

**Auswahl eines Ansatzes
zur Bestimmung der
Dichte in hochsalinaren
Lösungen**

Auswahl eines Ansatzes zur Bestimmung der Dichte in hochsalinaren Lösungen

Bericht zum Arbeitspaket 2

Weiterentwicklung des
internationalen Standes von
Wissenschaft und Technik zu
Methoden und Werkzeugen
für Betriebs- und Langzeitsi-
cherheitsnachweise

Kim-Marisa Mayer
Helge C. Moog
Holger Seher

September 2016

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrun-
de liegende FE-Vorhaben
wurde mit Mitteln des Bun-
desministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktor-
sicherheit unter dem Kennzei-
chen 3615103240 durchgeführt.

Die Verantwortung für den In-
halt dieser Veröffentlichung
liegt beim Auftragnehmer.

Der Bericht gibt die Auffassung
und Meinung des Auftragneh-
mers wieder und muss nicht
mit der Meinung des Auftrag-
gebers übereinstimmen.

Deskriptoren:

Dichte, Modellierung, Pitzer-Modell, GRS-Modell, hochsalinare Lösungen, IP21-Lösung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Modelle zur Dichteberechnung von salinaren Lösungen	3
2.1	Dichteberechnung in Modellierprogrammen.....	3
2.2	Berechnung der Dichte in TOUGH2.....	4
2.3	Debye-Hückel-Ansatz für niedrigsalinare Lösungen.....	5
2.4	Modelle für hochsalinare Lösungen	7
2.4.1	Modell von Ezrochi	7
2.4.2	Modell Voigt.....	9
2.4.3	Modell von Laliberté und Cooper	14
2.4.4	Pitzer Ionen-Wechselwirkungsmodell	17
2.5	GRS-Modell (4-Parameter-Ansatz)	18
3	Auswahl der Lösungen	21
3.1	NaCl-, MgCl ₂ - und Na-Mg-Cl-Lösungen	21
3.2	Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen	21
3.3	Na-K-Mg-Ca-Cl-SO ₄ -Lösungen.....	22
3.3.1	Ungesättigte Na-K-Mg-Ca-Cl-SO ₄ -Lösungen.....	22
3.3.2	Gesättigte Na-K-Mg-Ca-Cl-SO ₄ -Lösungen (IP21-Lösung)	22
4	Vergleich verschiedener Rechenmodelle anhand experimenteller Daten	25
4.1	Berechnung des Mittelwerts und der Standardabweichung.....	25
4.2	NaCl-, MgCl ₂ - und Na-Mg-Cl-Lösungen	26
4.3	Na-K-Ca-Mg-Cl-Lösungen	33
4.4	Ungesättigte und gesättigte Na-K-Ca-Mg-Cl-SO ₄ -Lösungen.....	36

5	Diskussion der Ergebnisse	41
5.1	Einfluss der Randbedingungen	41
5.2	Vergleich der Abweichung der Modelle	43
5.3	Nachrechnung der Lösungen von /KRU 95/ mit dem Pitzer-Modell.....	46
5.4	Einschätzung der Rechenmodelle über Mittelwerte und Standardabweichung	48
5.5	Vergleich mit anderen Modellen.....	52
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....	57
	Literaturverzeichnis.....	59
	Abbildungsverzeichnis.....	67
	Tabellenverzeichnis.....	69
	Glossar/Abkürzungen/Stichwortverzeichnis	71
A	Anhang	73
A.1	Physikalisch chemische Eigenschaften und experimentell gemessene Dichten verschiedener Lösungen.....	73
A.2	Ergebnisse der Dichteberechnungen verschiedener Lösungen	82

1 Einleitung

Die Modellierung dichtegetriebener Strömung ist nicht nur bei der Grundwassergewinnung in Küstenbereichen oder geothermischen Fragestellungen von Bedeutung, sondern stellt auch einen wichtigen Bestandteil der Langzeitsicherheitsanalyse für Endlager radioaktiver und auch chemisch-toxischer Abfälle dar /HER 88/, /LEI 92/, /FEI 99/, /JAV 00/. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit ist Salzgestein als Wirtsgestein für Endlager für wärmeentwickelnde hochradioaktive Abfälle attraktiv. Für einen Endlagerstandort im Salzgestein ist es erforderlich, den Einfluss von Dichtevariationen auf die Fließprozesse im Deckgebirge und daraus resultierend die Verbreitung von löslichen radioaktiven Stoffen zuverlässig bewerten zu können /HER 97/, /JAV 00/, /SCH 04/. Vielfach sind Strömungs- und Transportprogramme nicht für hochsalinare Lösungen ausgelegt und Modifizierungen erforderlich. Die derzeit verwendeten Methoden zur Dichtebestimmung in Modellierprogrammen beziehen sich auf die Gesamtkonzentration der Lösung und lassen die chemische Lösungszusammensetzungen und damit die ionischen Wechselwirkungen unbeachtet /HAS 88/, /LEI 92/, /PRU 99/. Es finden dabei der sogenannte konstante, lineare, realistische oder idealisierte Ansatz Anwendung. Um die Genauigkeit der Simulationen zu verbessern, muss die Abhängigkeit der Dichte von der Lösungszusammensetzung in die Berechnungen miteinfließen. Dies kann mit verschiedenen Rechenansätzen erfolgen. Im vorliegenden Bericht wird der Stand der Forschung auf dem Gebiet der Berechnung der Dichte von hochsalinaren Lösungen dargestellt und mit einem von der GRS entwickelten Ansatz verglichen. Das Ziel dieser Arbeiten ist es, einen geeigneten Ansatz zur Implementierung in ein von der GRS verwendetes Strömungs- und Transportprogramm zu finden.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit werden Ansätze zur Dichtebestimmung niedrig- und hochsalinaren Lösungen über die chemische Zusammensetzung beschrieben. Exemplarisch für ein einfaches Verfahren zur Dichteberechnung wird die im Code TOUGH2 implementierte Berechnungsmethode vorgestellt (Kapitel 2). Der von der GRS entwickelte Ansatz sowie die für ein Endlager relevanten Laugen werden in Kapitel 2.5 spezifiziert. Daraufhin werden die Ergebnisse von Berechnungen mit verschiedenen Rechenmodellen aufgezeigt und mit experimentell ermittelten Dichten verglichen (Kapitel 4). Es folgt eine Diskussion der Ergebnisse (Kapitel 5) sowie eine Zusammenfassung mit Ausblick (Kapitel 6).

2 Modelle zur Dichteberechnung von salinaren Lösungen

Da die Dichte einer salinaren Lösung durch seine chemische Zusammensetzung beeinflusst wird, liegt es nahe, eine Berechnung über diese vorzunehmen. Viele Autoren haben hierfür Ansätze formuliert, die die nicht-lineare Abhängigkeit der Dichte von der chemischen Zusammensetzung über empirische Koeffizienten beschreiben /EZR 59/, /LAL 04/, /PIT 91/, /RAU 05/. Zusätzlich wurde ein eigenes einfaches Modell durch die GRS aufgebaut /MOO 07/. Dieses soll im Rahmen dieser Arbeit mit dem Debye-Hückel- und Pitzer-Ansatz in Bezug auf endlagerrelevante Salzlösungen verglichen werden, um ihre Präzision bei Dichteberechnung dieser hochsalinaren Lösungen beurteilen zu können.

Im Anschluss an die Beschreibung der Herangehensweise von Strömungs- und Transportprogrammen im Allgemeinen, folgt eine Erläuterung des Modellierprogramms TOUGH2, das durch die GRS zur Strömungs- und Transportmodellierung verwendet wird. Danach erfolgt eine Darstellung verschiedener Ansätze zur Dichteberechnung über die chemische Zusammensetzung der Lösung.

Die hier betrachteten Modelle für niedrig- und hochsalinaren Lösungen sind:

1. Die erweiterte Debye-Hückel-Theorie für niedrige Ionenstärken,
2. Das Modell Ezrochi /EZR 59/ für hochsalinare Lösungen, das mit sehr wenigen konzentrationsunspezifischen, aber temperaturabhängigen Koeffizienten zur Beschreibung der interionischen Wechselwirkungen ,
3. Das Modell Voigt /RAU 05/,
4. Der Ansatz von Laliberté und Cooper /LAL 04/ der eine Anpassung für quinäre Systeme berücksichtigt.
5. Das Pitzer-Modell nach /KRU 95/, /MON 89/.
6. Im Anschluss wird in Kapitel 2.5 die des Modells der GRS /MOO 07/ erläutert.

2.1 Dichteberechnung in Modellierprogrammen

Die Abhängigkeit der Dichte von Temperatur- und Druckbedingungen wird von vielen Strömungs- und Transportprogrammen nicht berücksichtigt, da ihr Einfluss als gering eingeschätzt wird. Von Bedeutung ist jedoch der Einfluss der Salzkonzentration /FEI 99/, /PRU 99/, /LAL 04/, /KÖN 15/. Bei den üblichen Ansätzen zur Berechnung der

Flüssigkeitsdichte kann zwischen einem konstanten, linearen, realistischen und einem idealisierten Ansatz unterschieden werden. Liegen keine Dichteunterschiede vor, kann der **konstante Ansatz** gewählt werden. Bei gering bis mäßig konzentrierten Salzlösungen wird häufig ein **linearer Ansatz** bevorzugt, während für höher konzentrierte Salzlösungen eine andere Herangehensweise erforderlich wird. Der **Ansatz für ideale Mischungen** bedingt neben der Salzmassenerhaltung die Volumenadditivität und unterbindet auf diese Weise unnatürliche Druckänderungen im betrachteten System. Diese Annahme lässt sich jedoch nicht auf Mischungen hochsalinärer Wässer übertragen, bei der Volumenänderungen durch Wechselwirkungen möglich sind /HER 88/. Durch die exponentielle Beschaffenheit des **realistischen Ansatzes** wird die tatsächliche Dichte hochsalinärer Lösungen zurzeit am besten beschrieben. Die verschiedenen Ansätze ermöglichen eine Berücksichtigung der dichtegetriebenen Strömung derzeit jedoch nur approximativ /LEI 92/, /OSW 98/, /FEI 99/.

2.2 Berechnung der Dichte in TOUGH2

TOUGH2 ist ein Programm für die ein- oder mehrdimensionale Simulation von Mehrphasenflüssen in verschiedenen Temperaturbereichen und eignet sich deshalb unter anderem für Fragestellungen der Geothermie sowie der Endlagerforschung für radioaktive (auch wärmeentwickelnde) Abfälle. Eine Diskretisierung erfolgt über die integrale Finite-Differenzen Methode. Ein verallgemeinertes Darcy-Gesetz zur Berücksichtigung der dichtegetriebenen Strömungen findet Anwendung. Die Wahl zwischen verschiedenen Equation-of-state-Modulen (EOS-Modulen), welche die im System auftretenden Komponenten und thermodynamische Prozesse einführen, ermöglicht das Abdecken eines großen Anwendungsgebietes /PRU 99/.

Starke Dichteveränderungen werden unter anderem in solchen EOS-Modulen erzeugt, die variable Laugensättigungen beschreiben können. Hier zu nennen ist vor allem das Modul EOS7 für Wasser, Lauge und Luft sowie das Modul EOS7R für Wasser, Lauge, Mutter- und Tochternuklid und Luft /PRU 99/.

In den Modulen EOS7 und EOS7R wird die Dichteänderung der aquatischen Phase über die Annahme berechnet, dass reines Wasser mit einer Referenzlauge vermischt wird. Sofern eine Salzübersättigung ausgeschlossen ist, eignet sich dieser Ansatz sehr gut für Strömungsberechnungen. Die Salinität der aquatischen Phase ergibt sich aus dem Massenanteil ω_i der Referenzlauge in der Flüssigphase. Die Dichte der Misch-

phase ρ_{mix} wird anhand der Dichten des Wassers ρ_0 und der Referenzlauge ρ_s interpoliert. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit wird nur für die Dichte des reinen Wassers determiniert. Variieren Druck- und Temperaturbedingungen, muss postuliert werden, dass Lauge und reines Wasser ein identisches Kompressibilitäts- und Ausdehnungsvermögen besitzen /OLD 95/, /PRU 99/.

Da die Mischung sich nicht aus Wasser mit Salz sondern aus Wasser und Lauge ergibt, müssen bestimmte Einschränkungen berücksichtigt werden. Löslichkeitsgrenzen und Ausfällungen z. B. bei fortlaufender Evaporation mit $\omega_i > 1$ können nicht mehr physikalisch sinnvoll abgebildet werden, da andere Massenanteile negativ werden würden /PRU 99/.

$$\rho_{mix} = \frac{\rho_0}{1 - \omega_i} + \frac{\rho_s}{\omega_i} \quad (2.1)$$

Unter der Annahme, dass das Volumen der Lauge und des reinen Wassers bei Mischung erhalten bleiben, berechnet sich die Dichte nach Formel (2.1) /PRU 99/.

TOUGH2 nimmt die Standarddichte der Lauge mit $1185,1 \text{ kg/m}^3$ bei $T_0 = 25 \text{ °C}$ und $P_0 = 1 \text{ bar}$ an. Dies entspricht nach /PRU 99/ einer $5,08 \text{ M}$ NaCl-Lösung mit einem Salzgehalt von $24,98 \text{ wt-}\%$. Die Ausgangswerte können beliebig angepasst werden.

2.3 Debye-Hückel-Ansatz für niedrigsalinäre Lösungen

Der Debye-Hückel-Ansatz ist geeignet, um niedrigsalinäre Lösungen mit einer Gesamtelektrolytkonzentration $< 0,001 \text{ M}$ als Funktion der Ionenstärke zu beschreiben. Nach /ABB 07/ führt die Verwendung der Debye-Hückel-Gleichung zu einer Überschätzung elektrostatischer Wechselwirkungen und damit der Dichte bei höheren Ionenstärken. Die Herangehensweise zur Bestimmung der Aktivität einer Lösung kann dabei analog auf die Dichte sowie das scheinbare molare Volumen übertragen werden. Der Effekt des scheinbaren Volumens wird durch interionische Wechselwirkungen hervorgerufen. Werden bekannte Volumina verschiedener Lösungen zusammengeführt, muss sich das Gesamtvolumen der Mischung nicht im gleichen Verhältnis ändern /APP 05/, /KRU 00/.

Der Debye-Hückel-Ansatz wird verwendet, um die Aktivität (i) aus der Konzentration $[i]$ einer niedrigsalinären Lösung zu berechnen (Formel (2.2)). Hierzu wird der Aktivi-

tätskoeffizient γ_i benötigt, der sich aus der Ionenstärke I , der Ladungszahl z und dem Debye-Hückel-Koeffizienten (Formel (2.5)) A berechnen lässt. Die Ionenstärke lässt sich aus der Molalität b [mol/kg] der Ionen und ihrer Ladungszahl z bestimmen. Der erweiterte Debye-Hückel-Ansatz beinhaltet einen temperaturabhängige Parameter B und den Ionengrößen-Parameter a_j .

$$(i) = [i] \cdot \gamma_i \quad (2.2)$$

$$\gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (2.3)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum b_i \cdot z_i^2 \quad (2.4)$$

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + (Ba_j \sqrt{I_m})} \quad (2.5)$$

Der Debye-Hückel-Ansatz erlaubt die Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten in Lösungen mit einer Ionenstärken bis $I = 0,001$ mol/kg H₂O für 3:1 Elektrolyte und bis $I = 0,01$ mol/kg H₂O in 1:1 Elektrolyten (Formel (2.3)). Mit der erweiterten Debye-Hückel-Ansatz (Formel (2.5)) kann der Aktivitätskoeffizient für Ionenstärken zwischen $0,1$ mol/kg H₂O $> I > 0,03$ mol/kg H₂O berechnet werden /APP 05/, /ATK 06/.

Ähnlich wie bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten kann für die Bestimmung anderer thermodynamischer Eigenschaften, wie z. B. Dichte oder scheinbares molales Volumen einer niedrigsalinaren Lösung, der Debye-Hückel-Ansatz verwendet werden /KRU 00/. Die für die Parametrisierung benötigten volumetrischen Eigenschaften können experimentell bestimmt (z. B. Dichte) oder berechnet (z. B. scheinbares molales Volumen) werden.

Für reale Mischungen gilt, dass das Gesamtvolumen V_{mix} der Mischung dem Molvolumen des Wassers V_w^0 und dem scheinbaren partiellen Molvolumen der Elektrolyte \bar{V}_i^0 zusammen mit den jeweiligen Stoffmengen n in mol sowie einem Anteil besteht, der über die Exzess-Gibbs-Energie G^{ex} gemäß Formel (2.6) berechnet wird. Die partielle Ableitung der Exzess-Gibbs-Energie ∂G^{ex} nach den unabhängigen Zustandsvariablen Druck p und Temperatur T_k ermöglicht dabei die Berechnung des Volumens. Zur Berechnung des Terms kann die Debye-Hückel-Formel als Näherung in Abhängigkeit von der Ionenstärke I (Formel (2.4)) eingesetzt werden (Formel (2.7)). Hierbei werden die Ladungszahlen der Kationen bzw. Anionen berücksichtigt z_M z_X , wie auch die Anzahl

der Ionen, die ein gelöstes Molekül bilden v . Dem Koeffizienten b wird der dimensionslose Wert 1,2 zugewiesen. Diese Formel ist eine ausreichend gute Näherung für niedrigsalinare Lösungen /ABB 07/, /MOO 07/. Der Koeffizient A_v ist bekannt und kann deshalb direkt über die von /KRU 00/ entwickelte temperaturabhängige Funktion bestimmt werden (Formel (2.8)) /MOO 07/.

$$V_{mix} = n_w V_w^0 + n_i \bar{V}_i^0 + \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial p} \right)_{T_k} \quad (2.6)$$

$$V_{mix} = n_w V_w^0 + n_i \bar{V}_i^0 + v |z_M z_X| \left(\frac{A_v}{2b} \right) \ln(1 + b\sqrt{I}) \quad (2.7)$$

$$A_v = 1,50415 + 1,3421 \cdot 10^{-2} \cdot (T_k - 273,15) + 3,0591 \cdot 10^{-5} \cdot (T_k - 273,15)^2 \quad (2.8)$$

$$+ 1,15588 \cdot 10^{-6} \cdot (T_k - 273,15)^3 - 5,2393 \cdot 10^{-9} \cdot (T_k - 273,15)^4$$

$$+ 2,6561 \cdot 10^{-11} \cdot (T_k - 273,15)^5$$

2.4 Modelle für hochsalinare Lösungen

Durch den zunehmenden Einfluss von Wechselwirkungen zwischen einzelnen Ionen in der Lösung bei höheren Konzentrationen, ist eine Berechnung der Dichte über vereinfachte Modelle, wie z. B. dem Debye-Hückel-Ansatz, ohne weitere Korrekturkoeffizienten nicht mehr ausreichend. Deshalb wird es notwendig, neben der Temperatur und dem Druck, auch die Konzentration zu berücksichtigen, indem Anpassungen an die gemessenen Dichten durch empirische Koeffizienten erfolgen /DIE 03/, /LAL 04/.

2.4.1 Modell von Ezrochi

Das Modell zur Berechnung der Dichte ρ_s [kg/m³] der Salzlösung (Formel (2.9)) nach /EZR 59/ (zitiert in /DIE 03/ und /RAU 05/) ist für komplexe wässrige Elektrolytlösungen entwickelt worden, die sich aus mehreren Ionen (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ und SO₄²⁻) zusammensetzen. Es kann für Berechnungen hochsalinärer quinäer Systeme im Temperaturbereich von 0 – 100 °C verwendet werden. Die originale Literatur konnte nicht beschaffen werden, weshalb sich diese Zusammenfassung ausschließlich auf Angaben von /DIE 03/ und /RAU 05/ bezieht.

$$\log_{10} \frac{\rho_s}{\rho_0} = \sum_k A_k \cdot \omega_i \quad (2.9)$$

Der empirische Korrelationskoeffizient A_k [-] der Formel (2.9, aufgelistet in Tab. 2.1), wurde teilweise durch /FÖR 73/ (zitiert in /RAU 05/) für die verschiedenen Temperaturbereiche korrigiert und erweitert. Neben dem Massenanteil ω_i in Ma-% muss die Dichte des Wassers ρ_0 bei entsprechender Temperatur bekannt sein, um die Dichte der Lösung ρ_s zu bestimmen. /DIE 03/ empfiehlt, die Dichte des Wassers über die Formel von D'Ans und Lax /ANS 92/ zu berechnen:

$$\rho_0 = \frac{(a_0 + a_1 \cdot T_c + a_2 \cdot T_c + a_3 \cdot T_c + a_4 \cdot T_c + a_5 \cdot T_c)}{1 + b \cdot T_c} \quad (2.10)$$

a_0 : 999,8396 kg/m³; a_1 : 18,224944 kg/m³; a_2 : -7,922210·10³ kg/m³; a_3 : -55,44846·10⁶ kg/m³;
 a_4 : 149,7562·10⁹ kg/m³; a_5 : -393,2952·10¹² kg/m³; b : 18,15973·10³ kg/m³ /ANS 92/

Tab. 2.1 Korrelationskoeffizient A_k [-] für verschiedene Temperaturbedingungen, durch /FÖR 73/ korrigierte Werte sind kursiv nach /RAU 05/

Temperatur [°C]	NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄
0	306,5	276,9	357,8	440,0
5	304,8	275,8	356,5	438,2
10	303,0	273,8	355,0	436,0
15	301,5	272,5	354,5	435,0
20	300,0	271,0	353,0	434,0
25	298,0	270,0	352,5	433,5
30	296,0	269,0	352,0	433,0
35	295,5	268,5	352,5	433,0
40	295,0	268,0	353,0	433,0
45	294,5	268,0	353,5	433,5
50	294,0	268,0	354,0	434,0

Die mit Formel (2.9) berechnete Dichte zeigt Abweichungen gegenüber experimentell gemessenen Dichten verschiedener quinäer Laugen. Abb. 2.1 zeigt dies beispielhaft für den NaCl-Gehalt der Laugen. Die Differenz der Dichte in g/cm³ wird gegenüber der NaCl-Konzentration in mol/kg aufgetragen. Die NaCl-Gehalte der Laugen betragen 0,0 bis 0,7 mol/kg, Abweichungen der berechneten Dichte zwischen +0,020 und -0,015 g/cm³ treten auf /RAU 05/. Die Differenz berechnet sich aus den experimentell gemessenen zu den berechneten Dichten. Sind die berechneten Dichten niedriger als die gemessenen, ergibt sich daraus eine positive Abweichung in der

Abbildung. Überschätzen die Berechnungen die Dichte jedoch, ergeben sich negative Werte, da die experimentellen Dichten kleiner sind. Auffallend ist, dass die Differenzen zwischen experimentellen und berechneten Werten überwiegend positiv sind, also die berechneten Dichten im Allgemeinen zu gering sind.

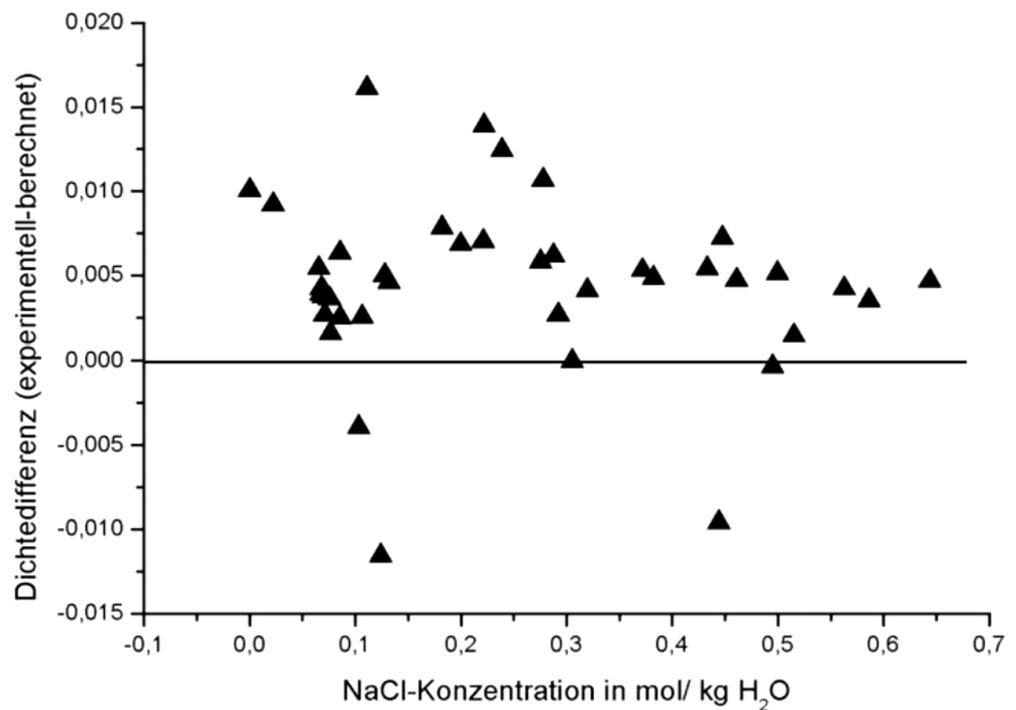


Abb. 2.1 Abweichung der berechneten zu von experimentell bestimmten Dichtewerten [g/cm³] gemäß des Modells von Ezrochi am Beispiel des NaCl-Konzentration der Laugen /RAU 05/

2.4.2 Modell Voigt

Von /RAU 05/ wurde ein Modell zur Berechnung der Dichte quinärer, an Halit und Carnallit gesättigter Systeme mit hohen Ionenstärken entwickelt. Die Dichte wird dabei aus der Masse m der Lösung durch das Volumen V_{mix} bestimmt, wobei sich die Masse aus dem Wert 1000 und der Summe der Molmassen M_i der wasserfreien Salze und der Molalität m_i [mol/kg H₂O] der Salze in der Mischung ergibt.

$$\rho = \frac{m}{V_{mix}} \quad \text{mit } m = 1000 + \sum M_i \cdot m_i \quad (2.11)$$

$$V_{mix} = V_{MgCl_2} + K_{bin} \cdot m_{NaCl} + K_{bin} \cdot m_{KCl} + K_{bin} \cdot m_{MgSO_4} \quad (2.12)$$

$$V_{MgCl_2} = \frac{(1000 + m_{MgCl_2} \cdot M_{MgCl_2})}{\rho_{MgCl_2}} \quad (2.13)$$

Das für die Berechnung der Dichte (Formel (2.11)) benötigte Volumen wird mithilfe der Koeffizienten K_{bin} bestimmt. Über die Steigung der Geraden, die sich aus den Daten der experimentell bestimmten Dichtewerte verschiedener binärer Lösungen ergeben, wurden diese temperaturabhängigen Korrelationskoeffizienten hergeleitet (Tab. 2.2). Durch dieses Vorgehen ist es nach /RAU 05/ möglich, das gesamte molare Lösungsvolumen über einen additiven Ansatz zu bestimmen. Das gesamte Volumen der Lösung (Formel (2.12)) muss über die Molalitäten und den Korrelationskoeffizienten K_{bin} der einzelnen Komponenten der Lösung (NaCl, KCl, $MgSO_4$) sowie dem separat berechneten molaren Volumen von $MgCl_2$ ermittelt werden (Formel (2.13)) /RAU 05/.

Tab. 2.2 Korrelationskoeffizient K_{bin} [-] der einzelnen Komponenten für verschiedene Temperaturen

Temperatur [°C]	NaCl	KCl	MgSO ₄
0	21,45364	25,33545	22,42594
15	22,05934	30,34493	22,22601
25	22,36855	31,79155	18,15394
35	22,66566	31,59421	22,42524
45	22,66444	31,41201	21,23378

Um Formel (2.13) zu lösen, ist es notwendig, die Dichte der $MgCl_2$ -Lösung bei entsprechender $MgCl_2$ Masse zu kennen. Dies geschieht über die Differenz-Dichte (Δd) zwischen der Lösung und dem reinen Wasser bei gleichen Temperaturbedingungen (Formel (2.14)). Die Dichte des Wassers berechnet sich dabei aus Formel (2.15) nach /LOB 89/, die Differenz Dichte aus Formel (2.16). Die benötigten Koeffizienten A, B, C und D, die der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit dienen, werden über Formel (2.17) am Beispiel des Koeffizienten A mithilfe der Werte der Tab. 2.3 bestimmt /RAU 05/.

$$\rho_{MgCl_2} = \Delta d + \rho_0 \quad (2.14)$$

$$\rho_0 = \frac{(999,83952 + 16,945176 \times t - 7,9870401E - 3 \times t^2 - 46,170461E - 6 \times t^3 + 105,56302E - 9 \times t^4 - 280,54253E - 12 \times t^5)}{1 + 16,87985E - 3 \times t} \quad (2.15)$$

$$10^3 \cdot \Delta d = Am + Bm^{3/2} + Cm^{4/2} + Dm^{5/2}Em^{6/2} + Fm^{7/2} \quad (2.16)$$

$$A = A_0 + A_1T_c + A_2T_c^2 + A_3T_c^3 + A_4T_c^4 \quad (2.17)$$

Tab. 2.3 Werte für die Herleitung der Koeffizienten bei verschiedenen Temperaturen /RAU 05/

Koeffizienten für 0 °C				
A0: 0,03853	A1: 0,00327	A2: -0,03908	A3: -0,00782	A4: -0,01924
Koeffizienten für 15 °C				
A0: 0,00627	A1: 0,01646	A2: -0,02406	A3: -0,00139	A4: -0,1042
Koeffizienten für 25 °C				
A0: 84,65418	A1: -0,243527	A2: 0,416993E-2	A3: -0,212279E-4	A4: 0,4443581E-7
B0: -9,69883	B1: 0,66969E-1	B2: -0,136515E-2	B3: 0,446644E-5	
C0: 6,20001	C1: 0,162719E-1	C2: 0,727448E-4		
D0: -7,930272	D1: -0,576833E-2			
E0: 3,2510				
F0: -0,4518				
Koeffizienten für 35 °C				
A0: 0,05899	A1: -0,03399	A2: -0,00939	A3: -0,00969	A4: -0,0143
Koeffizienten für 45 °C				

A0: 0,06223

A1: -0,01853

A2: -0,02047

A3: -0,01012

A4: -0,02837

Im letzten Schritt (Formel (2.18)) erfolgt eine Korrelation zwischen den Differenzen der experimentellen und berechneten Dichten mit der Lösungszusammensetzung über eine mehrfach-lineare Regression /RAU 05/. Abb. 2.3 zeigt zur besseren Übersicht eine grafische Zusammenfassung der einzelnen Rechenschritte.

$$\Delta\rho = 0,04772 - 0,03909 \cdot m_{NaCl} + 0,00227 \cdot m_{KCl} - 0,00794 \cdot m_{MgCl_2} - 0,01242 \cdot m_{MgSO_4} \quad (2.18)$$

Beim Vergleich experimenteller und berechneter Werte nach /RAU 05/ (Abb. 2.2) kann eine sehr hohe Übereinstimmung mit einer Abweichung von maximal $\pm 0,008 \text{ g/cm}^3$ festgestellt werden und zeigt damit deutlich geringere Differenzen als das Modell nach /EZR 59/ (Abb. 2.1). Nachteil des Modells Voigt ist, dass Unklarheiten in den Formeln bestehen. Beispielsweise fehlen Werte für die Berechnung der Koeffizienten B, C, D, E, und F für Formel (2.16) bei Temperaturen von 0, 15, 35 und 45 °C ohne die Angabe eines Grundes. Die Anleitung zur Verwendung der Formeln erfolgt sehr sporadisch und unvollständig an mehreren Stellen des Berichtes, weshalb ein Nachrechnen bisher nicht gelungen ist.

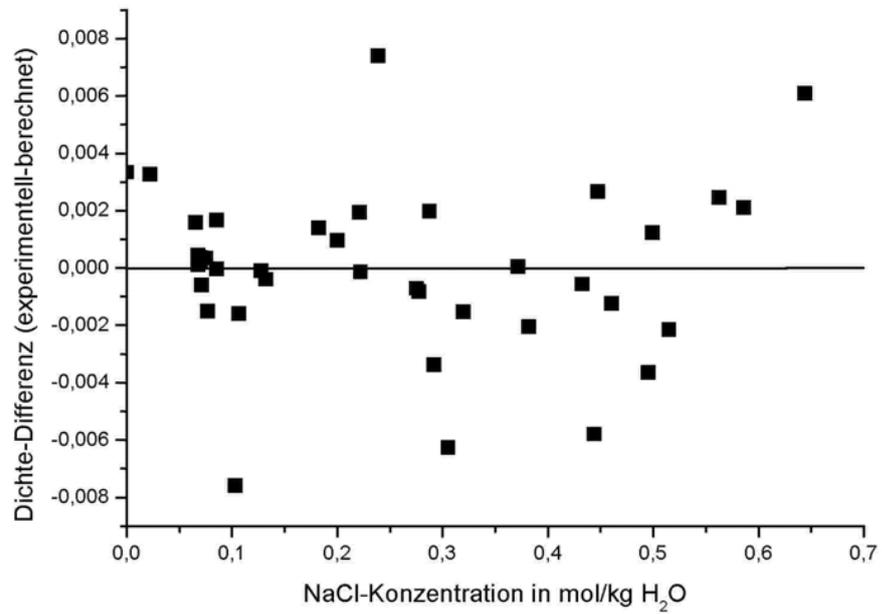


Abb. 2.2 Abweichung der berechneten Werte gemäß des Modells Voigt /RAU 05/ von experimentell bestimmten Dichtewerten [g/cm³] am Beispiel der NaCl-Konzentration der Laugen

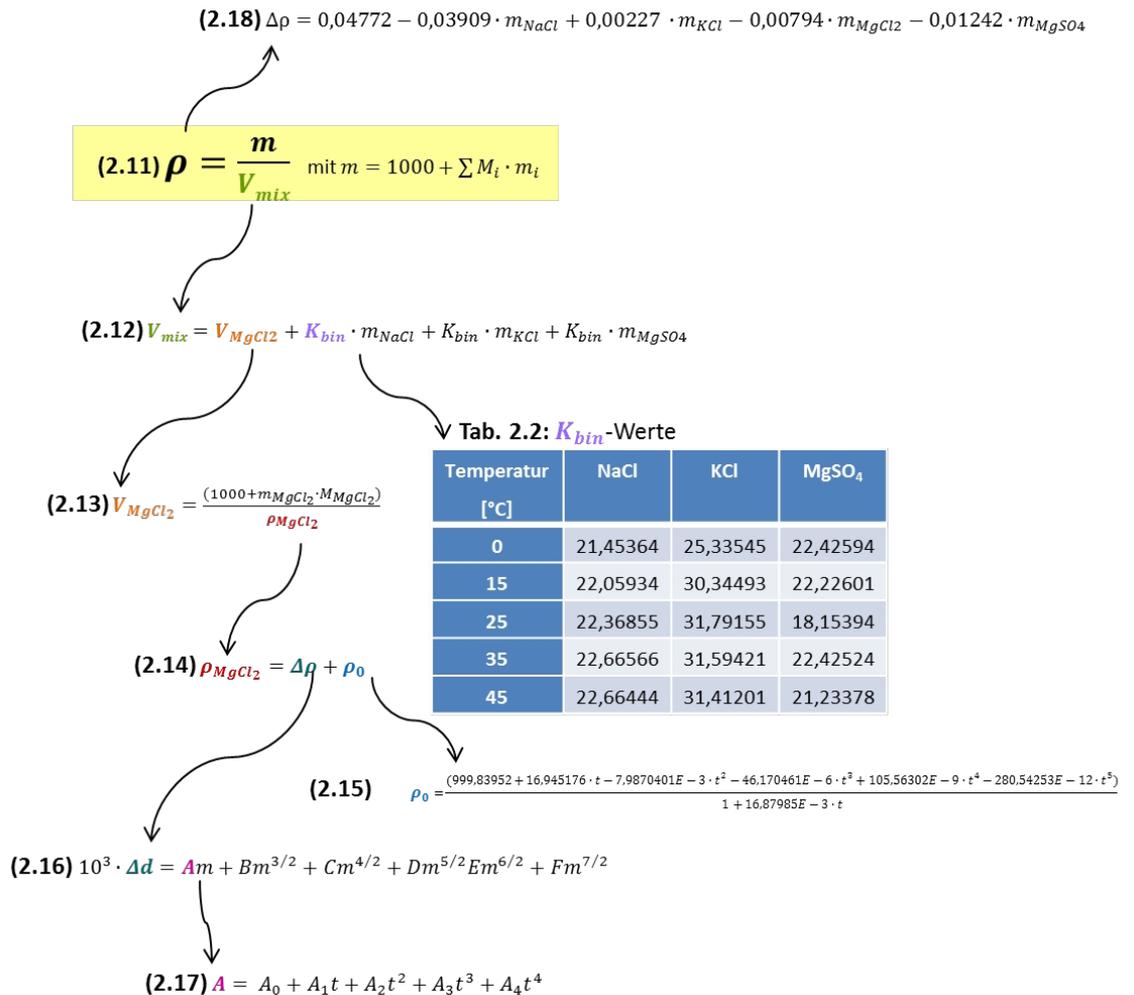


Abb. 2.3 Übersicht über die Rechenschritte für das Modell Voigt /RAU 05/

Zur Berechnung der Dichte (Formel (2.11)) müssen verschiedene Schritte erfolgen, die hier zusammenfassend abgebildet wurden. Zur Berechnung des Volumens der Mischung (Formel (2.12)) wird das Volumen von $MgCl_2$ benötigt (Formel (2.13)) sowie die Massen der anderen in der Lösung vorkommenden Salze und ihrer temperaturspezifischen Konstanten (Tab. 2.2). Die Dichte von $MgCl_2$ ist erforderlich und errechnet sich über Formel 2.15, 2.16. und 2.17. Abschließend ist eine Fehlerkorrektur mithilfe der Differenzdichte erforderlich (Formel 2.18).

2.4.3 Modell von Laliberté und Cooper

Die Berechnungsmethode von /LAL 04/ ist durch ihre massenbasierten Konzentrationsangaben speziell für ingenieurtechnische Fragestellungen geeignet. Grundlegende Annahme des Modells ist, dass die Summe der Volumina aller Komponenten in der Mischung zusammen mit dem Volumen des Wassers das Gesamtvolumen der Lösung

ergibt (Formel (2.19)). Es wird somit von idealen Komponenten und Mischungen ohne Wechselwirkungen ausgegangen /LAL 04/. Nur bei stark verdünnten Lösungen können diese Wechselwirkungen jedoch tatsächlich vernachlässigt werden /ATK 06/.

Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von Dichte bzw. Volumen wird in den Formeln (2.21) bis (2.24) berücksichtigt. Generell wird der Einfluss der Druckabhängigkeit von den Autoren als gering eingeschätzt und ist daher nicht berücksichtigt /LAL 04/.

Um die empirischen Koeffizienten c_0 bis c_4 zu bestimmen, wurde zuerst das scheinbare spezifische Volumen $\bar{V}_{app,i}$ der Komponente i in kg/m^3 durch Formel (2.20) für alle experimentell analysierten Datenpunkte bestimmt. Dafür werden neben dem Massenanteil w_i der Komponente i , die Dichte der Lösung ρ_s sowie des Wassers ρ_0 benötigt. Hierfür muss zudem die Dichte des Wassers gemäß der Formel (2.24) nach Kell (1975) bestimmt werden, wobei die Temperatur in $^\circ\text{C}$ eingegeben wird. Während die Koeffizienten c_0 und c_1 in kg/m^3 angegeben werden, ist c_2 dimensionslos. Dem Koeffizient c_3 wird die Einheit $^\circ\text{C}^{-1}$ zugewiesen und c_4 $^\circ\text{C}$. Diesen wurden in diesem Vorgang Anfangswerte zugewiesen, welche schrittweise angepasst wurden. Eine ausführliche Tabelle mit den Koeffizienten für 59 verschiedene Elektrolyte ist in /LAL 04/ gegeben. Eine Dichteberechnung erfolgte gemäß Formel (2.22) /LAL 04/.

Die Formel (2.21) ist dafür geeignet, scheinbare Volumen zur Dichteberechnung für verschiedene Mischungen zu berechnen. Bei hohen Ionenstärken kommt es dabei jedoch zu deutlichen Abweichungen gegenüber experimentellen Werten, weshalb eine Korrektur entsprechend der Formel (2.23) erfolgen muss. Für einige Systeme war es den Autoren nicht möglich, Dichten repräsentativ wiederzugeben, ihre Standardabweichungen übersteigen die aller anderen Systeme um das Sechsfache. Aus diesem Grund sind folgende Systeme für das Modell ausgenommen: $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MnSO}_4$ und $\text{MnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

Sollen nun andere als die zur Bestimmung der Koeffizienten verwendeten Lösungen berechnet werden, müssen die Formeln auf ihre Anwendbarkeit überprüft werden. Die Interpolation von Massenanteilen ($\omega_i \leq 0,25$ oder $\omega_i > 0,55 \text{ kg/m}^3$) liefert Ergebnisse mit akzeptierbaren Fehlern, wohingegen dies auf eine Extrapolation ($\omega_i \leq 0,4 \text{ kg/m}^3$) nicht zutrifft. Für das quinäre System Na-K-Mg-Ca-Cl wurde bei der Verwendung von Formel (2.23) eine Standardabweichung von $0,97 \text{ kg/m}^3$ und ein „Residuum der mittleren Dichte“ von $-3,64 \text{ kg/m}^3$ bestimmt /LAL 04/.

$$V_{mix} = V_w + \sum_i V_i \quad (2.19)$$

$$\bar{V}_{app,i} = \frac{1 - \frac{\rho_s(1 - \omega_i)}{\rho_0}}{\rho_s \omega_i} \quad (2.20)$$

$$\bar{V}_{app,i} = \frac{\omega_i + c_2 + c_3 T_c}{(c_0 \omega_i + c_1) e^{(0,000\ 001(t+c_4)^2)}} \quad (2.21)$$

$$\rho_s = \frac{1}{\omega_w \times \bar{V}_w + \sum_i \omega_i \times \bar{V}_{app,i}} \quad (2.22)$$

$$\bar{V}_{app,i} = \frac{(1 - \omega_w) + c_2 + c_3 T_c}{(c_0(1 - \omega_w) + c_1) e^{(0,000\ 001(t+c_4)^2)}} \quad (2.23)$$

$$\rho_0 = \quad (2.24)$$

$$\frac{(((((-2,8054253 \cdot 10^{-10} \cdot T_c + 1,0556302 \cdot 10^{-7}) \cdot T_c - 4,6170461 \cdot 10^{-5}) \cdot T_c - 0,0079870401) \cdot t + 16,945176) \cdot T_c + 999,83952)}{1 + 0,01687985 \cdot T_c}$$

2.4.4 Pitzer Ionen-Wechselwirkungsmodell

/KRU 96/ beschreibt das Gesamtvolumen einer Lösung anhand von Formel (2.6) mithilfe des Debye-Hückel-Parameters sowie einiger anderer Pitzer Parameter, den volumetrischen Ionen-Wechselwirkungsparametern B , C , α und β (Formel (2.25) bis (2.27)) /KRU 95/, /KRU 96/, /MOO 07/. Die Bezeichnungen M und X stehen hier für Kationen bzw. Anionen.

$$V_{gesamt} = n_w V_w^0 + n_i \bar{V}_i^0 + \nu |z_M z_X| \left(\frac{A_v}{2b} \right) \ln(1 + b\sqrt{I}) + 2RT v_M v_X m [B_{MX}^V + m v_M z_M C_{MX}^V] \quad (2.25)$$

$$B_{MX}^V = \left(\frac{\partial B_{MX}}{\partial p} \right)_{T_k} \quad (2.26)$$

$$= \beta_{MX}^{(0)V} + \beta_{MX}^{(1)V} \cdot \left(\frac{2}{\alpha_1^2 I} \right) \cdot \left[1 - \left((1 + \alpha_1 \sqrt{I}) \cdot \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) \right) \right] + \beta_{MX}^{(2)V} \cdot \left(\frac{2}{\alpha_2^2 I} \right) \cdot \left[1 - \left((1 + \alpha_2 \sqrt{I}) \cdot \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \right) \right]$$

$$C_{MX}^V = \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial p} \right)_{T_k} = \frac{\left(\frac{\partial C_{MX}^\varphi}{\partial p} \right)_{T_k}}{2 \cdot |z_M z_X|^{0,5}} \text{ mit } \partial C_{MX}^\varphi = 2 \cdot |z_M z_X|^{0,5} C_{MX} \quad (2.27)$$

Das Pitzer-Modell wurden durch Nachrechnung experimenteller Werte von verschiedenen Autoren überprüft bzw. Parameter korrigiert. Hier sind vor allem zu nennen:

- /MON 89/ betrachtet Mischsysteme (künstliches Totes Meer Wasser, künstliches Rotes Meer Wasser und Standard Mean Ocean Water bei 25 °C, die bestimmte mittlere Abweichung liegt bei $0,239 \pm 0,171 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
- /KRU 95/ rechnete quinäre Lösungen bei 25 °C nach, mit einer mittleren Abweichung von $0,062 \pm 0,033 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.
- /KRU 00/ wiederholte diese Berechnung für den Temperaturbereich 20 bis 40 °C mit einer mittlere Abweichung von $0,143 \pm 0,171 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.
- /ROD 13/ berechneten Wässern mit Salinitäten von 0 bis 45 g/kg Meerwasser mit Temperaturen von 0 bis 80 °C und erhielten dabei geringere Abweichungen von $\pm 0,012 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.
- /SHA 15/ berechnete die Dichte bei 25 °C mit einer mittlere Abweichung von $0,008 \pm 0,127 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ und bei 0 bis 40 °C mit einer mittlere Abweichung von $0,229 \pm 0,246 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

Zum Beispiel wurde von /MON 89/ mithilfe des Pitzer-Modells für binäre und ternäre Elektrolytlösungen ein Formalismus entwickelt, mit dem Dichte und partielles molales Volumen bei 25 °C gemeinsam berechnet werden können. Daher kann auf eine Kombination von verschiedenen Formalismen aus unterschiedlichen Quellen verzichtet werden, wodurch die Berechnung konsistent und nachvollziehbar werden. Die notwendigen Parameter für Berechnungen binärer Lösungen wurden von /MON 89/ verschiedenen Publikationen entnommen. Ternäre Lösungen mit einem gleichen Anion werden mithilfe eines Mischungs-Parameters berechnet. Das System Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-HCO₃-CO₃ wird demzufolge in 48 ternäre Subsysteme unterteilt, für welche insgesamt 60 Parameter benötigt werden /MON 89/.

Um den Formalismus neben dem Berechnen des scheinbaren molalen Volumens verschiedener Elektrolyten auch zur Berechnung der Dichte zu testen, wurden von /MON 89/ ausschließlich 18 verschiedene Lösungen bezüglich ihrer Dichte nachgerechnet und mit experimentellen Messungen verglichen. Abweichungen von bis zu $0,239 \cdot 10^{-3} \pm 0,171 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ konnten festgestellt werden /MON 89/.

Das im Rahmen dieses Vorhabens verwendete Rechenmodell von Pitzer in Kapitel 4 wurde von /KRU 95/ dargestellt und für Mischungen bei 25 °C entwickelt. Wie aufgezeigt, wird für quinäre Na-K-Mg-Ca-Cl-Systeme eine hohe Übereinstimmung mit experimentellen Messungen erzielt.

2.5 GRS-Modell (4-Parameter-Ansatz)

Durch die Erweiterung des Debye-Hückel-Ansatzes um einige ionen-unspezifische jedoch ladungsabhängige Wechselwirkungsparameter soll die Möglichkeit geschaffen werden, ein möglichst einfaches Rechenmodell aufzustellen, das jedoch gleichzeitig genauere Ergebnisse liefert, als es der bloße Einsatz des Debye-Hückel-Ansatzes ermöglicht. Dieses Modell ist bisher nur für salinare, karbonatfreie Lösungen überprüft worden /MOO 07/.

Formel (2.7) wird mit Termen ergänzt, die die relativen Anteile verschiedenwertiger Kationen und Anionen in die Formel miteinbinden (Formel (2.28)) /MOO 07/.

$$\begin{aligned}
V_{gesamt} = n_w V_w^0 + n_i \bar{V}_i^0 + n |z_M z_X| \left(\frac{A_v}{2b} \right) \ln(1 + b\sqrt{I}) + a_{+ \quad | -} \left(\sum m_+ \sum m_- \right)^{0,5} \quad (2.28) \\
+ a_{+ \quad | - -} \left(\sum m_+ \sum m_{--} \right)^1 + a_{++ \quad | -} \left(\sum m_{++} \sum m_- \right)^1 \\
+ a_{++ \quad | - -} \left(\sum m_{++} \sum m_{--} \right)^2
\end{aligned}$$

Das Gesamtvolumen der Lösung ergibt sich aus der Summe von V_0 und den Termen für a_{1-4} (Formeln (2.29) bis (2.35)). Diese Koeffizienten berechnen sich in Abhängigkeit der Molalität der vorhandenen Ionen und unter Berücksichtigung der Ladung /MOO 07/.

$$V_{gesamt} = V_0 + a_1 + a_2 + a_3 + a_4 \quad (2.29)$$

$$a_1 = 2,03383 \cdot ((m_{Na} + m_K) \cdot m_{Cl})^{\left(\frac{zm \cdot zx}{2}\right)} \quad (2.30)$$

$$a_2 = 0,12300 \cdot ((m_{Mg} + m_{Ca}) \cdot m_{SO4})^{\left(\frac{zm \cdot zx}{2}\right)} \quad (2.31)$$

$$a_3 = 0,46050 \cdot ((m_{Mg} + m_{Ca}) \cdot m_{Cl})^{\left(\frac{zm \cdot zx}{2}\right)} \quad (2.32)$$

$$a_4 = 1,22376 \cdot ((m_{Na} + m_K) \cdot m_{SO4})^{\left(\frac{zm \cdot zx}{2}\right)} \quad (2.33)$$

$$zm = \frac{(m_{Na} + m_K + 2 \cdot (m_{Mg} + m_{Ca}))}{(m_{Na} + m_K + m_{Mg} + m_{Ca})} \quad (2.34)$$

$$zx = \frac{(m_{Cl} + 2 \cdot m_{SO4})}{(m_{Cl} + m_{SO4})} \quad (2.35)$$

3 Auswahl der Lösungen

Die in diesem Kapitel dargestellten Lösungen wurden aufgrund ihrer Relevanz in Salzlagerstätten ausgewählt. Sie umfassen binäre (z. B. Na-Cl-Lösungen), ternäre (z.B. Na-Mg-Cl-Lösungen), quaternäre (z. B. Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen) und hexäre Systeme (z.B. Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-Lösungen).

3.1 NaCl-, MgCl₂- und Na-Mg-Cl-Lösungen

Grundwässer die mit Salzlagerstätten in Kontakt treten werden als NaCl-gesättigt angenommen /HER 97/, /LAR 13/. Aus diesem Grund wurden die Dichten in reinen NaCl-Lösungen berücksichtigt.

Es wurde diskutiert, Resthohlräume in der Schachanlage Asse II mit Steinsalzgrus, Magnesiumoxid und einer MgCl₂-Lösung zu verfüllen, um Gebirgsverformungen abzuschwächen /ASS 09/, /BFS 09/. In der Vorläufigen Sicherheitsanalyse Gorleben wurde angenommen, dass der Salzgrusversatz der Richtstrecken zur schnelleren Kompaktion angefeuchtet wird. Aufgrund des Auftretens von Carnallit im Salzstock Gorleben wurde hierfür eine MgCl₂-Lösung vorgesehen, da eine Auflösung des Carnallits in MgCl₂-Lauge nicht zu erwarten ist /MÜL 12/. Aus diesem Grund wurden auch Dichten reiner MgCl₂-Lösungen berücksichtigt.

Es wurden ebenso Mischungen aus NaCl- und MgCl₂-Lösungen betrachtet, da binäre Lösungen aufgrund von Gleichgewichtsprozessen zwischen der Lösung und dem Umgebungsgestein langfristig ihre Zusammensetzung ändern werden /HER 02/.

3.2 Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen

Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen wurden im Salzstock Gorleben gemessen und aus diesem Grund mitberücksichtigt. /KIE 01/ ordnete allerdings eine SO₄-enthaltende Lösung aufgrund ihres geringen SO₄-Gehaltes ebenfalls in diese Gruppe ein. In dieser Arbeit erfolgt die Einordnung in die entsprechenden Systeme aufgrund der tatsächlich vorkommenden Ionen (Na, K, Mg, Ca, Cl oder SO₄) und nicht ihrer dominierenden Komponenten.

3.3 Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-Lösungen

In Salzlagerstätten treten zumeist quinäre und hexäre Lösungen auf. Aus diesem Grund ist es notwendig, bei Modellrechnungen die für die Salzlagerstätte typischen Gleichgewichtslösungen zu betrachten sowie deren Mischungen. So haben /HAG 03/ Modellrechnungen zur Untersuchung von Korrosion von Salzbeton durchgeführt. Dabei wurde neben der IP21-Lösung auch die Mischreihe zur NaCl-CaSO₄-Lösung untersucht.

Die Charakterisierung der gesättigten Lösungen charakterisieren und die Verwendung ungesättigter Lösungen in dieser Arbeit, wird im Folgenden näher erläutert.

3.3.1 Ungesättigte Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-Lösungen

Verschiedene hexäre Lösungen, die nicht gesättigt sein müssen, aber alle Hauptionen enthalten, wurden hier zusammengefasst. Die betrachteten Lösungen bestehen überwiegend aus NaCl- bzw. MgCl₂-. Ihre Zusammensetzungen sind in Tab. A.5 zusammengefasst.

3.3.2 Gesättigte Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-Lösungen (IP21-Lösung)

Eine IP21-Lösung befindet sich im Gleichgewicht mit Polyhalit (K₂MgCa₂(SO₄)₄), Halit (NaCl), Carnallit (KMgCl₃), Kainit (KMgSO₄) sowie Sylvit (KCl) und stellt damit ein hexäres Mischsystem dar. Wohingegen eine quinäre Q-Lösung nicht mit Polyhalit in Kontakt steht und somit kein Ca²⁺ enthält. Diese beiden Lösungen sind relevant in Kalilagerstätten, in denen hohe MgCl₂-Gehalte erwartet werden können /HER 97/, /HER 00/. Eine Q- bzw. IP21-Lösung ist im Zuge von Hartsalzauflösungen i. d. R. zu erwarten, sofern die Ausgangslösung Kieserit-untersättigt war und dieses Mineral verfügbar ist. Bis diese Lösungen erreicht werden, ergibt sich eine Abfolge zahlreicher Auflösungs- und Ausfällungsprozesse, welche durch die genannte Ausgangssituation angetrieben wird /HER 99/. Nach /HER 99/ stellt das hexäre System das naturnähere dar, da immer mit dem Vorkommen von Anhydrit und Polyhalit in einer Salzlagerstätte zu rechnen ist.

Vor allem die IP21-Lösung wird, aufgrund ihrer Relevanz für Untertagedeponien und Endlager radioaktiver Abfälle im Wirtsgestein Salz, zur Untersuchung der Glaskorrosi-

on und Korrosion von Salzbeton verwendet /KIE 01/, /HAG 03/, /MEY 04/. Das exakte Nachbilden der theoretisch ermittelten Zusammensetzung von gesättigten Lösungen ist mit Ungenauigkeiten infolge der trägen Reaktionskinetik und der hygroskopischen Eigenschaften der Minerale behaftet. Die Tab. 3.1 gibt beispielhaft einige experimentelle Zusammensetzungen für Lösung am IP 21 wieder. Eine ausführliche Auflistung ist in Tab. A.5 zu finden. Die Bezeichnung IP21 resultiert aus einer Tabelle, die von /EUG 80/ vermutlich erstmals verwendet wurde.

Tab. 3.1 Gemessene Zusammensetzungen von IP21-Lösungen verschiedener Autoren bei 25 °C; Dichte experimentell bestimmt (Auszug aus Tab. A.5)

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]					
V-9	/MEY04/	14,1	25	1,2930	0,4630	0,5560	4,2500	0,0010	8,8920	0,3140
V-10	/SAN02/	13,8	25	1,2950	0,46	0,64	4,07	0,0063	8,68	0,2800
V-11	/HER97/	13,6	25	1,2953	0,354	0,3950	4,224	0,0010	8,8210	0,2770

4 Vergleich verschiedener Rechenmodelle anhand experimenteller Daten

In diesem Kapitel werden drei verschiedene Modelle zur Dichteberechnung verglichen und ihre Übereinstimmung mit experimentell erfassten Daten überprüft. Die hier dargestellten Ergebnisse werden anschließend in Kapitel 5 diskutiert und in Kapitel 6 zusammengefasst.

Für den Vergleich der Anwendbarkeit der Ansätze müssen neben dem GRS-Modell weitere Modelle ausgewählt werden. Das Modell Voigt (siehe Kap. 2.4.2) bezieht sich ausschließlich auf binäre, an Halit und Carnallit gesättigte Systeme. Eine umfangreiche Modellüberprüfung sowie eine Erweiterung des Koeffizienten K_{bin} für die verschiedenen Salze und Temperaturen wären erforderlich, um den Ansatz auch auf binäre, ternäre und hexäre Systeme anzuwenden. Dies erwies sich im Rahmen des Vorhabens als nicht durchführbar. Der Ansatz von Laliberté und Cooper (siehe Kapitel 2.4.3) ist gültig für die untersuchten binären bis quinären Lösungssysteme, eignet sich jedoch nicht für Extrapolation. Aus diesem Grund ist eine Anwendung auf Lösungen mit stark variierenden Zusammensetzungen und Ionenstärken nicht ohne vorheriges Anpassen der Koeffizienten möglich. Da weiterhin die Originalpublikation von Ezrochi /EZR 59/ nicht eingesehen werden konnte, wird auf die Verwendung dieses Ansatzes verzichtet und im Folgenden auf den Pitzer- und Debye-Hückel-Ansatz (DH-Modell) als vergleichende Modelle beschränkt. Für eine umfassende Diskussion werden jedoch alle Modelle herangezogen (siehe Kapitel 5.5).

Der Vergleich der Ansätze findet mit experimentell bestimmten Lösungen mit Ionenstärken von 0,5 bis 17,4 mol/kg H₂O angewandt. Die in diesen Lösungen gemessenen Dichten liegen zwischen 1,0147 und 1,3351 g/cm³ bei 25 °C. Ausschließlich für Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen wurden zusätzlich eine Temperatur von 20, 30 und 40 °C berücksichtigt. Auf eine Bewertung der Messfehler musste aufgrund der Datenfülle und teils wegen fehlender Angaben verzichtet werden.

4.1 Berechnung des Mittelwerts und der Standardabweichung

Lösungen eines Systems mit unterschiedlichen Zusammensetzungen wurden berechnet und ihre Differenzen zu den gemessenen Werten erfasst. Die mittlere Abweichung

wurde über Formel (4.1) bestimmt. Anschließend wurde die Standardabweichung des Mittelwerts über Formel (4.2) gebildet.

$$\bar{\varnothing} = \frac{x_1 + x_n}{n} \quad (4.1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{\varnothing})^2 + (x_n - \bar{\varnothing})^2}{(n - 1)}} \quad (4.2)$$

4.2 NaCl-, MgCl₂- und Na-Mg-Cl-Lösungen

NaCl-Lösungen

Bei der linearen Auftragung der experimentell bestimmten Dichte (1,02 – 1,20 g/cm³) gegenüber der Ionenstärke von NaCl-Lösungen (1 bis 6,1 mol/kg H₂O) ist ein linearer Anstieg erkennbar (Abb. 4.1). Eine sehr hohe Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und dem GRS- sowie dem Pitzer-Modell kann im Vergleich zum DH-Modell festgestellt werden. Das DH-Modell zeigt bei Ionenstärken > 2 mol/kg H₂O zunehmende Abweichungen.

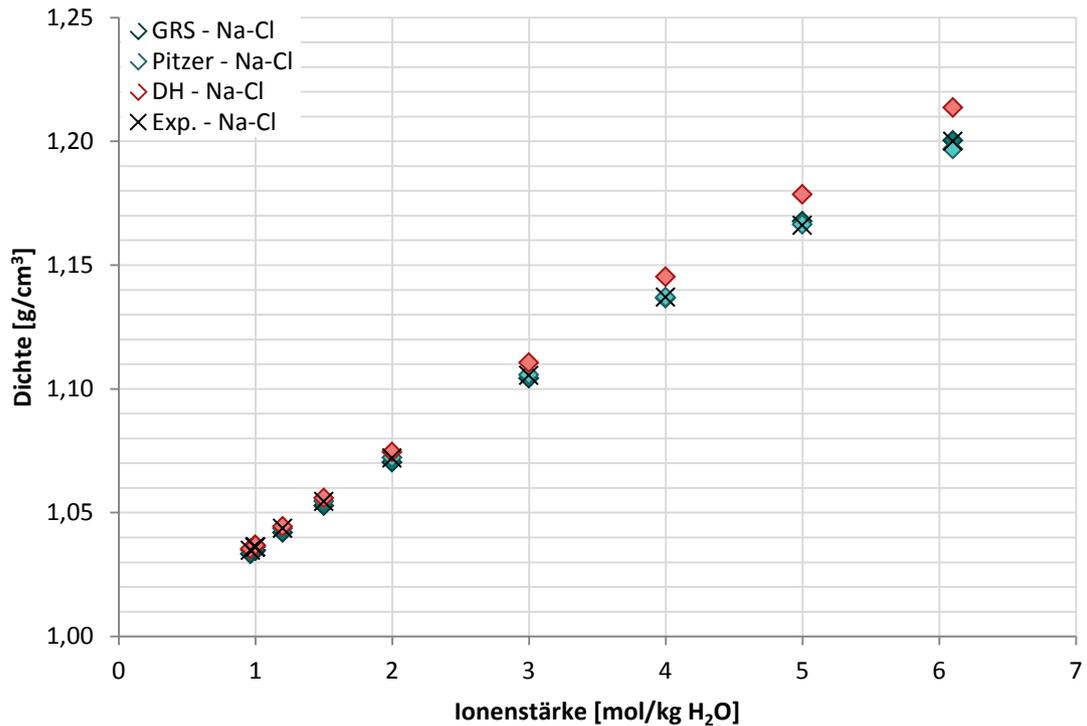


Abb. 4.1 Berechnete und gemessene Dichten gegen die Ionenstärke von Na-Cl-Lösungen bei 25 °C

Die Entwicklung der absoluten Abweichungen in g/cm^3 bestätigt diese Aussage. Geringe Abweichungen sind für das GRS- und Pitzer-Modell mit $0,305 \cdot 10^{-3}$ bis $0,002 \text{ g/cm}^3$ bzw. $0,020 \cdot 10^{-3}$ bis $0,328 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ zu verzeichnen. Für das DH-Modell schwanken die Abweichungen zwischen $0,595 \cdot 10^{-3}$ und $0,014 \text{ g/cm}^3$ mit einer Zunahme die Abweichungen ab einer Ionenstärke von 2 mol/kg H_2O .

Bei Betrachtung aller Lösungen des Na-Cl-Systems, ist zu sehen, dass das DH-Modell Abweichungen von $0,004 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ besitzt. Für das GRS-Modell beträgt sie $0,001 \pm 0,483 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ und für das Pitzer-Modell $0,120 \cdot 10^{-3} \pm 0,127 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

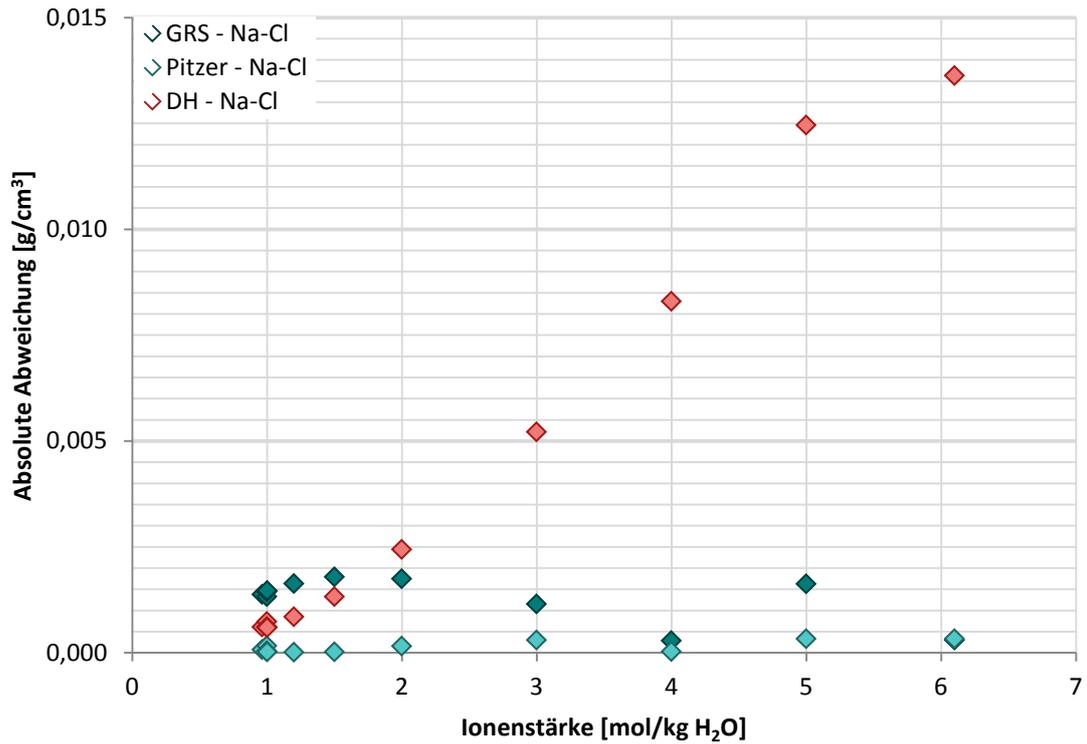


Abb. 4.2 Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-Cl-Lösungen bei 25 °C

MgCl₂-Lösung

In Abb. 4.3 ist die Ionenstärke gegen die Dichte verschiedener binärer Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C aufgetragen. Ionenstärken zwischen 0,9 und 17,4 mol/kg H₂O sind vertreten. Die Dichten liegen zwischen 1,02 und 1,34 g/cm³. Ein annähernd linearer Anstieg der Dichte ist zu erkennen, wobei die Steigung der Dichtewerte mit zunehmender Ionenstärke abnimmt.

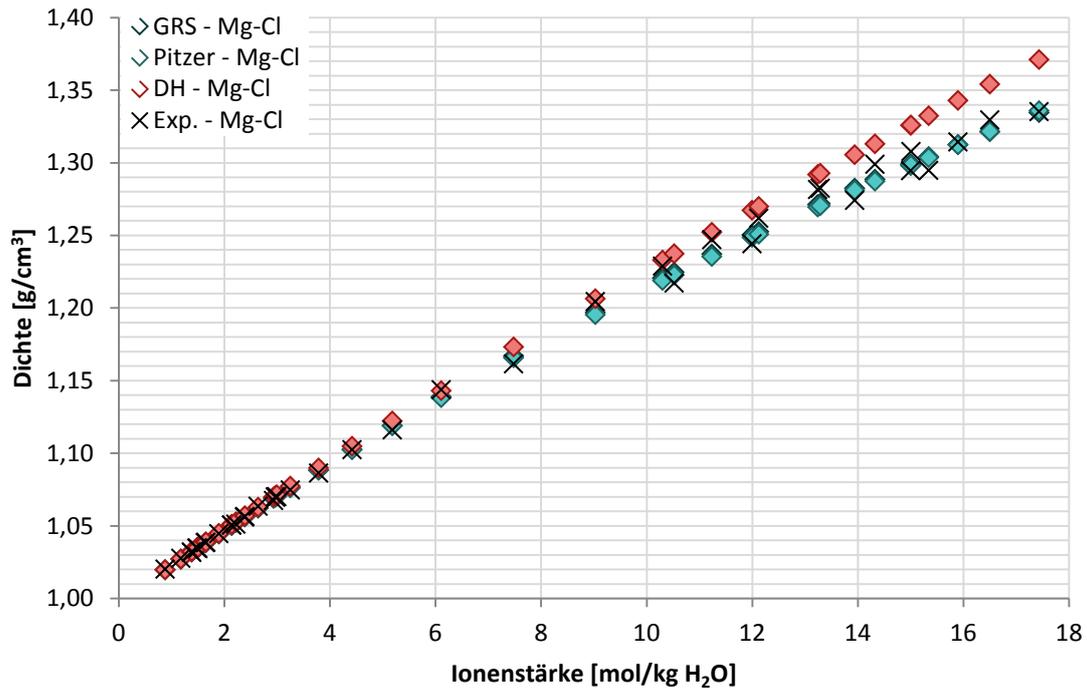


Abb. 4.3 Berechnete und gemessene Dichten gegen die Ionenstärke von Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C

Die Differenz der gemessenen zu den berechneten Dichten als absolute Abweichung ist in Abb. 4.4 gegen die Ionenstärke aufgetragen. Die minimale Abweichung des DH-Modells beträgt $0,086 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ bei einer Ionenstärke von 1,4 mol/kg H₂O, maximal erreicht die Abweichung einen Wert von $0,036 \text{ g/cm}^3$ bei einer Ionenstärke von 17,4 mol/kg H₂O. Die Abweichungen des GRS-Modells schwanken zwischen $0,050 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ bei 1,9 mol/kg H₂O und $0,010 \text{ g/cm}^3$ bei 11,2 mol/kg H₂O. Das Pitzer-Modell zeigt mit $0,004 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ bei 2,4 mol/kg H₂O und $0,012 \text{ g/cm}^3$ bei 14,3 mol/kg H₂O die geringste Abweichung.

Die Übereinstimmung aller Modelle mit den experimentell ermittelten Dichten ist bis zu einer Ionenstärke von ca. 6 mol/kg H₂O hoch. Darüber ist die Berechnung der Dichte mit dem DH-Modell aufgrund des offensichtlichen nicht-linearen Verhaltens der experimentell gemessenen Dichten bei steigender Ionenstärke zunehmend abweichend. Ein exponentieller Anstieg der Abweichung ist zu verzeichnen, dessen Werte ab einer Ionenstärke von 8 mol/kg H₂O oberhalb von $0,01 \text{ g/cm}^3$ liegen. Der berechnete Dichtewert unterscheidet sich somit bereits in der zweiten Nachkommastelle vom tatsächlich gemessenen.

Im Gegensatz dazu geben das Pitzer- und GRS-Modell die Dichten mit einer geringeren Abweichung wieder. Ihre Abweichungen erreichen maximale Werte bei Ionenstärken von 10 und 14 mol/kg H₂O mit Werten die 0,012 g/cm³ nicht übersteigen.

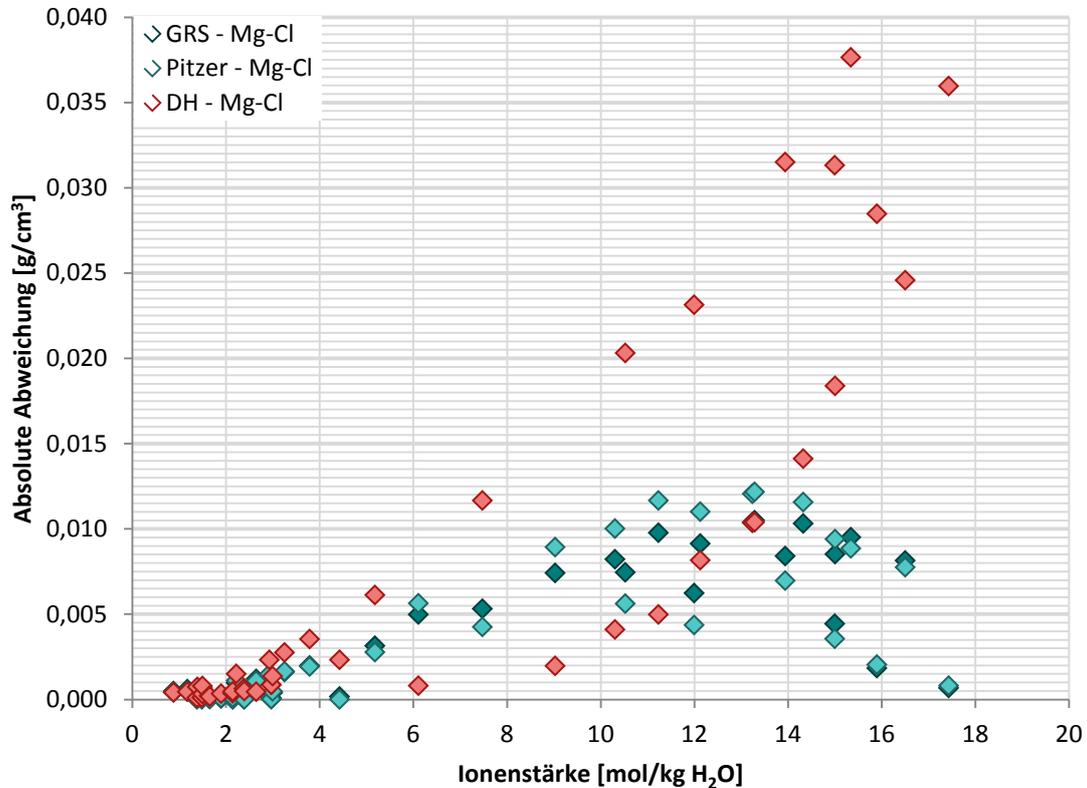


Abb. 4.4 Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C

Der Mittelwert der absoluten Abweichung ergibt gemeinsam mit der Angabe der maximalen Streuung der Werte, berechnet als Standardabweichung, die Genauigkeit einer Messung an. Während die Genauigkeiten des GRS- und Pitzer-Modells mit $0,0036 \pm 0,0042 \text{ g/cm}^3$ und $0,0035 \pm 0,0039 \text{ g/cm}^3$ relativ ähnlich sind, zeigt das DH-Modell mit $0,0082 \pm 0,0113 \text{ g/cm}^3$ eine niedrigere Genauigkeit an.

Na-Mg-Cl-System

In Abb. 4.5 sind die Ergebnisse ternärer Na-Mg-Cl Mischungen bei 25 °C dargestellt. Betrachtet werden Lösungen zwischen einer Dichte von 1,01 g/cm³ und 1,21 g/cm³, bei Ionenstärken von 0,6 bis 10,0 mol/kg H₂O.

Die Ergebnisse des DH-Modells liegen bei niedrigen Ionenstärken nahe an den experimentell gemessenen Werten. Ab einer Ionenstärke von $> 1,5 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ befinden sie sich jedoch oberhalb der gemessenen Werte, während die Übereinstimmung des GRS- und des Pitzer-Modells deutlich höher sind.

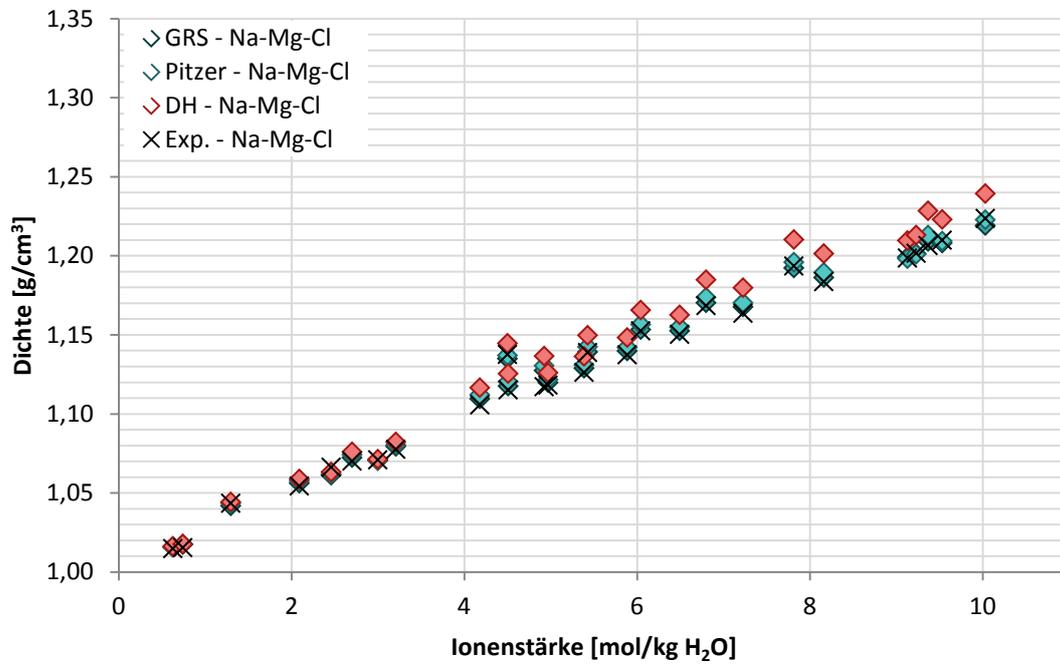


Abb. 4.5 Berechnete und gemessene Dichten verschieden konzentrierter Na-Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C

Abb. 4.6 zeigt die absolute Abweichung in g/cm^3 gegen die Ionenstärke aufgetragen. Die minimale Abweichung des DH-Modells beträgt $0,547 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ bei einer Ionenstärke von $3,0 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$, maximal erreicht er $0,022 \text{ g/cm}^3$ bei einer Ionenstärke von $9,4 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ und steigt mit zunehmender Ionenstärke linear an. Die Abweichungen des Pitzer-Modells schwanken zwischen $0,130 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ bei $1,3 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ und $0,013 \text{ g/cm}^3$ bei $4,9 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$. Das GRS-Modell zeigt mit $0,091 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ bei $9,1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ und $0,010 \text{ g/cm}^3$ bei $4,9 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ die geringste Abweichung (siehe auch Tab. 4.1). Dementsprechend ist die Genauigkeit mit $0,0024 \pm 0,0020 \text{ g/cm}^3$ beim GRS-Modell am höchsten. Das Pitzer-Modell weist eine Genauigkeit von $0,0364 \pm 0,0029 \text{ g/cm}^3$ auf, während das DH-Modell mit $0,0103 \pm 0,0066 \text{ g/cm}^3$ eine deutlich niedrigere Genauigkeit besitzt.

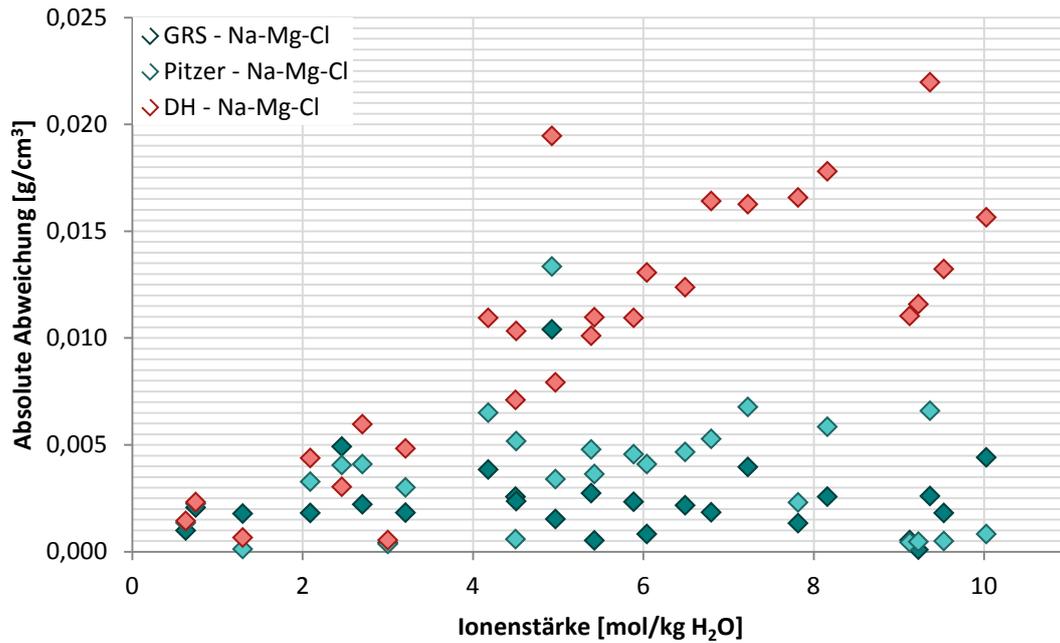


Abb. 4.6 Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C

Die Daten für Na-Mg-Cl-Lösungen entstammen aus /QIB 10/ und /ZEZ 14/, wobei jeweils Lösungen mit Ionenstärken von ca. 1 bis 10 mol/kg H₂O vertreten sind (vgl. Tab. A.3 und Tab. A.8). Dennoch ist ein Unterschied in der Genauigkeit für das Pitzer-Modell festzustellen. Während diese für die Werte von /QIB 10/ bei $0,005 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ liegt, beträgt sie für die Werte von /ZEZ 14/ $0,473 \cdot 10^{-3} \pm 0,211 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (Tab. 4.1).

Tab. 4.1 Mittelwerte und Standardabweichung der Rechenmodelle

		Pitzer-Modell	GRS-Modell	DH-Modell
Mittelwert [g/cm ³]	/ZEZ 14/	$0,473 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,010
	/QIB 10/	0,005	0,003	0,011
	Zusammen	0,004	0,002	0,011
Standardabweichung [g/cm ³]	/ZEZ 14/	$0,211 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,006
	/QIB 10/	0,003	0,002	0,009
	Zusammen	0,003	0,002	0,006

4.3 Na-K-Ca-Mg-Cl-Lösungen

Es wurden verschiedene Na-K-Ca-Mg-Cl-Mischungen bei Temperaturen von 20, 25, 30 und 40 °C betrachtet. Aufgrund der Anzahl der Daten wird auf eine detaillierte Darstellung der Messungen bei 25 °C verzichtet, aber auf die Temperaturabhängigkeit der Abweichung aller Analysen eingegangen. Abb. 4.7 stellt die Dichte verschiedener quinärer Mischungen bei 25 °C aufgetragen gegen die Ionenstärke dar, die die Komponenten Na, K, Mg, Ca und Cl enthalten. Ionenstärken zwischen 8,5 und 9,6 mol/kg H₂O sind vertreten. Die Dichten schwanken zwischen 1,20 und 1,25 g/cm³. Die Werte des Pitzer-Modells am besten mit den experimentellen Werten übereinstimmen, die Werte des DH-Modells weichen am deutlichsten ab.

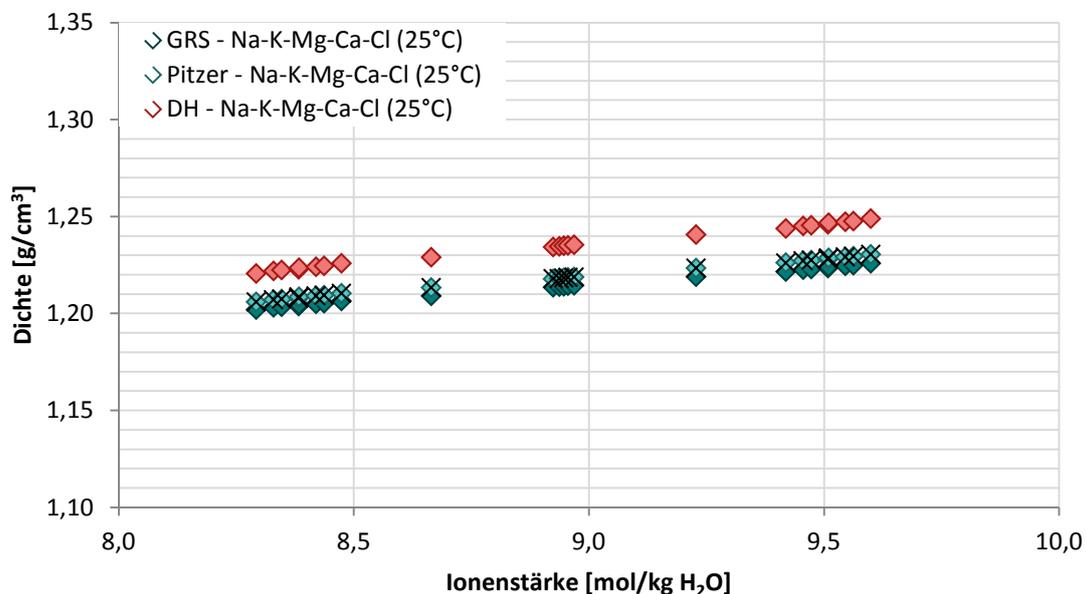


Abb. 4.7 Berechnete und gemessene Dichten verschieden konzentrierter Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 25 °C

Abb. 4.8 zeigt die absolute Abweichung in g/cm³ gegen die Ionenstärke bei 25 °C. Dabei ist erkennbar, dass das DH-Modell mit Abweichungen zwischen 0,015 g/cm³ bei einer Ionenstärke von 8,3 mol/kg H₂O und 0,018 g/cm³ bei 9,6 mol/kg H₂O deutlichsten abweicht. Die Abweichung des GRS-Modells liegt mit 0,004 g/cm³ bei 8,3 mol/kg H₂O und 0,005 g/cm³ bei 9,6 mol/kg H₂O ebenfalls noch höher als der des Pitzer Modells mit 0,004 · 10⁻³ g/cm³ bei 8,4 mol/kg H₂O und 0,074 · 10⁻³ g/cm³ bei 9,0 mol/kg H₂O.

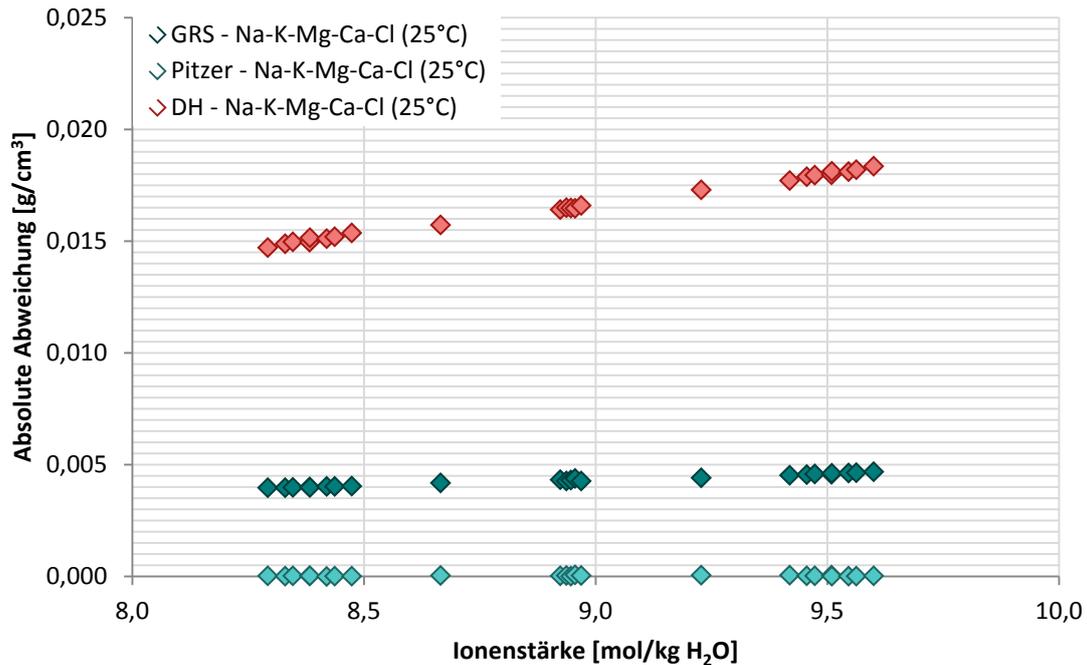


Abb. 4.8 Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 25 °C

Wird die Abweichung nun gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 4.9), wird eine Abhängigkeit der Abweichung gegenüber dieser erkennbar. Während die Abweichungen des Pitzer- und GRS-Modells mit steigender Temperatur zunehmen, verbessern sich die Werte des DH-Modells. Dabei zeigt das Pitzer-Modell mit Werten zwischen $0,004 \cdot 10^{-3}$ und $0,611 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ die geringsten Abweichungen, wohingegen das DH-Modell mit $0,012$ und $0,020 \text{ g/cm}^3$ die höchsten Abweichungen zeigt, tendenziell abnehmend mit steigender Temperatur. Das GRS-Modell weist Abweichungen mit $0,003$ und $0,008 \text{ g/cm}^3$ auf, mit minimalen Werten bei 20 °C und der höchsten Abweichung bei 40 °C.

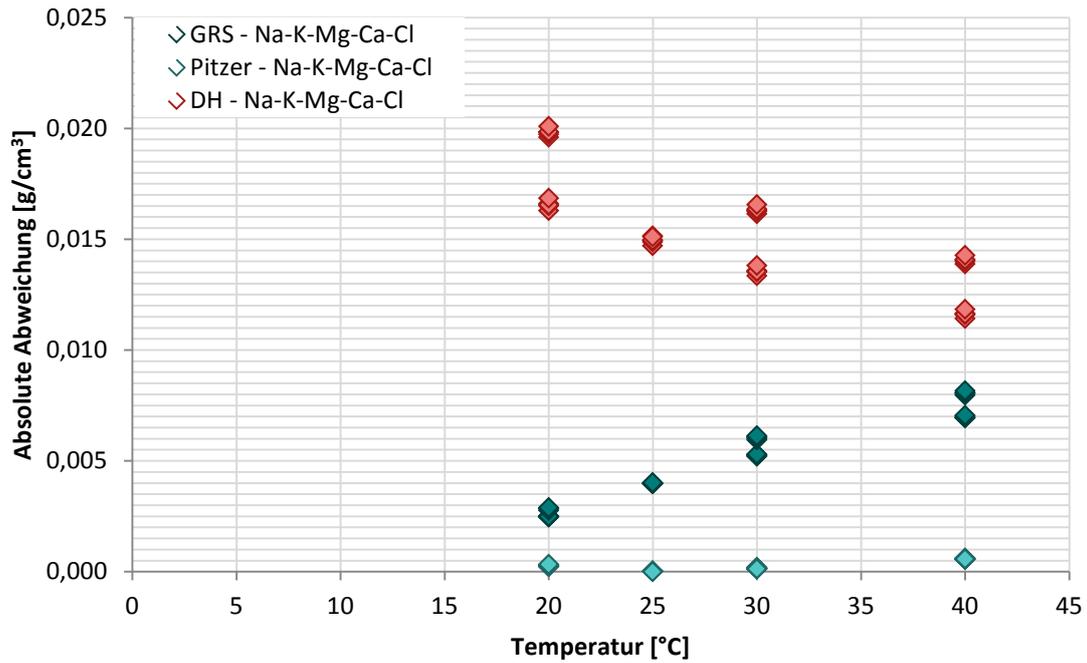


Abb. 4.9 Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 20, 25, 30 und 40 °C

Tab. 4.2 listet die Mittelwerte und Standardabweichungen der Modelle bei verschiedenen Temperaturen auf. Das Pitzer-Modell zeigt hierbei neben dem geringsten Mittelwert, über die geringe Standardabweichung auch eine minimale Streuung der Werte. Die Genauigkeit der berechneten Werte ist damit am höchsten, gefolgt vom GRS-Modell. Das DH-Modell zeigt die geringste Genauigkeit.

Tab. 4.2 Mittelwerte und Standardabweichung der Rechenmodelle für verschiedene Temperaturen

	Temperatur [°C]	Pitzer-Modell	GRS-Modell	DH-Modell
Mittelwert [g/cm ³]	20	0,267 · 10 ⁻³	0,003	0,018
	25	0,028 · 10 ⁻³	0,004	0,017
	30	0,148 · 10 ⁻³	0,006	0,015
	40	0,574 · 10 ⁻³	0,008	0,013
Standardabweichung [g/cm ³]	20	0,035 · 10 ⁻³	0,189 · 10 ⁻³	0,002
	25	0,018 · 10 ⁻³	0,261 · 10 ⁻³	0,001
	30	0,027 · 10 ⁻³	0,421 · 10 ⁻³	0,001
	40	0,019 · 10 ⁻³	0,571 · 10 ⁻³	0,91

4.4 Ungesättigte und gesättigte Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-Lösungen

Abb. 4.10 stellt die Dichte verschiedener hexärer Mischungen bei 25 °C gegen die Ionenstärke aufgetragen dar, die die Komponenten Na, K, Mg, Ca, Cl und SO₄ enthalten. Ionenstärken zwischen 0,5 und 17,3 mol/kg H₂O sind vertreten. Dichten schwanken zwischen 1,02 und 1,33 g/cm³. Mit zunehmender Ionenstärke lässt die Prognostizierbarkeit der experimentellen Werte mithilfe von Rechenmodellen nach. Im Allgemeinen ist zu sehen, dass das DH-Modell die geringsten Übereinstimmungen mit realen Werten aufweist und Ungenauigkeiten bei allen Modellen für hohe Ionenstärken zu erwarten sind.

Es ist zu sehen, dass das DH-Modell Abweichungen von 0,021 ± 0,022 g/cm³ aufweist. Ferner wird deutlich, dass auch die Werte des GRS-Modells von den tatsächlich gemessenen mit 0,008 ± 0,014 g/cm³ abweichen (Abb. 4.11). Das Pitzer-Modell weist mit 0,003 ± 0,004 g/cm³ geringere Abweichungen auf.

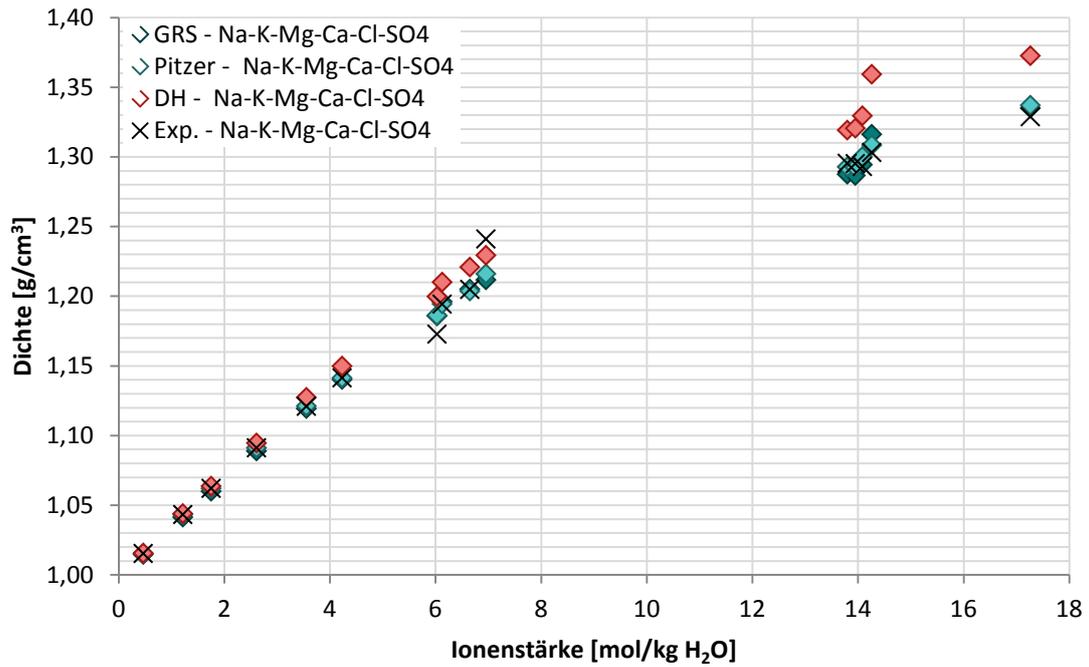


Abb. 4.10 Berechnete und gemessene Dichten verschieden konzentrierter Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-Lösungen bei 25 °C

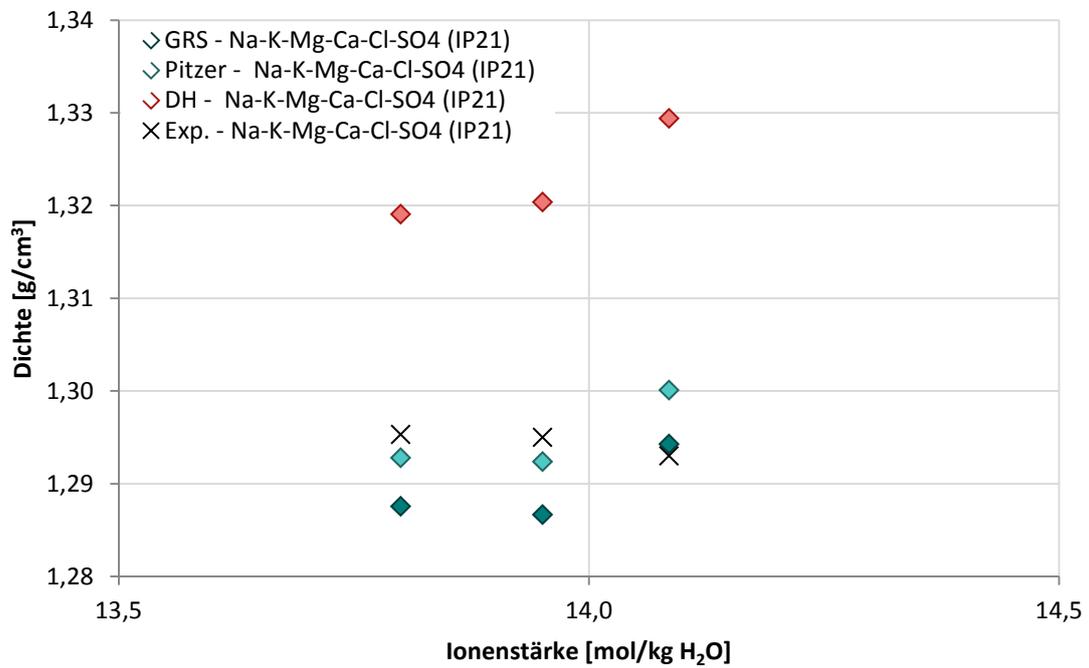


Abb. 4.11 Berechnete und gemessene Dichten gesättigter Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-Lösungen (IP21-Lösungen) bei 25 °C

In Abb. 4.12, welches die absolute Abweichung in g/cm^3 gegen die Ionenstärke zeigt, ist die Zunahme der Abweichung mit steigender Ionenstärke deutlich zu sehen. Trotz eines komplexen Systems mit vielen Komponenten ist eine geringe Abweichung bei Ionenstärken $< 6 \text{ mol}/\text{kg H}_2\text{O}$ für das GRS- und Pitzer-Modell zu beobachten. Darüber hinaus sind für diese Modelle Abweichungen $> 0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$ vereinzelt möglich. Während die Abweichungen des Pitzer-Modells zwischen $0,028 \cdot 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$ bei Ionenstärken von $0,5 \text{ mol}/\text{kg H}_2\text{O}$ und $0,014 \text{ g}/\text{cm}^3$ bei Ionenstärken von $6,0 \text{ mol}/\text{kg H}_2\text{O}$ schwankt, liegen die Abweichungen des GRS-Modells mit $0,785 \cdot 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$ bei einer Ionenstärke von $0,5 \text{ mol}/\text{kg H}_2\text{O}$ und $0,029 \text{ g}/\text{cm}^3$ bei $7,0 \text{ mol}/\text{kg H}_2\text{O}$ höher. Das DH-Modell zeigt minimale Abweichungen von $0,133 \cdot 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$ bei einer Ionenstärke von $0,5 \text{ mol}/\text{kg H}_2\text{O}$ und maximale von $0,056 \text{ g}/\text{cm}^3$ bei $14,3 \text{ mol}/\text{kg H}_2\text{O}$.

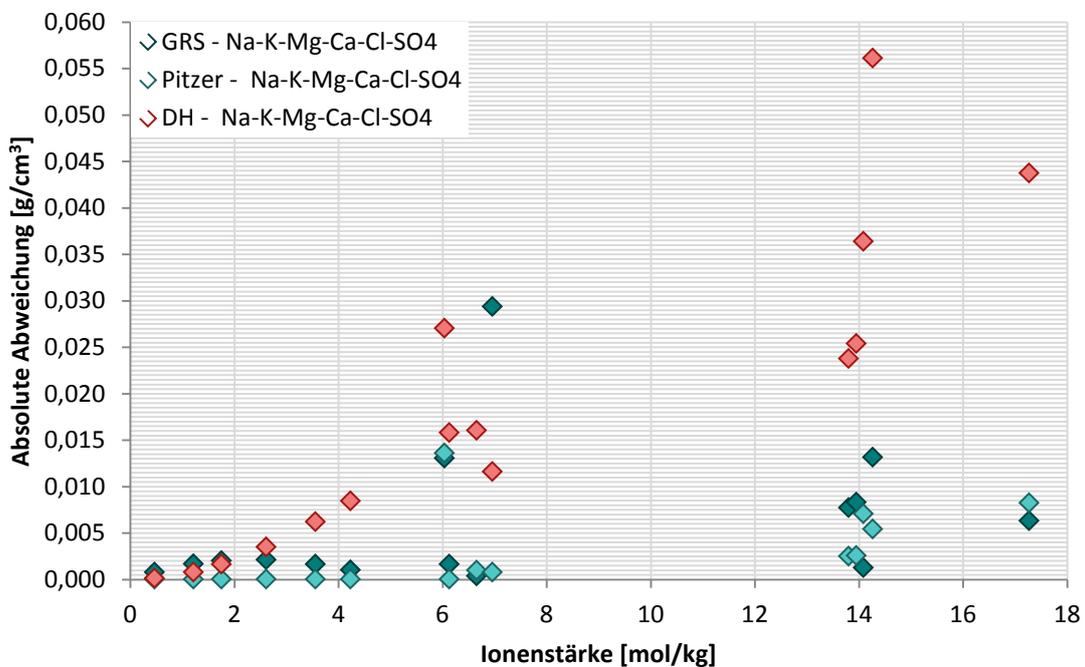


Abb. 4.12 Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-Lösungen bei 25 °C

Die Abweichungen des Pitzer-Modells für IP21-Lösungen sind mit $0,004 \pm 0,003 \text{ g}/\text{cm}^3$ am geringsten. Vergleichbare Werte gelten mit $0,006 \pm 0,004 \text{ g}/\text{cm}^3$ für das GRS-Modell. Das DH-Modell zeigt mit $0,029 \pm 0,007 \text{ g}/\text{cm}^3$ eine höhere Abweichung. Da nur eine geringe Anzahl von Dichtedaten für gesättigte und angenähert gesättigte quinäre-Lösungen und zur Verfügung stand, kann kaum eine repräsentative Aussage über die-

se Werte getroffen werden. Dagegen bildet die Genauigkeit aller Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-Lösungen eine geeignete Grundlage zur Bewertung. Das Pitzer Modell zeigt mit $0,003 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3$ eine ähnliche Genauigkeit wie für die IP21-Lösungen. Auch für das GRS-Modell bleibt der Mittelwert vergleichbar, die Streuung nimmt jedoch zu mit $0,006 \pm 0,011 \text{ g/cm}^3$. Die Genauigkeit des DH-Modells verbessert sich auf $0,018 \pm 0,017 \text{ g/cm}^3$ bei Berücksichtigung aller Lösungen dieses Systems.

5 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Dichteberechnungen werden, bezogen auf verschiedene Randbedingungen, bewertet (Kapitel 5.1) und mit den experimentellen Daten sowie miteinander verglichen (Kapitel 5.2). Anschließend erfolgt eine kritische Betrachtung des verwendeten Pitzer-Modells von /KRU 95/ (Kapitel 5.3), indem Lösungen mit dem GRS-Modell nachgerechnet werden, welche von /KRU 95/ bereits berechnet wurden. Eine Beurteilung der Anwendbarkeit über die mittlere Abweichung und der Standardabweichung erfolgt in Kapitel 5.4. Im letzten Abschnitt (Kapitel 5.5) erfolgt ein Vergleich der verwendeten Modelle mit weiteren in Kapitel 2 dargestellten, jedoch nicht angewendeten Modellen von /EZR 59/, /RAU 05/, /LAL 04/.

5.1 Einfluss der Randbedingungen

Die Dichte von Lösungen wird durch verschiedene Randbedingungen beeinflusst. Neben der Zusammensetzung spielen Temperatur- und Druckbedingungen eine Rolle /KRU 82/, /KRU 00/, /LAL 04/, /ZEZ 14/.

Mit zunehmender Komplexität der Lösungen werden die Berechnungen der Dichte durch die Modelle ungenauer. Beispielsweise schwankt die Abweichung des Pitzer- und GRS-Modells bei binären Mg-Cl-Lösungen ab einer Ionenstärke von 8 mol/kg H₂O. Vermutlich geschieht dies aufgrund von ionenspezifischen Wechselwirkungen. Diese können scheinbar nicht immer vollständig durch die Modelle berücksichtigt werden, wobei sich ihre Abweichungen in einem akzeptierbaren Rahmen befinden (Vgl. Kapitel 4.2). In der Regel ist eine Zunahme der Abweichung mit steigender Ionenstärke zu verzeichnen, eine Ausnahme bildet hier das Na-Cl-System, bei welchem ausschließlich die Abweichung des DH-Modells ansteigt (Vgl. Kapitel 4.3, 4.4).

Eine **Temperaturabhängigkeit** der Dichteberechnungen, wie sie in Kapitel 4.3, Abb. 4.9 für das Na-K-Mg-Ca-Cl-System zu sehen ist, wird bestätigt. Die Abweichungen des GRS-Modells nehmen mit steigender Temperatur zu und sind minimal bei Temperaturen um 20 °C. Das DH-Modell zeigt eine entgegengesetzte Entwicklung. Bei genauerer Betrachtung der Modelle wird klar, dass es sich für das GRS- und DH-Modell nur um scheinbare Abhängigkeiten handelt. Da beispielsweise das DH-Modell die Dichte meist überschätzt, diese jedoch bei steigender Temperatur fortlaufend höher wird, scheint die Abweichung des Modells mit zunehmender Temperatur geringer zu werden. Vergleich-

bares ist für das GRS-Modell erkennbar, das bei 20 °C genauere Ergebnisse liefert, da es die wahre Dichte unterschätzt. Beide Modelle enthalten keine Berücksichtigung der Temperatur in ihren Formeln und Parametern. Eine Berücksichtigung erfolgt beispielsweise nur für die Berechnung der Dichte des reinen Wassers und für den Koeffizienten A_v . Das Pitzer-Modell nach /KRU 95/ hingegen ist mit seinen Parametern speziell für Berechnungen bei 25 °C geeignet und zeigt hier die besten Übereinstimmungen. Trotz erhöhter Temperaturen sind mit dem GRS- und Pitzer-Modell für das betrachtete quinäre System ausschließlich Veränderungen $< 0,01 \text{ g/cm}^3$ festzustellen, wohingegen dies auf das DH-Modell nicht zutrifft.

Da bei der Betrachtung von Untertagedeponien bzw. Endlagern mit steigender Tiefe ein entsprechender Temperaturgradient berücksichtigt werden muss, sollte bei der Verwendung des GRS-Modells berücksichtigt werden, dass vereinzelt Abweichungen um $0,008 \text{ g/cm}^3$ für das Na-K-Mg-Ca-Cl-System für Temperaturen über 25 °C aufgetreten sind (Vgl. Kapitel 6A.2, Tab. A.9 bis Tab. A.12). Wenn zusätzlich komplexere Lösungen oder höhere Ionenstärken berücksichtigt werden müssten, könnte die Abweichung dementsprechend ansteigen.

Die **Druckabhängigkeit** der Dichte wurde bisher nicht berücksichtigt, obwohl dies eine bekannte Einflussgröße darstellt, welche nach /LAL 04/ allerdings nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Eine Angabe der **Genauigkeit der Dichtemessungen im Labor** erfolgte bei wenigen Autoren ausführlich. In der Regel wurden künstliche Salzlösungen im Labor hergestellt und deren Dichte bestimmt. /ZEZ 14/ beispielsweise erwähnt, dass die Messungen, welche bei höheren Drücken durchgeführt wurden, eine „geringe Qualität“ aufweisen, andere seien „genau“. Es wurde angegeben, dass die den künstlichen Lösungen zugegebenen NaCl-Konzentrationen mit einer Genauigkeit von $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ bestimmt wurden, CaCl_2 mit $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ und MgCl_2 mit $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg H}_2\text{O}$. /MON 89/ übernahm gemessene Dichten von /MIL 82/, welcher die Genauigkeit der Dichtemessungen mit $3 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ angibt. Die gleiche Präzision erreichte /KRU 82/ bei seinen Messungen. Die Angabe der Genauigkeit bei /QIB 10/ erfolgt als 0,01 %, dies entspricht etwa Abweichungen von $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$. Zur Präzision der Messungen der hexären Lösungen konnten keine Angaben gefunden werden. Wir vermuten, dass die Genauigkeit der gemessenen Dichten eher geringer ist als etwa in binären Lösungen.

5.2 Vergleich der Abweichung der Modelle

Die Dichten aller betrachteten Systeme in Abhängigkeit von der Ionenstärke kann in Abb. 5.1 betrachtet werden. Hier sind gemessene sowie berechnete Dichten aller Modelle bezogen auf die Ionenstärke, welche zwischen 0,5 und 17,4 mol/kg H₂O variiert, dargestellt. Experimentell ermittelte Dichten zwischen 1,0147 und 1,3351 g/cm³ sind aufgeführt, während die berechneten Dichten des DH-Modells zwischen 1,0155 und 1,4088 g/cm³ variieren. Das GRS-Modell berechnet Werte zwischen 1,0146 und 1,3694 g/cm³, das Pitzer-Modell zwischen 1,0154 und 1,3370 g/cm³. Die Berechnungen des DH-Modells besitzen die größte Abweichung zu den experimentell bestimmten Werten (Abb. 5.1). Hingegen zeigen das GRS- und das Pitzer-Modell ähnliche Trends und befinden sich nah an den gemessenen Werten.

Abb. 5.2 zeigt die Abweichung der Berechnungen in Prozent bezogen auf die Ionenstärken. Werte im positiven Bereich deuten eine Überschätzung und in den negativen Bereich eine Unterschätzung der Dichte an. Dabei weicht das DH-Modell -0,94 bis 6,03 %, das GRS-Modell -2,37 bis 1,11 % und das Pitzer-Modell -0,95 bis 1,20 % ab. Die höchste Schwankungsbreite weist damit das DH-Modell auf. Seine Werte liegen im Allgemeinen eher im positiven Wertebereich und zeigen mit zunehmender Ionenstärke höhere Abweichungen. Das Modell überschätzt die Dichten der Lösungen im Besonderen bei hohen Ionenstärken, da es die Ionengrößen nicht berücksichtigt /ABB 07/. Die Abweichungen des GRS- und Pitzer-Modells befinden sich hingegen vermehrt im Wertebereich nahe -1,00 und 1,00 %. Die Abweichungen des Pitzer-Modells liegen zudem oftmals nahe an 0,05 %. Es fällt auf, dass die Abweichungen der Modelle bis zu einer Ionenstärke von etwa 8 mol/kg H₂O eher im positiven Wertebereich liegen und danach sukzessive in den negativen Bereich übergehen. Im Gegensatz zum DH-Modell unterschätzen sie die wahre Dichte damit tendenziell. Die mittlere prozentuale Abweichung des GRS-Modells liegt bei 0,17 %, für das Pitzer-Modell bei 0,04 % und für das DH-Modell bei 0,96 % bei Betrachtung aller Systeme.

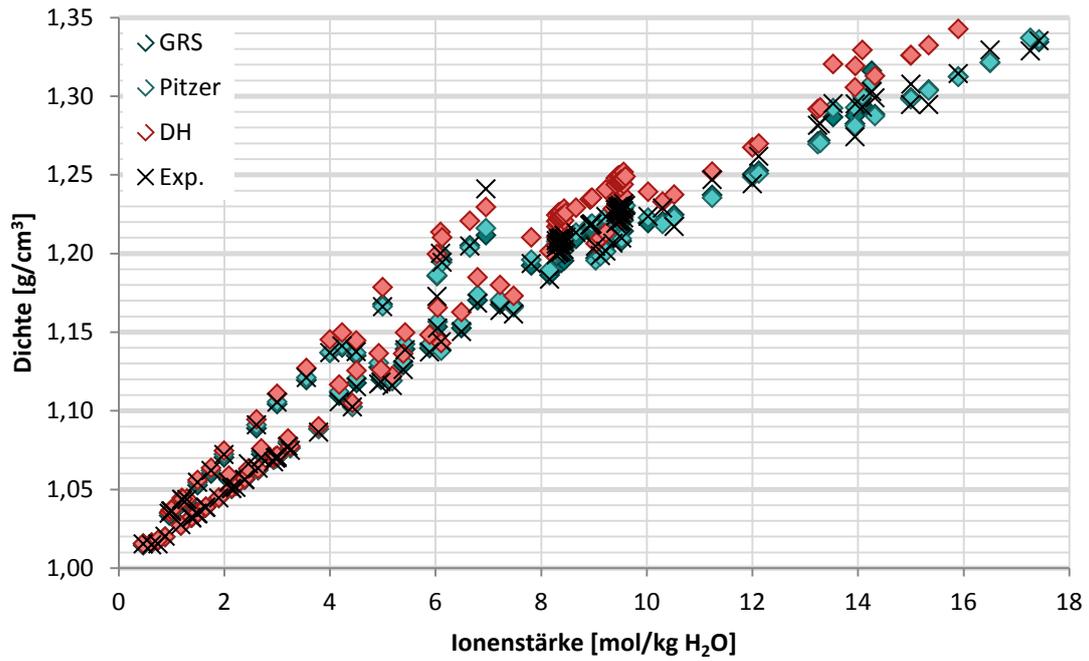


Abb. 5.1 Berechnete und gemessene Dichten aller betrachteten Lösungen

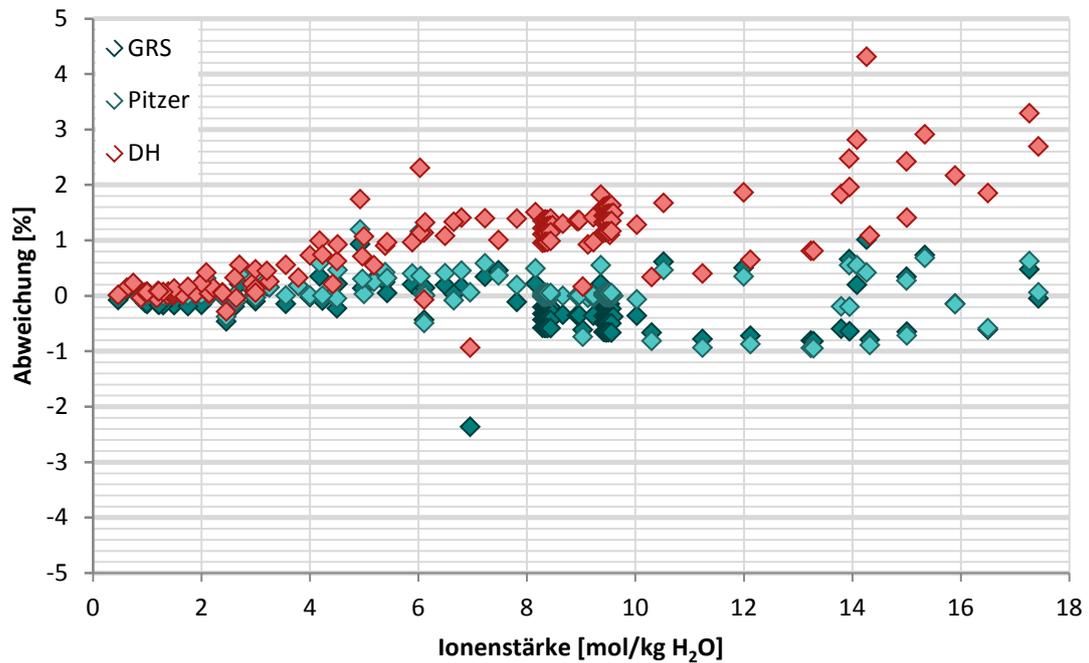


Abb. 5.2 Prozentuale Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken aller betrachteten Lösungen

In Abb. 5.3 ist die absolute Abweichung aller Berechnungen und Messungen gezeigt. Die Werte schwanken insgesamt für das DH-Modell zwischen $0,086 \cdot 10^{-3}$ und $0,080 \text{ g/cm}^3$, für das GRS-Modell zwischen $0,014 \cdot 10^{-3}$ und $0,041 \text{ g/cm}^3$ und für das Pitzer-Modell zwischen $0,003 \cdot 10^{-3}$ und $0,014 \text{ g/cm}^3$. Ein Anstieg der Abweichung des DH-Modells ist ab einer Ionenstärke von 4 mol/kg deutlich und zeigt daraufhin eine große Schwankungsbreite. Das GRS-Modell zeigt, wie auch in den vorangegangenen Abbildungen deutlich wurde, Ähnlichkeiten mit dem Pitzer-Modell, unterscheidet sich von diesem jedoch durch einen Ausreißer, der auf einen falschen Messwert zurückzuführen sein könnte.

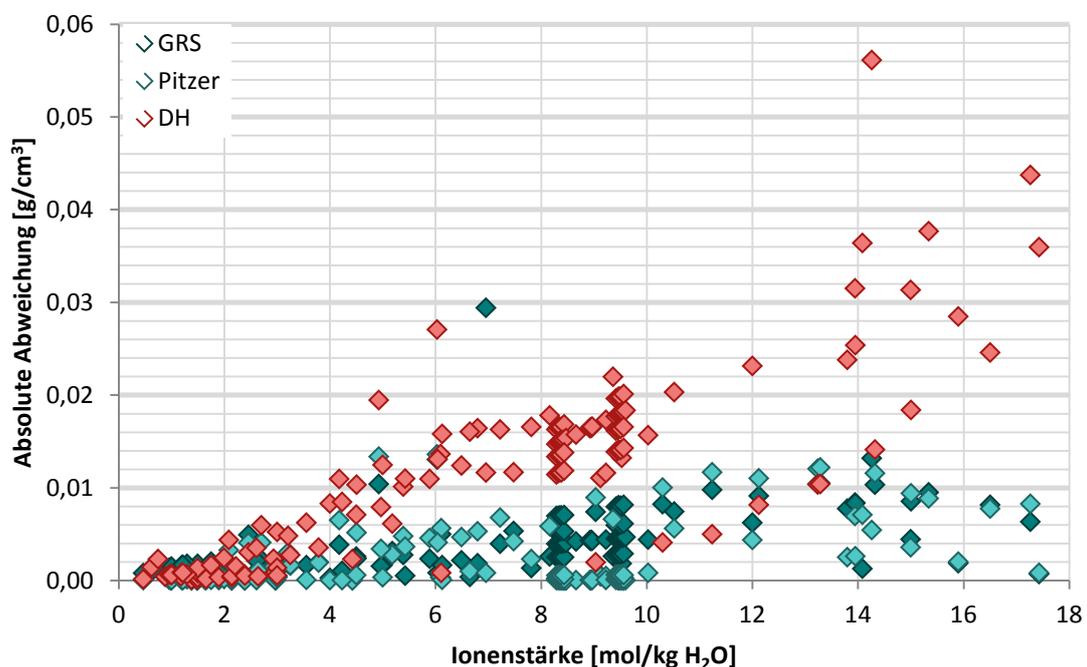


Abb. 5.3 Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken aller betrachteten Lösungen

Sowohl wenn die Dichte als auch wenn der absolute bzw. der prozentuale Abweichung gegen die Ionenstärke aufgetragen wird, ist zu sehen, dass das DH-Modell am deutlichsten von den experimentellen Werten abweicht. Im Vergleich stellt das GRS-Modell zwar keine Methode dar, um Werte in einer gleichen Genauigkeit zu berechnen, wie dies mit dem Pitzer-Modell möglich ist. Dennoch bietet es eine bessere Näherung als das DH-Modell und bleibt mit seinen absoluten Abweichungen in der Regel unterhalb von $0,014 \text{ g/cm}^3$. Lediglich sporadisch auftretende Ausreißer sind möglich, welche das Pitzer-Modell nicht aufweist (Abb. 5.3). Das Pitzer-Modell zeigt deutlich geringere ab-

solute Abweichungen, welche sich ebenfalls größtenteils unterhalb von $0,01 \text{ g/cm}^3$ befinden und oftmals $< 0,001 \text{ g/cm}^3$ sind (Vgl. Tab. A.6 bis Tab. A.13). Berechnungen der Dichten von hexären Lösungen, speziell auch von IP21-Lösungen, sind genauso wie die Berechnungen für hochkonzentrierte MgCl_2 -Lösungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

5.3 Nachrechnung der Lösungen von /KRU 95/ mit dem Pitzer-Modell

Da das hier verwendete Pitzer-Modell auf den Parametern und Formeln von /KRU 95/ basiert, wurden die von ihm betrachteten Lösungen in dieser Arbeit nachgerechnet. Für Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 25 °C wurden die Dichten berechnet und absolute Abweichungen, als $\Delta\rho$ bezeichnet, bestimmt. Der in der Publikation angegebene Mittelwert und die Standardabweichung wurden durch Nachrechnungen bestätigt. Verwendet wurde dafür die angegebene Formel (5.1) zur Berechnung der Standardabweichung, die sich von der hier regulär angewendeten Formel unterscheidet (siehe Kapitel 4.1). Zusätzlich wurden Mittelwert und Standardabweichung der eigenen Rechnungen bestimmt und mit der Originalliteratur verglichen.

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_n - \bar{x})^2}{n}} \quad (5.1)$$

Auf Grundlage der Daten von /KRU 95/ und der hier berechneten Dichten ergeben sich die in Tab. 5.1 dargestellten Werte. Die Abweichungen zu den experimentell ermittelten Dichten sind dargestellt. Es schließen sich die Ergebnisse der Mittelwert- und Standardabweichungsberechnungen an. Die Abweichungen von /KRU 95/ variieren hierbei zwischen $0,169 \cdot 10^3$ und $0,293 \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$, wohingegen sie in dieser Arbeit zwischen $0,004 \cdot 10^3$ und $0,056 \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$ liegen. Die mittlere absolute Abweichung nach /KRU 95/ beträgt $0,210 \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$, die Standardabweichung $0,033 \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$. Die mittlere absolute Abweichung dieser Berechnungen beträgt $0,028 \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$, die Standardabweichung $0,017 \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$. Die Werte liegen damit deutlich niedriger als in der Originalliteratur. Auch eine Berechnung der Standardabweichung gemäß der anderen Formel hat keine Zunahme der Werte zur Folge. Wodurch sich die verbesserten Werte begründen, konnte auch bei einer Überprüfung der Parameter und Formeln nicht geklärt werden. Selbst nach intensiver Prüfung konnte die Ursache der Diskrepanz nicht erschlossen werden. Eine erfolgreiche Nachrechnung gemäß der Originalliteratur war deshalb trotz Verwendung der durch den Autor publizierten Koeffizienten nicht möglich.

Zum Vergleich wurden die Ergebnisse der Berechnung mit dem GRS-Modell mit in die Tabelle aufgenommen. Die Abweichungen liegen höher als die durch /KRU 95/ berechneten.

Tab. 5.1 Berechnung und Vergleich die Abweichung, Mittelwerte und Standardabweichung der Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 25 °C nach /KRU 95/ mit dem Pitzer-Modell

Formeln	Diese Arbeit			/KRU 95/	
	Nummer (in dieser Arbeit)	Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete) [g/cm ³]		Nummer (in der Publika- tion)	$\Delta\rho$ ($\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{calc}}$) [g/cm ³]
		GRS	Pitzer		
	IV-11	0,00396	0,000029	1	0,000169
	IV-12	0,00397	0,000018	2	0,000178
	IV-13	0,00398	0,000025	3	0,000171
	IV-14	0,00400	0,000030	4	0,000182
	IV-15	0,00398	0,000022	5	0,000174
	IV-16	0,00402	0,000004	6	0,000213
	IV-17	0,00403	0,000011	7	0,000191
	IV-18	0,00404	0,000006	8	0,000232
	IV-19	0,00419	0,000034	9	0,000181
	IV-20	0,00432	0,000028	10	0,000208
	IV-21	0,00432	0,000030	11	0,000198
	IV-22	0,00426	0,000037	12	0,000222
	IV-23	0,00432	0,000016	13	0,000179
	IV-24	0,00434	0,000039	14	0,000231
	IV-25	0,00437	0,000074	15	0,000210
	IV-26	0,00427	0,000037	16	0,000263
	IV-27	0,00440	0,000050	17	0,000178
	IV-28	0,00452	0,000057	18	0,000243
	IV-29	0,00456	0,000032	19	0,000183
	IV-30	0,00458	0,000023	20	0,000246
	IV-31	0,00457	0,000056	21	0,000246
	IV-32	0,00461	0,000006	22	0,000236
	IV-33	0,00462	0,000016	23	0,000293
	IV-34	0,00464	0,000007	24	0,000181
	IV-35	0,00468	0,000023	25	0,000235
Mittelwert	0,004299	0,000028		0,00021	
Standardabweichung Formel (5.1) /KRU 95/	0,000245	0,0000170		0,000033	
Standardabweichung Formel (4.2)	0,000250	0,0000174		0,000034	

5.4 **Einschätzung der Rechenmodelle über Mittelwerte und Standardabweichung**

Durch die Betrachtung der Mittelwerte und Standardabweichung der absoluten Abweichung, welche für alle hier dargestellten Lösungen in Tab. 5.2 zusammengefasst wurden, wird eine Einschätzung über die anwendungsspezifische Eignung der Modelle vorgenommen. Es wird angestrebt, ein Rechenmodell zu nutzen, welches als Mindestmaß eine Übereinstimmung bis zur zweiten Nachkommastelle aufweist (Abweichungen $< 0,01 \text{ g/cm}^3$).

In Rot hervorgehobene Werte der Tab. 5.2 ergeben auf die zweite Nachkommastelle aufgerundet mittlere Abweichungen größer als $0,01 \text{ g/cm}^3$ und können damit eine Abweichung des berechneten zum experimentell gemessenen Wert in der zweiten Nachkommastelle anzeigen. Grün hervorgehoben sind Werte, die kleiner als $0,001 \text{ g/cm}^3$ bleiben.

Das DH-Modell besitzt mit $0,00369 \text{ g/cm}^3$ bis maximal $0,02851 \text{ g/cm}^3$ die im Allgemeinen höchsten mittleren Abweichungen, zu sehen an der roten Markierung. Seine Standardabweichung beträgt minimal $0,00091 \text{ g/cm}^3$ und maximal $0,01688 \text{ g/cm}^3$. Der niedrigste Mittelwert für das GRS-Modell liegt bei $0,00131 \text{ g/cm}^3$, der höchste bei $0,00752 \text{ g/cm}^3$. Die letzten vier dargestellten Systeme zeigen bei Rundung Fehler $\geq 0,01 \text{ g/cm}^3$ (rot hervorgehoben). Standardabweichungen der Abweichungen des Modells variieren zwischen $0,00019$ und $0,01067 \text{ g/cm}^3$. Mittlere Abweichungen des Pitzer-Modells befinden sich zwischen $0,00003$ und $0,00475 \text{ g/cm}^3$, seine Standardabweichung beträgt minimal $0,00002$ und maximal $0,00424 \text{ g/cm}^3$. Hier befinden sich die mittleren Abweichungen in der Regel in einem Wertebereich $\leq 0,001 \text{ g/cm}^3$ und sind deshalb grün hervorgehoben.

Hohe Streuungen (Standardabweichungen) sind für alle drei Modelle für das Mg-Cl-System festzustellen, besonders niedrige hingegen bei allen für das quinäre Na-K-Mg-Ca-Cl-System. Mittelwerte sind im Gesamten betrachtet besonders für das Na-Cl-System niedrig. Zusätzlich kann für das Pitzer-Modell das Na-K-Mg-Ca-Cl-System sowie das Na-Mg-Cl-System hervorgehoben werden.

Zeigt das DH-Modell für das Na-Cl-System noch niedrige mittlere Abweichungen, trifft dies für die anderen Systeme nicht zu. Seine Genauigkeiten sind verhältnismäßig niedrig. Relativ hoch dagegen sind die Genauigkeiten des Pitzer-Modells, welches im Spe-

ziellen, trotz verschiedener Temperaturbereiche, niedrige Mittelwerte und Streuungen für das quinäre Na-K-Mg-Ca-Cl-System aufweist. Auffällig ist die zuvor bereits diskutierte Diskrepanz zwischen der Genauigkeit der Werte des Na-Mg-Cl-Systems von /QIB 10/ und /ZEZ 14/, trotz ähnlichem Spektrum der Ionenstärken. Ihre Ursache könnte in der niedrigeren Genauigkeit der Dichtemessungen von /QIB 10/ liegen (Vgl. Kapitel 4.3), hierzu fehlen Vergleichswerte von /ZEZ 14/ (Abb. 5.4). Des Weiteren wurde von /ZEZ 14/ eine deutlich geringere Anzahl an Lösungen gemessen. Beispielsweise ist zu sehen, dass sich auch nachgerechnete Lösungen von /QIB 10/ in vergleichbar niedrigen Abweichungsbereichen bei Ionenstärken um 4,5 mol/kg befinden.

Tab. 5.2 Mittelwerte und Standardabweichung der absoluten Abweichungen der Dichteberechnungen in g/cm^3 für die verwendeten Modelle

Typ	Quelle	Temp [°C]	Pitzer		GRS		DH	
			Mittelw.	Stdabw.	Mittelw.	Stdabw.	Mittelw.	Stdabw.
Mg-Cl	versch.	25	0,00357	0,00424	0,00346	0,00388	0,00822	0,01135
Na-Cl	versch.	25	0,00012	0,00013	0,00131	0,00048	0,00369	0,00475
Na-Mg-Cl	/QIB 10/	25	0,00475	0,00251	0,00265	0,00211	0,01085	0,00909
Na-Mg-Cl	/ZEZ 14/	25	0,00047	0,00021	0,00166	0,00151	0,00968	0,00613
Na-K-Mg-Ca-Cl	versch.	20	0,00027	0,00004	0,00266	0,00019	0,01818	0,00173
Na-K-Mg-Ca-Cl	versch.	25	0,00003	0,00002	0,00430	0,00025	0,01652	0,00125
Na-K-Mg-Ca-Cl	versch.	30	0,00015	0,00003	0,00565	0,00042	0,01494	0,00104
Na-K-Mg-Ca-Cl	versch.	40	0,00057	0,00002	0,00752	0,00057	0,01284	0,00091
Na-K-Mg-Ca-Cl-SO ₄	versch.	25	0,00277	0,00407	0,00604	0,01067	0,01845	0,01688
IP21	versch.	25	0,00407	0,00263	0,00577	0,00391	0,02851	0,00687

Das GRS-Modell ist hinreichend für die hier festgelegten Ansprüche und zeigt keinen so deutlichen Unterschied bei der Berechnung der verschiedenen Lösungen der beiden Quellen (Tab. 5.2).

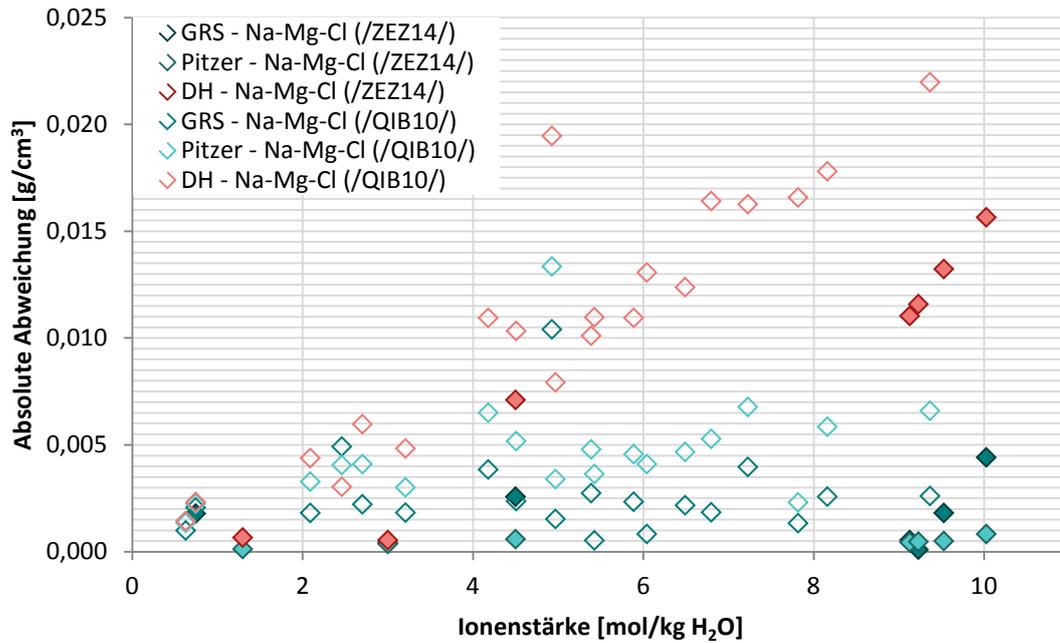


Abb. 5.4 Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C nach den Lösungen von /ZEZ 14/ und /QIB 10/ unterschieden

Abb. 5.5 zeigt die mittleren Abweichungen mit ihren zugehörigen Standardabweichungen aller Systeme für die drei betrachteten Rechenmodelle (vgl. Tab. 5.2). Es wurden zwei Bereiche farblich unterschieden. Aufgrund des Bestrebens nach einem Rechenmodell mit geringen Abweichungen, wurde der Wertebereich $> 0,01 \text{ g/cm}^3$ als ungünstig kategorisiert und mit einer gelben Farbe hinterlegt. Hier ist die Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Dichten eher gering. Bevorzugt werden Werte, welche oberhalb $0,01 \text{ g/cm}^3$ liegen (hellblau). Diese groben Kategorien sollen es ermöglichen, die Rechenmodelle zu bewerten und eine geeignete Methode zu finden, Dichten möglichst auf die zweite Nachkommastelle genau berechnen zu können.

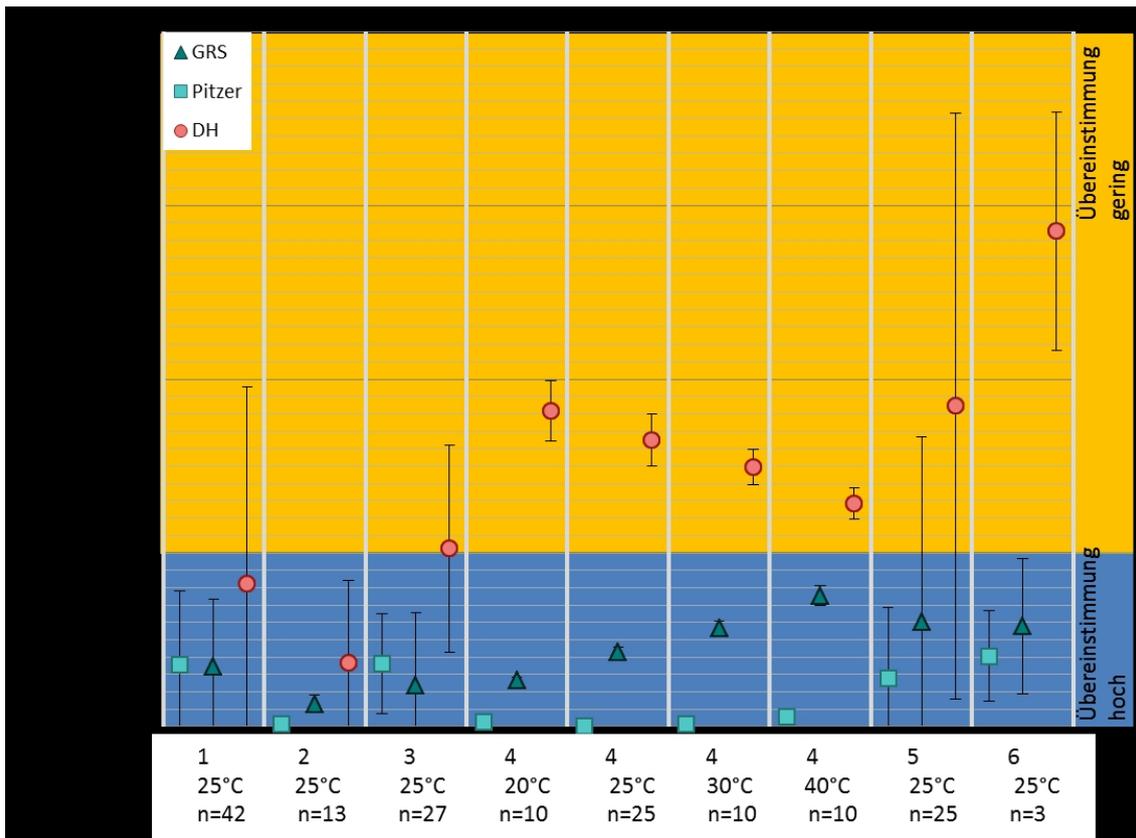


Abb. 5.5 Genauigkeit der Rechenmodelle für die verschiedenen Systeme

Der blaue Bereich zeigt eher hohe und der gelbe eher geringe Übereinstimmungen mit experimentell gemessenen Werten. Bedeutung der Nummerierung: 1 Mg-Cl-System, 2 Na-Cl-System, 3 Na-Mg-Cl-System, 4 Na-K-Mg-Ca-Cl-System, 5 Na-K-Mg-Ca-cl-SO₄-System, 6 IP21-Lösung

Sehr geringe Abweichungen sind für das Pitzer-Modell zu erwarten, dessen Werte überwiegend im Bereich $< 0,001 \text{ g/cm}^3$ liegen. Vereinzelt befinden sie sich in der mittleren Kategorie. Das GRS-Modell berechnet Dichten vorwiegend im Bereich $0,01$ bis $0,001 \text{ g/cm}^3$ und liefert damit ebenfalls noch annehmbare Ergebnisse. Hervorzuheben ist allerdings eine theoretisch mögliche Abweichung von $0,02 \text{ g/cm}^3$ bei der Berechnung von hexären Lösungen, welche sich durch die Standardabweichung zeigt. Auch das DH-Modell berechnet zumindest für das binäre Na-Cl-System Ergebnisse mit dieser Genauigkeit, für alle anderen Systeme liefert es jedoch keine ausreichend geringen Abweichungen. Seine Ergebnisse sind von einer hohen Ungenauigkeit geprägt. Abb. 5.5 bestätigt die Einschätzungen durch Abb. 5.1 bis Abb. 5.3, dass die Abweichungen des GRS-Modells hinreichend niedrig liegen.

5.5 Vergleich mit anderen Modellen

In Kapitel 2 wurden verschiedene Ansätze zur Berechnung der Dichte von salinaren Lösungen dargestellt. Die Modelle von Ezrochi, Voigt und Laliberté und Cooper wurden dabei jedoch nicht für die betrachteten Lösungen angewendet. In diesem Kapitel soll deshalb ein Vergleich auf Basis publizierter Daten einen Einblick in die Anwendbarkeit der Modelle ermöglichen. Die Position des GRS-Modells gegenüber dem derzeit angewendeten realistischen Ansatz in Modellierprogrammen wird diskutiert.

Das Modell von Laliberté und Cooper

Das Modell von Laliberté und Cooper basiert auf einem konzentrations- und temperaturabhängigen Ansatz. Die Angabe aller notwendigen Konzentrationen erfolgt massenbasiert. Das Volumen berechnet sich aus Massenanteil der Komponenten und verschiedener Koeffizienten.

Für dieses Modell (Kapitel 2.4.3) liegen für einige Lösungen Mittelwerte und Standardabweichungen vor (Tab. 5.3). Die Anzahl der überprüften Lösungen sind in Klammern in der Quellenspalte zu finden und verdeutlicht, dass mehr Rechnungen durchgeführt wurden als in der vorliegenden Arbeit. Es wurden hierbei binäre, ternäre und quinäre Lösungen untersucht, hexäre Lösungen wurden nicht berücksichtigt. Der geringste Mittelwert von /LAL 04/ beträgt $0,00023 \text{ g/cm}^3$ für das Na-Cl-System, der höchste $0,00364 \text{ g/cm}^3$ für das Na-K-Mg-Ca-Cl-System. Die Streuung ist für das Mg-Cl-System mit $0,00033 \text{ g/cm}^3$ am geringsten und für das Na-Mg-Cl-System mit $0,00098 \text{ g/cm}^3$ am höchsten.

Tab. 5.3 Mittelwerte und Standardabweichung der absoluten Abweichungen der Dichteberechnungen in g/cm^3 für das Pitzer- und GRS-Modell im Vergleich zu dem Modell von Laliberté und Cooper /LAL 04/

Typ	Quellenanzahl für		Temp [°C]	Pitzer		GRS		Modell von Laliberté und Cooper	
	Pitzer, GRS	/LAL 04/		Mittelw.	Stdabw.	Mittelw.	Stdabw.	Mittelw.	Stdabw.
Mg-Cl	versch. (42)	versch. (400)	25	0,00357	0,00424	0,00346	0,00388	0,00071	0,00033
Na-Cl	versch. (13)	versch. (630)	25	0,00012	0,00013	0,00131	0,00048	0,00023	0,00086
Na-Mg-Cl	/QIB10/ (20)	versch. (72)	25	0,00475	0,00251	0,00265	0,00211	0,00072	0,00098
Na-Mg-Cl	/ZEZ14/ (7)	-	25	0,00047	0,00021	0,00166	0,00151	-	-
Na-K-Mg-Ca-Cl	versch. (22)	versch. (75)	25	0,00003	0,00002	0,00430	0,00026	0,00364	0,00097

Im Vergleich zeigt das GRS-Modell keine signifikante Verbesserung zu dem Modell von Laliberté und Cooper. Abgesehen von den Standardabweichungen der Na-Cl- und Na-K-Mg-Ca-Cl-Systeme weisen die Werte des GRS-Modells eine geringere Übereinstimmung auf. Hingegen zeigt das Pitzer-Modell, abgesehen von dem Mg-Cl-System und dem Na-Mg-Cl-System von /QIB 10/, genauere Übereinstimmungen. Die größeren Abweichungen für das Mg-Cl-System begründen sich vermutlich durch die selektive Wahl vieler hochkonzentrierter Lösungen in dieser Arbeit. Abweichungen von $0,01 \text{ g/cm}^3$ werden hier ab einer Ionenstärke $> 10 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ häufiger bestimmt (Tab. A.6). Welche Ionenstärken die Lösungen von /LAL 04/ aufweisen, ist nicht bekannt. Für Na-K-Mg-Ca-Cl-Systeme sind die Ergebnisse des Pitzer-Modells um zwei 10-er Potenzen genauer. Zur Generierung der im Modell verwendeten Koeffizienten wurden bestimmte Lösungsspektren betrachtet. Eine Anwendung des Modells auf Lösungen, welche deutlich abweichende Ionenstärken oder Konzentrationszusammensetzungen aufweisen, führt zu erhöhten Abweichungen /LAL 04/. Deshalb ist dieses Modell hier

nur bedingt einsetzbar. Eine Generierung neuer Parameter für endlagerrelevante hochsalinare Lösungen konnte in diesem Rahmen nicht erfolgen.

Zusammenfassend bestätigt dieser Vergleich die Eignung des Pitzer- und GRS-Modells gegenüber anderen. Für eine Anwendung des Modells von Laliberté und Cooper wäre eine Überprüfung mit experimentellen Daten durchzuführen, welche nicht zum Generieren der Koeffizienten der Formeln verwendet wurden und endlagerrelevanten Salzlösungen entspricht. Ob sich dieses Modell für hexäre Lösungen eignet, ist deshalb noch nicht absehbar.

Das Modell Voigt und Ezrochi

Das Modell Voigt und das Modell Ezrochi wurde von /RAU 10/ verglichen. Ersteres berechnet das Gesamtvolumen aus dem Volumen von MgCl_2 und den Massen aller Teilkomponenten mit ihren Koeffizienten. Daraus erfolgt die Bestimmung der Dichte (Kapitel 2.4.2). Das zweite Modell leitet die Dichte mithilfe der Massenanteile und temperaturabhängiger Koeffizienten ab (Kapitel 2.4.1).

Für einen aussagekräftigen Vergleich mit dem Modell von Voigt oder Ezrochi stehen nicht ausreichend Informationen zur Verfügung. /RAU 10/ erwähnt ausschließlich die Standardabweichung, welche für das Modell Voigt zwischen $0,002$ und $0,004 \text{ g/cm}^3$ bei Temperaturen von $0, 15, 25, 35$ und $45 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen. Das Modell Ezrochi weist geringere Übereinstimmungen auf, welche dies sind ist nur für den Temperaturbereich von $45 \text{ }^\circ\text{C}$ bekannt. Hier beträgt die Standardabweichung $0,004 \text{ g/cm}^3$. Auch wenn eine ausführliche Angabe der Mittelwerte und Standardabweichungen fehlen, ist es anhand der dargestellten Diagramme möglich, die Ergebnisse zu vergleichen. Es wurden quinäre Na-K-Mg-Ca-Cl-Systeme betrachtet, deren Abweichungen für das Modell Voigt zwischen $\pm 0,008 \text{ g/cm}^3$ schwanken (Abb. 4.2). Das Modell Ezrochi zeigt Abweichungen zwischen $+0,020$ und $-0,015 \text{ g/cm}^3$ (Abb. 4.1). Das Pitzer-Modell zeigt über den Temperaturbereich von 20 bis $40 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich niedrigere Abweichungen, das GRS-Modell weist mit zunehmender Temperatur höhere Abweichungen auf, bleibt dabei jedoch für Temperaturen von 20 bis $30 \text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb der Abweichungen der Modelle Ezrochi und Voigt. Für Temperaturen bis $25 \text{ }^\circ\text{C}$ wäre damit das GRS-Modell neben dem Pitzer-Modell besser geeignet als die von /RAU 10/ dargestellten.

Vergleich mit dem realistischen Ansatz konventioneller Modellierprogramme

Derzeit wird der realistische konzentrationsbezogene Ansatz in Modellierprogrammen zur Berechnung hochsalinärer Lösungen empfohlen (Kapitel 2.1) /LEI 92/. Bisher konnten mit dieser Methode nach /LEI 92/ Näherungen an die experimentell bestimmten Dichten mit 0,5 % erzielt werden. Berücksichtigt werden dabei Dichten bis $1,200 \text{ g/cm}^3$, wie sie bei gesättigten NaCl-Lösungen anzutreffen sind. Die hier vorgestellte Methode ermöglicht jedoch auch die Berücksichtigung ionischer Wechselwirkungen und damit komplexerer Systeme sowie höherer Dichten bis $1,330 \text{ g/cm}^3$. Die prozentuale Abweichung des Pitzer-Modells liegt dabei durchschnittlich bei 0,17 % bei Betrachtung aller Systeme (Tab. 5.4). Werden nur NaCl-Lösungen bis zu einer Dichte von $1,200 \text{ g/cm}^3$ betrachtet, befindet der Fehler sich bei durchschnittlich 0,01 %, für hexäre Systeme liegt sie bei 0,22 %. Mithilfe des GRS-Modells lassen sich prozentuale Abweichungen von 0,12 % für das NaCl-System erzielen. Bei Betrachtung der Gesamtheit der Systeme liegt die Abweichung mit 0,32 % ebenfalls niedriger als für den bisher verwendeten exponentiellen Ansatz. Die Abweichung für hexäre Systeme liegt bei 0,49 %.

Somit ermöglichen das Pitzer- und GRS-Modell genauere Berechnungen als der bisher angewendete realistische Ansatz. Das GRS-Modell kann als geeignet angesehen werden und bietet dabei gegenüber dem Pitzer-Modell den Vorteil, weniger umfangreich zu sein.

Tab. 5.4 Absolute und prozentuale Abweichung der Berechnungen von experimentell bestimmten Werten

	System	Pitzer-Modell	GRS-Modell	DH-Modell
Absolute prozentuale Abweichung [%]	gesamt	0,17	0,32	0,98
	NaCl	0,01	0,12	0,32
	Hexär	0,22	0,49	1,46

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ein Rechenmodell zum Bestimmen der Dichte hochsalinärer Lösungen soll in ein Strömungs- und Transportprogramm wie beispielsweise TOUGH2 implementiert werden. Aus diesem Grund wurden verschiedene Methoden zur Berechnung dargestellt. Für drei dieser Rechenmodelle erfolgte eine Überprüfung anhand experimentell bestimmter Zusammensetzungs- und Dichtedaten für verschiedene binäre, ternäre, quinäre und hexäre Systeme. Das Debye-Hückel-Modell (DH-Modell) zeigte dabei die größten Abweichungen von den experimentellen Dichten. Im Gegensatz dazu weisen das Pitzer-Modell eine sehr hohe und das GRS-Modell eine angemessene Genauigkeit auf, wenn Dichten bevorzugt mit geringeren Abweichungen als $0,01 \text{ g/cm}^3$ bestimmt werden sollen. Die höchsten Ungenauigkeiten der Modelle sind bei Berechnungen hochkonzentrierter MgCl_2 -Lösungen und hochkonzentrierter hexärer Lösungen zu erwarten, worunter auch die für Salzlagerstätten relevanten IP21-Lösungen fallen. Die vielfach geringere Abweichung des Pitzer-Modells spricht für dessen Implementierung dieses in TOUGH2-GRS.

Soll ein Modell implementiert werden, welches binäre Lösungen mit hohen Dichten (z. B. hochkonzentrierte MgCl_2 -Lösungen) möglichst verlässlich berechnen kann, so sind das GRS- und Pitzer-Modell als gleichwertig zu betrachten. Für die Berechnung komplexerer Systeme ermöglicht das Pitzer-Modell die genaueren Berechnungen. Allerdings ermöglicht das GRS-Modell auch hier absolut ausreichende Ergebnisse. Vorteilhaft ist darüber hinaus die geringe Anzahl der Parameter, die dieses Modell gegenüber dem Pitzer-Modell benötigt. Überdies könnte bei der Anpassung der Modellparameter eine Fokussierung auf wenige endlagerrelevante Lösungstypen zu einer Verbesserung der Parametrisierung des GRS-Ansatzes und damit zu einer verbesserten Prognose von Lösungsdichten führen.

Derzeit konnte noch keine Aussage über den Einfluss von Abweichungen einer Dichteberechnung auf die Fluidströmung getroffen werden. Daher wurde das Kriterium einer Abweichung von $0,01 \text{ g/cm}^3$ zur Einschätzung frei gewählt. Die Signifikanz dieses Einflusses sollte zukünftig mithilfe von Testrechnungen überprüft werden, um so die Modelle fundierter bewerten zu können.

Literaturverzeichnis

- /ABB 07/ Abbas, Z., Ahlberg, E., Nordholm, S.: From restricted towards realistic models of salt solutions. Corrected Debye–Hückel theory and Monte Carlo simulations, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 260, Nr. 2, S. 233–247, DOI 10.1016/j.fluid.2007.07.026, 2007.
- /ANS 92/ Ans, J. D', Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band I: Physikalisch-Chemische Daten, 4. Aufl., 768 S., ISBN 3540528954, Springer: Berlin, 1992.
- /ANS 98/ Ans, J. D', Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band III: Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale, ebrary, Inc, 1463 S., ISBN 9783642637551, Springer: Berlin, 1998.
- /APP 05/ Appelo, C.A.J., Postma, D.: *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2. Aufl., 649 S., ISBN 978-0415364287, A.A. Balkema Publishers; Balkema: Rotterdam, 2005.
- /ASS 09/ Asse-GmbH, DBE TECHNOLOGY GmbH (DBETEC): Beschreibung der zur Verfüllung der Firstspalten und Resthohlräume in der Südflanke der Schachanlage Asse ausgewählten Baustoffe Sorelbeton A1 und A1-560, BfS-KZL 9A/44215100/GHR/TV/0001/00, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), 3. März 2009.
- /ATK 06/ Atkins, P.W., Paula, J.d.: *Physical Chemistry*, 8. Aufl., ISBN 9780198700722, Oxford University Press: Oxford, 2006.
- /BFS 09/ Bundesamt für Strahlenschutz (BfS): Endlager Asse II : Ausgangsbedingungen und Weichenstellungen seit Übernahme durch das Bundesamt für Strahlenschutz am 01.01.2009: Berlin, August 2009, erreichbar unter <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0221-2009082116>.
- /CHE 80/ Chen, C.-T.A., Millero, F.J.: Densities of NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄, and MgSO₄ Aqueous Solutions at 1 atm from 0 to 50°C and from 0.001 to 1.5 m, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Bd. 25, S. 307–310, 1980.

- /DIE 03/ Dietrich, A., Keidel, R., Stahl, I.: Stoffdatensammlung relevanter Verbindungen in der Kali- und Steinsalzindustrie, Kali und Steinsalz, 03/2003, S. 14–23, 2003.
- /EUG 80/ Eugster, H.P., Harvie, C.E., Weare, J.H.: Mineral equilibria in a six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O, at 25°C. Compositions of the saturated solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 44, Nr. 9, S. 1335–1347, DOI 10.1016/0016-7037(80)90093-9, 1980.
- /EZR 59/ Ezrochi, L.L. (Hrsg.): Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden. Teil 7: Stoffwerte, Tr.- Vsesoj. Nauchno-Issl. Inst. Galurgii, Wiley-VCH, 1959.
- /FEI 99/ Fein, E., Schneider, A.: d3f – Ein Programmpaket zur Modellierung von Dichteströmungen. Abschlussbericht, GRS-139, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, 1. Januar 1999.
- /FÖR 73/ Förtsch, R.: Untersuchungen des quinären Systems Na⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl⁻, SO₄²⁻ // H₂O von +10° bis -10 °C. Dissertation, Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, 1973.
- /HAG 03/ Hagemann, S., Meyer, T.: Projekt Morsleben PSP-Element 9M 232 200 - 11. Endlager Morsleben. Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse zur Korrosion von Salzbeton durch salinare Lösungen, GRS-A-3184, 115 S., Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, 1. Dezember 2003.
- /HAS 88/ Hassanizadeh, S.M., Leijse, T.: On the Modeling of Brine Transport in Porous Media, *Water Resources Research*, Bd. 24, Nr. 3, S. 312–330, 1988.
- /HER 00/ Herbert, H.-J.: Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsalinärer Lösungen. In: *Geologisches Jahrbuch. Sonderhefte*. Hrsg: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (nägele und Obermiller): Hannover, 2000.
- /HER 02/ Herbert, H.-J., Moog, H.C.: Untersuchungen zur Quellung von Bentoniten in hochsalinären Lösungen, GRS-179, 148 S., ISBN 3-931995-47-X, Gesell-

schaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, 2002.

/HER 88/ Herbert, A.W., Jackson, C.P., Lever, D.A.: Coupled Groundwater Flow and Solute Transport with Fluid Density Strongly Dependent on Concentration, Water Resources Research, Bd. 24, Nr. 10, S. 1781–1795, DOI 10.1029/WR024i010p01781, 1988.

/HER 97/ Herbert, H.-J., Mönig, J.: Wechselwirkungsreaktionen Untertagedeponie-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinaren Lösungen, Geologische Rundschau, Bd. 86, Nr. 2, S. 389–403, DOI 10.1007/s005310050148, 1997.

/HER 99/ Herbert, H.-J.: Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsaliner Lösungen. Mit 91 Tabellen und 5 Anlagen, Geologisches Jahrbuch / Sonderhefte / D, Bd. 1, Getr. Zählung, ISBN 3-510-95845-4, Schweizerbart: Stuttgart, 1999.

/ISO 80/ Isono, T.: Measurements of density, viscosity, and electrolytic conductivity of concentrated aqueous electrolyte solutions, Rikagaku Kenkyusho Hokoku, Bd. 56, S. 103–114, 1980.

/JAV 00/ Javeri, V., Pörtl, B.: Vergleichende Analysen zur Grundwasserströmung bei variabler Salinität mit den Rechenprogrammen d3f und TOUGH2, GRS-A-2857, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 2000.

/KIE 01/ Kienzler, B., Loida, A.: Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukte - charakterisierung und Bewertung - Empfehlungen des Arbeitskreises HAW-Produkte, FZKA 6651, 114 S., Forschungszentrum Karlsruhe - Institut für Nukleare Entsorgung (FZK-INE), 1. Januar 2001.

/KÖN 15/ König, C.M.: Saltpool-Problem. Ein Vergleich zwischen Spring und d3f, Stand vom 2. Dezember 2015, delta h Ingenieurgesellschaft mbH, erreichbar unter <http://www.delta-h.de/SPRING/index.php/de/validierung-104/133-saltpool-problem>, zitiert am 29. Juli 2016.

- /KRU 00/ Krumgalz, B.S., Pogorelskii, R., Sokolov, A., Pitzer, K.S.: Volumetric Ion Interaction Parameters for Single-Solute Aqueous Electrolyte Solutions at Various Temperatures, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. 29, Nr. 5, S. 1123–1139, DOI 10.1063/1.1321053, 2000.
- /KRU 82/ Krumgalz, B.S., Millero, F.J.: Physico-chemical study of the dead sea waters. I. Activity coefficients of major ions in dead sea water, *Marine Chemistry*, Bd. 11, Nr. 3, S. 209–222, DOI 10.1016/0304-4203(82)90016-0, 1982.
- /KRU 95/ Krumgalz, B.S., Pogorelsky, R., Pitzer, K.S.: Ion interaction approach to calculations of volumetric properties of aqueous multiple-solute electrolyte solutions, *Journal of Solution Chemistry*, Bd. 24, Nr. 10, S. 1025–1038, DOI 10.1007/BF00973519, 1995.
- /KRU 96/ Krumgalz, B.S., Pogorelsky, R., Pitzer, K.S.: Volumetric Properties of Single Aqueous Electrolytes from Zero to Saturation Concentration at 298.15 °K Represented by Pitzer's Ion-Interaction Equations, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. 25, Nr. 2, S. 663–689, DOI 10.1063/1.555981, 1996.
- /LAL 04/ Laliberté, M., Cooper, W.E.: Model for Calculating the Density of Aqueous Electrolyte Solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Bd. 49, Nr. 5, S. 1141–1151, DOI 10.1021/je0498659, 2004.
- /LAR 13/ Larue, J., Baltés, B., Fischer, H., Frieling, G., Kock, I., Navarro, M., Seher, H.: Radiologische Konsequenzenanalyse. Bericht zum Arbeitspaket 10, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-289, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, ISBN 978-3-939355-65-6: Köln, 2013.
- /LEI 92/ Leijnse, T.: Comparison of solution methods for coupled flow and transport in porous media. In: *Computational Methods in Water Resources IX*. Two Volume Set. Hrsg: Russell, T.F., Ewing, R.E., Brebbia, C.A., Gray, W.G., Pinder, G.F., S. 273–280, ISBN 978-1851668717, Springer, 1992.
- /LOB 89/ Lobo, V.M.M., Quaresma, J.L.: *Physical Sciences Data 41. Handbook of Electrolyte Solutions, Part B*, ISBN 0-444-98847-5, Elsevier, 1989.

- /MEY 04/ Meyer, T., Herbert, H.-J.: Untersuchung der chemischen und hydromechanischen Wechselwirkungen von Ton/Zement-Systemen. ECOCLAY Phase II, GRS-A-3281, 241 S., Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, 1. November 2004.
- /MIL 70/ Millero, F.J.: The apparent and partial molal volume of aqueous sodium chloride solutions at various temperatures, *Journal of Physical Chemistry*, Bd. 74, Nr. 2, S. 356–362, DOI 10.1021/j100697a022, 1970.
- /MIL 77/ Millero, F.J., Ward, G.K., Chetirkin, P.V.: Relative sound velocities of sea salts at 25 °C, *Journal of the Acoustical Society of America*, Bd. 61, S. 1492–1498, DOI 10.1121/1.381449, 1977.
- /MIL 82/ Millero, F.J., Mucci, A., Zullig, J., Chetirkin, P.V.: The density of Red Sea brines, *Marine Chemistry*, Bd. 11, Nr. 5, S. 463–475, DOI 10.1016/0304-4203(82)90011-1, 1982.
- /MON 89/ Monnin, C.: An ion interaction model for the volumetric properties of natural waters. Density of the solution and partial molal volumes of electrolytes to high concentrations at 25°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 53, Nr. 6, S. 1177–1188, DOI 10.1016/0016-7037(89)90055-0, 1989.
- /MOO 07/ Moog, H.C., Keesmann, S.: Modellierung des reaktiven Stofftransports im Nahfeld eines Endlagers, GRS-225, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, ISBN 978-3-931995-99-7: Braunschweig, 2007.
- /MÜL 12/ Müller-Hoeppe, N., Buhmann, D., Czaikowski, O., Engelhardt, H.J., Herbert, H.-J., Lerch, C., Linkamp, M., Wiczorek, K., Xie, M.: Integrität geotechnischer Barrieren – Teil 1, Vorbemessung. Bericht zum Arbeitspaket 9.2, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-287, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 191 S., ISBN 978-3-939355-63-2: Köln, 2012.
- /OLD 95/ Oldenburg, C.M., Pruess, K.: EOS7R. Radionuclide Transport for TOUGH2, LBL-34868, Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL): Berkeley, California, 1. Januar 1995.

- /OSW 98/ Oswald, S.: Dichteströmungen in porösen Medien. Dreidimensionale Experimente und Modellierung. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETH): Zürich, 1998.
- /PIT 91/ Pitzer, K.S.: Ion interaction approach. Theory and data correlation. In: Activity coefficients in electrolyte solutions. Hrsg: Pitzer, K.S., 2. Aufl., S. 75–153, ISBN 0-8493-5415-3, CRC Press, Inc.: Boca Raton, Florida, USA, 1991.
- /PRU 99/ Pruess, K., Oldenburg, C., Moridis, G.: TOUGH2 User's Guide, Version 2.0, LBNL-43134, 198 S., Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL): Berkeley, California, USA, 1. November 1999, revised September 2012.
- /QIB 10/ Qiblawey, H.A., Abu-Jdayil, B.: Viscosity and Density of the Ternary Solution of Magnesium Chloride + Sodium Chloride + Water from (298.15 to 318.15) K, Journal of Chemical & Engineering Data, Bd. 55, Nr. 9, S. 3322–3326, DOI 10.1021/je100111w, 2010.
- /RAU 05/ Rauche, H., Voigt, W., Voigt, H., Jockel, A., van der Klauw, S.: Quantifizierung der Carnallitit-Auflösung für unterschiedliche Zusammensetzungen des Schutzfluides - Teilberichte B, C und D Bestimmung der Dichten und Viskositäten von Salzlösungen im Bereich der Halit/Carnallit-Paragenesen, Hrsg.: ERCOSPLAN Ingenierugesellschaft Geotechnik und Bergbau mbH, EGB 03-009/EGB 03-009N, 2005.
- /RAU 10/ Rauche, H., Freyer, D., Salzer, K.: Stellungnahme zur Beurteilung der Langzeitstabilität von Sorelbeton unter Berücksichtigung der spezifischen Bedingungen der Schachtanlage Asse II, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS); ERCOSPLAN Ingenierugesellschaft Geotechnik und Bergbau mbH; TU Freiberg, Institut für Gebirgsmechanik (IFG): Erfurt, 1. Januar 2010.
- /ROD 13/ Rodriguez, C., Millero, F.J.: Estimating the Density and Compressibility of Seawater to High Temperatures Using the Pitzer Equations, Aquatic Geochemistry, Bd. 19, Nr. 2, S. 115–133, DOI 10.1007/s10498-012-9183-2, 2013.

- /SAN 02/ Sander, W., Herbert, H.-J.: Wirksamkeit der Abdichtung von Versatzmaterialien. Geochemische Untersuchungen zum Langzeitverhalten von Salzversatz mit Zuschlagstoffen, GRS-180, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, ISBN 3-931995-48-8, 2002.
- /SCH 04/ Schneider, A., BIRTHLER, H.: Modellrechnungen zur großräumigen dichteabhängigen Grundwasserbewegung, GRS-191, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, ISBN 3-931995-59-3, 2004.
- /SHA 15/ Sharp, J., Albehadili, M.M., Millero, F.J., Woosley, R.: Estimating the Density and Compressibility of Natural Hypersaline Brines Using the Pitzer Ionic Interaction Model, Aquatic Geochemistry, Bd. 21, Nr. 1, S. 11–29, DOI 10.1007/s10498-015-9252-4, 2015.
- /ZEZ 14/ Zezin, D., Driesner, T., Scott, S., Sanchez-Valle, C., Wagner, T.: Volumetric Properties of Mixed Electrolyte Aqueous Solutions at Elevated Temperatures and Pressures. The Systems CaCl_2 – NaCl – H_2O and MgCl_2 – NaCl – H_2O to 523.15 K, 70 MPa, and Ionic Strength from (0.1 to 18) $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Journal of Chemical & Engineering Data, Bd. 59, Nr. 8, S. 2570–2588, DOI 10.1021/je500371u, 2014.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Abweichung der berechneten zu von experimentell bestimmten Dichtewerten [g/cm^3] gemäß des Modells von Ezrochi am Beispiel des NaCl-Konzentration der Laugen /RAU 05/.....	9
Abb. 2.2	Abweichung der berechneten Werte gemäß des Modells Voigt /RAU 05/ von experimentell bestimmten Dichtewerten [g/cm^3] am Beispiel der NaCl-Konzentration der Laugen	13
Abb. 2.3	Übersicht über die Rechenschritte für das Modell Voigt /RAU 05/.....	14
Abb. 4.1	Berechnete und gemessene Dichten gegen die Ionenstärke von Na-Cl-Lösungen bei 25 °C	27
Abb. 4.2	Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-Cl-Lösungen bei 25 °C	28
Abb. 4.3	Berechnete und gemessene Dichten gegen die Ionenstärke von Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C.....	29
Abb. 4.4	Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C	30
Abb. 4.5	Berechnete und gemessene Dichten verschieden konzentrierter Na-Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C.....	31
Abb. 4.6	Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C.....	32
Abb. 4.7	Berechnete und gemessene Dichten verschieden konzentrierter Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 25 °C.....	33
Abb. 4.8	Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 25 °C	34

Abb. 4.9	Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 20, 25, 30 und 40 °C.....	35
Abb. 4.10	Berechnete und gemessene Dichten verschieden konzentrierter Na-K-Mg-Ca-Cl-SO ₄ -Lösungen bei 25 °C	37
Abb. 4.11	Berechnete und gemessene Dichten gesättigter Na-K-Mg-Ca-Cl-SO ₄ -Lösungen (IP21-Lösungen) bei 25 °C.....	37
Abb. 4.12	Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-K-Mg-Ca-Cl-SO ₄ -Lösungen bei 25 °C	38
Abb. 5.1	Berechnete und gemessene Dichten aller betrachteten Lösungen	44
Abb. 5.2	Prozentuale Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken aller betrachteten Lösungen.....	44
Abb. 5.3	Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken aller betrachteten Lösungen.....	45
Abb. 5.4	Absolute Abweichung (gemessene Dichte – berechnete Dichte) bezogen auf die verschiedenen Ionenstärken der Na-Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C nach den Lösungen von /ZEZ 14/ und /QIB 10/ unterschieden	50
Abb. 5.5	Genauigkeit der Rechenmodelle für die verschiedenen Systeme	51

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Korrelationskoeffizient A_k [-] für verschiedene Temperaturbedingungen, durch /FÖR 73/ korrigierte Werte sind kursiv nach /RAU 05/	8
Tab. 2.2	Korrelationskoeffizient K_{bin} [-] der einzelnen Komponenten für verschiedene Temperaturen	10
Tab. 2.3	Werte für die Herleitung der Koeffizienten bei verschiedenen Temperaturen /RAU 05/.....	11
Tab. 3.1	Gemessene Zusammensetzungen von IP21-Lösungen verschiedener Autoren bei 25 °C; Dichte experimentell bestimmt (Auszug aus Tab. 7.5)	23
Tab. 4.1	Mittelwerte und Standardabweichung der Rechenmodelle.....	32
Tab. 4.2	Mittelwerte und Standardabweichung der Rechenmodelle für verschiedene Temperaturen	36
Tab. 5.1	Berechnung und Vergleich die Abweichung, Mittelwerte und Standardabweichung der Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 25 °C nach /KRU 95/ mit dem Pitzer-Modell.....	47
Tab. 5.2	Mittelwerte und Standardabweichung der absoluten Abweichungen der Dichteberechnungen in g/cm^3 für die verwendeten Modelle.....	49
Tab. 5.3	Mittelwerte und Standardabweichung der absoluten Abweichungen der Dichteberechnungen in g/cm^3 für das Pitzer- und GRS-Modell im Vergleich zu dem Modell von Laliberté und Cooper /LAL 04/	53
Tab. 5.4	Absolute und prozentuale Abweichung der Berechnungen von experimentell bestimmten Werten.....	55
Tab. 7.1	Physikalisch chemische Eigenschaften verschiedener Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C; Dichte experimentell bestimmt	73
Tab. 7.2	Physikalisch chemische Eigenschaften verschiedener Na-Cl-Lösungen bei 25 °C; Dichte experimentell bestimmt	75

Tab. 7.3	Physikalisch chemische Eigenschaften verschiedener Na-Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C; Dichte experimentell bestimmt.....	76
Tab. 7.4	Physikalisch chemische Eigenschaften verschiedener Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 20, 25, 30 und 40 °C; Dichte experimentell bestimmt	78
Tab. 7.5	Physikalisch chemische Eigenschaften verschiedener Na-K-Mg-Ca-Cl-SO ₄ -Lösungen bei 25 °C; Dichte experimentell bestimmt; IP21-Lösungen grün geschrieben	81
Tab. 7.6	Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C	82
Tab. 7.7	Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-Cl-Lösungen bei 25 °C.....	85
Tab. 7.8	Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C.....	86
Tab. 7.9	Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 20 °C	88
Tab. 7.10	Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 25 °C	89
Tab. 7.11	Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 30 °C	90
Tab. 7.12	Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 40 °C	91
Tab. 7.13	Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-K-Mg-Ca-Cl-SO ₄ -Lösungen bei 25 °C; IP21-Lösungen grün geschrieben	92

Glossar/Abkürzungen/Stichwortverzeichnis

c	Konzentration [mol/kg H ₂ O]
m	Masse [kg]
M	Molmasse [kg/mol]
n	Stoffmenge [mol]
V	Volumen [m ³]
$T_c; T_k$	Temperatur in °C bzw. Kelvin
p	Druck [hPa]
I	Ionenstärke [mol/kg H ₂ O]
ρ	Dichte [kg/m ³]
ω_i	Massenanteil der Komponente i
b_i	Molalität [mol/kg]
γ_i	Aktivitätskoeffizient
a_j	Ionengrößenparameter
A	Debye-Hückel-Koeffizient
z	Ladungszahl
A_v	Debye-Hückel Koeffizient
a_{0-5}	Konstanten nach /ANS 92/ [kg/m ³]

G^{ex}	Exzess-Gibbs-Energie
A_k	Korrelationskoeffizient nach /EZR 59/
K_{bin}	Temperaturabhängiger Korrelationskoeffizient nach /RAU 05/
ν	Ionenanzahl
∂	Jacobi-Operator
Δ	Differenz
b	Dimensionsloser Koeffizient mit dem Wert 1,2
$\bar{V}_{app,i}$	Scheinbares Volumen der Komponente i [m ³ /kg]
c_{0-4}	Koeffizienten nach /LAL 04/ [kg/m ³ ; kg/m ³ ; -; 1/°C; °C]
$B, C,$ α, β	Volumetrische Pitzer-Ionen-Wechselwirkungsparameter

A Anhang

A.1 Physikalisch chemische Eigenschaften und experimentell gemessene Dichten verschiedener Lösungen

Tab. A.1 Physikalisch chemische Eigenschaften verschiedener Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C; Dichte experimentell bestimmt

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Mg	Cl
		[mol/kg H ₂ O]			[°C]	[g/cm ³]
I-1	/BER73/	0,9	25	1,0202	0,2950	0,5900
I-2	/BER73/	1,2	25	1,0276	0,3930	0,7860
I-3	/MIL77/	1,4	25	1,0321	0,4607	0,9214
I-4	/VAS73/	1,4	25	1,0317	0,4636	0,9272
I-5	/CHE80/	1,5	25	1,0346	0,4949	0,9897
I-6	/ISO85/	1,5	25	1,0348	0,5000	1,0000
I-7	/VAS73/	1,5	25	1,0344	0,5008	1,0016
I-8	/MIL77/	1,6	25	1,0384	0,5476	1,0952
I-9	/CHE80/	1,7	25	1,0388	0,5519	1,1039
I-10	/MIL77/	1,9	25	1,0445	0,6324	1,2647
I-11	/CHE80/	2,1	25	1,0505	0,7153	1,4306
I-12	/MIL77/	2,1	25	1,0504	0,7154	1,4307
I-13	/VAS73/	2,2	25	1,0512	0,7405	1,4810
I-14	/MIL77/	2,4	25	1,0561	0,7963	1,5925

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Mg	Cl
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]	
I-15	/CHE80/	2,4	25	1,0564	0,7976	1,5952
I-16	/BER73/	2,6	25	1,0634	0,8820	1,7640
I-17	/VAS73/	2,9	25	1,0675	0,9778	1,9556
I-18	/CHE80/	3,0	25	1,0699	0,9910	1,9819
I-19	/CHE80/	3,0	25	1,0699	0,9910	1,9819
I-20	/ISO85/	3,0	25	1,0700	1,0000	2,0000
I-21	/VAS73/	3,3	25	1,0747	1,0851	2,1702
I-22	/VAS73/	3,8	25	1,0864	1,2621	2,5242
I-23	/CHE80/	4,4	25	1,1025	1,4753	2,9506
I-24	/VAS73/	5,2	25	1,1160	1,7281	3,4562
I-25	/BER73/	6,1	25	1,1438	2,0370	4,0740
I-26	/VAS73/	7,5	25	1,1615	2,4934	4,9868
I-27	/BER73/	9,0	25	1,2044	3,0110	6,0220
I-28	/BER73/	10,3	25	1,2288	3,4350	6,8700
I-29	/VAS73/	10,5	25	1,2171	3,5081	7,0162
I-30	/BER73/	11,2	25	1,2470	3,7460	7,4920
I-31	/ISO85/	12,0	25	1,2442	4,0000	8,0000
I-32	/BER73/	12,1	25	1,2617	4,0420	8,0840
I-33	/BER73/	13,2	25	1,2815	4,4130	8,8260
I-34	/BER73/	13,3	25	1,2824	4,4290	8,8580

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Mg	Cl
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]	
I-35	/VAS73/	13,9	25	1,2741	4,6479	9,2958
I-36	/BER73/	14,3	25	1,2988	4,7750	9,5500
I-37	/ISO85/	15,0	25	1,2945	5,0000	10,0000
I-38	/BER73/	15,0	25	1,3076	5,0030	10,0060
I-39	/VAS73/	15,3	25	1,2946	5,1139	10,2278
I-40	/BER73/	15,9	25	1,3143	5,3000	10,6000
I-41	/BER73/	16,5	25	1,3294	5,5010	11,0020
I-42	/BER73/	17,4	25	1,3351	5,8110	11,6220

Tab. A.2 Physikalisch chemische Eigenschaften verschiedener Na-Cl-Lösungen bei 25 °C; Dichte experimentell bestimmt

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Na	Cl
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]	
II-1	/MIL 70/	1,0	25	1,0348	0,9636	0,9636
II-2	/ISO 80/	1,0	25	1,0361	1,0000	1,0000
II-3	/CHE 80/	1,0	25	1,0362	0,9992	0,9992
II-4	/CHE 80/	1,0	25	1,0362	1,0001	1,0001
II-5	/MIL 77/	1,0	25	1,0362	1,0001	1,0001
II-6	/CHE 80/	1,0	25	1,0363	1,0012	1,0012
II-7	/CHE 80/	1,2	25	1,0437	1,2000	1,2000

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Na	Cl
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]	
II-8	/CHE 80/	1,5	25	1,0546	1,4999	1,4999
II-9	/ISO 80/	2,0	25	1,0721	2,0000	2,0000
II-10	/ISO 80/	3,0	25	1,1054	3,0000	3,0000
II-11	/ISO 80/	4,0	25	1,1370	4,0000	4,0000
II-12	/ISO 80/	5,0	25	1,1661	5,0000	5,0000
II-13	/MEY 04/	6,1	25	1,2000	6,1000	6,1000

Tab. A.3 Physikalisch chemische Eigenschaften verschiedener Na-Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C; Dichte experimentell bestimmt

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Na	Mg	Cl
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]		
III-1	/QIB 10/	0,6	25	1,0147	0,1958	0,1439	0,4836
III-2	/QIB 10/	0,7	25	1,0154	0,0982	0,2157	0,5296
III-3	/ZEZ 14/	1,3	25	1,0436	0,9991	0,1001	1,1993
III-4	/QIB 10/	2,1	25	1,0544	0,6538	0,4788	1,6114
III-5	/QIB 10/	2,5	25	1,0662	0,3273	0,7110	1,7493
III-6	/QIB 10/	2,7	25	1,0701	0,8463	0,6187	2,0837
III-7	/ZEZ 14/	3,0	25	1,0709	0,0000	1,0003	2,0006
III-8	/QIB 10/	3,2	25	1,0775	0,4262	0,9273	2,2808
III-9	/QIB 10/	4,2	25	1,1057	1,3132	0,9559	3,2250

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Na	Mg	Cl
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]		
III-10	/ZEZ 14/	4,5	25	1,1376	3,0001	0,5005	4,0011
III-11	/QIB 10/	4,5	25	1,1152	1,4222	1,0292	3,4806
III-12	/QIB 10/	4,9	25	1,1171	1,5511	1,1253	3,8017
III-13	/QIB 10/	5,0	25	1,1182	0,6588	1,4368	3,5324
III-14	/QIB 10/	5,4	25	1,1262	0,7155	1,5576	3,8307
III-15	/QIB 10/	5,4	25	1,1387	1,7076	1,2400	4,1876
III-16	/QIB 10/	5,9	25	1,1374	0,7837	1,7014	4,1865
III-17	/QIB 10/	6,0	25	1,1525	1,9011	1,3806	4,6623
III-18	/QIB 10/	6,5	25	1,1503	0,8628	1,8766	4,6160
III-19	/QIB 10/	6,8	25	1,1684	2,1411	1,5528	5,2467
III-20	/QIB 10/	7,2	25	1,1636	0,9592	2,0894	5,1380
III-21	/QIB 10/	7,8	25	1,1936	2,4667	1,7834	6,0335
III-22	/QIB 10/	8,2	25	1,1836	1,0855	2,3591	5,8037
III-23	/ZEZ 14/	9,1	25	1,1986	0,1001	3,0097	6,1195
III-24	/ZEZ 14/	9,2	25	1,2015	0,2019	3,0098	6,2215
III-25	/QIB 10/	9,4	25	1,2065	1,2439	2,7076	6,6591
III-26	/ZEZ 14/	9,5	25	1,2098	0,4998	3,0101	6,5200
III-27	/ZEZ 14/	10,0	25	1,2236	1,0013	3,0093	7,0199

Tab. A.4 Physikalisch chemische Eigenschaften verschiedener Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 20, 25, 30 und 40 °C; Dichte experimentell bestimmt

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Na	K	Mg	Ca	Cl
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]				
IV-1	/KRU 82/	8,3	20	1,2081	1,8453	0,1831	1,6380	0,4502	6,2048
IV-2	/KRU 82/	8,3	20	1,2092	1,8453	0,2200	1,6380	0,4502	6,2417
IV-3	/KRU 82/	8,3	20	1,2095	1,8994	0,1831	1,6380	0,4502	6,2589
IV-4	/KRU 82/	8,4	20	1,2100	1,8453	0,1831	1,6380	0,4802	6,2648
IV-5	/KRU 82/	8,4	20	1,2115	1,8994	0,1831	1,6380	0,4802	6,3189
IV-6	/KRU 82/	9,4	20	1,2282	1,8453	0,1831	2,0133	0,4502	6,9554
IV-7	/KRU 82/	9,5	20	1,2294	1,8453	0,2200	2,0133	0,4502	6,9923
IV-8	/KRU 82/	9,5	20	1,2298	1,8994	0,1831	2,0133	0,4502	7,0095
IV-9	/KRU 82/	9,5	20	1,2302	1,8453	0,1831	2,0133	0,4802	7,0154
IV-10	/KRU 82/	9,6	20	1,2317	1,8994	0,1831	2,0133	0,4802	7,0695
IV-11	/KRU 95/	8,3	25	1,2059	1,8453	0,1831	1,638	0,4502	6,2048
IV-12	/KRU 95/	8,3	25	1,2070	1,8453	0,22	1,638	0,4502	6,2417
IV-13	/KRU 95/	8,3	25	1,2074	1,8994	0,1831	1,638	0,4502	6,2589
IV-14	/KRU 95/	8,4	25	1,2078	1,8453	0,1831	1,638	0,4802	6,2648
IV-15	/KRU 95/	8,4	25	1,2085	1,8994	0,22	1,638	0,4502	6,2958
IV-16	/KRU 95/	8,4	25	1,2090	1,8453	0,22	1,638	0,4802	6,3017
IV-17	/KRU 95/	8,4	25	1,2093	1,8994	0,1831	1,638	0,4802	6,3189
IV-18	/KRU 95/	8,5	25	1,2104	1,8994	0,22	1,638	0,4802	6,3558
IV-19	/KRU 95/	8,7	25	1,2133	1,8724	0,20155	1,7319	0,4652	6,46815

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Na	K	Mg	Ca	Cl
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]				
IV-20	/KRU 95/	8,9	25	1,2179	1,8724	0,20155	1,8257	0,4577	6,64075
IV-21	/KRU 95/	8,93	25	1,2180	1,859	0,201	1,826	0,465	6,642
IV-22	/KRU 95/	8,94	25	1,2180	1,872	0,192	1,826	0,465	6,647
IV-23	/KRU 95/	8,95	25	1,2183	1,872	0,202	1,826	0,465	6,656
IV-24	/KRU 95/	8,960	25	1,2187	1,886	0,201	1,826	0,465	6,669
IV-25	/KRU 95/	8,956	25	1,2187	1,872	0,211	1,826	0,465	6,665
IV-26	/KRU 95/	8,97	25	1,2188	1,872	0,202	1,826	0,473	6,671
IV-27	/KRU 95/	9,23	25	1,2233	1,872	0,202	1,920	0,465	6,843
IV-28	/KRU 95/	9,42	25	1,2261	1,845	0,183	2,013	0,450	6,955
IV-29	/KRU 95/	9,46	25	1,2272	1,845	0,220	2,013	0,450	6,992
IV-30	/KRU 95/	9,47	25	1,2275	1,899	0,183	2,013	0,450	7,010
IV-31	/KRU 95/	9,51	25	1,2280	1,845	0,183	2,013	0,480	7,015
IV-32	/KRU 95/	9,51	25	1,2286	1,899	0,220	2,013	0,450	7,046
IV-33	/KRU 95/	9,55	25	1,2291	1,845	0,220	2,013	0,480	7,052
IV-34	/KRU 95/	9,56	25	1,2294	1,899	0,183	2,013	0,480	7,070
IV-35	/KRU 95/	9,60	25	1,2305	1,899	0,220	2,013	0,480	7,106
IV-36	/KRU 82/	8,29	30	1,2037	1,845	0,183	1,638	0,450	6,205
IV-37	/KRU 82/	8,33	30	1,2048	1,845	0,220	1,638	0,450	6,242
IV-38	/KRU 82/	8,35	30	1,2052	1,899	0,183	1,638	0,450	6,259
IV-39	/KRU 82/	8,38	30	1,2057	1,845	0,183	1,638	0,480	6,265

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Na	K	Mg	Ca	Cl
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]				
IV-40	/KRU 82/	8,44	30	1,2071	1,899	0,183	1,638	0,480	6,319
IV-41	/KRU 82/	9,42	30	1,2238	1,845	0,183	2,013	0,450	6,955
IV-42	/KRU 82/	9,46	30	1,2250	1,845	0,220	2,013	0,450	6,992
IV-43	/KRU 82/	9,47	30	1,2254	1,899	0,183	2,013	0,450	7,010
IV-42	/KRU 82/	9,51	30	1,2257	1,845	0,183	2,013	0,480	7,015
IV-43	/KRU 82/	9,56	30	1,2272	1,899	0,183	2,013	0,480	7,070
IV-44	/KRU 82/	8,29	40	1,1990	1,845	0,183	1,638	0,450	6,205
IV-45	/KRU 82/	8,33	40	1,2001	1,845	0,220	1,638	0,450	6,242
IV-46	/KRU 82/	8,35	40	1,2005	1,899	0,183	1,638	0,450	6,259
IV-47	/KRU 82/	8,38	40	1,2009	1,845	0,183	1,638	0,480	6,265
IV-48	/KRU 82/	8,44	40	1,2024	1,899	0,183	1,638	0,480	6,319
IV-49	/KRU 82/	9,42	40	1,2192	1,845	0,183	2,013	0,450	6,955
IV-50	/KRU 82/	9,46	40	1,2203	1,845	0,220	2,013	0,450	6,992
IV-51	/KRU 82/	9,47	40	1,2206	1,899	0,183	2,013	0,450	7,010
IV-52	/KRU 82/	9,51	40	1,2211	1,845	0,183	2,013	0,480	7,015
IV-53	/KRU 82/	9,56	40	1,2225	1,899	0,183	2,013	0,480	7,070

Tab. A.5 Physikalisch chemische Eigenschaften verschiedener Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-Lösungen bei 25 °C; Dichte experimentell bestimmt; IP21-Lösungen grün geschrieben

Nr.	Quelle	Ionenstärke	Temp.	Dichte	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄
		[mol/kg H ₂ O]	[°C]	[g/cm ³]	[mol/kg]					
V-1	/MON 89/	0,5	25	1,0154	0,4162	0,0057	0,0034	0,0121	0,4513	0,0008
V-2	/MON 89/	1,2	25	1,0432	1,0799	0,0147	0,0089	0,0314	1,1711	0,0021
V-3	/MON 89/	1,8	25	1,0620	1,5532	0,0212	0,0128	0,0452	1,6843	0,0030
V-4	/MON 89/	2,6	25	1,0910	2,3174	0,0316	0,0191	0,0674	2,5130	0,0044
V-5	/MON 89/	3,6	25	1,1210	3,1575	0,0431	0,0261	0,0918	3,4239	0,0060
V-6	/MON 89/	4,2	25	1,1413	3,7533	0,0512	0,0310	0,1091	4,0700	0,0072
V-7	/MON 89/	6,0	25	1,1727	4,7279	0,0645	0,3904	0,1375	5,1270	0,0091
V-8	/MON 89/	6,1	25	1,1943	5,4350	0,0742	0,0449	0,1581	5,8936	0,0104
V-9	/HER 97/	6,7	25	1,2047	5,228	0,235	0,274	0,098	6,271	0,021
V-10	/SAN 02/	7,0	25	1,2410	3,3700	0,7400	0,0048	0,8400	5,1500	0,3200
V-11	/HER 97/	13,8	25	1,2953	0,3540	0,3950	4,2240	0,0010	8,8210	0,2770
V-12	/SAN 02/	14,0	25	1,2950	0,4600	0,6400	4,0700	0,0063	8,6800	0,2800
V-13	/MEY 04/	14,1	25	1,2930	0,4630	0,5560	4,2500	0,0010	8,8920	0,3140
V-14	/ANS 98/	14,3	25	1,3030	1,0103	0,7216	3,8079	0,0444	7,4825	0,9769
V-15	/KIE 01/	17,3	25	1,3287	0,0828	0,0222	5,4006	0,3194	11,5372	0,0039

A.2 Ergebnisse der Dichteberechnungen verschiedener Lösungen

Tab. A.6 Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C

Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Exp.	Pitzer			DH			GRS		
		Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]
I-1	0,9	1,0202	1,0198	0,000410	-0,04	1,0198	0,000413	-0,04	1,0197	0,000494	-0,05
I-2	1,2	1,0276	1,0271	0,000493	-0,05	1,0271	0,000455	-0,04	1,0270	0,000600	-0,06
I-3	1,4	1,0321	1,0321	0,000005	0,00	1,0322	0,000086	0,01	1,0320	0,000113	-0,01
I-4	1,4	1,0317	1,0323	0,000639	0,06	1,0324	0,000723	0,07	1,0322	0,000521	0,05
I-5	1,5	1,0346	1,0346	0,000003	0,00	1,0347	0,000105	0,01	1,0345	0,000126	-0,01
I-6	1,5	1,0348	1,0350	0,000199	0,02	1,0351	0,000311	0,03	1,0349	0,000076	0,01
I-7	1,5	1,0344	1,0350	0,000668	0,06	1,0352	0,000781	0,08	1,0349	0,000544	0,05
I-8	1,6	1,0384	1,0385	0,000050	0,00	1,0386	0,000206	0,02	1,0383	0,000077	-0,01
I-9	1,7	1,0388	1,0388	0,000013	0,00	1,0389	0,000173	0,02	1,0386	0,000115	-0,01
I-10	1,9	1,0445	1,0446	0,000080	0,01	1,0448	0,000329	0,03	1,0445	0,000050	0,00
I-11	2,1	1,0505	1,0505	0,000009	0,00	1,0509	0,000352	0,03	1,0504	0,000135	-0,01
I-12	2,1	1,0504	1,0505	0,000112	0,01	1,0509	0,000473	0,05	1,0504	0,000014	0,00
I-13	2,2	1,0512	1,0523	0,001103	0,10	1,0527	0,001501	0,14	1,0522	0,000978	0,09
I-14	2,4	1,0561	1,0563	0,000144	0,01	1,0568	0,000633	0,06	1,0562	0,000027	0,00
I-15	2,4	1,0564	1,0564	0,000004	0,00	1,0569	0,000495	0,05	1,0563	0,000113	-0,01
I-16	2,6	1,0634	1,0623	0,001090	-0,10	1,0630	0,000444	-0,04	1,0622	0,001191	-0,11

		Exp.	Pitzer			DH			GRS		
Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]
I-17	2,9	1,0675	1,0690	0,001473	0,14	1,0698	0,002321	0,22	1,0689	0,001400	0,13
I-18	3,0	1,0699	1,0699	0,000011	0,00	1,0708	0,000866	0,08	1,0698	0,000081	-0,01
I-19	3,0	1,0699	1,0699	0,000013	0,00	1,0708	0,000864	0,08	1,0698	0,000083	-0,01
I-20	3,0	1,0700	1,0705	0,000467	0,04	1,0714	0,001365	0,13	1,0704	0,000401	0,04
I-21	3,3	1,0747	1,0764	0,001652	0,15	1,0775	0,002757	0,26	1,0763	0,001617	0,15
I-22	3,8	1,0864	1,0883	0,001932	0,18	1,0899	0,003536	0,33	1,0884	0,001983	0,18
I-23	4,4	1,1025	1,1025	0,000008	0,00	1,1048	0,002316	0,21	1,1026	0,000175	0,02
I-24	5,2	1,1160	1,1188	0,002774	0,25	1,1221	0,006115	0,55	1,1192	0,003149	0,28
I-25	6,1	1,1438	1,1382	0,005627	-0,49	1,1430	0,000814	-0,07	1,1388	0,004980	-0,44
I-26	7,5	1,1615	1,1657	0,004246	0,37	1,1731	0,011658	1,00	1,1668	0,005324	0,46
I-27	9,0	1,2044	1,1955	0,008933	-0,74	1,2064	0,001965	0,16	1,1970	0,007406	-0,61
I-28	10,3	1,2288	1,2188	0,010011	-0,81	1,2329	0,004103	0,33	1,2206	0,008220	-0,67
I-29	10,5	1,2171	1,2227	0,005621	0,46	1,2374	0,020317	1,67	1,2245	0,007442	0,61
I-30	11,2	1,2470	1,2353	0,011657	-0,93	1,2520	0,004984	0,40	1,2372	0,009772	-0,78
I-31	12,0	1,2442	1,2485	0,004353	0,35	1,2673	0,023144	1,86	1,2504	0,006233	0,50
I-32	12,1	1,2617	1,2507	0,011001	-0,87	1,2699	0,008152	0,65	1,2526	0,009130	-0,72
I-33	13,2	1,2815	1,2694	0,012062	-0,94	1,2919	0,010355	0,81	1,2711	0,010384	-0,81
I-34	13,3	1,2824	1,2702	0,012165	-0,95	1,2928	0,010395	0,81	1,2719	0,010501	-0,82
I-35	13,9	1,2741	1,2810	0,006965	0,55	1,3056	0,031497	2,47	1,2825	0,008403	0,66
I-36	14,3	1,2988	1,2872	0,011571	-0,89	1,3129	0,014116	1,09	1,2885	0,010306	-0,79

		Exp.	Pitzer			DH			GRS		
Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]
I-37	15,0	1,2945	1,2981	0,003563	0,28	1,3258	0,031307	2,42	1,2989	0,004443	0,34
I-38	15,0	1,3076	1,2982	0,009394	-0,72	1,3260	0,018377	1,41	1,2991	0,008520	-0,65
I-39	15,3	1,2946	1,3035	0,008857	0,68	1,3323	0,037645	2,91	1,3041	0,009500	0,73
I-40	15,9	1,3143	1,3123	0,002032	-0,15	1,3428	0,028463	2,17	1,3125	0,001839	-0,14
I-41	16,5	1,3294	1,3216	0,007757	-0,58	1,3540	0,024578	1,85	1,3213	0,008143	-0,61
I-42	17,4	1,3351	1,3359	0,000805	0,06	1,3710	0,035950	2,69	1,3344	0,000682	-0,05

Tab. A.7 Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-Cl-Lösungen bei 25 °C

Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Exp.	Pitzer			DH			GRS		
		Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]
II-1	1,0	1,0348	1,0349	0,000078	0,01	1,0354	0,000609	0,06	1,0334	0,001376	-0,13
II-2	1,0	1,0361	1,0362	0,000165	0,02	1,0368	0,000739	0,07	1,0347	0,001323	-0,13
II-3	1,0	1,0362	1,0362	0,000034	0,00	1,0368	0,000607	0,06	1,0347	0,001453	-0,14
II-4	1,0	1,0362	1,0362	0,000038	0,00	1,0368	0,000612	0,06	1,0348	0,001450	-0,14
II-5	1,0	1,0362	1,0362	0,000038	0,00	1,0368	0,000612	0,06	1,0348	0,001450	-0,14
II-6	1,0	1,0363	1,0363	0,000020	0,00	1,0369	0,000595	0,06	1,0348	0,001469	-0,14
II-7	1,2	1,0437	1,0437	0,000016	0,00	1,0445	0,000849	0,08	1,0420	0,001634	-0,16
II-8	1,5	1,0546	1,0546	0,000025	0,00	1,0559	0,001327	0,13	1,0528	0,001791	-0,17
II-9	2,0	1,0721	1,0723	0,000155	0,01	1,0745	0,002440	0,23	1,0704	0,001749	-0,16
II-10	3,0	1,1054	1,1057	0,000298	0,03	1,1107	0,005215	0,47	1,1043	0,001152	-0,10
II-11	4,0	1,1370	1,1370	0,000030	0,00	1,1453	0,008299	0,73	1,1367	0,000285	-0,03
II-12	5,0	1,1661	1,1664	0,000328	0,03	1,1785	0,012461	1,07	1,1677	0,001631	0,14
II-13	6,1	1,2000	1,1969	0,000328	0,03	1,2136	0,013628	1,14	1,2003	0,000305	0,03

Tab. A.8 Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-Mg-Cl-Lösungen bei 25 °C

Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Exp.	Pitzer			DH			GRS		
		Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abwei- chung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abwei- chung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abwei- chung [%]
III-1	0,6	1,0147	1,0161	0,001353	0,13	1,0161	0,001445	0,14	1,0157	0,000993	0,10
III-2	0,7	1,0154	1,0176	0,002246	0,22	1,0177	0,002315	0,23	1,0175	0,002071	0,20
III-3	1,3	1,0436	1,0434	0,000130	-0,01	1,0442	0,000659	0,06	1,0418	0,001775	-0,17
III-4	2,1	1,0544	1,0577	0,003274	0,31	1,0588	0,004378	0,42	1,0562	0,001805	0,17
III-5	2,5	1,0662	1,0621	0,004053	-0,38	1,0632	0,003032	-0,28	1,0613	0,004926	-0,46
III-6	2,7	1,0701	1,0742	0,004101	0,38	1,0761	0,005963	0,56	1,0723	0,002220	0,21
III-7	3,0	1,0709	1,0705	0,000369	-0,03	1,0714	0,000547	0,05	1,0705	0,000419	-0,04
III-8	3,2	1,0775	1,0805	0,003012	0,28	1,0823	0,004824	0,45	1,0793	0,001832	0,17
III-9	4,2	1,1057	1,1122	0,006502	0,59	1,1166	0,010944	0,99	1,1095	0,003838	0,35
III-10	4,5	1,1376	1,1370	0,000592	-0,05	1,1447	0,007095	0,62	1,1350	0,002573	-0,23
III-11	4,5	1,1152	1,1204	0,005166	0,46	1,1255	0,010322	0,93	1,1176	0,002367	0,21
III-12	4,9	1,1171	1,1304	0,013349	1,20	1,1366	0,019456	1,74	1,1275	0,010400	0,93
III-13	5,0	1,1182	1,1216	0,003400	0,30	1,1261	0,007920	0,71	1,1197	0,001530	0,14
III-14	5,4	1,1262	1,1310	0,004778	0,42	1,1363	0,010106	0,90	1,1289	0,002743	0,24
III-15	5,4	1,1387	1,1423	0,003629	0,32	1,1497	0,010965	0,96	1,1392	0,000523	0,05
III-16	5,9	1,1374	1,1420	0,004568	0,40	1,1483	0,010934	0,96	1,1397	0,002330	0,20
III-17	6,0	1,1525	1,1566	0,004101	0,36	1,1656	0,013067	1,13	1,1533	0,000831	0,07
III-18	6,5	1,1503	1,1550	0,004661	0,41	1,1627	0,012377	1,08	1,1525	0,002178	0,19

		Exp.	Pitzer			DH			GRS		
Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abwei- chung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abwei- chung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abwei- chung [%]
III-19	6,8	1,1684	1,1737	0,005285	0,45	1,1848	0,016415	1,40	1,1702	0,001845	0,16
III-20	7,2	1,1636	1,1704	0,006769	0,58	1,1799	0,016262	1,40	1,1676	0,003966	0,34
III-21	7,8	1,1936	1,1959	0,002306	0,19	1,2102	0,016572	1,39	1,1923	0,001341	-0,11
III-22	8,2	1,1836	1,1894	0,005846	0,49	1,2014	0,017802	1,50	1,1862	0,002576	0,22
III-23	9,1	1,1986	1,1982	0,000438	-0,04	1,2097	0,011036	0,92	1,1992	0,000543	0,05
III-24	9,2	1,2015	1,2010	0,000467	-0,04	1,2131	0,011584	0,96	1,2014	0,000091	-0,01
III-25	9,4	1,2065	1,2131	0,006591	0,55	1,2285	0,021970	1,82	1,2091	0,002606	0,22
III-26	9,5	1,2098	1,2093	0,000490	-0,04	1,2230	0,013231	1,09	1,2080	0,001819	-0,15
III-27	10,0	1,2236	1,2228	0,000825	-0,07	1,2393	0,015648	1,28	1,2192	0,004408	-0,36

Tab. A.9 Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 20 °C

Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Exp.	Pitzer			DH			GRS		
		Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]
IV-1	8,3	1,2081	1,2078	0,000253	-0,02	1,2244	0,016288	1,35	1,2056	0,002493	-0,21
IV-2	8,3	1,2092	1,2090	0,000244	-0,02	1,2257	0,016496	1,36	1,2067	0,002469	-0,20
IV-3	8,3	1,2095	1,2093	0,000234	-0,02	1,2261	0,016597	1,37	1,2071	0,002460	-0,20
IV-4	8,4	1,2100	1,2098	0,000255	-0,02	1,2266	0,016547	1,37	1,2075	0,002513	-0,21
IV-5	8,4	1,2115	1,2113	0,000249	-0,02	1,2284	0,016845	1,39	1,2090	0,002493	-0,21
IV-6	9,4	1,2282	1,2280	0,000225	-0,02	1,2478	0,019602	1,60	1,2255	0,002766	-0,23
IV-7	9,5	1,2294	1,2291	0,000310	-0,03	1,2491	0,019725	1,60	1,2266	0,002846	-0,23
IV-8	9,5	1,2298	1,2294	0,000315	-0,03	1,2496	0,019817	1,61	1,2269	0,002857	-0,23
IV-9	9,5	1,2302	1,2299	0,000266	-0,02	1,2500	0,019839	1,61	1,2273	0,002834	-0,23
IV-10	9,6	1,2317	1,2313	0,000322	-0,03	1,2518	0,020089	1,63	1,2288	0,002891	-0,23

Tab. A.10 Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 25 °C

		Exp.	Pitzer			DH			GRS		
Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]
IV-11	8,3	1,2059	1,2059	0,000029	0,00	1,2206	0,014706	1,22	1,2019	0,003961	-0,33
IV-12	8,3	1,2070	1,2070	0,000018	0,00	1,2219	0,014877	1,23	1,2030	0,003971	-0,33
IV-13	8,3	1,2074	1,2074	0,000025	0,00	1,2223	0,014964	1,24	1,2034	0,003975	-0,33
IV-14	8,4	1,2078	1,2079	0,000030	0,00	1,2228	0,014948	1,24	1,2038	0,003995	-0,33
IV-15	8,4	1,2085	1,2085	0,000022	0,00	1,2236	0,015142	1,25	1,2045	0,003976	-0,33
IV-16	8,4	1,2090	1,2090	0,000004	0,00	1,2241	0,015105	1,25	1,2050	0,004022	-0,33
IV-17	8,4	1,2093	1,2093	0,000011	0,00	1,2245	0,015192	1,26	1,2053	0,004026	-0,33
IV-18	8,5	1,2104	1,2104	0,000006	0,00	1,2258	0,015357	1,27	1,2064	0,004041	-0,33
IV-19	8,7	1,2133	1,2133	0,000034	0,00	1,2290	0,015718	1,30	1,2091	0,004186	-0,34
IV-20	8,9	1,2179	1,2179	0,000028	0,00	1,2343	0,016404	1,35	1,2136	0,004317	-0,35
IV-21	8,93	1,2180	1,2180	0,0000	0,00	1,2344	0,0164	1,35	1,2137	0,00432	-0,36
IV-22	8,94	1,2180	1,2181	0,0000	0,00	1,2345	0,0165	1,35	1,2138	0,00426	-0,35
IV-23	8,95	1,2183	1,2183	0,0000	0,00	1,2348	0,0165	1,35	1,2140	0,00432	-0,35
IV-24	8,960	1,2187	1,2187	0,0000	0,00	1,2352	0,0165	1,36	1,2144	0,00434	-0,36
IV-25	8,956	1,2187	1,2186	0,0001	-0,01	1,2351	0,0165	1,35	1,2143	0,00437	-0,36
IV-26	8,97	1,2188	1,2188	0,0000	0,00	1,2354	0,0166	1,36	1,2145	0,00427	-0,35
IV-27	9,23	1,2233	1,2233	0,0001	0,00	1,2406	0,0173	1,41	1,2189	0,00440	-0,36
IV-28	9,42	1,2261	1,2261	0,0001	0,00	1,2438	0,0177	1,44	1,2215	0,00452	-0,37
IV-29	9,46	1,2272	1,2272	0,0000	0,00	1,2450	0,0179	1,46	1,2226	0,00456	-0,37

		Exp.	Pitzer			DH			GRS		
Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]
IV-30	9,47	1,2275	1,2275	0,0000	0,00	1,2455	0,0179	1,46	1,2229	0,00458	-0,37
IV-31	9,51	1,2280	1,2280	0,0001	0,00	1,2459	0,0180	1,46	1,2234	0,00457	-0,37
IV-32	9,51	1,2286	1,2286	0,0000	0,00	1,2467	0,0181	1,47	1,2240	0,00461	-0,37
IV-33	9,55	1,2291	1,2291	0,0000	0,00	1,2472	0,0181	1,47	1,2245	0,00462	-0,38
IV-34	9,56	1,2294	1,2294	0,0000	0,00	1,2476	0,0182	1,48	1,2248	0,00464	-0,38
IV-35	9,60	1,2305	1,2305	0,0000	0,00	1,2489	0,0183	1,49	1,2258	0,00468	-0,38

Tab. A.11 Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 30 °C

		Exp.	Pitzer			DH			GRS		
Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]
IV-36	8,3	1,2037	1,2038	0,000144	0,01	1,2170	0,013343	1,11	1,1985	0,005216	-0,43
IV-37	8,3	1,2048	1,2050	0,000159	0,01	1,2183	0,013526	1,12	1,1996	0,005213	-0,43
IV-38	8,3	1,2052	1,2053	0,000141	0,01	1,2187	0,013577	1,13	1,1999	0,005252	-0,44
IV-39	8,4	1,2057	1,2058	0,000120	0,01	1,2192	0,013544	1,12	1,2004	0,005290	-0,44
IV-40	8,4	1,2071	1,2072	0,000140	0,01	1,2209	0,013803	1,14	1,2018	0,005303	-0,44
IV-41	9,4	1,2238	1,2240	0,000204	0,02	1,2400	0,016140	1,32	1,2179	0,005950	-0,49
IV-42	9,5	1,2250	1,2251	0,000147	0,01	1,2412	0,016258	1,33	1,2189	0,006032	-0,49
IV-43	9,5	1,2254	1,2255	0,000112	0,01	1,2416	0,016298	1,33	1,2193	0,006092	-0,50

IV-44	9,5	1,2257	1,2259	0,000179	0,01	1,2421	0,016355	1,33	1,2197	0,006033	-0,49
IV-45	9,6	1,2272	1,2273	0,000133	0,01	1,2438	0,016560	1,35	1,2211	0,006131	-0,50

Tab. A.12 Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-K-Mg-Ca-Cl-Lösungen bei 40 °C

Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Exp.	Pitzer			DH			GRS		
		Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abweichung [%]
IV-46	8,3	1,1990	1,1996	0,000547	0,05	1,2104	0,011418	0,95	1,1921	0,006942	-0,58
IV-47	8,3	1,2001	1,2007	0,000575	0,05	1,2117	0,011592	0,97	1,1932	0,006946	-0,58
IV-48	8,3	1,2005	1,2010	0,000582	0,05	1,2121	0,011654	0,97	1,1935	0,006973	-0,58
IV-49	8,4	1,2009	1,2015	0,000553	0,05	1,2126	0,011624	0,97	1,1939	0,007006	-0,58
IV-50	8,4	1,2024	1,2030	0,000566	0,05	1,2142	0,011839	0,98	1,1953	0,007061	-0,59
IV-51	9,4	1,2192	1,2198	0,000611	0,05	1,2331	0,013886	1,14	1,2112	0,007960	-0,65
IV-52	9,5	1,2203	1,2209	0,000567	0,05	1,2343	0,013995	1,15	1,2123	0,008048	-0,66
IV-53	9,5	1,2206	1,2212	0,000576	0,05	1,2347	0,014062	1,15	1,2125	0,008079	-0,66
IV-54	9,5	1,2211	1,2217	0,000592	0,05	1,2351	0,014082	1,15	1,2130	0,008059	-0,66
IV-55	9,6	1,2225	1,2231	0,000567	0,05	1,2368	0,014269	1,17	1,2143	0,008169	-0,67

Tab. A.13 Experimentelle und berechnete Dichtewerte mit Angabe der Abweichung für verschiedene Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-Lösungen bei 25 °C; IP21-Lösungen grün geschrieben

Nr.	Ionenst. [mol/kg H ₂ O]	Exp.	Pitzer			DH			GRS		
		Dichte [g/cm ³]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abwei- chung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abwei- chung [%]	Dichte [g/cm ³]	abs. Abw. [g/cm ³]	Abwei- chung [%]
V-1	0,5	1,0154	1,0154	0,000028	0,00	1,0155	0,000133	0,01	1,0146	0,000785	-0,08
V-2	1,2	1,0432	1,0432	0,000029	0,00	1,0440	0,000811	0,08	1,0415	0,001693	-0,16
V-3	1,8	1,0620	1,0621	0,000047	0,00	1,0637	0,001653	0,16	1,0600	0,002029	-0,19
V-4	2,6	1,0910	1,0911	0,000039	0,00	1,0945	0,003510	0,32	1,0889	0,002135	-0,20
V-5	3,6	1,1210	1,1211	0,000051	0,00	1,1272	0,006220	0,55	1,1194	0,001650	-0,15
V-6	4,2	1,1413	1,1413	0,000039	0,00	1,1497	0,008457	0,74	1,1402	0,001028	-0,09
V-7	6,0	1,1727	1,1862	0,013596	1,16	1,1997	0,027049	2,31	1,1857	0,013057	1,11
V-8	6,1	1,1943	1,1944	0,000055	0,00	1,2101	0,015796	1,32	1,1960	0,001642	0,14
V-9	6,7	1,2047	1,2037	0,001004	-0,08	1,2207	0,016049	1,33	1,2051	0,000386	0,03
V-10	7,0	1,2410	1,2161	0,000805	0,06	1,2294	0,011635	-0,94	1,2116	0,029380	-2,37
V-11	13,8	1,2953	1,2928	0,002505	-0,19	1,3191	0,023767	1,83	1,2876	0,007730	-0,60
V-12	14,0	1,2950	1,2924	0,002600	-0,20	1,3204	0,025384	1,96	1,2867	0,008317	-0,64
V-13	14,1	1,2930	1,3001	0,007101	0,55	1,3294	0,036388	2,81	1,2943	0,001277	0,20
V-14	14,3	1,3030	1,3084	0,005421	0,42	1,3591	0,056111	4,31	1,3162	0,013170	1,01
V-15	17,3	1,3287	1,3370	0,008257	0,62	1,3724	0,043733	3,29	1,3350	0,006332	0,48

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

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

Forschungszentrum
Boltzmannstraße 14
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