

Forschungsvorhaben

Chemisch-toxische Stoffe in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle

Kurztitel: CHEMOTOX

Arbeitspaket III – Wissenschaftliche Grund-
lagen

Braunschweig, 31.08.2009

Autoren des Teilberichts zu AP III:

Horst-Jürgen Herbert (GRS mbH)

Helge Moog (GRS mbH)

Sven Hagemann (GRS mbH)

Federführung des Arbeitspakets AP III:

GRS mbH

GRS mbH

Theodor-Heuss-Str. 4

38122 Braunschweig

Telefon +49 (0) 531 – 8012 – 0

Fax +49 (0) 531 – 80 12 - 200

Koordinator des Forschungsprojekts:

Öko-Institut e.V.

Kooperationspartner des Verbundprojekts:

DBE TECHNOLOGY GmbH

GRS mbH

Öko-Institut e.V.

Arbeitspaket III – Wissenschaftliche Grundlagen

Das diesem Bericht zugrunde liegende FE-Vorhaben wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie unter den Kennzeichen 02E10387, 02E10397 und 02E10407 durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Beschreibung geochemischer Prozesse in aquatischen Systemen.....	2
2.1	Thermodynamische Grundlagen	2
2.2	Modelle zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten	5
2.2.1	Das einfache und erweiterte Debye-Hückel Modell	5
2.2.2	Die Specific Ion Interaction Theory (SIT)	5
2.2.3	Das Ionenwechselwirkungsmodell von Pitzer	6
2.2.4	Beziehung zwischen SIT- und Pitzerkoeffizienten und Abschätzung unbekannter Pitzer-Parameter	15
2.3	Thermodynamische Datenbasen	17
2.3.1	Art der benötigten Daten	17
2.3.2	Verwendete Datenbasis	18
2.3.3	Diskussion einzelner Datenbasen	19
2.3.4	Bewertung des aktuellen Datenbestandes	22
2.3.5	Thermodynamische Referenzdatenbasis THEREDA	22
2.4	Rechenprogramme für die geochemische Gleichgewichtsmodellierung.....	22
2.4.1	EQ3/6	23
2.4.2	Geochemist's Workbench (GWB)	24
2.4.3	ChemApp	25
2.4.4	Schlussfolgerungen und Bewertungen	26
3	Modellierung des Schadstofftransports.....	28
3.1	Grundlagen der Transportmodellierung	28
3.1.1	Transportmodelle für den Strömungstransport	29
3.1.2	Transportmechanismen	29
3.2	Konzeptmodell für den Schadstofftransport in Tonformationen....	42
3.3	Schadstofftransport in Salzformationen	43
3.4	Schlussfolgerungen und Bewertung.....	46
4	Literatur	47

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Schematische Darstellung von drei Formationsgeometrien in Tonstein	43
--------	--	----

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Abschätzung binärer Pitzer-Parameter $\beta^{(0)}_{ij}$ und $\beta^{(1)}_{ij}$ für verschiedene Valenztypen, basierend auf einer Korrelation zwischen den SIT- und Pitzer-Gleichungen <Plyasunov 1998>	16
Tab. 2	Typische Pitzer- Parameter $\beta^{(1)}_{ij}$ (Mittelwerte für die verschiedenen Valenztypen aus Daten in <Pitzer 1991> für zahlreiche anorganische Salze)	17
Tab. 3:	Herkunft der Daten	19
Tab. 4	Übersicht über gekoppelte Prozesse in Ton	30
Tab. 5	Porendiffusionskoeffizienten von Tonen senkrecht zur Schichtung	33
Tab. 6	Permeabilität einiger Tonformationen	34

1 Einleitung

Im Arbeitspakt AP III werden die wissenschaftlichen Grundlagen für die Beschreibung der Mobilisierbarkeit und des Transports von chemisch-toxischen Stoffen im Nahbereich eines Endlagers für hochradioaktive Stoffe in Ton- und Salzformationen dargestellt. Durch die quantitative Ermittlung von Freisetzung und Transport dieser Stoffe bei der künftigen Entwicklung des Endlagers ergeben sich Anhaltspunkte für die Konzeptentwicklung und die Festlegung von Erheblichkeitsgrenzen der ins Endlager einzubringenden Inventare.

Ein Schadstoff ist dann besonders zu beachten, wenn er in großen Mengen auftritt, eine hohe Löslichkeit aufweist, eine große Mobilität und eine hohe Persistenz besitzt. Um die Auswirkungen von Stoffeinträgen auf die Grundwasserqualität beurteilen zu können, ist es wichtig, die zu Grunde liegenden physikalischen und chemischen Gesetzmäßigkeiten zu verstehen und Werkzeuge zu haben, mit denen es möglich ist, diese Vorgänge quantitativ zu beschreiben.

Werkzeuge für die Beschreibung der Freisetzung von Schadstoffen sind die geochemischen Modelle. Damit werden die unter vorgegebenen Randbedingungen ablaufenden komplexen geochemischen Prozesse auf thermodynamischer Basis beschrieben. Diese Art der Analyse geht über das in früheren Analysen (z. B. in Buchheim aus 2005) verwendete vereinfachte Löslichkeitsmodell (Zuordnung fester Löslichkeitsgrenzen zu den chemischen Elementen ohne Berücksichtigung löslichkeitsbestimmender Größen wie pH- und Eh) hinaus und ist entsprechend belastbarer.

Werkzeuge für die Beschreibung der Mobilität der Schadstoffe sind die Transportmodelle. Werden chemische Reaktionen auf dem Transportweg und die Wechselwirkungen zwischen chemischen Prozessen und Transportprozessen für jeden Zeitschritt und jeden Ort gleichzeitig und in ihrer Abhängigkeit betrachtet, spricht man von reaktivem Stofftransport.

Die Grundlagen der geochemischen Modellierung und der Transportmodellierung werden im Folgenden beschrieben. Mit den dargestellten Werkzeugen, die sich in stetiger Entwicklung befinden, ist es möglich, zu einer Abschätzung der Schadstoffkonzentrationen am Einlagerungsort und an der Grenze des einschlusswirksamen Gebirgsbereichs (ewG) zu gelangen. Dabei wird auf die Besonderheiten der Modellierung in Ton- und Salzformationen eingegangen. Exemplarische Modellrechnungen wurden in AP V mit einem Teil der hier beschriebenen Werkzeuge durchgeführt. Modelliert wurden die Mobilisierung von chemisch-toxischen Schadstoffen in Ton- und Salzformationen sowie der diffusive Transport in Tonformationen. Die Ergebnisse dieser Modellrechnungen und die erreichte Aussagesicherheit sind in AP V dargestellt und diskutiert (siehe Bericht zu AP V in Anhang 5).

2 Beschreibung geochemischer Prozesse in aquatischen Systemen

Beim Auftreten von wässrigen Lösungen im Nahbereich eines Endlagers kommt es zu Reaktionen mit den Abfällen, den technischen Barrieren und dem Wirtsgestein. Die Reaktionen, die zur Schadstofffreisetzung führen, werden mit Hilfe thermodynamischer Modelle beschrieben. Dafür sind vier Arten von Informationen von Bedeutung:

- im System auftretende Festphasen,
- Löslichkeitskonstanten dieser Festphasen,
- Gleichgewichtskonstanten zur Beschreibung der verschiedenen, in Lösung ablaufenden Komplexbildungs- und Redoxreaktionen; durch die Ausbildung stabiler Komplexe (mit Liganden wie z.B. OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , ...) wird die Löslichkeit eines Schadstoffs erheblich beeinflusst,
- Ionen- oder systemspezifische Modell-Parameter, mit denen Speziationen und Ionenaktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit vom herrschenden chemischen Milieu ermittelt werden können.

Mit geochemischen Rechen-codes werden, unter Verwendung geeigneter thermodynamischer Daten, die zu erwartenden Lösungskonzentrationen (die Freisetzung bzw. Mobilisierbarkeit) der zu betrachtenden Stoffe berechnet.

Weiter unten werden die thermodynamischen Grundlagen der geochemischen Modellierung chemisch-toxischer Stoffe dargestellt. Eingegangen wird auch auf existierende Modelle zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten, auf die praktische Vorgehensweise bei der Ermittlung von Pitzerkoeffizienten, auf die Abschätzung unbekannter, aber benötigter Pitzerkoeffizienten, auf existierende thermodynamische Datenbasen und die in diesem Projekt für exemplarische Modellrechnungen verwendeten Daten. Abschließend werden einige gängige geochemische Rechenprogramme beschrieben. Die Ausführungen zur geochemischen Modellierung chemisch-toxischer Stoffe werden mit einigen Schlussfolgerungen und Bewertungen abgeschlossen.

2.1 Thermodynamische Grundlagen

Die Eigenschaften von wässrigen Lösungen verändern sich u. a. mit der Temperatur und mit der Konzentration sowie der Art der gelösten Stoffe. Dabei ist ein „nicht-ideales“ Verhalten zu beobachten, d.h. bei konstanter Temperatur besteht zwischen den physikalisch-chemischen Kenngrößen und der Konzentration eines Inhaltsstoffs kein linearer Zusammenhang. Um eine verlässliche geochemische Modellierung durchführen zu können, muss eine Möglichkeit bestehen, das Verhalten von wässrigen Lösungen auf der Basis von einfach messbaren Größen, wie z.B. den Konzentrationen der gelösten Stoffe und der Temperatur, berechnen zu können.

Eine wichtige thermodynamische Kenngröße ist die freie Enthalpie G , die folgendermaßen definiert ist:

$$G = H - T \cdot S \quad (1)$$

H und S bezeichnen die Enthalpie bzw. die Entropie und T die Temperatur in Kelvin. Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass die partielle Ableitung der freien Enthalpie nach der Molzahl eines Stoffes i dem chemischen Potential μ_i dieses Stoffes entspricht:

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i \quad (2)$$

Bei gelösten Spezies sind das chemische Potential, die Aktivitäten und damit die Aktivitätskoeffizienten über die Formel

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (3)$$

miteinander verknüpft, wobei μ_i° das chemische Potential im Lösungsstandardzustand angibt. In der Formel wird die Aktivität a des Stoffes i verwendet. Sie ist über den Aktivitätskoeffizienten γ mit dessen Konzentration m_i verknüpft:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (4)$$

Die Aktivität des Lösungsmittels Wasser a_W ist über die Gleichung

$$\ln a_W = \frac{-\Phi M_W \sum_i m_i}{1000} \quad (5)$$

mit dem osmotischen Koeffizienten Φ der Lösung verknüpft. Dabei bedeutet M_W das Molgewicht des Wassers und die Summation erfolgt über die Molarität m_i aller gelösten Teilchen.

Für eine chemische Reaktion



kann die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R aus der Summe der freien Enthalpien der Produkte minus der freien Enthalpien der Edukte berechnet werden, wobei die stöchiometrischen Faktoren zu berücksichtigen sind.

$$\Delta G_R = x \cdot G_X + y \cdot G_Y - a \cdot G_A - b \cdot G_B \quad (7)$$

Bei konstanter Temperatur ergibt sich aus Gleichung 1:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (8)$$

Setzt man jeweils Gleichung 3 für die einzelnen freien Enthalpien ein, erhält man nach einigen Umformungen:

$$\Delta G_R = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (9)$$

Die freie Reaktionsenthalpie ist ein Maß für die Triebkraft einer chemischen Reaktion. Im Gleichgewicht ist $\Delta G_R = 0$. Der Quotient der Aktivitäten muss in diesem Fall konstant bleiben, damit die Gleichgewichtsbedingung auch erfüllt bleibt. Dieser Akti-

vitätsquotient ist mit der nach dem Massenwirkungsgesetz definierten Gleichgewichtskonstante K identisch.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (10)$$

Über diese Gleichung wird die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion mit einer thermodynamischen Eigenschaft verknüpft und der Gleichgewichtszustand der Reaktionsteilnehmer quantitativ beschrieben, wenn ΔG^0 bekannt ist. Als Standardbedingungen für die Angabe der Standardbildungsenthalpie G^0 einer Spezies gelten üblicherweise die Temperatur von 298,15 K und der Druck von 1 bar. Werte für die Standardbildungsenthalpien sind in großer Zahl tabellarisch zugänglich. Aus diesen Werten lässt sich über Gleichung 10 die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion errechnen, ohne Informationen über die Konzentrationen bzw. genauer die Aktivitäten an der Reaktion beteiligten Spezies im Gleichgewicht zu besitzen.

Handelt es sich bei der betrachteten Reaktion um die Auflösung eines Feststoffes, z.B. eines Minerals $A_m B_n$ nach



entspricht die Gleichgewichtskonstante der Auflösungsreaktion dem Löslichkeitsprodukt K_{sp} des Feststoffes, da die Aktivität von Feststoffen definitionsgemäß gleich 1 ist.

$$K_{sp} = \left(a_A^m \right)_{GG} \cdot \left(a_B^n \right)_{GG} \quad (12)$$

Das tiefgestellte GG hinter den Klammern gibt an, dass es sich um Aktivitätswerte beim Gleichgewicht handelt. Eine beliebige Lösung ist an einem bestimmten Festkörper gesättigt, sobald das tatsächliche Produkt der Ionenaktivitäten in der Lösung dem Löslichkeitsprodukt entspricht. Ein Maß dafür ist der Sättigungsindex SI bzw. die Affinität A:

$$SI = \log \frac{a_A^m \cdot a_B^n}{K_{sp}} \quad (13)$$

$$A = 2,303 \cdot RT \cdot SI \quad (14)$$

Beim Affinitätswert 0 ist die betrachtete Lösung an dem betreffenden Festkörper gesättigt, bei einem negativen Wert ist sie untersättigt und bei einem positiven Affinitätswert ist sie übersättigt.

Aus dem Gesagten folgt, dass der Aktivitätskoeffizient den Korrekturfaktor darstellt, um das nicht-ideale Verhalten zu beschreiben. Er besitzt keinen konstanten Wert, sondern hängt selbst von der Zusammensetzung der Lösung ab. Die genaue Kenntnis dieser Abhängigkeit ist eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung geochemischer Modellrechnungen. Da es nicht möglich ist, für die Fülle der, bei realen Systemen, möglichen Zusammensetzungen entsprechende Messdaten parat zu haben, werden Modelle verwendet, um die Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Stoffe sowie der Temperatur zu berechnen. Alle Modelle verwenden dabei empirische Parameter, weil eine allein auf Konstanten beruhende *ab initio* Theorie von Elektrolytlösungen nicht existiert.

2.2 Modelle zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten

2.2.1 Das einfache und erweiterte Debye-Hückel Modell

Die Aktivität (a_i) einer gelösten Spezies i in einer Lösung ist gegeben durch das Produkt seiner Konzentration (m_i) und dem Aktivitätskoeffizienten (γ_i).

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (15)$$

Der Aktivitätskoeffizient kann z.B. mit Hilfe der Debye-Hückel Theorie berechnet werden, die Aussagen zur Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten der einzelnen gelösten Elektrolyte von der Ionenstärke I der Lösung, d.h. von der Gesamtheit aller gelösten Ionen, macht. Es zeigte sich aber, dass dieser Ansatz nur für stark verdünnte Salzlösungen ($m < 0,01$ mol/kg H₂O) anwendbar ist. Unter diesen Bedingungen geht der Ausdruck in das bekannte Debye-Hückel'sche Grenzgesetz für verdünnte Lösungen über:

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kT} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{8\pi 1000 N_A} \cdot \sqrt{I} \quad (16)$$

Der Versuch, den Anwendungsbereich durch Erweiterung der Gleichung und Einführung zusätzlicher Terme auf höhere Salzkonzentrationen auszuweiten, war nur begrenzt erfolgreich. Das grundsätzliche Problem dieser Vorgehensweise ist, dass die Abweichung vom idealen Verhalten nur von der Ionenstärke I abhängt, d.h. nur von der Ladung z und der Konzentration m aller in Lösung befindlichen Ionen i .

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i m_i z_i^2 \quad (17)$$

Es besteht nach diesen Formeln also kein Unterschied zwischen einer 4-molaren HCl-Lösung und einer 4-molaren CsCl-Lösung, was aber den experimentellen Befunden widerspricht. Das Debye-Hückel Modell ist also nicht zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten im Rahmen der Modellierung von realen Systemen geeignet.

2.2.2 Die Specific Ion Interaction Theory (SIT)

Einen Ansatz zur Problemlösung bieten Ionenassoziationsmodelle, bei denen der Einfluss der Konzentration über die Existenz zusätzlicher Lösungsspezies erklärt wird. Für die Ionenassoziate müssen allerdings die Gleichgewichtskonstanten ermittelt werden bzw. bekannt sein. Außerdem sind diese Modelle in der Regel nur bis zu mittleren Ionenstärken einsetzbar. Dazu gehört das SIT-Modell.

Gemäß der in der NEA-TDB bevorzugten Specific Ion Interaction Theory (SIT) wird der Aktivitätskoeffizient γ_i eines Ions i in einer Elektrolytlösung aus einem Debye-Hückel-Term und einem linearen, von der Konzentration abhängigen, spezifischen Term für unterschiedliche Ion-Ion-Wechselwirkungen berechnet. Der Gültigkeitsbereich dieses Modells ist in den meisten Fällen auf Ionenstärken kleiner 3 molal eingeschränkt. Die SIT stellt im Rahmen dieser Begrenzung zweifelsfrei einen erprobten und zuverlässigen Ansatz zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten dar.

Der Aktivitätskoeffizient γ_i eines Ions i berechnet sich nach der SIT wie folgt:

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \cdot D + \sum_{j \neq i} m_j \quad (18)$$

mit: z_i = Ladung des Ions i ,

m_j = molale Konzentration des Ions j ,

D = Debye-Hückel Term bei 25°C: $D = 0.509 \text{ l} / (1 + B \text{ \AA} \text{ VI})$, mit $B \text{ \AA} = 1.5$ fixiert,

l = molale Ionenstärke,

ϵ_{ij} = Wechselwirkungsparameter für ein Paar von entgegengesetzt geladenen Ionen.

Für gleichsinnig geladene Ionen wird $\epsilon_{ij} = 0$ gesetzt, ebenso für elektrisch neutrale Spezies. Im Rahmen der SIT wird demnach beispielsweise bei der Beschreibung der Wechselwirkung eines Ionenpaares $\text{Na}^+ \text{X}^-$ nicht differenziert, ob eine NaCl - oder NaClO_4 -Lösung betrachtet wird. Insbesondere die Einschränkung der SIT, Wechselwirkungen zwischen gleichsinnig geladenen Ionen nicht zu berücksichtigen, führt in hochsalinaren Systemen zu einer ungenügenden Beschreibung von Ionen-Wechselwirkungen und letztlich zu einer fehlerhaften Berechnung von Aktivitätskoeffizienten. Sie wird daher vor allem zur Extrapolation thermodynamischer Konstanten von der Konzentration des Hintergrundsalzes der Messlösung (z.B. 3 M NaClO_4) auf Ionenstärke Null verwendet, weniger zur geochemischen Modellierung in komplexen Medien.

Im Rahmen der SIT ist eine Gleichgewichtskonstante K^1 in einem gegebenem Medium mit der Konstante K° bei $l = 0$ über folgende Beziehung verknüpft:

$$\log K^1 = \log K^\circ + \Delta z^2 D - \Delta \epsilon \cdot l \quad (19)$$

mit: $\Delta z^2 = \sum z_i^2(\text{Produkte}) - \sum z_i^2(\text{Edukte})$ und $\Delta \epsilon = \sum \epsilon_{ij}(\text{Produkte}) - \sum \epsilon_{ij}(\text{Edukte})$.

2.2.3 Das Ionenwechselwirkungsmodell von Pitzer

In den letzten Jahrzehnten sind weitere Modelle entwickelt worden, die eine Berechnung des Aktivitätskoeffizienten eines gelösten Stoffes in hochkonzentrierten wässrigen Lösungen erlauben. Von diesen wird nachfolgend das Pitzer-Modell <Pitzer 1991> kurz erläutert.

Im Gegensatz zur klassischen elektrostatischen Elektrolyttheorie geht die Pitzer-Theorie von zusätzlichen spezifischen, nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen allen gelösten Stoffen aus. Diese Theorie hat sich in den letzten Jahren als prinzipiell geeignet für die Modellierung von gemischten Lösungen hoher Salzgehalte erwiesen.

Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass neben den elektrostatischen Wechselwirkungen entsprechend der klassischen Elektrolyttheorie zusätzliche spezifische nicht-elektrostatische Wechselwirkungen zwischen allen gelösten Stoffen stattfinden. Diese werden über entsprechende empirische Wechselwirkungskoeffizienten berücksichtigt.

Die Pitzer-Theorie basiert auf einer Virialerweiterung der freien Exzessenthalpie. Diese Virialerweiterung ist zunächst ein formaler Ansatz, um die Nichtidealität solcher Lösung zu beschreiben, trägt aber physikalischen Randbedingungen Rechnung. So ergibt sich bei verdünnten Elektrolytlösungen das Debye-Hückel-Grenzgesetz, das nur elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt. Bei höheren Ionenkonzentrationen nehmen spezifische Wechselwirkungen zwischen ungleich geladenen und gleich geladenen Ionen zu. Außerdem sind Wechselwirkungen zwischen drei verschiedenen Ionen sowie zwischen Ionen und Neutralteilchen möglich und werden berücksichtigt.

Die Beschreibung dieser spezifischen Wechselwirkungen erfolgt über die binären und ternären Pitzerkoeffizienten, die durch Anpassung an thermodynamische Daten von Elektrolytlösungen einfacher Zusammensetzung bestimmt werden, bei denen die Ionenaktivität oder die Wasseraktivität in Abhängigkeit von der Konzentration (in mol/kg H₂O) der gelösten Salze untersucht wird. Als die wichtigsten thermodynamischen Eingangsdaten sind isopiestic Messungen, Aktivitätsbestimmungen über elektrochemische Zellspannungen, Dampfdruckerniedrigungen und Löslichkeitsbestimmungen zu nennen.

Die binären Pitzerkoeffizienten für ein Salzpaar MA ($\beta_{MA}^{(0)}$, $\beta_{MA}^{(1)}$, $\beta_{MA}^{(2)}$ und C_{MA}^{ϕ}) sind Wechselwirkungsparameter, die in reinen Elektrolytlösungen ermittelt werden. Dabei erstrecken sich die Messdaten häufig von sehr verdünnten bis zu konzentrierten Lösungen. Die ternären Pitzerkoeffizienten, die die Wechselwirkung zwischen zwei Kationen bzw. zwei Anionen ($\Theta_{MM'}$, $\Theta_{AA'}$) sowie die Wechselwirkungen bei Ionentriplets, d.h., zwischen zwei Kationen und einem Anion bzw. zwischen einem Kation und zwei Anionen ($\psi_{MM'A}$, $\psi_{MAA'}$) beschreiben, ermittelt man normalerweise aus den thermodynamischen Daten von Lösungen mit zwei Salzen, die ein gemeinsames Ion aufweisen (z.B. Lösungen mit ZnCl₂ und NaCl). Häufig werden diese Pitzerkoeffizienten aus Löslichkeitskurven berechnet. Falls mehrere Lösungssysteme einen ternären Pitzerkoeffizienten gemeinsam haben (wie z.B. die Systeme Na-Cd-SO₄-H₂O sowie Na-Cd-Cl-H₂O den Parameter $\Theta_{Na,Cd}$), werden im Normalfall alle ternären Parameter dieser Systeme auch gemeinsam bestimmt. Gelegentlich hat es sich aufgrund des vorhandenen Datenmaterials aber als sinnvoll erwiesen, einen ternären Pitzerkoeffizienten nur in einem System anzupassen und diesen Wert bei der Bestimmung der übrigen ternären Koeffizienten vorzugeben.

Ein Vorteil der Pitzer-Theorie ist, dass beim Übergang zu Lösungen komplexer Zusammensetzung keine neuen Wechselwirkungsparameter auftreten, d.h., sie kommt mit einer relativ geringen Zahl von Parametern aus, die sich jeweils in einfachen Systemen aus maximal drei bis vier Ionen bestimmen lassen.

Pitzer-Gleichungen

In diesem Abschnitt folgt eine detailliertere Beschreibung des Pitzer-Modells mit vollständigen Ausdrücken für den osmotischen Koeffizienten und Aktivitätskoeffizienten für Kationen und Anionen (aus <Pitzer 1991>).

Die beschriebene Abweichung vom idealen Verhalten kann formal auch durch Einführung der freien Excess-Enthalpie G^{ex} beschrieben werden. Diese repräsentiert die Differenz zwischen der tatsächlichen freien Enthalpie einer konzentrierten Lösung G^* und der freien Enthalpie einer idealen Lösung mit derselben Zusammensetzung.

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{real}} - G^{\text{id}} \quad (20)$$

Die freie Excess-Enthalpie wird dann anhand einer Virialerweiterung der Zustandsgleichung in Form einer Potenzreihenentwicklung beschrieben¹, bei der aber nach dem dritten Glied abgebrochen wird.

$$G^{\text{ex}} / \omega_{\text{W}} RT = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots \quad (21)$$

Dabei bedeutet ω_{W} die Anzahl der Kilogramm Wasser und m_i , m_j usw. sind die Molalitäten der gelösten Spezies. Der erste Summand auf der rechten Seite enthält das Debye-Hückel-Grenzgesetz in einer erweiterten Form und hängt nur von der Ionenstärke ab. Die Virialerweiterung beschreibt das nicht-ideale Verhalten realer Lösungen (siehe oben). Bei höheren Ionenkonzentrationen nimmt die Bedeutung des zweiten und dritten Summanden, die die spezifischen, nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei bzw. drei Ionen charakterisieren, zu. Wechselwirkungen zwischen vier oder mehr Spezies könnten hinzugefügt werden, werden aber im Normalfall nicht betrachtet.

Der Faktor λ_{ij} wird als binärer Wechselwirkungskoeffizient bzw. als zweiter Virialkoeffizient bezeichnet und berücksichtigt die kurzreichenden Wechselwirkungen zwischen den gelösten Spezies i und j in Gegenwart des Lösungsmittels. Bei Ionen ist der zweite Virialkoeffizient von der Ionenstärke abhängig. Der dritte Virialkoeffizient μ_{ijk} charakterisiert die Wechselwirkung zwischen den drei Spezies i , j und k . Im Prinzip ist der dritte Virialkoeffizient ebenfalls von der Ionenstärke abhängig, aber es gibt mit einer Ausnahme keine experimentellen Hinweise auf eine entsprechende Abhängigkeit.

Die vollständigen Ausdrücke nach der Pitzer-Theorie für den osmotischen Koeffizienten Φ und den Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten für Kationen, γ_{M} , bzw.

¹ Einen ähnlichen Ansatz findet man bei der Zustandsgleichung für Gase, bei der die Abweichung vom idealen Verhalten ebenfalls in einer Potenzreihe in Abhängigkeit vom Volumen bzw. Druck beschrieben wird:

$$PV = nRT \left[1 + B \left(\frac{n}{V} \right) + C \left(\frac{n}{V} \right)^2 + D \left(\frac{n}{V} \right)^3 + \dots \right] \quad \text{oder}$$

$$P = \frac{nRT}{V} + B' \left(\frac{n}{V} \right)^2 + C' \left(\frac{n}{V} \right)^3 + D' \left(\frac{n}{V} \right)^4 + \dots$$

Die Größen B und B' werden zweite Virialkoeffizienten genannt, C und C' dritte Virialkoeffizienten usw. Diese Koeffizienten hängen von der Temperatur ab und besitzen bei gegebener Temperatur charakteristische Werte für bestimmte Gase.

Anionen, γ_X , sind nachfolgend aufgeführt (aus <Pitzer 1979>). Sie ergeben sich aus den entsprechenden Ableitungen der Gleichung nach n_w und m_i . Die Bedeutung der einzelnen Summanden, die die Gegenwart von einzelnen Salzen, Neutralteilchen und ihren Mischungen widerspiegeln, ist jeweils angegeben.

Die Indizes c, a und n kennzeichnen allgemeine Kationen, Anionen und Neutralteilchen, während die Indizes M und X bestimmte Kationen und Anionen bezeichnen. Wenn zwei unterschiedliche Kationen bzw. Anionen gemeint sind, werden die Indizes c und c' bzw. a und a' verwendet.

$$\begin{aligned}
 (\phi - 1) &= \left[\frac{2}{\sum_i m_i} \right] \left[\frac{-A^\phi * I^{3/2}}{1 + 1,2 \sqrt{I}} \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + Z C_{ca}) && \text{(i) } \geq 1 \text{ Salz} \\
 &+ \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \left(\phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right) && \text{(ii) } \geq 2 \text{ Kationen} \\
 &+ \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \left(\phi_{aa'}^\psi + \sum_c m_c \psi_{aa'c} \right) && \text{(iii) } \geq 2 \text{ Anionen} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_n m_n^2 \lambda_{nn} + \sum_n m_n^3 \mu_{nnn} && \text{(iv) } \geq 1 \text{ Neutralteilchen} \\
 &+ \sum_n \sum_{n' > n} m_n m_{n'} \lambda_{nn'} + 3 \sum_n \sum_{n' > n} m_n^2 m_{n'} \mu_{nnn'} && \text{(v) } \geq 2 \text{ Neutralteilchen} \\
 &+ 6 \sum_n \sum_{n' < n''} \sum_{n''} m_n m_{n'} m_{n''} \mu_{nn'n''} && \text{(vi) } \geq 3 \text{ Neutralteilchen} \\
 &+ \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + 3 \sum_n \sum_c m_n^2 m_c \mu_{nnc} && \text{(vii) } \geq 1 \text{ Kation, } \geq 1 \text{ Neutralt,} \\
 &+ \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + 3 \sum_n \sum_a m_n^2 m_a \mu_{nna} && \text{(viii) } \geq 1 \text{ Anion, } \geq 1 \text{ Neutralt,} \\
 &+ \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \xi_{nca} && \text{(ix) } \geq 1 \text{ An., } \geq 1 \text{ Kat., } \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
 &+ \sum_n \sum_c \sum_{c' < c''} m_n m_c m_{c'} m_{c''} \eta_{nccc'} && \text{(x) } \geq 2 \text{ Kation., } \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
 &+ \sum_n \sum_a \sum_{a' < a''} m_n m_a m_{a'} m_{a''} \eta_{naaaa'} && \text{(xi) } \geq 2 \text{ Anion., } \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
 &+ 6 \sum_c \sum_n \sum_{n' < n''} m_c m_n m_{n'} m_{n''} \mu_{cnn'n''} && \text{(xii) } \geq 1 \text{ Kation, } \geq 2 \text{ Neutralt.} \\
 &+ 6 \sum_a \sum_n \sum_{n' < n''} m_a m_n m_{n'} m_{n''} \mu_{ann'n''} && \text{(xiii) } 1 \text{ Anion, } \geq 2 \text{ Neutralt.}
 \end{aligned}$$

(22a)

$$\ln \gamma_M = z_M^2 \cdot F + \sum_a m_a (2 B_{Ma} + Z C_{Ma}) + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a c_{ac} \quad \text{(i) } \geq 1 \text{ Salz}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_c m_c \left(2\phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{McCa} \right) && \text{(ii) } \geq 2 \text{ Kationen} \\
 & + \sum_a \sum_{a' > a} m_a m_{a'} \psi_{aa'M} && \text{(iii) } \geq 2 \text{ Anionen} \\
 & + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Mnn} && \text{(iv) } 1 \text{ Neutralteilchen} \\
 & + 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{Mnn'} && \text{(v) } \geq 2 \text{ Neutralteilchen} \\
 & + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \xi_{Mna} && \text{(vi) } \geq 1 \text{ Anion, } \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
 & + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \eta_{Mna} && \text{(vii) } \geq 2 \text{ Kation., } \geq 1 \text{ Neutralt.}
 \end{aligned}$$

(22b)

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_X &= z_X^2 \cdot F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + |z_X| \cdot \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ac} && \text{(i) } 1 \text{ Salz} \\
 & + \sum_a m_a + \left(2\phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa} \right) && \text{(ii) } \geq 2 \text{ Anionen} \\
 & + \sum_c \sum_{c' > c} m_c m_{c'} \psi_{cc'M} && \text{(iii) } \geq 2 \text{ Kationen} \\
 & + 2 \sum_n m_n \lambda_{Xn} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Xnn} && \text{(iv) } \geq 1 \text{ Neutralteilchen} \\
 & + 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{Xnn'} && \text{(v) } \geq 2 \text{ Neutralteilchen (vi)} \\
 & + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \xi_{ncX} && \text{(vi) } \geq 1 \text{ Kation, } \geq 1 \text{ Neutralt.} \\
 & + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \eta_{Xna} && \text{(vii) } \geq 2 \text{ Anion., } \geq 1 \text{ Neutralt.}
 \end{aligned}$$

(22c)

Die Funktion F in der Gleichung für die Aktivitätskoeffizienten beinhaltet den Debye-Hückel-Term sowie in weiteren Termen die Ableitungen des 2. Virialkoeffizienten nach der Ionenstärke:

$$F = -A\phi \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) + \frac{2}{b} \cdot \ln(1 + b\sqrt{I}) + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{c' \neq c} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + \sum_a \sum_{a' \neq a} m_a m_{a'} \Phi_{aa'}$$

(23)

Die zweiten Virialkoeffizienten B^Φ , B und B' hängen von der Ionenstärke ab:

$$B_{MX}^\Phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \cdot e^{-a_1 \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} \cdot e^{-a_2 \sqrt{I}}$$

(24a)

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \cdot g(a_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} \cdot g(a_2 \sqrt{I})$$

(24b)

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} \cdot \frac{g'(a_1 \sqrt{I})}{I} + \beta_{MX}^{(2)} \cdot \frac{g'(a_2 \sqrt{I})}{I}$$

(24c)

Die Funktionen $g(x)$ und $g'(x)$ sind dabei wie folgt definiert:

$$g(X) = \frac{2 \cdot (1 - (1 + X) \cdot e^{-X})}{X^2}$$

(25a)

$$g'(X) = \frac{-2 \cdot \left(1 - \left(1 + X + \frac{X^2}{2} \right) \cdot e^{-X} \right)}{X^2}$$

(25b)

Beim dritten Virialkoeffizienten C_{MX}^Φ wird davon ausgegangen, dass dieser nicht von der Ionenstärke I abhängt:

$$C_{MX} = \left(\frac{C_{MX}^\Phi}{2} \right) \cdot \sqrt{z_M z_X}$$

(26)

Φ und Ψ sind die 2. und 3. Virialkoeffizienten, die die bei gemischten Elektrolyten auftretenden Wechselwirkungen gleichgeladener Spezies beschreiben. Sie hängen nicht von der Ionenstärke ab. Bei unsymmetrischen Mischungen müssen zusätzlich elektrostatische Terme höherer Ordnung, $E\Theta_{ij}(I)$ und $E\Theta'_{ij}(I)$ berücksichtigt werden, die nur von der Ionenstärke abhängen und keine Parametrisierung erfordern.

$$\Phi_{ij}^\phi = \Phi_{ij} + {}^E\Phi_{ij}(I) + I \cdot {}^E\Phi'_{ij}(I)$$

(27a)

$$\Phi_{ij} = \Theta_{ij} + {}^E\Theta_{ij}(I)$$

(27b)

$$\Phi'_{ij} = {}^E\Theta'_{ij}(I)$$

(27c)

Die Pitzer-Theorie hat sich in den letzten Jahren als geeignet für die Modellierung von Lösungen mit hohem Salzgehalt erwiesen. Das von uns benutzte geochemische Rechenprogramm EQ3/6 enthält eine Option zur Durchführung der Berechnungen auf der Basis des Pitzer-Modells. Notwendige Voraussetzung für die geochemischen Modellierungen ist eine in sich konsistente Datenbasis, mit der es möglich ist, bei einem Sechs-Komponentensystem auch die verschiedenen Teilsysteme aus drei und vier Komponenten mit denselben Pitzerkoeffizienten vollständig und richtig zu berechnen.

Die Pitzerkoeffizienten werden häufig aus thermodynamischen Daten von Elektrolytlösungen einfacher Zusammensetzung bestimmt. Die Pitzerkoeffizienten in den

Funktionen B und C (Gleichungen (22a) - (22c)) sind Wechselwirkungsparameter, die in reinen Elektrolytlösungen ermittelt werden. Die ternären Pitzerkoeffizienten ermittelt man normalerweise aus den thermodynamischen Daten von Lösungen mit zwei Salzen, die ein gemeinsames Ion aufweisen (z.B. Lösungen mit KCl und NaCl). Die Vorgehensweise ist in Kapitel 0 näher beschrieben.

In unseren Untersuchungen studieren wir das Auslaugverhalten von chemisch-toxischen Abfallstoffen mit Salzlösungen, die sich beim Kontakt von Wässern mit Steinsalzformationen einstellen. Dabei interessieren wir uns besonders für die Anreicherung in den Salzlösungen von Schwer- und Übergangsmetallen wie Zn, Cd, Pb, As usw., die aufgrund ihrer Menge im Abfall, ihrer Auslaugbarkeit, ihrer Mobilität sowie ihrer Toxizität von Bedeutung sind. Um eine Modellierung der ablaufenden Reaktionen zu ermöglichen, müssen die erforderlichen thermodynamischen Daten vorliegen. Zum einen handelt es sich um die Löslichkeitsprodukte von möglichen Bodenkörpern mit den genannten Metallen sowie um die Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung dieser Metallkationen mit den Ionen des hexären Systems der ozeanischen Salze, d.h. die Datenbasis für das hexäre System der ozeanischen Salze ist um weitere Ionen, hauptsächlich Kationen, zu erweitern.

Ermittlung von Pitzerkoeffizienten

Ein großer Vorteil der Pitzer-Theorie ist, dass die benötigten Koeffizienten aus den thermodynamischen Daten von Elektrolytlösungen einfacher Zusammensetzung bestimmt werden. Die Pitzerkoeffizienten $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ und C^ϕ werden mit reinen Elektrolytlösungen ermittelt. Aus den thermodynamischen Daten von Lösungen mit zwei Salzen, die ein gemeinsames Ion aufweisen (MX und NX oder MX und MY, z.B. KCl und NaCl) werden die Pitzerkoeffizienten Θ_{cc} , $\Psi_{cc/a}$ und Ψ_{caa} berechnet.

In solch einfachen Systemen vereinfachen sich die allgemeinen Gleichungen (27a) - (27c) erheblich, da ein Großteil der Summanden wegfällt. So berechnet sich beispielsweise der osmotische Koeffizient einer reinen ZnSO₄-Lösung nur aus dem Term (i) in Gleichung (22c). Darin sind nur die binären Pitzerkoeffizienten $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ und C^ϕ jeweils einmal enthalten. Sollen diese nun aus Messdaten ermittelt werden, wird die Gleichung so umgeformt, dass sich eine lineare Gleichung ergibt, bei der alle bekannten Terme in einem absoluten Zahlenglied zusammengefasst werden und die gesuchten Pitzerkoeffizienten isoliert werden.

$$A = B \cdot \beta_{Zn,SO_4}^{(0)} + C \cdot \beta_{Zn,SO_4}^{(1)} + D \cdot \beta_{Zn,SO_4}^{(2)} + E \cdot C_{Zn,SO_4}^{(\phi)} \quad (28)$$

Die Faktoren A, B, C, D und E sind jeweils für eine gegebene Lösungszusammensetzung berechenbar. Der Faktor A enthält neben dem Messwert den Debye-Hückel Term aus den Pitzer-Gleichungen. Die unbekannt Pitzerkoeffizienten werden durch Kurvenanpassung nach der Methode der multiplen Regression berechnet. Dazu müssen nur in ausreichender Zahl Messwerte der thermodynamischen Größe in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung vorhanden sein.

Aus den Messwerten ergeben sich N Gleichungen des Typs (28). Für jede Lösungszusammensetzung lassen sich die Faktoren A, B, C, D und E berechnen. Gesucht werden nun die Koeffizienten, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei den N Gleichungen die beste Anpassung an die Messwerte, d. h. an A liefern. Es müssen mindestens so viele Gleichungen existieren wie zu bestimmende Unbekannte.

Der Fehler E für die Anpassung wird durch die Addition der Quadrate der Abweichungen an jedem Punkt zwischen dem Funktionswert und dem "gemessenen" Wert, tatsächlich A, berechnet. Im vorliegenden Fall ist der Gesamtfehler:

$$E = \sum_{i=1}^N (B_i x_i + C_i x_i + D_i x_i + E_i x_i - A_i)^2 \quad (29)$$

Die Unbekannten x sind die zu ermittelnden Pitzerkoeffizienten. Dazu werden die Ableitungen der Fehlersumme nach den Koeffizienten, d.h. dE/dx_1 , dE/dx_2 usw. gebildet und gleich Null gesetzt.

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dx_1} &= 2 \cdot (B_1 x_1 + C_1 x_2 + D_1 x_3 + E_1 x_4 - A_1) \cdot B_1 \\ &+ 2 \cdot (B_2 x_1 + C_2 x_2 + D_2 x_3 + E_2 x_4 - A_2) \cdot B_2 \\ &+ \dots \\ &+ 2 \cdot (B_n x_1 + C_n x_2 + D_n x_3 + E_n x_4 - A_n) \cdot B_n \end{aligned} \quad (30)$$

Entsprechend wird nach den anderen drei Koeffizienten abgeleitet. Man erhält dadurch vier Bestimmungsgleichungen der Art

$$\begin{aligned} &x_1(B_1 B_1 + B_2 B_2 + \dots + B_n B_n) + x_2(C_1 B_1 + C_2 B_2 + \dots + C_n B_n) \\ &+ x_3(D_1 B_1 + D_2 B_2 + \dots + D_n B_n) + x_4(E_1 B_1 + E_2 B_2 + \dots + E_n B_n) \\ &= Y_1 B_1 + Y_2 B_2 + \dots + Y_n B_n \end{aligned} \quad (31)$$

die erfüllt sein müssen. Diese vier Gleichungen enthalten die vier unbekanntenen Pitzerkoeffizienten. Durch Vektorendarstellung werden die vier Gleichungen wesentlich übersichtlicher. Dazu definiert man die Vektoren:

$$\begin{aligned} B &= (B_1, B_2, \dots, B_n) \\ C &= (C_1, C_2, \dots, C_n) \\ D &= (D_1, D_2, \dots, D_n) \\ E &= (E_1, E_2, \dots, E_n) \\ A &= (A_1, A_2, \dots, A_n) \end{aligned} \quad (32)$$

Das Punktprodukt zweier Vektoren B und C ist wie folgt definiert:

$$B \cdot C = B_1 C_1 + B_2 C_2 + \dots + B_n C_n \quad (33)$$

Man erhält für die vier Gleichungen des Typs (31) in Matrixschreibweise die Gleichung:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{B} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{B} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{B} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{B} \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{C} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{C} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{C} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{C} \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{D} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{D} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{D} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{E} \cdot \mathbf{B} & \mathbf{E} \cdot \mathbf{C} & \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} & \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{Y} \cdot \mathbf{B} \\ \mathbf{Y} \cdot \mathbf{C} \\ \mathbf{Y} \cdot \mathbf{D} \\ \mathbf{Y} \cdot \mathbf{E} \end{bmatrix} \quad (34)$$

Durch Invertieren der Matrize und anschließender Multiplikation der invertierten Matrize mit dem Vektor auf der rechten Seite ergeben sich die gesuchten Koeffizienten.

Diese Vorgehensweise ist grundsätzlich auf alle Messdaten anwendbar. Es müssen lediglich die passenden Gleichungen eingesetzt werden. Sollen beispielsweise ternäre Pitzerkoeffizienten anhand von Löslichkeitsdaten ermittelt werden, verwendet man die Gleichung für die Löslichkeitsprodukte der Bodenkörper, die in einem System von zwei Salzen mit gemeinsamem Kation bzw. Anion bei einer bestimmten Lösungszusammensetzung mit der Lösung im Gleichgewicht stehen. Die gesuchten Koeffizienten Θ und Ψ treten mehrfach in den Pitzer-Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen und für die Wasseraktivität auf. Letztere ist aber nur zu berücksichtigen, falls es sich beim Bodenkörper um ein hydratisiertes Mineral handelt. Die Pitzer-Formeln werden in Gleichung (27) eingesetzt und die Ausdrücke so umgeformt, dass die Faktoren vor den verschiedenen gesuchten Pitzerkoeffizienten jeweils zu einem Faktor zusammengefasst werden. Man erhält dadurch eine lineare Gleichung wie (28), die mit der oben beschriebenen Vorgehensweise gelöst wird. Voraussetzung ist, dass die $\ln(K)$ -Werte der verschiedenen Bodenkörper bekannt sind.

Nachfolgend ist als Beispiel die Ermittlung der Wechselwirkungsparameter $\Theta_{\text{Na,Zn}}$ und $\Psi_{\text{Na,ZnSO}_4}$ aus Löslichkeitsdaten im System $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{ZnSO}_4:\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C dargestellt. Die Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von Na^+ mit SO_4^{2-} und der $\ln(K)$ -Wert für $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ stammen aus der HMW-Datenbasis. Die Pitzerkoeffizienten für die Wechselwirkung von Zn^{2+} mit SO_4^{2-} und der $\ln(K)$ -Wert für $\text{ZnSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wurden aus Messdaten (osmotischer Koeffizienten und Aktivitätskoeffizienten von ZnSO_4 -Lösungen) berechnet.

Verwendete Pitzerkoeffizienten:

$$\begin{array}{lllll} \text{Na-SO}_4: & \beta^0 = 0,0196 & \beta^1 = 1,1130 & \beta^2 = 0 & C^0 = 0,00497 \\ \text{Zn-SO}_4: & \beta^0 = 0,1849 & \beta^1 = 2,9614 & \beta^2 = -55,8433 & C^0 = 0,03240 \\ & : & -2,827 & & \\ & : & -4,420 & & \end{array}$$

Die Löslichkeitsdaten für die beiden reinen Salze $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dienten dazu, die gesuchten Pitzerkoeffizienten zu $\Theta_{\text{Na,Zn}} = 0,09019$ und $\Psi_{\text{Na,Zn,SO}_4} = -0,03814$ zu berechnen. Zur Kontrolle wurden die $\ln(K)$ -Werte der drei in diesem System auftretenden Mineralphasen mit den Pitzerkoeffizienten berechnet.

Für das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ errechnet sich innerhalb einer gewissen Schwankungsbreite ein konstanter $\ln(K)$ -Wert von -7,611. Dies ist ein deutlicher Beleg, dass in diesem System keine anderen Mineralphasen auftreten.

Um sicherzustellen, dass die Datenbasis in sich konsistent bleibt, müssen bei der Berechnung von neuen Wechselwirkungskoeffizienten durch Kurvenanpassung im-

mer die bereits bekannten Koeffizienten des hexären Systems der ozeanischen Salze vorgegeben werden. Diese können nicht mehr angepasst werden, selbst wenn dies im Einzelfall vielleicht zu einem geringeren Gesamtfehler bei einem betrachteten Teilsystem führt. Beim Hinzufügen eines neuen Ions (z.B. Zn^{2+}) zur Datenbasis müssen nach Möglichkeit thermodynamische Daten (osmotische Koeffizienten, Löslichkeitsdaten) für alle möglichen ternären und quaternären Teilsysteme vorliegen. Es ist jeweils zu prüfen, ob mit den ermittelten Wechselwirkungskoeffizienten die bekannten Teilsysteme korrekt beschrieben werden.

2.2.4 Beziehung zwischen SIT- und Pitzerkoeffizienten und Abschätzung unbekannter Pitzer-Parameter

Für die meisten Actiniden-Spezies existieren keine experimentellen Daten, die es erlauben, einen kompletten Satz von Pitzerkoeffizienten zu ermitteln. Die experimentellen Daten für Actinidenkomplexe mit Hydroxid, Carbonat oder anderen Liganden stammen durchweg aus Untersuchungen, in denen diese Komplexe als Spurenkomponenten in einem Elektrolyten MX vorliegen. In diesem Fall können die ternären Wechselwirkungsparameter θ_{ij} und Ψ_{ijk} nicht von den entsprechenden binären Parametern $\beta^{(1)}_{ij}$ und C^{Φ}_{ij} , welche in gleicher Weise von der Elektrolytkonzentration abhängen, separiert werden. Oftmals fehlen auch die notwendigen experimentellen Daten bei entsprechend hoher oder niedriger Ionenstärke zur simultanen Anpassung einer Gleichgewichtskonstanten $\log(K^{\circ})$ sowie der binären Parameter $\beta^{(0)}_{ij}$, $\beta^{(1)}_{ij}$ und C^{Φ}_{ij} .

Eine Möglichkeit zur Abschätzung binärer Pitzer-Parameter besteht darin, dass man bekannte oder leichter abzuschätzende Wechselwirkungskoeffizienten des SIT-Ansatzes in Pitzerkoeffizienten $\beta^{(1)}$ und $\beta^{(2)}$ „umrechnet“. Natürlich beschränkt sich der Gültigkeitsbereich der so erhaltenen Pitzerkoeffizienten auf denjenigen der zugrunde liegenden SIT-Koeffizienten. Basierend auf einer Korrelation zwischen den SIT- und Pitzer-Gleichungen sowie bekannter Wechselwirkungskoeffizienten ermittelte <Plyasunov 1998> die in Tab. 1 aufgeführten Abschätzungen für $\beta^{(1)}_{ij}$ sowie Beziehungen zwischen $\beta^{(0)}_{ij}$ und c_{ij} .

<Plyasunov 1998> entwickelte außerdem eine Methode zur Abschätzung von Pitzerkoeffizienten aus einer limitierten Anzahl von Gleichgewichtskonstanten $\log(K^1)$ bei verschiedener Ionenstärke für eine bestimmte Gleichgewichtsreaktion. Diese Methode kombiniert die Anwendung der SIT zur Bestimmung von $\log(K^{\circ})$ bei $I = 0$ mit einer Korrelation zwischen Δz^2 der Reaktion und $\Delta\beta^{(1)}$, was über bekannte $\beta^{(1)}_{ij}$ -Parameter der involvierten Reaktanden zu dem unbekanntem $\beta^{(1)}_{ij}$ -Parameter des Metallion-Komplexes führt. Der unbekannte Parameter $\beta^{(0)}_{ij}$ des Metallion-Komplexes wird dann letztendlich gefittet. Mit dieser Methode und den Gleichgewichtskonstanten und SIT-Koeffizienten e_{ij} aus der NEA-TDB schätzen <Plyasunov 1998> die binären Pitzer-Parameter zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten einer Reihe von Uran-Spezies in NaClO_4^- und NaCl -Lösung. Diese auf $\text{Cm}^{(III)}$ -Chloridkomplexe in CaCl_2 -Lösung ausgedehnte Methode führt jedoch in einigen Fällen zu Parametern $\beta^{(1)}_{ij}$, die stark abweichen von den für den jeweiligen Valenztyp zu erwartenden Richtwerten.

Tab. 1 Abschätzung binärer Pitzer-Parameter $\beta^{(0)}_{ij}$ und $\beta^{(1)}_{ij}$ für verschiedene Valenztypen, basierend auf einer Korrelation zwischen den SIT- und Pitzer-Gleichungen <Plyasunov 1998>

Ionenkombination	$(\beta^{(0)}_{ij} - \epsilon_{ij} \cdot (1/2) \ln 10)$	$\beta^{(1)}_{ij}$
M^+ / X^-	0,035	0,34 \approx 0,3
M^{2+} / X^- und M^+ / X^{2-}	0,150	1,56 \approx 1,6
M^{3+} / X^- und M^+ / X^{3-}	0,366	4,29 \approx 4,3
M^{4+} / X^- und M^+ / X^{4-}	0,754	8,89 \approx 8,9

Alternativ zu den in <Plyasunov 1998> beschriebenen Schätzmethoden können auch die anhand der SIT und den entsprechenden Wechselwirkungskoeffizienten berechneten Aktivitätskoeffizienten zum Anfitzen der jeweiligen binären Pitzer-Parameter benutzt werden. Auf diese Weise wurden in der FZK-INE-Datenbasis <Altmaier 2004> Pitzer-Parameter für tetravalente Actiniden-Spezies abgeschätzt.

Falls keinerlei Daten vorhanden sind, die eine Ermittlung von Wechselwirkungskoeffizienten ermöglichen, müssen in der Datenbasis zumindest die jeweiligen binären Pitzer-Parameter für die Wechselwirkungen mit entgegengesetzt geladenen Ionen abgeschätzt werden. Insbesondere die Parameter $\beta^{(1)}_{ij}$ dürfen nicht einfach gleich 0 gesetzt werden, da dies mit zunehmender Ladung der Ionen schon bei niedriger Ionenstärke zu einer starken Abweichung vom Debye-Hückel'schen Grenzgesetz führt. Zur Abschätzung von $\beta^{(1)}_{ij}$ lassen sich Parameter für vergleichbare Spezies derselben Ladung, d.h. für Kation-Anion-Paare von analogem Valenztyp heranziehen. Aus der Vielzahl bekannter Pitzer-Parameter für anorganische Salze <Pitzer 1991> ergeben sich die Richtwerte in Tab. 2. Mit diesen Parametern ist gewährleistet, dass zumindest bei niedriger Ionenstärke sinnvolle Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Die Anwendung pauschal abgeschätzter Pitzer-Parameter auf Lösungen höherer Ionenstärke ist natürlich mit einer sehr großen Unsicherheit verbunden. Die Wechselwirkungsparameter C^{Φ}_{ij} , die in konzentrierten Salzlösungen in hohem Maß die Aktivitätskoeffizienten beeinflussen, können nicht abgeschätzt werden. Sie werden daher üblicherweise gleich 0 gesetzt. Das gleiche gilt für die Mischungsparameter θ_{ij} und Ψ_{ijk} . Letztere können im Falle von Spurenkomponenten in einem Elektrolyten MX ohnehin nicht von den entsprechenden binären Parametern separiert werden.

Tab. 2 Typische Pitzer- Parameter $\beta(1)_{ij}$ (Mittelwerte für die verschiedenen Valenztypen aus Daten in <Pitzer 1991> für zahlreiche anorganische Salze)

Ionenkombination	$\beta^{(1)}_{ij}$
M^+ / X^-	$0,1 \pm 0,3$ (oder 0,3)
M^{2+} / X^- und M^+ / X^{2-}	$1,6 \pm 0,6$
M^{3+} / X^- und M^+ / X^{3-}	$5,3 \pm 1,5$
M^{4+} / X^- und M^+ / X^{4-}	11 ± 2
M^+ / X^{5-}	23 ± 3
M^{2+} / X^{2-}	$3,0 \pm 0,5$ (in Kombination mit $\beta^{(2)}_{ij} = -40 \pm 10$)

2.3 Thermodynamische Datenbasen

2.3.1 Art der benötigten Daten

Um das Lösungsverhalten von Schadstoffen – seien es Radionuklide, Schwermetalle oder andere Substanzen – in wässrigen Lösungen beschreiben zu können, sind drei Informationen von Bedeutung, die in thermodynamischen Datenbasen enthalten sein müssen:

- Löslichkeitskonstanten der in den betrachteten Systemen relevanten Löslichkeitsbestimmenden Festphasen,
- Gleichgewichtskonstanten zur Beschreibung der verschiedenen in Lösung ablaufenden Komplexbildungs- und Redoxreaktionen; durch die Ausbildung stabiler Komplexe (mit Liganden wie z.B. OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , ...) wird die Löslichkeit eines Schadstoffs erheblich beeinflusst,
- Ein dem vorherrschenden geochemischen Milieu angepasstes Modell zur Berechnung von Ionenaktivitätskoeffizienten, für das Ionen- oder system-spezifische Modell-Parameter ermittelt werden müssen.

Hinzu kommen Daten oder Modelle, die das Verhalten in solchen Fällen beschreiben, in denen sich keine reinen Phasen, sondern Phasengemische bilden:

- Modelle zur Beschreibung fester Lösungen und des Löslichkeitsverhaltens gemischter amorpher Phasen,
- Modelle zur Beschreibung von Sorption an Primär- und Sekundärphasen.

Zu Mischphasen liegen nur für wenige Einzelphasen verlässliche thermodynamische Modelle vor, obwohl bekannt ist, dass viele Radionuklide und wahrscheinlich auch nicht-radioaktive Schadstoffe keine eigenen Phasen bilden <Grauer 1997>, sondern in anderen „Wirtsphasen“ als Spurenbestandteil eingebaut werden oder mit anderen Nebenbestandteilen der Abfallstoffe, bislang nur unzureichend verstandene, amorphe oder schlecht kristallisierte Mischphasen bilden. Eine explizite thermodynamische Beschreibung dieses Verhaltens ist bislang nicht möglich. Auf langfristige Sicht werden nur solche Mischphasen stabil bleiben, die thermodynamisch stabil gegen den Zerfall in reine Einzelphasen sind, also niedrige Elementkonzentrationen

nen verursachen. Der Verzicht auf die Modellierung von Mischphasen ist also konservativ.

Die Datenlage zur Sorption von Nebenbestandteilen an Hauptphasen ist in den vergangenen Jahren erheblich verbessert worden. In salinaren Lösungen hingegen ist die Datenlage weiterhin verhältnismäßig schwach. Besser geeignet sind hier anspruchsvollere Sorptionsmodelle, die die Wirkung stark wechselnder geochemischer Milieus auf das Sorptionsverhalten widerspiegeln können (z.B. Oberflächen-Komplexierung-Modell). Erschwerend kommt hinzu, dass die Existenz und die spezifische Oberfläche von Sekundärphasen in einem Wirtsgestein-Abfall-Lösungssystem großen Unsicherheiten unterliegen und prognostizierend nur schwierig berücksichtigt werden können.

Die thermodynamischen Daten werden in der Regel aus Experimenten in Lösungssystemen abgeleitet. Für viele Systeme fehlen jedoch adäquate experimentelle Untersuchungen, so dass es zu Lücken und Unsicherheiten in der thermodynamischen Datenbasis kommt. Es gibt Versuche, diese Lücken durch thermochemische Untersuchungen zu schließen, doch zeigt die Erfahrung, dass die so gewonnenen Daten häufig nur mit Einschränkungen zur Beschreibung von Lösungs-Feststoffsystemen zu verwenden sind. Das gilt besonders für Ableitungen aus Hochtemperaturversuchen.

Angesichts der Vielzahl an unterschiedlichen Einflussgrößen ist offensichtlich, dass eine thermodynamische Datenbasis für eine Vielzahl Schadstoffe schon im einfachen Fall der Beschränkung auf 25°C tausende von Parametern benötigt. Um die Qualität der aufgenommenen Daten zu kontrollieren und die dringend benötigte interne Konsistenz der thermodynamischen Daten zu sichern, sind erhebliche Anstrengungen notwendig, die über den Rahmen dieses Vorhabens hinaus gehen. Hier sei auf das institutsübergreifende Verbundvorhaben THEREDA verwiesen, dessen Aufgabe die Erstellung einer konsistenten qualitätsgesicherten Datenbasis für Fragen der Endlagerung unter den spezifischen deutschen Verhältnissen in tiefen geologischen Formationen ist².

2.3.2 Verwendete Datenbasis

Die in diesem Vorhaben verwendete thermodynamische Datenbasis wurde aus Ergebnissen verschiedener früherer Arbeiten zusammengestellt (Tab. 3). Sie gibt den aktuellen Wissenstand wieder, erhebt aber nicht den Anspruch, eine in sich konsistente und gleichermaßen qualitätsgesicherte Basis für zukünftige Anwendungen zu sein. Dies ist der im Projekt THEREDA zu erstellenden Datenbasis vorbehalten, die als Grundlage für alle zukünftigen sicherheitsrelevanten geochemischen Rechnungen herangezogen werden sollte. Der folgende Abschnitt enthält eine Übersicht über die wichtigsten herangezogenen Datenquellen.

² Siehe www.thereda.de für weitere Informationen

Tab. 3: Herkunft der Daten

Elementgruppe	Quelle
Na, K, Mg ⁺ , Cl, SO ₄ , CO ₃ , H ⁺ , OH ⁻	<Harvie 1984>
Zn	<Hagemann 2007>
Sr	<Hummel 2002>, <Altmaier 2004>
Cs	<Mompean 2005a> (NEA-6)
Ba	<Mompean 2005b> (NEA-7)
Nd	<Bard 1985>, <Altmaier 2004>, <Grambow 1992>
Ag	<Brown 2005>, <Fritz 1985>, <Bagg 1973>
Ra	<Hummel 2002>
Zr	<Brown 2005> (NEA-8)
V	<Bard 1985>, GWB
U	<Altmaier 2004>
Sn	<Bard 1985>, GWB
Ti	Geochemist's Work Bench
Ni	<Mompean 2005a>, <Bremer 1999>, <Hagemann 2008>
Hg	<Hagemann 2008>
Mn	<Hagemann 2008>
Cu	<Hagemann 2008>
Cr	<Hagemann 2008>
B	<Wagman 1982>, <Hummel 2002>
As	<Hagemann 2008>
Fe	<Barin 1989>, <Moog 2004>
Si	<Hagemann 2009>, <Reardon 1990>
Al	<Hagemann 2009>, <Reardon 1990>
Mo	<Grambow 1992>, <Dellien 1976>

2.3.3 Diskussion einzelner Datenbasen

System der ozeanischen Salze

Für dieses System, das die Basisspezies Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, H⁺ und OH⁻ umfasst, wurde von <Harvie 1984> auf der Grundlage von Literaturdaten eine in sich konsistente Datenbasis für die Temperatur 25°C erstellt. Sie enthält Löslichkeitskonstanten für alle bei dieser Temperatur relevanten Festphasen, Gleichgewichtskonstanten für das Kohlensäuresystem und außerdem Pitzer-Ionenwechselwirkungskoeffizienten. Die Berechnung der Gleichgewichte gelingt für alle Teilsysteme und auch für komplexe Mischsysteme bis zu hohen Ionenstärken gut bis sehr gut. Aus diesem Grund diente die Datenbasis als Grundlage zur Bestimmung von Pitzerkoeffizienten praktisch aller anderen Lösungssysteme mit weiteren Elementen.

Thermodynamische Datenbasen der Nuclear Energy Agency (NEA)

Ziel des Datenbasisprojekts der NEA ist es, eine umfassende, intern konsistente und qualitätsgesicherte thermodynamische Datenbasis für ausgewählte chemische Elemente zu erstellen. Die Datenbasis soll den fachlichen Anforderungen genügen, die zur Einschätzung der Sicherheit von Systemen zur Endlagerung radioaktiven Abfalls genügen. Seit 1996 sind bislang 11 Bände erschienen, die sich mit der chemischen Thermodynamik von Radionukliden befassen. Jeder dieser Bände wurde von einer internationalen Gruppe spezialisierter Wissenschaftler erstellt und einem Peer-Review-Prozess unterworfen. Als Grundlage der Arbeiten dienten hierbei einheitliche Qualitäts- und Bewertungsrichtlinien. Kritisch ausgewertet und miteinander verglichen wurde jeweils der gesamte verfügbare Literaturbestand. Die Qualitätsansprüche sind sehr hoch, so dass vielfach Festphasen oder Komplexspezies, für die nur gering qualitative Daten vorlagen, zum Teil gar nicht in die letztendlich publizierte Liste empfohlener Daten übernommen wurde. Dies schränkt die Anwendbarkeit zum Teil stark ein. Ein anderer kritischer Punkt ist die Heranziehung von thermochemischen Messdaten zur Charakterisierung von Festphasen. Es kommt nicht selten vor, dass die so ermittelten Stabilitäten bei 25°C nicht wiedergefunden werden, da Oberflächeneffekte oder kinetisch kontrollierte Prozesse die Gleichgewichtseinstellung stören oder ganz unterbinden. Des Weiteren enthalten die NEA-Publikationen keine Angaben zu Wechselwirkungskoeffizienten in salinaren Lösungen. Ohne diese sind Prognosen zum Lösungsverhalten in salinaren Systemen, wie sie in deutschen Tiefenformationen auftreten, nicht möglich.

In diesem Vorhaben wurden nur die Daten zu Nickel und Zirkon verwendet, die Daten zu Uran finden sich größtenteils auch im Bericht des Forschungszentrums Karlsruhe wieder <Altmaier 2004>, den wir als Quelle herangezogen haben. Die Daten decken den gesamten pH-Bereich ab, es fehlen aber Informationen zur Stabilität von Lösungsspezies in salinaren Lösungen, so dass die Anwendbarkeit der NEA-Parameter eingeschränkt ist.

PSI-NAGRA-Datenbasis

Das Paul-Scherrer-Institut (PSI) <Hummel 2002> hat im Auftrag der Schweizer „Nationalen Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle“ (NAGRA) eine Datenbasis zur Beschreibung der in einem Schweizer Endlager zu erwartenden chemischen Prozesse entwickelt. Die Motivation war, alle Daten zu sichten und zusammenzufassen, die für den realen Anwendungsfall benötigt werden. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung lagen viele Bände der NEA noch nicht vor, so dass ein Bedarf nach einer zusätzlichen Datenbasis bestand. Die PSI-NAGRA-Datenbasis stimmt in vielen Fällen mit den entsprechenden NEA-Bänden überein, geht aber auch in einigen Teilen, besonders jenen, die außerhalb des Fokus der NEA-Aktivitäten liegen, über sie hinaus. So finden sich Daten zu vielen Radionukliden außerhalb der Reihe der Aktiniden, zu nicht-radioaktiven Verbindungen wie auch zum Zementsystem. Aus dieser Publikation wurde ein Teil der Daten zum Strontium herangezogen.

Datenbasis des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK)

Aufbauend auf Veröffentlichungen der NEA, der PSI-NAGRA-Datenbasis und anderer großer thermodynamischer Einzeldatenbasen entwickelte das FZK <Altmaier 2004> im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz eine umfassende Datenbasis für die Verwendung in Salinarsystemen. Es fasst Daten aus verschiedenen Quellen zusammen und ergänzt sie um spezifische Informationen, die für Lösungen höherer Ionenstärke benötigt werden. Letztere stammen zu großen Teilen aus Forschungsergebnissen des FZK selbst. Aus dem umfangreichen Bericht werden in diesem Vorhaben nur die Daten zu Strontium und Uran herangezogen. Es liegen zwar in den Brennstäben auch weitere Radionuklide vor, die in der FZK-Datenbasis verfügbar sind, diese wurden aber, um die Rechnungen nicht zu überlasten, zunächst nicht berücksichtigt. Die Einbeziehung von Uran ist hingegen nötig, da dieses mit UO_2 die milieubestimmende Wirtsphase bildet.

Datenbasis des Rechencodes Geochemist's Workbench GWB

Diese Datenbasis wurde im Wesentlichen aus der von <Wolery 19992a> zusammengestellten Datenbasis für den Rechencode EQ3/6 abgeleitet. Die Dokumentation der Datenherkunft ist in den meisten Fällen nur eingeschränkt möglich. Die Datenbasen haben daher mehr den Charakter operationeller Werkzeuge ohne höhere qualitative Belastbarkeit. Für eine Reihe von Elementen (Ti, V, Sn) gibt es jedoch derzeit keine besser dokumentierten Datenbasen, so dass es sinnvoller erscheint, diese Daten zu verwenden, als ganz auf die Berücksichtigung der entsprechenden Elemente zu verzichten. Im Falle sicherheitsrelevanter Rechnungen muss allerdings vorher in jedem Einzelfall eine kritische Überprüfung, Absicherung und ggf. Ergänzung auf den dann vorliegenden wissenschaftlichen Stand erfolgen.

GRS-Datenbasis für ausgewählte Schwermetalle

In der GRS wurden im Verlauf der vergangenen zehn Jahre Datenbasen für einzelne Schwermetalle und andere anorganische Schadstoffe entwickelt, die ihr Verhalten in salinaren Lösungen beschreiben <Hagemann 1999, Hagemann 2007, Hagemann 2008, Moog 2004>. Aufbauend auf kritische Literaturlauswertungen und ergänzt um eigene Messungen in homogenen Lösungssystemen (isopiestic Messungen) und Feststoff-Lösungsgemischen wurden Datensätze entwickelt, die die schwermetall- und schadstoffhaltigen Lösungssysteme über den gesamten Salinitätsbereich gut beschreiben. Die meisten Daten beziehen sich allerdings auf saure Systeme. Zwar liegen für viele Schwermetalle nun auch Stabilitätsdaten für basische Komplexe und Festphasen vor, die Anwendung auf basische salinare Systeme ist jedoch wegen des Fehlens von Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Hydroxokomplexe eingeschränkt. Aus den Arbeiten wurden für dieses Vorhaben Daten für Zn, Pb, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Mn, As und Hg übernommen.

2.3.4 Bewertung des aktuellen Datenbestandes

Die derzeit zur Verfügung stehenden Daten für nicht-radioaktive Bestandteile nuklearer Abfälle sind zur Beschreibung ihres chemischen Verhaltens nur unzureichend. Dies liegt zum einen daran, dass für bestimmte Elemente bislang noch keine kritische Datenanalyse erfolgt ist (z.B. Sr, Sn, Mo, B, V, Ti), sich diese aus Kapazitätsgründen auf bestimmte Teilaspekte (z.B. saure Lösungen) beschränkt hat (z. B. Cr, Cu) oder für basische salinare Lösungen nur eingeschränkt anwendbar sind (z. B. Zn, Fe, As). In vielen Fällen ist eine gründliche Analyse von Verbindungen zwischen Nebenbestandteilen (z.B. Borate, Arsenate, Phosphate von Schwermetallen) noch nicht erfolgt. Es besteht daher weiterhin Bedarf, solche Daten durch Experimente oder durch kritische Literaturanalysen zu gewinnen und der Datenbasis hinzuzufügen. Die mit der oben beschriebenen Datenbasis berechneten Lösungskonzentrationen sind als „annähernd“ zu bewerten. Es ist davon auszugehen, dass bei verbesserter Datenbasis einige Lösungskonzentrationen aufgrund der Bildung bislang nicht berücksichtigter Rein- und Mischphasen deutlich niedriger ausfallen werden. Bei einigen Elementen kann es andererseits zur Bildung bislang nicht berücksichtigte Lösungsspezies und damit zu erhöhten Konzentrationen kommen. Die derzeitige Datenlage lässt angesichts der bekannten Datenlücken eine genauere Analyse der Verlässlichkeit einzelner Lösungskonzentrationen nicht zu.

2.3.5 Thermodynamische Referenzdatenbasis THEREDA

Im Rahmen von Langzeitsicherheitsanalysen für deutsche Endlager für radioaktive und Untertagedeponien für chemisch-toxische Abfälle sowie weitere Einsatzfelder (Altlastensanierung) wird eine einheitliche und umfassende thermodynamische Referenzdatenbasis dringend benötigt. THEREDA soll die Transparenz und Belastbarkeit der Sicherheitsanalysen in Deutschland verbessern und stellt erstmalig konsistente thermodynamische Datensätze für alle in Deutschland diskutierten Endlageroptionen und Wirtsgesteine bereit. Für jede Größe werden anhand eindeutig definierter Evaluierungskriterien Qualitätsstufen angegeben, mit Hilfe derer Anwender thermodynamische Daten, entsprechend der jeweiligen spezifischen Problemstellungen, gezielt einbeziehen oder ausschließen können. Für fehlende thermodynamische Daten werden im Rahmen von THEREDA Schätzwerte abgeleitet, so dass Modellrechnungen zur Sicherheitsanalyse in Zukunft auf einer deutlich breiteren Datenbasis durchgeführt werden können. Die Datenbasis wird in einer Datenbank zentral verwaltet und Anwendern über das Internet frei und unentgeltlich verfügbar sein. Importformate, um Inhalte von THEREDA in den gängigsten Modellierungscodes (PHREEQC, Geochemist's Workbench, ChemApp usw.) verwenden zu können, werden ebenfalls unentgeltlich zur Verfügung gestellt werden.

2.4 Rechenprogramme für die geochemische Gleichgewichtsmodellierung

Weltweit sind eine Vielzahl von Rechenprogrammen für die geochemische Modellierung im Umlauf. Die Zahl dieser Programme und deren Möglichkeiten erweitern sich

ständig. Manche können kostenlos aus dem Internet herunter geladen werden, andere sind gegen eine Lizenzgebühr zu beziehen. Die meisten dieser Programme gehören zur Gruppe der LMA-Codes (Law of Mass Action), die anderen zur Gruppe der GFEM-Codes (Gibbs Free Energy Minimization). Die Programme der ersten Gruppe beruhen auf der Lösung von Massenbilanzgleichungen und die der zweiten Gruppe auf der Minimierung der freien Gibbs Energie. Zu den LMA-Codes gehören die Programme EQ3/6, Geochemist's Workbench und PHREEQC, zu den GFEM-Codes die Programme ChemApp und GEMS-PSI. Aus der Vielzahl der gebräuchlichen Programme werden diese explizit genannt, da sie für chemische Fragen der Endlagerung in Europa und den USA am häufigsten Anwendung finden. Eine vollständigere Auflistung dieser Rechenprogramme, einschließlich der gekoppelten Codes für die Berechnung des Reaktiven Stofftransports finden sich im Internet unter:

<http://www.fzd.de/FWR/VB/modeling.shtml#coupled>

<http://water.usgs.gov/software/>

<http://chess.geosciences.enscm.fr/appurtenances/databases>

2.4.1 EQ3/6

EQ3/6 ist ein Softwarepaket, dessen Ursprung auf die Mitte der 70er Jahre zurückgeht. Es wurde von Wolery entwickelt, um die Wechselwirkungen zwischen Meerwasser und Basalt in hydrothermalen Mid-Ocean-Ridge-Systemen zu modellieren. Später wurde es am Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) im Auftrag des US Department of Energy für Sicherheitsanalysen im Zusammenhang mit der Endlagerung radioaktiver Abfälle in geologischen Formationen weiter ausgebaut. EQ3/6 war als leistungsfähiges und numerisch sehr stabiles Werkzeug eines der meistbenutzten geochemischen Rechenprogramme im amerikanischen Endlagerprogramm. Sein jetziger Status ist unklar³.

Das Softwarepaket EQ 3/6 besteht aus:

- **EQ3NR**, einem Programm zur Berechnung der Speziesverteilung und Sättigungszustände der Bodenkörper,
- **EQ6**, einem Programm zur Reaktionspfadberechnung, das die Reaktionen Wasser/Gestein bzw. Wasser/Gestein/Abfall sowie Mischungs- und Eindunstungsreaktionen von Lösungen in einem Reaktionsfortschritt- oder einem Zeitmodus modellieren kann,
- **EQPT**, einem Datafile Preprozessor,
- **EQLIB**, einer unterstützenden Softwarebibliothek,
- **Data0.com**, **Data0.sup**, **Data0.nea**, **Data0.hmw**, **Data0.pit**, fünf thermodynamischen Datenbasen.

³ Nähere Informationen zum Status siehe <Merkel 2008>

Die Programme sind in Fortran 77 geschrieben. Sie wurden für UNIX Betriebssysteme entwickelt, sind aber auch auf andere Betriebssysteme übertragbar. Die Versionen 7.2 und 8.0 sind auf PC's lauffähig. Die letzte Version 8 (2003) ist aufgrund einer fehlerhaften Implementierung des Pitzer-Modells nicht verwendbar. Frühere Versionen sind nur unter Windows-Versionen bis WindowsNT lauffähig.

Eine umfangreiche Dokumentation wurde 1992 mit der Version 7.0 veröffentlicht <Wolery 19992a, Wolery 1992b, Daveler 1992>. Diese Dokumentation enthält auch einen Vergleich von EQ3/6 mit anderen gängigen geochemischen Rechenprogrammen sowie eine Beschreibung der fünf verschiedenen mitgelieferten thermodynamischen Datenbasen.

2.4.2 Geochemist's Workbench (GWB)

GWB wurde vom Department of Geology der University of Illinois in Urbana-Champaign über einen Zeitraum von 20 Jahren entwickelt <Bethke 2008>. Das ursprüngliche Programm wurde von Craig Bethke und Mitarbeitern geschrieben. Ähnlich wie EQ3/6 ist GWB ein ganzes Softwarepaket. Damit können chemische Reaktionen, Stabilitätsdiagramme und Gleichgewichtszustände von geogenen Wässern ebenso berechnet werden wie reaktiver Stofftransport. GWB läuft auf PC's unter MS Windows. Es wird in drei Paketen ausgeliefert:

- **GWB Essentials** enthält Werkzeuge für die Equilibrierung von Reaktionen, die Berechnung von Aktivitätsdiagrammen, Speziationsrechnung in wässrigen Lösungen und die graphische Darstellung der Ergebnisse.
- **GWB Standard** enthält die o.g. Werkzeuge einschließlich Programmen für die Modellierung des Reaktionsfortschritts und die graphische Auswertung.
- **GWB Professional** enthält alle Programme der Standard Release einschließlich der Programme zur Modellierung des ein- und zweidimensionalen reaktiven Stofftransports sowie Werkzeuge zur graphischen Auswertung.

GWB Essentials enthält fünf Programme:

- **Rxn** führt automatischen Ladungsausgleich aus, berechnet temperaturabhängig Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsgleichungen.
- **Act2** berechnet und plottet Stabilitätsdiagramme auf Aktivitäts- und Fugazitätsachsen.
- **Tact** berechnet und plottet Temperatur-Aktivitäts- und Temperatur-Fugazitätsdiagramme und zeichnet den Reaktionspfad ein.
- **SpecE8** kalkuliert die Speziesverteilung in wässrigen Lösungen und ermittelt Mineralsättigungen und Fugazitäten. SpecE8 kann die Sorption von Spezies auf Mineraloberflächen nach verschiedenen Methoden berechnen, einschließlich der Oberflächenkomplexierung und des Ionenaustauschs.
- **Aqplot** ist ein Plottprogramm für die Darstellung der SpecE8-Ergebnisse.

GWB Standard Release enthält zusätzlich die folgenden Programme:

- **React** kann zusätzlich zu den Möglichkeiten von SpecE8 den Reaktionspfad aller beteiligten Lösungen, Festkörper und Gase nachvollziehen und die Fraktionierung der stabilen Isotope berechnen.
- **GTplot** plottet die Ergebnisse der Reaktionspfadrechnungen aus React.

GWP Professional enthält zusätzlich Transportprogramme:

- **X1t** modelliert den eindimensionalen reaktiven Stofftransport.
- **X2t** berechnet den zweidimensionalen reaktiven Stofftransport.
- **Xtplot** plottet die Ergebnisse von X1t und X2t.

2.4.3 ChemApp

ChemApp ist kein eigenständiges Programm sondern eine Programmierbibliothek. Sie stellt für Programmierer eine große Auswahl an Routinen zur Verfügung, mittels derer Randbedingungen gesetzt, thermodynamische Daten eingelesen und manipuliert, Rechnungen ausgelöst und Ergebnisse ausgelesen werden können. ChemApp eignet sich somit besonders für die Integration thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen in größere Programme, zum Beispiel für den reaktiven Stofftransport.

ChemApp wird von der Firma GTT in Herzogenrath entwickelt und besitzt einen weltweiten Anwenderkreis. Anwendungen mit ChemApp haben typischerweise industriellen Charakter. Anwendungen zur wässrigen Gleichgewichtsthermodynamik nehmen eher eine Sonderstellung ein. Dennoch kommt ChemApp, eine äquivalente Parameterdatei und identische Randbedingungen vorausgesetzt, zu denselben Resultaten wie gängigere Programme für thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen wie PHREEQC, Geochemist's Workbench oder EQ3/6.

Seiner Herkunft ist es geschuldet, dass ChemApp über gewisse Eigenheiten verfügt, die bei speziellen Anwendungen von Vorteil sind:

- ChemApp kann auch dann thermodynamische Gleichgewichte ausrechnen, wenn kein freies Wasser mehr vorhanden ist.
- Es stehen eine Vielzahl von Modellen für nicht-ideale feste Lösungen zur Verfügung.
- Es können adiabatische Rechnungen durchgeführt werden. In der Konsequenz bedeutet dies, dass zum Beispiel exotherme Reaktionen die Temperatur im System heraufsetzen können und dass das Gesamtgleichgewicht passend für diese neue Temperatur berechnet wird. Anders ausgedrückt, kann einem System Masse ebenso wie Energie zugeführt werden. Entsprechend können auch unterschiedlich zusammengesetzte Stoffströme mit unterschiedlicher Temperatur zusammengebracht und gerechnet werden.
- Randbedingungen können auch in Form von Systemkomponenten gesetzt werden. Bei einer entsprechend strukturierten Parameterdatei bedeutet dies, dass ein System nicht nur über Lösungsbestandteile und feste Phasen, sondern auch über seine elementare Zusammensetzung definiert werden kann.

Dies ist insbesondere bei Berechnungen des reaktiven Stofftransports in komplexen Systemen von Vorteil, da in diesem Fall nicht bis zu hunderte von Lösungs-Spezies einzeln transportiert werden müssen, sondern nur noch die Elemente, die diese konstituieren.

- Auch nicht-ideale Gase bei hohen Temperaturen und Drucken können mitgerechnet werden.

Diesen Vorteilen stehen aber auch gewichtige Nachteile gegenüber:

- ChemApp „kennt“ keine Sorption.
- Die Berücksichtigung einer Reaktionskinetik ist zumindest nicht direkt möglich. Allerdings existieren in der GRS Bestrebungen, in vorhandene Programme eine Auflösungskinetik zu implementieren. Die Implementierung einer Ausfällungskinetik dürfte hingegen aufwändiger sein und auch mehr Rechenzeit beanspruchen. Allerdings muss angemerkt werden, dass die Kinetik von Auflösungsprozessen für geochemische Anwendungen größere Bedeutung haben.
- ChemApp lässt das Redoxpotential nicht als Eingangsparameter zu. Redoxpaare können zudem nicht auf einfachem Wege entkoppelt werden. Hierzu wäre zur Laufzeit eine Transformation der Parameterdatei notwendig. Dies geht im Prinzip, müsste aber erst noch programmiert werden⁴.

2.4.4 Schlussfolgerungen und Bewertungen

Mit der vorliegenden Datensammlung sind die Erfordernisse, wie sie sich aus der Aufgabenstellung für die Bewertung des chemisch-toxischen Gefährdungspotentials einer untertägigen Entsorgungseinrichtung für radioaktive Abfälle ergeben, formal abgedeckt. Dennoch sind die erzielbaren Rechenergebnisse (s. Anhang 5 zu AP V) mit Vorbehalt zu betrachten.

Zu allererst liegt dies an der außerordentlichen Komplexität der betrachteten Systeme: die in den Beispielrechnungen in AP V eingesetzten Parameterdateien enthielten insgesamt 28 Elemente und erlaubten die Bildung von bis zu 319 aquatischen Spezies und bis zu 406 festen Phasen. Berechnungen für derartig komplexe Systeme lassen sich experimentell praktisch nicht mehr validieren.

Die Speziation jedes einzelnen Elements stellt eine weitere Unbekannte dar: diese ist nicht nur eine Funktion des Eh-Wertes; anionische Spezies wie Carbonat, Chlorid oder Sulfat können bei hohen Ionenstärken Komplexe mit kationisch vorliegenden Metallkationen bilden, die die Löslichkeit bestimmter Festphasen um mehrere Größenordnungen verschieben können. Überdies bilden einige Elemente ab einer bestimmten Grenzkonzentration Oligomere. Thermodynamische Daten für solche Spezies sind zum größten Teil nicht vorhanden, und ihre Bestimmung wäre sehr aufwändig.

⁴ Tatsächlich tut auch Geochemist's Workbench, das über diese Möglichkeit verfügt, nichts anderes.

Die im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Rechnungen (s. Anhang 5 zu AP V) gingen ferner von der Annahme eines globalen thermodynamischen Gleichgewichtes aus. Insbesondere bei Redoxreaktionen, die für die hier vorgestellten Prozesse zwangsläufig auftreten, müsste diese Annahme für eine Vielzahl der theoretisch denkbaren Redoxpaare erst noch validiert werden.

Ausschlaggebend für die Lösungskonzentration eines Elements sind die Festphasen, die sich bilden können. Es leuchtet ein, dass in einem Rechenprogramm nur solche Festphasen gebildet werden können, die auch in der Parameterdatei für dieses Programm stehen. Unter den im Nahbereich eines korrodierenden Einlagerungsbehälters zu erwartenden Bedingungen ist die Bildung von Übergangsmetalloxiden zu erwarten. Die Bildung von Übergangsmetalloxiden ist ein kinetisch kontrollierter Prozess, der in der Regel über unterschiedlich wasserhaltige Zwischenstufen verläuft. Bei Vorliegen unterschiedlicher Metallkationen ist auch die Bildung von Mischoxiden möglich. Auch hierfür liegen keine Daten vor.

An der Grenzfläche zwischen Übergangsmetalloxiden und wässriger Lösung sind auch Rückhalteprozesse denkbar (Oberflächenkomplexbildung), die die Konzentration toxischer Lösungsbestandteile signifikant absenken können. Thermodynamische Daten für die Rückhaltung von toxischen Lösungsbestandteilen an der Oberfläche variabel zusammengesetzter Mischoxide als Funktion von Eh und pH wurden im Rahmen dieses Vorhabens nicht ermittelt und dürften auch weitestgehend unbekannt sein. Oberflächenreaktionen wurden bei den hier durchgeführten Rechnungen nicht berücksichtigt.

Um in dieser komplizierten Gemengelage weitere Fortschritte zu erzielen sind folgende Untersuchungen denkbar:

1. Durchführung von Korrosionsversuchen unter realistischen Bedingungen und Charakterisierung der entstehenden Korrosionsprodukte (unter Berücksichtigung bisher vernachlässigter Nebenbestandteile des Behältermaterials);
2. Charakterisierung von Oberflächenreaktionen zwischen Lösungsbestandteilen und Korrosionsprodukten;
3. Nachweis, für welche Elementspezies ein Redoxgleichgewicht angenommen werden kann und für welche nicht;
4. Erweiterung der thermodynamischen Datenbasis, insbesondere für die Übergangsmetalle Bor und Arsen.

3 Modellierung des Schadstofftransports

Neben den Größen Inventar, Freisetzung und Löslichkeit spielt für die Gefährlichkeit von Schadstoffen deren Mobilität eine wichtige Rolle. Die Ausbreitung wird durch Transportmodelle beschrieben. Die Modelle für den Transport in Ton- und Salzformationen beschreiben gleiche Prozesse und Effekte, wie vor allem Advektion, Diffusion, Dispersion, als auch unter Umständen gekoppelte Prozesse, wie die chemische Osmose, die jedoch in den unterschiedlichen Wirtsgesteinen eine unterschiedliche Ausprägung haben. So überwiegt im porösen Versatz in Salzformationen die Advektion, im Wesentlichen angetrieben durch die Konvergenz. Diese spielt im Ton eine untergeordnete Rolle. Dafür erfahren Schadstoffe im Ton eine starke Rückhaltung durch Sorption, die im Salzversatz wiederum kaum eine Rolle spielt.

In den Rechenprogrammen der Langzeitsicherheitsanalyse wird bisher in der Regel die Mobilisierung von Schadstoffen über Freisetzungsraten modelliert. Löslichkeitsgrenzen der Stoffe entscheiden darüber, welche Mengen davon in Lösung bleiben und transportiert werden.

Die Mobilisierung der Stoffe kann heute jedoch, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, unter Berücksichtigung des in jedem Einzelfall tatsächlich herrschenden chemischen Milieus genauer berechnet werden. Die gekoppelte Rechnung der zeitabhängigen Mobilisierung auf thermodynamischer Basis mit dem Transport führt zur Modellierung des sogenannten reaktiven Stofftransports. Die Modellierung des reaktiven Stofftransports ist prinzipiell für kleine übersichtliche Systeme heute schon möglich. An die Grenzen der Rechenleistung stößt man jedoch schnell, wenn ganze komplexe Endlagersysteme so berechnet werden sollen. Infolge der schnellen Entwicklung von Parallelrechnern mit ihrer immer größeren Rechenleistung ist zu erwarten, dass der reaktive Stofftransport auch in den Rechencodes der Langzeitsicherheitsanalyse Raum greifen wird. Auf dem Gebiet der Prozessmodellierung sind in naher Zukunft schnelle Fortschritte zu erwarten. Wie die Langzeitsicherheitsanalyse damit umgehen wird, bleibt abzuwarten. Im Prinzip gibt es zwei unterschiedliche Philosophien: ob man Chemie und Transport möglichst genau beschreibt, oder lieber den Rechencode möglichst einfach hält, um leicht überprüfbare Ergebnisse zu bekommen.

Im Folgenden werden die für den Transport wichtigen Prozesse und Effekte am Beispiel von Tonformationen näher beschrieben.

3.1 Grundlagen der Transportmodellierung

Transportmodelle bauen entweder auf Strömungsmodellen oder auf Diffusionsmodellen auf. Beide Transporteffekte können auch in Kombination auftreten und gekoppelt werden. Transporteffekte im Grundwasser außerhalb des einschlusswirksamen Gebirgsbereichs werden immer über ein Strömungsmodell abgebildet, da im Grundwasser die Diffusion nur eine untergeordnete Rolle spielt.

3.1.1 Transportmodelle für den Strömungstransport

Die wesentlichen Eingangsgrößen für den Strömungstransport sind Potential- oder Druckunterschiede und die hydraulische Durchlässigkeit des durchflossenen Mediums (advektiver Transport, s. u.). Beim Strömungstransport spielen ferner Dichte und Zähigkeit des transportierten Mediums eine Rolle. Bei der Betrachtung des Schadstofftransports aus einem Endlager im Ton ist die Konzentration der Tonporenlösung und der im Wasser gelösten Schadstoffe häufig so gering, dass sie die Dichte oder die Viskosität des Grundwassers nicht verändern. Änderungen der Dichte und Viskosität bei Strömungen durch die transportierten Stoffe können in solchen Fällen vernachlässigt werden. Da der Schadstofftransport dann nicht auf die Grundwasserströmung selbst zurückwirkt, können Strömung und Transport entkoppelt betrachtet und im Modell nacheinander berechnet werden <Rausch 2002>.

Dies trifft für den Transport hochsalinaren Lösungen, die sich in Salzformationen bilden, nicht zu. Wenn die Strömung selbst durch Dichteunterschiede induziert ist sind die Verhältnisse anders. Die meisten Transportmodelle können einen dichtegetriebenen Transport nicht berechnen. Dichteinduzierte Strömungen infolge einer hohen Salzfracht sind in der Umgebung von Salzformationen anzutreffen. Zur Nachbildung von Dichteströmungen sind spezielle Simulationsmodelle erforderlich.

Ein Spezialfall ist die Verdrängung von Wasser aufgrund der Entstehung und Bewegung von Gasen. Durch den damit verbundenen Druckaufbau kommt es in besonderen Fällen (z. B. bei bestimmtem räumlichem Aufbau) zu einer vom Gasdruck induzierten Strömung.

3.1.2 Transportmechanismen

Die Ausbreitung von Radionukliden kann durch die Transportprozesse Advektion, Diffusion und Dispersion verursacht werden. Unter Advektion wird die Bewegung von Wasser verstanden, die durch Druck- und Dichteunterschiede angetrieben sein kann. Die Permeabilität von kluffreien Tonformationen und von Salzformationen ist im Allgemeinen sehr gering. Sie liegt z. B. im Tonstein am Standort Benken, Schweiz bei 10^{-20} m^2 und in norddeutschen Salzformationen bei $<10^{-20} \text{ m}^2$. Ein nennenswerter Transport von schadstoffhaltigen Lösungen erfolgt bei dieser geringen Durchlässigkeit nicht mehr oder nur noch mit äußerst niedriger Geschwindigkeit (Laufzeiten $\gg 1$ Mio. Jahre).

Unter Diffusion und Dispersion wird die Ausbreitung der im Wasser gelösten Stoffe aufgrund von Konzentrationsunterschieden verstanden. Auslösender Effekt dieser Bewegung ist die bei Umgebungstemperaturen vorhandene Eigenbewegung von Atomen, Ionen und Molekülen (Brown'sche Molekularbewegung) in zufälliger Richtung. Da aus einem Raumbereich mit höheren Gehalten mehr Teilchen zufällig in Richtung eines Raumbereiches mit geringeren Gehalten diffundieren als in umgekehrter Richtung wirkt sich der Effekt auf Makroebene konzentrationsausgleichend aus. Die Diffusion von Ionen in einer unbeweglichen, geschichteten Feststoffmatrix (bei Tonstein eine anionische Aluminiumsilikatmatrix) verläuft dabei um viele Größenordnungen langsamer als die Diffusion in Lösungen oder der advektive Trans-

port in hydraulisch durchlässigeren Gesteinen. Da Tonformationen geschichtet aufgebaut sind, ist die Diffusionsgeschwindigkeit in Längsrichtung zur Schichtung im Allgemeinen höher als in Querrichtung (Diffusions-Isotropie).

Bei so gering durchlässigen feinstporösen Medien wie Tonstein trägt der advective Transport nicht relevant zur Ausbreitung bei; die Ausbreitung wird praktisch alleine vom diffusiven Transport bestimmt.

Auf dem Transportweg durch Tonstein kommt es bei Ionen je nach Ladung ferner zu Anziehungs- und Abstoßungseffekten zwischen den Ionen und der negativ geladenen Aluminiumsilikatmatrix. Bei vielen Metallkationen führt die Anziehung zur Matrix zu einem praktisch irreversiblen Sorptions- oder Fixierungseffekt, der im Endeffekt den Transport dieser Kationen weitgehend unterbindet. Bei Anionen erfolgt aufgrund der gleichen Polarität keine Sorption, weshalb diese im Endeffekt rascher diffusiv transportiert werden.

Der Sorptionseffekt für Kationen kann maskiert werden, wenn das Kation in eine nach außen hin anionische Struktur, wie z. B. ein Kolloid, eingebaut ist. Allerdings nimmt mit zunehmender Molekülgröße die Mobilität solcher Kolloide über Diffusion rasch wieder ab, da die Matrix einen sehr wirksamen Filtereffekt für größere Moleküle darstellt.

In der unmittelbaren Umgebung eines eingelagerten Abfallbehälters kann die Korrosion der eingelagerten Abfälle bzw. Abfallbehälter einen Einfluss auf die Porenwasserchemie in der angrenzenden Tonformation haben. Dies sind die Ausbreitung einer reduzierenden Front in einem Endlager für hochradioaktive und die Ausbreitung einer alkalischen Front in einem Endlager für schwachradioaktive Abfälle. Aufgrund der stark reduzierenden Bedingungen bei der Korrosion der Stahlbehälter, sowie der hohen pH-Pufferkapazität der Tonformation wird angenommen, dass diese beiden Effekte nur einen lokalen Einfluss haben und deshalb vernachlässigt werden können <NTB 02-05>.

Neben den bereits genannten gibt es zusätzlich noch gekoppelte Transportprozesse. Gekoppelte Transportprozesse sind solche, in denen ein Fluss durch einen Gradienten eines Potentials verursacht wird, der nicht direkt mit dem Fluss in Verbindung steht. Ein Beispiel ist der Fluss von Ionen aufgrund eines Gradienten in der Temperatur. Die gekoppelten Transportprozesse, deren treibende Gradienten und die daraus resultierenden Flüsse sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4 Übersicht über gekoppelte Prozesse in Ton

Prozess	Treibender Gradient	Transportiertes Medium
Dufour-Effekt	Chemischer Gradient	Wärme
Chemische Osmose	Chemischer Gradient	Porenwasser
Thermische Osmose	Temperaturgradient	Porenwasser
Soret-Effekt	Temperaturgradient	gelöster Stoff
Hyperfiltration	Hydraulischer Gradient	gelöster Stoff

Für die zu betrachtenden Zeitskalen in der Größenordnung von einer Million Jahren haben die genannten Prozesse nur einen sehr beschränkten Einfluss auf den Schadstofftransport und können daher vernachlässigt werden <Soler 1999, Soler 2001>.

Diffusion

In einem grobporösen Medium findet die Diffusion nur im Porenwasser statt. Deshalb reduziert sich der diffusive Fluss in einem grobporösen Medium gegenüber jenem in freiem Wasser. Für den diffusiven Fluss ist demnach nur die diffusionszugängliche Porosität n_{diff} maßgebend. Weiterhin kann sich ein Stoff aufgrund der verwinkelten Geometrie des Porenraums nicht geradlinig durch das poröse Medium ausbreiten. Dadurch verringert sich auch der Diffusionskoeffizient im Porenwasser, der im Folgenden als Porendiffusionskoeffizient D_p bezeichnet wird, gegenüber jenem in freiem Wasser D_0 . Das erste Fick'sche Gesetz für ein poröses Medium im eindimensionalen Fall ergibt sich somit zu

$$j = n_{diff} D_p \frac{dc}{dx} \quad (35)$$

Es sei noch darauf hingewiesen, dass für die genannten Parameter unterschiedliche Begriffe verwendet werden. So wird die diffusionszugängliche Porosität im englischen als "diffusion accessible porosity" <Horseman 1996> oder auch "diffusion porosity" <Pearson 1999> bezeichnet. Die diffusionszugängliche Porosität wird auch häufig in den Diffusionskoeffizienten mit einbezogen und dies als effektiver Diffusionskoeffizient bezeichnet. Gebräuchlich ist auch der Begriff des "apparent diffusion coefficient", in dem meistens der Retardationsfaktor enthalten ist.

Diffusionszugängliche Porosität

Tonsteine sind aufgrund ihrer Entstehungsgeschichte (Ablagerung aus dem Meer, anschließende lang andauernde Konsolidierung durch Druckauflast und erhöhte Temperatur) nicht wassergesättigt. Der Porenraum ist unvollständig mit Wasser gefüllt, aber selbst dieses enthaltene Wasser steht den gelösten Ionen nicht gänzlich zur Diffusion zur Verfügung. Die diffusionszugängliche Porosität n_{diff} ist somit kleiner als die totale Porosität n_{tot} . Als totale Porosität wird der Anteil des Volumens des Porenwassers am Gesamtvolumen bezeichnet.

Der Effekt, dass ein Teil des Porenraums für die Diffusion der gelösten Stoffe nicht zugänglich ist, ist eine Folge der Konsolidierung und der geringen Größe der Poren. Der Porenradius in Tonsteinen beträgt nur wenige Nanometer <Horseman 1996> und ist somit im Vergleich zu anderen Gesteinen besonders gering. Im Opalinuston z. B. haben 50% der Poren einen Radius von weniger als 4 nm und der Mittelwert des Porenradius der übrigen Poren liegt bei etwa 8 nm <Pearson 2002>. Eine monomolekulare Wasserschicht an der Porenwand hat demgegenüber bereits eine Dicke von etwa 0,3 nm <Horseman 1996>.

Der Ausschluss der gelösten Stoffe aus einem Teil des Porenwassers wird durch drei Effekte verursacht: die elektrostatische Wechselwirkung des Porenwassers mit

der Tonmatrix, der Ausschluss aus der Stern-Gouy-Schicht und der Ausschluss aus kleinen Poren aufgrund ihrer Größe:

- An der Grenze zum Porenwasser bildet die Tonmatrix eine negative Ladung aus, da einzelne Gitterionen durch Ionen mit einer höheren Zahl an Valenzelektronen ersetzt sind. Im Porenwasser gelöste Anionen werden somit von der negativ geladenen Tonmatrix abgestoßen. Da sie sich somit nur in der Porenmitte aufhalten können, wird die zugängliche Porosität durch diesen **Anionenausschluss** verringert.
- Die elektrische Ladung der Tonmatrix an der Grenze zum Porenwasser führt zu einer stärkeren Bindung der dort angelagerten Wassermoleküle. In diese sogenannte **Stern-Gouy-Schicht** können die im Porenwasser gelösten Ionen nur schwer eindringen, so dass der ihnen zur Verfügung stehende diffusionszugängliche Porenraum eingeschränkt wird. Dieser Ausschluss der Ionen aus der Stern-Gouy-Schicht ist eher klein verglichen mit dem Anionenausschluss.
- Einige der im Porenwasser gelösten Spezies können bei entsprechender Größe die engen Poren nicht durchdringen. Dieser Effekt wird als **Größenausschluss** bezeichnet. Hiervon sind vor allem großvolumige Kolloide und Komplexe betroffen.

Für Kationen wird im Allgemeinen von einer diffusionszugänglichen Porosität entsprechend der totalen Porosität ausgegangen. Für die Anionen wird von einer deutlich geringeren diffusionszugänglichen Porosität ausgegangen. Für den Boom-Clay in Mol, Belgien, mit einer totalen Porosität von 0,35 wird eine diffusionszugängliche Porosität für Anionen von 0,12 angegeben <Marivoet 1997>. Für Iodid und Bromid wurden für verschiedene Tone diffusionszugängliche Porositäten von 50 % der totalen Porosität gemessen <De Cannière 1996, Van der Kamp 1996>. Für den Boom-Clay in Mol werden für Urankomplexe diffusionszugängliche Porositäten von 0,1 angegeben.

Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient für Ionen im freien Wasser D_0 ist gut bekannt und liegt z.B. für Iodid bei 25 °C im Bereich von $1-2 \cdot 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$ <D'Ans 1967>. Der Diffusionskoeffizient in einem porösen Medium ist demgegenüber aufgrund des größeren, tortuosen Weges der diffundierenden Ionen im Porenraum geringer und wird als Porendiffusionskoeffizient D_p bezeichnet. Dem Unterschied zum Diffusionskoeffizienten im freien Wasser wird durch einen Geometriefaktor G Rechnung getragen. Der Geometriefaktor ist immer kleiner als eins und wurde z.B. für Wasserstoff im Boom-Clay zu etwa $5 \cdot 10^{-3}$ <Volckaert 1995>, für Helium im Opalinus-Ton zu etwa $6 \cdot 10^{-3}$ <Rübel 2002> sowie im Callovo-Oxfordian zu $4 \cdot 10^{-3}$ <Rebour 1995> bestimmt. Der Geometriefaktor wird im Allgemeinen nicht explizit angegeben, sondern es wird direkt der Porendiffusionskoeffizient verwendet.

Wie auch bei der diffusionszugänglichen Porosität ist die Datenbasis für den Porendiffusionskoeffizienten bisher klein. Aus diesem Grund werden normalerweise auch

für den Porendiffusionskoeffizienten lediglich zwei oder drei unterschiedliche Werte in Abhängigkeit von der Ladung der Spezies verwendet. Werte für den Porendiffusionskoeffizienten in verschiedenen Studien über Tonformationen, die auf ihre Eignung als Endlagerformationen hin untersucht werden, sind in Tab. 5 aufgeführt.

Tab. 5 Porendiffusionskoeffizienten von Tonen senkrecht zur Schichtung

Tonformation	Standort	Spurenstoff	D_p [m^2/s]	Zitat
Experimentell bestimmte Werte				
Callovo-Oxfordian	Bure	HTO	$1,4 \times 10^{11}$	ANDRA 2000
Opalinus-Ton	Mont-Terri	He	$3,1 \times 10^{11}$	Gautschi 2001
		HTO	$8,3 \times 10^{11}$	Gardiner 2001
		Iodid	$3,5 \times 10^{11}$	
Boom-Clay	Mol	HTO	$4,0 \times 10^{10}$	Marivoet 1997
		Iodid	$2,7 \times 10^{10}$	
		Gelöste organische Stoffe	$1,3 \times 10^{11}$	
Werte aus Sicherheitsanalysen				
Opalinus	Benken	Anionen	$2,5 \times 10^{11}$	NTB 02-05
		sonst. Stoffe	$5,0 \times 10^{11}$	

Als Folge der Entstehung durch Sedimentation sind die Tonformationen in einer Schichtstruktur abgelagert. Die sich daraus ergebenden anisotropen Eigenschaften sind im Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen. Parallel zur Schichtung ist der Diffusionskoeffizient größer als senkrecht zur Schichtung. Für den Anisotropiefaktor des Opalinustons in Benken wird ein Wert von 2-6 <NTB 02-05> und für den Boom-Clay in Mol ein Wert von 2 <De Cannière 1996> angegeben. In Tab. 5 sind die Werte senkrecht zur Schichtung angegeben.

Advektion

Trotz der geringen Permeabilität der Tonformationen ist in Einzelfällen auch die Advektion für den Radionuklidtransport von Bedeutung. Hierbei ist zwischen der Advektion in der homogenen Tonmatrix oder der Advektion in Klüften bzw. Klüftzonen zu unterscheiden.

Treibende Kräfte

Der Antrieb der Advektion sind die Druckunterschiede, die sich aus verschiedenen Einzeleffekten ergeben. Der "natürliche" vertikale hydraulische Gradient ergibt sich aus den Differenzen der Grundwasserspiegelhöhen in den Aquiferen im Liegenden und Hangenden der Tonformation. Für den Opalinus-Ton im Zürcher Weinland wird zum Beispiel eine Erhöhung des Grundwasserspiegels im unteren gegenüber dem oberen Aquifer von 6 m gemessen. Zur Modellierung des advektiven Transport auf-

grund des natürlichen hydraulischen Gradienten werden die hydrostatischen Drücke in den Aquiferen im Liegenden und Hangenden als Randbedingung vorgegeben.

In vielen Tonformationen wird ein Porenwasserdruck gemessen, der sich vom hydrostatischen Umgebungsdruck unterscheidet. Dieser wird auch als anormaler Porenwasserdruck bezeichnet. Eine mögliche Ursache ist eine veränderliche Versenkungstiefe der Tonformation. Bei einer zunehmenden Überlagerung erhöht sich der lithostatische Druck und die Tonformation wird kompaktiert. Da das Porenwasser wegen der geringen Permeabilität des Tons nicht schnell genug entweichen kann, stellen sich Porenwasserdrücke ein, die größer als der hydrostatische Umgebungsdruck sind. Bei einer abnehmenden Überlagerung stellen sich umgekehrte Verhältnisse ein. Zur Berücksichtigung des advektiven Transports durch anormale Porenwasserdrücke in einem Rechenmodell muss die Porosität der Tonformation, d.h. der Speicherterm in der Transportgleichung, zeitabhängig betrachtet werden.

In der Opalinuston-Formation im Zürcher Weinland wird ein Überdruck des Porenwassers von 50-300 m über dem hydrostatischen Umgebungsdruck gemessen <NTB 02-05>. Der Porenüberdruck wird über lange Zeiten durch den advektiven Fluss des Wassers aus der Tonformation in die umliegenden Aquifere abgebaut. Der dafür benötigte Zeitraum kann aufgrund der geringen Permeabilität der Tonformationen durchaus mehr als 10^6 Jahre betragen <Smith 1971>.

Durch die Korrosion von Metallen im Endlager kann Gas entstehen und zu einem Druckaufbau führen. Wenn das Gas in den Porenraum der Tonformation eindringt, wird Wasser verdrängt und es stellt sich ein entsprechender hydraulischer Gradient in der Tonformation ein. Wahrscheinlicher ist jedoch ein Eindringen des Gases in die Tonformation durch die Bildung von Mikrorissen. Hierbei wird der Gasüberdruck abgebaut, ohne dass größere Mengen an Porenwasser verdrängt werden. Eine Berücksichtigung der Gasproduktion als treibende Kraft für den advektiven Transport ist nicht möglich, solange der Transportprozess für den Gastransport in Tonformationen nicht vollständig geklärt ist.

Permeabilität

Tonformationen an potentiellen Endlagerstandorten haben eine sehr geringe Permeabilität und werden als Grundwassernichtleiter klassifiziert. Die Werte für die Permeabilität k an drei potentiellen Endlagerstandorten sind in Tab. 6 angegeben.

Tab. 6 Permeabilität einiger Tonformationen

Tonformation	Standort	k [m^2]	Zitat
Callovo-Oxfordian	Bure	$2,6 - 5,0 \times 10^{-21}$	ANDRA 2000
Opalinus	Benken	$1,0 \times 10^{-20}$	NTB 02-05
Boom	Mol	$4,1 \times 10^{-19}$	Marivoet 1997

Wie der Diffusionskoeffizient ist auch die Permeabilität aufgrund der Schichtung bei der Sedimentation der Tonformationen anisotrop. Die Permeabilität parallel zur Schichtung der Tonformation ist größer als senkrecht zur Schichtung. Für den Opalinuston wird für die Permeabilität ein Anisotropiefaktor von etwa 5 <NTB 02-05> und für den Boom-Clay von 2,4 angegeben <Marivoet 1997>, wobei die Werte in Tab. 6 für diese beiden Formationen parallel zur Schichtung gelten. Bei der Permeabilität des Callovo-Oxfordian-Ton in Tab. 6 kann nicht angegeben werden, für welche Orientierung diese gültig ist.

Advektiv zugängliche Porosität

Das Porenvolumen, in dem die Advektion in Tonformationen stattfindet, die Fließporosität, ist gegenüber dem totalen Porenvolumen verringert. Grund dafür ist der geringe Porenradius eines Großteils der Poren im Ton. Bei einem Porenradius unter 2 nm wird davon ausgegangen, dass aufgrund der starken Wechselwirkung der Wassermoleküle mit den Porenwänden kein advektiver Fluss mehr möglich ist <Horseman 1996>. Da keine Daten über die Fließporosität vorliegen wird im Allgemeinen die totale Porosität verwendet.

Beschreibende Gleichungen

Die advektive Flussdichte des Wassers q ergibt sich nach dem *Darcy-Gesetz* zu

$$q = \frac{\rho g k}{\mu} \cdot i \quad (36)$$

wobei μ und ρ die dynamische Viskosität und die Dichte des Wassers, g die Erdbeschleunigung, k die Permeabilität des durchströmten Gebirges und i der Druckgradient ist.

In sehr feinporigen Medien verhält sich das Porenwasser wie eine nicht-newtonsche Flüssigkeit, bei der ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen dem hydrostatischen Druck und der Fließgeschwindigkeit besteht. Die Ursache dafür ist, dass die Viskosität der Flüssigkeit selbst eine Funktion der Fließgeschwindigkeit ist. In diesem Fall ist das Darcy-Gesetz nicht mehr gültig. In Tonformationen ist der Effekt auf die Fließgeschwindigkeit jedoch gering. Da außerdem die Advektion in Tonformationen von untergeordneter Bedeutung ist, wird dieser Effekt vernachlässigt.

Die Abstandsgeschwindigkeit des Wassers v_a ergibt sich aus der Flussdichte zu:

$$v_a = \frac{q}{n} \quad (36)$$

Mit den Daten der Permeabilität von $k = 10^{-20} \text{ m}^2$, der Porosität von $n = 0,12$ und des natürlichen hydraulischen Gradienten von $i = 0,06 \text{ m/m}$ für den Opalinuston ergibt sich eine Abstandsgeschwindigkeit von ca. $5 \times 10^{-14} \text{ m/s}$, bzw. ca. 1,5 m in 1 Mio. Jahren. Verglichen mit der Ausbreitung der Stoffe durch die Diffusion ist die Advektion somit bei Tonformationen mit dieser geringen Permeabilität zu vernachlässigen.

Dispersion

Die Hydraulische Dispersion ist eine Folge der unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten im Querschnitt eines Kanals.

Der Dispersionskoeffizient D_d ist gegeben durch

$$D_d = v_a \cdot d, \quad (38)$$

wobei d die Dispersionslänge ist. Mit der oben genannten Abstandsgeschwindigkeit von 5×10^{-14} m/s und einer angenommenen Dispersionslänge von 0,1 m ergibt sich D_d zu 5×10^{-15} m²/s. Die Dispersion in Tonformationen ist somit aufgrund der kleinen Abstandsgeschwindigkeiten der advektiven Wasserbewegung sehr gering. Vergleicht man den Dispersionskoeffizienten mit den in Tab. 5 angegebenen Diffusionskoeffizienten, so zeigt sich, dass der Dispersionskoeffizient klein gegenüber dem Diffusionskoeffizienten ist. Die Dispersion in Tonformationen mit geringer Permeabilität wird gegenüber der Diffusion vernachlässigt.

Advektion in Klüftzonen und Klüften

Die Prozesse des Radionuklidtransports in Klüftzonen sind die gleichen, wie sie für die ungestörte Tonformation beschrieben wurden. Es müssen gegenüber der ungestörten Tonformation jedoch die veränderten Transportparameter in der Klüftzone berücksichtigt werden. Dies sind insbesondere eine andere Permeabilität, Porosität und Dispersionslänge, sowie ein anderer Porendiffusionskoeffizient und andere Rückhalteeigenschaften. Aufgrund der höheren Permeabilität der Klüftzonen muss der advektive Transport in Klüftzonen im Allgemeinen mit berücksichtigt werden.

Beim Radionuklidtransport in Einzelklüften müssen die folgenden Prozesse berücksichtigt werden:

- advektiver Transport in der Klüft,
- dispersiver und diffusiver Transport entlang der Strömungsrichtung,
- diffusiver Transport senkrecht zur Strömungsrichtung (Matrixdiffusion),
- elementspezifische Rückhaltung.

Der Schadstofftransport in einer einzelnen Klüft in der Tonformation kann wie in anderen klüftigen Gesteinen, wie z.B. im Granit <Lührmann 2000>, beschrieben werden. Im Falle des Vorhandenseins mehrerer Klüfte werden diese stellvertretend durch eine repräsentative Klüft dargestellt und diese durch einige wenige Modellparameter charakterisiert. Dies sind vor allem die Klüftöffnungsweite, die Spurlänge der Klüft und die Porosität der Klüftfüllung.

Chemische Reaktionen

Die chemischen Wechselwirkungen zwischen wässrigen Lösungen mit den Abfällen, dem Wirtsgestein und den Materialien der technischen Barrieren bestimmen das chemische Milieu und die Menge der Schadstoffe in Lösung. In Kapitel 2 wurde dargelegt, wie die gelösten Schadstoffmengen auf thermodynamischer Basis be-

stimmt werden. Die Mengen können durch Sorption reduziert werden oder durch Komplexbildung erhöht werden.

Sorption

Bei der Wechselwirkung der gelösten Schadstoffe mit der Tonmatrix werden zwei Prozesse unterschieden, die Oberflächenkomplexbildung und der Ionenaustausch. Im Folgenden werden erst die physikalischen und chemischen Prozesse und dann die Modelle zu deren Beschreibung diskutiert.

Oberflächenkomplexbildung

Bei der Oberflächenkomplexbildung reagieren gelöste Spezies mit funktionellen Gruppen an den Oberflächen von Mineralen und bilden Oberflächenkomplexe. Typische funktionelle Gruppen, die für die Sorption von Schadstoffen in natürlichen Sedimenten verantwortlich sind, sind Aluminol-, Silanol- oder andere Metallhydroxogruppen. Diese Gruppen liegen je nach pH-Wert positiv oder negativ geladen vor und werden im Folgenden allgemein als Oberflächenplätze bezeichnet. In Tonmineralen dominieren die Aluminol- und Silanolgruppen.

Bei der Oberflächenkomplexbildung können neben den reinen Ionen, wie z.B. Ca^{2+} , auch gelöste Komplexe, wie z.B. $[\text{UO}_2\text{OH}]$, an der Oberfläche gebunden werden. Die Stärke der Bindung hängt hauptsächlich davon ab, ob das Ion direkt oder in hydratisierter Form an die Oberfläche gebunden ist. Im ersten Fall spricht man von spezifischer Adsorption und der Bildung eines Inner-Sphere-Komplexes. Diese Bindung entspricht von der Stärke her einer chemischen Bindung und wird deshalb auch als Chemisorption bezeichnet. Im zweiten Fall befinden sich zwischen den sorbierten Ionen und der Oberfläche Wassermoleküle. In diesem Fall spricht man von unspezifischer Adsorption und der Bildung eines Outer-Sphere-Komplexes. Diese Bindung ist rein elektrostatischer Natur und schwächer als bei einem Inner-Sphere-Komplex.

Ionenaustausch

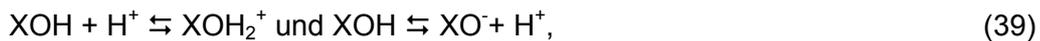
Beim Ionenaustausch ersetzen gelöste Ionen diejenigen an Oberflächenplätzen. Die entstehenden Verbindungen stellen auch Oberflächenkomplexe dar. Zur Abgrenzung gegenüber der Oberflächenkomplexbildung werden als Ionenaustausch ausschließlich Reaktionen von Ionen mit solchen Oberflächenplätzen bezeichnet, die eine permanente Ladung besitzen, die unabhängig vom pH-Wert ist.

Derartige Oberflächenplätze existieren beispielsweise in den basalen Zwischenschichten von Tonmineralen. Die Oberflächenladungen ergeben sich aus den Teiladungen der Tonmineralmatrix. Zur Kompensation der negativen Ladung sind die Zwischenschichtplätze immer mit Kationen belegt. Beim Ionenaustausch wird ein Kation gegen ein anderes ausgetauscht. Kationen, die an den Oberflächen in Zwischenschichten von Tonmineralen bevorzugt sorbieren, sind Cs, Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca und Mg.

Sorptionsmodelle

Für die Beschreibung der Sorption existieren unterschiedliche Modelle. Diese beschreiben die Sorption entweder phänomenologisch oder beziehen den Sorptionsmechanismus mit ein.

- Isothermen stellen eine phänomenologische Beschreibung der Sorption dar. Die Henry-Isotherme geht von einem linearen Zusammenhang zwischen sorbierter und gelöster Schadstoffkonzentration aus. Der Quotient aus beiden ist der Verteilungskoeffizient und wird als K_d -Wert bezeichnet. Die Langmuir- oder Freundlich-Isothermen gehen von einem nicht-linearen Zusammenhang zwischen sorbierten und gelösten Schadstoffkonzentrationen aus und eignen sich besonders für hohe Schadstoffkonzentrationen.
- Oberflächenkomplexmodelle stellen eine mechanistische Beschreibung der Sorption dar. Betrachtet werden Reaktionen der Oberflächenplätze, wie Protonierung und Deprotonierung der funktionellen Gruppe sowie Reaktionen mit Schadstoffionen:



XOH bzw. XO^- bezeichnet dabei einen Oberflächenplatz. Die Reaktionen werden über Massenwirkungsgesetze beschrieben, so dass für jeden Oberflächenkomplex Komplexbildungskonstanten erforderlich sind. In geochemischen Rechenprogrammen werden auf diese Weise die Konkurrenzreaktionen der Ionen zwischen mobilen und immobilisierenden Komplexen berücksichtigt.

Im Fall der Oberflächenkomplexe wird im Unterschied zur Komplexbildung in Lösung ein zusätzlicher Exponentialterm im Massenwirkungsgesetz berücksichtigt, der den Beitrag des elektrischen Feldes auf den Aktivitätskoeffizienten des sorbierenden Ions bzw. Komplexes beschreibt. Für die oben aufgeführte Reaktion eines Oberflächenplatzes mit Cs^+ lautet das Massenwirkungsgesetz:

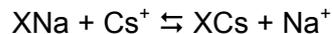
$$K = \frac{[\text{XOCs}]}{[\text{XO}^-] \{ \text{Cs}^+ \}} \quad (41)$$

mit

$$\{ \text{Cs}^+ \} = [\text{Cs}^+] e^{-\Psi F / RT} \quad (42)$$

Die eckigen Klammern bezeichnen die Aktivitäten der jeweiligen Spezies. Für das sorbierende Ion Cs^+ wird die Aktivität in Lösung $[\text{Cs}^+]$ noch um den Exponentialterm erweitert, der den Beitrag des elektrischen Feldes berücksichtigt. Die resultierende Aktivität ist in geschweiften Klammern dargestellt. Das im Exponentialterm enthaltene Oberflächenpotential Ψ hängt von der Ladungsdichte der Oberfläche ab. Entsprechend der Änderung der Ladungsdichte mit dem pH-Wert ändert sich auch das Oberflächenpotential.

- Ionenaustauschmodelle stellen ebenfalls eine mechanistische Beschreibung der Sorption dar. Betrachtet werden Reaktionen folgender Art:



Die Beschreibung der Sorption erfolgt anhand des Massenwirkungsgesetzes über eine sogenannte Selektivitätskonstante:

$$K_{\text{Na,Cs}} = \frac{[\text{XCs}][\text{Na}^+]}{[\text{XNa}][\text{Cs}^+]} \quad (43)$$

Da beim Ionenaustausch immer ein Kation gegen ein anderes ausgetauscht wird, verändert sich die Oberflächenladung nicht. Daher wird der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Aktivität der sorbierenden Ionen nicht explizit berücksichtigt. Der Ionenaustausch wird üblicherweise auch mit geochemischen Rechenprogrammen beschrieben. Dadurch können zusätzlich Konkurrenzreaktionen der gelösten Kationen mit Komponenten der Lösung berücksichtigt werden.

Die phänomenologischen Modelle gelten nur für ein definiertes Wasser-Sediment-System. Wenn sich die chemischen Eigenschaften des Sediments oder der Lösung verändern, müssen die Modellparameter für die veränderten Bedingungen neu ermittelt werden. Die mechanistischen Modelle berücksichtigen dagegen die Auswirkungen der Änderungen der chemischen Bedingungen auf die Sorption. Die Anwendung von Ionenaustausch- und Oberflächenkomplexmodellen ist also dann sinnvoll, wenn sich die chemischen Bedingungen des Sediment-Wasser-Systems verändern. Für den Fall, dass die chemischen Eigenschaften der Lösung durch das Sediment gepuffert sind und sich auch die Sedimenteigenschaften nicht verändern, sind phänomenologische Modelle zur Beschreibung der Sorption ausreichend.

Ein generelles Problem bei der Anwendung von Oberflächenkomplexmodellen ist, dass detaillierte Erkenntnisse über den Aufbau der Oberfläche in natürlichen Sedimenten oft nicht vorliegen oder inhomogene Verhältnisse überwiegen, und damit der elektrostatische Korrekturterm nicht exakt zu bestimmen ist.

Bei allen genannten Modellen handelt es sich um Gleichgewichtsmodelle. Wenn die Sorptionsreaktionen gegenüber dem Transport langsam verlaufen, können keine Gleichgewichtsmodelle verwendet werden. In diesem Fall ist die Reaktionskinetik mit zu berücksichtigen.

Kolloidtransport

Der Kolloidtransport muss nur in solchen Formationen betrachtet werden, in denen der advective Transport eine Rolle spielt. Der Kolloidtransport wird durch die Konzentration der Kolloide, deren Transport und das Sorptionsverhalten der transportierten Stoffe an den Kolloiden bestimmt. Im Porenwasser einer Tonformation erwartet man nur eine sehr geringe Kolloidkonzentration, da aufgrund der kleinen Porenradien im Ton die Kolloide effektiv gefiltert werden. Definitionsgemäß sind Kolloide Partikel mit einer Größe zwischen 1 nm und 1 mm. Somit sind sie größer als der

Durchmesser der meisten Poren in Tonen und können, wenn nicht sogar nur in Klüften, so doch nur in entsprechend großen Poren transportiert werden.

Die Gesamtkonzentration natürlicher, organischer Kolloide kann in Tonformationen zwar vergleichsweise hoch sein, doch ist der Anteil an kleinen Kolloiden, die über längere Strecken transportiert werden können, gering. Messungen an Wasserproben aus dem Opalinuston <Pearson 2002> zeigen eine Konzentration an organischen Kolloiden von etwa 0,64 ppm. Die Konzentration an Kolloiden mit einer Größe unter 10 nm beträgt allerdings nur etwa 0,03 ppb.

Eine zusätzliche Quelle für Kolloide kann die Auflösung der Abfallmatrix darstellen <Finn 1994>. Filtrationsexperimente zeigen, dass diese Kolloide eine wenige Millimeter dicke Schicht aus kompaktiertem Bentonit nicht durchdringen können <Gardiner 2001>. Nach <Schäfer 2000> ist außerdem diese Art der Kolloide im Porenwasser von Tonen nicht stabil. Sie koagulieren innerhalb kurzer Zeit zu größeren Partikeln und sind dann unbeweglich. Gleiches gilt für Kolloide, die durch Ablösung von der Tonmatrix selbst entstehen.

Der kolloidgetragene Transport in homogenen Tonformationen ist somit von untergeordneter Bedeutung und wird vernachlässigt. In den Klüften wird dagegen der Transport durch die natürlichen organischen Kolloide betrachtet. Der Transport der Kolloide erfolgt durch Advektion, Diffusion und Dispersion. Zusätzlich wird die Sorption der Kolloide an der Klüftwand berücksichtigt.

Gastransport

Der Gastransport in einer Tonformation kann durch drei Prozesse erfolgen: Lösung der Gase im Porenwasser mit anschließender Diffusion der gelösten Gase, dem Zweiphasenfluss von Gas und Wasser sowie dem Fluss des Gases auf Wegsamkeiten, die durch den hohen Gasdruck gebildet werden.

Der Antrieb zum Gastransport ist die Gasproduktion, die dabei erfolgende Volumenvergrößerung und der dadurch verursachte Druck. Die Bildung erfolgt zum einen bei der Korrosion der Metallbestandteile des Abfalls und der Abfallbehälter sowie zum anderen durch Radiolyse des unter Umständen in den Abfallbehälter eindringenden Wassers. Im Restvolumen der Abfallbehälter stellt sich in Abhängigkeit der produzierten Gasmenge ein Gasdruck ein.

Ein Teil des Gases kann sich entsprechend seiner Löslichkeit im Porenwasser der Tonformation lösen und wird durch die Diffusion abtransportiert. Für den Diffusionskoeffizienten und die diffusionszugängliche Porosität werden dabei normalerweise jene für elektrisch neutrale Spezies verwendet. Die Gasproduktionsraten sind in typischen Endlagerkonzepten für die Einlagerung in Stahlbehältern <NTB 02-05> jedoch so groß, dass das Gas nicht vollständig durch die Diffusion abtransportiert werden kann.

Für einen advektiven Transport durch Zweiphasenfluss muss das Gas das Porenwasser teilweise oder ganz aus den Poren verdrängen. Dazu muss der Gasdruck den sogenannten Gaseindringdruck überschreiten. Aus der Höhe des Gaseindringdrucks entscheidet sich, ob das Gas das Porenwasser verdrängt oder ob sich Klüfte

in der Tonformation bilden, über die das Gas dann transportiert werden kann. Die Bildung von Klüften erfolgt, wenn der Gaseindringdruck größer dem zur Erzeugung von Klüften benötigten ist. An Boom-Clay wurden Experimente durchgeführt die darauf hinweisen, dass der zur Erzeugung von Klüften notwendige Druck abhängig von der Permeabilität der Formation ist.

Neuere Untersuchungen für dem Opalinus-Ton am Standort Benken <NTB 02-03> zeigen, dass dort ein Gasfluss unterhalb der minimalen Gebirgshauptspannung einsetzen kann. Man geht daher von einem Zweiphasenfluss im Opalinus-Ton aus, sofern die Gasdrücke unterhalb der minimalen Gebirgshauptspannung liegen. Im Fall des Untersuchungsstandortes Benken wären dies Gasdrücke von 3-4 MPa unterhalb der minimalen Gebirgshauptspannung von 14-15 MPa. Darüber ist mit einer dilatanzgesteuerten Mikrorissbildung zu rechnen, bis die Gasdrücke den Fracdruck des Gebirges überschreiten. Für den Tonstein am Standort Benken wird davon ausgegangen, dass der Gasdruck in jedem Fall den zur Bildung von Mikrorissen erforderlichen Druck übersteigt, aber unterhalb des Fracdrucks des Gebirges bleibt. Der Transport erfolgt – aufgrund der Anisotropie der Permeabilität bzw. der Normalspannung – bevorzugt in horizontaler Richtung entlang der Schichtung der Formation.

Die Ausbildung von Klüften als Gastransportpfade erfolgt vermutlich langsam, da auch der Druckanstieg infolge der Korrosion langsam erfolgt. In dem Moment, in dem die Transportpfade bestehen, sinkt der Druck aufgrund des Gasflusses wieder ab. Das Eindringen von Gas und der Gasfluss haben nur eine geringe Entsättigung des Porenraums zur Folge und die Gastransportpfade verschließen sich wieder, wenn der Gasfluss nachlässt und genügend Wasser zur Verfügung steht <Swift 2001>. Es wird angenommen, dass die gasgefüllten Mikro-Risse, die durch den Gastransport gebildet werden, in der Größenordnung von <1mm liegen <Ortiz 1997>.

Solange der Mechanismus des Gastransportes nicht vollständig geklärt ist, muss die Bildung von Mikrorissen in Betracht gezogen werden. Dies kann die Bildung von Zonen zur Folge haben, in denen die Permeabilität der Tonformation erhöht ist. In der Sicherheitsanalyse für den Opalinus-Ton <NTB 02-05> wird z. B. als Szenario die Erhöhung der hydraulischen Permeabilität der Tonformation durch die Ausbildung eines Netzwerks von Mikrorissen um einen Faktor 10 bzw. einen Faktor 100 betrachtet.

In experimentellen Untersuchungen wurde festgestellt, dass Wasserstoffgas im Kontakt mit einer Tonformation aufgenommen, bzw. zu anderen Gasen umgewandelt werden kann <Ortiz 1997, Volckaert 1995>, so dass die Konzentration während der Diffusion durch die Formation sinkt, oder auch der Wasserstoffpartialdruck in einer Gasphase, die im Kontakt mit der Tonformation steht, abnimmt. Der genaue Mechanismus dafür ist noch nicht bekannt, jedoch existieren Hinweise für eine mikrobielle Umwandlung des Wasserstoffs mit Kohlendioxid zu Methan und Wasser. Dies führt zu einer Verringerung des Gasdrucks. Dieser Effekt muss allerdings noch bestätigt und quantifiziert werden und wird deshalb vernachlässigt, was eine konservative Abschätzung liefert.

3.2 Konzeptmodell für den Schadstofftransport in Tonformationen

Die Modellierung des Schadstofftransports in der Tonformation erfolgt bis zur Freisetzung in den umgebenden Aquifer oder bis in eine in der Tonformation liegende durchlässige Kluftzone, in der der advective Wassertransport so schnell ist, dass die Transportzeit in der Kluftzone bis zum Aquifer vernachlässigbar ist. Hinsichtlich der Modellierung werden von <Rübel 2007> drei verschiedene Arten von Tonformationen unterschieden, die auch in Abb. 1 schematisch dargestellt sind:

- Eine **homogene, klutfreie Tonformation** (Abb. 1[Ⓐ]) weist über den gesamten betrachteten Bereich einheitliche Transportparameter auf. Der Transport wird eindimensional in Richtung der kürzesten Entfernung zu einem durchlässigen Bereich bzw. Aquifer betrachtet.
- Manche Tonformationen weisen einzelne Klüfte auf. Einzelklüfte sind über größere Strecken hydraulisch durchgängig und in ihnen kann ein advectiver Wassertransport erfolgen. Sie können als einzelne, ebene Klüfte angesehen werden und besitzen typischerweise eine Kluftapertur in der Größenordnung eines Millimeters und eine Spurlänge von einigen Metern bis Zehnermetern. In **Tonformationen mit Einzelklüften** (Abb. 1[Ⓑ]) wird der eindimensionale Transport in der Kluft bis zu ihrem Austrittspunkt in einen durchlässigen Bereich oder einen Aquifer betrachtet.
- **Tonformationen mit Kluftzonen** (Abb. 1[Ⓒ]) enthalten Bereiche mit einer Mächtigkeit von einigen Dezimetern bis einigen Metern, die mit einer Vielzahl kleinerer, nicht hydraulisch miteinander verbundener Klüfte, bzw. einer Art Kluftnetzwerk durchzogen sind. Eine Kluftzone kann als makroskopischer Bereich mit einer gleichmäßigen, gegenüber der umgebenden Tonformation erhöhten Permeabilität angesehen werden. Wenn die Tonformation mehrere Kluftzonen aufweist oder sich die Durchlässigkeit der Kluftzone nur gering von jener der Tonformation unterscheidet und somit nicht von einem schnellen Transport in der Kluftzone auszugehen ist, reicht eine Betrachtung des eindimensionalen Transports in Richtung dieser Kluftzone nicht mehr aus. In diesem Fall muss der Transport dreidimensional betrachtet werden.

Tonformationen aus plastischem, unverfestigtem Ton sind in der Lage, mechanische Spannungen durch Verformungen auszugleichen, und bilden entweder gar keine Klüfte aus, oder diese verschließen sich selbsttätig wieder innerhalb kurzer Zeiträume. Plastische Tonformationen werden daher zu den klutfreien Tonformationen gerechnet. Tonformationen aus verfestigtem Tonstein können im Gegensatz dazu Klüfte ausbilden. Die Ursache für eine Kluftbildung kann z.B. tektonische Aktivität sein.

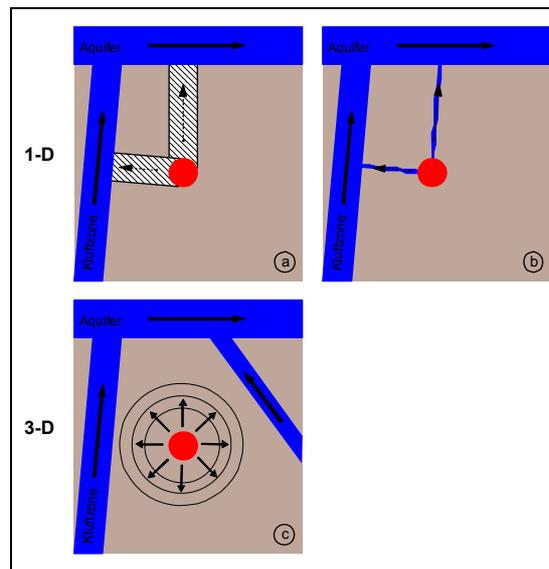


Abb. 1 Schematische Darstellung von drei Formationsgeometrien in Tonstein

Tonsteine haben aber ebenfalls die Eigenschaft, dass Kluftzonen oder Einzelklüfte in der Formation mit der Zeit "verheilen" <Gautschi 2001>. Dies bedeutet, dass die Kluftzone als Störungszone noch vorhanden ist, aber praktisch wieder die gleichen Transportparameter wie die sie umgebende Formation aufweist. Formationen mit verheilten Kluftzonen werden daher auch als kluffrei angesehen. Untersuchungen im Untertagelabor Mont Terri <Pearson 2002> und am Standort Benken <NTB 02-03> zeigen, dass die Tonformationen an beiden Standorten Klüfte aufwiesen, die sich über geologische Zeiträume wieder verschlossen haben.

Für die Errichtung eines Endlagers für radioaktive Abfälle werden lediglich kluffreie, oder gering geklüftete Tonformationen in Betracht gezogen, bzw. es wird bei der Einrichtung eines Endlagers darauf geachtet, dass die errichteten Hohlräume ausreichenden Abstand zu eventuell vorhandenen Klüften, Kluftzonen oder geologischen Störungen mit Reaktivierungsneigung aufweisen. Dennoch müssen in der Sicherheitsanalyse solche Fälle unterstellt und untersucht werden.

3.3 Schadstofftransport in Salzformationen

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Ton- und Salzformationen besteht darin, dass im Tonstein ein lösungsgesättigter Porenraum von ca. 6-10 Vol.-% vorhanden ist, während das Steinsalz mit 0,1-0,4 Vol.-% isolierten Poren und entsprechend wenigen isolierten Lösungseinschlüssen praktisch trocken ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass Salzformationen, die für die Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen ausgesucht werden, im Normalfall trocken und nicht geklüftet sind.

Nicht auszuschließen ist jedoch, dass es nach Beendigung der Betriebsphase zu einem Laugenzutritt kommen kann. In einer solchen gestörten Entwicklungen kann die Lauge im Endlager zwischen benachbarten Hohlräumen in den poröseren Materialien der technischen Barrieren (Salzgrus, Dichtbauwerke, Schachtverschluss)

migrieren. Durch den Kontakt der Abfälle mit der Lauge können Schadstoffe mobilisiert, und durch das versetzte Grubengebäude und aus dem Grubengebäude hinaus transportiert werden. Der Transport im Salz wird von salzspezifischen Effekten wie der Konvergenz des Salzgesteins und dichteinduzierter Strömung im Versatz entscheidend beeinflusst. Durch die zeitabhängige Konvergenz werden Strömungsparameter, wie die Permeabilität des Versatzmaterials und dessen Strömungswiderstand, verändert. Infolge des Konvergenzprozesses fließt das Salzgebirge auf den porösen Versatz auf, kompaktiert diesen und verringert das Porenvolumen und die Permeabilität. Da die Permeabilität des gewachsenen Salzgebirges mit kleiner als 10^{-21} m^2 extrem niedrig ist, kann davon ausgegangen werden, dass der in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle in Salzformationen ablaufende Transport von Schadstoffen in flüssiger Phase hauptsächlich durch den Versatz und die technischen Barrieren und nur in vernachlässigbarem Umfang durch das gewachsene Salzgebirge erfolgen wird.

Eine noch offene Frage in diesem Zusammenhang ist, wie weit der Versatz durch Konvergenz kompaktierbar ist, bzw. wie weit sich die Permeabilität verringert und ob sie jemals die niedrigen Werte des gewachsenen Steinsalz erreichen kann. Während die Porositäts-Permeabilitätsbeziehung von kompaktiertem Salzgrus bei hohen Porositäten bekannt ist, ist diese Beziehung bei sehr kleinen Porositäten nicht bekannt und zudem messtechnisch nicht gut erfassbar. Eine lineare Extrapolation dürfte zu falschen Ergebnissen hinsichtlich der Permeabilität führen. An dieser Problematik wird zurzeit im Rahmen des F&E-Vorhabens REPOPERM gearbeitet.

Die Vorgehensweise bei der Transportmodellierung in Salzformationen wird hier am Beispiel des GRS-Programms LOPOS <Hirse Korn 1999> erläutert. Das Modul LOPOS (**L**oop structures in **re**positories) ist als Bestandteil des Programms EMOS für Endlager im Steinsalz entwickelt worden. Mit LOPOS wird die Schadstofffreisetzung aus dem Nahbereich eines Endlagers in Salzformationen unter Berücksichtigung ringförmiger Verknüpfungen der Teilbereiche des Nahbereichs berechnet, d. h. die Zirkulation von Lauge innerhalb des Nahbereichs wird explizit modelliert. Das Modul ist sowohl für radioaktive als auch für chemisch-toxische Abfälle einsetzbar. Die Schadstofffreisetzung und der Schadstofftransport werden mit einem Finite-Differenzen-Verfahren mit variablen Zeitschrittweiten berechnet. Für einen festen Zeitpunkt werden für jedes Segment und jeden Schadstoff unter Berücksichtigung physikalischer und chemischer Effekte Übergabeparameter berechnet. Mit Hilfe dieser Parameter wird anschließend für alle Segmente gleichzeitig der Laugenstrom zwischen allen Segmenten und daraus der Schadstoffstrom im Segmentensystem und aus dem Nahbereich heraus berechnet. Die treibende Kraft für den Laugenstrom innerhalb des Grubengebäudes ist während der Zuflussphase der Druckgradient zum Deckgebirge, während der gefluteten Phase das Auspressen aufgrund der Gebirgskonvergenz.

Die Berechnung der Schadstofffreisetzung erfolgt im Rahmen der Konsequenzanalyse für ein vorgegebenes Szenario. Ein mögliches Störfallszenario für ein Grubengebäude im Steinsalz ist, dass Lauge über den undichten Schachtverschluss ins

Grubengebäudes und von dort zu den Abfällen vordringt. Als Folge der Gebirgskonvergenz kann anschließend kontaminierte Lauge wieder ausgepresst werden, wobei der Austrittsort nicht notwendigerweise mit dem Laugenzutrittsort identisch sein muss.

Darüber hinaus wird die Möglichkeit eines begrenzten Laugenzutritts aus Laugennestern im umgebenden Gebirge in einen beliebigen Abschnitt des Grubengebäudes betrachtet. Gelangt die in ein Grubengebäude eindringende Lauge an den technischen Barrieren, d.h. den Verschlüssen und Dämmen, vorbei bis in die Einlagerungsorte der Abfälle, so beginnt dort die Korrosion der eingelagerten Behälter und die Mobilisierung der Schadstoffe aus den Abfällen. Die Mobilisierung wird mit Hilfe von Quelltermen modelliert, die vorgegebene Löslichkeitsgrenzen berücksichtigen und für jedes Segment das Schadstoffinventar in der Lösung liefern. Nach der Mobilisierung werden die Schadstoffe mit der Lauge durch das Grubengebäude transportiert und an einer oder mehreren Stellen in das Deckgebirge freigesetzt. Die Orte der Freisetzung in das Deckgebirge sind abhängig vom gewählten Szenario und werden als Eingabedaten festgelegt.

In LOPOS wird die plastische Verformung des Salzes berücksichtigt. Dieser als Gebirgskonvergenz bezeichnete Prozess führt nach Beendigung der Einlagerung von Abfällen und nach Verfüllung der verbliebenen Hohlräume mit Versatz im Laufe der Zeit zu einer Abnahme der Rest-Hohlraumvolumina. Wird durch diesen Prozess in einem Teilbereich des Grubengebäudes eine vorgegebene minimale Porosität (Endporosität) unterschritten, so wird dieser Teilbereich als undurchlässig für Lauge angesehen. Es erfolgt dann keine Laugenbewegung mehr, so dass auch ein weiterer Schadstofftransport durch diesen Teilbereich ausgeschlossen wird. Falls das Grubengebäude an der Schnittstelle zum Deckgebirge die Endporosität erreicht hat, hört die Freisetzung in das Deckgebirge auf, und der LOPOS-Rechenlauf wird vorzeitig beendet. Als Eingangsdaten für eine Freisetzungsrechnung werden folgende Angaben benötigt:

- Struktur und Geometrie des betrachteten Grubengebäudes,
- Art und Menge der eingelagerten Abfälle,
- Zwischenlagerzeit einzelner Abfälle (nur für die Radionuklidfreisetzung wichtig, nicht für die Mobilisierung chemisch-toxischer Elemente),
- Zeitpunkte des Laugenzutritts und Laugenvolumen,
- Angaben zur Dauer der Freisetzungsrechnung,
- schadstoffspezifische Daten,
- allgemeine physikalische und chemische Daten.

Folgende Einzeleffekte werden von LOPOS bei der Transportmodellierung im Salz berücksichtigt:

- Advektion d.h. der Schadstofftransport mit der strömenden Lauge,
- Diffusion und Dispersion aufgrund des Gradienten in der Schadstoffkonzentration sowie eventuell auftretende

- Konvektionsströmungen, z.B. durch einen Dichtegradienten aufgrund unterschiedlicher Temperaturen in benachbarten Bereichen oder durch unterschiedliche Konzentrationen eines in der Lauge gelösten Stoffes,
- Austauscheffekte an der Grenzfläche zwischen zwei benachbarten Segmenten; diese werden durch Dichtegradienten hervorgerufen, die von Temperaturunterschieden in den beiden Segmenten oder von Konzentrationsunterschieden eines gelösten Stoffes verursacht werden; in einem isotropen, porösen Medium wie dem Salz können Austauschströme durch Dichtegradienten hervorgerufen werden, die Konvektionsströmung antreiben,
- Gasbildung, Ausbreitung von Gasen und Laugenverdrängung durch Gase, die z.B. bei der Korrosion von Behältern und metallischen Einbauten entstehen; Gase können die Advektion verstärken oder unter bestimmten geometrischen Randbedingungen eine Barriere gegen den Laugentransport darstellen.

3.4 Schlussfolgerungen und Bewertung

Mobilisierung und Transport von Schadstoffen treten in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle im Ton generell auf. In einem Endlager im Salz sind sie im Idealfall dagegen nicht zu erwarten. Während in Tonformationen 6-10 Vol.-% Porenlösungen in einem verbundenen Porenraum vorhanden sind, treten in Salzformationen Lösungen in größerem Umfang, die mit Abfällen in Kontakt gelangen könnten, bei geeigneter Standortauswahl und Platzierung der Endlagerbereiche nicht auf. Während der Transport von gelösten Schadstoffen in einem Endlager im Ton sowohl durch die technischen Barrieren im Grubengebäude als auch durch die Tonformation selbst erfolgt, kommt es im Salz im Idealfall infolge des Fehlens von Wasser praktisch weder zu einer Mobilisierung noch zu einem Transport von Schadstoffen.

Eine Mobilisierung von Radionukliden über die Gasphase, die auch in einem Endlager im Salz immer vorhanden ist, spielt nur eine vernachlässigbare Rolle. Im Falle einer entsprechenden Einwirkung auf die Formation kann es jedoch auch in Salzformationen zur Mobilisierung und zum Transport von Schadstoffen kommen. Die Gleichungen, die für die Beschreibung des Stofftransports in porösen Medien gelten, gelten in gleicher Weise für Ton- und Salzformationen. Bei der Modellierung des Schadstofftransports im Salz ist zusätzlich noch der salzspezifische Effekt der Konvergenz zu betrachten, der die Transportparameter zeitabhängig verändert. Diese Wechselwirkungen sind bekannt und in einer Reihe von Programmen der Langzeitsicherheitsanalyse (LOPOS, MARNIE, KAFKA, PROSA) und im gekoppelten THM-Prozesslevelcode ROCKFLOW implementiert. Infolge der vergleichsweise viel niedrigeren Permeabilität des Salzgebirges erfolgt ein potentieller Transport von Schadstoffen in einem Endlager im Salz bevorzugt durch das versetzte Grubengebäude und nicht oder nur in vernachlässigbarem Umfang durch das Salzgebirge selbst.

4 Literatur

- Altmaier 2004 M. Altmaier, V. Brendler, D. Bosbach, B. Kienzler, Chr. Marquardt, V. Neck, A. Richter: Sichtung, Zusammenstellung und Bewertung von Daten zur geochemischen Modellierung. - Abschlussbericht Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, FZK-INE 002/04, 2004
- ANDRA 2000 ANDRA: Abstract of technical specifications for E-DIR experiment: Characterisation of diffusion and retention in argillite. - Workshop Bure, 2000
- Bagg 1973 Bagg, J.; Rechnitz, G. A.: Activity Measurements at High Ionic Strengths Using Halide-Selective Membrane Electrodes, *Anal. Chem.* (45), 271-276, 1973
- Bard 1985 Bard A. J., Parsons R., Jordan J.: Standard Potentials in Aqueous Solutions. - IUPAC, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1985.
- Barin 1989 Barin, I.: Thermochemical Data of Pure Substances. - VCH, 1989
- Bethke 2008 Bethke, C., M.: Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling. - Cambridge University Press, Second Edition, Cambridge, 2008
- Bremer 1999> Bremer, M.; Christov, C.: Erstellung einer Datenbasis zur Modellierung der Wechselwirkung von chrom-, kupfer- und nickelhaltigem Deponiegut mit Lösungen des Salzgesteins einer UTD. - Abschlußbericht 02 C 0405, Bericht, 93 S., 1999
- Brown 2005 Brown, P. L.; Curti, E.; Grambow, B.: Chemical Thermodynamics of Zirconium. - Elsevier, 2005
- D'Ans 1967 D'Ans, J.; Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. - Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1967.
- Daveler 1992 Daveler, S.A., Wolery, T.J.: EQPT, A Date File Processor for the EQ3/6 Software Package: User's Guide and Related Documentation (Version 7.0). - 1992
- De Cannière 1996 De Cannière, P.; Moors, H.; Lolivier, P.; De Preter, P.; Put, M.: Laboratory and in Situ Migration Experiments in the Boom Clay. - Europäische Kommission, EUR 16927, Brüssel, 1996
- Dellien 1976 Dellien, I; Hall, F. M.; Hepler, L. G., *Chemical Reviews* (76,3) 283-310, 1976
- Finn 1994 Finn, P.A.; Buck, E.C.; Gong, M.; Hoh, J.C.,; Emery, J.W.; Hafenrichter, L.D.; Bates, J.K.: Colloidal Products and Actinide Species in Leachate from Spent Nuclear Fuel. - *Radiochim. Acta* 66/67, 189-195, 1994
- Fritz 1985 Fritz, J. J.: Thermodynamic properties of chloro-complexes of silver chloride in aqueous solution. - *J. Solution Chem.* (14), 865-879, 1985
- Gardiner 2001 Gardiner, M.P.; Grindrod, P.; Moulin, V.: The role of colloids in transport of radionuclides from a radioactive waste repository: implications on safety assessment. - Europäische Kommission, EUR 19781, Brüssel, 2001
- Gautschi 2001 Gautschi, A.: Self-sealing in the Opalinus Clay - Evidence from field observations, hydraulic testing and porewater chemistry. - Proceedings of the OECD/NEA/Clay Club Topical Session on "Self-healing in Argillaceous Media", Nancy, 2001

- Grambow 1992 Grambow, B.; Müller, R.; Rother, A.: Determination of molybdate mean ionic activity coefficients for the assessment of radionuclide mobility, *Radiochim. Acta* (58-59), 71-77, 1992
- Grauer 1997 Grauer, R.: Solubility Limitations An Old Timer's View. In: Grenthe, I.; Puigdomenech, I.: *Modelling in aquatic chemistry*. - S. 131-152, 1997, <http://www.nea.fr/html/dbtdb/pubs/book-pdf/131-152.pdf>
- Hagemann 1999 Hagemann, S.: Thermodynamische Eigenschaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze. - Dissertation, TU Braunschweig, 152 S., 1999
- Hagemann 2007 Hagemann, S.: Entwicklung eines thermodynamischen Modells für Zink, Blei und Cadmium in salinaren Lösungen. - GRS-Abschlussbericht zum Vorhaben 02 C 0710, Braunschweig, Juli 2007, 440 S., 2007
- Hagemann 2008 Hagemann S.; Willms T.; Scharge, T.: Entwicklung einer thermodynamischen Datenbasis für Arsen, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel und Quecksilber. - GRS-Abschlussbericht zum Vorhaben 02 C 0983, Braunschweig, Juli 2008, 266 S., 2008
- Hagemann 2009 Hagemann S. Datenbasis für Si und Al. - Noch unveröffentlichte Daten, Braunschweig 2009
- Harvie 1984 Harvie, C. E.; Moeller, N.; Weare, J. H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. - *Geochim. Cosmochim. Acta* (48), 723-751, 1984
- Hirse Korn 1999 Hirse Korn, R.-P.; Boese, B. und Buhman, D.: LOPOS: Programm zur berechnung der Schadstofffreisetzung aus netzwerkartigen Grubengebäuden, GRS-Bericht 157, 192 S., 1992
- Horseman 1996 Horseman, S.T.; Higgo, J.J.W.; Alexander, J.; Harrington, J.F.: *Water, Gas and Solute Movement through Argillaceous Media*. - Report CC-96/1, NEA, 1996
- Hummel 2002 Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F. J.; Thoenen, T.: *Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Database 01/01*. - Technical Report 02-06, July 2002
- Lührmann 2000 Lührmann, L.; Noseck, U.; Storck, R.: *Spent Fuel Performance Assessment (SPA) for a hypothetical repository in crystalline formations in Germany*. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-154, Braunschweig 2000
- Marivoet 1997 Marivoet, J.; Volckaert, G.; Wemaere, I.; Wubin, J.: *Evaluation of Elements Responsible for the Effective Engaged Dose Rates Associated with the Final Storage of Radioactive Waste: Everest Project. Vol. 2a: Clay Formation, Site in Belgium*. - Europäische Kommission, EUR 17449/2a EN, Brüssel, 1997
- Merkel 2008 Merkel, B.J.; Planer-Friedrich, B.; Nordstrom, D.K.: *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. - Springer, 2008
- Mompean 2005a Mompean, F.J., Illemassène, M., Perrone, J.: *Chemical Thermodynamics of Nickel*. - Elsevier 2005
- Mompean 2005b Mompean, F.J., Illemassène, M., Perrone, J.: *Chemical Thermodynamics of Selen*. - Elsevier 2005

- Moog 2004 Moog, H. C.; Hagemann, S.: Thermodynamische Modellierung hochsalinärer Lösungen: Gewinnung von Daten für Fe(II), Fe(III) und S(-II) und Entwicklung eines Programms zur Modellierung des reaktiven Stofftransports im Nahfeld eines Endlagers, GRS-195, 2004
- Neck 1998 Neck, V.; Fanghänel, T.; Kim, J. I.: Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden. - Wissenschaftliche Berichte FZKA (6110), 1998
- NTB 02-03 NAGRA: Projekt Opalinuston - Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse. Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle. - Nagra, NTB 02-03, Wettingen, 2002
- NTB 02-05 NAGRA: The long-term safety of a repository for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste sited in the Opalinus Clay of the Züricher Weinland. Nagra, Main Report NTB 02-05, Wettingen, 2002
- Ortiz 1997 Ortiz, L.; Volckaert, G.; De Cannière, P.; Put, M.; Sen, A.; Horseman, S.T.; Harrington, J.F.; Impey, M.; Einchcomb, S.: MEGAS: Modelling and experiments on gas migration in repository host rocks. - Final report-phase 2. Europäische Kommission, EUR 17453 EN, Brüssel, 1997
- Pearson 1999 Pearson, F.J.: What is the porosity of a mudrock? in: Alpin, A.C.; Fleet, A.J.; Macquaker, J.H.S. (Editoren), Muds and Mudstones: Physical and Fluid Flow Properties. - Geological Society, London, Special Publications, 158, 9-11, 1999
- Pearson 2002 Pearson, F.J.; Arcos, D.; Bath, A.; Boisson, J.Y.; Fernández, A.Ma.; Gäbler, H-E. Gaucher, E.; Gautschi, A.; Griffault, L.; Hernán, P.; Waber, H.N.: Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. - SNHGS, Geological Report No. 30, Bern, 2002, in Vorbereitung
- Pitzer 1991 Pitzer, K. S.: Chemical Potentials and Activity Coefficients; Standard States and Composition Scales for Nonelectrolytes and Electrolytes. - In Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2. Auflage, Hrsg. K. S. Pitzer, CRC Press, Boca Raton, 75 – 155, 1991
- Pitzer 1979 Pitzer, K.S.: Theory: Ion interaction approach. – Chapter 7 in Pytkowicz, R.M.(Ed.): Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. – Boca Raton, 1979
- Plyasunov 1998 Plyasunova, N. V.; Zhang, Y.; Muhammed, M.: Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. V. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Co²⁺ at 298.15 K. - Hydrometallurgy (48), 153-169, 1998
- Rausch 2002 Rausch, R., Schäfer, W., Wagner, Ch.: Einführung in die Transportmodellierung im Grundwasser. - Borntraeger, Berlin, Stuttgart 2002
- Reardon 1990 Reardon, E. J.: An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems. - Cem. Concr. Res. (20), 175-192, 1990

- Rebour 1995 Rebour, V.: Quantification de la diffusion moléculaire d'hélium dans des roches argileuses saturées en eau. Application à une marne argileuse du Callovo-Oxfordien du nord-est du Bassin Parisien. - Ph.D., ENSM, Paris, 1995
- Rübel 2007 Rübel, A.; Becker, D.-A.; Fein, E.: Radionuclide transport modelling: Performance assessment of repositories in clays. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-228, 219 S., Köln, 2007, ISBN 978-3-939355-02-1
- Rübel 2002 Rübel, A.; Sonntag, C.; Lippmann, J.; Pearson, F.J.; Gautschi, A.: Solute transport in formations of very low permeability: Profiles of stable isotopes and dissolved noble gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No.8, pp. 1311-1321, 2002
- Schäfer 2000 Schäfer, T.; Bauer, A.; Bundschuh, T.; Rabung, T.; Geckeis, H.; Kim, J.I.: Colloidal stability of inorganic colloids in natural and synthetic groundwater. In: Rammlmair, D.; Mederer, J.; Oberthür, Th.; Heimann, R.B.; Pentinghaus, H. (eds): *Applied mineralogy - in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture*. - proc. symp. ICAM 2000. Balkema, Rotterdam, 2000
- Smith 1971 Smith, J.E.: The dynamics of shale compaction and evolution of pore-fluid pressures. - *Math. Geol.* 3(3), pp. 239-263, 1971
- Soler 1999 Soler, J.M.: Coupled Transport Phenomena in the Opalinus Clay: Implications for Radionuclide Transport. PSI, Bericht Nr. 99-07, Villingen, 1999
- Soler 2001 Soler, J.M.: The effect of coupled transport phenomena in the Opalinus Clay and implications for radionuclide transport - *Journal of Contaminant Hydrology* 53, 63-84, 2001
- Swift 2001 Swift, B.T.; Hoch, A.R.; Rodwell, W.R.: Modelling gas migration in compacted bentonite: Gambit Club phase 2 final report. - Posiva OY, Posiva report 2001-02, Helsinki, 2001
- Van der Kamp 1996 Van der Kamp, G.; van Stempvoort, D.R.; Wassenaar, L.I.: Using intact cores to determine isotopic composition, chemistry, and effective porosities for groundwater in aquitards. - *Water Resources Research*, 32/6, 1815-1822, 1996
- Volckaert 1995 Volckaert, G.; Ortiz, L.; De Cannière, P.; Put, M.; Horseman, S.T.; Harrington, J.F.; Fioravante, V.; Impey, M.: MEGAS Modelling and Experiments on Gas Migration in Repository Host Rocks. - Europäische Kommission, EUR 16235, Brüssel, 1995
- Wagman 1982 Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., and Nuttall, R.L., 1982, *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units*: - American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (*J. Phys. Chem. Ref. Data*, V. 11, supp. 2, 392 p.). TIC: 248311
- Wolery 1992a Wolery, T.J.: EQ3NR, A Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7). - 1992

Wolery 1992b Wolery, T.J., Daveler, S.A.: EQ6, A Computer Program for Reaction Path Modeling of Aqueous Systems: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7). - 1992