MARNIE ist ein eindimensionales, instationäres, gekoppeltes, modales Netzwerkprogramm. Als Randbedingungen können entweder Druck oder Massenstrom vorgegeben und Komponenten eingespeist werden. Mit Hilfe dieser Randwerte werden die Ein- und

Ausstrompfade aus dem Endlager, die an beliebigen Orten und in beliebiger Anzahl vorgegeben werden können, definiert.

Die Transportprozesse werden in Strecken mit oder ohne Strömungsbarrieren, Einlagerungskammern, Bohrlöchern, Schächten, Hohlräumen, Dämmen, Verschlüssen und Stopfen modelliert. Die Anzahl der in den Transportprozessen zu berücksichtigenden Stoffkomponenten ist nicht begrenzt, wobei diese zu einer beliebig großen Anzahl von Zerfallsketten gehören können. Stoffkomponenten können sowohl Nuklide als auch stabile Komponenten sein.

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 in der Boxberandungsfläche mit Hilfe des „Finite-Differenzen-Verfahrens“ gelöst werden.

Es werden folgende Gleichungen gelöst:

- Die Kontinuitätsgleichung für das Gesamtfluid, bestehend aus Lauge und gelösten Komponenten, zur Berechnung des Druckes.
- Die Impulsgleichung zur Ermittlung des Gesamtfluidstromes.
- Die Komponentengleichungen zur Berechnung der Konzentrationen der gelösten Komponenten.

Dabei können je nach Vorgabe folgende Phänomene berücksichtigt werden:

- Strömung durch poröse Medien (Darcy-Strömung) oder auch durch offene Systeme (Navier-Stokes-Strömung).
- Advektiver, diffusiver und dispersiver Transport der Komponenten.
- Radioaktiver Zerfall der Nuklide sowohl als Einzelzerfall als auch in Zerfallsketten.
- Temperatureinflüsse auf den Nuklidtransport und die Konvergenz, diese werden durch Vorgabe von Temperatur-Zeitverläufen simuliert.
- Einspeisung von Nukliden bzw. Stoffkomponenten; dies geschieht entweder über vorgegebene Zeitfunktionen oder die Freisetzung von Nukliden aus den Behältern wird mit Hilfe von mathematischen Mobilisierungs-Modellen berechnet.

- Sowohl die Löslichkeitsbegrenzung der Komponenten wie auch der Lösungsvorgang der ausgefallenen Komponenten.
- Sorptions- und Desorptionsprozesse nicht nur mit Hilfe der Adsorptionsisotherme nach Henry, sondern auch nach Freundlich und Langmuir.
- Gaseinfluss auf den Laugen- und Nuklidtransport mit Hilfe eines eindimensionalen Einphasenmodells.

MARNIE wurde im Rahmen des Vorhabens SR 2451 mit der Programmierbibliothek ChemApp (s.u.) 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.

4 Die Laufzeitbibliothek ChemApp

ChemApp /CHE 05/ ist eine kommerziell verfügbare Programmbibliothek, die auf dem lokalen Gleichgewichtskonzept basiert. Sie wird weltweit von Industrieunternehmen, Universitäten und Forschungseinrichtungen verwendet und stetig weiterentwickelt. ChemApp stellt eine Vielzahl von Befehlen zur Verfügung, mittels derer eine thermodynamische Gleichgewichtsrechnung definiert, ausgelöst, sowie die Ergebnisse ausgelesen werden können. Das Rechenprinzip besteht im Auffinden des globalen Minimums der GIBBS'schen Freien Systementhalpie. Die Freien GIBBS'schen Standardbildungsenthalpien aller Konstituenten aller Phasen sowie geeignete Parameter zur Berechnung von Exzess-Größen (wie etwa PITZER-Parameter für die wässrige Phase) müssen über eine Parameterdatei eingelesen werden. Grundsätzlich ist eine Vielzahl von Modellen für gasförmige, wässrige und feste (Misch-)Phasen abrufbar.

Die abrufbaren Gleichgewichtsdaten gehen deutlich über das hinaus, was von anderen geochemischen Rechenprogrammen geliefert wird. Beispielsweise besteht die (prinzipielle) Möglichkeit der Berechnung von adiabatischen Systemen unter Berücksichtigung von Reaktionswärmern. Der Grund ist, dass ChemApp nicht nur universitär, sondern auch industriell, insbesondere in der Metallurgie, weltweit eingesetzt wird und insofern die möglichen Anwendungen nicht exklusiv auf die Belange der wässrigen Gleichgewichtsthermodynamik zugeschnitten sind. Der Ansatz, vom dem aus hier thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen angegangen werden, ist sehr umfas-

send, was die Kopplung mit Transportprogrammen für wässrige Systeme anfangs abstrakter darstellt, aber dafür universellere Anwendungsmöglichkeiten eröffnet.

Verschiedene Gründe führten seitens der GRS zur Entscheidung für ChemApp. Ein wesentlicher Vorteil liegt darin, dass thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen über den Aufruf von Subroutinen direkt in eigene Programme eingebaut werden können. ChemApp wird von der deutschen Firma GTT-Technologies aus Herzogenrath bei Aachen laufend weiterentwickelt und in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt und damit auch getestet. Das für Gleichgewichtsrechnungen in hochsalinaren Lösungen verwendete Pitzer-Modell ist einsetzbar, nunmehr sogar in temperaturabhängiger Form. Das Prinzip der Gibbs-Energie-Minimierung ist vorteilhaft für komplexe Gleichgewichte, insbesondere Redox-Gleichgewichte. Die Möglichkeit der Verwendung von Elementen als Systemkomponenten erleichtert die Kopplung mit (nuklid- und damit eben auch elementspezifischen) Zerfallsprozessen wesentlich. Die Wasserbilanz ist über die Definition von Wasser als eigenständigem Konstituenten der wässrigen Phase direkt kontrollierbar. Je nach Problemstellung kann man mit dem Programm auch Systemkomponenten ändern, und damit das ganze Koordinatensystem, an dem sich die thermodynamische Modellierung aufhängt. Dies führt zu Rechenzeitverkürzungen.

Innerhalb gewisser Grenzen ist ChemApp auch in der Lage, das Ergebnis der zuletzt durchgeführten Rechnung als Startwert für eine neue Rechnung zu nehmen, wodurch Rechenzeit eingespart wird. Als konkrete Voraussetzung hierfür ist zu nennen, dass zwischen zwei Aufrufen von ChemApp das berechnete System aus denselben Elementen zusammengesetzt sein muss.

5 Die Schnittstelle EQLINK

Mit der Auswahl der Schnittstelle EQLINK zur Kopplung von Transportcodes mit ChemApp konnte auf Vorarbeiten eines mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWA) geförderten Vorhabens, Fördernummer 02 E 9138 4, zurückgegriffen werden /MOO 04/.

EQLINK übernimmt vom aufrufenden Programm, einer Unterroutine von MARNIE, u. a. das sogenannte Elementinventar des aktuell betrachteten Segments. Das Elementinventar sowie Druck und Temperatur stellen die globalen Randbedingungen dar, für die

ein thermodynamisches Gleichgewicht gesucht wird. EQLINK löst die eigentliche thermodynamische Gleichgewichtsrechnung mithilfe von ChemApp aus.

Das Rechenergebnis wird von EQLINK verarbeitet und in entsprechend aufbereiteter Form an das aufrufende Programm zurückgegeben. Die von EQLINK zurückgelieferten Ergebnisse umfassen die Elementinventare der gasförmigen, wässrigen und aller festen (sprich: immobilen) Phasen; und (soweit angemessen) Stoffmengen, Konzentrationen, Aktivitäten, Molenbrüche und Volumina aller Konstituenten aller Phasen; den pH-Wert der Lösung und die CPU-Zeit des Rechenlaufes.

Technisch gesehen ist mit der realisierten Kopplung über EQLINK eine temperaturabhängige, druckabhängige thermodynamische Gleichgewichtsrechnung für jedes Segment und jeden Zeitschritt möglich, wobei für jede Rechnung eine komplette Volumenbilanz erstellt wird. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, ein festes Gesamtvolumen vorzugeben und dadurch einen sich als Folge von Reaktionen neu einstellenden Druck auszurechnen (Rechnung mit Zielvolumen). Da solche Rechnungen deutlich rechenzeitaufwändiger sind, sollte von dieser Option aber nur in ausgewählten Einzelfällen Gebrauch gemacht werden.

Mit EQLINK besteht die Möglichkeit, während der Laufzeit die Art und Weise, nach der geochemische Rechnungen durchgeführt werden, zu modifizieren. So können einzelne Spezies oder ganze Phasen zeitweise unterdrückt werden. Einzelne Rechnungen mit Zielvolumen können helfen zu beurteilen, wie plausibel die aktuellen Werte für Druck, Temperatur und stoffliche Zusammensetzung eines einzelnen Segments sind. Ferner können Rechnungen auch übersprungen und die Ergebnisse einer zurückliegenden Rechnung an das aufrufende Programm zurückgegeben werden, falls sich die Systemzusammensetzung nicht oder nur minimal geändert hat. Dies trägt zur Rechenzeitverkürzung bei.

6 Die Parameterdatei für ChemApp

Jede Gleichgewichtsrechnung ist in ihrem Ergebnis nur so belastbar wie die zugrunde gelegten thermodynamischen Standarddaten. Leider existiert in Deutschland derzeit keine allgemein verbindliche, konsistente und qualitätsgesicherte Referenzdatenbank für thermodynamische Daten. Bei der Zusammenstellung der Parameterdatei für

ChemApp stützten wir uns auf Pitzer-Parameter aus den USA (EQ3/6) sowie Standarddaten von der NEA. Es flossen weiterhin PITZER-Parameter und Standarddaten der GRS, Abteilung Geochemie, ein und insbesondere für Radionuklide Daten aus persönlichen Mitteilungen des FZK/INE.

Obwohl bei der Zusammenstellung dieser Daten größtmögliche Sorgfalt bezüglich der internen Konsistenz walten gelassen wurde, sind quantitative Aussagen auf Grundlage der Modellrechnungen nicht belastbar. Hierzu müsste einerseits der Zugriff auf eine zu entwickelnde Referenzdatenbank möglich sein, andererseits bedürfte es einer Vielzahl ergänzender experimenteller Untersuchungen, um wesentliche Datenlücken in der Chemie der Radionuklide zu füllen, insbesondere für Plutonium aufgrund der nicht völlig geklärten Redox-Chemie dieses Nuklids. Es muss auch betont werden, dass thermodynamische Rechnungen mit simultan auftretenden 83 Spezies der Nuklide Tc, Np, U, Pu, Am, Th, Cm und Pb in gesättigten NaCl-Lösungen als kompliziert einzustufen sind und derzeit keinerlei experimentelle Daten vorliegen, die die Richtigkeit solcher Rechnungen belegen könnten, auch wenn diese aus thermodynamischer Sicht durchaus plausibel erscheinen können.

7 Durchführung und praktische Aspekte der Kopplung von MARNIE und ChemApp

Mit Hilfe der Eingabe einer Kennung in der MARNIE-Eingabedatei wird gesteuert, ob MARNIE eine Rechnung mit oder ohne Kopplung mit ChemApp durchführen soll. Falls die Kennung gesetzt wurde, erfolgt der Aufruf von ChemApp in MARNIE durch das im Rahmen des Vorhabens SR 2451 entwickelte Unterprogramm PCHEMIE. Dieses wiederum ruft das oben beschriebene Unterprogramm EQLINK auf, welches die ChemApp-Rechnung initiiert. ChemApp berechnet die in der Flüssigkeit gelösten, die gasförmigen und die ausgefallten Massen der den MARNIE-Komponenten entsprechenden chemischen Elemente. Dies ersetzt die in MARNIE sonst durchgeführte Berücksichtigung der fest vorgegebenen Löslichkeitsgrenzen der Komponenten am Ende eines Zeitschritts, die erfolgt, wenn alle anderen Berechnungen für diesen Zeitschritt beendet sind. Dies bedeutet, dass durch die Berechnung mit ChemApp eine neue Aufteilung der Massen der Komponenten in die 3 Phasen flüssig, fest und gasförmig vorgenommen und dann im nächsten Zeitschritt wirksam wird.

PCHEMIE übergibt die Gesamtmasse der den MARNIE-Komponenten entsprechenden chemischen Elemente, summiert über alle 3 Phasen (gasförmig, flüssig, fest) und eventuell über die Isotope des Elementes, umgerechnet in die Einheit Mol, über EQLINK an ChemApp. Nach erfolgter Gleichgewichtsrechnung in ChemApp werden die Ergebnisse durch PCHEMIE wieder in die MARNIE-Größen und -Einheiten umgewandelt. MARNIE berechnet also aus den von ChemApp gelieferten Massen der gelösten Elemente die neuen Konzentrationen der Komponenten in der Lösung. Die Massen der Elemente in festen Phasen und die Molmengen der Elemente in der Gasphase werden in kg bzw. kmol umgerechnet und den entsprechenden Komponenten zugewiesen. Die Modellierung des Transports, der Freisetzung der Komponenten, des Zerfalls, der Sorption u.s.w. werden durch die Kopplung mit ChemApp nicht beeinflusst. ChemApp selbst berechnet noch eine Reihe weiterer Größen; von MARNIE übernommen und ausgedruckt wird im Moment nur der pH-Wert der Lösung.

Falls die Kennung für die Kopplung mit ChemApp nicht gesetzt wird, so läuft die MARNIE-Rechnung so ab wie bisher, d.h. MARNIE berücksichtigt die in der Eingabe fest vorgegebenen Löslichkeitsgrenzen.

7.1 Einlesen der Parameterdatei, Zuordnung der Komponenten

Der Aufruf von EQLINK erfordert zu Beginn des MARNIE-Laufes einige Vorbereitungen:

Die für ChemApp notwendige Parameterdatei mit den thermodynamischen Daten für die Elemente wird zu Beginn der Rechnung eingelesen, und es werden Größen für die Weiterverarbeitung mit EQLINK initialisiert. Außerdem wird die Verbindung der in MARNIE eingegebenen Stoffkomponenten mit den in der Parameterdatei enthaltenen chemischen Elementen hergestellt, indem die Nummern der den MARNIE-Komponenten entsprechenden Elemente in der Parameterdatei einmal am Anfang der Rechnung ermittelt werden. Das heißt, bis auf die später beschriebenen Einschränkungen bei den ersten 6 Komponenten ist die Reihenfolge der Komponenten in MARNIE nach wie vor frei wählbar. Selbstverständlich können nur Komponenten berechnet werden, die als Elemente in der Parameterdatei vorhanden sind.

7.2 Änderungen und Ergänzungen in MARNIE für die Kopplung mit ChemApp

Damit der Aufruf von ChemApp aus PCHEMIE erfolgen kann, mussten in MARNIE einige Grundvoraussetzungen geschaffen werden, die folgende Änderungen und Ergänzungen am bestehenden Programmcode erforderten. Insbesondere mussten in Bezug auf die frei wählbare Reihenfolge der Komponenten einige Restriktionen gemacht werden. Außerdem musste die Dichteberechnung an die Erfordernisse von ChemApp angepasst werden. Dabei ergaben sich insbesondere durch die Formulierung der Komponentenbilanz und die Art der Dichteberechnung einige Probleme, die unten erläutert werden.

7.2.1 Behandlung der Salzlösung, Reihenfolge der Komponenten im Programm

Wurde bisher in MARNIE stets von einer gesättigten Salzlösung ausgegangen (falls nicht mit konstanter Dichte gerechnet wurde, was aber mit einer Kopplung mit ChemApp nicht kompatibel ist), so müssen jetzt sowohl Wasser als auch die salzbildenden Komponenten als eigenständige Komponenten im System betrachtet und bilanziert werden. Dies gilt jetzt sowohl für die herkömmliche MARNIE-Rechnung ohne Kopplung mit ChemApp als auch für die gekoppelte Rechnung.

Die Konzentration C_{H_2O} der eigenständigen Komponente Wasser errechnet sich aus der Summe der Konzentrationen C_i der übrigen Komponenten im System:

$$C_{H_2O} = 1 - \sum_{i=2}^{NKOMP} C_i$$

wobei $NKOMP$ die Anzahl der Komponenten im System bezeichnet.

Um die richtigen Zuordnungen treffen zu können, muss Wasser immer die Komponentennummer 1 haben, das Programm überprüft dies beim Einlesen der Komponentennamen im Eingabeblock COMPONENTS.

Die Komponente Salz muss immer die zweite Komponente im System sein. Bei der Berechnung der Salzkonzentration wird jedoch unterschieden zwischen herkömmlicher und gekoppelter MARNIE-Rechnung.

Bei der MARNIE-Rechnung ohne Kopplung mit ChemApp gibt es für die Berechnung der Salzkonzentration zwei Möglichkeiten, die per Eingabe für jedes P-Modul gewählt werden können. Die Salzkonzentration kann einerseits wie die Konzentration jeder anderen Komponente berechnet werden. Ob Sättigung vorliegt, wird anhand der vom Programm berechneten temperaturabhängigen Sättigungskonzentration entschieden; damit wird auch eine eventuelle feste Phase bilanziert. Kann aber andererseits wie bisher davon ausgegangen werden, dass die Lösung immer salzgesättigt ist, dann wird der Konzentration der Komponente Salz immer die berechnete temperaturabhängige Salzsättigungskonzentration zugewiesen und keine feste Phase ermittelt. Dies ist die Standardvorgehensweise.

Bei der mit ChemApp gekoppelten Rechnung wird die Konzentration der Komponente Salz (NaCl) in der Lösung nicht berechnet, da es sich nicht um ein chemisches Element, sondern um eine Verbindung handelt. Deshalb darf auch die Option „gesättigte Salzlösung“ nicht angegeben werden. Stattdessen muss die Konzentration von Komponente 2 immer gleich 0 sein. Salz muss elementweise als Na und Cl berechnet werden, beide Ionen müssen dem System zugeführt werden (durch Mobilisierung, Vorgabe von Anfangskonzentrationen, Quellen oder Transport über den Rand u.ä.). Ob diese sich in der Sättigung befinden, wird von ChemApp berechnet. In den festen Phasen wird dann, falls vorhanden, NaCl (Halit) aufgeführt.

Grundsätzlich besteht mit ChemApp die Möglichkeit, einer festen Phase, wie hier dem Halit, eine thermodynamische Aktivität von 1 als Randbedingung zuzuordnen. In diesem Fall braucht die Stoffmenge an Halit vor der Rechnung nicht mehr explizit angegeben zu werden, da diese von ChemApp selbst berechnet wird. Ein solches Vorgehen ist numerisch effizienter und wird in einer neueren Version von EQLINK bereits umgesetzt. Bei der Durchführung der Testrechnungen war diese Möglichkeit jedoch noch nicht vorhanden. In einem späteren Vorhaben sollte diese Option auf jeden Fall genutzt werden.

Aus programmtechnischen Gründen wurde die Wahlfreiheit in Bezug auf die Nummerierung der Komponenten in MARNIE bei einer gekoppelten Rechnung weiter eingeschränkt, so sind jetzt die ersten 6 Komponenten fest vorgeschrieben. Zusätzlich zu

den immer in MARNIE geltenden Einschränkungen:

1. Komponente Wasser,
2. Komponente Salz,

muss jetzt außerdem bei einer mit ChemApp gekoppelten Rechnung gelten:

3. Komponente Wasserstoff,
4. Komponente Sauerstoff,
5. Komponente Natrium,
6. Komponente Chlor,

da diese Elemente bei einer Rechnung im Salinar immer vorkommen. Die Komponentennummern werden beim Einlesen der Komponentennamen im Eingabeblock COMPONENTS überprüft.

Die im Porenvolumen vorhandene Wassermenge wird als Gesamtmenge von MARNIE an ChemApp übergeben und nicht in Wasserstoff und Sauerstoff aufgeteilt. ChemApp gibt nach erfolgter Berechnung die Gesamtwassermenge an MARNIE zurück. Aus der Wassermenge und den gelösten Komponenten werden dann die neuen Konzentrationen der Elemente in der Lösung berechnet. Die Konzentrationen der Elemente H und O repräsentieren die zusätzlich zum Wasser enthaltenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff in der Box.

ChemApp behandelt chemische Elemente, MARNIE dagegen chemische Verbindungen und Isotope. Bis auf die erste Komponente Wasser und die zweite Komponente Salz, die aber bei einer gekoppelten Rechnung nicht berücksichtigt wird, müssen mit der derzeit eingesetzten Version von EQLINK bei der Kopplung mit ChemApp die Verbindungen bei der Eingabe als Elemente eingegeben werden. Die Eingabe mehrerer Isotope eines Elementes ist möglich, die Behandlung von Isotopen bei der chemischen Kopplung wird unten beschrieben.

Die Übergabe von Verbindungen an ChemApp ist zwar grundsätzlich möglich und führt zu genau denselben Resultaten. Dies konnte bei der Kopplung mit MARNIE aber nicht umgesetzt werden, da hierbei, zusätzlich zu den geochemischen Gleichgewichten, der radioaktive Zerfall berücksichtigt werden musste, der nuklid- und eben nicht verbindungsspezifisch erfolgt. Die Übergabe von Verbindungen anstelle von chemischen Elementen ist jedoch grundsätzlich numerisch effizienter. Ihr sollte immer dann der Vorzug gegeben werden, wenn radioaktiver Zerfall bei der Rechnung keine Rolle spielt.

7.2.2 Berechnung der Dichte

Während ChemApp mit Stoffmengen arbeitet, sind die Transportrechnungen in MARNIE massenbasiert. Für die Berechnung der Fluid- und Komponentenmassen wird in MARNIE die Fluidichte herangezogen, weshalb an dieser Stelle die Dichteberechnung in MARNIE eingehender beschrieben werden soll. Dabei werden auch die Änderungen bei der Dichteberechnung vorgestellt, die im Rahmen der Kopplung mit ChemApp erforderlich waren.

Bei der ursprünglichen Berechnung der Fluidichte ρ_F in MARNIE gemäß /MAR 02/ (ohne Kopplung mit ChemApp) wird zwischen der Dichte des Wasser- und Salzanteils des Fluids ρ_{Laenge} und der Dichte der übrigen Komponenten $\rho(i)$ unterschieden, wobei stets von einer gesättigten Salzlösung ausgegangen wurde:

$$\rho_F = \rho_{Laenge}(p, T, C_{s0}(T)) + f \cdot \sum_{i=3}^{NKOMP} \rho(i) \quad (1)$$

mit $\rho(i) = C(i) \rho_{F_{alt}}$

ρ_{Laenge}	= Dichte des Wasser- und Salzanteils des Fluids	$[kg/m^3]$
ρ_F	= aktuelle Dichte des Fluids	$[kg/m^3]$
$\rho_{F_{alt}}$	= Dichte des Fluids bei der letzten Berechnung	$[kg/m^3]$
ρ_i	= Dichte der Komponente i	$[kg/m^3]$

Dabei kann in Gleichung (1) mit Hilfe eines Faktors f , der die Werte 0 oder 1 annimmt, entschieden werden, ob die Dichte der Komponenten $\rho(i)$ mit $i > 2$ bei der Berechnung der Fluidichte berücksichtigt werden soll oder nicht. Eine Nichtberücksichtigung ist nur dann gerechtfertigt, wenn die Konzentration der Komponenten sehr klein ist.

Die Konzentration C_i der Komponente i ist definiert als das Verhältnis der Masse der gelösten Komponente i zur Gesamtfluidmasse

$$C_i = m_i / m_F \quad [-]$$

mit

m_i	=	Masse der gelösten Komponente i	[kg]
m_F	=	Gesamtmasse des Fluids	[kg]

Die Komponentenkonzentrationen C_i werden anhand der in /MAR 02/ beschriebenen Kontinuitätsgleichungen durch den Solver FEBE berechnet. Hier ist auch der Zerfallsalgorithmus enthalten.

Die Dichteberechnung in MARNIE wurde im Rahmen des Vorhabens dahingehend geändert, dass nun explizit zwischen der Dichte des Wassers und des Salzes im Fluid unterschieden und die Salzdichte bei konstanter Temperatur linear von der Salzkonzentration abhängig gemacht wird.

$$\rho_F = \rho_{H_2O}(p, T) + \frac{C_{Salz}}{C_{S0}(T)} \rho_{S0}(T) + f \cdot \sum_{i=3}^{NKOMP} \rho(i) \quad (2)$$

ρ_{H_2O}	=	Dichte des Wasseranteils des Fluids	[kg/m ³]
ρ_{S0}	=	Salzdichte bei Salzsättigung	[kg/m ³]
C_{Salz}	=	aktuelle Salzkonzentration	[kg/kg]
$C_{S0}(T)$	=	Sättigungskonzentration des Salzes	[kg/kg]

Im Falle einer Kopplung mit ChemApp muss die Konzentration der Verbindung Salz C_{Salz} gleich 0 gesetzt werden, da ChemApp mit Elementen und nicht mit Verbindungen rechnet. Gleichung (2) reduziert sich dann zu

$$\rho_F = \rho_{H_2O} + f \cdot \sum_{i=3}^{NKOMP} \rho(i) \quad (3)$$

Dadurch, dass bei der Kopplung mit ChemApp der Salzanteil, der in der Regel einen hohen Anteil an der Gesamtdichte besitzt, durch die Komponenten Na und Cl ausgedrückt werden muss, besteht die Notwendigkeit in den Gleichungen (2) bzw. (3) den Faktor $f = 1$ zu setzen, da sonst die Massenerhaltung für das Fluid und die Komponenten nicht gewährleistet ist. Der Grund liegt darin, dass MARNIE die Fluiddichte zur Berechnung der Fluidmasse m_F und der Komponentenmassen m_i heranzieht:

$$m_F = \rho_F \cdot V_p \quad \text{und} \quad m_i = C_i \cdot \rho_F \cdot V_p$$

V_p = Porenvolumen des Bilanzraumes $[m^3]$

Da bei der neuen Dichteberechnung gemäß Gleichung (2) bzw. (3) signifikante Dichteänderungen pro Zeitschritt eintreten können, ist es im Rahmen der Kopplung mit ChemApp nötig, Fluidichte und Konzentrationen konsistent zu berechnen. Im anderen Falle treten Konvergenzschwierigkeiten bei ChemApp auf. Die Dichteberechnung wurde deshalb iterativ so oft aufgerufen, bis sich keine Änderungen in der Fluidichte mehr ergaben. Durch diese Änderungen wurde es möglich, die Testrechnungen durchzuführen.

7.2.3 Besondere Schwierigkeiten bei der Erfüllung der Massen- und Ladungsbilanz für ChemApp

Bei der Durchführung der Testrechnungen, in denen kein Transport stattfand, konnten grundlegende Prozesse bei der Modellierung geprüft und korrigiert werden. Thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen reagieren sensitiv selbst auf geringe Änderungen der Inventarzusammensetzungen. So werden an die Erhaltung der Massenbilanz, gerade auch für stabile Inventarbestandteile wie Blei und NaCl, besonders hohe Anforderungen gestellt; dies gilt auch für die Ladungsbilanz. Bei gewissen Konstellationen kommt es deshalb immer wieder vor, dass ChemApp für das vorgegebene Problem keine Lösung findet, weil die Massen- und/oder Ladungsbilanzen nicht exakt genug erfüllt sind. Um in diesem Fall einen Abbruch der MARNIE-Rechnung zu vermeiden, wird von PCHEMIE zugelassen, dass mit den vorher durch die MARNIE-Rechnung ermittelten Konzentrationen und Festphasen der Komponenten weitergerechnet wird. Beim nächsten Zeitschritt wird dann wieder eine ChemApp-Rechnung initiiert, wobei ChemApp dann in vielen Fällen eine Lösung findet.

Die Gründe für die im Sinne von ChemApp unzureichende Erfüllung der Massen- und Ladungsbilanz in MARNIE liegen in den unterschiedlichen Anforderungen an die Programme und den unterschiedlichen Berechnungsmethoden von MARNIE und ChemApp. So kommt bei der Berechnung der Komponentenbilanz zur Bestimmung der Konzentrationen der Stoffkomponenten in der Lösung zusätzlich zu den in 7.2.2 beschriebenen Schwierigkeiten bei der Dichteberechnung hinzu, dass diese derzeit massen- und nicht stoffmengenbasiert arbeitet. In ChemApp werden die Stoffmengen der Elemente in der Einheit Mol berechnet, weshalb diese von der MARNIE-Einheit kg umgerechnet werden müssen. Das Rechenergebnis von ChemApp wird von EQLINK ver-

arbeitet und in aufbereiteter Form an MARNIE zurückgegeben, so dass für die Weiterverarbeitung mit MARNIE wieder von Mol in kg umgerechnet werden muss. Durch das zweimalige Umrechnen in jedem Zeitschritt (Mol \rightarrow Masse für Komponentenbilanz \rightarrow Mol) kommt es leicht zu Rundungsfehlern, die wegen der hohen Anforderungen von ChemApp an die Erfüllung der Massen- und Ladungsbilanz zu Problemen führen können. In erster Linie tritt dies bei Elementen auf, die in größerer Menge vorhanden sind, wie Na und Cl. Zur Abhilfe kann in diesem Fall die Ladungsbilanz vom Programm kurzfristig ausgeglichen werden, was die Rechnung im Allgemeinen nicht signifikant verfälscht.

Eine bessere Erfüllung der Massenbilanz in MARNIE kann nur erreicht werden, wenn die Komponentenbilanz so umformuliert wird, dass die Dichte keine Rolle spielt und die Berechnung der Komponentenbilanz auf Mol umgestellt wird.

7.2.4 Probleme der Dichteberechnung bei der Kopplung mit ChemApp

ChemApp berechnet seinerseits die Flüssigkeitsdichte als Funktion der Zusammensetzung der Lösung, der Temperatur und des Druckes. Im Wesentlichen handelt es sich hierbei um die Summe der scheinbaren Molvolumina der gelösten Komponenten, korrigiert mit einem Debye-Hückel-Term.

Über EQLINK kann ChemApp vorgegeben werden, ob das chemische Gleichgewicht bei fest vorgegebenem Druck und variablem Volumen oder fest vorgegebenem Volumen und variablem Druck berechnet werden soll. In letzterem Fall würde ChemApp jedoch unter Umständen den vorgegebenen Druck ändern, was nicht möglich ist, weil der Druck in MARNIE eine Haupt-Lösungsgröße ist und zusammen mit dem Massenstrom implizit vom Solver FEBE an Hand der Widerstände, der Randbedingungen und sonstiger Einflussgrößen berechnet wird. Deshalb kann bei der Kopplung von MARNIE und ChemApp nur die feste Vorgabe des Druckes gewählt werden. ChemApp berechnet demzufolge das entsprechende Volumen zu diesem Druck. Dieses von ChemApp berechnete Volumen stimmt jedoch im Allgemeinen nicht mit dem durch die geometrischen Verhältnisse und die Porosität fest vorgegeben Volumen in MARNIE überein. Bei der Lösung von Na und Cl zu einer gesättigten Salzlösung berechnet ChemApp z.B. bei fest vorgegebenem Druck eine nicht unerhebliche Volumenerhöhung, was sich natürlich auf die Dichte auswirkt (s.u.). Das heißt, dass bei der Kopplung mit MARNIE für ChemApp eigentlich auch das Volumen fest vorgegeben werden müsste, dies ist

jedoch nicht möglich, da nicht Druck und Volumen gleichzeitig vorgegeben werden können.

Die durch ChemApp berechnete Volumenerhöhung durch die Lösung von Salz kann in MARNIE nicht berücksichtigt werden, so dass bei einer Übergabe der Dichte und der Konzentrationen von ChemApp an MARNIE ein Massendefizit auftreten würde. Um den Massenerhalt zu gewährleisten, wird in MARNIE daher mit einer Dichte von 1360 kg/m^3 für gesättigte Salzlösung gerechnet, obwohl 1200 kg/m^3 der physikalisch richtige Wert wäre. Dies ist als eine vorübergehende Lösung anzusehen. Lösungsmöglichkeiten für die Problematik der exakten Dichteberechnung müssen weiter geprüft werden.

7.2.5 Berücksichtigung der Gasphase

ChemApp berechnet die Massen der Elemente in den drei Phasen fest, flüssig und gasförmig in der Einheit Mol. In MARNIE wird der Einfluss der Gase auf den Transport durch die Summation der Stoffmengen (in Kilomol) der gasförmigen Elemente berücksichtigt; diese dienen als Gasquelle und werden je nach dem im MARNIE per Eingabe gewählten Gasmodell weiterverarbeitet.

Um die von ChemApp berechneten Stoffmengen der gasförmigen Elemente in MARNIE zu erfassen, werden die Stoffmengen aller gasförmigen Elemente addiert und anschließend die Anteile der einzelnen gasförmigen Elemente an der Gesamtmasse des Gases gebildet. Als Gasquelle in der Box dient die Differenz der im jetzigen Zeitschritt vorhandenen Gasmenge in der Box gegenüber der im letzten Zeitschritt vorhandenen Gasmenge. Das erzeugte Gas kann auf den Flüssigkeitsdruck wirken, sich an der Firste der Kammer sammeln oder auch aus der Kammer ausströmen. Nach erfolgter Transportrechnung in MARNIE wird die jetzt in der Box enthaltene Gesamtmenge des Gases wieder entsprechend ihren vorher berechneten Anteilen auf die einzelnen gasförmigen Elemente aufgeteilt und zusammen mit den gelösten und in den festen Phasen enthaltenen Stoffmengen des Elementes an ChemApp übergeben, das eine neue Gleichgewichtsrechnung initiiert.

Da MARNIE einphasig rechnet, wird Gas in MARNIE nicht transportiert, d.h. der Weg des Gases z.B. durch ein Endlager wird nicht berechnet. Es können dem Programm aber per Eingabe feste Gaspfade durch das Endlager vorgegeben werden, die vorge-

ben, wo sich das Gas sammelt, wenn eine Mobilität der Gase durch Überschreiten des Eindringdruckes gegeben ist und Gas aus der Kammer ausströmen kann. Dabei wird jedoch nur die Gesamtgasmenge in das Speichermodul transportiert und nicht die einzelnen Komponenten der Gasphase.

7.2.6 Berücksichtigung der Löslichkeitsgrenzen von Isotopen bei der gekoppelten Modellierung

In MARNIE wird auch das Ausbreitungsverhalten der Isotope eines Elementes berechnet; ChemApp dagegen betrachtet das chemische Verhalten der Elemente. Um von den von ChemApp berechneten Elementen in den drei Phasen wieder auf die MARNIE Komponenten, also auch eventuelle Isotope der Elemente, zurückzurechnen, wurden folgende Änderungen in MARNIE vorgenommen:

Im ersten Schritt wird in MARNIE aus den Massen der einzelnen Isotope eines Elementes die Gesamtmasse des Elementes in der Lösung, in der Gasphase und der Festphase berechnet, außerdem die Anteile bzw. Gewichtungsfaktoren jedes Isotops an der Masse des Elements in jeder Phase. An ChemApp übergeben wird dann die berechnete Gesamtmasse des Elementes aller 3 Phasen in Mol. ChemApp berechnet danach die Mole des Elementes, die sich in den 3 Phasen fest, flüssig und gasförmig befinden. Es wird vorausgesetzt, dass die Anteile der Isotope an der Gesamtmasse jeden Elementes in jeder Phase konstant bleiben, deshalb werden die Gesamtmassen der Elemente in den 3 Phasen nach erfolgter ChemApp-Rechnung wieder mittels der vorher bestimmten Gewichtungsfaktoren auf die Isotope des Elementes aufgeteilt und damit den MARNIE-Komponenten zugewiesen, woraus dann wieder die Konzentrationen in der Lösung und die Masse in den festen Phasen und der Gasphase für die Komponenten berechnet werden.

7.2.7 Beschleunigung der Rechenzeiten:

Zur Verringerung der zuerst erheblichen Rechenzeiten von ChemApp wurden folgende Änderungen und Erweiterungen in MARNIE vorgenommen:

- Per Eingabe können die Zeitschrittintervalle für den Aufruf von ChemApp festgelegt werden, Standardwert ist 1. (jeder Zeitschritt).

- Per Eingabe kann festgelegt werden, ab welchem Zeitpunkt ChemApp aufgerufen werden soll, Standardwert ist $T=0$.
- ChemApp wird nur dann aufgerufen, wenn sich die Konzentration von mindestens einer Komponente in der Lösung oder die Masse einer Komponente in der Festphase um einen per Eingabe vorgegebenen Betrag EPS geändert hat. Hierfür werden die im letzten Zeitschritt mit dem Solver FEBE berechneten Konzentrationen und Festphasenmassen der Komponenten zwischengespeichert und mit den aktuellen Konzentrationen und Festphasenmassen verglichen.

7.2.8 Kleinere Änderungen in MARNIE

Weiterhin wurden folgende kleinere Änderungen in MARNIE vorgenommen, die hier nur aufgelistet werden:

- Das in den Behältern vorgegebene Inventar für die Berechnung der Mobilisierung kann jetzt in Mol eingegeben werden.
- Der pH-Wert der Lösung wird jetzt immer ausgedruckt. Falls eine MARNIE-Rechnung ohne Kopplung mit ChemApp durchgeführt wird, wird für den pH-Wert der Wert 0 ausgedruckt.

8 Testrechnungen

Durch die Kopplung von MARNIE mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen ist es möglich, mobile und immobile Elementinventare zeitaufgelöst und quantitativ für jedes Segment eines betrachteten Grubengebäudes zu berechnen. Es wurden Testrechnungen mit einem vereinfachten Beispiel, das aufgrund der modellierten Geometrie und des angenommenen Inventars nicht mit einem realen Endlager zu vergleichen ist, durchgeführt. Fünf dieser Testrechnungen werden im vorliegenden Bericht dokumentiert. Die Testrechnungen dienen ausschließlich dem Zweck zu zeigen, dass eine Kopplung MARNIE-ChemApp durchführbar ist. Sie erheben in keiner Weise den Anspruch, die Realität quantitativ abzubilden. Dies ist beim gegenwärtigen Stand der Arbeiten und ohne Zugriffsmöglichkeiten auf eine qualitätsgesicherte und vollständige Quelle für thermodynamische Daten nicht möglich. Insbesondere gilt dies für Plutonium aufgrund der nicht völlig geklärten Redox-Chemie dieses Nuklids. Zudem sind die be-

rechneten Löslichkeiten auch eher als zu niedrig einzustufen, da die zum Zeitpunkt der Durchführung der Testrechnungen zugrunde gelegten Festphasen in dieser Form in der Realität vermutlich nicht auftreten würden. Im Allgemeinen wird angenommen, dass über lange Zeiträume nicht die kristallinen, nicht-amorphen Mineralphasen, sondern amorphe, wasserhaltige Phasen die Löslichkeit bestimmen.

8.1 Beschreibung der Testrechnungen

In allen 5 Fällen wird die Freisetzung von Pu-241 - einem Mitglied der Neptunium-Kette - als Plutoniumoxid (PuO_2) in einer Einlagerungskammer mit gesättigter NaCl-Lösung simuliert. Die Einlagerungskammer ist 50 m lang, sie hat einen Querschnitt von $5 \times 8 \text{ m}^2$ und eine Porosität von 0,5. Es folgt ein Verschluss von 20 m Länge mit einer Permeabilität von 10^{-16} m^2 . Die sich anschließende 100 m lange Strecke hat einen Querschnitt von $4 \times 6,25 \text{ m}^2$ und eine Porosität von 0,4.



In der Kammer werden 1000 kg PuO_2 instantan freigesetzt. Behandelt wird der Zerfall: $\text{Pu-241} \rightarrow \text{Am-241} \rightarrow \text{Np-237} \rightarrow \text{U-233} \rightarrow \text{Pb-209} \rightarrow \text{Bi-209}$. Da für Bi-209 in der für die Rechnungen herangezogenen Parameterdatei für ChemApp keine Werte vorliegen, wird Pb-209 als stabiles Endglied definiert. Dies hat Auswirkungen auf das geochemische Milieu, insbesondere nach langen Modellzeiten, wenn signifikante Stoffmengen des hier als stabil angenommenen Nuklids Pb-209 gebildet werden. Aus rechentechnischen Gründen wird bei allen gekoppelten Rechnungen jeweils 1 Mol Stickstoff zugefügt. Dies beeinflusst das Ergebnis der Rechnung nicht, ChemApp findet aber schneller eine Lösung, weil dann direkt eine Gasphase vorhanden ist.

Um die korrekte Kopplung der beiden Programme zu testen und zu prüfen, ob grundsätzliche Prozesse korrekt abgebildet werden, wurde die Komplexität der betrachteten Kammersysteme schrittweise erhöht. So wurde in Fall 1 zunächst nur eine Kammer, und zwar die Kammer mit dem Modellabfall PuO_2 , ohne Transportprozesse betrachtet,

lem kurzfristig zu beheben, wurden die Molmassen aller Glieder der Kette gleich gesetzt (der Fehler hierdurch ist zu vernachlässigen, da das Molgewicht in MARNIE momentan nur in eventuell berechnete Aktivitätsströme eingeht, die hier jedoch nicht benötigt werden). Ferner mussten die in MARNIE verwendeten Molgewichte jenen in der Parameterdatei für ChemApp angeglichen werden.

Die langen Rechenzeiten hingen aber auch mit dem Umfang und dem Inhalt der Parameterdatei zusammen. Ist die Anzahl der in der Parameterdatei enthaltenen Spezies sehr hoch, so ist auch die Anzahl der zu berechnenden Lösungsmöglichkeiten für ChemApp größer, dies verlängert folglich die Rechenzeit. Aber auch wenn mehrere Spezies sehr ähnliche Eigenschaften besitzen, besteht die Gefahr, dass ChemApp zwischen verschiedenen Lösungen oszilliert, mit entsprechenden Konsequenzen für die Rechenzeit. Deshalb wurde die zur Verfügung gestellte Parameterdatei in einigen Fällen korrigiert und, um Rechenzeit zu sparen, auf die in diesem Testfall benötigten Elemente reduziert.

Trotz einer deutlichen Verbesserung aufgrund dieser Änderungen hatte ChemApp dennoch in seltenen Fällen Schwierigkeiten, das Gleichgewicht zu finden. Die Ursache ist in der außerordentlichen geochemischen Komplexität der Rechnungen zu suchen. Die Schwierigkeiten traten in erster Linie in gesättigter NaCl-Lösung auf, in reinem Wasser jedoch nicht. Aufgrund dieser Erfahrungen wurden von den ChemApp-Entwicklern Änderungen vorgenommen, die eine weitere Verbesserung brachten.

8.3 Ergebnisse der Testrechnungen

Im Fall 1 findet weder advektiver noch diffusiver Transport statt. Eine Änderung des Inventars erfolgt nur durch den Zerfall des als Plutoniumoxid PuO_2 eingelagerten Pu-241, wodurch nacheinander Am-241, Np-237, U-233 und Pb-209 entstehen. Da die entstehenden Elemente jeweils unterschiedliche chemische Eigenschaften aufweisen, kommt es in der Folge zu unterschiedlichen pH-Werten. Abbildung 1 zeigt die Konzentrationen der Nuklide in der Lösung, Abbildung 2 die Massen der Nuklide in den Festphasen. In Abbildung 3 werden die Stoffmengen der festen Phasen in Mol dargestellt. Im Gegensatz zu den ersten beiden Abbildungen ist hier die Zeitachse linear, dadurch sind die in späteren Zeiten entstehenden festen Phasen, in denen U-233 und NP-237 gebunden sind, besser sichtbar.

Konzentration auftritt. Die Konzentration von gelöstem Pb-209 zeigt während der gesamten Betrachtungszeit einen kontinuierlichen Anstieg (Abb. 1) und ist anfangs nur in der Lösung vorhanden, erst bei ca. $2 \cdot 10^{13}$ s (634.200 a) ist die Konzentration so hoch, dass Pb-209 in die feste Phase ausfällt (Abb. 2).

Abbildung 3 zeigt die Stoffmengen der festen Phasen in der Kammer. Es ist zu erkennen, dass U-233 bis ca. $8 \cdot 10^{12}$ s (ca. 253.700 a) hauptsächlich als Uraninit und ab ca. 10^{13} s (ca. 317.100 a) als $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ in den festen Phasen vorhanden ist. Np-237 ist während des gesamten Betrachtungszeitraums hauptsächlich als $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ in den festen Phasen gebunden, wobei jedoch die Stoffmenge von $\text{NpO}_{2.5}$ ab ca. $1,2 \cdot 10^{13}$ s (ca. 380.500 a) kontinuierlich ansteigt und nach ca. 1 Mill. Jahren fast den Wert von $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$ erreicht. Pb-209 ist ab ca. $2 \cdot 10^{13}$ s (ca. 634.200 a) als PbO_Litharge in den festen Phasen vorhanden.

Bereits dieses relativ einfache Szenario zeichnet eine wechselvolle Entwicklung des chemischen Milieus in der Einlagerungskammer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die einzelnen Nuklide in unterschiedlichen Erscheinungsformen ("Spezies") auftreten, und dass die Normalreduktionspotentiale ebenfalls unterschiedlich sind. Praktisch bewirkt dies Änderungen im pH-Wert sowie Elektronenaustauschreaktionen (Redoxreaktionen). In der Folge entstehen und vergehen unterschiedliche Mineralphasen.

So kommt es zwischen intermediär als Folge von Zerfallsprozessen entstehendem Np(IV) und Am(IV) zu Elektronenaustauschreaktionen, als deren Folge Np(V) und Am(III) entsteht. Das als Folge von Zerfallsprozessen (theoretisch) entstehende Pb(IV) ist seinerseits so instabil, dass U(IV) zu U(VI) oxidiert wird, mit Folgen für die Löslichkeit. Sieht man einmal von der oben beschriebenen generellen quantitativen Unsicherheit solcher Rechnungen ab, muss die berechnete Oxidation von Actiniden durch Pb(IV) als zumindest qualitativ sehr wahrscheinlich betrachtet werden, da Pb(IV) extrem instabil ist und mit Sicherheit in Pb(II) übergehen wird, was nur möglich ist, wenn Elektronen von anderen Elementen abgezogen, also oxidiert werden. Diese Situation würde sich für Bi-209 als stabilem Endglied des radioaktiven Zerfalls anders darstellen, da dieses überwiegend dreiwertig auftritt.

Dieses Beispiel verdeutlicht aber auch, welchen großen Einfluss die angenommene Zusammensetzung des Abfallinventars hat. Denn in den durchgeführten Rechnungen wurde stets angenommen, dass der Abfall zu 100 % aus PuO_2 besteht. Relevant ist auch, welche Zerfallsketten im betrachteten Szenario wirksam werden, da sie letztlich

Abbildung 5 zeigt die Massen der in festen Phasen gebundenen Nuklide, hier ist zu Abbildung 2 kein signifikanter Unterschied zu erkennen, Pb-209 ist jedoch nicht vorhanden. Die zeitliche Entwicklung der festen Phasen in der Kammer in Abbildung 6 zeigt jedoch gegenüber Abbildung 3 für Np-237 und U-233 Unterschiede. Im Fall 2 ist das Uraninit schon bei $8 \cdot 10^{12}$ s (ca. 253.700 a) aus der festen Phase verschwunden, das $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ dominiert bereits ab $7 \cdot 10^{12}$ s (ca. 222.000 a), in Fall 1 findet dieser Wechsel später statt. Die Stoffmenge von $\text{NpO}_{2.5}$ dominiert bereits ab $2,3 \cdot 10^{13}$ s (ca. 729.300 a) das $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{am})$, in Fall 1 war dies nicht der Fall.

Abbildung 7 zeigt die Konzentrationsverläufe der Nuklide in der Lösung für den Fall 4 ohne chemische Kopplung, d.h. mit festen Löslichkeitsgrenzen für die Nuklide. Diese werden auch von allen Nukliden innerhalb des Betrachtungszeitraums erreicht. Aus dem Vergleich der Abbildungen 7 und 4 ergibt sich, dass bei Berücksichtigung der chemischen Wechselwirkungen der zeitliche Verlauf der Konzentrationen in der Lösung im Fall 2 ein quantitativ und qualitativ anderes Verhalten zeigt als im Fall 4. ChemApp berechnet für Pu-241 eine sehr kleine Konzentration ($< 10^{-13}$ kg/kg, in der Darstellung nicht sichtbar), bei der herkömmlichen MARNIE-Rechnung ist Pu-241 jedoch mit einer Konzentration von ca. $1,4 \cdot 10^{-7}$ kg/kg in der Lösung vorhanden (Abb. 7). Auch Am-241 hat eine wesentlich höhere Konzentration von ca. $1,5 \cdot 10^{-5}$ kg/kg gegenüber 10^{-6} kg/kg bei ChemApp (Abb. 4). Da der Abfall der Konzentration bei ca. $4 \cdot 10^{11}$ s (ca. 12.700 a) vom Zerfall verursacht wird, werden hier die Konzentrationen in beiden Fällen gleich berechnet.

Np-237 zeigt bei der herkömmlichen MARNIE-Rechnung bis zum Zeitpunkt von ca. $7 \cdot 10^{12}$ s (ca. 222.000 a) eine konstante höhere Konzentration in der Lösung als bei ChemApp im Fall 2, da sich hier die Konzentration von Np-237 immer auf der Löslichkeitsgrenze von ca. $1,4 \cdot 10^{-6}$ kg/kg befindet (Abb. 7). Danach aber erreicht Np-237 in der gekoppelten Rechnung seine maximale Konzentration von $9 \cdot 10^{-6}$ kg/kg (Abb. 4), die über der von MARNIE verwendeten festen Löslichkeitsgrenze liegt. Dies würde bedeuten, dass die im Fall 4 fest vorgegebene Löslichkeitsgrenze in diesem Fall zu niedrig ist. Da aber die von ChemApp berechneten Ergebnisse aus den bereits erwähnten Gründen nicht belastbar sind und die zugrunde liegenden Phänomene nicht mechanistisch erklärt werden können, kann eine abschließende Aussage hierzu erst nach weiteren Untersuchungen gemacht werden. Die Konzentration von U-233 liegt im Fall 4 fast von Beginn an über der von ChemApp berechneten Löslichkeitskonzentration, bei ca. $2 \cdot 10^{12}$ s (ca. 63500 a) hat U-233 die vorgegebene Löslichkeitsgrenze erreicht (Abb. 7).

Referenzdatenbasis schon mehrmals betont wurde, sieht man schon an diesem Beispiel, dass eine Nichtberücksichtigung der Änderungen in den Konzentrationen in der Lösung insbesondere von Np-237 und U-233 aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Nukliden und der dadurch bedingten Änderung des pH-Wertes ganz andere Ergebnisse beim Austritt aus der Strecke erzeugt.

In Fall 3 wird die Kammer zusätzlich zu den Vorgaben in Fall 2 mit einem Laugenstrom von 10^{-5} kg/s durchströmt, dies bewirkt einen schnelleren Transport der gelösten Nuklide aus der Kammer. Zu Vergleichszwecken wurde auch Fall 3 als Fall 5 ohne chemische Kopplung gerechnet. Die Abbildungen 13 bis 21 zeigen die Ergebnisse dieser Rechnungen.

Schon der Vergleich der Fälle 2 und 3 ergibt interessante Ergebnisse. Da Pu-241 und Am-241 bereits sehr früh zerfallen, sind hier gegenüber Fall 2 keine Änderungen zu erkennen. Der Vergleich der Abbildungen 13 und 4 zeigt jedoch deutliche Unterschiede in den Konzentrationsverläufen von Np-237, U-233 und Pb-209 in der Lösung. Nur bis ca. $1,2 \cdot 10^{11}$ s (ca. 3800 a) sind ähnliche Konzentrationsverläufe für diese Nuklide zu sehen, gleiches gilt für die pH-Wert-Entwicklung. Anschließend und insbesondere am Ende des Rechenzeitraumes ab ca. 10^{13} s (ca. 317.100 a) ergeben sich im Fall 3 offensichtlich sehr viele unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Nukliden und der pH-Wert-Entwicklung (Abb. 13). Im Fall 3 steigt die U-233-Konzentration in der Lösung gleichzeitig mit dem Abfall der Np-237-Konzentration bei ca. $1,2 \cdot 10^{11}$ s (ca. 3800 a) an, wobei der pH-Wert stark absinkt und auch bis ca. 10^{13} s (ca. 317.100 a) auf diesem niedrigen Niveau bleibt. Np-237 verzeichnet wieder einen geringfügigen Anstieg, erst ab ca. $4 \cdot 10^{12}$ s (ca. 127.000 a) steigt die Np-237-Konzentration wieder stark an. Die U-233-Konzentration fällt bei ca. 10^{13} s (ca. 317.100 a) wieder ab, steigt dann aber wieder an. Dies geht einher mit einem Anstieg des pH-Wertes bei ca. 10^{13} s (ca. 317.100 a), dieser fällt aber bei ca. $1,5 \cdot 10^{13}$ s (ca. 475.700 a) wieder ab. Die Pb-209-Konzentration steigt kontinuierlich an, jedoch nicht in dem Maße wie in Fall 2. Bei ca. $1,7 \cdot 10^{13}$ s (ca. 539.100 a) beginnt im Fall 3 ein steiler Abfall sowohl der Pb-209-Konzentration als auch der Konzentrationen von U-233 und Np-237, der durch den schnelleren Transport der Lösung aus der Kammer verursacht wird (Abb. 13), bei ca. $1,8 \cdot 10^{13}$ s (ca. 570.800 a) sind alle Nuklide aus der Lösung verschwunden. Die Phänomene besonders am Ende des Betrachtungszeitraums sind im Augenblick nicht abschließend zu erklären, sie müssten noch genauer untersucht werden.

ab ca. $2 \cdot 10^{11}$ s (ca. 6340 a) ist jedoch die von ChemApp berechnete Konzentration höher, bevor diese dann wieder steil abfällt (Abb. 13).

Der Vergleich der zeitlichen Entwicklung der in den festen Phasen gebundenen Massen der Nuklide für Fall 3 und 5 in den Abbildungen 14 und 17 zeigt für Am-241 und Np-237 eine gute Übereinstimmung, da sich der wesentliche Anteil der Masse dieser Nuklide in den festen Phasen befindet, im Fall 3 sind allerdings die Festphasen bei ca. $1,4 \cdot 10^{13}$ s (ca. 444.000 a) nicht mehr vorhanden. U-233 ist jedoch nur im Fall 3 in den festen Phasen vorhanden, da U-233 im Fall 5 die vorgegebene Löslichkeitsgrenze nicht erreicht.

Abbildung 18 und 19 zeigen die Konzentrationsverläufe der Nuklide in der Lösung am Ende der Strecke für die Fälle 3 und 5. Auch hier zeigt sich aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationsverläufe in der Kammer insbesondere für Np-237 und U-233 ein völlig anderes Bild. Im Fall 5 zeigen alle Konzentrationen denselben ansteigenden und dann fast auf demselben Wert verharrenden Verlauf wie die Konzentrationen in der Kammer, natürlich um die Transportzeit verzögert, allerdings erreicht nur Np-237 die Löslichkeitsgrenze (Abb. 19). Im Fall 3 zeigt dagegen insbesondere U-233 ab ca. $4 \cdot 10^{12}$ s (ca. 127.000 a) wie in der Kammer einen sehr stark auf- und absteigenden Verlauf, der einhergeht mit der Änderung des pH-Wertes. (Abb. 18). Der zu Grunde liegende Mechanismus ist im Moment nicht zu erklären und müsste untersucht werden. Der Verlauf der Np-237-Konzentration zeigt auch den Anstieg bei ca. $4 \cdot 10^{12}$ s (ca. 127.000 a), bleibt dann aber bis auf geringe Schwankungen auf diesem hohen Wert, der jetzt höher liegt als die Konzentration im Fall 5. Dies bedeutet genau wie beim Vergleich der Fälle 2 und 4, dass die im Fall 5 fest vorgegebene Löslichkeitsgrenze in diesem Fall zu niedrig ist. Da aber die von ChemApp berechneten Ergebnisse aufgrund der fehlenden Referenzdatenbank nicht belastbar sind und die zugrunde liegenden Phänomene nicht mechanistisch erklärt werden können, kann eine abschließende Aussage hierzu erst nach weiteren Untersuchungen gemacht werden. Die Pb-209-Konzentration zeigt für beide Fälle ein gleichmäßiges Bild, liegt aber im Fall 3 ab ca. $5 \cdot 10^{11}$ s (ca. 15900 a) höher als im Fall 5, vorher ist sie unwesentlich niedriger. Nach ca. $1,8 \cdot 10^{13}$ s (ca. 570.800 a) sind im Fall 3 alle Nuklide aus der Strecke transportiert worden. Im Fall 5 dagegen gehen die Konzentrationen auch nach 1 Mill. Jahre erst langsam zurück, Np-237 hat immer noch die Sättigungskonzentration.

Abbildung 20 und 21 zeigen die in festen Phasen gebundenen Nuklide für die Fälle 3 und 5 in der letzten Box der Strecke. Bei der chemischen Kopplung sind U-233 und

behälters mit dem massiven Auftreten von Eisenoxiden mit hoher spezifischer Oberfläche zu rechnen. Die Anwesenheit von metallischen Eisen und die Bildung von Wasserstoff können zu einem reduzierenden Milieu beitragen, welches die Löslichkeit von Radionukliden herabsetzt. Ferner wurden seit der Durchführung der hier vorgestellten Testrechnungen neue Daten für Radionuklide publiziert, die auch bereits Eingang in eine aktualisierte Datenbasis für ChemApp gefunden haben. Mit dieser Datenbasis durchgeführte Rechnungen können für viele Systeme experimentell beobachtete Radionuklidlöslichkeiten gut wiedergeben.

Gleichwohl sind die Modellergebnisse qualitativ plausibel und zeigen, dass durch die Kopplung MARNIE/ChemApp ein erheblich besseres Prozessverständnis erzielt werden kann. Dabei wird noch einmal auf die Vorläufigkeit der quantitativen Ergebnisse, etwa bezüglich der Löslichkeiten, hingewiesen, da bislang keine qualitätsgesicherte und vollständige thermodynamische Datenbasis zur Verfügung steht.

10 **Ausblick**

Seit der Durchführung der hier vorgestellten Rechnungen wurden neue Daten für Radionuklide publiziert, die auch bereits Eingang in eine aktualisierte Datenbasis für ChemApp gefunden haben. Mit dieser Datenbasis durchgeführte Rechnungen können für viele Systeme experimentell beobachtete Radionuklidlöslichkeiten gut wiedergeben. Die aktualisierte thermodynamische Datenbasis steht für weitere Rechnungen mit MARNIE/ChemApp zur Verfügung. Weitere Verbesserungen hinsichtlich der geochemischen Modellierung wären möglich, wenn die bestehende Datenbasis um bestimmte endlagerrelevante Elemente erweitert würde.

Die GRS sieht außerdem ein Potential für weitere signifikante Rechenzeitverkürzungen. In erster Linie sollten die in letzter Zeit erfolgten Verbesserungen von EQLINK in Bezug auf die numerische Effizienz und Rechenzeiterparnis auch in MARNIE genutzt werden. Darüber hinaus könnte die Schnittstelle EQLINK mit Funktionen ausgestattet werden, die bewirken, dass thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen nur noch ausgelöst werden, wenn signifikante Änderungen des chemischen Milieus zu erwarten sind.

Um die hohen Anforderungen von ChemApp an die Erfüllung der Massenbilanz bei der Kopplung zu erfüllen, sollte in MARNIE die Berechnung der Konzentrationen der Komponenten in der Komponentenbilanz von Massenkonzentrationen (kg/kg) auf Stoffmengenkonzentrationen (Mol/Mol) umgestellt werden und der Einfluss der Dichte reduziert werden.

- /MAR 02/* Martens, K.-H.; Fischer, H.; Romstedt, P.
Beschreibung des Rechenprogrammes MARNIE.
GRS-A-3027, Juni 2002
- /MAR 99/ Martens, K.-H.; Fischer, H.; Hofer, E.; Krzykacz-Hausmann, B.:
Stochastic and deterministic analyses for a generic repository in rock salt in
the EU Project SPA "Spent Fuel Performance Assessment"
GRS-A-2716, Juli 1999. BMU-Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strah-
lenschutz, BMU-2000-550
- /MOO 04/ Moog, H. C.; Hagemann, S.
Thermodynamische Modellierung hochsalinärer Lösungen: Gewinnung von
Daten für Fe(II), Fe(III) und S(-II) und Entwicklung eines Programms zur
Modellierung des reaktiven Stofftransports im Nahfeld eines Endlagers
GRS-195, Abschlußbericht zu einem aus Mitteln des Bundesministeriums
für Wirtschaft und Technologie (BMWA) geförderten Vorhaben, Förder-
nummer 02 E 9138 4, ISBN 3-931995-63-1, 2004
- /RÖH 02c/ K.-J. Röhlig (ed.); B. Baltés; A. Becker; T. Beuth; H. Fischer;
K. Fischer-Appelt; V. Javeri; L. Lambers; P.-J. Larue; K.-H. Martens;
H.-G. Mielke; B. Pörtl
Untersuchungen zur Sicherheit von Endlagern für radioaktive Abfälle nach
ihrem Verschluss. Abschlussbericht.
GRS-A-3042, Juni 2002. BMU-Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strah-
lenschutz, 2003-618,
http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/schriftenreihe_rs618.pdf

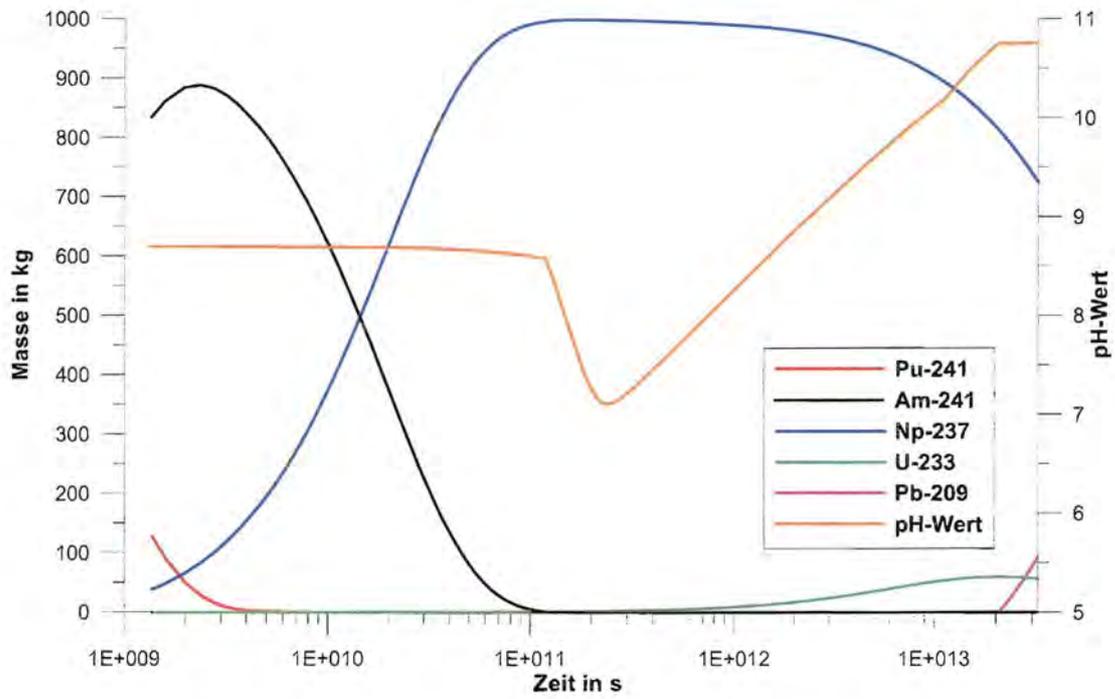


Abb. 2 Fall 1: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Kammer

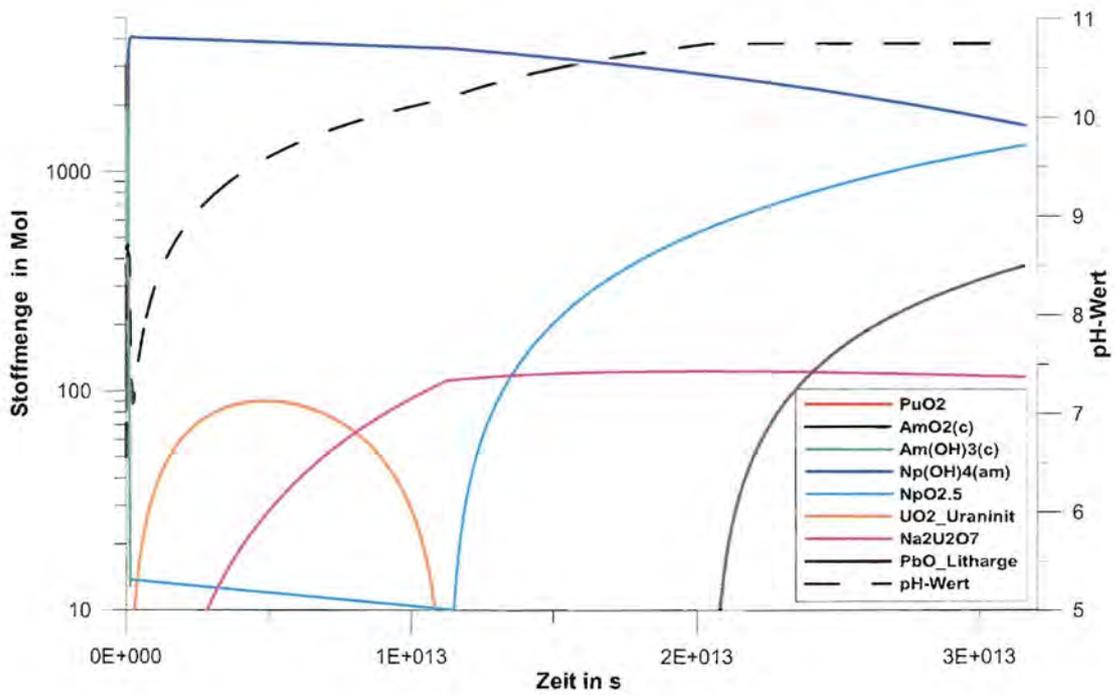


Abb. 3 Fall 1: Zeitliche Entwicklung der festen Phasen in der Kammer

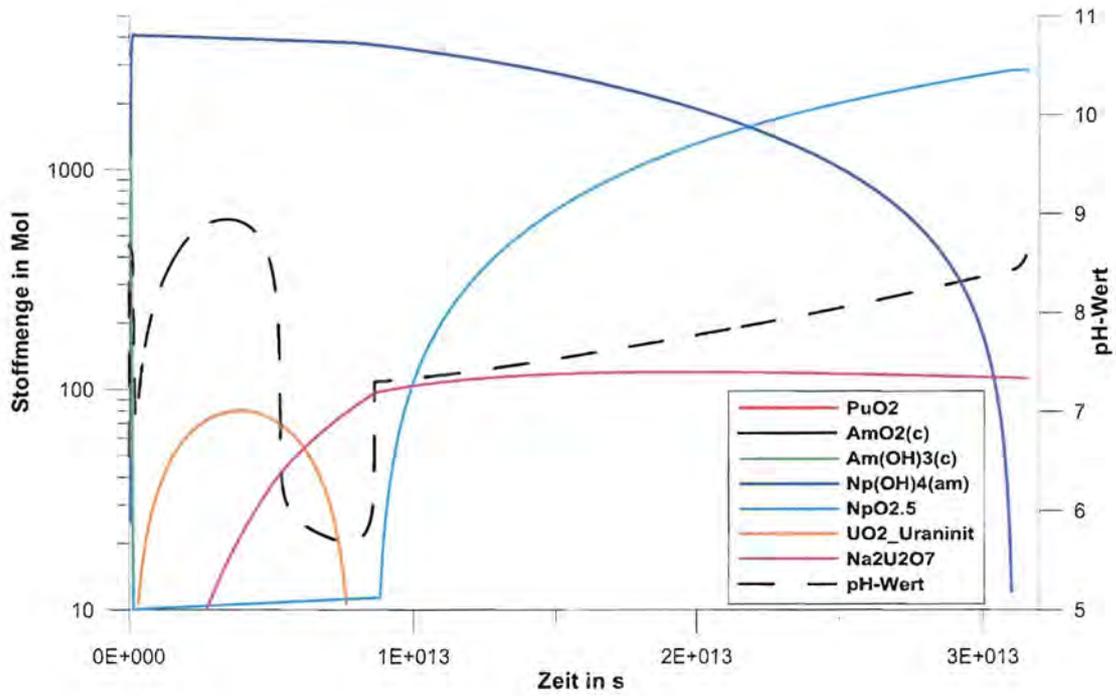


Abb. 6 Fall 2: Zeitliche Entwicklung der festen Phasen in der Kammer (Rechnung mit ChemApp)

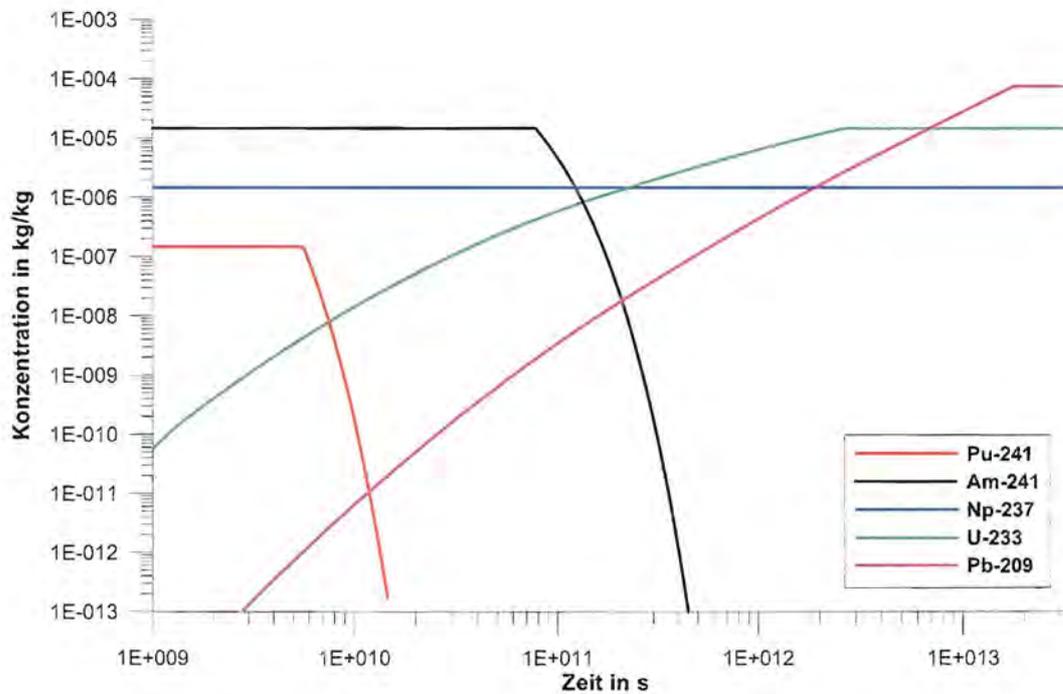


Abb. 7 Fall 4: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide in der Kammer (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung)

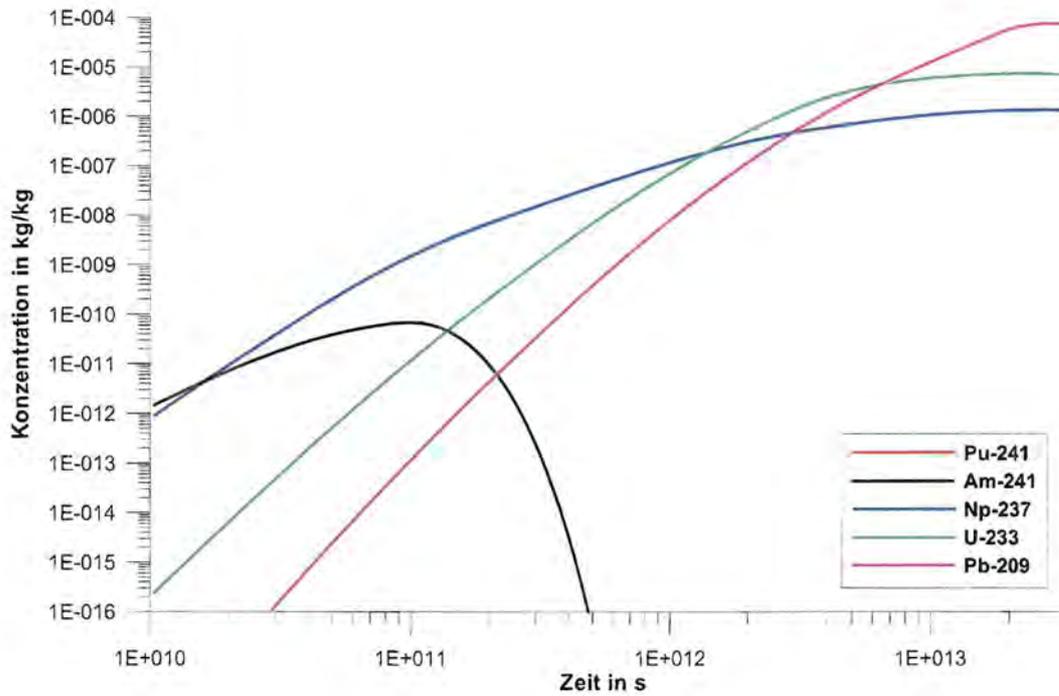


Abb. 10 Fall 4: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide am Ausgang der Strecke (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung)

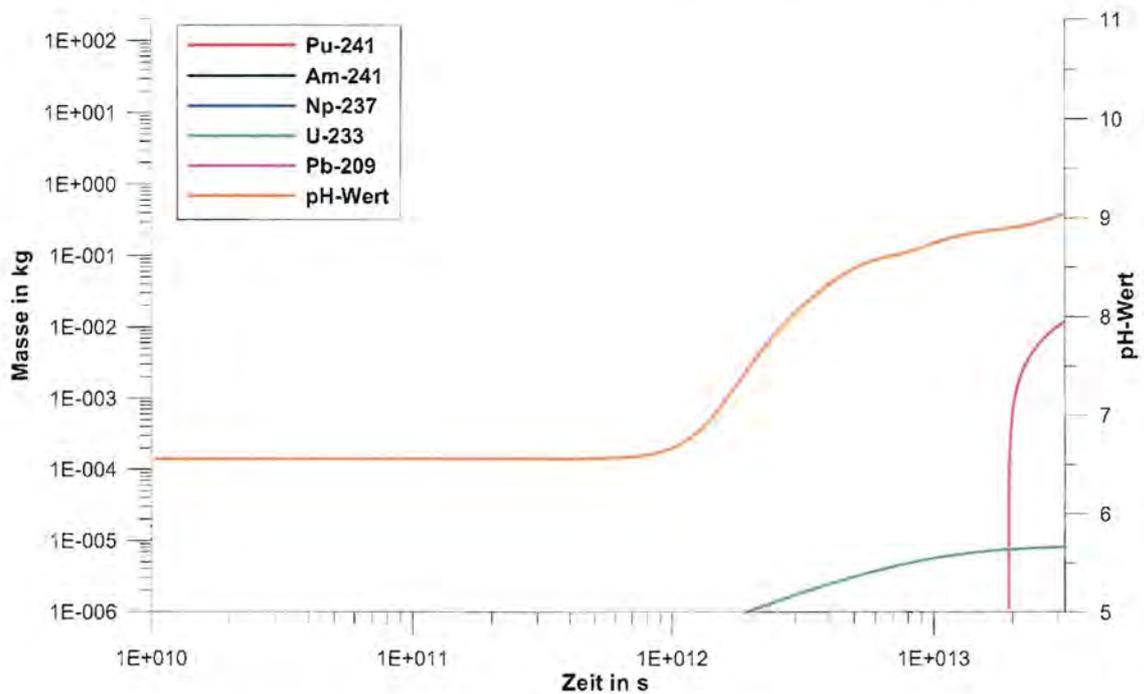


Abb. 11 Fall 2: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Strecke (Rechnung mit ChemApp)

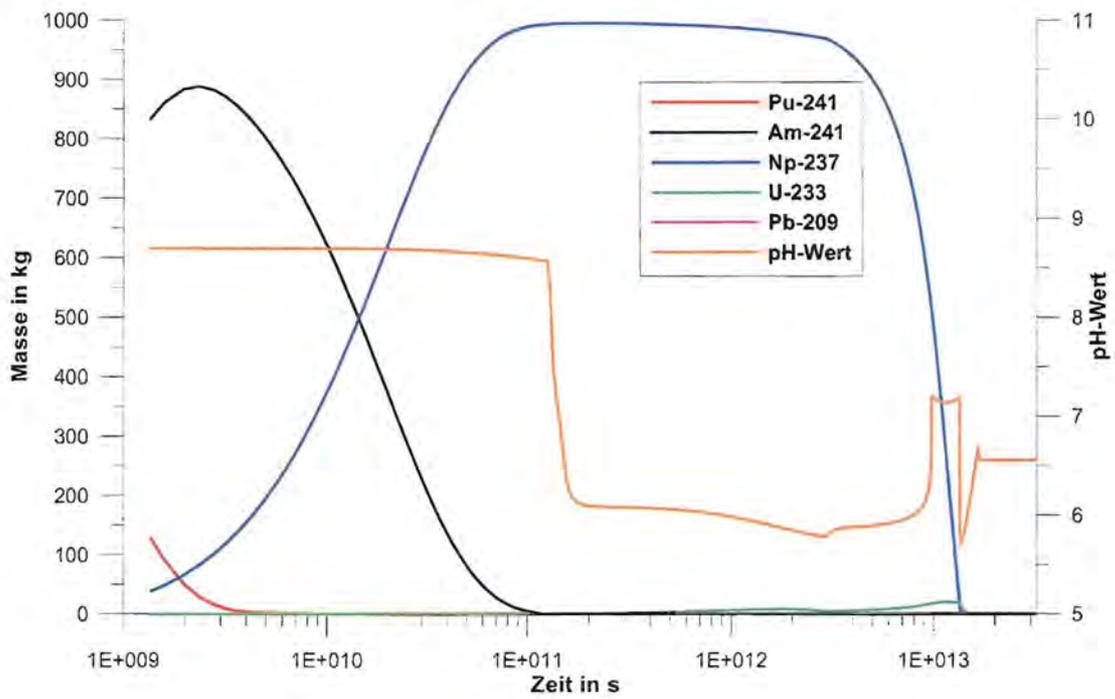


Abb. 14 Fall 3: Zeitliche Entwicklung der in festen Phasen gebundenen Nuklide in der Kammer (Rechnung mit ChemApp)

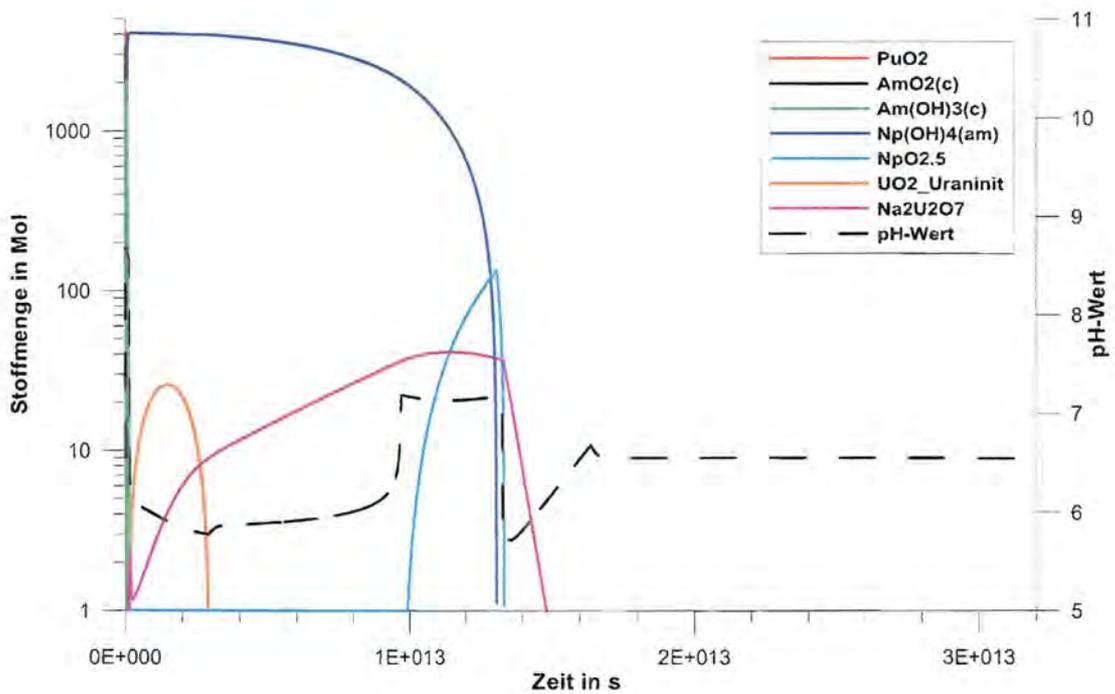


Abb. 15 Fall 3: Zeitliche Entwicklung der festen Phasen in der Kammer (Rechnung mit ChemApp)

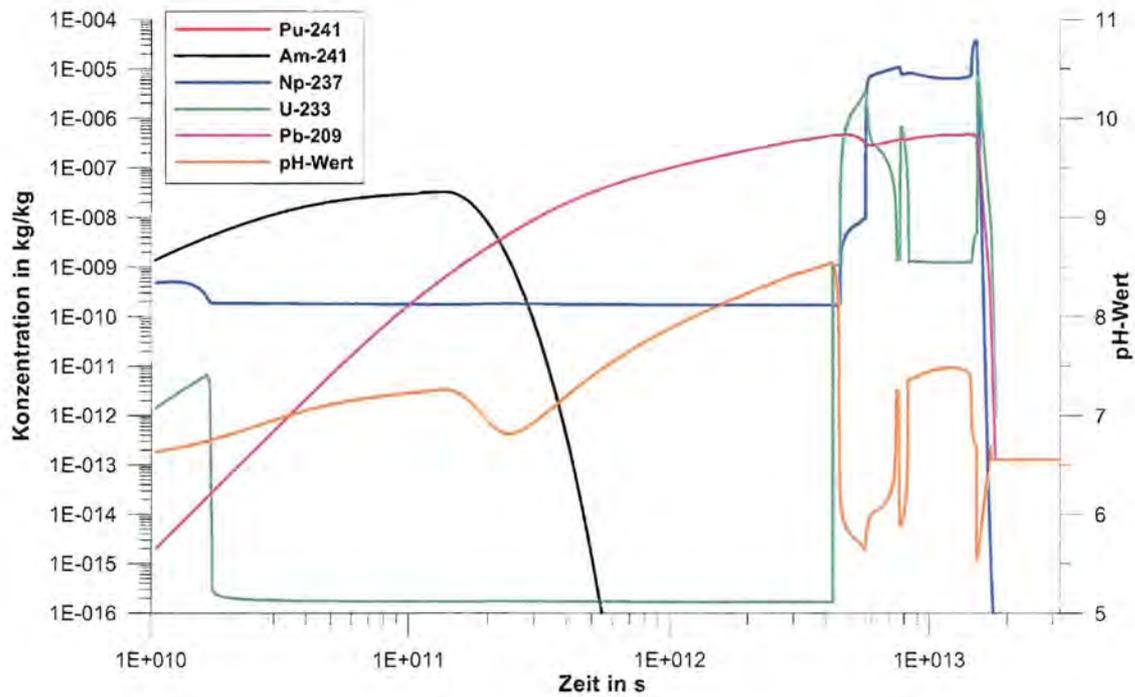


Abb. 18 Fall 3: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide am Ausgang der Strecke (Rechnung mit ChemApp)

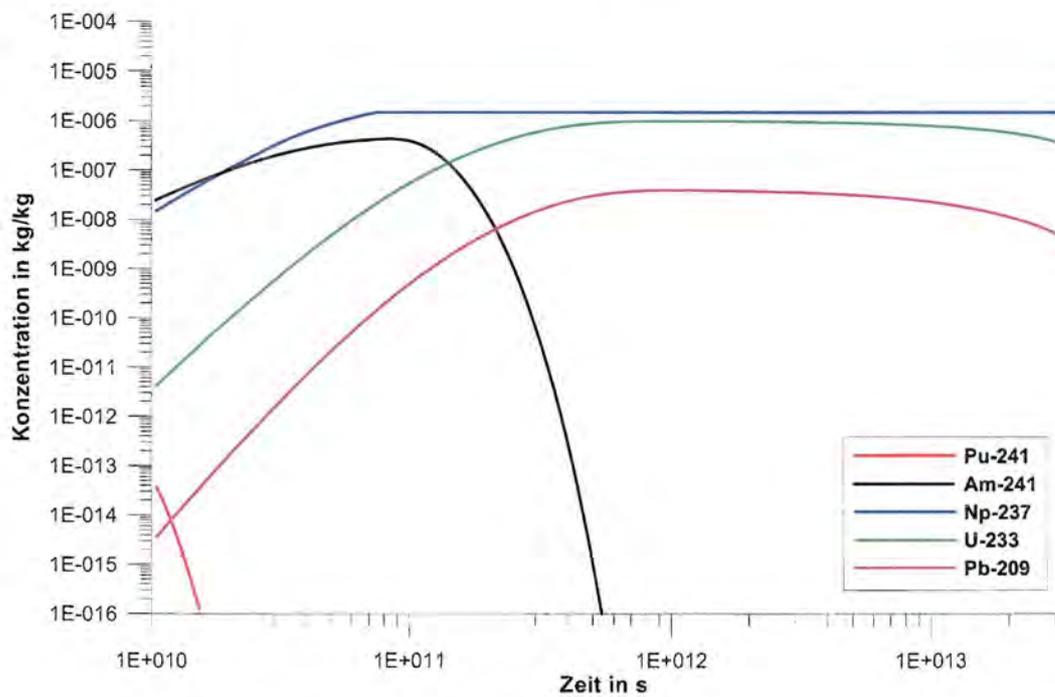


Abb. 19 Fall 5: Zeitliche Entwicklung der gelösten Konzentrationen der Nuklide am Ausgang der Strecke (MARNIE-Rechnung ohne chemische Kopplung)

Verteiler

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

Referat RS III 2 5 x

Bundesamt für Strahlenschutz

AG 1 2 x

SE 3.4 (Herr Dr. Wollrath) 1 x

AG 3 1 x

Z, Bib 1 x

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) 2 x

Forschungszentrum Karlsruhe (FZK)

Projekträger PTKA-WTE 1 x

Institut für Nukleare Entsorgung (INE) 1 x

GRS

Geschäftsführer (hah, stj) je 1 x

Bereichsleiter (brw, zir, erv, lim, tes, prg) je 1 x

Projektbetreuung (uhl) 1 x

Projektleitung (rkj, nav) je 1 x

Abteilung 4010 (moe) 1 x

Abteilung 1150 (reh) 1 x

Abteilung 6020 (rop) 1 x

Abteilung 7030 (bat) 1 x

Bibliothek (hog) 1 x

Autoren (fih, moo) je 1 x

Gesamtauflage: 32 x