

THEREDA

Thermodynamische Referenz-Datenbasis

Phase II: Freigabe thermodynamischer Daten

Zusammenfassung der
Abschlussberichte

Ein Verbundprojekt von:



THEREDA

Thermodynamische Referenz-Datenbasis

Phase II: Freigabe thermodynamischer Daten

Zusammenfassung der
Abschlussberichte

Marcus Altmaier (KIT-INE)
Frank Bok (HZDR-IRE)
Xavier Gaona (KIT-INE)
Christian Marquardt (KIT-INE)
Vanessa Montoya (KIT-INE)
Helge C. Moog (GRS)
Anke Richter (HZDR-IRE)
Tina Scharge (GRS)
Wolfgang Voigt (TU-BAF)
Stefan Wilhelm (AFC)

Dezember 2015

CD-ROM (beiliegend):

- Zusammenfassung der Abschlussberichte
- Abschlussbericht GRS
- Abschlussbericht KIT-INE
- Abschlussbericht TU-BAF
- Abschlussbericht HDZR-IRE

Anmerkung:

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) (GRS 02C1628), des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) (KIT 02E10699, TU-BAF 02E10709) und der Bundesanstalt für Strahlenschutz (BfS) (HDZR WS 2051) gefördert.

Die Arbeiten wurden von der AF-Consult AG (AFC), der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR-IRE) dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT-INE) und der Technischen Universität Bergakademie Freiberg (TU-BAF) durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt alleine bei den Autoren.

GRS - 396
ISBN 978-3-944161-77-8

Deskriptoren

Actiniden, CO₂, Datenbank, Geochemie, Phosphat, Radionuklide, Thermodynamik,
Thermodynamische Datenbasis, Zement

Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung	1
1	Projektmanagement	5
1.1	Internet und Intranet (HZDR)	5
1.2	Backup Strategies (HZDR)	6
1.3	Nachverfolgung von Änderungen (Loggen) (HZDR)	8
1.4	Newsletter (HZDR)	8
2	Qualitätsmanagement (HZDR und GRS)	9
3	Schnittstellen	13
3.1	Grafische Benutzeroberfläche (DB-Control) (GRS)	13
3.2	Parser für den Datenexport (GRS und HZDR)	14
3.3	Datenabfrage	15
3.3.1	Einzeldatenabfrage (HZDR und GRS)	15
3.3.2	Vordefinierte Datenbasen (Releases) (alle)	16
3.3.3	Komplexe Systeme (HZDR und GRS)	18
3.3.4	Literaturreferenzen (HZDR und GRS)	19
4	Datenbank (HZDR und GRS)	21
5	Dokumentation (alle)	24
5.1	Technical Paper	24
5.2	Test-Rechnungen	25
6	Uran (HZDR)	27
6.1	Tetravalente Uran-Festphasen und wässrige Spezies	28
6.2	Hexavalente Uran-Festphasen und wässrige Spezies	28
7	Andere Radionuklide (KIT)	31

7.1	Dreiwertige Actiniden: Pu(III), Am(III), Cm(III) und die Lanthaniden Nd(III) und Sm(III)	31
7.1.1	Americium Am(III)	31
7.2	Vierwertige Actiniden: Th(IV), Np(IV), Pu(IV) sowie die Elemente Tc(IV) und Zr(IV).....	33
7.2.1	Thorium Th(IV)	33
7.2.2	Protactinium(IV)	35
7.2.3	Neptunium(IV)	36
7.2.4	Plutonium(IV).....	37
7.2.5	Technetium(IV)	40
7.3	Fünfwertige Radionuklide: die Actiniden Pa(V), Np(V), Pu(V) und Am(V)	40
7.3.1	Protactinium Pa(V).....	40
7.3.2	Neptunium Np(V)	41
7.3.3	Plutonium Pu(V).....	42
7.3.4	Americium Am(V).....	42
7.4	Sechswertige Radionuklide: die Actiniden Np(VI) und Pu(VI)	42
7.5	Siebenwertige Radionuklide: das Technetium Tc(VII)	42
8	Daten für Zementminerale und ihre Reaktionsprodukte (AFC)	43
8.1	Silizium	43
8.2	Aluminium.....	46
8.3	Zementphasen.....	50
8.4	Fe-Phasen	51
8.5	Zuschlagstoffe	52
9	Phosphat (GRS)	53
10	Systeme mit CO₂ und Carbonat bei variabler Temperatur und Druck (TUBAF).....	55
10.1	Fugazität von Wasserdampf	55
10.2	Fugazität von CO ₂	55

10.3	Dissoziationskonstante von Kohlensäure.....	55
10.4	Phasengleichgewichte im System $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	56
10.5	Aussalzen von CO_2 durch Elektrolyte – Pitzer-Ansatz.....	57
10.6	Löslichkeiten im System $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$	58
10.7	Löslichkeit von CaCO_3 (Calcit und Aragonit)	59
10.8	Löslichkeit von CaCO_3 in Elektrolytlösungen	62
	Literatur	63
	Abbildungsverzeichnis.....	81
	Tabellenverzeichnis.....	83

Zusammenfassung

Die thermodynamische Referenzdatenbasis THEREDA wird im Rahmen eines Verbundvorhabens vom Institut für nukleare Entsorgung des Karlsruher Institut für Technologie (KIT-INE), dem Institut für Ressourcenökologie des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf (HZRD-IRE), dem Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg (TUBAF), bis 1.4.2015 von AF-Consult/CH (AFC) und der Abteilung Prozessanalyse der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) erstellt.

Diese Kurzfassung fasst die Arbeiten für die zweite Projektphase des Verbundvorhabens THEREDA für den Berichtszeitraum 2010-07 bis 2013-12 zusammen. Während in der ersten Projektphase (2006-07 bis 2010-06) vor allem grundlegende Arbeiten anstanden (Implementierung einer Datenbank, Eingabe von Daten, Erstellung eines QM-Systems, Festlegung von gemeinsamen Richtlinien und Kriterien, Erstellung einer Internetplattform), standen in der zweiten Projektphase die Freigabe von thermodynamischen Daten im Vordergrund.

Es wurden insgesamt neun Datenfreigaben realisiert. Für diese wurden Parameterdateien generiert, die mit den Programmen EQ3/6, PHREEQC, Geochemist's Workbench und CHEMAPP genutzt werden können. Wo dies notwendig war, wurden hierzu zusätzliche Dokumentationen („Technical Paper“) erstellt, in denen der Nutzer weitere Informationen findet. Für die dezentrale Eingabe der Daten wurde eine grafische Benutzeroberfläche entwickelt.

Als Vorbereitung für zukünftige Aktivitäten, etwa im Zusammenhang mit der Suche nach weiteren Endlagerstandorten, wurden die technischen Grundlagen für die Speicherung von Sorptionsdaten gelegt.

THEREDA wird derzeit im Rahmen einer durch das Bundesamt für Strahlenschutz geförderten dritten Projektphase auf administrativer Ebene fortgeführt. Die Erweiterung der Datenbasis erfolgt im Rahmen anderer FuE-Projekte.

Die vollständigen Berichte aller Verbundteilnehmer sind dieser Kurzfassung auf CD-ROM beigelegt.

Danksagung

Folgende Teilprojekte liegen diesem Kurzbericht zugrunde:

- GRS: gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Fördernummer 02C1628
- HZDR-IRE: gefördert durch das Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Fördernummer WS 2051
- KIT-INE: gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Fördernummer 02E10699
- AFC: gefördert im Rahmen eines Unterauftrages durch HZDR-IRE
- TUBAF: gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Fördernummer 02E10709

Wir bedanken uns für die Förderung der zweiten Projektphase von THEREDA.

1 Projektmanagement

1.1 Internet und Intranet (HZDR)

Der Beitrag des HZDR in THEREDA Phase II bestand in der kontinuierlichen Pflege und Weiterentwicklung der Web-Präsentation der THEREDA-Datenbasis. Dies betrifft zum einen das Intranet zum Verbundprojekt zum Zwecke der internen Dokumentation, Kommunikation, Archivierung sowie als Testfeld für intermediäre Entwicklungsstufen der Datenbank und den assoziierten Werkzeugen. Diverse Dokumente (Handbücher, Technical Paper) wurden mittels Intranet innerhalb der Projektpartner diskutiert und aktualisiert.

Der wesentliche Teil der Kommunikation zwischen dem THEREDA-Team und den Benutzern wird über das Internet realisiert. Durch die URL <http://www.thereda.de> ist THEREDA mit üblichen Internet-Browsern zugänglich (ebenso via <http://www.thereda.eu> und <http://www.thereda.com>). Hier erhalten die Nutzer Zugang zu allgemeinen Informationen über das Projekt und den öffentlich verfügbaren Begleitdokumenten sowie Nachrichten in Bezug auf Datenveröffentlichungen und Weiterentwicklungen von THEREDA. Der Zugang zum freigegebenen Datenbestand selbst ist nur registrierten Nutzern gestattet. Gegenwärtig (Stand 30.11.2014) sind 236 externe Nutzer registriert.

Der Webauftritt basiert auf dem Content Management System Joomla! (Version 1.5), welches wiederum auf einer MySQL-Datenbank (Version 5.1.67) beruht. Die Migration auf diese Version erfolgte 2010 und ist ausführlich im THEREDA Technical Paper „Joomla! migration guide (1.0 to 1.5)“ für den internen Gebrauch dokumentiert.

Alle in Projektphase I installierten Joomla!-Komponenten wurden aktualisiert. Zusätzlich wurden folgende Tools in Phase II installiert:

1. New: unregister++: ermöglicht einem registrierten Nutzer die Löschung des selbst erzeugten Accounts (Version 1.0)
2. Kunena: Forum zur Kommunikation mit externen Nutzern (Version 1.5.11)
3. jnews : Tool für die Verteilung der Newsletter (Version 7.5.1)

Datenfreigaben werden unter einer Creative Commons Lizenz (CC BY-NC 3.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) veröffentlicht. Diese besagt, dass aus THEREDA heruntergeladene Daten kopiert und verteilt sowie auch mit anderen Daten kombiniert werden dürfen. Sie müssen jedoch in einer Weise zitiert werden, die einen Rückschluss auf die Quelle THEREDA erlaubt. Die Lizenz verbietet die Verwertung der Daten für „kommerzielle Zwecke“ (Wiederverkauf). Jeder Anwender muss, bevor er Datenzugriff bekommt, dieser Lizenz zustimmen. Der Text dieser Lizenz wird ferner in die zip-Dateien der Datenreleases mit eingefügt.

Die Webseite dient ebenfalls als Intranet für die Projektpartner, um Dokumente (z.B. Entwürfe für Technical Paper, Protokolle und Präsentationen von Meetings) zur Verfügung zu stellen und Zugang zu den Testversionen der Datenbank zu geben. Aufgrund der zunehmenden Anzahl und Komplexität der verschiedenen internen Dokumente wurde die logische Struktur in THEREDA Phase II gründlich reorganisiert, um Zugriff und Archivierung der Dokumente zu verbessern.

1.2 Backup Strategies (HZDR)

Das THEREDA-Projekt hat den Anspruch, thermodynamische Daten zu sammeln, in einer digitalen Datenbank aufzubereiten und einen langfristigen und sicheren Zugang dazu über einen Zeitraum zu gewähren, welcher über die üblichen Projektförderungsdauern deutlich hinausgeht. Deshalb ist es wichtig, die erstellte Datenbank effizient und transparent vor Datenverlust und Manipulation zu schützen. Um den Bedürfnissen der Archivierung eines so komplexen Projektes gerecht zu werden, wurde ein Drei-Stufen-Backup-System entworfen und etabliert. Damit können – je nach Anforderung – einzelne Teile oder die gesamten THEREDA-Serverkonfiguration wiederhergestellt werden (siehe Abb. 1.1).

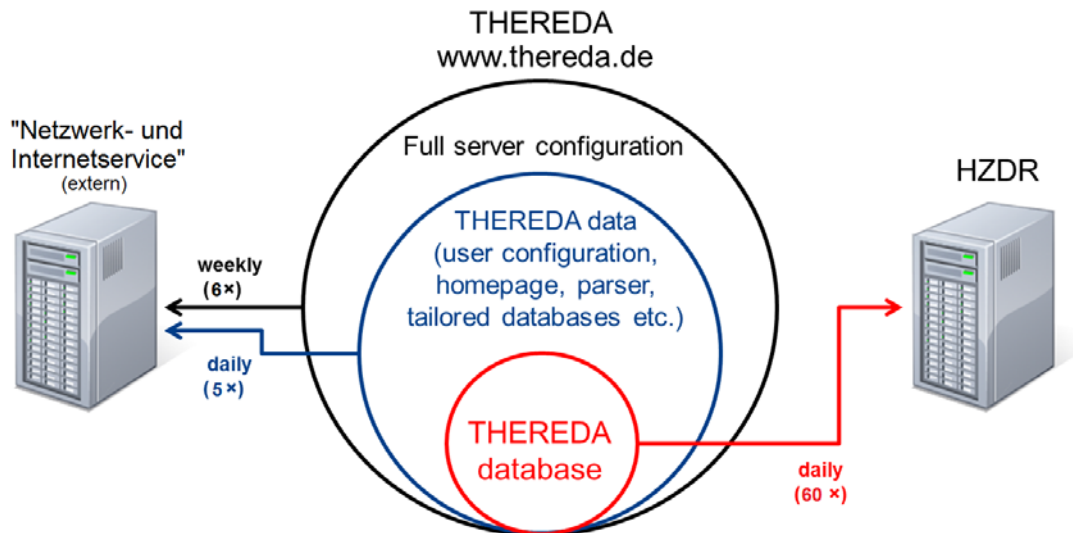


Abb. 1.1 Schema des dreistufigen Backup-Systems von THEREDA (Werte in Klammern: Anzahl der jeweiligen Backup-Zyklen vor dem Löschen der ältesten Backups)

Die drei Stufen des THEREDA-Archivierungssystems (dargestellt im mittleren Teil von Abb. 1.1) sind:

1. Komplettes THEREDA Server-Backup (schwarzer Kreis):
2. Backup aller Dokumente des Accounts "thereda" (blauer Kreis):

Hier werden alle Dokumente (z.B. Technical Paper), die Export-Parser, die vorgefertigten Daten-Releases, die Webseite (Joomla!) und die THEREDA-PostgreSQL-Datenbank archiviert.

3. Backup der THEREDA-Datenbank (roter Kreis):

Ein SQL-Klon der Datenbank selbst wird täglich automatisiert erstellt und auf einem externen Server gespeichert.

Zusätzliche separate Archivierungen

Einige wichtige Teile von THEREDA werden zusätzlich zum regulären Backup-System archiviert. Hierbei handelt es sich um Daten bzw. Programme, welche nur unregelmäßig verändert werden, für den Betrieb von THEREDA aber so essenziell sind, dass ihre potenzielle Wiederherstellung auch unabhängig vom Einspielen eines früheren Datenbank-Backups möglich sein muss (nicht dargestellt in Abb. 1.1).

Dies betrifft:

- die vorgefertigten Release-Pakete,
- eine SQL-Kopie der Datenbank, welche die bereits freigegebenen Daten enthält,
- die Daten-Export-Parser (alle Versionen),
- das „DB-Control“-Installationsprogramm,
- die „Joomla!“-Installationsprogramme.

Detailliertere Informationen sind im THEREDA Technical Paper "Strategies for database history and backup" zu finden.

1.3 Nachverfolgung von Änderungen (Loggen) (HZDR)

Eine große Herausforderung für alle komplexen und langfristigen Datenbank-Projekte ist es, alle Bearbeitungsaktivitäten innerhalb der Datenbank-Tabellen als Datenhistorie zu speichern und so Transparenz über alle durchgeführten Änderungen zu gewährleisten. Durch ein solches Loggen wird gleichzeitig eine Option (Rückabwicklung) für die Wiederherstellung im Fall der Beschädigung von Daten oder von Entscheidungen, die später revidiert werden, geschaffen. Für das Aufzeichnen der Änderungen an Datensätzen wird das Programm "Table Log" eingesetzt. Es speichert nicht nur alle Änderungen an Datensätzen, sondern auch die Löschung von Datensätzen. Daher ist es möglich, jeden früheren Zustand der Datenbank wiederherzustellen.

1.4 Newsletter (HZDR)

Registrierte Nutzer haben die Möglichkeit, einen etwa halbjährlich erscheinenden Newsletter zu erhalten, der über aktuelle Entwicklungen im Projekt informiert. In den Jahren 2012 bis 2014 erschienen fünf Newsletter. Die Themen werden auf den ebenfalls halbjährlich stattfindenden Projektbesprechungen festgelegt. Die Bearbeitung erfolgt je nach Thema durch verschiedene Projektpartner. Die technische Umsetzung erfolgt durch HZDR.

2 Qualitätsmanagement (HZDR und GRS)

Die Qualitätssicherung (QS) in THEREDA ist als ein mehrstufiger Ansatz von Qualitätszielen angelegt, welche in den entsprechenden Dokumenten festgelegt werden, Diese stehen auf der THEREDA-Webseite <http://www.thereda.de> zum Download zur Verfügung:

- Technical Paper "Elements and criteria of quality assurance for data input and assessment"
- Technical Paper "Guideline for the creation of identifiers of phase constituents and phases"
- Technical Paper "Conventions for references",
- Technical Paper "Technical Documentation of THEREDA: Databank".

Die erste Ebene der Gesamt-QS ist eine kritische Datenauswahl nach einer umfassenden Literaturübersicht. In Fällen, in denen keine veröffentlichten Daten verfügbar sind (d. h., es wurden keine glaubwürdigen Daten gefunden, obwohl eine Reaktion oder Wechselwirkung auftritt, die zumindest unter bestimmten Bedingungen nicht vernachlässigt werden kann), ist zu prüfen, ob Schätzwerte erzeugt werden können. Die Anwendbarkeit der entsprechenden Schätzverfahren ist davon unabhängig vorab zu überprüfen. Der gesamte Prozess, einschließlich der Ableitung von Unsicherheiten wird in transparenter Weise dokumentiert.

In der zweiten Ebene der Qualitätssicherung werden die Daten manuell durch den jeweiligen Editor bewertet ("Data Assessment"). Diese Bewertung erfolgt auf der Basis von dokumentierten Kriterien ("DataSource", "DataClass" und "DataQuality").

Die dritte Stufe der Qualitätssicherung umfasst die in die Datenbank bzw. das Eingabe-Interface DB-Control fest integrierten Kontrollfunktionen, durch welche das Vorhandensein von wesentlichen thermodynamischen Daten geprüft und interne Konvertierungsberechnungen angestellt werden. Hierzu gehört auch das Einhalten von Datenformaten und numerischen Grenzen.

Die vierte Stufe der Qualitätssicherung ist das Audit-Verfahren. Audits werden automatisch durch die Database Management System (DBMS) ausgelöst, bevor ein neuer Datensatz für die Öffentlichkeit freigegeben wird. In dieser QS-Ebene werden die einge-

gebenen Daten von einer anderen qualifizierten Person (dem so genannten "Auditor") nach bestimmten Kriterien überprüft, die in Kapitel 4 des Technical Paper "Elements and criteria of quality assurance for data input and assessment" beschrieben werden. Der Audit-Prozess ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt.

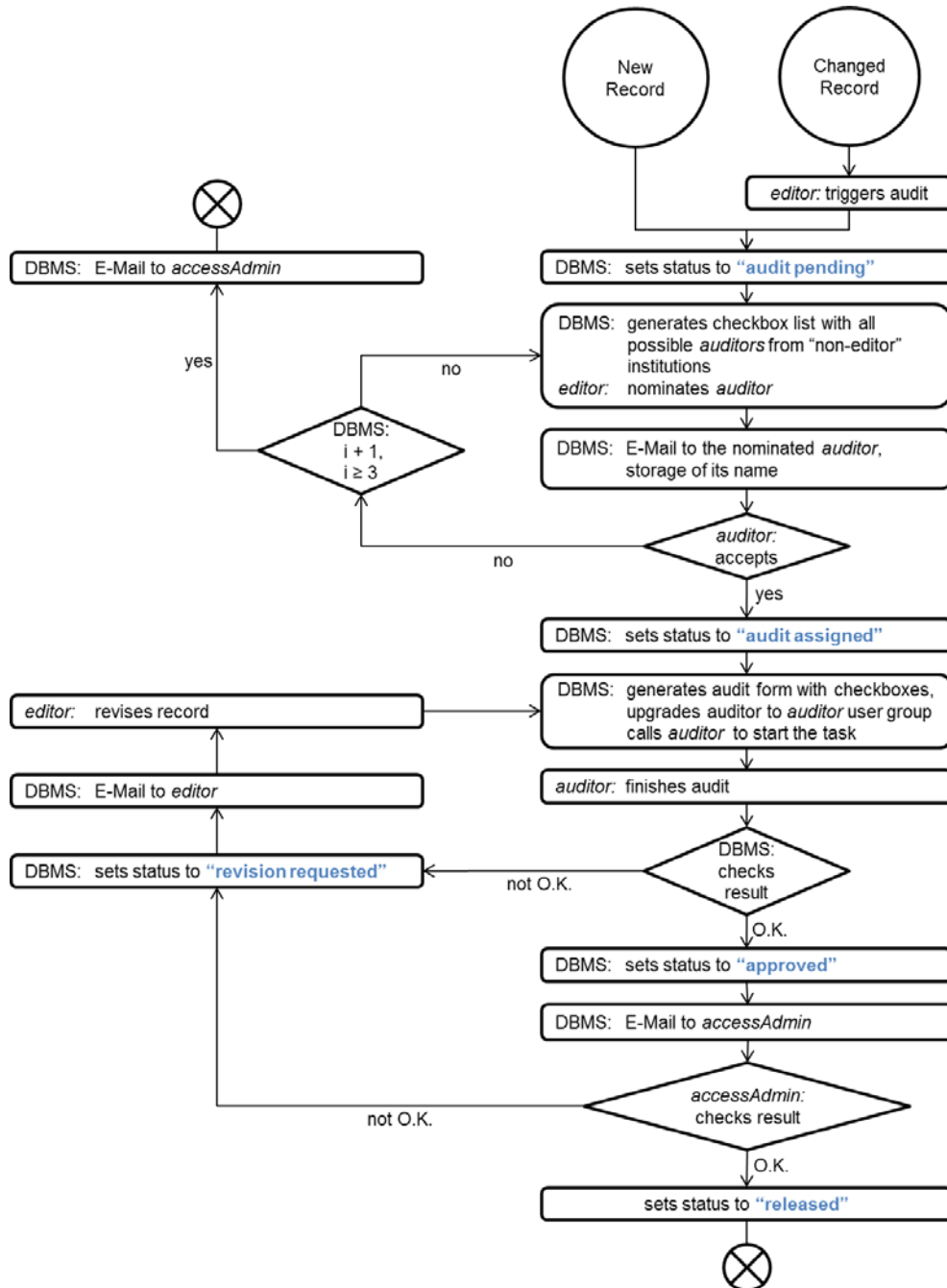


Abb. 2.1 Database Management System (DBMS) zur Steuerung des Audit-Prozesses

Als fünfte Stufe der Qualitätssicherung werden für jedes Daten-Release eine Reihe von Testrechnungen unter Verwendung der vier unterstützten geochemischen Codes (ChemApp, EQ3/6, Geochemist's Workbench und PHREEQC) durchgeführt. Diese Tests umfassen mehrere Szenarien, die jeweils chemisch identisch mit den vier Codes gerechnet werden. Hierbei werden die Export-Parser sowie interne Berechnungsfunktionen und Änderungen in der Datenbank getestet, welche Einfluss auf die Datensätze haben könnten. Diese Testrechnungen sind zudem hilfreich für Benutzer von THEREDA. Die Ergebnisse der Berechnungen sowie Vergleiche mit Messwerten aus der Literatur werden dokumentiert und sind in jeder Datenfreigabe enthalten. Sie stellen mithin eine Dokumentation der Qualität der in THEREDA enthaltenen Daten dar. Die Testrechnungen sind – neben der MD5-Prüfsumme aller Daten-Releases – eine Möglichkeit, die Korrektheit der Datenübertragung innerhalb des Downloads für den Benutzer zu gewährleisten. Die Eingabedateien für jeden Testrechnungsfall sind in der bereitgestellten ZIP-Datei (Release-Paket auf der THEREDA-Webseite <http://www.thereda.de> ("THEREDA Datenabfrage" → "Vordefinierte Datenbanken")) enthalten, so dass die Benutzer beliebige Testrechnungen auf einfache Weise wiederholen und Probleme, die in der Datenübertragung auftreten könnten, entdecken können. Diese Testrechnungs-Dokumentationen stehen aber auch als separate Dokumente über "Dokumente" → "Dokumentationen" → "Testrechnungs-Dokumentation" zur Verfügung.

Eine sechste und letzte Instanz der Qualitätssicherung ist der Anwender selbst ("Anwender-Feedback"). Auf der Projekt-Webseite werden ein Web-Forum (mit Unterforen für bestimmte Themen, die jeweils durch einen Verantwortlichen innerhalb des THEREDA-Verbundprojektes moderiert werden) sowie ein Kontaktformular bereitgestellt. Dort kann der Nutzer Fragen oder Kommentare zu allen Aspekten der THEREDA-Datenbasis direkt mit den Mitgliedern des Verbundprojektes kommunizieren.

3 Schnittstellen

3.1 Grafische Benutzeroberfläche (DB-Control) (GRS)

Ausgehend von Erfahrungen, die in der Jahre andauernden Pilotphase, in der alle Datenbankeingaben über eine Excel-Datei eingegeben wurden, gesammelt wurden, erfolgte schließlich die Planung einer grafischen Benutzeroberfläche. Spezifikationen und Anforderungen wurden in einem 75-seitigen Pflichtenheft niedergeschrieben. Die Implementierung geschah im Rahmen eines separaten Vorhabens. Mit der Durchführung wurde LINEAS Informationstechnik GmbH betraut. Im Februar ging die seither in Verwendung befindliche Bedienoberfläche mit dem Namen "DB-Control" ans Netz.

Der Zugang zu DB-Control erfordert passwortgeschützt über die zentrale Projektseite www.thereda.de. Das Programm läuft in den gängigen Webbrowsern und erlaubt die dezentrale Bearbeitung der in der THEREDA-Datenbank gespeicherten Daten. Der Datenzugriff ist grafisch über Register ("Tabs") organisiert, durch die die Daten in logische Bereiche aufgeteilt werden.

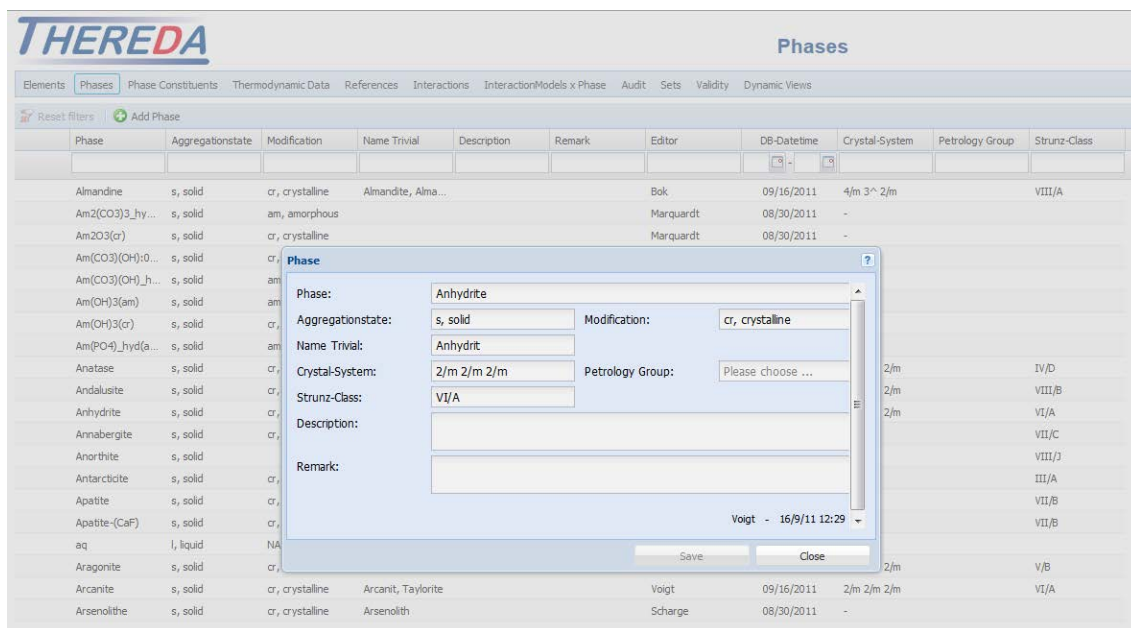


Abb. 3.1 Register "Phases" in DB-Control. Im Vordergrund eine Detailansicht der Phase "Anhydrite", über die auch die Bearbeitung der Daten erfolgt.

Die Reihenfolge der Register orientiert sich an der üblichen Verfahrensweise bei der Eingabe neuer Daten. So erfolgt zunächst die Deklaration einer neuen Phase "Pha-

ses", die Definition von der zu Phase gehörenden Phasenkonstituenten ("Phase Constituents"), die Eingabe von thermodynamischen Daten ("Thermodynamic Data") usw. Viele Register sind weiter untergliedert.

Generell können Datensätze im THEREDA nur von deren Editor (dem "Besitzer") bearbeitet werden. Alle anderen Benutzer von THEREDA können diesen Daten lediglich sehen, aber nicht ändern. In DB-Control sind ferner eine Vielzahl von Kontrollfunktionen eingebaut, die helfen, Eingabefehler zu vermeiden (Erfahrungen hierzu wurden mit der zuvor verwendeten Excel-Datei gesammelt) bzw. die Daten auf Plausibilität und Richtigkeit zu prüfen.

DB-Control erlaubt es, eine Vielzahl von Daten auf eine überschaubare Menge zu reduzieren. Hierzu stehen unter der Kopfzeile jeden Registers Felder zur Verfügung, mit denen die Daten gefiltert werden können. In Register "Dynamic Views" stehen ferner weitere Datenabfragen bereit. Die Liste der verfügbaren Datenabfragen kann jederzeit in Form von SQL-Skripten verlängert werden. Hierzu ist keine neue Programmversion von DB-Control notwendig.

Dennoch ist es unvermeidlich, dass im Laufe der Zeit Eigenschaften von DB-Control offenkundig werden, die man im Nachhinein geändert haben möchte, oder dass einem Funktionen einfallen, an die bei der ursprünglichen Planung nicht gedacht wurde. Themen dieser Art werden von den Benutzern in einem von LINEAS zur Verfügung gestellten Bug-Tracker namens JIRA gesammelt. Im Rahmen eines mit LINEAS vereinbarten Budgets (Unterstützungsleistung) kann die Bearbeitung einzelner Aufgaben in Auftrag gegeben werden. Programmfehler werden selbstverständlich kostenfrei behoben.

3.2 Parser für den Datenexport (GRS und HZDR)

Die Export-Parser für die Erzeugung der gebrauchsfertigen Parameterdateien sind für vier verschiedene geochemische Codes (ChemApp, EQ3/6, GWB, PHREEQC) und darüber hinaus für ein generisches ASCII-Format (JavaScript Object Notation - JSON) verfügbar. Diese Export-Parser wurden überarbeitet und exportieren nun auch die Klassifikation nach Quelle, Klasse und Qualität (DataSource, DataClass, DataQuality) für jeden Datensatz.

3.3 Datenabfrage

THEREDA stellt verschiedene Möglichkeiten des Datenzugriffs der Datenbasis bereit: Einzeldatenabfrage, vordefinierte Datenbasen, komplexe Systeme, Literaturreferenzen. Dafür ist eine einmalige Registrierung durch den Nutzer notwendig.

3.3.1 Einzeldatenabfrage (HZDR und GRS)

Im Rahmen einer Einzeldatenabfrage ist es möglich, Daten direkt aus der THEREDA-Datenbank zu extrahieren. Nach interaktiver Auswahl des gewünschten Elementes (Wasserstoff H, Sauerstoff O und das Elektron EA für Redoxreaktionen werden dazu stets implizit ergänzt) bestimmt der Nutzer, welche Datenkategorie ausgegeben werden soll - thermodynamische Daten (inklusive der Möglichkeit der Spezifizierung der Phasentypen) oder Wechselwirkungskoeffizienten (momentan sind nur Wechselwirkungsmodelle für Ionen in wässriger Lösung implementiert). Anschließend nimmt der Nutzer noch weitere Auswahlen vor (Temperaturbereich, Modell für Ion-Ion-Wechselwirkungen in wässriger Phase) (Abb. 3.2).

Hat der Nutzer die Kategorie „Thermodynamic data“ ausgewählt, erfolgt dann eine Anzeige aller relevanten Spezies, die vom Nutzer über Checkboxes weiter eingeschränkt werden können. Für alle letztlich selektierten Spezies werden dann die in THEREDA verfügbaren Daten tabellarisch angezeigt. Die resultierende Tabelle kann in zwei verschiedenen Dateiformaten heruntergeladen werden; als Comma-Separated-Value (CSV) oder als MS-Excel-Datei (XLS). Es werden hier also keine in sich abgeschlossenen Datenbasen für die geochemischen Codes erzeugt.

Wenn der Nutzer Wechselwirkungsparameter abfragen möchte, wird eine entsprechende Ergebnistabelle angezeigt, die ebenfalls in den beiden oben genannten Formaten heruntergeladen werden kann.

Zusätzliche Informationen werden über Tooltip-Informationen gegeben, sobald der Cursor über entsprechende Felder platziert wird (z.B. Interaction type, Data type, Data class, Data quality, Data source oder Reference).

Please select an Element

H <input checked="" type="checkbox"/>																	He <input type="checkbox"/>						
Li <input type="checkbox"/>	Be <input type="checkbox"/>											B <input type="checkbox"/>	C <input type="checkbox"/>	N <input type="checkbox"/>	O <input checked="" type="checkbox"/>	F <input type="checkbox"/>	Ne <input type="checkbox"/>						
Na <input type="checkbox"/>	Mg <input type="checkbox"/>											Al <input type="checkbox"/>	Si <input type="checkbox"/>	P <input type="checkbox"/>	S <input type="checkbox"/>	Cl <input type="checkbox"/>	Ar <input type="checkbox"/>						
K <input type="checkbox"/>	Ca <input type="checkbox"/>	Ti <input type="checkbox"/>	Cr <input type="checkbox"/>	Mn <input type="checkbox"/>	Fe <input type="checkbox"/>	Co <input type="checkbox"/>	Ni <input type="checkbox"/>	Cu <input type="checkbox"/>	Zn <input type="checkbox"/>							Ge <input type="checkbox"/>	As <input type="checkbox"/>	Se <input type="checkbox"/>	Br <input type="checkbox"/>	Kr <input type="checkbox"/>			
Rb <input type="checkbox"/>	Sr <input type="checkbox"/>	Zr <input type="checkbox"/>				Tc <input type="checkbox"/>				Ag <input type="checkbox"/>	Cd <input type="checkbox"/>							Sn <input type="checkbox"/>	Sb <input type="checkbox"/>	Te <input type="checkbox"/>	I <input type="checkbox"/>	Xe <input type="checkbox"/>	
Cs <input checked="" type="checkbox"/>	Ba <input type="checkbox"/>	Ce <input type="checkbox"/>	Nd <input type="checkbox"/>	Sm <input type="checkbox"/>																Hg <input type="checkbox"/>	Tl <input type="checkbox"/>	Pb <input type="checkbox"/>	Bi <input type="checkbox"/>
		Ra <input type="checkbox"/>	Th <input type="checkbox"/>	Pa <input type="checkbox"/>	U <input type="checkbox"/>	Np <input type="checkbox"/>	Pu <input type="checkbox"/>	Am <input type="checkbox"/>	Cm <input type="checkbox"/>														

Datacategory / Phase type

Thermodynamic data gaseous phase
 aqueous species
 solid phase

Interaction data

Temperature (in °C)
 from to

Interaction model

PITZER
 SIT
 Extended Debye-Hückel

Abb. 3.2 Screenshot der „Einzeldatenabfrage“ (<http://www.thereda.de>, Stand 31.07.2014)

3.3.2 Vordefinierte Datenbasen (Releases) (alle)

Das THEREDA-Team stellt regelmäßig gebrauchsfertige Parameterdateien zur Verfügung. Diese sind entweder polytherm (wenn vom Speziationscode unterstützt) oder nur für 298,15 K gültig und jeweils für ein Modell der Ion-Ion-Wechselwirkungen (erweitertes Debye-Hückel-Modell nach Davies, SIT-Modell oder Pitzer-Modell) verfügbar. Alle Releases sind intern konsistent.

Die gewünschte Datenbasis kann über das Auswahlmenü heruntergeladen werden. Dabei kann das Ausgabeformat (generisches JSON-Format oder ein Format spezifisch für einen geochemischen Speziationscode: PHREEQC, ChemApp, EQ3/6 und GWB) ebenfalls vom Nutzer ausgesucht werden. Dazu ist eine einmalige Registrierung (Startseite → unterster Menüpunkt in der linken Navigationsleiste) notwendig.

Jede Datenbasis wird mit der zugehörigen MD5-Hashcode-Datei (Prüfsumme), den Testrechnungs-Input-Dateien der speziellen Codes, deren Dokumentation und den Release-Notes als eine ZIP-Datei zur Verfügung gestellt. Zusätzlich können die Dokumentationen der Testrechnungen einzeln heruntergeladen werden.

Alle je erzeugten vorgefertigten Datenbasen werden zudem (in allen erzeugbaren Formaten) mit Datumstempel und Prüfsumme versehen im THEREDA-Archiv gespeichert.

Gegenwärtig (Stand November 2014) sind 39 Parameterfiles für 9 verschiedene Datenfreigaben verfügbar (im Regelfall für 25°C, nur Release 1 ist polytherm):

1. Release: System Na, K, Mg, Ca - Cl, SO₄ - H₂O(l)
2. Release: System Na, Mg, Ca - Cl - Am(III), Nd(III), Cm(III) - H₂O(l)
3. Release: System Na, K, Mg, Ca - Cl, SO₄ - HCO₃/CO₂(g) - H₂O(l)
4. Release: System Na - Cl - Np(V) - H₂O(l)
5. Release: System Na, K, Mg, Ca - Cl, SO₄ - Cs - HCO₃/CO₂(g) - H₂O(l)
6. Release: System Zement-Phasen (Si, Al) - Na, Mg, Ca, K - Cl, SO₄, HCO₃ - H₂O(l)
7. Release: System Na - K - Ca - Cl - Th(IV) - Np(IV) - Pu(IV) - CO₃ - H₂O(l)
8. Release: System Na, Mg, Ca, Cl, SO₄, CO₃ - Am(III), Cm(III) - H₂O(l)
9. Release: System Na, K, Mg, Ca - Cl, SO₄, HCO₃/CO₂(g), Si - U(IV/VI) - H₂O(l)

Eine Erweiterung der 6. Datenfreigabe zu polythermen Zement-Daten befindet sich gegenwärtig im internen Auditprozess.

Die als vordefinierte Datenbasen verfügbaren Daten decken nur einen Teil aller Daten innerhalb der THEREDA-Datenbank ab. Die Menge der Datenfreigaben und damit die Anzahl der zur Verfügung gestellten, vordefinierten Parameterdateien wird sich mit Fortschreiten des Projektes weiter erhöhen.

3.3.3 Komplexe Systeme (HZDR und GRS)

Im Menüpunkt „Komplexe Systeme“ können Editoren Datenabfragen für Systeme mit mehreren Elementen erstellen. Die Abfrage zur Erstellung selbstdefinierter Parameterdateien erfolgt schrittweise.

Am Beginn steht die Auswahl der gewünschten Elemente. Hierzu werden Wasserstoff H, Sauerstoff O und das Elektron EA (für Redoxreaktionen) stets implizit ergänzt. Das Kontrollkästchen "Oceanic Salt System" bietet mit einem Klick Zugriff auf alle Elemente des ozeanischen Salzsystems (Na, K, Ca, Mg, SO₄, Cl).

Danach werden der Temperaturbereich und ein Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell spezifiziert.

Zuletzt wird das Ausgabeformat gewählt: generisch (JSON-Format) oder für einen bestimmten Speziationscode (PHREEQC, ChemApp, EQ3/6 Vers. 8.0a und GWB) (Abb. 3.3).

Das Ergebnis der Datenbankrecherche ist eine in sich geschlossene, komplette und konsistente Datenbasis. Sie wird momentan im ASCII-Zeichenformat angeboten, kann am Bildschirm angezeigt und auf den lokalen Rechner des Nutzers heruntergeladen werden.

PARAMETER FILE EXPORT

Please choose the elements to export

H <input checked="" type="checkbox"/>																He <input type="checkbox"/>						
Li <input type="checkbox"/>	Be <input type="checkbox"/>											B <input type="checkbox"/>	C <input type="checkbox"/>	N <input type="checkbox"/>	O <input checked="" type="checkbox"/>	F <input type="checkbox"/>	Ne <input type="checkbox"/>					
Na <input type="checkbox"/>	Mg <input type="checkbox"/>											Al <input type="checkbox"/>	Si <input type="checkbox"/>	P <input type="checkbox"/>	S <input type="checkbox"/>	Cl <input type="checkbox"/>	Ar <input type="checkbox"/>					
K <input type="checkbox"/>	Ca <input type="checkbox"/>	Ti <input type="checkbox"/>	Cr <input type="checkbox"/>	Mn <input type="checkbox"/>	Fe <input type="checkbox"/>	Co <input type="checkbox"/>	Ni <input type="checkbox"/>	Cu <input type="checkbox"/>	Zn <input type="checkbox"/>	Ge <input type="checkbox"/>	As <input type="checkbox"/>	Se <input type="checkbox"/>	Br <input type="checkbox"/>	Kr <input type="checkbox"/>								
Rb <input type="checkbox"/>	Sr <input type="checkbox"/>	Zr <input type="checkbox"/>			Tc <input type="checkbox"/>			Ag <input type="checkbox"/>	Cd <input type="checkbox"/>	Sn <input type="checkbox"/>	Sb <input type="checkbox"/>	Te <input type="checkbox"/>	I <input type="checkbox"/>	Xe <input type="checkbox"/>								
Cs <input type="checkbox"/>	Ba <input type="checkbox"/>	Ce <input type="checkbox"/>	Nd <input type="checkbox"/>	Sm <input type="checkbox"/>											Hg <input type="checkbox"/>	Tl <input type="checkbox"/>	Pb <input type="checkbox"/>	Bi <input type="checkbox"/>				
															Ra <input type="checkbox"/>	Th <input type="checkbox"/>	Pa <input type="checkbox"/>	U <input type="checkbox"/>	Np <input type="checkbox"/>	Pu <input type="checkbox"/>	Am <input type="checkbox"/>	Cm <input type="checkbox"/>

Oceanic salt system

Target code
 CAPP-Exporter V1.3.3 (2013-03-18) ▼

Interaction model
 PITZER ▼

Polythermal

Abb. 3.3 Screenshot der Datenabfrage „Komplexe Systeme“

3.3.4 Literaturreferenzen (HZDR und GRS)

Hier wird eine spezielle Datenabfrage angeboten, welche dem Nutzer ermöglicht, alle zu einer ausgewählten Literaturreferenz zugeordneten Daten in tabellarischer Form anzuzeigen (Abb. 3.4).

Die Schlagwörter für eine Literatur-Abfrage können entweder Teil des Autorennamens, des Titels oder eines mnemonischen Kurzcodes sein (wie in der Spalte "Reference ID" in Abb. 3.4 gezeigt; entsprechend eines im Technical Paper "Conventions for references" definierten Schemas).

LITERATURE REFERENCES			
There were 8 references found for your query.			
<input type="button" value="Back"/>			
Reference ID	Literature reference	Authors	Data
PIT1991	Type: Book Title: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions Page: 542 Publisher: CRC Press Language: English		0 thermodynamic data at 25°C 0 thermodynamic data as f(T) 5 Interaction parameters at 25°C 0 Interaction parameters as f(T)
FAN/NEC1995	Type: Journal Title: Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions. II. Ion Interaction (PITZER) Parameters for Np(V) Hydrolysis Species and Carbonate Complexes Publication name: RA Volume: 69 / 3 Page: 169-176 Publisher: Oldenbourg Verlag Language: English		0 thermodynamic data at 25°C 0 thermodynamic data as f(T) 12 Interaction parameters at 25°C 0 Interaction parameters as f(T)

Abb. 3.4 Screenshot der Datenabfrage „Literaturreferenzen“ (<http://www.thereda.de>, Stand 31.07.2014)

Für jede Literaturreferenz wird die Zahl der in THEREDA erfassten, thermodynamischen Daten und Wechselwirkungsparameter angegeben. Hyperlinks innerhalb der Ergebnistabelle führen direkt zu den entsprechenden thermodynamischen Daten und Wechselwirkungsparametern im Menüpunkt Einzeldatenabfrage.

4 Datenbank (HZDR und GRS)

Neben der Ausfällung und Auflösung der Mineralphasen, die radioaktive Elemente enthalten, stellt auch die Sorption der gelösten radioaktiven Spezies an Mineraloberflächen des umgebenden Wirtsgesteins einen wichtigen Aspekt für die Modellierung der Migration von chemotoxischen Substanzen aus einem nuklearen Endlager in die Biosphäre dar. Sorption stellt dabei eine spezielle chemische Reaktion dar, die an der Grenzfläche zwischen einer festen Mineralphase und der wässrigen Lösung stattfindet. Für die Modellierung der Sorption verschiedene Oberflächenkomplexierungsmodelle (SCM) entwickelt worden. Die technische Plattform der THEREDA-Datenbank wurde dahingehend erweitert, dass Oberflächenkomplexierungsdaten der in der Literatur am verbreitetsten und von den geochemischen Modellierungsprogrammen unterstützten Oberflächenkomplexierungsmodelle verarbeitet und in separaten, von den Löslichkeitsdaten des Pitzer-Wechselwirkungsmodelles vollständig unabhängigen Tabellen gespeichert werden können (Diffuse Double-Layer (DDL), Non-electrostatic (NE), Constant Capacitance (CC), 1pK-Basic Stern (1pK-BS)). Um diese für die Oberflächenkomplexierung notwendigen Daten speichern zu können, wurde die Datenbank um folgende Tabellen erweitert:

- **SurfaceComplexationModel**

Diese Tabelle enthält die Liste der von der THEREDA-Plattform unterstützten Oberflächenkomplexierungsmodelle sowie eine Beschreibung inklusive Referenz.

- **Area**

Die spezifische Oberfläche ist ein Attribut zu einer zugehörigen Mineralphase. Daher wird diesen Werten die neue, oberflächenbezogene Kategorie "S" zugewiesen. Diese mineral-spezifische Oberfläche wird unter Verwendung der SI-Einheit m^2/g gespeichert. Eine Check-Funktion wurde implementiert, um falsche Dateneingaben zu verhindern. Somit ist es nur möglich, Oberflächenwerte für die Phasen mit dem Aggregatzustand "s" einzugeben, Einträge mit den Phasen "aq" und "g" jedoch werden verhindert.

- **Capacitance**

Diese Tabelle wird verwendet, um die Kapazitätsparameter, die im Constant-Capacitance-Modell (CC) und im 1pK-Basic Stern-Modell (1pK-BS) erforderlich

sind, zu speichern. Diese Kapazitätsparameter sind mineralspezifisch mit der SI-Einheit F/m². Daher wird diesen Werten die neue, oberflächenbezogene Kategorie "S" zugewiesen. Auch in dieser Tabelle wurden Check-Funktionen implementiert, die falsche oder sinnfreie Eingaben (falsches Oberflächenkomplexierungsmodell bzw. falsche Phasen ("aq" oder "g")) verhindern.

- **Data_Standard_SCM_{DDL, CC, NE, 1pKBS}**

In Analogie zu den Ion-Ion-Wechselwirkungsmodellen in wässriger Lösung (EDH, SIT, Pitzer) ist für jedes unterstützte Oberflächenkomplexierungsmodell (DDL, CC, NE, 1pKBS) eine eigene Daten-Tabelle eingerichtet worden. Alle diese Datentabellen sind strukturell identisch und entsprechen in ihrem Aufbau den bereits bestehenden Tabellen der Ion-Ion-Wechselwirkungsmodelle. Lediglich der Primärschlüssel innerhalb dieser Tabellen setzt sich anders zusammen; als eine Kombination von Phasenkonstituent (PCon), Datentyp (DataType) und der sorbierenden Mineralphase (Phase). Diese Tabellen wurden analog der bestehenden Tabellen für die thermodynamischen Daten benannt:

- Data_Standard_SCM_DDL (für das Diffuse Double-Layer Modell)
- Data_Standard_SCM_CC (für das Constant-Capacitance-Modell)
- Data_Standard_SCM_NE (für das Non-electrostatic-Modell)
- Data_Standard_SCM_1pKBS (für das 1pK-Basic Stern-Modell)

In diesen Tabellen werden die folgenden Informationen gespeichert:

- LOGK298 (Thermodynamische Gleichgewichtskonstante bei 298,15 K)
- DFG298 (molare Standard-Gibbs-Bildungsenergie für die Bildung aus den Elementen bei 298,15 K)
- SSD298 (Oberflächen-Bindungsstellendichte (Surface site density, SSD) für die spezifische Mineralphase bei 298,15 K)

Auch in diesen Datentabellen wurden verschiedenste Check-Funktionen eingebaut, welche Falscheingaben verhindern sollen. Oberflächenkomplexbildungsreaktionen werden in THEREDA in Analogie zu Komplexbildungs-, Fällungs- oder Lösereaktionen behandelt. Da diese Reaktionen jedoch nicht in einer homogenen Phase, sondern an

der Phasengrenzfläche von Mineral und wässriger Phase ablaufen, wurden zwei neue Typen von Phasenkonstituenten (PConType) eingeführt: "SurfacePrimary" und "SurfaceProduct". Detailliertere Informationen zur Struktur der Datenbank, den Tabellen, internen Berechnungen etc. sind im THEREDA Technical Paper "Technical Documentation of THEREDA: Datenbank" dokumentiert.

Um die technische Umsetzung der Integration von Oberflächenkomplexierungsmodelle (SCM) in THEREDA sowie der Parser-Funktion zu testen, wurde ein realistischer Testfall für ein relevantes Schadstoff-Mineral-System definiert. Als Testfall wurde die Sorption des wichtigsten endlagerrelevanten Schadstoffes (Uran (VI)) an natürlichen, sandigen Sedimenten ausgewählt. Aufgrund seiner Mobilität in oxidierenden Umgebungen und seiner langen Halbwertszeit von $4,5 \cdot 10^9$ Jahren ($^{238}\text{Uran}$) spielt die Sorption dieses Radionuklides an den Mineralphasen im Deckgebirge über einem Endlager eine große Rolle. Die Hauptmineralphasen und damit signifikante Sorptionsmittel für das Radionuklid sind Quarz (SiO_2), Muskovit ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) und Goethit (FeOOH). Für diese Mineralstoffe wurden alle aktuell veröffentlichten SCM-Parameter (z. B. die spezifische Oberfläche (SSA) in m^2/g , die Oberflächen-Bindungsstellendichte (SSD) in sites/nm^2 , log K-Werte der Protolyse und Oberflächenkomplexreaktionen) für das Diffuse Double-Layer-Modell (DDL) zusammengestellt, kritisch bewertet und als Test-Datensätze in die THEREDA-Datenbank eingegeben. Die so gewonnenen Erkenntnisse sind für die zukünftige Weiterentwicklung der Benutzeroberfläche von THEREDA (DB-Control) hinsichtlich der Implementierung der SCM-Parameter an die Firma LINEAS gegeben worden, welche als Unterauftragnehmer der GRS diese Benutzeroberfläche in enger Abstimmung auch mit dem HZDR entwickelt hat.

5 Dokumentation (alle)

5.1 Technical Paper

In den Technical Paper werden alle Informationen abgelegt, die der Dokumentation oder Begründung von Daten in THEREDA dienen, die aber aus verschiedenen Gründen nicht in den durch die Datenbank vorgegebenen Strukturen gespeichert werden können.

Folgende Technical Paper wurden bisher frei gegeben. In Klammern ist die jeweilige Revisionsnummer angegeben.

1. Dielectric Constant, Vapor Pressure, and Density of Water and the Calculation of Debye-Hückel Parameters ADH, BDH, and A(phi) for Water (1.0)
2. Temperature Function of the Ionization Constant of Water (1.0)
3. Guideline for the Creation of Identifiers for Phase Constituents and Phases (1.0)
4. Technical Documentation of THEREDA: Databank (3.5.0.0)
5. Conventions for References (1.0)
6. Elements and Criteria of Quality Assurance for Data Input and Assessment (2.0)
7. JSON formatted generic database structure (1.0)
8. Calculation of the fugacity of H₂O (1.0)
9. Thermodynamic standard functions for pure water (1.0)

Weitere Technical Paper befinden sich in Vorbereitung. Die oben aufgeführten Dokumente sind öffentlich zugänglich (<https://www.thereda.de/de/dokumente/dokumente-fuer-nutzer>). Darüber hinaus existieren weitere Technical Paper, die lediglich internen Zwecken dienen, und nicht für die Weitergabe nach außen bestimmt sind.

5.2 Test-Rechnungen

Test-Rechnungen dienen mehrere Zwecken:

1. Überprüfung der in der Datenbank vorgenommenen, automatisch abgelaufenen internen Umrechnungen zwischen verschiedenen thermodynamischen Datentypen;
2. Überprüfung des ausgelieferten generischen Datenformats (JSON);
3. Überprüfung der Verwendbarkeit der ausgelieferten Parameterdateien für die Programme GWB, PHREEQC, CHEMAPP und EQ3/6; diese werden beim Export aus dem generischen Datenformat erstellt;
4. Nachweis, dass mit den vier unterstützten Rechenprogrammen bei gleicher Aufgabenstellung auch die gleichen Ergebnisse produziert werden.

Jede Testrechnung stellt eine Datenfreigabe ("Data Release") dar, dem eine laufende Nummer zugeordnet wird. Der Haupteditor jeder Datenfreigabe (üblicherweise die Person, die für die jeweils überprüften Daten verantwortlich zeichnet), erstellt ein Dokument, dessen Struktur bei allen Datenfreigaben gleich bleibt. In diesem wird genau dargelegt, welche Rechnungen mit den verschiedenen unterstützten Codes durchgeführt werden müssen. Der Haupteditor generiert auch die Parameterdateien, mit denen gearbeitet werden muss.

Die Entscheidung, wer im Verbund mit welchem Code arbeitet, orientiert sich an der jeweiligen Expertise. Obgleich diese Aufteilung immer wieder neu festgelegt wird, hat sich in den vergangenen Jahren die folgende Aufteilung ergeben: HZDR-GWB, AFC-PHREEQC, KIT-EQ3/6, CHEMAPP-GRS. Erst nachdem eine Ergebnisgleichheit unter allen Codes festgestellt werden kann, wird das Dokument fertiggestellt.

Für alle Rechnungen mit allen Codes werden die verwendeten Skripte gespeichert. Diese sowie das Dokument gehen anschließend in ein Review. Erst nach abgeschlossenem Review bzw. nach einer ggf. erforderlich werdenden Überarbeitung des Dokuments erfolgt eine Datenfreigabe.

Es wird angestrebt, für die Reviews in verstärktem Maße auch externe Fachleute zu gewinnen.

6 Uran (HZDR)

Die aquatische Chemie und Thermodynamik von hexavalentem Uran U(VI) und tetravalentem Uran U(IV) sind von großer Bedeutung für die geochemische Modellierung in endlagerrelevanten Systemen. Für THEREDA bildet die Datenzusammenstellung der OECD/NEA (NEA-TDB) [GRE/FUG1992], [GUI/FAN2003] die Hauptquelle für die thermodynamischen Daten der wässrigen und festen Uranspezies, obwohl diese Datenauswahl das Pitzer-Modell für die Korrektur des Ionenstärkeeffektes (Ion-Ion-Wechselwirkung) nicht berücksichtigt. Daten ohne Relevanz für Endlagerbedingungen in Deutschland und die geochemische Modellierung von Radionukliden in aquatischen Systemen wurden jedoch nicht aus der NEA-TDB übernommen. Dies betrifft z. B. Daten für Gase wie UF_6 , Daten für Komplexe mit nicht relevanten Liganden wie Bromide, Iodide, Daten für Hochtemperaturphasen und Daten für leicht lösliche Festphasen wie Chloride und Nitrate.

Um den Pitzer-Ansatz verwenden zu können, wurden neuere veröffentlichte Arbeiten sowie unpublizierte Arbeiten der Forschungsgruppe um Neck, Altmaier und Mitarbeiter (KIT-INE) berücksichtigt. Ihre Arbeiten (z. B. [NEC/FAN2001]) sind auch die Primärquelle für die Pitzer-Koeffizienten für Uran im System der ozeanischen Salze mit den Elementen Na, K, Mg, Ca, Cl, S, C. Mit Ausnahme einiger relevanter Festphasen und soweit nicht anderweitig erläutert, werden nur thermodynamische Daten, für die gleichzeitig konsistente Pitzer-Koeffizienten für Uran mit dem System der ozeanischen Salze verfügbar sind, mit den entsprechenden Parameterfiles für die Nutzer in THEREDA freigegeben (Dateneinträge in den Datenbanktabellen "data_standard_pitzer"), obwohl die Datenbestände in THEREDA selbst umfangreicher sind.

Auf Grund ihrer strengen Qualitätsanforderungen ist die NEA-TDB sehr restriktiv und daher unvollständig für umfangreiche Modellierungsberechnungen realer Systeme. Die THEREDA-Datenbasis zielt daher auch auf die Einbeziehung thermodynamischer Daten weiterer fester Sekundärphasen, die sich im Abfallmaterial, dem Backfill und im Wirtsgestein bilden können.

Bezüglich einer Zusammenstellung der ausgewählten Spezies mit deren Bildungsreaktionen (in der für die Erzeugung der Parameterfiles erforderlichen Schreibweise bezüglich der primären und sekundären Masterspezies als Edukte), der thermodynamischen Daten und der Pitzer-Koeffizienten sowie der Diskussion zur Datenauswahl wird auf den ausführlichen Abschlussbericht [RIC/BOK2014] verwiesen. An dieser Stelle sollen

lediglich die für die Nutzer bisher frei gegebenen Spezies und die jeweils entsprechende Literaturreferenz zusammengefasst werden.

6.1 Tetraivalente Uran-Festphasen und wässrige Spezies

Die ausgewählten Festphasen und wässrigen Spezies für tetraivalentes U(IV) sind in Tab. 6.1 dargestellt.

Tab. 6.1 Ausgewählte U(IV)-Spezies und Festphasen

Festphasen	Referenz	Spezies	Referenz
UO ₂ (cr) ^{a)} Uraninite	[GUI/FAN2003]	U ⁴⁺	[GUI/FAN2003]
U(OH) ₄ (am)	[GUI/FAN2003]	U(OH) ³⁺	[GUI/FAN2003]
U(OH) ₂ (SO ₄)(cr)	[GUI/FAN2003]	U(OH) ₂ ²⁺	[NEC/FAN2001]
U(SiO ₄)(cr) Coffinite	Neuberechnung in THEREDA [RIC/BOK2014]	U(OH) ₃ ⁺	[NEC/FAN2001]
CaU(PO ₄) ₂ ·2H ₂ O(cr) ^{b)} Ningoyite	[MUT1965]	U(OH) ₄ (aq)	[GUI/FAN2003]
U(HPO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr) ^{b)}	[GUI/FAN2003]	U(CO ₃) ₄ ⁴⁻	[GUI/FAN2003]
		U(CO ₃) ₅ ⁶⁻	[RAI/FEL1998]
		U(OH) ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	[NEC/FAN2001]
		U(SO ₄) ₂ ²⁺	[RAI/RAO1999]
		U(SO ₄) ₂ (aq)	[RAI/RAO1999]

^{a)} Flag gesetzt „Dissociation only“: Gleichgewichts-Einschränkung, daher nicht für Löslichkeitsvoraussagen bei der geochemischen Modellierung einzusetzen

^{b)} Achtung: Feste Phosphate sind gegenwärtig nicht Bestandteil des Datenblockes, da sie Bestandteil einer zukünftigen Datenfreigabe werden. Die Daten können aber gleichwohl durch den Nutzer eingesehen werden.

6.2 Hexavalente Uran-Festphasen und wässrige Spezies

Die ausgewählten Festphasen und wässrigen Spezies für hexavalentes U(VI) sind in Tab. 6.2 dargestellt.

Tab. 6.2 Ausgewählte U(VI)-Spezies und -Festphasen

Festphasen	Referenz	Gelöste Spezies	Referenz
UO ₃ ·2H ₂ O(cr) Metaschoepite	[ALT/BRE2004]	UO ₂ ²⁺	[GUI/FAN2003]
Ca(UO ₂)O ₄ (OH) ₆ ·8H ₂ O(cr) Becquerelite	[GUI/FAN2003]	UO ₂ (OH) ⁺	[GUI/FAN2003]
Na(UO ₂)O(OH)(cr) (=0.5Na ₂ U ₂ O ₇ ·H ₂ O(cr)) Clarkeite	[ALT/BRE2004]	UO ₂ (OH) ₂ (aq)	[GUI/FAN2003]
K ₂ (UO ₂) ₆ O ₄ (OH) ₆ ·7H ₂ O(cr) Compreignacite	[GOR/FEI2008]	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	[GUI/FAN2003]
Na ₂ (UO ₂) ₆ O ₄ (OH) ₆ ·7H ₂ O(cr) Na-Compreignacite	[GOR/FEI2008]	UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	[ALT/BRE2004]
CaU ₂ O ₇ ·3H ₂ O(cr)	[ALT/NEC2006]	(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	[GUI/FAN2003]
Na ₄ UO ₂ (CO ₃) ₃ (cr) Cejkaite	[GUI/FAN2003]	(UO ₂) ₃ (OH) ₄ ²⁺	[GUI/FAN2003]
UO ₂ (CO ₃)(cr) Rutherfordine	[GUI/FAN2003]	(UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	[GUI/FAN2003]
KUO ₂ (SiO ₃ OH)(UO ₂)·H ₂ O(cr) Boltwoodite	[SHV/MAZ2011]	(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	[GUI/FAN2003]
NaUO ₂ (SiO ₃ OH)(UO ₂)·H ₂ O(cr) Na-Boltwoodite	[SHV/MAZ2011]	(UO ₂) ₄ (OH) ₇ ⁺	[GUI/FAN2003]
(UO ₂) ₂ (SiO ₄) ₂ ·H ₂ O(cr) Soddyite	[GUI/FAN2003]	UO ₂ (CO ₃)(aq)	[GUI/FAN2003]
Ca(UO ₂) ₂ (SiO ₃ OH) ₂ ·5H ₂ O(cr) Uranophane	[SHV/MAZ2011]	UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	[GUI/FAN2003]
K ₂ (UO ₂) ₂ (Si ₂ O ₅) ₃ ·4H ₂ O(cr) Weeksite	[HEM1982]	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	[GUI/FAN2003]
Na ₂ (UO ₂) ₂ (Si ₂ O ₅) ₃ ·4H ₂ O(cr) Na-Weeksite	[GUI/FAN2003]	(UO ₂) ₂ (CO ₃)(OH) ₃ ^{- b)}	[GUI/FAN2003]
Mg(UO ₂) ₂ (SiO ₃ OH) ₂ ·6H ₂ O(cr) Sklodowskite	[HEM1982]	(UO ₂) ₃ O(OH) ₂ (HCO ₃) ^{+b)}	[GUI/FAN2003]
Ca(UO ₂) ₂ (Si ₂ O ₅) ₃ ·5H ₂ O(cr) Haiweeite	[HEM1982]	(UO ₂) ₁₁ (CO ₃) ₆ (OH) ₁₂ ^{2- b)}	[GUI/FAN2003]
UO ₂ SO ₄ ·2.5H ₂ O(cr)	[GUI/FAN2003]	UO ₂ (SO ₄)(aq)	[GUI/FAN2003]
UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O(cr)	[GUI/FAN2003]	UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	[GUI/FAN2003]
UO ₂ SO ₄ ·3.5H ₂ O(cr)	[GUI/FAN2003]	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq) ^{c)}	[RIC/BOK2014]

Tab. 6.2 (Forts.)Ausgewählte U(VI)-Spezies und -Festphasen

Festphasen	Referenz	Gelöste Spezies	Referenz
Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₃ ·3(H ₂ O)(cr) Autunite ^{a)}	[GOR/SHV2009]	CaUO ₂ (CO ₃) ₃ ^{2- c)}	[DON/BRO2006]
Mg(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ (cr) Saleeite ^{a)}	[MUT/HIR1968]	MgUO ₂ (CO ₃) ₃ ^{2- c)}	[RIC/BOK2014]
UO ₂ (HPO ₄)·4H ₂ O(cr) Chernikovite (H-Autunite) ^{a)}	[GUI/FAN2003]	UO ₂ SiO(OH) ₃ ⁺	[GUI/FAN2003]
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O(cr) ^{a)}	[GUI/FAN2003]		
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O(cr) ^{a)}	[GUI/FAN2003]		
UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ ·3H ₂ O(cr) ^{a)}	[GRE/FUG1992]		

^{a)} Achtung: Feste Phosphate sind gegenwärtig nicht Bestandteil des Datenblockes, da sie Bestandteil einer zukünftigen Datenfreigabe werden, die Daten können aber gleichwohl durch den Nutzer eingesehen werden.

^{b)} Spezies wurde mit Einschränkungen ausgewählt (Zulassung zur Modellierung in Verantwortung des Nutzers), da keine Pitzer-Koeffizienten verfügbar und gemäß [NEC/FAN2001] Stöchiometrie und Bildungskonstanten nicht hinreichend bestätigt sind.

^{c)} Spezies wurde mit Einschränkungen ausgewählt (Zulassung zur Modellierung in Verantwortung des Nutzers), da Bedeutung für das Umweltverhalten und die Mobilität von Uran unter natürlichen Bedingungen bestätigt wurde, aber keine Pitzer-Koeffizienten zur Verfügung stehen.

7 Andere Radionuklide (KIT)

7.1 Dreiwertige Actiniden: Pu(III), Am(III), Cm(III) und die Lanthaniden Nd(III) und Sm(III)

Bei den dreiwertigen Radionukliden handelt es sich um die Actiniden Plutonium (Pu(III)), Americium (Am(III)) und Curium (Cm(III)), sowie das Spaltprodukt Samarium (Sm(III)). Neptunium und Uran sind als dreiwertige Elemente auch bekannt, spielen aber unter endlagerrelevanten Bedingungen keine Rolle. Als chemisches Analogon wurde auch das Lanthanid Neodym (Nd(III)) betrachtet, das infolge der gleichen Ladung und ähnlichem Ionenradius wie die Actiniden, ein ähnliches chemisches Verhalten zeigt.

Da es für das Sm(III) keine verlässlichen und konsistenten Daten in der Literatur gibt, wurden die thermodynamischen Daten der aquatischen Spezies von Nd(III) oder Am(III) bzw. Cm(III) als chemisch analoge Spezies verwendet.

Für die wässrigen und festen Spezies von Pu(III) wurden ebenfalls keine Bildungskonstanten und Pitzer-Parameter selektiert. Stattdessen wurden die $\log \beta$ und Pitzer-Parameter von Am(III)-Spezies für die wässrigen Pu(III)-Spezies verwendet. Für die festen Pu(III)-Spezies wird aber abgeraten, ebenfalls Analogiewerte von Am(III) zu übernehmen, da dies zu sehr großen Abweichungen führen kann. Die bestehenden Datenlücken für Pu(III) werden derzeit in einer Doktorarbeit am INE bearbeitet mit dem Thema: Pu-Löslichkeit unter reduzierten Bedingungen in verdünnten bis konzentrierten NaCl und MgCl₂-Lösungen.

7.1.1 Americium Am(III)

In NaCl und NaClO₄-Lösungen im pH-Bereich von 5-13 dominieren die mononuklearen Hydrolyse-Spezies Am(OH)_n³⁻ⁿ mit n = 1-3 die wässrige Speziation von Am [NEC/ALT2009]. Für THEREDA wurde das Pitzer-Modell von [NEC/ALT2009] übernommen, die auf den Gleichgewichtskonstanten von [GUI/FAN2003] basieren. Nur in den alkalischen Lösungen mit OH-Konzentrationen >3 M wird ein Anstieg der Americium-Konzentration beobachtet, die durch die Bildung des Am(OH)₄⁻-Komplex [NEC/ALT2009] beschrieben werden kann. In ihrer TRLFS-Studie in alkalischen CaCl₂-Lösungen beobachteten [RAB/ALT2008] die Bildung von Tri-, Tetra- und Hexa-

hydroxo-Komplexe der Zusammensetzung $\text{Ca}_p[\text{Cm}(\text{OH})_n]^{2p+3-n}$. [NEC/ALT2009] schlossen diese Komplexe in ihr Löslichkeitsmodell ein, das auch für die THEREDA-Datenbasis ausgewählt wurde.

Die Stabilitätskonstanten für die Bildung des Feststoff $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ und $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ im Modell von [NEC/ALT2009] stimmen mit den selektierten Werten von der NEA [GUI/AN2003] überein. Die Kinetik der Bildung des kristallinen Feststoffs aus der amorphen Spezies $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ ist nicht klar, sodass man innerhalb des Projekts entschieden hat, die Festphase $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ zwar zu übernehmen, aber die Daten nicht in der Parameterdatei für Anwender zu exportiert.

Die Bildung von ternären Ca-Cm(III)-Hydroxo-Komplexen in CaCl_2 -haltigen Lösungen wurde mittels TRLFS von [RAB/ALT2008] identifiziert. Mit diesen Spezies und den dazugehörigen thermodynamischen Daten wurde ein umfassendes Pitzer-Modell von [NEC/ALT2009] abgeleitet. Unter alkalischen Bedingungen führen diese Komplexe zu einer Erhöhung der Löslichkeit und sind bei der Modellierung solcher Systeme daher zwingend zu berücksichtigen. Der Datenbestand von [NEC/ALT2009] mit den Bildungskonstanten der ternäre Komplexe für Am (III) in Analogie zu Cm (III) sowie den Pitzer-Koeffizienten für die Wechselwirkung mit Ca^{2+} und Cl^- , wurden für THEREDA ausgewählt.

Die thermodynamischen Daten und die dazugehörigen Pitzer-Parameter für Am(III)-chlorid-Komplexe von [NEC/ALT2009] wurden für THEREDA ausgewählt. Diese Daten basieren auf den Cm(III)-TRLFS-Studien von [KON/FAN1997] und [FAN/KIM1995].

Die Komplexierung von Am(III) mit Carbonat-Ionen wurde unter verschiedenen experimentellen Grenzbedingungen untersucht und sind in [NEC/FAN1998], [SIL/BID1995] und [GUI/FAN2003] beschrieben. Die Carbonate-Komplexierung von Am(III) kann durch ein relativ einfaches Modell mit dem Mono-, Di- und Tri-Carbonat-Komplex $\text{Am}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ mit $n = 1-3$ beschrieben werden. Während einige Autoren Hinweise auf die Bildung eines $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ oder $\text{Ln}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ Komplex finden, konnte ein solcher Tetracarbonat-Komplex für Am nicht identifiziert werden. Dieses Thema wird in der Langfassung des Abschlussberichts eingehender diskutiert. Die $\log K^\circ$ -Werte von [GUI/FAN2003] sind innerhalb der gegebenen Unsicherheiten gleich den Werten von [NEC/FAN1998]. Obwohl die Pitzer-Parameter von [NEC/FAN1998] in Kombination mit den eigenen Bildungsdaten abgeleitet wurden und daher ein konsistenter Parametersatz bildet, haben wir entschieden, die NEA-Werte von [GUI/FAN2003] für die Bil-

dungskonstanten auszuwählen zusammen mit dem Pitzer-Parametersatz aus [NEC/FAN1998]. Innerhalb der experimentellen Unsicherheiten führt dies zu vernachlässigbaren Abweichungen bei der Modellierung.

Die thermodynamischen Daten - Bildungskonstante der Festphase - der Am(III)-Carbonat-Festphase wurden von der NEA-TDB-Datenauswahl [GUI/FAN2003] übernommen. Diese Daten gelten als zuverlässig und sind konsistent mit THEREDA .

7.2 Vierwertige Actiniden: Th(IV), Np(IV), Pu(IV) sowie die Elemente Tc(IV) und Zr(IV)

7.2.1 Thorium Th(IV)

Die thermodynamische Daten von Thorium und seine wässrigen Spezies wurden von der NEA evaluiert und in der OECD/NEA Serie "Chemical Thermodynamics" [RAN/FUG2009] veröffentlicht. Diese NEA-TDB-Datenauswahl berücksichtigt nicht die Korrektur der Ionenstärke-Effekte nach dem Pitzer-Modell, sondern nach dem SIT-Modell. Für THEREDA wurden diese thermodynamischen Daten deshalb nicht berücksichtigt. Stattdessen wurde eine Reihe von Publikationen aus den Arbeitsgruppen von Rai, Felmy und Mitarbeiter sowie Neck, Altmaier und Mitarbeiter als Hauptdatenquelle herangezogen. Diese Untersuchungen erlauben eine Auswahl von thermodynamischen Daten für die Th-Hydrolyse, -Löslichkeit und -Carbonat-Komplexierung mit Pitzer-Ansatz, obgleich auf Kosten einiger Mängel bezüglich der Bildung der Hydrolyse-Spezies und den Th-Carbonat-Komplexen bei niedrigen Carbonat-Konzentrationen.

Th(IV) hat eine sehr komplexes Hydrolyse-Schema, wie es in sehr vielen Publikationen in der Literatur und entsprechend in dem NEA-TDB-Review [RAN/FUG2009] aufgezeigt wird. Letzteres wählten bis zu 9 Hydrolyse Spezies aus, nämlich $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$, $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_2(\text{OH})_3^{5+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_{12}^{4+}$, $\text{Th}_6(\text{OH})_{14}^{10+}$ und $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$. Diese Auswahl zeigt eine große Anzahl von Oligomeren mit einer sehr hohen Ladung (bis +10), die diese Spezies sehr sensitive auf Änderungen in der Ionenstärke macht.

Im Gegensatz zu der großen Anzahl von experimentellen Arbeiten zur Löslichkeit und Hydrolyse von Th(IV) in verdünnten Lösungen gibt es kaum Untersuchungen bei salinaren Bedingungen. In den Arbeiten von [RYA/RAI1987, FEL/RAI1991, FEL/RAI1992,

ROY/VOG1992, RAI/FEL1997, FEL/RAI1999, RAI/MOO2000] in verdünnten bis zu konzentrierten NaCl-Lösungen, wird ein vereinfachtes Hydrolyse-Schema vorgeschlagen, unter Berücksichtigung der Spezies Th^{4+} und $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$, dass im Gleichgewicht mit dem Festkörper $\text{ThO}_2(\text{am,hyd})$ steht. Das Schema wurde für THEREDA übernommen, da es zurzeit kein besseres chemisches Modell in Verbindung mit dem Pitzer-Modell gibt. Allerdings wurden die in diesen Arbeiten dazugehörigen Bildungskonstanten verworfen und nur die Pitzer-Parameter ausgewählt. Die Bildungskonstanten wurden aus [RAN/FUG2009] ausgewählt. Dieses Aktivitätsmodell erklärt gut den Trend der Th(IV)-Löslichkeit bis zu Ionenstärken von 6.0 m NaCl-Lösungen im pH-Bereich 3-5 [RAI/FEL1997].

Die umfangreichen Löslichkeitsuntersuchungen mit $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ von Altmaier und Kollegen in verdünnten bis konzentrierten CaCl_2 -Lösungen [ALT/NEC2008, FEL/NEC2010] ist als Ausgangspunkt ausgewählt worden, um die löslichkeitsbestimmende Festphase von Th(IV) zu definieren. Höchstwahrscheinlich ist die wichtigste Hydrolyse-Reaktion von Th(IV) – wie von U(IV), Np(IV) und Pu(IV) – die Bildung von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$. Diese Spezies kontrolliert die wässrige Chemie im pH_c -Bereich von 6 bis 14, mit Ausnahme der konzentrierten CaCl_2 -Lösungen. Hier wird die Spezies $\text{Ca}_4[\text{An}(\text{OH})_8]^{4+}$ dominierend bei pH-Werten größer als 11. Eine Reihe von Testrechnungen mit den von THEREDA ausgewählten Daten wurden mit Rechencodes GWB, PHREEQC, EQ3/6 und ChemApp durchgeführt (s. Dokument "Benchmark R07: Th(IV), Np(IV) und Pu(IV) Löslichkeit in NaCl, CaCl_2 , Na_2CO_3 und KHCO_3 Lösungen"). Der Vergleich dieser Testrechnungen mit experimentellen Löslichkeitsdaten in 5.26 m CaCl_2 [ALT/NEC2008] ist in Abb. 7.1 gezeigt.

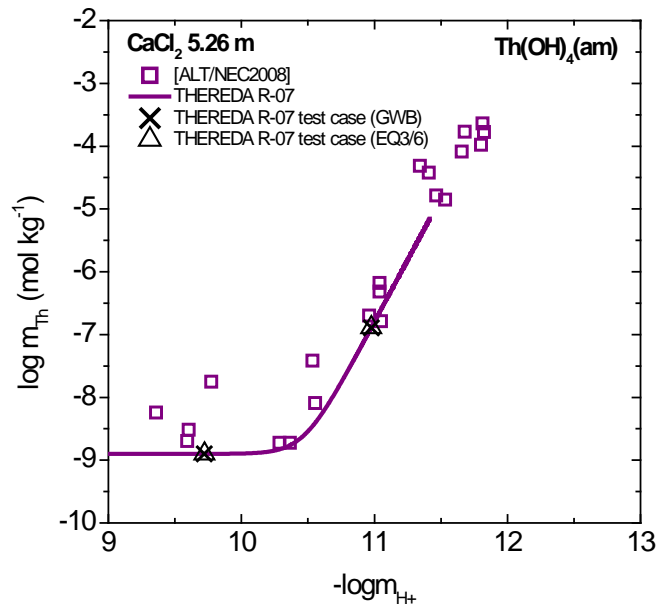


Abb. 7.1 Löslichkeit von Th(OH)₄(am) in 5.26 m CaCl₂. Quadrate: experimentelle Daten von [ALT/NEC2008]

Durchgezogene Linie: Eigene Berechnung der Löslichkeit mittels THEREDA TDB. Dreiecke: Test-Berechnungen mit GWB und EQ3/6 unter Verwendung der THEREDA TDB. pHm = molale H⁺-Konzentration

Es gibt in der Literatur nur eine kleine Anzahl von experimentellen Untersuchungen über die Komplexierung von Th(IV) mit Carbonat bei hohen Ionenstärken [FEL/RAI1997, ALT/NEC2005, ALT/NEC2006]. Die Arbeiten von Felmy et al. [FEL/RAI1997] waren die Basis für die Datenauswahl bezüglich der Bildung von Th(IV)-CO₃-Komplexen bei hohen Ionenstärken. Die Chlorid-Komplexierung von Th(IV) (bis zu 6 m Cl⁻) wurde nicht über eine Komplexbildungskonstante beschrieben, sondern ist in den Pitzer-Ionen-Wechselwirkungs-Parametern zwischen Th⁴⁺ und Cl⁻ enthalten. Dieses wird sehr gut deutlich in einem großen negativen Wert von β⁽²⁾ [RAI/FEL1997].

7.2.2 Protactinium(IV)

Es gibt nur wenige Untersuchungen zum Pa⁴⁺, die weitgehend nur die Extraktionseigenschaften betrachten bzw. von theoretischem Interesse sind. Es wird erwartet, dass Pa(IV) ähnliche chemische Eigenschaften wie die anderen vierwertigen Actiniden (Th⁴⁺, U⁴⁺, Np⁴⁺ und Pu⁴⁺) zeigt. Deswegen kann hier das Prinzip der chemischen Analogie angewendet werden, zum Abschätzen von thermodynamischen Daten, hier Komplexbildungskonstanten und Wechselwirkungs-Parametern. Da das Pa⁴⁺-Aquoion gut

definiert ist und unter sehr sauren Bedingungen existiert, wurde es als „Primary Master Species“ von Protactinium in THEREDA definiert. Die Hydrolyse von Pa(IV) wurde von [GUI/BOU1968], und [DUP/GUI1977] experimentell untersucht und diese Ergebnisse wurden von [BAE/MES1976] und [TAR/FOU2005] neu interpretiert. THEREDA beruft sich dabei auf die von [TAR/FOU2005] angewandte Brown-Wanner-Theorie (BWT) zur Vorhersage von thermodynamischen Daten mit dem Vergleich von experimentellen Np(IV)- und Pu(IV)-Daten. Allerdings ist eine solche theoretische Vorhersage von thermodynamischen Daten ist für eine Festphase sehr ungenau. Für das Pa(OH)₄(am) als Hauptfestphase für Pa(IV) wurden die Löslichkeitsdaten deswegen aus allen bekannten theoretischen und experimentellen Daten von vierwertigen Actiniden interpoliert. Dieser Wert wurde von THEREDA selektiert; es ist aber ein Schätzwert mit einer relativ großen Unsicherheit.

7.2.3 Neptunium(IV)

Die NEA-TDB selektierte eine Np(IV)-Hydrolyse-Schema mit den Spezies Np(OH)³⁺, Np(OH)₂²⁺ und Np(OH)₄(aq). Aufgrund des Fehlens von weiteren experimentellen Arbeiten, um die benötigten Pitzer-Ionen-Wechselwirkungsparameter für die Np(IV)-Hydrolyse-Spezies zu erhalten, wurde die NEA-TDB-Auswahl direkt in THEREDA übertragen. In Übereinstimmung mit [ALT/BRE2004] wurde die Auswahl um die dritten Hydrolyse-Spezies von Np(IV), Np(OH)₃⁺ erweitert, wie in [NEC/KIM2001] vorgeschlagen wurde. Für die fehlenden Pitzer-Ion-Wechselwirkungsparameter der betreffenden Spezies wurden Schätzwerte von analogen wässrigen Spezies anderer Metallionen eingeführt [ALT/BRE2004].

Es gibt nur eine einzige Arbeit, die sich mit der Komplexbildung von Carbonat mit Np(IV) bei höheren Ionenstärken (bis zu 6.4 m K₂CO₃) beschäftigt hat und die entsprechenden chemischen, thermodynamischen Modelle und die Pitzer-Aktivität-Modelle dazu liefert [RAI/HES1999a]. Rai und Mitarbeiter schlugen die Bildung der Spezies Np(OH)₂(CO₃)₂²⁻ und Np(CO₃)₅⁶⁻ vor, die die Löslichkeit von Np(IV) in KHCO₃ und K₂CO₃-Lösungen unter alkalischen bis hyperalkalischen Bedingungen erklären. Trotz der allgemeinen Anerkennung der gemischten Komplexe Np(OH)_x(CO₃)_y^{4-x-2y}, hat die NEA nur die Spezies Np(CO₃)₄⁴⁻ und Np(CO₃)₅⁶⁻ ausgewählt. [ALT/BRE2004] haben neben dem Tetracarbonat- und dem Pentacarbonat-Komplex noch zusätzlich drei weitere ternäre Spezies eingeführt, nämlich Np(OH)₂(CO₃)₂²⁻, Np(OH)₄CO₃²⁻ und

$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$, basierend auf den Löslichkeitsdaten in [RAI/HES1999a] und [KIT/KOH2001].

Im Einklang mit den Th(IV)-Studien wurde das chemische und thermodynamische Modell nach [RAI/HES1999a] bevorzugt. Die Komplexe $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$, $\text{Np}(\text{OH})_4\text{CO}_3^{2-}$, und $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$, wurden in THEREDA nicht berücksichtigt, sondern nur die Komplexe $\text{Np}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$. Die dazugehörigen Pitzer-Parameter wurden von [RAI/HES1999a] und [ALT/BRE2004] abgeschätzt und in THEREDA übernommen.

Bezüglich der Np(IV)-Chlorid-Komplexierung ist im Gegensatz zu Th(IV) der erste Chlorid-Komplex von Np(IV) (NpCl^{3+}) in die Auswahl thermodynamischer Daten von THEREDA einbezogen worden, im Einvernehmen mit der Auswahl von [GUI/FAN2003] und [ALT/BRE2004]. Allerdings wurden weder SIT noch Pitzer-Parameter für die Wechselwirkung von NpCl^{3+} mit Chlorid in diesen Publikationen veröffentlicht. Diese Datenlücke besteht weiterhin in der aktuellen THEREDA-Datenauswahl. Das Fehlen dieser Ionenwechselwirkungsparameter hat keine Auswirkung auf Berechnungen unter endlagerrelevanten pH-Bedingungen (nahezu neutral bis alkalisch). Allerdings reflektiert diese Lücke die Einschränkung des aktuellen THEREDA-Datenbestands bezüglich Np(IV).

7.2.4 Plutonium(IV)

Die NEA wählte ein Pu(IV)-Hydrolyse-Schema aus mit den Spezies $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ und $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$. Aufgrund des Fehlens von experimentellen Arbeiten, um die für THEREDA benötigten Pitzer-Ionenwechselwirkungsparameter für die Pu(IV)-Hydrolyse-Spezies zu bestimmen, wurde von THEREDA die Daten, nur Bildungskonstanten, aus der NEA-TDB einbezogen. Da Pitzer-Ion-Wechselwirkungsparameter für diese Spezies fehlen, wurde diese aus Analogien bekannter Daten von vergleichbaren wässrigen Spezies abgeschätzt [ALT/BRE2004].

Die umfassende Löslichkeitsstudie von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ in verdünnter konzentrierter CaCl_2 durch [FEL/NEC2010] wurde für die Auswahl von $\log^*\beta_{(4,1,8)}^\circ$ zur Bildung der Spezies $\text{Ca}_4[\text{Pu}(\text{OH})_8]^{4+}$ berücksichtigt, parallel zur Betrachtung von Th(IV) und Np(IV). Die Werte $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ und C^Φ in [FEL/NEC2010] für $\text{Ca}_4[\text{Pu}(\text{OH})_8]^{4+}$ wurden direkt in THEREDA übertragen.

Mit der Komplexbildung von Pu (IV) mit Carbonat bei erhöhten Ionenstärken beschäftigen sich zwei Referenzen in der Literatur: [CAP/VIT1996] (Spektroskopie, bis zu 3 M NaClO₄-NaHCO₃-Na₂CO₃) und [RAI/HES1999b] (Löslichkeit, bis zu 6,2 m K₂CO₃). Beide Quellen liefern die entsprechenden chemischen und thermodynamischen Modelle, wobei sowohl das SIT als auch das Pitzer-Modelle verwendet wurde, um die Komplexbildungskonstanten bei I = 0 abzuleiten. In beiden Fällen wurden nur je zwei Pu(IV)-CO₃-Spezies berücksichtigt um die entsprechenden spektroskopischen Resultate und die daraus abgeleiteten Löslichkeitsdaten zu beschreiben: Pu(CO₃)₄⁴⁻, Pu(CO₃)₅⁶⁻ in [CAP/VIT1996] oder Pu(OH)₂(CO₃)₂²⁻ und Pu(CO₃)₅⁶⁻ in [RAI/HES1999b]. Basierend auf diesen Studien wurden für die NEA-TDB nur die reinen Carbonat-Komplexe Pu(CO₃)₄⁴⁻, Pu(CO₃)₅⁶⁻ berücksichtigt und die dazugehörigen Komplexbildungskonstanten ausgewählt. Obwohl die ternären Komplexe Pu(OH)_x(CO₃)_y^{4-x-2y} allgemein anerkannt werden, wurde Pu(OH)₂(CO₃)₂²⁻ von der NEA abgelehnt. Nach dem NEA-Review sind für eine abschließende Bewertung noch weitere experimentelle Arbeiten notwendig. In einem anderen Review der verfügbaren thermodynamischen Daten schlagen [ALT/BRE2004] ein Speziationsschema mit Pu(CO₃)₄⁴⁻, Pu(CO₃)₅⁶⁻, Pu(OH)₂(CO₃)₂²⁻ und den zusätzlichen ternären Spezies Pu(OH)₄CO₃²⁻ und Pu(OH)₄(CO₃)₂⁻ vor. Die Auswahl der letzten beiden Spezies basiert auf Löslichkeitsdaten von [YAM/SAK1994] bei niedriger Ionenstärke. Die endgültige Selektion für THEREDA stützt sich auf allen experimentellen Quellen, die sich mit dem System Pu(IV)-CO₃ bei höheren Ionenstärken beschäftigen. Für THEREDA wurden letztendlich die Spezies Pu(CO₃)₄⁴⁻, Pu(CO₃)₅⁶⁻ und Pu(OH)₂(CO₃)₂²⁻ ausgewählt. Die Pitzer-Wechselwirkungskoeffizienten wurden für die Spezies Pu(CO₃)₅⁶⁻ von [RAI/HES1999b] und für Pu(CO₃)₄⁴⁻ und Pu(OH)₂(CO₃)₂²⁻ von [ALT/BRE2004] übernommen. Abb. 7.2 zeigt den Vergleich der experimentellen Löslichkeitsdaten für Pu(OH)₄(am) als Funktion der KHCO₃-Konzentrationen aus [RAI/HES1999b] und der mit der THEREDA-TDB berechneten Kurve.

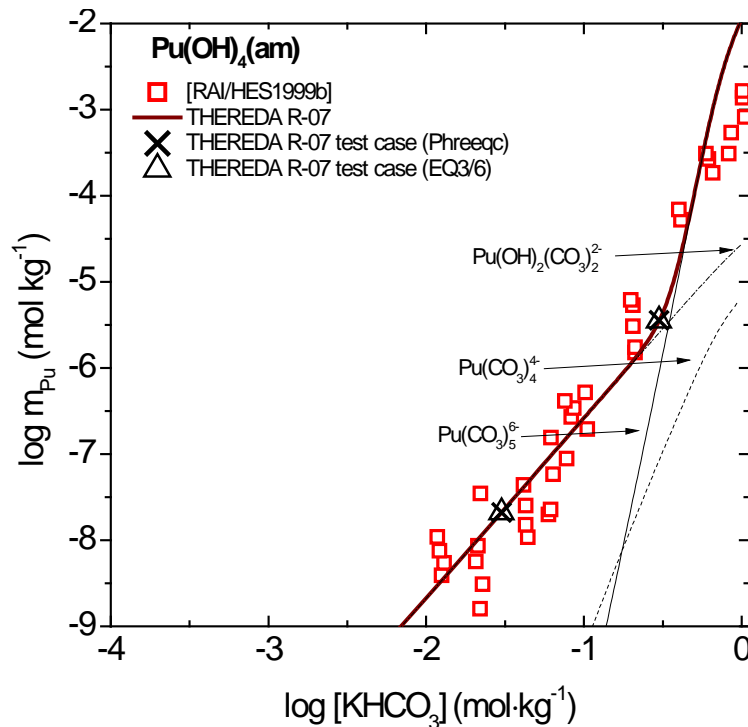


Abb. 7.2 Die Löslichkeit von Pu(OH)₄(am) als Funktion der KHCO₃- Konzentrationen. Rote Quadrate: experimentelle Daten [RAI/HES1999b]

Durchgezogene Linie: Eigene Berechnung der Löslichkeit mit THEREDA-Daten; schwarze Dreiecke und Kreuze: Testrechnungen mit PHREEQC und EQ3/6 mit THEREDA-Daten. Die dünnen schwarzen Linien zeigen die wässrige Pu-Speziation basierend auf der Pu(OH)₄(am)-Löslichkeit.

Die Chlorid-Komplexierung von Pu(IV) wurde wie die Np(IV)-Chlorid-Komplexierung behandelt. Der erste Chlorid-Komplex von Pu(IV) (PuCl³⁺) ist im Einvernehmen mit der Auswahl von [GUI/FAN2003] und [ALT/BRE2004] in die Auswahl thermodynamischer Daten von THEREDA einbezogen worden. Allerdings wurden weder SIT noch Pitzer-Parameter für die Wechselwirkung von PuCl³⁺ mit Chlorid in diesen Publikationen veröffentlicht. Diese Datenlücke besteht weiterhin in der aktuellen THEREDA-Datenauswahl. Das Fehlen dieser Ionenwechselwirkungsparameter hat keine Auswirkung auf Berechnungen unter endlagerrelevanten pH-Bedingungen (nahezu neutral bis alkalisch). Allerdings reflektiert diese Lücke die Einschränkung des aktuellen THEREDA-Datenbestands bezüglich Pu(IV).

7.2.5 Technetium(IV)

Die thermodynamischen Daten von Tc(IV) werden erst mit der Beendigung des BMWi-Vorhabens VESPA Phase I bearbeitet, da der Datenbestand und ein adäquates chemisches Modell unter Berücksichtigung des Pitzer-Modells nicht zur Verfügung stand.

7.3 Fünfwertige Radionuklide: die Actiniden Pa(V), Np(V), Pu(V) und Am(V)

7.3.1 Protactinium Pa(V)

Im Gegensatz zu U(V), Np(V), Pu(V), und Am(V) ist die Struktur des fünfwertigen Protactinium-Aquoion noch immer nicht geklärt. Es wird allgemein angenommen, dass Pa(V) als PaO^{3+} existiert, obwohl ein experimenteller Beweis fehlt. Die Hydrolyse des Pa(V) ist so stark, dass selbst bei sehr hohen Säurekonzentrationen kein reines Pa(V)-Ion sondern immer eine Hydrolyse-Spezies vorliegt. Erschwerend dazu kommt die starke Neigung zur Polymerbildung und zur Sorption an Gefäßwänden, die eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse oft nicht erlaubt. Die Hydrolyse von Pa(V) wurde nur von wenigen Gruppen untersucht. Ein Überblick wird in [MYA/KIR2006] gegeben. Die zurzeit verlässlichsten experimentellen Daten findet man in [TRU/LEN2002, TRU/LEN2003 und LEN/TRU2003]; dort werden auch Pitzer-Wechselwirkungsparameter zur Verfügung gestellt. Unter Berücksichtigung eines Review von [VIT/PHR2007] wurden diese Daten in THEREDA übernommen.

Bezüglich der Festphasen gibt es kaum verlässliche Daten, da weder die Festphasen noch die gelösten Spezies gut charakterisiert wurden. Der einzige Wert aus [STA/SHE1959], neu berechnet von [TAR/FOU2005], wurde für THEREDA umgerechnet unter Berücksichtigung der in THEREDA akzeptieren Master-Spezies $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$ und damit unter Vorbehalt in den Datenbestand übernommen. Dieser Wert gilt als Schätzwert mit einer großen Unsicherheit und er muss durch geeignete Experimente noch bestätigt werden.

Für die Chlorid-Komplexierung von Pa(V) wird in [LEN/DIG2009] Komplexbildungskonstanten angegeben, die allerdings nicht die Hydrolyse berücksichtigen und daher als ungeeignet gelten. Aus diesem Grund wurden für die Pa(V)-Chlorid-Komplexierung keine Bildungskonstanten ausgewählt.

7.3.2 Neptunium Np(V)

Für Np(V) gibt es in der Literatur eine große Anzahl verlässlicher Untersuchungen. Bezüglich der Hydrolyse-Reaktion wurden thermodynamische Daten - Komplexbildungskonstanten und Pitzer-Parameter - aus [GUI/FAN2003] und [ALT/BRE2004] für THEREDA ausgewählt. Bezüglich der Np(V)-Festphase $\text{Np}_2\text{O}_5(\text{hyd},\text{s})$, von [ALT/BRE2004] als wichtige Np(V)-Spezies bezeichnet, wurden die Daten von [EFU/RUN1998] und [PAN/CAM1995,PAN/CAM1998] in THEREDA übernommen. Die Daten für die kristalline Phase $\text{Np}_2\text{O}_5(\text{cr})$ wurden gemäß dem NEA-Review verworfen.

Da die Chlorid-Komplexierung von Np(V) sehr schwach ist, wurde von THEREDA das Konzept von [FAN/NEC1995, NEC/FAN1995, NEC1999, LEM/FUG2001] übernommen. Es wurden keine Bildungskonstanten berücksichtigt; die Wechselwirkung von Np(V) und Cl^- wird nur über Pitzer-Wechselwirkungsparameter beschrieben, die aus den oben erwähnten Publikationen für THEREDA übernommen wurden.

Für die Carbonat-Komplexierung wurden von THEREDA die folgenden Komplexe und Festphasen selektiert: $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$, $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$, $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$, $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}^{4-}$, $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Na}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, $\text{NaNpO}_2(\text{CO}_3)(\text{s})$, $\text{K}_3\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, $\text{NpO}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3^{3-}$. Für diese Spezies wurden thermodynamische Daten ausgewählt, die im Abschlussbericht des Vorhabens detailliert beschrieben und aufgelistet werden.

Die Sulfat-Komplexierung von Np(V) ist relativ schwach. Es gibt auch bisher keine verlässlichen Bildungskonstanten in der Literatur. Wegen der schwachen Komplexierung schlägt THEREDA vor, die Sulfat-Komplexierung wie die Chlorid-Komplexierung nicht mittels einer Komplexbildung zu beschreiben, sondern über Pitzer-Wechselwirkungsparameter. Allerdings gibt es bisher keine Pitzer-Wechselwirkungsparameter in diesem System, die für THEREDA ausgewählt werden könnten; es fehlen auch geeignete Schätzwerte aus Analogiebetrachtungen. Betrachtet man aber das derzeit wahrscheinliche Endlagerszenarium für Deutschland, so kann die Wechselwirkung zwischen NpO_2^+ und Sulfat vernachlässigt werden. Die Konzentration an Sulfat (SO_4^{2-}) ist in den relevanten Salzlösungen relativ gering und hat damit kaum einen Einfluss auf die Np(V)-Speziation. Für Szenarien mit höheren SO_4^{2-} Konzentrationen gibt es derzeit keine überzeugende thermodynamische Beschreibung.

7.3.3 Plutonium Pu(V)

Weder Bildungskonstanten noch Pitzer-Wechselwirkungsparameter wurden für wässrige Pu(V)-Spezies und feste Pu(V)-Verbindungen ausgewählt. Von THEREDA wird aber empfohlen, die thermodynamischen Daten - $\log \beta$ und Pitzer-Parameter - für Np(V) als chemisches Analogon für die wässrigen Pu(V)-Spezies zu verwenden. Es wird aber dringend davor abgeraten, diese Analogie für die Pu(V)-Festphasen zu übernehmen, da es doch beachtliche Unsicherheiten gibt. Thermodynamische Daten für Pu(V)-Festphasen wurden daher bisher nicht für THEREDA ausgewählt.

7.3.4 Americium Am(V)

Da Am(V) nur in oxidativen Milieu entsteht, wird es im Zusammenhang einer Sicherheitsbetrachtung eines Endlagers in tiefen geologischen Formationen als nicht relevant betrachtet. Deswegen wird es in THEREDA nicht berücksichtigt.

7.4 Sechswertige Radionuklide: die Actiniden Np(VI) und Pu(VI)

Die sechswertigen Actiniden Np(VI) und Pu(VI) werden unter den reduktiven Bedingungen eines Endlagers in tiefen geologischen Formationen als nicht relevant für eine Sicherheitsbetrachtung eines solchen betrachtet. Sie werden deshalb vorerst in THEREDA nicht berücksichtigt.

7.5 Siebenwertige Radionuklide: das Technetium Tc(VII)

Die Daten zum Tc(VII) (TcO_4^-) wurden in den bisherigen Phasen von THEREDA nicht bearbeitet. Erst nach Abschluss des VESPA-Vorhabens (BMW i) werden die dort erhaltenen Ergebnisse in THEREDA einfließen.

8 Daten für Zementminerale und ihre Reaktionsprodukte (AFC)

Aufbauend auf dem thermodynamischen Datensatz für zementhaltige wässrige Systeme bei 25 °C, welcher in THEREDA Phase I erstellt wurde [ALT/BRE2011], war im Rahmen der Phase II die Erstellung eines polythermen Datensatzes für Zementphasen und die Überarbeitung der Parametrisierung der aquatischen Si- und Al-Spezies das Ziel. Darüber hinaus wurde den Fragen nach Fe-haltigen Zementhydratphasen und zusätzlich relevanten Mineralphasen als Folge der Zugabe von Zuschlagstoffen nachgegangen.

Thermodynamische Daten für zahlreiche feste und aquatische Spezies wurden evaluiert. Daten, die sich als relevant für zementhaltige Systeme und als ausreichend belastbar herausgestellt haben, wurden in die THEREDA Datenbasis eingefügt. Spezies, die nicht oder noch nicht zu berücksichtigen sind, wurden ebenfalls aufgenommen, jedoch vorläufig ohne thermodynamische Daten.

Der abgeleitete Datensatz ist gültig bis ca. 100 °C (für einige Teilsysteme auch bis zu maximal 300 °C). Dies ist ausreichend für die Modellierung zementhaltiger Systeme im Zusammenhang mit der Endlagerung nuklearer Abfälle. Es bestehen jedoch einige Defizite, die auf die z. T. schwache experimentelle Datenbasis zurückzuführen sind.

8.1 Silizium

Basierend auf den fundamentalen thermodynamischen Daten der Elemente und der Löslichkeit von Quarz nach CODATA [COX/WAG1989] ist der in dieser Arbeit hergeleitete Datensatz für feste und aquatische Si-Spezies in guter Übereinstimmung mit der Nagra-PSI Datenbasis [HUM/BER2002]. Einige Daten sind aus [CEMDATA2007] ergänzt worden. Es bestehen dennoch Unsicherheiten, welche zusätzliche Untersuchungen notwendig machen:

- Wärmekapazität der festen Si-Phasen und $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})$,
- Stabilitätskonstanten der ersten und zweiten Hydrolysespezies, speziell deren Temperaturabhängigkeit (vgl. Abb. 8.1),

- Relevanz und Stabilitätskonstanten von Metall-Si-Komplexen (Metall = Na, K, Ca, Mg) und deren Temperaturabhängigkeit,
- Relevanz und Stabilitätskonstanten anderer möglicher Si-Komplexe (z.B. Sulfat-Si-Komplex) und deren Temperaturabhängigkeit,
- Stabilitätskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit von polymeren Si-Spezies (nicht für zementhaltige Systeme, aber im Rahmen anderer geologischer und geotechnischer Fragestellungen relevant).

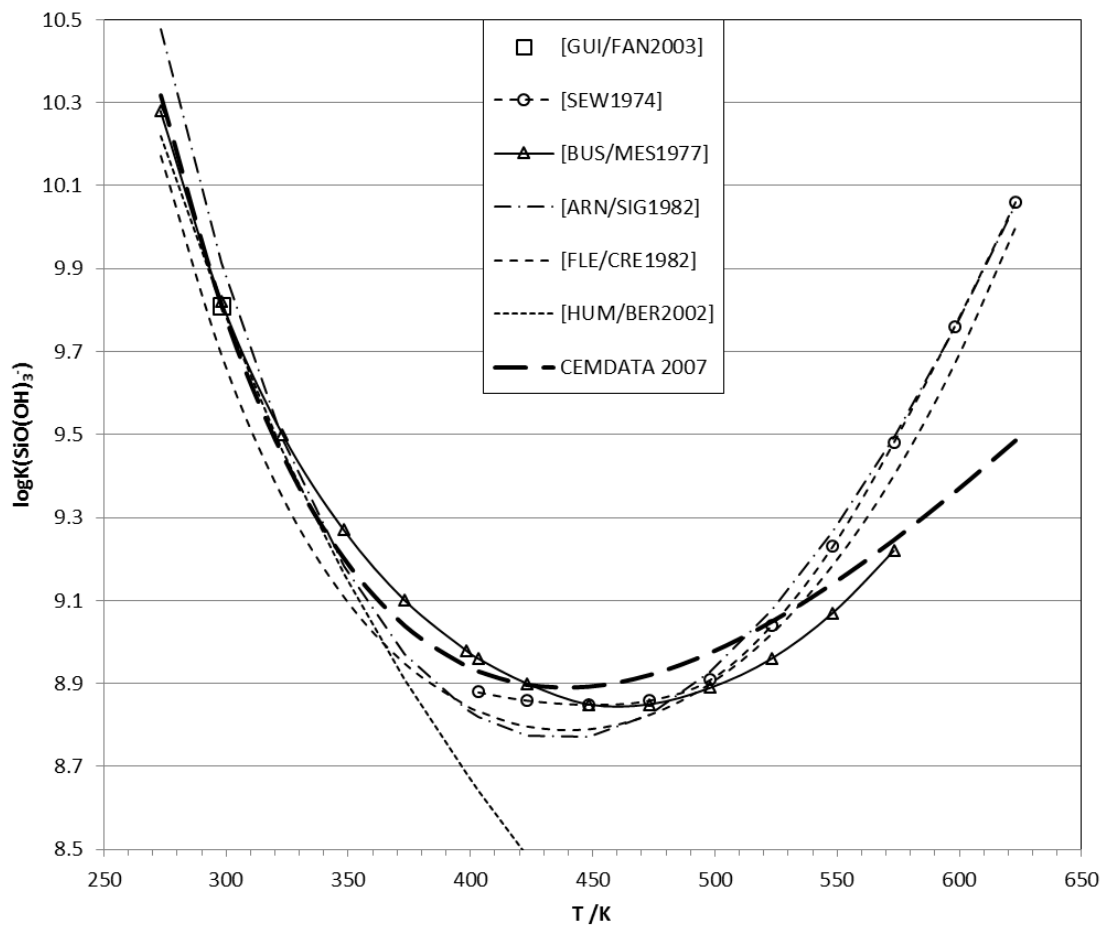


Abb. 8.1 Vergleich von $\log K(\text{SiO}(\text{OH})_3^-)$ aus verschiedenen Quellen (Symbole = experimentelle Daten, Linien = berechnete Funktionen)

Es existieren unterschiedliche Parametrisierungen für die Si-Löslichkeit bei annähernd neutralen pH-Bedingungen, die jedoch insgesamt nicht komplett und geeignet sind. Die im Rahmen dieser Arbeit erstellte Parametrisierung brachte eine Verbesserung (Abb. 8.2 und Abb. 8.3). Jedoch machen Datenstreuung und fehlende Experimente zusätzliche Untersuchungen notwendig. Insbesondere sind die Systeme $\text{SiO}_2\text{—HCl}$,

SiO₂—KCl und SiO₂—K₂SO₄ bei höheren Temperaturen nicht ausreichend untersucht. Ferner fehlen experimentell belegte Wechselwirkungsparameter von Carbonat und Bicarbonat mit Si(OH)₄(aq).

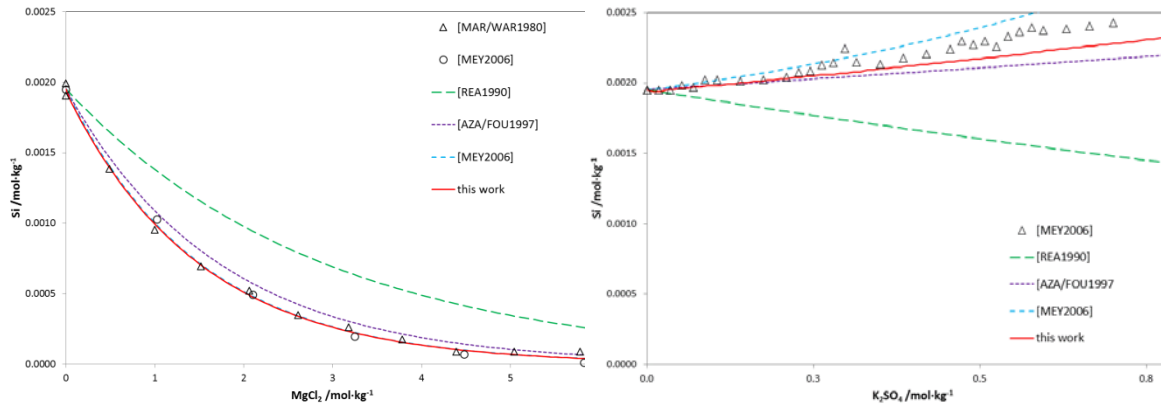


Abb. 8.2 Zwei Beispiele für die Parametrisierung der Löslichkeit von amorphem SiO₂ in Salzlösungen bei 25 °C

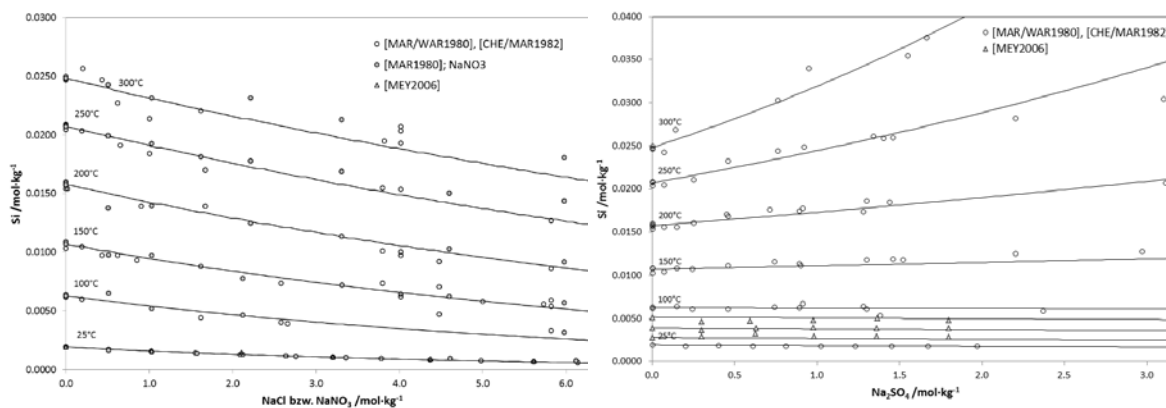


Abb. 8.3 Zwei Beispiele für die Parametrisierung der Löslichkeit von amorphem SiO₂ in Salzlösungen bei Temperaturen bis 300 °C

Von besonderer Bedeutung für zementhaltige Systeme ist das Verhalten bei hohem pH-Wert. Es stellte sich heraus, dass Wechselwirkungsparameter bei 25 °C nur einen geringen Einfluss auf die Modellierungsergebnisse haben, sofern nur monomeren Si-Spezies betrachtet werden. Experimentelle Daten sind für basische Lösungen bei 25°C vorhanden. Mit zunehmendem pH-Wert und zunehmender Temperatur werden die experimentellen Daten jedoch spärlicher. Aufgrund dieser fehlenden Informationen ist es derzeit nicht möglich, einen kompletten und belastbaren Datensatz für die Wechselwirkung geladener, monomeren Si-Spezies mit den aquatischen Spezies des hexären Systems der ozeanischen Salze zu erstellen. Aus diesem Grund wurde vorgeschlagen,

die Wechselwirkungsparameter (auch) für höhere Temperaturen zu vernachlässigen. Mit dieser Parametrisierung ist jedoch die Modellierung bei gleichzeitig hoher Temperatur und hohem pH-Wert bzw. bei gleichzeitig hohem pH-Wert und hoher Ionenstärke nicht empfohlen. Somit ist die Anwendbarkeit für zementhaltige Systeme solange eingeschränkt, bis die zuvor beschriebenen Datenlücken geschlossen sind und eine geeignete Parametrisierung abgeleitet wurde.

8.2 Aluminium

Die thermodynamischen Daten von Gibbsit und Al^{3+} und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sind gut bekannt. Die Übereinstimmung mit den zugrunde gelegten experimentellen Daten aus [PAL/WES1993] und anderen Studien zeigt Abb. 8.4.

Für die Al-Hydrolysespezies zeichnet sich, wie für die Si-Hydrolysespezies, eine Schwäche der experimentellen Datenlage ab. Die Temperaturfunktionen der Bildungskonstanten aus den beiden zugrunde gelegten Datensätzen [HUM/BER2002] und [CEMDATA2007] zeigen für Temperaturen bis 100 °C dennoch eine gute Überein-

stimmung

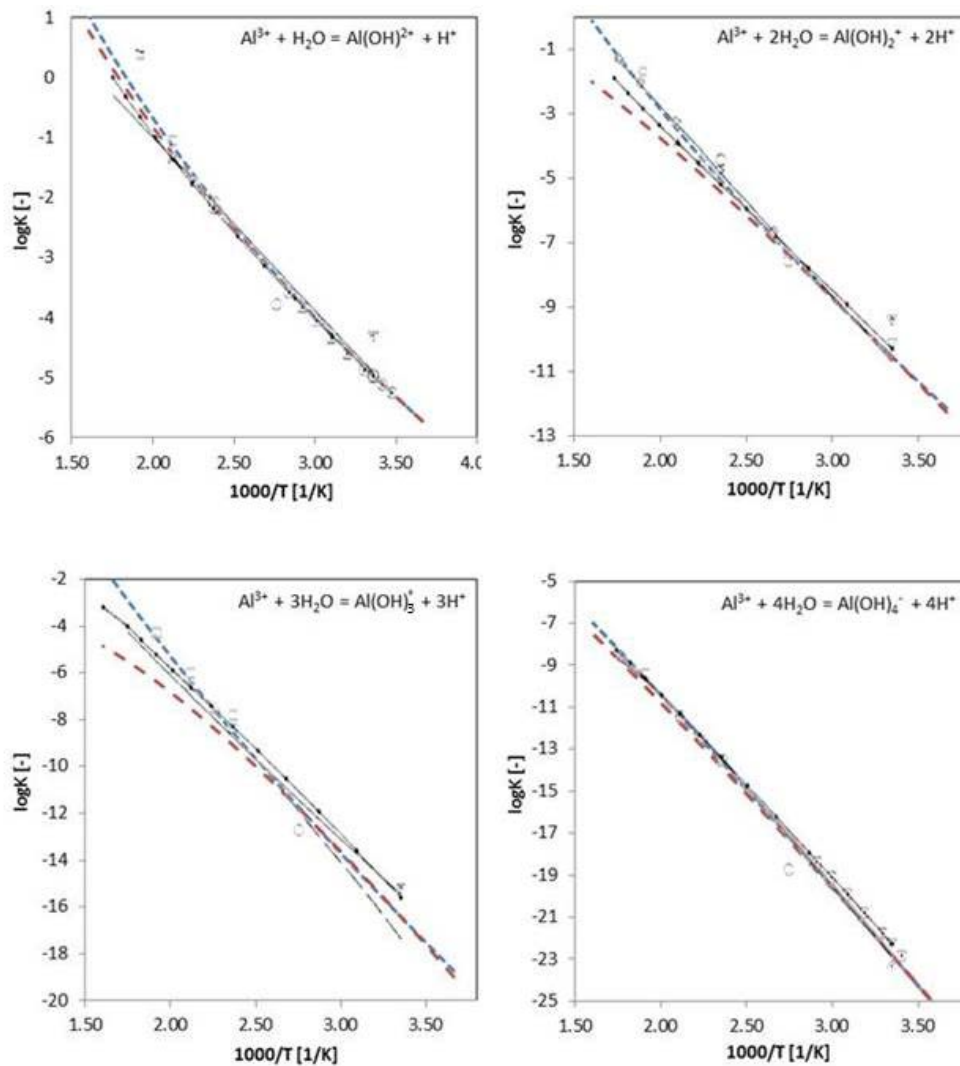


Abb. 8.5). Auch ist in diesem Temperaturbereich die Übereinstimmung zu weiteren Angaben in der Literatur für fast alle Spezies recht gut. Auffällig ist jedoch die deutliche Abweichung bei $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$. In Anbetracht des fundamentalen Charakters der Al-Hydrolysespezies für die Modellierung von zementhaltigen Systemen bestehen bei höheren Temperaturen z. T. Ungenauigkeiten, welche die Notwendigkeit zusätzlicher Untersuchungen implizieren, insbesondere für $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$.

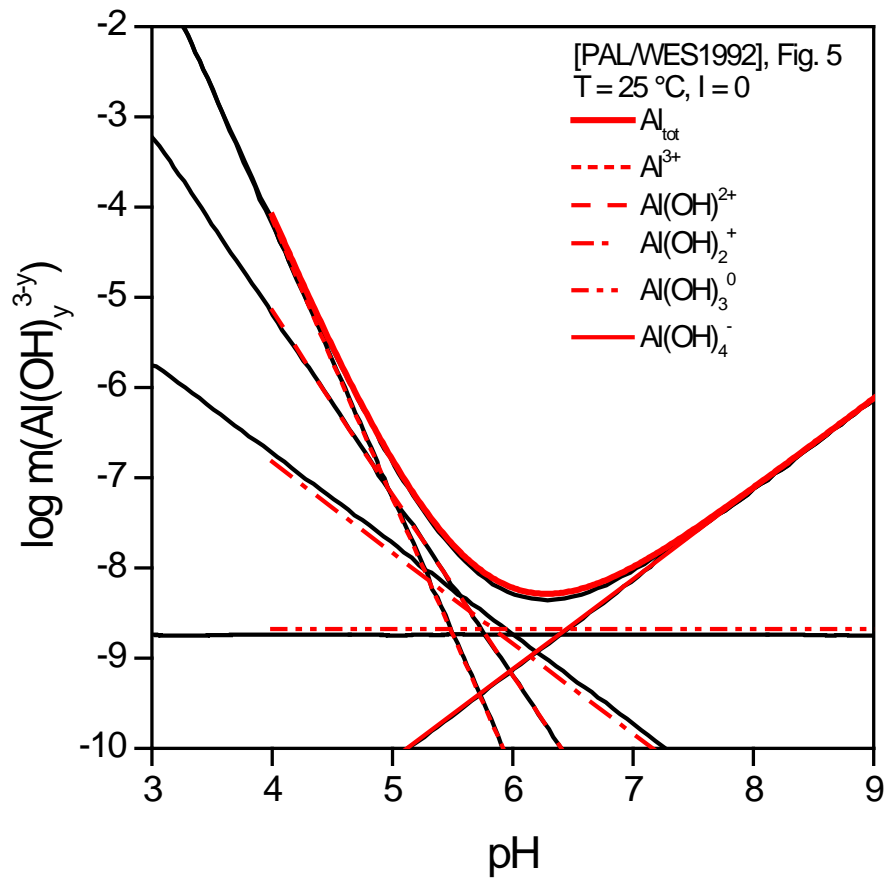


Abb. 8.4 Konzentration der Al-Hydrolysespezies und totale Al-Konzentration im pH-Bereich von 3 bis 9 bei Gibbsit-Sättigung und 25 °C nach THEREDA (rot) im Vergleich zu experimentellen Daten und Parametrisierungen in der Literatur (aus [PAL/WES1992], schwarz)

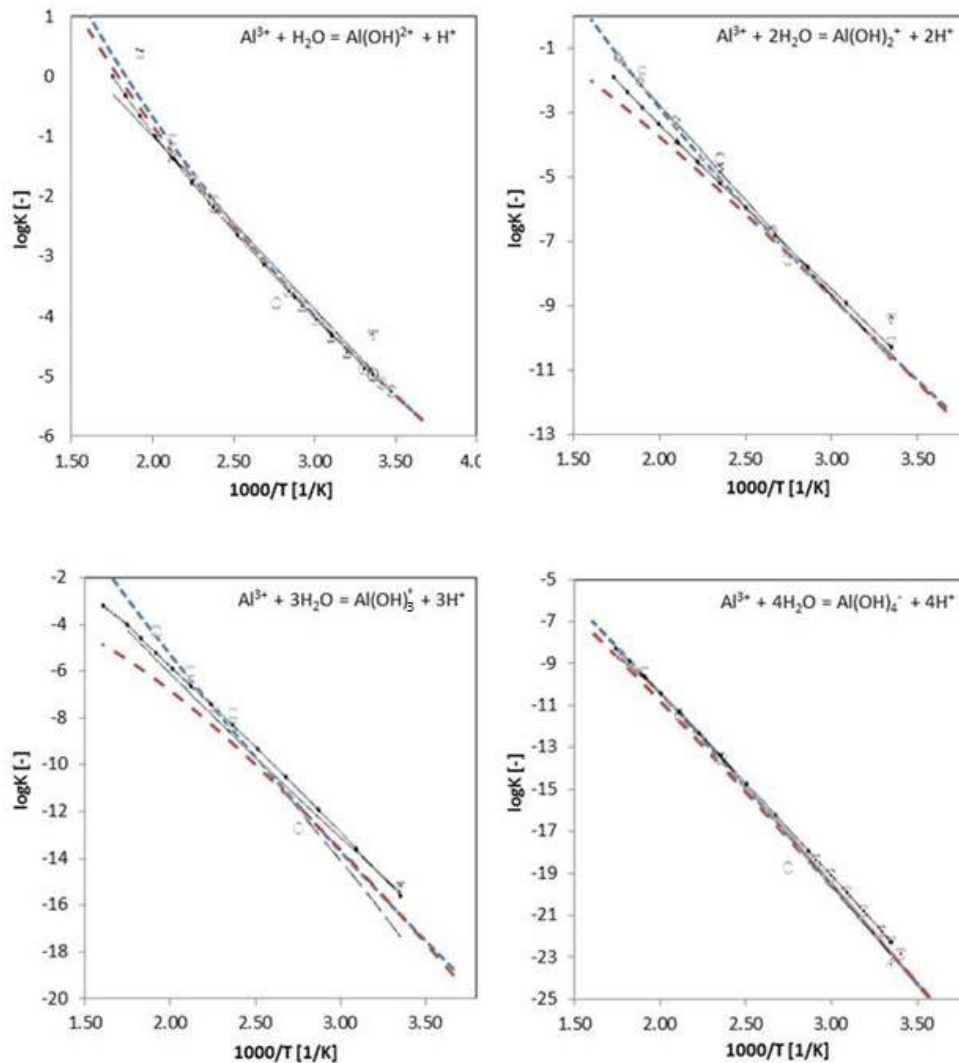


Abb. 8.5 Bildungskonstanten der Hydrolysespezies als Funktion der reziproken Temperatur nach [HUM/BER2002] (blau) und [CEMDATA2007] (rot) im Vergleich zu experimentellen Werten und Parametrisierungen in der Literatur (Vergleichsabbildungen entnommen aus [BEN/PAL2001])

Die Bedeutung aquatischer Al-Komplexe mit den wichtigsten Alkali- und Erdalkalimetallen ist prinzipiell bekannt. Thermodynamische Daten für diese Komplexe sind jedoch nur auf ein paar wenige experimentelle Untersuchungen abgestützt und sollten, wenn möglich, durch weitere experimentelle Untersuchungen abgesichert werden. Ähnliches gilt für Al-Komplexe mit anionischen Partnern. Für die Komplexe ist jeweils zu entscheiden, ob die Komplexbildung stark ist und daher eine entsprechende zusätzliche Al-Komplexspezies zu berücksichtigen ist. Alternativ können Wechselwirkungsparameter abgeleitet werden, mit deren Hilfe das Systemverhalten korrekt modelliert werden kann. Solche Wechselwirkungsparameter existieren in der Literatur, jedoch sind sie nicht mit den hier abgeleiteten thermodynamischen Daten kompatibel. Ein gänzlich

neuer Satz an Wechselwirkungsparametern konnte nicht erstellt werden, insbesondere wegen fehlender Daten zu Wechselwirkungen mit den Ionen des hexären Systems. Hier besteht noch Untersuchungsbedarf. Vorübergehend wurden die entsprechenden Komplexe als Modellspezies eingeführt und erlauben zumindest bei niedrigeren Ionenstärken eine adäquate Modellierung. Polymere Al-Spezies sind bekannt und einige thermodynamische Daten existieren. Sie sind jedoch in zementhaltigen Systemen nicht relevant.

8.3 Zementphasen

Für nahezu alle Zementphasen und Korrosionsprodukte, für die in Phase I thermodynamische Daten bei 25 °C bereitgestellt wurden, konnten auch polytherme Daten bereitgestellt werden. Ausnahmen sind Kerolith, Sepiolit und Kuzelsches Salz.

Zusätzliche feste Phasen, die bei erhöhten Temperaturen relevant werden könnten, wie Böhmit, sind gut bekannt. Eine geeignete thermodynamische Beschreibung bis zu 150 °C wurde abgeleitet. Die thermodynamische Beschreibung einer amorphen Phase, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$, welche üblicherweise die dominante Al-Hydroxidphase in zementbasierten Systemen ist, ist ebenfalls als geeignet angesehen und übernommen worden. Neuere Studien weisen auf eine mikrokristalline Phase mit niedrigerer Löslichkeit hin. Wenn diese mikrokristalline Phase, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{mcr})$, bestätigt wird, muss sie in der THEREDA Datenbasis berücksichtigt werden. Bisher ist sie nur ohne thermodynamische Daten aufgenommen.

Die thermodynamischen Daten der Calciumaluminathydrate stimmen im Wesentlichen mit den Daten aus [CEMDATA2007] überein und sind als sehr gut abgesichert anzusehen.

Die vorhandenen polythermen Daten für C-S-H Phasen haben sich als weitgehend ausreichend für Lösungen mit niedrigen Ionenstärken erwiesen (Abb. 8.6). Es bestehen jedoch bei höheren Temperaturen Ungenauigkeiten, z.B. bezüglich der Struktur, die eine weitere Untersuchung rechtfertigen. Mit höheren Ionenstärken steigt die Neigung z. B. Na oder Al in nennenswerten Mengen aufzunehmen. Somit ist die Verwendung einfacher thermodynamischer Löslichkeitsmodelle nicht mehr ausreichend. Sorptions- oder Ionenaustauschmodelle sind nötig, um die Löslichkeit solcher Na- und/oder

Al-substituierten C-S-H Phasen zu beschreiben, waren aber nicht Teil der durchzuführenden Arbeiten

Die M-S-H Phasen müssen in jedem Fall besser untersucht werden und zwar die möglichen Formen, deren Relevanz und ggf. die zugehörigen thermodynamischen Daten. Im Gegensatz zu 25 °C, wo diese Phasen nur selten und in sehr geringen Mengen beobachtet wurden, könnten diese Phasen bei höheren Temperaturen durchaus eine bedeutendere Rolle spielen.

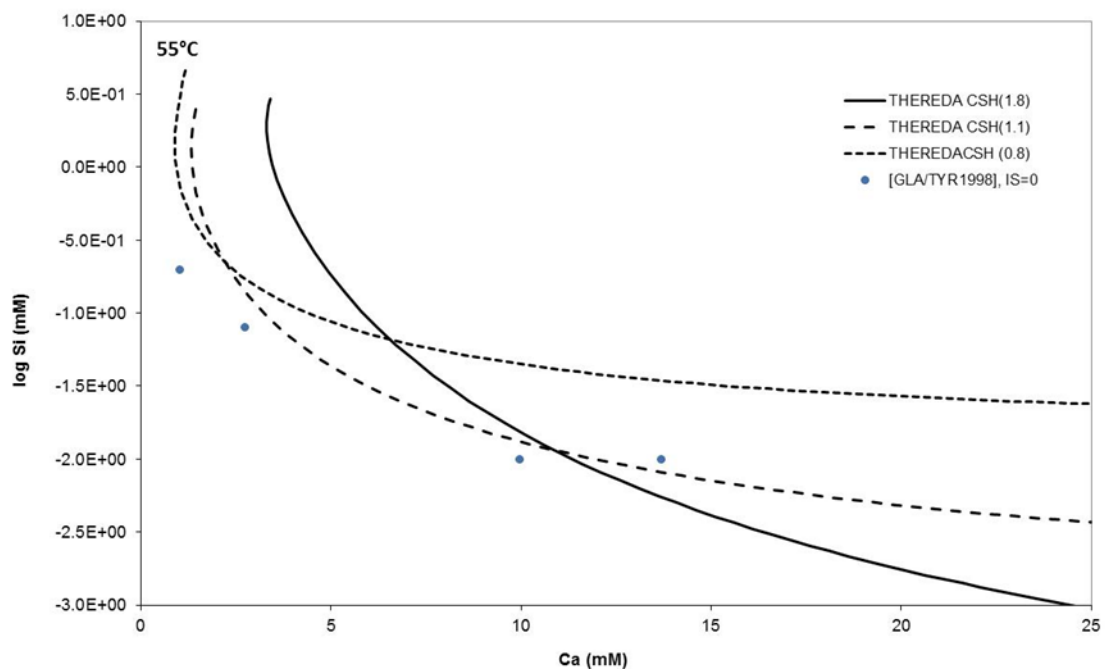


Abb. 8.6 Vergleich der C-S-H Löslichkeit zwischen THEREDA Parametrisierung und experimentellen Daten bei 55 °C [GLA/TYR1998]

8.4 Fe-Phasen

Relevante Fe-haltige Zementhydratphasen wurden aus der Literatur extrahiert, ebenso wie deren thermodynamische Daten. Grundlegende Arbeiten hierzu sind [MOS2007], [DIL2011]. Es ist darauf hinzuweisen, dass es sich dabei um reine Fe-Endglieder bekannter Calciumaluminathydrate handelt. In der Realität liegen zwischen den Al- und Fe-Endgliedern feste Lösungen vor, deren Beschreibung jedoch nicht Teil der durchzuführenden Arbeiten war. Die thermodynamischen Daten wurden so aufbereitet, dass sie nach der Einstellung der notwendigen thermodynamischen Daten für die aquati-

schen Fe-Spezies mit möglichst wenig Aufwand ebenfalls in die Datenbank eingegeben werden können.

8.5 Zuschlagstoffe

Anhand gängiger Literatur wurde der Einfluss von Zuschlagstoffen auf die mineralogische Zusammensetzung des Zements bewertet. Dabei standen Sekundärphasen im Fokus, die sich im Zuge der Hydratation bilden, und nicht primäre Phasen der Zuschlagstoffe. Insbesondere sind verschiedene Zeolithe zu nennen, welche u. a. in mit Flugasche beladenem Zement auftreten [GLA/TYR1998], [BAK/BRO1995], [ATK/GLA1995]. Die Herleitung belastbarer thermodynamischer Daten für Zeolithe erwies sich aus mehreren Gründen als schwierig. Die Beurteilung der Relevanz einzelner Zeolithphasen musste sowohl kurzzeitigen Experimenten wie auch langfristigen Zuständen, wie sie für die Langzeitsicherheit wesentlich sein können, gerecht werden. Zudem führte die aufgrund von Ionenaustausch variable Zusammensetzung von Zeolithphasen zu variablen thermodynamischen Daten. Daher ist es notwendig Modellphasen mit fixer Stöchiometrie oder Modelle fester Lösungen zu definieren. Im Bericht wurden punktuell Vorschläge für vorläufige zu verwendende Phasen und deren thermodynamischen Daten gemacht. Weitere Untersuchungen sind empfehlenswert, ggf. fokussiert auf tatsächlich verwendete Zementzusammensetzungen und Zuschlagstoffe.

9 Phosphat (GRS)

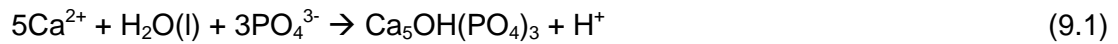
Es wurde eine umfangreiche Auswertung der verfügbaren Fachliteratur vorgenommen. Die Suche konzentrierte sich auf Dampfdruck- und Löslichkeitsdaten zu phosphathaltigen Systemen bei 298.15 K. Diese Daten wurden durch eigene isopiestiche Versuche ergänzt, mit denen identifizierte Lücken bei den publizierten Dampfdruckdaten gefüllt werden konnten. Dabei wurden auch quaternäre Systeme untersucht.

Die Beschreibung phosphathaltiger Systeme gelingt am besten im pH-Bereich zwischen 2 und 12 mit den dominierenden Spezies HPO_4^{2-} und H_2PO_4^- . Es wurden zwei Sätze von ternären Pitzer-Parametern entwickelt [SCH/MUN2013, SCH/MUN2015]: einer, der ausschließlich auf Dampfdruckdaten beruht und daher verwendet werden sollte, wenn es vordringlich um die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten von HPO_4^{2-} und H_2PO_4^- geht. Ein zweiter Satz berücksichtigt auch die Löslichkeit von Festphasen, die jedoch ganz überwiegend für die Belange der Endlagerung radioaktiver Abfälle nicht relevant sind.

Die Pitzer-Parameter berücksichtigen nur Wechselwirkungen mit Na^+ , K^+ , Cl^- und SO_4^{2-} . Gesättigte binäre Erdalkaliphosphat-Systeme können aufgrund der sehr geringen Löslichkeiten als "verdünnt" angesehen werden. Binäre Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen zwischen alle Phosphat-Spezies und Mg^{2+} bzw. Ca^{2+} werden im Rahmen des THEREDA-Modells daher gleich Null gesetzt.

Geochemisch relevant sind die Phasen $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Bruskit), $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Octacalcium Phosphate) und $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Hydroxylapatite). Insbesondere Hydroxylapatit ist von geochemischer, industrieller und biologischer Bedeutung. Löslichkeitsstudien kommen jedoch zu außerordentlich unterschiedlichen Ergebnissen; die Ausfällungsgeschwindigkeit hängt vom pH und anderen Versuchsbedingungen ab, und kann geringer als jene von Bruskit und Octacalcium Phosphat sein. Anfänglich kann sich auch eine amorphe Form des Hydroxylapatits bilden. Diese Umständenn ist es geschuldet, dass die in der Literatur angegeben Löslichkeitskonstanten um mehrere Größenordnungen schwanken. Dies trifft auch auf die in thermodynamischen Parameterdateien aufgefundenen Daten zu (EQ3/6: data0.ymp, data0.com, data0.ree, data0.alt, data0.pit. PHREEQC: wateq4f.dat, llnl.dat, minteq.V4.dat und iso.dat). Diese Löslichkeitskonstanten ließen sich entweder überhaupt nicht auf irgendwelche experimentelle Grundlagen zurückführen oder beruhten auf Niedrigtemperatur-Messungen von Wärmekapazitäten.

Für die THEREDA-Datenbasis wurden Löslichkeitsstudien von [MOR/GRE1968], [MCD/GRE1977], [CHU1973], und [AVN/MOR1973] unter Verwendung der oben aufgeführten Pitzer-Parameter ausgewertet. Für die Reaktion



ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante von $\log K = 44.4$.

Löslichkeitsstudien in hochsalinaren Lösungen sind wenig zu finden. Inkongruente Lösungsprozesse sowie der eventuelle Einfluss, den die Bildung von Oberflächenkomplexen auf die Lösung von Hydroxylapatit hat, erschweren diese Untersuchungen zusätzlich. Die angegebenen Gleichgewichtskonstante sollte daher nur als grobe Schätzung betrachtet werden, die durch ein speziell auf die Bildung von Hydroxylapatit zugeschnittenes Versuchsprogramm abgesichert werden sollte.

10 Systeme mit CO₂ und Carbonat bei variabler Temperatur und Druck (TUBAF)

10.1 Fugazität von Wasserdampf

Die Thermodynamik der Wasserverdampfung wurde für den Bereich 273 – 393 K konsistent beschrieben [VOI/SUK2011a]. Der Fugazitätskoeffizient wurde mit den Zustandsgleichungen von [DYM/SMI1980] und [SPY/REE1988] beschrieben. Die Abweichungen zur idealen Zustandsgleichung betragen max. 2.4 % bei 393 K [VOI/SUK2011b].

10.2 Fugazität von CO₂

Die unterschiedlichen Zustandsgleichungen für CO₂, die in unterschiedlichen Temperatur- und Druckbereichen im Gebrauch sind, wurden diskutiert [VOI/SUK2011c]. Für den Bereich bis 300 bar und 393 K wurde die Tsonopoulos-Gleichung [TSO1974] verwendet. Diese ist in der Programmfamilie ChemApp und Factsage für Berechnungen implementiert. Für die Verwendung von EQ3/6 wurden die Parameter von [SPY/REE1988] neu angepasst [VOI/SUK2011c].

10.3 Dissoziationskonstante von Kohlensäure

Basierend auf der Datenevaluation von [DEV/VAN2012] wurden in diesem Projekt alle Daten auf den Bezugszustand des Projektes umgerechnet (Primärspezies: CO₃²⁻) und die Koeffizienten in eine Gleichungsform gebracht, die von der Programmierbibliothek CHEMAPP verarbeitet werden kann.

$$\Delta_f G_m^0(\text{HCO}_3^-(\text{aq}), p, T) = -0.41700T^2 + 99.10238T - 579358.4856 + 2.75p \quad (10.1)$$

$$\Delta_f G_m^0(\text{CO}_2^0(\text{aq}), p, T) = -0.8682T^2 + 274.42T - 390674 + 5.57p \quad (10.2)$$

$$\Delta_f G_m^0(\text{CO}_2(\text{g}), p, T) = -0.6838878T^2 + 77.815737T - 356914.2767 + 2.31p \quad (10.3)$$

10.4 Phasengleichgewichte im System CO₂ – H₂O

Für die Berechnung der CO₂-Löslichkeit in Wasser bei variierenden Drucken und Temperaturen werden außer den Zustandsgleichungen für CO₂ und Wasser die Henry-Konstante für CO₂ sowie das partiell molare Volumen von gelöstem CO₂ benötigt. Nach einer Bewertung der in der Literatur vorgeschlagenen Modellgleichungen wurde die Temperaturfunktion von [SPY/PRU2003] in die THEREDA-Datenbasis eingearbeitet, wobei wiederum die Umrechnungen zur Bildung von CO₂ aus dem Primärspezies CO₃²⁻ einzuarbeiten waren [VOI/SUK2013]. Für das partielle molare Volumen von gelöstem CO₂ war ein konstanter Wert von 32.6 cm³mol⁻¹ hinreichend genau. Abb. 10.1 und Abb. 10.2 geben einen Vergleich der nach diesem Modell berechneten CO₂-Löslichkeit mit experimentellen Daten anderen Modellen wieder.

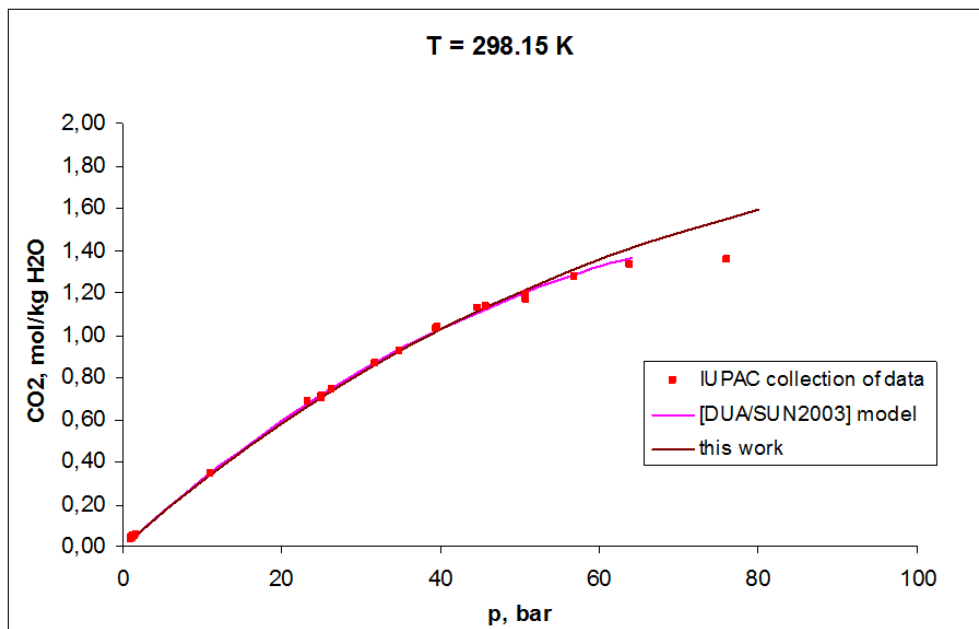


Abb. 10.1 Löslichkeit von CO₂ in Wasser als Funktion des Druckes bei T = 298 K

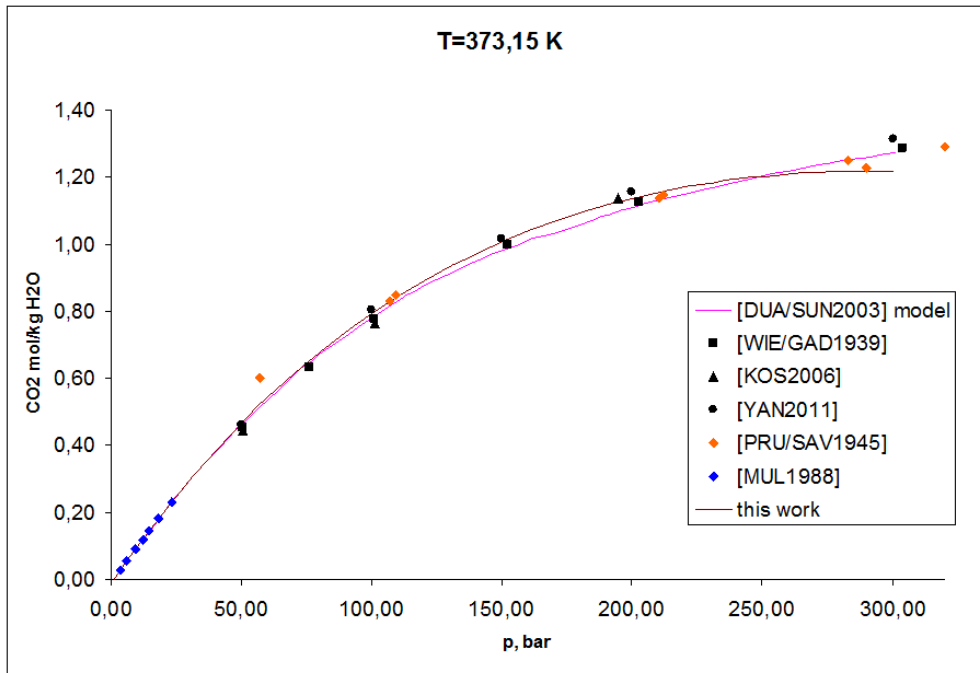


Abb. 10.2 Löslichkeit von CO₂ in Wasser als Funktion des Druckes bei T = 373 K

10.5 Aussalzen von CO₂ durch Elektrolyte – Pitzer-Ansatz

Der Aktivitätskoeffizient des gelösten CO₂ in einer NaCl-Lösung wird bei Vernachlässigung der CO₂-CO₂-Wechselwirkung nach dem Pitzer-Ansatz mit Gleichung (10.4) beschrieben:

$$\ln \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} = \ln \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})}(m_{\text{NaCl}(\text{sln})} = 0) + 2m_{\text{NaCl}(\text{sln})} B_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{NaCl}}^{(0)} + 3m_{\text{NaCl}(\text{sln})}^2 \Gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{NaCl}-\text{NaCl}} \quad (10.4)$$

Für die Koeffizienten gilt

$$B_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{NaCl}}^{(0)} = \nu_+ \beta_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{Na}}^{(0)} + \nu_- \beta_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{Cl}}^{(0)} \quad (10.5)$$

$$\Gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = \nu_+^2 \tau_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{Na}-\text{Na}} + 2\nu_+ \nu_- \tau_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{Na}-\text{Cl}} + \nu_-^2 \tau_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{Cl}-\text{Cl}} \quad (10.6)$$

Die Koeffizienten mit Wechselwirkungen CO₂-Na,Na und CO₂-Cl,Cl wurden Null gesetzt. Mit der Wahl der Wechselwirkung CO₂-Na⁺ als Bezugsparameter (=0) bleiben nur noch $\beta_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{Cl}}^{(0)}$ und $\tau_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{Na}-\text{Cl}}$ als Parameter zu bestimmen.

10.6 Löslichkeiten im System CO₂-H₂O- NaCl

Für die Anpassung der Pitzer-Parameter wurden die experimentellen Daten von [RUM/MAU1994] verwendet, die CO₂-Löslichkeiten im Bereich von 313 K bis 433 K und Salzkonzentrationen bis 6 mol/kg H₂O bestimmt hatten. Der maximale Druck betrug 100 bar. Zusammen mit den vorher ermittelten Modellgleichungen für die Fugazitäten und der Henry-Konstante von CO₂ kann nun die Löslichkeit von CO₂ als Funktion von T, p(CO₂) und NaCl-Konzentration berechnet werden. Abb. 10.3 und Abb. 10.4 geben beispielhaft Vergleiche mit dem THEREDA-Modell, experimentellen Daten und Modellen der Literatur wieder.

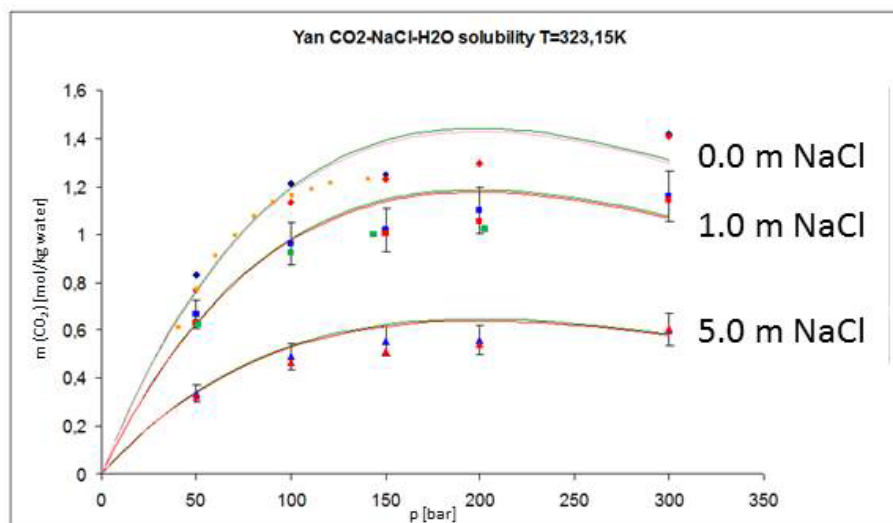


Abb. 10.3 Löslichkeit von CO₂ als Funktion des Druckes bei NaCl-Konzentrationen von m = 0.0; 1.0 und 5.0 mol/kg und T = 323 K. Symbole: exp. Daten. Kurven: THEREDA-Modell

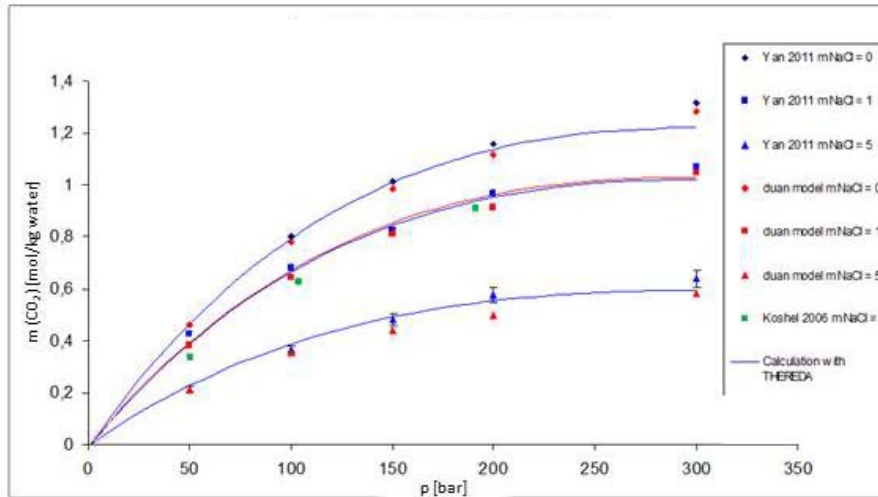


Abb. 10.4 Löslichkeit von CO₂ als Funktion des Druckes bei NaCl-Konzentrationen von $m = 0.0$; 1.0 und 5.0 mol/kg und $T = 373$ K

Für Kombinationen zwischen mehrwertigen Kationen und Anionen müssen die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Ionenpaaren berücksichtigt werden, da sie zu meist größer als 500 sind und eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweisen. Für das Ionenpaar CaCO_3° wurde hier die Funktion von [DEV/VAN2012] verwendet und auf die NEA-Temperaturfunktion umgefittet. Die umstrittene Bildung eines Ionenpaares mit Hydrogencarbonat wurde nicht in die Datenbasis aufgenommen.

10.7 Löslichkeit von CaCO₃ (Calcit und Aragonit)

Neben dem thermodynamischen Lösungsmodell ist für die Löslichkeit die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskonstanten für CaCO₃ entscheidend. In Abb. 3.5 ist ihre Temperaturabhängigkeit nach [DEV/VAN2012] und [PLU/BUS1982] geplottet. Zum Vergleich ist auch der Wert für 298 K für das HMW84-Modell [HAR/MOL1984] eingetragen. Die Übereinstimmungen sind gut. Für dieses Projekt wurde wieder das Modell von [DEV/VAN2012] verwendet und an die NEA-Funktion angepasst.

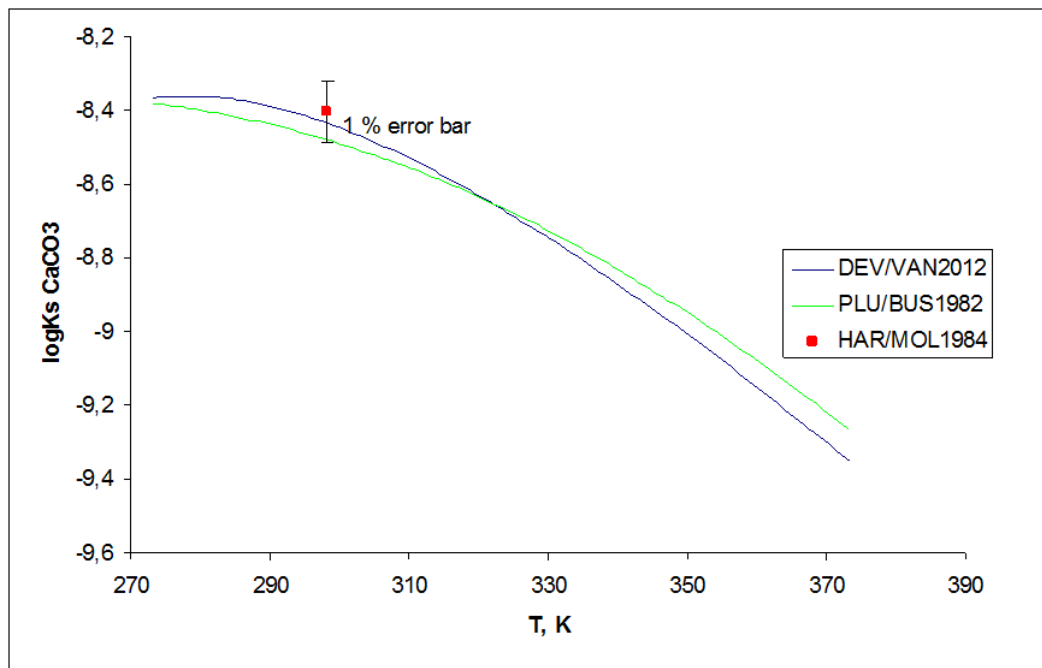


Abb.3.5 Temperatur der Löslichkeitskonstante für Calcit nach den Modellen von [HAR/MOL1984], [PLU/BUS1982] und [DEV/VAN2012]

Den Vergleich der mit der THEREDA-Datenbasis berechneten Temperatur- und Druckabhängigkeiten der Calcitlöslichkeit mit experimentellen Daten geben die Abb. 3.6 und 3.7 wieder. Die Daten von [MIL1952] weichen in allen Druck- und Temperaturbereichen von anderen experimentellen Daten ab und werden als fehlerbehaftet eingeschätzt. Da sie aber in einigen Druckbereichen die einzig verfügbaren sind, werden sie immer wieder zitiert.

Für die Löslichkeit von Aragonit wurde ebenfalls eine Temperaturfunktion für die Löslichkeitskonstante aufgestellt. Allerdings gibt hier viel weniger experimentelle Vergleichsdaten.

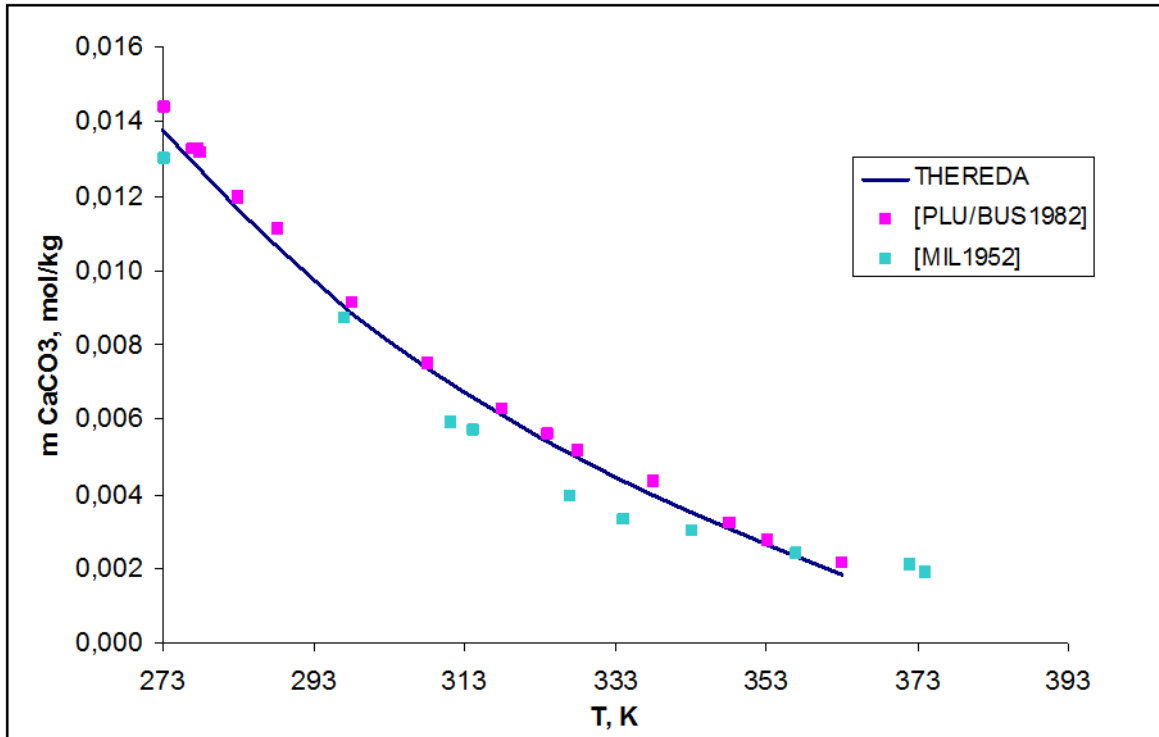


Abb. 3.6 Löslichkeit von Calcit als Funktion der Temperatur berechnet mit der THEREDA-Datenbasis im Vergleich mit experimentellen Daten bei

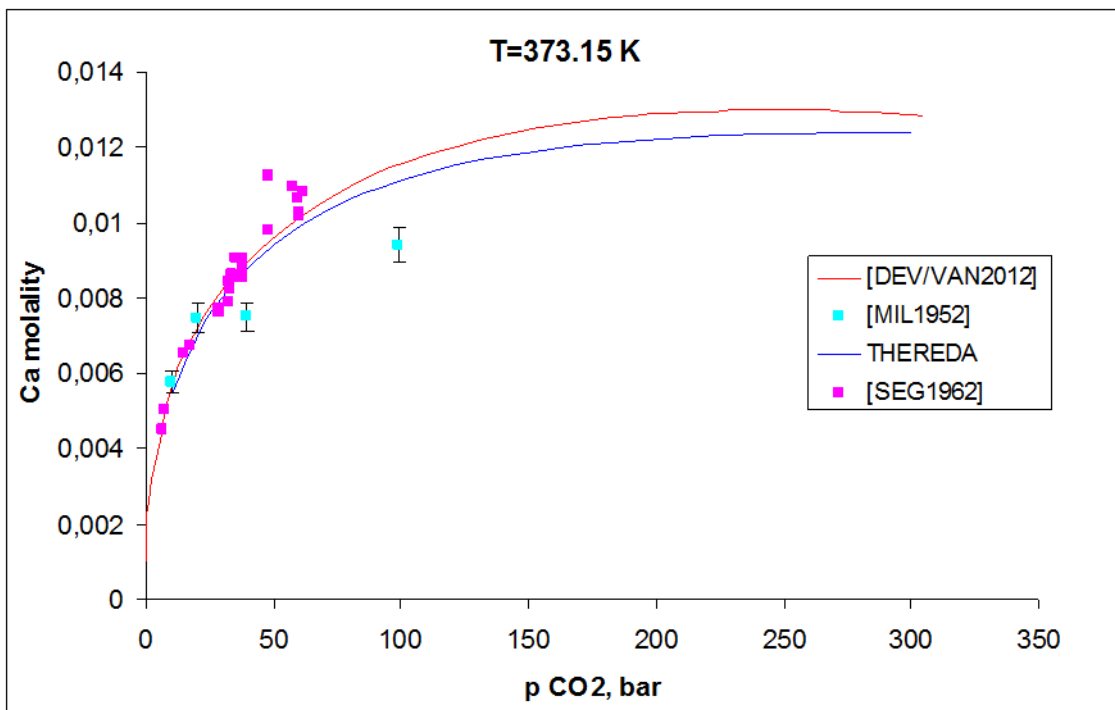


Abb. 3.7 Löslichkeit von Calcit als Funktion des Druckes berechnet mit der THEREDA-Datenbasis im Vergleich mit experimentellen Daten bei $T = 373 \text{ K}$

10.8 Löslichkeit von CaCO_3 in Elektrolytlösungen

Es wurden die verfügbaren Löslichkeitsdaten recherchiert. Lediglich für NaCl als Elektrolyt liegen genügend Daten für die Bestimmung von spezifischen Wechselwirkungsparametern vor. Eine Berücksichtigung von Wechselwirkungsparametern zwischen dem Ionenpaar CaCO_3° und Na^+ erwies sich als nicht notwendig. Die mit THEREDA berechneten Löslichkeiten von Calcit bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen und variierenden Drucken an CO_2 sowie Temperaturen stehen in guter Übereinstimmung mit verfügbaren experimentellen Löslichkeiten und dem Modell von [DEV/VAN2012].

Literatur

[ALM/NOV1997] Al Mahamid, I., Novak, C. F., Becraft, K. A., Carpenter, S.A., Hakem, N.: "Solubility of Np(V) in K-Cl-CO₃ and NaK-Cl-CO₃ Solutions to High Concentrations: Measurements and Thermodynamic Model Predictions." SAND97-1230J. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, 1997.

[ALM/NOV1998] Al Mahamid I., Novak C. F., Becraft K. A., Carpenter S. A., and Hakem N.: Solubility of Np(V) in K-Cl-CO₃ and NaK-Cl-CO₃ solutions to high concentrations: Measurements and thermodynamic model predictions. *Radiochim. Acta* 81 (1998), 93-101.

[ALT/BRE2004] Altmaier, M., Brendler, V.; Bosbach, D., Kienzler, B., Marquardt, C., Neck, V., Richter, A., Sichtung, Zusammenstellung und Bewertung von Daten zur geochemischen Modellierung, Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Forschungszentrum Karlsruhe, Report FZK-INE 002/04, 533 pp., (2004).

[ALT/BRE2011] Altmaier, M., Brendler, V., Bube, C., Marquardt, C., Moog, H.C., Richter, A., Schrage, T., Voigt, W., Wilhelm, S., THEREDA – Thermodynamic Reference Database. Report GRS-265, Gesellschaft für Reaktorsicherheit und Strahlenschutz (GRS) mbH, Braunschweig, (2011), 876 pp. and THEREDA - Thermodynamic Reference Database, Summary of Final Report, Report GRS-265, GRS mbH, 2011, 63 pp.

[ALT/NEC2003] Neck, V., Altmaier, M., Müller, R., Bauer, A., Fanghänel, Th., Kim, J. I. Solubility of crystalline thorium dioxide, *Radiochim. Acta*, 91 (2003), 253–262.

[ALT/NEC2004] Altmaier, M., Neck, V. Fanghänel, Th. Solubility and colloid formation of Th(IV) in concentrated NaCl and MgCl₂ solution, *Radiochim. Acta*, 92 (2004), 537–543.

[ALT/NEC2005] Altmaier, M., Neck, V., Müller, R., Fanghänel, Th. Solubility of ThO₂·xH₂O(am) in carbonate solution and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes, *Radiochim. Acta*, 93 (2005), 83–92.

- [ALT/NEC2006] Altmaier, M., Neck, V., Denecke, M. A., Yin, R., Fanghänel, Th. Solubility of $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes in NaHCO_3 – Na_2CO_3 solutions containing 0–4 M NaCl, *Radiochim. Acta*, 94 (2006), 495–500.
- [ALT/NEC2008] Altmaier, M., Neck, V., Fanghänel, Th. Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl_2 solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes, *Radiochim. Acta*, 96 (2008), 541–550.
- [ATK/GLA1995] Atkins, M., Glasser, F.P., Jack, J.J., Zeolite P in cements: Its potential for immobilizing toxic and radioactive waste species, *Waste Management*, 15, (1995), 127–135.
- [ALT/NEC2006] Altmaier, M., Neck, V., Fanghänel, T., Solubility of uranium(VI) in dilute to concentrated NaCl, MgCl_2 and CaCl_2 solutions, 12th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (ISSP-12), July 23–28, 2006, Freiberg. (vorläufige Daten des Verbundpartners KIT-INE, welche noch nicht als peer-reviewed paper erhältlich sind, Präsentation auf einer Fachtagung).
- [AVN/MOR1973] Avnimelech Y., Moreno E. C., Brown W. E. Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 77A, (1973) 149-155.
- [BAE/MES1976] Baes C. F. and Mesmer R. E. 1976 *The hydrolysis of cations*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [BAK/BRO1995] Bakharev, T., Brough, A.R., Kirkpatrick, R.J., Struble, L.J., Young, F.F., Chemical evolution of cementitious materials with high proportion of fly ash and slag, *Proceedings, Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston, Massachusetts, USA November 27 – December 1, (1995).*
- [BEN/PAL2001] Benezeth, P., Palmer, D.A., Wesolowski, D.J., Aqueous high-temperature solubility studies. II. The solubility of boehmite at 0.03 m ionic strength as a function of temperature and pH as determined by in situ measurements, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, (2001), 2097–2111.

- [BER1984] Bernkopf, M.F., Hydrolysereaktionen und Karbonatkomplexierung von dreiwertigem Americium in natürlichen aquatischen Systemen, Thesis, Technische Universität München, Report RCM 02884, Institut für Radiochemie, TU München, Garching, Germany, 1984.
- [BID1982] Bidoglio G.: Characterization of Am(III) Complexes with Bicarbonate and Carbonate Ions at Groundwater Concentration Levels. Radiochem. Radioanal. Lett. 53, 45-60, (1982).
- [CAP/VIT1996] Capdevila, H., Vitorge, P., Giffaut, E., Delmau, L. Spectrophotometric study of the dissociation of the Pu(IV) carbonate limiting complex, Radiochim. Acta, 74 (1996), 93-98.
- [CEMDATA2007] Thermodynamic data for hydrated solids in Portland cement system (CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-Fe₂O₃-MgO-H₂O). Version 07.3, released September 28, 2013, (http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/140985).
- [CHU1973] Chuong R. Experimental study of surface and lattice effects on the solubility of hydroxylapatite. J. Dent. Res. 52, (1973), 911-914.
- [COX/WAG1989] Cox, J. D., Wagmann, D., Medvedev, V. A., CODATA Key Values for Thermodynamics, Hemisphere Publ. Corp., New York, 172 pp., (1989).
- [DEV/VAN2012] De Visscher, A., Vanderdeelen, J., Königsberger, E., Churagulov, B. R., IUPAC-NIST Solubility Data Series, 95. Alkaline Earth Carbonates in aqueous systems. Part 2. Ca, J. Phys. Chem. Ref. Data, 41, (2012), 1-136.
- [DIL2011] Dilnesa, B. Z., Fe-containing hydrates and their fate during cement hydration: Thermodynamic data and experimental study, Ph.D. Thesis, Diss. ETH No. 5262, ETHZ, Zürich, (2011).
- [DON/BRO2006] Dong, W., Brooks, S. Determination of the Formation Constants of Ternary Complexes of Uranyl and Carbonate with Alkaline Earth Metals (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺) Using Anion Exchange Method, Environ. Sci. Technol., 40, (2006), 4689–4695.

- [DUP/GUI1977] Duplessis J., Guillaumont R.: Hydrolyse du neptunium tetravalent. Radiochem. Radioanal. Letters 31, (1977), 293-302.
- [DUR/GRI2006] Duro L., Grivé, M., Cera E., Domenech C., Bruno J. Update of a thermodynamic database for radionuclides to assist solubility limits calculation for performance assessment. SKB Technical Report TR-06-17, Stockholm, Sweden, Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co (SKB), 2006.
- [DYM/SMI1980] Dymond, J. H., Smith, B. E., The virial coefficients of pure gases and mixtures: a critical compilation, Oxford University Press (1980).
- [EFU/RUN1998] Efurud D. W., Runde W., Banar J. C., Kaszuba J. P., Palmer P. D., Roensch F. R., and Tait C. D.: Neptunium and Plutonium Solubilities in a Yucca Mountain Groundwater. Environ. Sci. Technol. 32 (1998), 3893-3900.
- [FAN/KIM1995] Fanghänel, T., Kim, J.I., Klenze, R., Yoshiharu, K., Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl₂ solutions. J. Alloys Compounds 225 (1995), 308-311.
- [FAN/NEC1995] Fanghanel T., Neck V., and Kim J. I.: Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt-Solutions .2. Ion-Interaction (Pitzer) Parameters for Np(V) Hydrolysis Species and Carbonate Complexes. Radiochim. Acta 69 (1995), 169-176.
- [FAN/KON1999] Fanghänel, T., Könnecke, T., Weger, H., Paviet-Hartmann, P., Neck, V., Kim, J.I., Thermodynamics of Cm(III) in concentrated salt solutions: Carbonate complexation in NaCl solution at 25 degrees C. J. Sol. Chem. 28 (1999), 447-462.
- [FAN/WEG1998] Fanghanel, T., Weger, H.T., Schubert, G., Kim, J.I., Bicarbonate complexes of trivalent actinides - Stable or unstable? Radiochim. Acta 82 (1998), 55-57.
- [FEL/NEC2010] Fellhauer, D., Neck, V., Altmaier, M., Lützenkirchen, J., Fanghänel, Th. Solubility of tetravalent actinides in alkaline CaCl₂ solutions and formation of Ca₄[An(OH)₈]⁴⁺ complexes: A study of Np(IV) and Pu(IV) under reducing conditions and the systematic trend in the An(IV) series, Radiochim. Acta, 98 (2010), 541–548.

- [FEL/RAI1991] Felmy, A. R., Rai, D., Mason, M. J. The solubility of hydrous thorium(IV) oxide in chloride media: development of an aqueous ion-interaction model, *Radiochim. Acta*, 55 (1991), 177–185.
- [FEL/RAI1992] Felmy, A. R., Rai, D. An aqueous thermodynamic model for a high valence 4:2 electrolyte $\text{Th}^{4+}\text{--SO}_4^{2-}$ in the system $\text{Na}^+\text{--K}^+\text{--Li}^+\text{--NH}_4^+\text{--Th}^{4+}\text{--SO}_4^{2-}\text{--HSO}_4^-$ $\text{--H}_2\text{O}$ to high concentration, *J. Sol. Chem.*, 21 (1992), 407–423.
- [FEL/RAI1997] Felmy, A. R., Rai, D., Sterner, S. M., Mason, M. J., Hess, N. J., Conradson, S. D. Thermodynamic models for highly charged aqueous species: solubility of Th(IV) hydrous oxide in concentrated NaHCO_3 and Na_2CO_3 solutions, *J. Sol. Chem.*, 26 (1997), 233–247.
- [FEL/RAI1999] Felmy, A. R., Rai, D. Applications of Pitzer's equations for modeling the aqueous thermodynamics of actinide species in natural waters: a review, *J. Sol. Chem.*, 28 (1999), 533–553.
- [FER/GRE1983] Ferri D., Grenthe I., Hietanen S., and Salvatore F.: Studies on Metal Carbonate Equilibria .5. the Cerium(III) Carbonate Complexes in Aqueous Perchlorate-Media. *Acta Chemica Scandinavica Series A-Physical and Inorganic Chemistry* 37, 359-365 (1983).
- [GIF1994] Giffaut, E., Influence des ions chlorure sur la chimie des actinides ; Effets de la radiolyse et de la temperature, Thesis, Université de Paris-Sud U.F.R. Scientifique D`Orsay, 1994.
- [GLA/TYR1998] Glasser, F. P., Tyrer, M., Quillin, K., Ros, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennet, D., Atkins, M., The chemistry of blended cements and backfills intended for use in radioactive waste disposal, R&D Technical Report P98, Environment Agency, Bristol (UK), (1998).
- [GOR/FEI2008] Gorman-Lewis, D., Fein, J. B., Burns, P. C., Szymanowski, J. E. S., Converse, J., Solubility measurements of the uranyl oxide hydrate phases meta-schoepite, compreignacite, Na-compreignacite, becquerelite, and clarkeite, *J. Chem. Thermodyn.*, 40, (2008), 980–990.

- [GOR/SHV2009] Gorman-Lewis, D., Shvareva, T., Kubatko, K. A., Burns, P. C., Wellman, D. M., McNamara, B., Szymanowski, J. E. S., A. Navrotsky, Fein, J. B., Thermodynamic Properties of Autunite, Uranyl Hydrogen Phosphate, and Uranyl Orthophosphate from Solubility and Calorimetric Measurements, *J. Environ. Sci. Technol.*, 43, (2009), 7416–7422.
- [GRE/FUG1992] Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H., Chemical Thermodynamics of Uranium, Wanner, H., Forest, I., OECD/NEA Data Bank, Eds., vol. 1. of Chemical Thermodynamics, Elsevier, Amsterdam, (1992), 715 pp.
- [GUI/BOU1968] Guillaumont, R., Bouissieres, G., Muxart, R. : Protactinium chemistry. I. Aqueous solutions of penta- and tetravalent protactinium. *Actinides Rev.*, 1, (1968), 135-163.
- [GUI/FAN2003] Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., Mompean, F.J., Illemassene, M., Domenech-Orti, C., K. Ben-Said, Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Vol. 5. of Chemical Thermodynamics , Elsevier, Amsterdam, (2003), 960 pp.
- [HAA/SHO1995] Haas J. R., Shock E. L., and Sassani D. C.: Rare-Earth Elements in Hydrothermal Systems - Estimates of Standard Partial Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Complexes of the Rare-Earth Elements at High-Pressures and Temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995), 4329-4350.
- [HAL/OLI1983] Halperin J. and Oliver J. H.: Sulfate Complexation of Np(V) in Aqueous Solution. *Radiochim. Acta* 33 (1983), 29-33.
- [HAR/MOL1984] Harvie, C.E., Moller, N., Weare, J.H., The prediction of mineral solubilities in natural waters - the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25-degrees-C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48 (1984), 723-751.
- [HEM1982] Hemingway, B. S., Thermodynamic properties of selected uranium compounds at 298.15 K and 1 bar and at higher temperatures - Preliminary models for the origin of coffinite deposits, USGS Open-File Report 82-619, 1982, 90 pp.

- [HUM/BER2002] Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J., Thoenen, T., NAGRA/PSI Chemical Thermodynamic Database 01/01, Universal Publishers, Inc., Boca Raton, Florida, USA, (2002). (also published as NAGRA (2002): Nagra Technical Report NTB 02-16, Wettingen, Switzerland.), 592 pp.
- [INO/TOC1985] Inoue Y. and Tochiyama O.: Studies of the Formation of Complexes of Np(V) with Inorganic Ligands by Means of Solvent-Extraction with 2-Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline .2. Fluoro, Sulfato, and Phosphato Complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58 (1985), 2228-2233.
- [ITA/NAK1992] Itagaki H., Nakayama S., Tanaka S., and Yamawaki M.: Effect of Ionic-Strength on the Solubility of Neptunium(V) Hydroxide. *Radiochim. Acta* 58-9 (1992), 61-66.
- [KIP/POW1974] Kipton H. and Powell J.: Entropy Titrations - Reassessment of Data for Reaction of Sulfate Ion with Trivalent Lanthanoid Ions. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* (1974), 1108-1112.
- [KIT/KOH2001] Kitamura, A., Kohara, Y. Solubility of Np(IV) under carbonate conditions. Technical report JNC TC8400 2001-006, Tokay Works, Japan Nuclear Fuel Cycle Development Institute, Muramatsu, Tokaimura, Nakagun, Ibaraki, Japan, 2001.
- [KON/FAN1997] Könnecke, T., Fanghänel, Th., Kim, J.I., Thermodynamics of trivalent actinides in concentrated electrolyte solutions: Modelling the chloride complexation of Cm(III). *Radiochim. Acta* 76 (1997), 131-135.
- [KRA/DEC1979] Kragten J. and Decnopweever L. G.: Hydroxide Complexes of Lanthanides .2. Samarium(III) in Perchlorate Medium. *Talanta* 26 (1979), 1105-1109.
- [LEE/BYR1992] Lee J. H. and Byrne R. H.: Examination of Comparative Rare-Earth Element Complexation Behavior Using Linear Free-Energy Relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992), 1127-1137.
- [LEE/BYR1993] Lee J. H. and Byrne R. H.: Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993), 295-302.

- [LEM1984] Lemire R.J.: An assessment of the thermodynamic behaviour of neptunium in water and model groundwaters from 25 to 150°C. Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-7817, 1984.
- [LEM/FUG2001] Lemire, R. J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P. E., Rand, M. H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J. C., Ullman, W. J., Vitorge, P., Wanner, H. Chemical Thermodynamics, Vol. 4, Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, OECD, NEA-TDB, Elsevier, North Holland, Amsterdam, 2001.
- [LEN/DIG2009] Le Naour C., Di Giandomenico M. V., Zhao Y., Mendes M.: Speciation of protactinium(V) at tracer scale. *Radiochimica Acta* 97, (2009), 361-366.
- [LEN/TRU2003] Le Naour C., Trubert D., Jaussaud C.: Hydrolysis of protactinium(V). II. Equilibrium constants at 40 and 60 degrees C: A solvent extraction study with TTA in the aqueous system $\text{Pa(V)}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{Na}^+/\text{ClO}_4^-$. *Journal of Solution Chemistry* 32, (2003), 489-504.
- [MCD/GRE1977] McDowell H., Gregory T. M., Brown W. E. (1977) Solubility of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 5, 15, 25, and 37 °C. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 81A, 273-281.
- [MEI1991] Meinrath, G., Carbonat-Komplexierung des dreiwertigen Americiums unter Grundwasserbedingungen, Thesis, Technische Universität München, Garching, 1991.
- [MER/FUG1994] Merli L., Fuger J.: Thermochemistry of A Few Neptunium and Neodymium Oxides and Hydroxides. *Radiochim. Acta* 66-7 (1994), 109-113.
- [MIG/WIL2002] Migdisov A. A. and Williams-Jones A. E.: A spectrophotometric study of neodymium(III) complexation in chloride solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (2002), 4311-4323.
- [MIL1952] Miller, J. P., A portion of the system calcium carbonate - carbon dioxide - water, with geological implications, *Am. J. Sci.*, 250 (1952), 161-203.

- [MIL1992] Millero F. J.: Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992), 3123-3132.
- [MOR1976] Morss L. R.: Thermochemical Properties of Yttrium, Lanthanum, and Lanthanide Elements and Ions. *Chem. Rev.* 76 (1976), 827-841.
- [MOR/GRE1968] Moreno E. C., Gregory T. M., Brown W. E. (1968) Preparation and solubility of hydroxyapatite. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 72A, 773-782.
- [MOS2007] Möschner, G., A thermodynamic approach to cement hydration: the role of retarding admixtures and Fe-minerals during the hydration of cements, Ph.D. Thesis, Diss. ETH No. 17422, ETHZ, Zürich, (2007).
- [MOS/POZ1979] Moskvina A. I. and Poznyakov A. N.: Coprecipitation Study of Complex Formation by Neptunium(V), Plutonium(V), and Americium(V) with the Anions of Various Inorganic Acids. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 24 (1979), 1357-1362.
- [MUT1965] Muto, T., Hirono, S., Kurata, H., Some aspects of fixation of uranium from natural waters, *J. Mining Geol.*, 15 (1965), 287–298.
- [MUT/HIR1968] Muto, T., Hirono, S., Kurata, H., Some aspects of fixation of uranium from natural waters, Japan Atomic Energy Research Inst. Report NSJ Transl. No.91., (1968), 30 pp.
- [MYA/KIR2006] Myasoedov B. F., Kirby H. W., Tananaev I. G.: Protactinium, in: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, and J. J. Katz (Eds.), *The Chemistry of the Actinides and Transactinide Elements*, Elsevier, Dordrecht, The Netherlands, (2006), pp. 161-252.
- [NEC1997] Neck V. Kenntnisstand zur aquatischen Chemie und Thermodynamik von pentavalenten Actiniden. FZK-INE 004/97, Institut für nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 1997.

- [NEC1999] Neck V. Thermodynamic Database for Actinides: Hydrolysis Constants and Solubility Constants for Hydroxide, Oxide, and Carbonate Solid Phases. ANDRA-Project: No. 008790 - FZK-INE 014/99. Solution Chemistry of Actinides and Radium, Institut für nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 1999.
- [NEC/ALT2009] Neck, V., Altmaier, M., Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂, and CaCl₂ solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes. *Pure Appl. Chem.* 81(9) (2009), 1555-1568.
- [NEC/FAN1995] Neck V., Fanghänel T., Rudolph G., Kim J. I.: Thermodynamics of Neptunium(V) in concentrated salt solutions: chloride complexation and ion interaction (Pitzer) parameters for the NpO₂⁺ ion. *Radiochim. Acta* 69 (1995), 39-47.
- [NEC/FAN1998] Neck, V., Fanghänel, T., Kim, J.I., Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden. *Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6110*, Institut für nukleare Entsorgungstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, (1998).
- [NEC/FAN2001] Neck, V., Fanghänel, T., Metz, V., Kienzler, B., Kenntnisstand zur aquatischen Chemie und der thermodynamischen Datenbasis von Actiniden und Technetium. Abschlussbericht zum BfS-Projekt „Erstellung eines Nahfeldmodells von Gebinden hochradioaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben: geochemisch fundierter Quellterm für HAW-Glas, abgebrannte Brennelemente und Zement“, Forschungszentrum Karlsruhe, Report FZK-INE 001/01, (2001), 376 pp.
- [NEC/KIM1992] Neck V., Kim J. I., and Kanellakopoulos B.: Solubility and Hydrolysis Behaviour of Np(V). *Radiochim. Acta* 56 (1992), 183.
- [NEC/KIM2001] Neck, V., Kim, J. I. Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta*, 89 (2002), 1.
- [NEC/MUL2002] Neck, V., Müller, R., Bouby, M., Altmaier, M., Rothe, J., Denecke, M. A., Kim, J. I. Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide – application of LIBD to determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation, *Radiochim. Acta*, 90 (2002), 485–494.

- [NEC/RUN1995] Neck V., Runde W., and Kim J. I.: Solid-liquid equilibria of neptunium(V) in carbonate solutions of different ionic strengths: II. Stability of the solid phases. *J. Alloys Compounds* 225 (1995), 295-302.
- [NOV/ALM1997] Novak C. F., AlMahamid I., Becraft K. A., Carpenter S. A., Hakem N., and Prussin T.: Measurement and thermodynamic modeling of Np(V) solubility in aqueous K_2CO_3 solutions to high concentrations. *J. Sol. Chem.* 26 (1997), 681-697.
- [NOV/ROB1995] Novak C. F. and Roberts K. E. 1995 Thermodynamic modeling of neptunium(V) solubility in concentrated Na- CO_3 - HCO_3 -Cl- ClO_4 -H-OH- H_2O -systems. *MRS Proceedings*, Volume 353 (1995), 119.
- [PAL/WES1992] Palmer, D. A., Wesolowski, D. J., Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: II. The solubility of gibbsite in acidic sodium chloride solutions from 30 to 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56 (1992), 1093–1111.
- [PAL/WES1993] Palmer, D. A., Wesolowski, D. J., Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: III. Potentiometric determination of the first hydrolysis constant of aluminum(III) in sodium chloride solutions to 125°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57 (1993), 2929–2938.
- [PAN/CAM1995] Pan P. and Campbell A. B. Dissolution of $Np_2O_5(c)$ in CO_2 -Free Aqueous Solutions at 25°C and pH 6 - 13: Final Report. RC-1407 / COG-I-95-203. (1995).
- [PAN/CAM1998] Pan P. and Campbell A. B.: The Characterization of $Np_2O_5(cr)$ and Its Dissolutions in CO_2 -Free Aqueous Solutions at pH 6 to 13 and 25°C. *Radiochim. Acta* 81 (1998), 73-82.
- [PAT/RAM1981] Patil, S. K.; Ramakrishna, V. V.; Gudi, N. M. *Proc. Nucl. Chem. Radiochem. Symp.*, Varansi, India, November 3-7, 1981, Indian Department of Atomic Energy, (1981), pp 388-390.
- [PAV/FAN2010] Paviet P., Fanghänel Th., Könnecke Th., and Kim J. I. Thermodynamics of Curium(III) in Concentrated Electrolyte solutions: Ion interaction (Pitzer) parameters for Cm(III) sulfate complexes. Unpublished work, Forschungszentrum Karlsruhe, INE, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, (2010).

- [PEI/PIT1982] Peiper J. C. and Pitzer K. S.: Thermodynamics of Aqueous Carbonate Solutions Including Mixtures of Sodium-Carbonate, Bicarbonate, and Chloride. *Journal of Chemical Thermodynamics* 14 (1982), 613-638.
- [PET/GAO2011] Petrov V., Gaona X., Fellhauer D., Dardenne K., Kalmykov S. N., and Altmaier M.: Np(V) solubility and solid phase transformation in dilute to concentrated NaCl solutions. Migration 2011 Conference, Beijing, China, (2011).
- [PIT1973] Pitzer K. S.: Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77 (1973), 268-277.
- [PIT1991] Pitzer K. S.: *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, (1991).
- [PIT/KIM1974] Pitzer K. S., Kim J. J.: Thermodynamics of Electrolytes, 4. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society* 96 (1974), 5701-5707.
- [PIT/MAY1973] Pitzer K. S., Mayorga G.: Thermodynamics of Electrolytes .2. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One Or Both Ions Univalent. *Journal of Physical Chemistry* 77 (1973), 2300-2308.
- [PLU/BUS1982] Plummer, L.N., Busenberg, E., The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46 (1982), 1011-1040.
- [PLY/FAN1998] Plyasunov, A., Fanghänel, T., Grenthe, I., Estimation of the Pitzer equation parameters for aqueous complexes. A case study for uranium at 298.15 K and 1 atm, *Acta Chem. Scand.*, 52 (1998), 250–260.
- [RAB/ALT2008] Rabung, T., Altmaier, M., Neck, V., Fanghanel, T., A TRLFS study of Cm(III) hydroxide complexes in alkaline CaCl₂ solutions. *Radiochim. Acta* 96 (2008), 551-559.

- [RAI1984] Rai, D. Solubility product of Pu(IV) hydrous oxide and equilibrium constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), and Pu(V)/Pu(VI) couples, *Radiochim. Acta*, 35 (1984), 97-106.
- [RAI/FEL1997] Rai, D., Felmy, A. R., Sterner, S. M., Moore, D. A., Mason, M. J., Novak, C. F. The solubility of Th(IV) and U(IV) hydrous oxides in concentrated NaCl and MgCl₂ solutions, *Radiochim. Acta*, 79 (1997), 239–247.
- [RAI/FEL1998] Rai, D., Felmy, A. R., Hess, N. J., Moore, D. A., Yui, M., A thermodynamic model for the solubility of UO₂(am) in the aqueous K⁺-Na⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system, *Radiochim. Acta*, 82 (1998), 17–25.
- [RAI/HES1999a] Rai, D., Hess, N. J., Felmy, A. R., Moore, D. A. A thermodynamic model for the solubility of NpO₂(am) in the aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system, *Radiochim. Acta*, 84 (1999), 159–169.
- [RAI/HES1999b] Rai, D., Hess, N. J., Felmy, A. R., Moore, D. A., Yui, M., Vitorge, P. A thermodynamic model for the solubility of PuO₂(am) in the aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O system, *Radiochim. Acta*, 86 (1999), 89–99.
- [RAI/MOO2000] Rai, D., Moore, D. A., Oakes, C.S., Yui, M. Thermodynamic model for the solubility of thorium dioxide in the Na⁺-Cl⁻-OH⁻-H₂O system at 23°C and 90°C, *Radiochim. Acta*, 88 (2000), 297–306.
- [RAI/RAO1999] Rai, D., Rao, L., Weger, H., Felmy, A. R., Choppin, G. R., Thermodynamic data for predicting concentrations of Th(IV), U(IV), Np(IV), and Pu(IV) in geologic environments, Pacific Northwest National Laboratory, Report PNWD-2428, Rev.1, 123 pp., (1999).
- [RAI/SWA1987] Rai, D., Swanson, J. L., Ryan, J. L.: Solubility of NpO₂·xH₂O(am) in the presence of Cu(I)/Cu(II) redox buffer. *Radiochim. Acta*, 42 (1987), 35-41.
- [RAN/FUG2009] Rand, M., Fuger, J., Neck, V., Grenthe, I., Rai, D. OECD/Nuclear Energy Agency, Chemical Thermodynamics of Thorium, Chemical Thermodynamics, OECD Publishing, (2009).

- [RAO/GUD1979] Rao, P.R.V., Gudi, N.M., Bagawde, S.V., Patil, S.K.: The complexing of Np(V) by some inorganic ligands, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41(2) (1979), 235-239.
- [RAO/RAI1996] Rao L., Rai D., and Felmy A. R.: Solubility of Nd(OH)₃(cr) in 0.1 M NaCl Aqueous Solution . *Radiochim. Acta* 72 (1996), 151-155.
- [RIG1990] Riglet C., *Chimie du neptunium et autres actinides en milieu carbonate*, Tech. Report CEA-R-5535, Commissariat à l'énergie atomique, France, 1990. Also published as PhD thesis, Univ. Paris 6, (1989).
- [RIC/BOK2014] Richter, A., Bok, F., Brendler, V., Completion of a Thermodynamic Reference Database, Final report THEREDA Phase II, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V., Dresden, (2014), 218 pp.
- [ROY/VOG1992] Roy, R. N., Vogel, K. M., Good, C. E., Davis, W. B., Roy, L. N., Johnson, D. A., Felmy, A. R., Pitzer, K. S. Activity coefficients in electrolyte mixtures: HCl + ThCl₄ + H₂O for 5–55°C, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992), 11065–11072.
- [RUM/MAU1994] Rumpf, B., Maurer, G., Nicolaisen, H., Öcal, C., Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation. *J. Sol. Chem.* 23 (1994), 431-448.
- [RUN1994] Runde, W., *Chemisches Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen*, Thesis, Technische Universität München. Runde, W., Kim, J. I., Report RCM 01094, Institut für Radiochemie, TU München, Garching, Germany, (1993).
- [RUN/NEU1996] Runde W., Neu M. P., Clark D. L.: Neptunium(V) hydrolysis and carbonate complexation: Experimental and predicted neptunyl solubility in concentrated NaCl using the Pitzer approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996), 2065-2073.
- [RYA/RAI1987] Ryan, J. L., Rai, D.: Thorium(IV) hydrous oxide solubility. *Inorg. Chem.*, 26 (1987), 4140.

- [SCH/MUN2013] T. Scharge, A.G. Muñoz, H.C. Moog: Thermodynamic modelling of high salinary phosphate solutions. I. Binary systems. *J. Chem. Thermodynamics* 64 (2013) 249–256. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.013>.
- [SCH/MUN2015] T. Scharge, A.G. Muñoz, H.C. Moog: Thermodynamic modeling of high salinary phosphate solutions II. Ternary and higher systems. *J. Chem. Thermodynamics*, 80 (2015), 172-183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.12.017>
- [SHV/MAZ2011] Shvareva, T. Y., Mazeina, L., Gorman-Lewis, D., Burns, P. C., Szymanowski, J. E. S., Fein, J. B., Navrotsky, A., Thermodynamic characterization of boltwoodite and uranophane: Enthalpy of formation and aqueous solubility, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75 (2011), 5269–5282.
- [SIL1982] Silva R. J. The Solubilities of Crystalline Neodymium and Americium Trihydroxides. Report LBL-15055, Lawrence Berkeley Laboratory. Thermodynamic Properties of Chemical Species in Nuclear Waste, Berkeley, CA, USA, 1982., (1995).
- [SIL/BID1995] Silva R. J., Bidoglio G., Rand M. H., Robouch P., Wanner H., and Puigdomenech I. *Chemical Thermodynamics, Vol. 2: Chemical Thermodynamics of Americium*, Elsevier Science Publ., North-Holland, Amsterdam (1995).
- [SPA/BRU1995] Spahiu K. and Bruno J. A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises. SKB TR-95-35. Stockholm, Sweden, Svensk Kärnbränslehantering AB, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management, 1995.
- [SPY/REE1988] Spycher, N. F., Reed, M. H., Fugacity coefficients of hydrogen, carbon dioxide, methane, water and water-carbon dioxide-methane mixtures: A virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2 (1988), 739-749.
- [SPY/PRU2003] Spycher, N. F., Pruess, K., CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 °C and up to 600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67 (2003), 3015-3031.

- [STA/SHE1959] Starik I. E., Sheidina L. D., Il'menkova L. I.: The state of micro-amounts of a radioelement in dilute solutions. VII. Adsorption and desorption of protactinium in aqueous solutions. *Radiokhimiya*, 1 (1959), 168.
- [TAR/FOU2005] Tarapcik, P., Fourest, B., Giffau, E.: Comparative approach of the solubility of protactinium oxy/hydroxides. *Radiochim. Acta*, 93 (2005), 27-33.
- [TOP/AUP2009] Topin S., Aupiais J., and Moisy P.: Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS. *Electrophoresis* 30 (2009), 1747-1755.
- [TSO1974] Tsonopoulos, C., Empirical correlation of second virial coefficients, *AIChE Journal*, 20 (1974), 263-272.
- [TRU/LEN2002] Trubert, D., Le Naour, C., Jaussaud, C.: Hydrolysis of Protactinium(V). I. Equilibrium Constants at 25°C: A Solvent Extraction Study with TTA in the Aqueous System Pa(V)/H₂O/H⁺/Na⁺/ClO₄⁻. *J. Sol. Chem.*, 31 (2002), 261-277..
- [TRU/LEN2003] Trubert, D., Le Naour, C., Jaussaud, C., Mirad O. Hydrolysis of Protactinium(V). III. Determination of Standard Thermodynamic Data. *J. Sol. Chem.*, 32 (2003), 505-517.
- [VOI/SUK2011a] Sukhanov, D., Voigt, W. THEREDA Technical Paper, Thermodynamic standard functions for pure water, Rev. 1.0 (2011).
- [VIT/CAP2003] Vitorge P. and Capdevila H.: Thermodynamic data for modelling actinide speciation in environmental waters. *Radiochim. Acta*, 91 (2003), 623-631.
- [VIT/PHR2007] Vitorge, P., Phrommavanh, V., Siboulet, B., You, D., Vercouter, T., Descostes, M., Marsden C. J., Beaucaire, C, Gaudet, J.P.: Estimating the stabilities of actinide aqueous species. Influence of sulfoxy-anions on uranium(IV) geochemistry and discussion of Pa(V) first hydrolysis. *Comptes Rendus Chimie*, 10 (2007), 978-993.
- [VOI/SUK2011b] Voigt, W., Sukhanov, D. THEREDA Technical Paper, Calculation of the fugacity of water, (2011).

- [VOI/SUK2011c] Voigt, W., Sukhanov, D. THEREDA Technical Paper, Calculation of the fugacity of CO₂, (2011).
- [VOI/SUK2013] Voigt, W., Sukhanov, D., Oceanic salt systems and carbonates, Final Report of Phase II (2009-2013), THEREDA Thermodynamic Reference Database. <http://www.thereda.de>
- [WAG/EVA1982] Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Schumm R. H., Halow I., Bailey S. M., Churney K. L., Nuttall R. L.: The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units . J. Phys. Chem. Ref. Data, 11 (1982), 1-392.
- [WAL/WAL2006] Wall D. E., Wall N. A., and Brush L. H.: Speciation and solubility modeling of actinides in the waste isolation pilot plant. Separations for the Nuclear Fuel Cycle in the 21st Century, 933 (2006), 313-334.
- [WOO1990] Wood S. A.: The Aqueous Geochemistry of the Rare-Earth Elements and Yttrium .1. Review of Available Low-Temperature Data for Inorganic Complexes and the Inorganic Ree Speciation of Natural-Waters. Chemical Geology 82 (1990), 159-186.
- [XIA/FRI2006] Xia Y., Friese J. I., Moore D. A., and Rao L.: Stability constants of Np(V) complexes with fluoride and sulfate at variable temperatures. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 268 (2006), 445-451.
- [YAM/SAK1994] Yamaguchi, T., Sakamoto, Y., Ohnuki, T. Effect of the complexation on solubility of Pu(IV) in aqueous carbonate system, Radiochim. Acta., 66/67 (1994), 9-14.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Schema des dreistufigen Backup-Systems von THEREDA (Werte in Klammern: Anzahl der jeweiligen Backup-Zyklen vor dem Löschen der ältesten Backups)	7
Abb. 2.1	Database Management System (DBMS) zur Steuerung des Audit-Prozesses.....	10
Abb. 3.1	Register "Phases" in DB-Control. Im Vordergrund eine Detailansicht der Phase "Anhydrite", über die auch die Bearbeitung der Daten erfolgt.	13
Abb. 3.2	Screenshot der „Einzeldatenabfrage“ (http://www.thereda.de , Stand 31.07.2014)	16
Abb. 3.3	Screenshot der Datenabfrage „Komplexe Systeme“	19
Abb. 3.4	Screenshot der Datenabfrage „Literaturreferenzen“ (http://www.thereda.de , Stand 31.07.2014).....	20
Abb. 7.1	Löslichkeit von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ in 5.26 m CaCl_2 . Quadrate: experimentelle Daten von [ALT/NEC2008].....	35
Abb. 7.2	Die Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ als Funktion der KHCO_3 -Konzentrationen. Rote Quadrate: experimentelle Daten [RAI/HES1999b]	39
Abb. 8.1	Vergleich von $\log K(\text{SiO}(\text{OH})_3^-)$ aus verschiedenen Quellen (Symbole = experimentelle Daten, Linien = berechnete Funktionen)	44
Abb. 8.2	Zwei Beispiele für die Parametrisierung der Löslichkeit von amorphem SiO_2 in Salzlösungen bei 25 °C.....	45
Abb. 8.3	Zwei Beispiele für die Parametrisierung der Löslichkeit von amorphem SiO_2 in Salzlösungen bei Temperaturen bis 300 °C	45

Abb. 8.4	Konzentration der Al-Hydrolysespezies und totale Al-Konzentration im pH-Bereich von 3 bis 9 bei Gibbsit-Sättigung und 25 °C nach THEREDA (rot) im Vergleich zu experimentellen Daten und Parametrisierungen in der Literatur (aus [PAL/WES1992], schwarz)	48
Abb. 8.5	Bildungskonstanten der Hydrolysespezies als Funktion der reziproken Temperatur nach [HUM/BER2002] (blau) und [CEMDATA2007] (rot) im Vergleich zu experimentellen Werten und Parametrisierungen in der Literatur (Vergleichsabbildungen entnommen aus [BEN/PAL2001]	49
Abb. 8.6	Vergleich der C-S-H Löslichkeit zwischen THEREDA Parametrisierung und experimentellen Daten bei 55 °C [GLA/TYR1998]	51
Abb. 10.1	Löslichkeit von CO ₂ in Wasser als Funktion des Druckes bei T = 298 K.....	56
Abb. 10.2	Löslichkeit von CO ₂ in Wasser als Funktion des Druckes bei T = 373 K.....	57
Abb. 10.3	Löslichkeit von CO ₂ als Funktion des Druckes bei NaCl-Konzentrationen von m = 0.0; 1.0 und 5.0 mol/kg und T = 323 K. Symbole: exp. Daten. Kurven: THEREDA-Modell	58
Abb. 10.4	Löslichkeit von CO ₂ als Funktion des Druckes bei NaCl-Konzentrationen von m = 0.0; 1.0 und 5.0 mol/kg und T = 373 K.....	59

Tabellenverzeichnis

Tab. 6.1	Ausgewählte U(IV)-Spezies und Festphasen.....	28
Tab. 6.2	Ausgewählte U(VI)-Spezies und -Festphasen.....	29

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

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

AF-Consult AG (AFC)

Täferstrasse 26
5405 Baden, Schweiz

**Helmholtz-Zentrum Dresden-
Rossendorf (HZDR)**

Institut für Ressourcenökologie (IRE)
Bautzner Landstraße 400
01328 Dresden

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Institut für Nukleare Entsorgung (INE)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

TU Bergakademie Freiberg (TU-BAF)

Institut für Anorganische Chemie
Leipziger Straße 29
09596 Freiberg

ISBN 978-3-944161-77-8