

**Anwendung
thermodynamischer
Daten aus THEREDA
mit TOUGHREACT**

Anwendung thermodynamischer Daten aus THEREDA mit TOUGHREACT

Bericht zum Arbeitspaket 1

Forschung und Entwicklung
zu Methoden und Instrumen-
ten des Langzeitsicherheits-
nachweises

Holger Seher
Torben Weyand
Guido Bracke

Februar 2017

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrunde-
liegende F&E-Vorhaben wurde
im Auftrag des Bundesministe-
riums für Umwelt, Naturschutz,
Bau und Reaktorsicherheit
(BMUB) unter dem Kennzeichen
3614R03200 durchgeführt.

Die Arbeiten wurden von der
Gesellschaft für Anlagen- und
Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH
ausgeführt.

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

Deskriptoren:

THEREDA, TOUGHREACT, PITZER, Temperaturabhängigkeit

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Aktivitätsberechnung in TOUGHREACT	3
2.1	Der Pitzer-Formalismus	3
2.2	Osmotischer Koeffizient	4
2.3	Aktivitätskoeffizienten	7
2.4	Virial-Koeffizienten	8
2.5	Interaktions-Parameter	10
3	Konvertierung von THEREDA-Datensätzen für TOUGHREACT	11
3.1	Eingabedateien	11
3.2	Erstellung der Eingabedateien für TOUGHREACT	12
3.3	Temperaturabhängigkeit	15
3.3.1	Erweiterung der Temperaturfunktion im TOUGHREACT-Code	16
3.3.2	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante	18
3.4	Programm <code>convert.pl</code>	19
3.4.1	Programmaufruf	19
3.4.2	Einlesen der Daten im JSON-Format	20
3.4.3	Koeffizienten für das Pitzer-Modell	20
3.4.4	Aufbau der Ausgabe	21
3.4.4.1	Allgemeine Parameter	23
3.4.4.2	Parameter nach Pitzer	23
3.4.4.3	Weitere Parameter	24
4	Benchmark-Tests	27
4.1	Eingabe	27
4.1.1	Eingabedatei <code>flow.inp</code>	28

4.1.2	Eingabedatei <code>solute.inp</code>	30
4.1.3	Eingabedatei <code>chemical.inp</code>	31
4.2	Benchmarktest mit Release 2 THEREDA	35
4.2.1	Eingabeparameter	35
4.2.2	Ergebnisse.....	39
5	Dateneingabe und Qualitätssicherung.....	43
6	Modellierung der Bildung sekundärer Eisenphasen aus wässrigen Lösungen	45
6.1	Hintergrund und Motivation.....	45
6.2	Versuchsaufbau, –durchführung und Ergebnisse.....	45
6.3	Numerische Umsetzung.....	48
6.3.1	Diskretisierung	48
6.3.2	Thermodynamische Datenbasis.....	48
6.4	Numerische Umsetzung.....	49
6.4.1	PHREEQC.....	49
6.4.2	TOUGHREACT/PetraSim	52
6.5	Ergebnisse.....	54
6.6	Diskussion und Schlussfolgerungen	56
7	Zusammenfassung	59
8	Ausblick	61
	Literaturverzeichnis.....	63
	Abbildungsverzeichnis.....	71
	Tabellenverzeichnis.....	77

A	Anhang	79
A.1	Benchmark-Tests mit TOUGHREACT für Release 02 von THEREDA.....	79
A.2	Abweichungen zur Eingabebeschreibung von TOUGHREACT v1.2 /XU 06/	89
A.2.1	flow.inp	89
A.2.2	solute.inp	89
A.2.3	chemical.inp.....	90
A.3	Sonstige Bemerkungen.....	91
B	Parameterdatei (PHREEQC-Format).....	93

1 Einführung

Die Codes der TOUGH2-Familie werden von der GRS seit langem für Transportrechnungen zur Berücksichtigung von zwei Phasen (Gas, Flüssigkeit) in Endlagersystemen verwendet /JAV 03/, /KOC 16/, /LAR 13/, /NAV 09/. TOUGH2 /PRU 99/ wird von der GRS als modifizierter Code TOUGH2-GRS /NAV 13/, /NAV 16/ qualitätskontrolliert weiterentwickelt. TOUGH2-GRS wurde in den Vorhaben Vorläufige Sicherheitsanalyse Gorleben (FKZ UM10A03200) /LAR 13/ und ZIESEL (FKZ UM13A03400) /KOC 16/ erfolgreich eingesetzt.

Der Code TOUGHREACT /XU 06/ aus der TOUGH-Familie ermöglicht die thermodynamische Modellierung von geochemischen Prozessen, die im Zusammenhang mit einem fluiddynamischen Transport auftreten können. Daher soll TOUGHREACT eingesetzt werden, um bei Transportrechnungen für die Langzeitsicherheit von Endlagern in Deutschland geochemische Prozesse der Fluide berücksichtigen zu können.

Mögliche Fluide in einem Endlager sind z. B. saline Lösungen für Standorte im Wirtsgestein Steinsalz, Porenlösungen anderer Wirtsgesteine und Grundwässer. Diese Lösungen können eine hohe Salinität aufweisen (z. B. wird für Porenlösungen, die im Endlager Konrad auftreten können, ein Salzgehalt von bis zu 150 kg/m^3 abgeschätzt /NOW 13/).

In solchen hochsalinaren Lösungen müssen thermodynamische Modellierungen die starken Wechselwirkungen von Ionen in Lösung berücksichtigen. Die notwendige Aktivitätsberechnung der einzelnen Ionen kann nach dem Modell von Pitzer /PIT 91/ erfolgen. Die Grundlagen des Pitzer Modells und dessen numerische Implementierung in TOUGHREACT werden in Kap. 2 beschrieben.

Die thermodynamischen Modellierungen benötigen ferner eine konsistente thermodynamische Datenbasis. Eine solche wird bereits im Projekt **Thermodynamische Referenz-Datenbasis** (THEREDA) qualitätsgesichert erstellt und weiterentwickelt /MOO 11a/, /MOO 15/. Diese Datenbasis wird daher im laufenden Vorhaben verwendet.

THEREDA kann eine thermodynamische Datenbasis als formatierten Datensatz für die Programme PHREEQC, ChemApp, Geochemist's Workbench, EQ 3/6 und im JSON-

Format zur Verfügung stellen. Um die Datenbasis für TOUGHREACT aus den von THEREDA zur Verfügung gestellten Ausgabedateien als Datensatz zu erhalten, ist die Entwicklung eines Tools zur Konvertierung erforderlich. Dies ist in Kap. 3 beschrieben.

Die Prüfung der korrekten Umformatierung der Parameterdateien zur thermodynamischen Datenbasis erfordert Benchmark-Tests. Diese sind in Kap. 4 beschrieben.

Um die Anwendung der im Vorhaben entwickelten Tools an einem Beispiel zu testen, wird in Kap. 6 ein Gegendiffusionsversuch mit einer Parameterdatei mit aktuell erweiterter thermodynamischer Datenbasis für Eisen modelliert. Modellrechnungen werden mit PHREEQC und TOUGHREACT durchgeführt. Als Datengrundlage werden thermodynamische Daten zu Eisenphasen aus THEREDA exportiert und für TOUGHREACT konvertiert bzw. für PHREEQC direkt verwendet.

Kap. 7 fasst die Ergebnisse zusammen.

Der Ausblick für weitere Arbeiten, um die geochemische Modellierung in Transportmodellierung zu integrieren wird in Kap. 8 gegeben.

2 Aktivitätsberechnung in TOUGHREACT

Das sogenannte *stöchiometrische* Löslichkeitsprodukt K_L^* gilt nur im Idealfall für ausreichend verdünnte Lösungen, z. B. bei der Auflösung schwer löslicher Feststoffe in reinem Wasser. Hier kann man *Konzentrationen* statt der *Aktivitäten* der beteiligten Spezies zur Berechnung der Löslichkeiten verwenden. Im Unterschied zu diesem konzentrationsbezogenen *stöchiometrischen* Löslichkeitsprodukt K_L^* , ist die *thermodynamische* Löslichkeitskonstante K , die mit *Aktivitäten* der jeweiligen Spezies berechnet wird, bei hochsalinaren Laugen von Bedeutung.

Die *thermodynamische* Löslichkeitskonstante K ist die fundamentale Größe, die sowohl für verdünnte als auch unverdünnte, d. h. nicht-ideale, Lösungen gilt. Auf ihr beruht auch die Gleichgewichtsberechnung, wobei die entsprechenden *log K*-Werte einer thermodynamischen Datenbasis entnommen werden.

Die reale Aktivität a_i einer Spezies wird aus der vorhandenen Konzentration c_i und dem Aktivitätskoeffizient γ_i , der in der Regel kleiner als 1 ist, berechnet:

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i \quad (2.1)$$

Der Aktivitätskoeffizient selbst ist wiederum von der Zusammensetzung bzw. Ionenstärke der Lösung abhängig. Hierfür existieren verschiedene Modelle zur Berechnung.

Alle Versionen von TOUGHREACT können die Aktivitätskoeffizienten nach dem erweiterten Debye-Hückel-Ionenaktivitätsmodell (Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) Modell /HEL 81/) berechnen. Dieses Modell ist gültig für verdünnte Lösungen mit Ionenstärken bis zu 1 mol/kg bzw. in NaCl-dominierenden Lösungen bis zu 4 mol/kg /ZHA 06a/.

2.1 Der Pitzer-Formalismus

Der Pitzer-Formalismus /PIT 91/ erweitert die Debye-Hückel Gleichung um Terme mit ionenstärkeabhängigen Parametern für spezifische binäre und ternäre Wechselwirkungen zwischen Ionen gleicher, gegensätzlicher und neutraler Ladung, die in hochsalinaren Lösungen auftreten.

Der Pitzer-Formalismus führt sogenannte **Interaktions-Parameter** („Pitzer-Parameter“) ein, die für jede Ionen-Wechselwirkung einzeln experimentell bestimmt werden müs-

sen. Die **temperaturabhängigen** Interaktions-Parameter werden in thermodynamischen Datenbasen zur Verwendung in den geochemischen Codes vorgegeben.

Der Pitzer-Formalismus wurde in die Codeerweiterung TOUGHREACT-**Pitzer v1.21** implementiert /ZHA 06a/. Auf eine Implementierung einer Druckabhängigkeit der Parameter wurde verzichtet, da der potentielle Einfluss als wenig signifikant eingestuft wurde /ZHA 06a/. Parallel hierzu wurde eine Parameterdatei erstellt, die für 25 °C die Löslichkeitskonstanten und Pitzer-Parameter des Harvie-Møller-Weare (HMW) Modells /HAR 80/, /HAR 84/ für das System der ozeanischen Salze enthält. Bei der Validierung wurden sämtliche binäre und ternäre Wechselwirkungen im System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O berücksichtigt. Das HMW-Modell korreliert die Lösungsaktivität bzw. die Aktivität des Wassers mit dessen Zusammensetzung (siehe Kap. 2.2).

Eine Datenbasis für das HMW-Modell ist beispielsweise für NaCl-Lösungen bis zu einer Ionenstärke von 6 mol/kg mit experimentellen Daten im Temperaturbereich von 0 – 110 °C /COL 85/ und für CaCl₂-Lösungen mit einer Ionenstärke bis zu 27 mol/kg mit experimentellen Daten bis zu 60 °C /ANA 85/ temperaturabhängig validiert. Von /CHR 04/ wurde eine Datenbasis für das System H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O temperaturabhängig erstellt.

2.2 Osmotischer Koeffizient

Nachfolgend wird die Berechnung des osmotischen Koeffizienten und der Aktivitätskoeffizienten mit Virial-Koeffizienten und den Ionen-Interaktionsparametern schematisch dargestellt.

TOUGHREACT berechnet entsprechend dem HMW-Modell die Aktivität des Wassers a_{H_2O} als Funktion der Lösungszusammensetzung und des osmotischen Koeffizienten Φ , der die Abweichung der Lösungsaktivität von einer idealen Lösung beschreibt:

Die verwendeten Symbole zeigt Tab. 2.1.

Tab. 2.1 Symbole

Symbole	Bedeutung
Φ	Osmotischer Koeffizient
i, j, k	Indizes für Spezies i, j, k
a	Index für anionische Spezies
c	Index für kationische Spezies
n	Index für neutrale Spezies
m_i, m_a, m_c, m_n	Molalität der Spezies i, a, c, n
m_w	Molgewicht von Wasser
N	Anzahl der Spezies i, a, c oder n im System
A^Φ	Debye-Hückel Koeffizient
I	Ionenstärke (berechnet)
z_i	Elektrische Ladung der Spezies i
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Spezies i
$B_{ca}^\Phi, B_{ca}, B'_{ca},$ $C_{ca},$ $\Phi_{cc',aa'}, \Phi'_{cc',aa'}$	Virial-Koeffizienten, siehe auch Tab. 2.2
$\alpha_{ca}^{(1)}, \alpha_{ca}^{(2)},$ $\beta_{ca}^{(0)}, \beta_{ca}^{(1)}, \beta_{ca}^{(2)},$ $\psi_{cc',aa',c},$ $\lambda_{nc,na},$ $\Theta_{cc',aa'}$ ζ_{nca}	Interaktions-Parameter, siehe auch Tab. 2.3

Der osmotische Koeffizient ist definiert als:

$$\Phi = -\frac{1000}{m_w \cdot (\sum_{i=1}^N m_i)} \cdot \ln a_{H_2O} \quad (2.2)$$

Umgeformt:

$$\ln a_{H_2O} = -\frac{m_w}{1000} \cdot \left(\sum_{i=1}^N m_i \right) \cdot \Phi \quad (2.3)$$

m_w = Molgewicht von Wasser, m_i = Molalität der Spezies i

Für den osmotischen Koeffizient Φ in hochsalinaren Lösungen gilt nach /PIT 91/ zur Berechnung aus Virial-Koeffizienten und Interaktionsparametern:

osmotischer Koeffizient	Bedeutung des Terms
$\Phi = \frac{2}{\sum_{i=1}^N m_i}$	
$\cdot \left[\left(-\frac{A\Phi I^{\frac{3}{2}}}{1 + 1,2 \cdot \sqrt{I}} \right) \right.$	Debye-Hückel-Term
$+ \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a (B_{ca}^\Phi + ZC_{ca})$	Binäre Wechselwirkungen Kation - Anion
$+ \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{c'=c+1}^{N_c} m_c m_{c'} \left(\varphi_{cc'}^\Phi + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{cc'a} \right)$	Ternäre Wechselwirkungen Kation – Kation – Anion
$+ \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a m_{a'} \left(\varphi_{aa'}^\Phi + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{aa'c} \right)$	Ternäre Wechselwirkungen Anion – Anion – Kation
$+ \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{c=1}^{N_c} m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{a=1}^{N_a} m_n m_a \lambda_{na}$	Binäre Wechselwirkungen Neutral – Kation und Neutral - Anion
$+ \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{c=1}^{N_c} m_n m_c m_a \zeta_{nca} \left. \right] + 1$	Ternäre Wechselwirkungen Neutral – Kation – Anion (2.4)

Dabei gilt für die Ionenstärke I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 m_i \quad (2.5)$$

Und für die Gesamtladung Z :

$$Z = \sum_{i=1}^{N_i} |z_i| m_i \quad (2.6)$$

2.3 Aktivitätskoeffizienten

Die Aktivitätskoeffizienten für Kationen (γ_c), Anionen (γ_a) sowie neutrale Spezies (γ_n) werden in TOUGHREACT-Pitzer v1.21 ebenfalls aus den Virial-Koeffizienten (Kap. 2.4, Tab. 2.2) und Interaktions-Parametern (Kap. 2.5, Tab. 2.3) berechnet:

Aktivitätskoeffizienten für Kationen:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_c = & z_c^2 F + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2B_{ca} + ZC_{ca}) + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \left(2\varphi_{cc'} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{cc'a} \right) \\ & + \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{a'=a+1}^{N_{a'}} m_a m_{a'} \psi_{aa'c} + |z_c| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_{n=1}^{N_n} m_n \lambda_{nc} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Aktivitätskoeffizienten für Anionen:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_a = & z_a^2 F + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2B_{ca} + ZC_{ca}) + \sum_{a=1}^{N_a} a \left(2\varphi_{aa'} + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{aa'c} \right) \\ & + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{c'=c+1}^{N_{c'}} m_c m_{c'} \psi_{cc'a} + |z_a| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_{n=1}^{N_n} m_n \lambda_{na} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Aktivitätskoeffizienten für neutrale Spezies:

$$\ln \gamma_n = \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2\lambda_{na}) + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2\lambda_{nc}) + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a \zeta_{nca} \quad (2.9)$$

Dabei gilt für F :

$$\begin{aligned} F = & -A^\Phi \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) \right) \\ & + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{c'=c+1}^{N_{c'}} m_c m_{c'} \varphi'_{cc'} + \sum_{a=1}^{N_a} \sum_{a'=a+1}^{N_{a'}} m_a m_{a'} \varphi'_{aa'} + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a B'_{ca} \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.4 Virial-Koeffizienten

Die Virialkoeffizienten aus der Reihenentwicklung nach /PIT 91/ zeigt Tab. 2.2.

Tab. 2.2 Virial-Koeffizienten

Symbol	Bedeutung	Gleichung
B_{ca}^Φ	Kation-Anion-Wechselwirkungen (Osmotischer Koeffizient)	(2.11)
B_{ca}	Kation-Anion-Wechselwirkungen (Ionenaktivität)	(2.12)
B'_{ca}	Berechnung für Debye-Hückel	(2.14)
C_{ca}	Kation-Anion-Wechselwirkungen (Gesamtladung)	(2.16)
$\varphi_{cc',aa'}^\Phi$	Kation-Kation- und Anion-Anion-Wechselwirkungen	(2.17)
$\varphi_{cc',aa'}$	Kation-Kation- und Anion-Anion-Wechselwirkungen geladener Ionenpaare mit Interaktions-Parameter Θ	(2.18)
$\varphi'_{cc',aa'}$	Kation-Kation- und Anion-Anion-Wechselwirkungen geladener Ionenpaare ohne Interaktions-Parameter	(2.19)

Für den Pitzer-Virial-Koeffizient B_{ca}^Φ , um den osmotischen Koeffizienten bzw. die Wasseraktivität zu berechnen, gilt:

$$B_{ca}^\Phi = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} e^{-\alpha_{ca}^{(1)} \sqrt{I}} + \beta_{ca}^{(2)} e^{-\alpha_{ca}^{(2)} \sqrt{I}} \quad (2.11)$$

Für den Pitzer-Virial-Koeffizient B_{ca} , um die Aktivitätskoeffizienten von geladenen Spezies (Ionen) zu berechnen, gilt:

$$B_{ca} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} g(\alpha_{ca}^{(1)} \sqrt{I}) + \beta_{ca}^{(2)} g(\alpha_{ca}^{(2)} \sqrt{I}) \quad (2.12)$$

mit g als Funktion von x , wobei $x = \alpha_{ca}^{(1)} \sqrt{I}$ oder $x = \alpha_{ca}^{(2)} \sqrt{I}$ steht.

$$g(x) = 2(1 - (1 + x)e^{-x})/x^2 \quad (2.13)$$

Der Term B'_{ca} wird verwendet um den modifizierten Debye-Hückel Term zu berechnen:

$$B'_{ca} = \frac{\partial B_{ca}}{\partial I} = \beta_{ca}^{(1)} \frac{g'(\alpha_{ca}^{(1)} \sqrt{I})}{I} + \beta_{ca}^{(2)} \frac{g'(\alpha_{ca}^{(2)} \sqrt{I})}{I} \quad (2.14)$$

mit $g'(x)$ als Funktion von:

$$g'(x) = -2\left(1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2}\right)e^{-x}\right)/x^2 \quad (2.15)$$

Der Virial-Koeffizient C_{ca} wird aus dem temperaturabhängigen Parameter C_{ca}^Φ und der elektrischen Ladung des Kations c bzw. Anions a hergeleitet:

$$C_{ca} = \frac{C_{ca}^\Phi}{2\sqrt{|z_c z_a|}} \quad (2.16)$$

Die Virial-Koeffizienten $\varphi_{cc'}^\Phi$, $\varphi_{aa'}^\Phi$, $\varphi_{cc'}$, $\varphi_{aa'}$, $\varphi'_{cc'}$, $\varphi'_{aa'}$ beschreiben die Wechselwirkungen zwischen Ionen mit gleichem Ladungsvorzeichen (Kation-Kation oder Anion-Anion). Die Wechselwirkungen sind abhängig von der Temperatur und der Ionenstärke I und sind hier für Ionen i, j gleicher Ladung formuliert:

$$\varphi_{ij}^\Phi = \vartheta_{ij} + {}^E\vartheta_{ij}(I) + I^E\vartheta'_{ij}(I) \quad (2.17)$$

$$\varphi_{ij} = \vartheta_{ij} + {}^E\vartheta_{ij}(I) \quad (2.18)$$

$$\varphi'_{ij} = {}^E\vartheta_{ij}(I) \quad (2.19)$$

Der Parameter ϑ_{ij} dient zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit. Die Terme ${}^E\vartheta_{ij}(I)$ und ${}^E\vartheta'_{ij}(I)$ sind eine Funktion der Ladung des Ionenpaares und der Ionenstärke der Lösung. Diese Terme sind in /PIT 91/ formuliert und können üblicherweise in Lösungen mit Ionenstärken von weniger als 10 mol/kg vernachlässigt werden /ZHA 06b/.

2.5 Interaktions-Parameter

Tab. 2.3 Interaktions-Parameter

Parameter	Bedeutung	Temperatur-abhängig
$\alpha_{ca}^{(1)}, \alpha_{ca}^{(2)}$	Empirischer Parameter für Elektrolyte mit Kation-Anion-Wechselwirkungen	Nein
$\beta_{ca}^{(0)}, \beta_{ca}^{(1)}, \beta_{ca}^{(2)}$	Kation-Anion-Wechselwirkungen	Ja
C_{ca}^{Φ}	Kation-Anion-Wechselwirkungen für Φ	Ja
$\psi_{cc'a,aa'c}$	Ternäre Wechselwirkungen	Ja
$\lambda_{nc,na}$	Neutral-Kation- und Neutral-Anion-Wechselwirkungen	Ja
$\Theta_{cc',aa'}$	Kation-Kation- und Anion-Anion-Wechselwirkungen	Ja
ζ_{nca}	Neutral-Kation-Anion-Wechselwirkungen	Ja

Die Werte der temperaturunabhängigen Parameter von $\alpha_{ca}^{(1)}$ und $\alpha_{ca}^{(2)}$ werden empirisch von /ZHA 06b/ für Salzlösungen mit monovalenten Ionen mit $\alpha_{ca}^{(1)} = 2$ und $\alpha_{ca}^{(2)} = 12$; für 2-2 Elektrolyte mit $\alpha_{ca}^{(1)} = 1,4$ und $\alpha_{ca}^{(2)} = 12$; für 3-2, 4-2 und höher valente Elektrolyte mit $\alpha_{ca}^{(1)} = 2$ und $\alpha_{ca}^{(2)} = 50$ angegeben.

Die temperaturabhängigen Parameter $\beta_{ca}^{(0)}, \beta_{ca}^{(1)}, \beta_{ca}^{(2)}$ werden experimentell für die Wechselwirkungen zwischen jeweils einem Kation und Anion bestimmt.

Die Parameter $\psi_{cc'a}, \psi_{aa'c}, \psi_{aa'c}, \psi_{cc'a}$ beschreiben die Wechselwirkungen zwischen drei Ionen. Die Wechselwirkungen sind abhängig von der Temperatur und der Ionenstärke I .

ζ_{nca} ist ein Koeffizient für die temperaturabhängigen Wechselwirkungen zwischen Neutraler Spezies – Kation – Anion. Dieser wird üblicherweise nicht berücksichtigt.

In Kap. 3.3 ist die Umsetzung der Temperaturabhängigkeit der Interaktions-Parameter im TOUGHREACT-Code beschrieben.

3 Konvertierung von THEREDA-Datensätzen für TOUGHREACT

Dieses Kapitel beschreibt die Entwicklung und Funktion eines Tools zur Konvertierung der von THEREDA im JSON-Format ausgegebenen thermodynamischen Daten für die Verwendung mit TOUGHREACT.

Die gewünschten thermodynamischen Daten eines jeden Releases von THEREDA werden als Datensatz in einer JSON-Datei ausgegeben. Die Datenstruktur beschreibt /BOK 11/. Diese Datenstruktur ist jedoch nicht kompatibel mit einer Eingabe für TOUGHREACT und muss daher konvertiert werden.

Während der Entwicklung des Programms `convert.pl` zur Konvertierung der thermodynamischen Datenbasis wurden zudem Unterschiede bei der mathematischen Umsetzung zur Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit der Interaktionsparameter (siehe Tab. 2.3) des Pitzer-Modells zwischen THEREDA und TOUGHREACT festgestellt. Dies erforderte eine weitere Anpassung.

Die nachfolgenden Kapitel beschreiben die Eingabe, die Umsetzung der Temperaturabhängigkeit und Verwendung des Programms `convert.pl`.

3.1 Eingabedateien

TOUGHREACT-Pitzer v1.21 benötigt zwei unterschiedliche Eingabedateien mit Parametern für thermodynamische Berechnungen von:

1. verdünnten Lösungen (standardmäßig `data0.dat`) und
2. hochkonzentrierten Lösungen nach dem Pitzer-Modell (standardmäßig `data0.ypf`).

Die Eingabedatei `data0.dat` mit thermodynamischen Daten für Rechnungen für verdünnte Lösungen hat ein spezifisches TOUGHREACT-Format, welches in den Handbüchern /XU 06/ und /XU 14/ beschrieben ist.

Die Struktur der Eingabedatei `data0.ypf` unter Berücksichtigung des Pitzer-Modells /ZHA 06a/ entspricht weitgehend einer Eingabedatei für EQ3/6 /WOL 03/ mit tempera-

turabhängigen Parametern für das Pitzer-Modell. Das Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) stellt ein auf `FORTTRAN` basierendes Konvertierungstool zur Verfügung, das das Format einer spezifischen Eingabedatei für EQ 3/6 in das spezifische Format für TOUGHREACT konvertiert. Die enthaltenen temperaturabhängigen Interaktions-Parameter gehen allerdings dabei verloren.

Dieser Eingabedatei im EQ 3/6 Format fehlt die Angabe der hydrodynamischen Radien der einzelnen Ionen. Diese wird jedoch für die TOUGHREACT Eingabedatei benötigt. Daher müssen für die Konvertierung die Angaben zu den hydrodynamischen Radien mit der Datei `rej.dat` zur Verfügung gestellt werden.

3.2 Erstellung der Eingabedateien für TOUGHREACT

Die thermodynamischen Daten der thermodynamischen Referenz-Datenbasis (THEREDA) müssen als Eingabedateien `data0.dat` und `data0.ypf` zur Eingabe für TOUGHREACT konvertiert werden und in `solute.inp` definiert werden. Der Ablauf der Erstellung skizziert die Abb. 3.1.

Das Ausgabeformat EQ3/6 des THEREDA Projekts stellt Daten für 25 °C zur Verfügung und berücksichtigt keine temperaturabhängigen Parameter nach dem Pitzer-Modell. Dieses Ausgabeformat kann von TOUGHREACT nicht gelesen werden.

Die Ausgabe im JSON-Format enthält die thermodynamischen Daten sowie die temperaturabhängigen Pitzer-Parameter. Diese Ausgabe wird vom Konvertierungstool `convert.pl` der GRS eingelesen und in die Eingabedatei `data0.ypf` im Format EQ 3/6 **mit** temperaturabhängigen Pitzer-Parametern geschrieben, um Berechnungen bei hohen Ionenstärken nach dem Pitzer-Modell zu ermöglichen.

Diese ausgegebene Eingabedatei `data0.ypf` wird auch vom Konvertierungstool des LBL eingelesen und wiederum in eine thermodynamische Datenbasis im spezifischen TOUGHREACT-Format **ohne** Parameter für das Pitzer-Modell konvertiert. Diese spezifische Datei ist erforderlich für die Berechnungen bei hohen **und** niedrigen Ionenstärken mit TOUGHREACT.

Die TOUGHREACT Simulation bei **niedrigen** Ionenstärken der Lösung (abhängig vom salinaren System, z. B. 2 – 4 molal für NaCl-Lösungen, sonst max. 1 molal /XU 06/)

benötigt **ausschließlich** die thermodynamische Datenbasis im spezifischen TOUGHREACT-Format.

Die TOUGHREACT Simulation bei **hohen** Ionenstärken der Lösung nach dem Pitzer-Modell benötigt **zusätzlich** die thermodynamische Datenbasis im EQ 3/6-Format **mit** temperaturabhängigen Parametern. Eine Anwendung erfolgt beispielweise in Benchmarktests für das Release 1 (THEREDA) bis zu einer 13,5 molal Lösung /MOO 11b/.

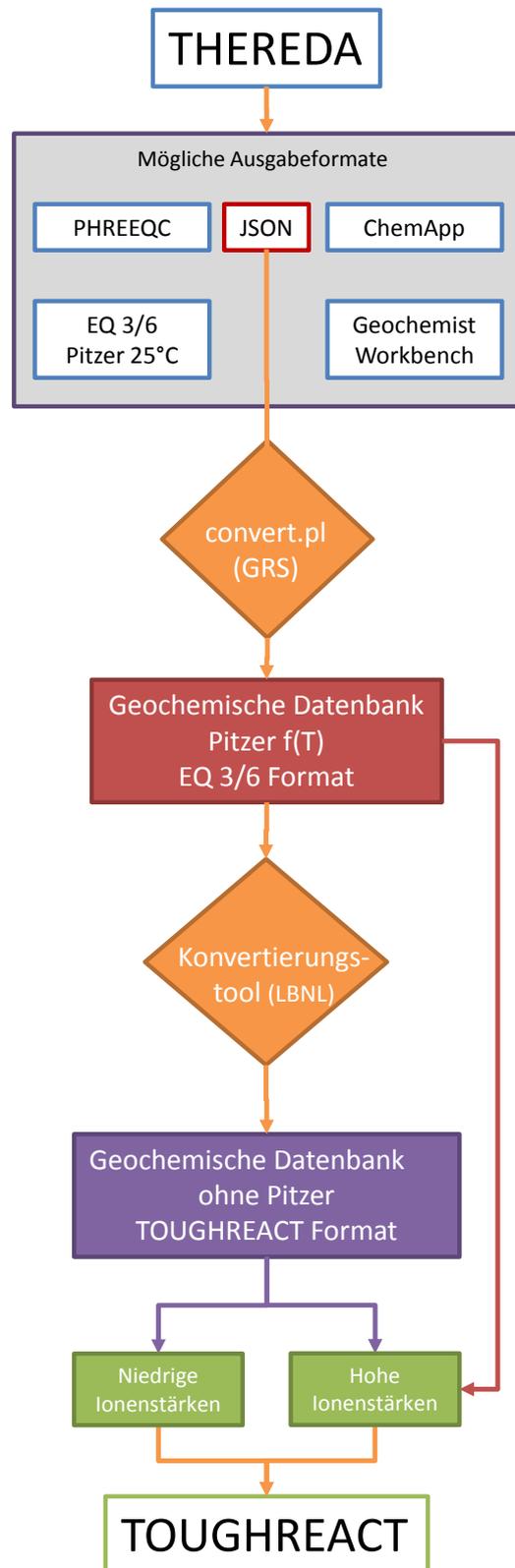


Abb. 3.1 Erstellung der Parameterdateien für TOUGHREACT aus der thermodynamischen Datenbasis THEREDA

3.3 Temperaturabhängigkeit

Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts kann die interionaren Wechselwirkungen nach dem Pitzer-Modell (Interaktions-Parameter siehe Tab. 2.3) temperaturabhängig berücksichtigen. Nachfolgend werden zunächst die mathematischen Beschreibungen der Temperaturabhängigkeit der Parameter nach THEREDA und TOUGHREACT dargestellt. Diese unterschiedlichen mathematischen Beschreibungen fielen während der Entwicklung des Programms `convert.pl` zur Konvertierung der thermodynamischen Datenbasis auf.

TOUGHREACT

Die Temperaturabhängigkeit der Interaktions-Parameter des Pitzer-Modells (siehe Tab. 2.3) wird in TOUGHREACT als Funktion $X(T)$ mit den Koeffizienten $a_1 - a_4$ für **vier** Terme abgebildet /ZHA 06b/

$$X(T) = a_1 + a_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + a_3 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + a_4 (T - T_0) \quad (3.1)$$

Es steht T für die Temperatur in Kelvin und T_0 für die Referenztemperatur von 298.15 K.

THEREDA

Die Temperaturabhängigkeit der Interaktions-Parameter des Pitzer-Modells (siehe Tab. 2.3) wird in THEREDA als Funktion $X(T)$ mit den Koeffizienten $a - f$ für **sechs** Terme abgebildet /MOO 11a/

$$X(T) = \frac{a}{T} + b + c \ln T + d \cdot T + e \cdot T^2 + \frac{f}{T^2} \quad (3.2)$$

Es steht T für die Temperatur in Kelvin.

Die Funktion für THEREDA verwendet demnach **zusätzlich** zwei quadratische Terme ($e \cdot T^2$ und $\frac{f}{T^2}$) bzw. insgesamt **sechs** Koeffizienten ($a - f$) im Vergleich zur Funktion von TOUGHREACT mit **vier** Koeffizienten.

3.3.1 Erweiterung der Temperaturfunktion im TOUGHREACT-Code

Die quadratischen Terme ($e \cdot T^2$ und $f \cdot T^{-2}$) nach Gleichung (3.2) sind in anderen geochemischen Codes wie z. B. PHREEQC /PAR 13/ bereits implementiert. Daher liegt eine Erweiterung des TOUGHREACT-Code um diese Terme nahe.

Die Erweiterung der Funktion für die Temperaturabhängigkeit mit quadratischen Termen wird daher in TOUGHREACT vorgenommen. Einerseits werden die quadratischen Terme und Anzahl der Parameter vollständig berücksichtigt und andererseits können die Werte der Koeffizienten der Temperaturfunktion von THEREDA (3.2) einfacher für TOUGHREACT umgerechnet werden.

Zur Umrechnung der Koeffizienten wird die Gleichung (3.1) für TOUGHREACT um $a_5(T^2 - T_0^2) + a_6\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right)$ erweitert zu

$$X(T) = a_1 + a_2\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + a_3 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + a_4(T - T_0) + a_5(T^2 - T_0^2) + a_6\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \quad (3.3)$$

Gleichsetzen der Gleichungen (3.3) und THEREDA (3.2) für $X(T)$:

$$\begin{aligned} \frac{a}{T} + b + c \ln T + d \cdot T + e \cdot T^2 + \frac{f}{T^2} \\ = \\ a_1 + a_2\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + a_3 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + a_4(T - T_0) + a_5(T^2 - T_0^2) + a_6\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Ausmultiplizieren, Umstellen und Sortieren der Summanden nach der Potenz von T:

$$\begin{aligned} \frac{a}{T} + b + c \ln T + d \cdot T + e \cdot T^2 + \frac{f}{T^2} \\ = \\ \frac{a_2}{T} + \left(a_1 - \frac{a_2}{T_0} - a_3 \ln T_0 - a_4 T_0 - a_5 T_0^2 - a_6 T_0^{-2}\right) + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 T^2 + \frac{a_6}{T^2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Nach Vergleich der Terme auf der linken und rechten Seite folgt für die Koeffizienten:

$$\begin{aligned} a &= a_2 \\ b &= a_1 - a_2 T_0^{-1} - a_3 \ln T_0 - a_4 T_0 - a_5 T_0^2 - a_6 T_0^{-2} \\ c &= a_3 \\ d &= a_4 \\ e &= a_5 \\ f &= a_6 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Umformen nach a_1 können die Koeffizienten für TOUGHREACT aus den Koeffizienten für THEREDA berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= b + a_2 T_0^{-1} + a_3 \ln T_0 + a_4 T_0 + a_5 T_0^2 + a_6 T_0^{-2} \\
 a_2 &= a \\
 a_3 &= c \\
 a_4 &= d \\
 a_5 &= e \\
 a_6 &= f
 \end{aligned}
 \tag{3.7}$$

Die Abb. 3.2 zeigt die Prüfung der beschriebenen Umrechnung der Koeffizienten für einen thermodynamischen Parameter aus THEREDA für TOUGHREACT auf Korrektheit. Der Interaktions-Parameter β^0 ist gegen die Temperatur aufgetragen. Als Grundlage wurden die thermodynamischen Daten des THEREDA Release 1 für das Na-Cl System benutzt [THE 13]. Die Koeffizienten für die Temperaturfunktionen aus THEREDA (3.2) und PHREEQC sind direkt dem Release 1 entnommen. Die Koeffizienten für die Temperaturfunktion von TOUGHREACT (3.3) stammen aus der Konvertierung mit `convert.pl`. Die Temperaturabhängigkeit des Interaktions-Parameters nach TOUGHREACT ist in sehr guter Übereinstimmung (max. rel. Abweichung untereinander < 0,02 %) mit der Temperaturabhängigkeit des Interaktions-Parameters nach THEREDA und PHREEQC. Die Kurven für die Temperaturabhängigkeit des Interaktions-Parameters für PHREEQC, TOUGHREACT und THEREDA sind in Abb. 3.2 deckungsgleich übereinander.

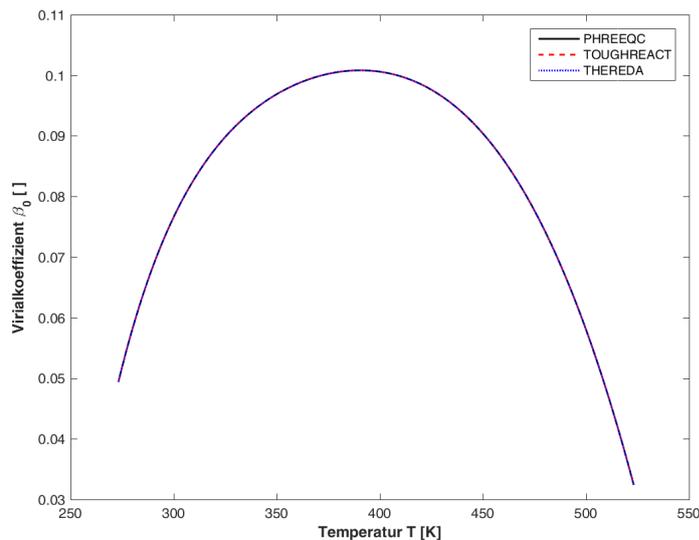


Abb. 3.2 Interaktions-Parameter β_0 für Halit gegen die Temperatur für PHREEQC bzw. TOUGHREACT und THEREDA

3.3.2 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante

THEREDA kann für mehrere Funktionen, die die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K beschreiben, die Parameter / Koeffizienten ausgeben (Tab. 3.1).

Tab. 3.1 Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für $\log K(T)$ /MOO 11a/

$$\text{Pitzer-Funktion:} \quad \log K(T) = \frac{a}{T} + b + c \ln T + d \cdot T + e \cdot T^2 + \frac{f}{T^2} \quad (3.2)$$

$$\text{NEA:} \quad \log K(T) = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} \quad (3.8)$$

$$\text{Maier-Kelley:} \quad \log K(T) = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (3.9)$$

$$\text{NEA-extended:} \quad \log K(T) = a + bT + c T \ln T + dT^2 + eT^3 + \frac{f}{T^2} \quad (3.10)$$

$$\text{NEA-transformed:} \quad \log K(T) = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} + f \ln T \quad (3.11)$$

$$\text{EQ3/6:} \quad \log K(T) = a_1 + a_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + a_3 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + a_4 (T - T_0) \quad (3.1)$$

TOUGHREACT berechnet $\log K(T)$ über eine Funktion mit 5 Parametern:

$$\log K(T) = a \ln T + b + cT + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} \quad (3.12)$$

Daher ist eine Umrechnung der bis zu 6 Parameter aus THEREDA auf die 5 Parameter für TOUGHREACT erforderlich. TOUGHREACT-Pitzer v1.21 liest Temperaturstützstellen bei 0,01 °C, 25 °C, 60 °C, 100 °C, 200 °C, 250 °C und 300 °C aus der Eingabedatei im EQ 3/6 Format ein und erstellt einen neuen Fit an diese Daten für die Funktion (3.12). Es werden daher mit `convert.pl` die Temperaturstützstellen entsprechend der im Ausgabedatensatz von THEREDA verwendeten Funktionen aus Tab. 3.1 bei den genannten Temperaturen ausgegeben.

Alternativ wäre es denkbar die Funktion (3.12) in TOUGHREACT um den fehlenden Term $f \cdot T^2$ mit dem Koeffizienten f zu erweitern. Allerdings war der programmiertechnische Aufwand hierfür hoch und konnte im aktuellen Vorhaben nicht erfolgen.

3.4 Programm `convert.pl`

Das in Perl geschriebene Programm `convert.pl` konvertiert eine von THEREDA ausgegebene Datei im Format JSON in eine Datei im Format EQ 3/6, die dann von TOUGHREACT und dem Konvertierungstool des LBL gelesen werden kann (Abb. 3.1).

Das Programm `convert.pl` beinhaltet weitere Module (`elemente.pm`, `phases.pm` und `phasesconstituent.pm`) in die alle benötigten Funktionen ausgelagert sind.

3.4.1 Programmaufruf

Der Programmaufruf erfolgt über den Befehl:

```
convert.pl -in NAME [weitere Argumente]
```

Als einziges Argument muss `-in NAME` immer angegeben werden. Alle weiteren Argumente aus Tab. 3.2 sind optional.

Tab. 3.2 Argumente für den Aufruf von `convert.pl`

Argument	Bedeutung
<code>-in</code>	Name der Eingabedatei im JSON-Format. Diese Datei muss im aufrufenden Verzeichnis liegen.
Optionale Argumente	
<code>-out XXX</code>	Dateiname der Ausgabedatei. Sie wird im aufrufenden Verzeichnis erzeugt. Falls bereits eine Datei vorhanden ist, wird diese überschrieben. Wird dieses Argument nicht angegeben, heißt die Ausgabedatei automatisch <code>data0.ypf</code> .
<code>-ncoeff XXX</code>	Anzahl der Koeffizienten in der Temperaturfunktion. Zulässig sind <code>all</code> für alle sechs Koeffizienten oder <code>4</code> für die vier Koeffizienten von TOUGHREACT. Standard ist <code>all</code> .
<code>-t0 XXX</code>	Gibt die Referenztemperatur in K vor. Als Standardwert ist <code>298,15 K</code> vorgegeben
<code>-chloridezero</code>	Benutzt die Eingabe aus THEREDA in der die Daten mit <code>Cl = 0</code> gesetzt wurden.
<code>-help</code>	Zeigt den Hilfetext zum Programm an

3.4.2 Einlesen der Daten im JSON-Format

Die JSON-Datei aus der Ausgabe von THEREDA /BOK 11/ beinhaltet mehrere Arrays (gekennzeichnet durch die eckigen Klammern „[.]“ in Abb. 3.3). Die Arrays sind durch Objektbezeichnungen gekennzeichnet. Diese sind

- `Elements` für chemische Elemente in der Datenbank,
- `Phases` alle vorhandenen Phasen (reine und gemischte Phasen)
- `InteractionPhases` beinhaltet die chemischen Wechselwirkungen der gemischten Phasen (aquatische Lösungen, nicht-ideale Gase und solid solutions) und
- in `Bibliography` sind Literaturhinweise angegeben.

```
{
  "Elements":
  [
    # ... # content
  ],
  "Phases":
  [
    # ... # content
  ],
  "InteractionPhases"
  [
    # ... # content
  ],
  "Bibliography"
  [
    # ... # content
  ]
}
```

Abb. 3.3 Aufbau einer THEREDA Datenbank im JSON-Format nach /BOK 11/

3.4.3 Koeffizienten für das Pitzer-Modell

THEREDA gibt die Koeffizienten zur Berechnung der Wechselwirkung nach dem Pitzer-Modell sowohl temperaturabhängig als auch für die Standardtemperatur von 298.15 K aus. Die Wechselwirkungsparameter sind als Array aller Wechselwirkungen unter `InteractionPhases→interaction` abgelegt. Verschiedene Typen von Wechselwirkungen (`Declaration→interactiontype`) können dabei auftreten (Tab. 3.3).

Tab. 3.3 Typen der Wechselwirkung (*interactiontype*) zwischen Kationen, Anionen und neutralen Species in THEREDA /MOO 11a/

Symbol	Beschreibung
Pitzer_binary	Binäre Pitzer Parameter für $\beta_{ca}^{(0)}$, $\beta_{ca}^{(1)}$, $\beta_{ca}^{(2)}$, C_{ca}^{Φ} , $\alpha_{ca}^{(1)}$ und $\alpha_{ca}^{(2)}$
Pitzer_lambda_Cl<>0	Binäre Pitzer Parameter für ungeladene Phasenbestandteile. Wechselwirkungen von Cl ⁻ nicht auf 0 gesetzt.
Pitzer_lambda_Cl=0	Binäre Pitzer Parameter für ungeladene Phasenbestandteile. Wechselwirkungen von Cl ⁻ auf 0 gesetzt.
Pitzer_theta	Ternäre Pitzer Parameter
Pitzer_psi	Ternäre Pitzer Parameter
Pitzer_lambda	Ternäre Pitzer Parameter

Die eigentlichen Parameter der Koeffizienten für die Wechselwirkung sind unter *IP298* für die Standardtemperatur und temperaturabhängig unter *IPT* angegeben. Bei der Erzeugung der Ausgabe werden zuerst die Daten für 298.15 K (*IP298*) ausgelesen und anschließend überprüft, ob noch temperaturabhängige Daten unter *IPT* angegeben sind. THEREDA hat mehrere Funktionen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit implementiert (siehe Tab. 3.1). Je nach der von THEREDA angewandten Funktion berechnet das Programm *convert.pl* die unter *Miscellaneous parameters* fest vorgegebenen Temperaturstützstellen für z. B. 0 °C, 25 °C, 60 °C, 100 °C usw. Die Anpassung der Koeffizienten für die Temperaturabhängigkeit der Funktion (3.1) in TOUGHREACT nimmt das Konvertierungstool des LBNL vor.

3.4.4 Aufbau der Ausgabe

Die Ausgabe wird über Kennwörter sortiert, deren Reihenfolge festgelegt ist (Abb. 3.4). Getrennt werden die Kennwörter mit einer Trennzeile



Alle Zeilen vor der Trennzeile des ersten Kennworts *Miscellaneous parameters* werden als Titel gelesen. Jeder Datensatz innerhalb eines Blocks unter einem Kennwort wird ebenfalls mit dieser Trennzeile getrennt.

```

TITEL
+-----
Miscellaneous parameters
+-----
...
+-----
ca combinations: beta(n) (ca) and Cphi(ca) [optional: alpha(n) (ca)]
+-----
...
+-----
cc' and aa' combinations: theta(cc') and theta(aa')
+-----
...
+-----
nc and na combinations: lambda(nc) and lambda(na)
+-----
...
+-----
nn combinations: lambda(nn) and mu(nnn)
+-----
cc'a and aa'c combinations: psi(cc'a) and psi(aa'c)
+-----
nca combinations: zeta(nca)
+-----
nnn' combinations: mu(nnn')
+-----
elements
+-----
...
+-----
basis species
+-----
...
+-----
auxiliary basis species
+-----
...
+-----
aqueous species
+-----
...
+-----
solids
+-----
...
+-----
liquids
+-----
gases
+-----
solid solutions
+-----
references
+-----

```

Abb. 3.4 Kennwörter im Aufbau einer EQ 3/6 Datei

3.4.4.1 Allgemeine Parameter

Unter dem Kennwort `Miscellaneous parameters` sind allgemeine Angaben zur Temperatur, Druck, Debye Hückel Parameter und log K Werten abgelegt.

```
Temperature limits (degC)
      0.      120.
temperatures
      0.0100   25.0000   60.0000   100.0000
      150.0000  200.0000  250.0000  300.0000
pressures
      1.0132   1.0132   1.0132   1.0132
      4.7571  15.5365  39.7350  85.8309
debye huckel aphi
      0.3767   0.3914   0.4190   0.4606
      0.5295   0.6228   0.7535   0.9595
log k for eh reaction
      500.0000 -83.9630  500.0000  500.0000
      500.0000  500.0000  500.0000  500.0000
```

Abb. 3.5 Block `Miscellaneous parameters`

Der erste Datensatz `Temperature limits (degC)` gibt den Temperaturbereich in °C an, für den die Datei gilt. Der zweite Datensatz `temperatures` gibt die Temperaturstützstellen in °C für die Werte unter `pressures`, `debye huckel aphi` und `log k for eh reaction` vor. Das Konvertierungstool des LBL passt die Koeffizienten aus (3.12) für die log K-Werte mit diesen Temperaturstützstellen an.

3.4.4.2 Parameter nach Pitzer

Die Parameter des Pitzer-Modells werden in der in Abb. 3.4 angegebenen Reihenfolge aufgelistet. Wichtig dabei ist, dass immer zuerst die Kationen (c) Wechselwirkungen genannt werden und anschließend die Anionen (a). Sind mehr als zwei Kationen vorhanden, werden diese Wechselwirkungsparameter nach denen mit einem Kation aufgeführt (Reihenfolge: cca, caa).

Zu beachten ist auch, dass erst am Ende einer Eingabe ein Kommentar, der mit einem Stern „*“ beginnt, eingefügt werden kann.

Diese sind wie folgt definiert

```

+-----+
ca combinations: beta(n) (ca) and Cphi (ca) [optional: alpha(n) (ca)]
+-----+
Ca++                Cl-
alpha(1) = 2.0
alpha(2) = 12.0
beta(0):
  a1 = 0.298461082547347
  a2 = -707.82352924451
  a3 = -3.00707919201924
  a4 = 2.73921619920597E-03
beta(1):
  a1 = 1.7106586765016
  a2 = -3510.47408002665
  a3 = -28.1054180935404
  a4 = 5.83893049870609E-02
beta(2):
  a1 = 0
  a2 = 0
  a3 = 0
  a4 = 0
Cphi:
  a1 = 3.03712219573499E-03
  a2 = 38.3888745241957
  a3 = 0.062048303720889
  a4 = 1.48987725388134E-05
* Source: refit of 89gre/mol
+-----+

```

Abb. 3.6 Beispiel eines Blocks für die Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen mit den Pitzer-Parameter zu $\beta_{ca}^{(0)}$, $\beta_{ca}^{(1)}$, $\beta_{ca}^{(2)}$, C_{ca}^{Φ} , $\alpha_{ca}^{(1)}$ und $\alpha_{ca}^{(2)}$

3.4.4.3 Weitere Parameter

Für die `basis species` wird die Angabe der Ladung und der Anzahl der Elemente, wie in Abb. 3.7 dargestellt, erwartet. Die Trennung der einzelnen Teile durch `****` wird so von TOUGHREACT auch berücksichtigt.

```

+-----+
H2O(l)
  charge = 0.
****
  2 element(s):
      2. H                1. O
****
+-----+

```

Abb. 3.7 Beispiel eines Blocks für `basis species`

Die weiteren Eingabeblocke haben eine ähnliche Struktur. Für die `aqueous species` ist $\text{Am}(\text{OH})_4^-$ als Beispiel in Abb. 3.8 angegeben. Zusätzlich zu den Angaben aus der `basis species` kommen noch die Teile für die Dissoziationsreaktion und für die `log K`-Werte hinzu. Bei den Komponenten der Dissoziationsreaktion ist zu beachten, dass das Edukt als erstes genannt wird ($\text{Am}(\text{OH})_4^-$ in Abb. 3.8). Ist dies nicht der Fall, gibt es beim Umschreiben der Datenbank mit dem Konvertierungstool von TOUGHREACT-Pitzer v1.21 eine falsche Angabe und es wird eine Fehlermeldung ausgegeben. Die `log K`-Werte werden für die Temperaturstützstellen angegeben. Ist kein Wert bekannt wird `500.0` angenommen und vom Programm nicht berücksichtigt. Als Zahlenformat der `log K` Werte wird von TOUGHREACT-Pitzer v1.21 eine Zahl mit einer maximalen Länge von 10 Zeichen (inkl. dem minus Zeichen „-“) und genau 4 Stellen nach dem Punkt (bzw. das Punkt an letzter Stelle) erwartet (FORTRAN Format E10.4).

```

+-----+
Am(OH) 4-
  charge =  -1.
****
  3 element(s):
      4. H              4. O              1. Am
****
  4 species in aqueous dissociation reaction:
      -1. Am(OH) 4-          1. Am+++
      4. H2O(l)             -4. H+
*
**** logK grid [0-25-60-100C @1.0132bar; 150-200-250-300C @Psat-H2O]:*
      500.      40.7      500.      500.
      500.      500.      500.      500.
*
+-----+

```

Abb. 3.8 Beispiel eines Blocks für `aqueous species`

Bei der Angabe von `solids` wird keine Ladung angegeben sondern ein Volumen des Minerals als `V0PrTr` (siehe Abb. 3.9). Der gleiche Eingabeblock ist auch für `gases` zulässig. Ist das Volumen nicht bekannt, wird für `solids` `500.0` und für `gases` `0.0` angegeben.

```

+-----+
Am(OH)3(am)          Am(OH)3(am)
V0PrTr =           500. cm**3/mol [source:      ]
****
3 element(s):
   3. H                3. O                1. Am
****
4 species in aqueous dissociation reaction:
  -1. Am(OH)3(am)      1. Am+++
   3. H2O(l)           -3. H+
*
**** logK grid [0-25-60-100C @1.0132bar; 150-200-250-300C @Psat-H2O]:*
      500.      16.9      500.      500.
      500.      500.      500.      500.
*+-----+

```

Abb. 3.9 Beispiel eines Blocks für solids

Alle Angaben nach dem Kennwort `references` mit Anmerkungen werden von TOUGHREACT-Pitzer v1.21 nicht eingelesen.

4 Benchmark-Tests

Die korrekte Konvertierung der Parameterdateien der thermodynamischen Datenbasis aus THEREDA durch `convert.pl` ist Voraussetzung für eine Konsistenz und somit Qualität. Der Nachweis erfolgt durch sogenannte Benchmark-Tests, wie sie bereits von THEREDA für die unterstützten Programmcodes (PHREEQC, ChemApp, Geochemist Workbench, usw.) vorliegen. Die Eingabe der spezifischen Parameter in TOUGHREACT für Benchmarktests wird im Folgenden näher beschrieben.

Die Benchmark-Tests verwenden das Release 2 im Na-Mg-Ca-Cl-Am(III)-Nd(III)-Cm(III)-H₂O(l) System /MOO 11b/ mit TOUGHREACT-Pitzer v1.21. Dieses ist nicht temperaturabhängig, sondern ausschließlich für 25 °C gültig. Lösungszusammensetzungen und initiale Gleichgewichtsreaktionen werden in TOUGHREACT-Pitzer v1.21 analog zu /SCH 12/ eingegeben.

4.1 Eingabe

Sämtliche Parameter werden in TOUGHREACT in den Eingabe-Dateien `flow.inp`, `solute.inp` und `chemical.inp` definiert /XU 06/. Für die Verwendung des Pitzer-Moduls sind zusätzliche pitzerspezifische Eingabeblocke in `flow.inp` und `solute.inp` vorhanden /ZHA 06b/.

Die Eingabedateien `flow.inp` und `solute.inp` beinhalten allgemeine Informationen z. B. zu den Randbedingungen des Modells, zur numerischen Simulation und Struktur der Ausgabedateien. Diese werden einheitlich für alle Benchmark-Tests verwendet. Die Eingaben zur Lösungszusammensetzung und initialer Gleichgewichte in `chemical.inp` unterscheiden sich für jeden Benchmark-Test.

4.1.1 Eingabedatei `flow.inp`

`flow.inp` beschreibt die Gesteinseigenschaften, Simulationsparameter, Initial- und Randbedingungen sowie Daten bzgl. des mehrphasigen Fluid-Transportes sowie des Wärmetransportes /XU 06/.

Für die Benchmark-Tests wird die initiale Lösungszusammensetzung durch Herstellen des Gleichgewichtes zwischen Lösung und Mineralphase in einer Zelle berechnet. Daher wird hier nur der relevante Eingabeblock `REACT` näher beschrieben (Tab. 4.1).

Tab. 4.1 MOPR-Eingabewerte für `REACT` in `flow.inp`

MOPR	Eingabewert	Bedeutung
1	1	Kein reaktiver Transport, <code>chemical.inp</code> wird eingelesen
2	0	Transportkoeffizienten-Matrix unterdrückt
3	0	Ausgabe für Transport unterdrückt
4	1	Unterdrückung des ersten Transportschrittes
5	2	Subroutinen <code>MULTI-</code> , <code>RELP-</code> & <code>PCAP-YMP</code> aktiv /XU 06/
6	0	Leverett-Funktion /LEV 41/ unterdrückt
7	0	Vier Nachkommastellen in der Ausgabe
8	0	Zusätzliche Ausgabedateien unterdrückt
9	2	Pitzer-Modell nach HMW aktiviert
10	0	Ternäre Pitzer-Terme aktiviert
11	0	Pitzer Misch-Terme aktiviert
12	2	Einlesen unabhängiger Parameter aus <code>data0.dat</code>
13	0	Nur EQ3/6-Format wird eingelesen
14	0	Auswirkungen des Dampfdrucks nicht berücksichtigt

Der Eingabeblock `REACT` (Abb. 4.1) besitzt acht `TOUGHREACT` v.1.2-spezifische `/XU 06/` (MOPR 1 – 8) und sechs `TOUGHREACT`-Pitzer v1.21-spezifische Einstellungen `/ZHA 06b/` (MOPR 9 – 14). Weitere Informationen für `flow.inp` über Abb. 4.1 hinaus sind `/XU 06/` zu entnehmen.

```

THEREDA Realease 02 Benchmark-Tests
ROCKS-----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
MAT          2      0      1.0E+00      0      0      0      0      0
          0.E+0
          6          0.E+0
          8

REACT-----1MOPR (20) -2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
10012000200200
MULTI-----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
          3      3      2      6      0
START
PARAM-----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
          8  2  100      1000000000100121000201005  1
          0.E+03.1536E+10      1.E+013.1536E+08      9.81E+00      2.E+00      0.E+0
          1.E+06      0.E+0      1.E+00      1.E+00      0.E+0
          1.05E+01      2.5E+01

INDOM-----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
MAT          1.E+06      0.E+0      1.02E+01      2.5E+01

FOFT -----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
A11 1

COFT -----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
A11 1A11 2

TIMES-----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8
          1      1
          1.E+09

ENDCY-----1-----*-----2-----*-----3-----*-----4-----*-----5-----*-----6-----*-----7-----*-----8

```

Abb. 4.1 Eingabedatei `flow.inp` für Benchmark-Tests mit `TOUGHREACT`-Pitzer v1.21

4.1.2 Eingabedatei `solute.inp`

`solute.inp` beinhaltet Parameter für den reaktiven Transport wie Diffusionskoeffizienten und Toleranzgrenzen für die Iterationsverfahren sowie die Definierung der Ausgabedateien `/XU 06/`. Die Eingabedateien sind für alle Benchmarks gleich (Tab. 4.2, Tab. 4.3, Abb. 4.2).

Tab. 4.2 Eingabewerte für „Options for reactive geochemical transport“

Variable	Eingabewert	Bedeutung
ISPIA	2	Iteration für Transport deaktiviert
INIBOUND	0	Nur initiale Lösungen werden berücksichtigt
ISOLVC	5	Stabilisiertes Gradientenverfahren biorthogonaler Richtungen (empfohlen in <code>/XU 06/</code>)
RCOUR	0.0	Zeitschrittweite
NGAS1	0	Chemische Speziation in Gasphasen deaktiviert
ICHDUMP	1	Ausgabe der chemischen Speziation für jede Zelle zu jedem Zeitschritt
KCPL	0	Änderungen der Porosität, Permeabilität und des Kapillardrucks durch Mineralausfällung bzw. -lösung deaktiviert
ICO2H2O	0	EOS2 relevante Effekte deaktiviert
NUMDR	1	Numerische Methoden zur Berechnung der Kinetik

Tab. 4.3 Eingabewerte für „constraints of chemical solver“

Variable	Eingabewert	Bedeutung
SL1MIN	1E-09	Minimale Lösungssättigung
D1MIN	0.0	Minimaler Abstand zum Zentrum einer Zelle
STIMAX	12.0	Maximale Ionenstärke
CNFACT	1.0	Numerischer Wichtungsfaktor, immer = 1.0 <code>/XU 06/</code>
STR_THRESHOLD	0	Grenzwert, ab welcher Ionenstärke Pitzer-Parameter berücksichtigt werden

```

THEREDA Release 02 Benchmark-Tests
options for chemical calculations
  2   0   5 0.00   0   1   0   0   1
constraints for chemical solver (3e10.4)
  1.00e-9   0.000   12.0   1.0   0
Read input and output file names:
data0.dat           ! thermodynamic database
ITER.DAT           ! iteration information
TEC_CONC.DAT       ! aqueous concentrations in tecplot form
TEC_MIN.DAT        ! mineral data in tecplot form
TEC_GAS.DAT        ! gas data in tecplot form
TIME.DAT           ! concentrations at specific elements over time
Weighting parameters
  1.0   1.0   0.0d-00  -1.0   ! itime wupc,dfun,dfung
data to convergence criteria:
  1 1.00E-05 2000 1.00E-05  50 1.00E-05  1.00E-04  1.00E-04
writing control variables:
  1   1  14   2   2   0   1
pointer of nodes for writing in time:
All 1A11 2
pointer of components for writing:
  3   4   5   6   7   8   9  10  11  12  13  14  15  16
pointer of minerals for writing:
  1   2
default values of chemical zone codes for nodes:
  1   1   0   0   0   0   0   0   0
chemical zone  !iwz bwz minz igz iexz porz adpz

nodes connected to gas supply (i.e.) atmosphere

end

```

Abb. 4.2 Eingabedatei `solute.inp` für die Benchmark-Tests mit TOUGHREACT

4.1.3 Eingabedatei `chemical.inp`

Die Eingabedatei `chemical.inp` definiert das geochemische System, z. B. Typ und Anzahl an aquatischen Spezies, Mineralen und Gasphasen (Abb. 4.3). Außerdem wird die geochemische Zusammensetzung initialer Lösungen sowie Mineral- und Gaszonen definiert, die in `solute.inp` einzelnen Zellen zugeordnet werden.

Unter PRIMARY AQUEOUS SPECIES werden die primären Masterspezies definiert, aus denen weitere aquatische Spezies sowie Mineral- und Gasphasen im berücksichtigten System gebildet werden können. Hinter jeder primären Spezies wird eine 0 gesetzt, um zu kennzeichnen, dass diese transportiert werden kann¹ /XU 14/. Wenn nicht weiter aufgeführt, werden alle sekundären aquatischen Spezies aus der thermodynamischen

¹ Eine „1“ bedeutet, dass die Spezies nicht transportiert wird.

Datenbasis berücksichtigt, die aus den angegebenen primären Masterspezies gebildet werden können.

Unter `MINERALS` werden alle Festphasen definiert, die während der Simulation berücksichtigt werden. Es folgen Werte zur Beschreibung der Kinetik /XU 06/. Nullen bedeuten, dass keine kinetischen Reaktionen berücksichtigt werden und die Gleichgewichtsreaktionen instantan erfolgen.

Unter `GASES` werden alle Gasphasen definiert, die während der Simulation berücksichtigt werden sollen.

Für `PRIMARY AQUEOUS SPECIES`, `MINERALS` und `GASES` ist zu beachten, dass die Einträge exakt mit den Einträgen in der thermodynamischen Datenbasis übereinstimmen müssen.

Danach werden initiale Wasser-, Mineral- und Gaszonen definiert, die als Randbedingung einzelnen Gitterzellen in `solute.inp` zugeordnet werden. Für die Benchmark-Tests ist lediglich eine initiale Wasserzone relevant. Details sind in /XU 06/ zu finden.

Unter `INITIAL AND BOUNDARY WATER TYPES` wird die initiale Wasserzone definiert (Tab. 4.4). Für jede Lösungszusammensetzung muss eine einzelne Wasserzone definiert werden. Eine initiale Lösung im System ist ein `INITIAL WATER TYPE`. Der Lösungszutritt durch eine Quelle nach Simulationsbeginn ist ein `BOUNDARY WATER TYPE`.

Tab. 4.4 Parameter der initialen Wasserzone

Variable	Eingabewert	Bedeutung
NIWTYPE	1	Anzahl an initialen Lösungen im System
NBWTYPE	0	Anzahl an zutretenden Lösungen im System
NRWTYPE	0	Lösung ist kein „recharge water“
IWTYPE	1	Fortlaufende Nummer zur Bezeichnung der WTYPE
TC2	25.0	Temperatur [°C]
ITC2	0	Platzhalter für zukünftige Code-Versionen

Es folgt für jede in `PRIMARY AQUEOUS SPECIES` definierte primäre Spezies eine separate Zeile. In der ersten Spalte wird der Name der primären Spezies angegeben, der mit dem Namen unter `PRIMARY AQUEOUS SPECIES` und in der thermodynamischen

Datenbasis exakt übereinstimmen muss. In der zweiten Spalte *icon* wird die Art Konzentrationsangabe in *ctot* (Spalte 4) definiert. Für *icon* = 1 erfolgt die Eingabe als Molalität, für *icon* = 2 wird initial ein chemisches Gleich- bzw. Ungleichgewicht mit der Festphase in Spalte *constrain* (Spalte 5) und dem Sättigungsindex in Spalte 6 berechnet. Für *icon* = 3 wird statt der Molalität die Aktivität in *ctot* angegeben (z. B. für die Angabe des pH-Wertes). Unter *guess* (Spalte 3) wird - soweit bekannt - ein Schätzwert angegeben, der in der Simulation zu erwarten ist. Dieser Wert hat keinen Einfluss auf die Simulationsergebnisse, kann allerdings zu einer kürzeren Rechenzeit führen.

Des Weiteren können in *chemical.inp* Mineral-, Gas-, Permeabilitäts-, Oberflächenadsorptions-, und Kationenaustauschzonen definiert werden, die für die hier beschriebenen Benchmark-Tests nicht relevant sind. Diese sind ausführlich in /XU 06/ beschrieben.

```
'THEREDA r2-1a'
'-----'
'-----'
'DEFINITION OF THE GEOCHEMICAL SYSTEM'
'PRIMARY AQUEOUS SPECIES'
'H2O(1) '      0
'Cl-'         0
'H+'          0
'Na+'         0
'Nd+++'      0
'*'           0
'MINERALS'
'Nd(OH)3(am)' 0 0 0 0
0. 0. 0.
'*'           0 0 0 0
'GASES'
'H2O(g)'
'*'
'SURFACE COMPLEXES'
'*'          'no mineral' 'xoh'
'species with Kd and decay   decay constant(1/s)'
'*'           0.0      0.0  0.0
'EXCHANGEABLE CATIONS'      0
'
          master   convention   ex. coef.'
'*'           0           0           0.0
'-----'
'-----'
```

Abb. 4.3 Exemplarische Eingabedatei *chemical.inp* für Benchmark-Test R2-01a

```

'INITIAL AND BOUNDARY WATER TYPES'
1 0 0 !niwtype, nbwtype, nrwtype= number of ini, bound, rech waters
1 25.0 0 !iwtype initial, temp (C)
'
'      icon      guess      ctot      constrain'
'H2O(l)' 1 1.0000e-00 1.0000e-00 '*' 0
'H+' 3 1.3122E-09 1.3122E-09 '*' 0
'cl-' 1 0.1000E+00 0.1000E+00 '*' 0
'Na+' 1 0.10001E+00 0.10001E+00 '*' 0
'Nd+++ ' 2 1.0000E-10 1.0000E-10 'Nd(OH)3(am) '
0.0
'*' 0 0.0 0.0 '*' 0
-----
----'
'INITIAL MINERAL ZONES'
1
1
'mineral vol.frac. IKIN
'*' 0.0 0
-----
----'
'INITIAL gas ZONES'
0 !ngtype= number of gas zones
'*' 0.0
-----
----'
'Permeability Zones'
1
1
'perm law a-par b-par tcwM3'
1 0.0000E+00 0.0000E+00
-----
----'
'INITIAL SURFACE ADSORPTION ZONES'
0 !ndtype= number of sorption zones
'zone ad.surf.(m2/kg) total ad.sites (mol/l)'
-----if Sden=0 Kd store retardation
factor'
'INITIAL LINEAR EQUILIBRIUM Kd ZONE'
1 !kdtype=number of Kd zones
1 !idtype
'species solid-density(Sden,kg/dm**3) Kd(l/kg=mass/kg solid / mass/l'
'*' 0.0 0.0
-----if Sden=0 Kd store retardation
factor'
'INITIAL ZONES OF CATION EXCHANGE'
0 !nxtype= number of exchange zones
'zone ex. capacity'
-----
----'
'end'

```

Abb. 4.3 (Fortsetzung) Exemplarische Eingabedatei chemical.inp für Benchmark-Test R2-01a

4.2 Benchmarktest mit Release 2 THEREDA

Mit Release 2 hat THEREDA die thermodynamische Datenbasis für die Löslichkeit von Festphasen mit Am(III), Cm(III) und Nd(III) in 0,1 und 5,6 molaler NaCl-Lauge bzw. 0,25 und 3,86 molaler CaCl₂- oder MgCl₂-Lauge mit verschiedenen pH-Werten ausgegeben. Die Benchmark-Tests /ALT 12a/, /ALT 12b/ dazu erfolgten mit den geochemischen Codes CHEMAPP /ERI 03/, PHREEQC /PAR 13/, Geochemist's Workbench (GWB) /BET 15/ und EQ3/6 /WOL 03/. Die Datenbasis des Release 2 wurde ebenfalls für Testfälle zur Kopplung zwischen MARNIE und PHREEQC verwendet /FIS 14/.

Die numerischen Ergebnisse der in /ALT 12a/, /ALT 12b/ eingesetzten geochemischen Codes wurden mit experimentellen Daten zur Löslichkeit von /NEC 09/ verglichen. Es zeigt sich, dass alle geochemischen Codes hinreichend gute Ergebnisse erzielen (/ALT 12b/ sowie /ALT 12a/). Daher werden die numerischen Ergebnisse einer Gleichgewichtsberechnung mit TOUGHREACT mit denen von mit PHREEQC verglichen. Damit kann einerseits überprüft werden, ob die mit `convert.pl` konvertierte thermodynamische Datenbasis die gleichen Ergebnisse erzielt und andererseits eine korrekte Anwendung von PHREEQC und TOUGHREACT erfolgt. So kann die korrekte Konvertierung mit `convert.pl` und Anwendung von TOUGHREACT validiert werden.

4.2.1 Eingabeparameter

Die Eingabeparameter aus /ALT 12b/ sowie /ALT 12a/ werden für die Vergleichbarkeit der numerischen Ergebnisse für die Benchmark-Tests mit TOUGHREACT übernommen. Hierzu gehören die geochemische Lösungszusammensetzung, die Auswahl der zu berücksichtigenden Festphasen sowie die physikalisch-chemischen Parameter (Temperatur, Druck, pH-Wert). Aus der nachfolgenden Beschreibung der geochemischen Zusammensetzung inkl. variierender Ionenstärke und berücksichtigter Festphasen ergeben sich 18 Kombinationsmöglichkeiten, die für je drei pH-Werte als Benchmark-Test berechnet werden.

Für jeden Benchmark-Test wird für $T = 25\text{ °C}$ und $p = 1\text{ atm}$ das Lösungsgleichgewicht in einer niedrig- (0,1 bzw. 0,25 M) oder hochsalinaren (3,86 bzw. 5,6 M) Lösung (NaCl, MgCl₂ oder CaCl₂) mit einer der folgenden Festphasen für drei verschiedene pH-Werte berechnet (SI = 0): Nd(OH)₃(am), Am(OH)₃(am), Cm(OH)₃(am) (siehe Tab. 4.5).

Tab. 4.5 Eingabeparameter der Benchmark-Tests (auf fett markierte Benchmark-Tests wird nachfolgend verwiesen)

Benchmark-Test	Festphase	Lösungs- zusammensetzung	pH-Wert
1a	Nd(OH) ₃ (am)	0,1 M NaCl	8.882
1b			10.882
1c			11.879
2a	Am(OH) ₃ (am)	0,1 M NaCl	8.882
2b			10.882
2c			11.879
3a	Cm(OH) ₃ (am)	0,1 M NaCl	8.882
3b			10.882
3c			11.879
4a	Nd(OH) ₃ (am)	5,6 M NaCl	9.844
4b			10.844
4c			11.845
5a	Am(OH) ₃ (am)	5,6 M NaCl	9.844
5b			10.844
5c			11.845
6a	Cm(OH) ₃ (am)	5,6 M NaCl	9.844
6b			10.844
6c			11.845
7a	Nd(OH)₃(am)	0,25 M MgCl₂	8.189
7b			8.577
7c			8.878
8a	Nd(OH) ₃ (am)	0,25 M CaCl ₂	8.643
8b			9.643
8c			11.644
9a	Am(OH)₃(am)	0,25 M MgCl₂	8.15
9b			8.577
9c			8.878
10a	Am(OH) ₃ (am)	0,25 M CaCl ₂	8.643
10b			9.643
10c			11.644
11a	Cm(OH)₃(am)	0,25 M MgCl₂	8.15
11b			8.577
11c			8.878

Tab. 4.5 (Fortsetzung) Eingabeparameter der Benchmark-Tests (auf fett markierte Benchmark-Tests wird nachfolgend verwiesen)

Benchmark-Test	Festphase	Lösungs- zusammensetzung	pH-Wert
12a	Cm(OH) ₃ (am)	0,25 M CaCl ₂	8.643
12b			10.643
12c			12.347
13a	Nd(OH)₃(am)	3,86 M MgCl₂	7.426
13b			7.545
13c			7.949
14a	Nd(OH)₃(am)	3,86 M CaCl₂	8.032
14b			9.289
14c			11.013
15a	Am(OH)₃(am)	3,86 M MgCl₂	7.378
15b			7.516
15c			7.949
16a	Am(OH)₃(am)	3,86 M CaCl₂	7.998
16b			9.289
16c			11.013
17a	Cm(OH)₃(am)	3,86 M MgCl₂	7.378
17b			7.516
17c			7.949
18a	Cm(OH)₃(am)	3,86 M CaCl₂	7.998
18b			9.289
18c			11.013

In /ALT 12b/ sowie /ALT 12a/ wird der initiale pH-Wert durch eine initiale Reaktion der salinaren Lösung mit NaOH festgelegt. Hierfür ist es notwendig, dass der Lösung rechnerisch Na⁺-Ionen sowie OH⁻-Ionen hinzugefügt werden können oder eine Funktion wie REACTION in PHREEQC verfügbar ist /PAR 13/. In TOUGHREACT ist eine solche initiale Reaktion nicht vorgesehen, da rechnerisch keine Na⁺-Ionen sowie OH⁻-Ionen einer Lösung hinzugefügt werden können und auch keine entsprechende Funktion implementiert ist. Daher wird der initiale pH-Wert mit PHREEQC durch die Zugabe von NaOH zur salinaren Lösung bestimmt (Abb. 4.4) und als Anfangsbedingung in TOUGHREACT gesetzt. Der Ausgleich der Ionenbilanz erfolgt durch eine entsprechende Änderung der Na⁺-Konzentration in TOUGHREACT.

```

TITLE Benchmark R02-01a

SOLUTION 1
temp 25.0
pH 7.0 charge
units mol/kgw
Na 0.1
Cl 0.1
-water 1 #kg

REACTION 1
NaOH 1.0
1e-5 in 1

PITZER
-MacInnes false
-use_etheta true
-redox false

END

```

Abb. 4.4 Exemplarische Eingabe in PHREEQC zur Berechnung des initialen pH-Wertes nach /ALT 12a/

Bei den meisten Benchmark-Tests (42 von 54) ändert sich der pH-Wert durch die Gleichgewichtsreaktion zwischen Lösung und Festphase allerdings nur sehr geringfügig ($\Delta\text{pH} < 0,01$). Ein Beispiel für eine Eingabe ist in Abb. 4.5 gegeben.

Wichtig ist dies Maßnahme bei Benchmark-Tests bei denen signifikante Änderungen des pH-Wertes ($\Delta\text{pH} > 0,01$) durch das Gleichgewicht zwischen Lösung und Festphase zu erwarten sind.

Insgesamt gibt es bei 12 der 54 Benchmark-Tests signifikante Änderungen des pH-Wertes durch die Einstellung des Gleichgewichts mit der Festphase. Diese sind in Tab. 4.5 markiert. Für diese Fälle wird der pH-Wert der Benchmark-Tests mit PHREEQC analog zu /ALT 12b/ sowie /ALT 12a/ berechnet (Abb. 4.4) und die entsprechenden Eingabe für TOUGHREACT vorgenommen.

```
TITLE Benchmark R02-01a
```

```
SOLUTION 1  
temp 25.0  
pH 7.0 charge  
units mol/kgw  
Na 0.1  
Cl 0.1  
-water 1 #kg
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1  
Nd(OH)3(am) 0.0 10.0
```

```
REACTION 1  
NaOH 1.0  
1e-5 in 1
```

```
PITZER  
-MacInnes false  
-use_etheta true  
-redox false
```

```
END
```

Abb. 4.5 Eingabe in PHREEQC für Benchmark-Test 01a /ALT 12a/

Änderungen des pH-Wertes, die nach Einstellung des Gleichgewichtes einer Festphase in der salinaren Lösung kleiner als 0,01 sind, werden für diesen Benchmark-Test als nicht relevant eingestuft. Die Ergebnisse der Benchmark-Tests für die verschiedenen Codes sollten grundsätzlich eine hohe numerische Übereinstimmung zeigen. Die zugrunde liegenden experimentellen Daten haben eine deutlich höhere Streuung.

4.2.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden zur Validierung des Konvertierungstools `convert.pl` repräsentative Ergebnisse einzelner Benchmark-Tests exemplarisch beschrieben. Hierfür werden die Benchmark-Tests B01a-c für ein niedrigsalinaries und B14a-c für ein hochsalinaries System ausgewählt. Eine vollständige Dokumentation der Ergebnisse befindet sich im Anhang A.1.

Verifizierung von TOUGHREACT mit PHREEQC

In dem von /ALT 12a/, /ALT 12b/ verwendeten pH-Wertebereich stimmen die numerischen Ergebnisse von TOUGHREACT (Kreuze) zur Speziation und Löslichkeit von Nd in einer 0,1 molalen NaCl Lösung gegen den pH-Wert sehr gut mit den numerischen Ergebnissen von PHREEQC (Linien) überein (Abb. 4.6). Ferner zeigt die numerisch

berechnete Löslichkeit von Nd_{total} eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von /NEC 09/ im Bereich von pH 9-12. Dies gilt auch für ein hochsalinaries System mit Ca (Abb. 4.7). Daraus wird gefolgert, dass das entwickelte Konvertierungstool die thermodynamischen Daten aus THEREDA korrekt in ein geeignetes Format für TOUGHREACT konvertiert.

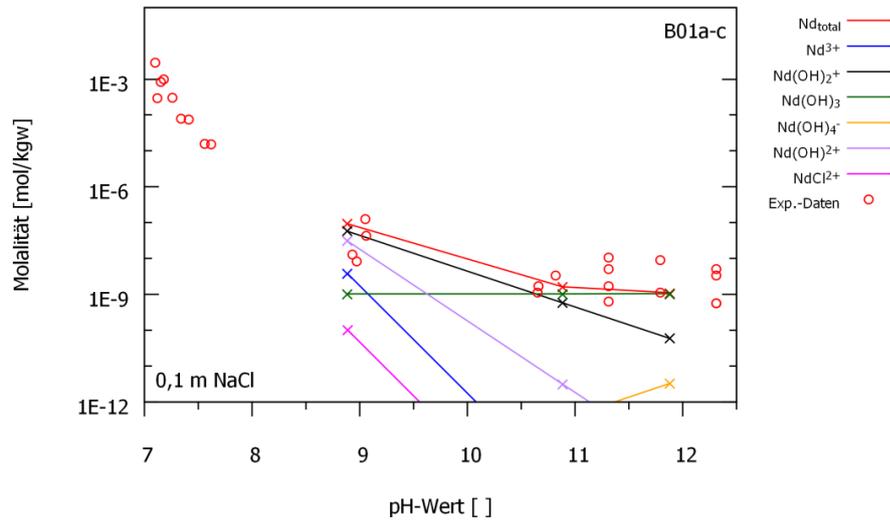


Abb. 4.6 Molalitäten der aquatischen Spezies von Nd in einer 0,1 molalen NaCl-Lösung im Gleichgewicht mit $Nd(OH)_3(am)$ berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) und experimentelle Daten /NEC 09/

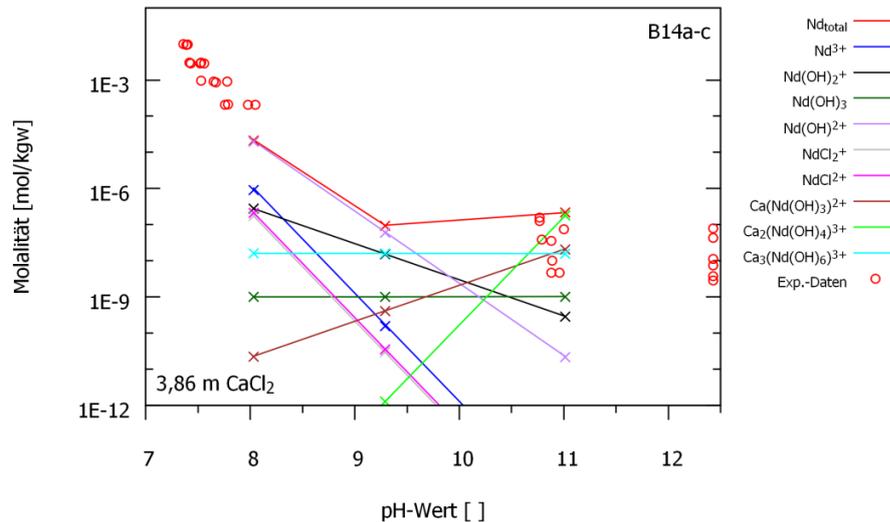


Abb. 4.7 Molalitäten der aquatischen Spezies von Nd in einer 3,86 molalen $CaCl_2$ -Lösung im Gleichgewicht mit $Nd(OH)_3(am)$ berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) und experimentelle Daten /NEC 09/

Sensitivität der Pitzer-Parameter

Auch der Einfluss von Pitzer-Parametern auf das Ergebnis der Speziationsberechnung in hochsalinaren Lösungen wurde mit den Benchmark-Tests exemplarisch untersucht. Abb. 4.8 zeigt das Ergebnis einer Variationsrechnung, in welcher der binäre Interaktions-Parameter λ in der numerischen Modellierung in TOUGHREACT nicht berücksichtigt wurde. Dieser ist für die Wechselwirkungen neutraler Spezies (z. B. $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{aq})$) in hochsalinaren Lösungen relevant. Die Berechnungen mit TOUGHREACT (Kreuze) zeigen in diesem Fall eine Abweichung von bis zu einer Größenordnung für $\text{Nd}(\text{OH})_3$ und Nd_{total} im Vergleich zu den Berechnungen mit PHREEQC (Linien) in denen der Interaktions-Parameter λ berücksichtigt wurde. Daher sollte der Interaktions-Parameter λ in Berechnungen zur Speziation in hochsalinaren Systemen berücksichtigt werden.

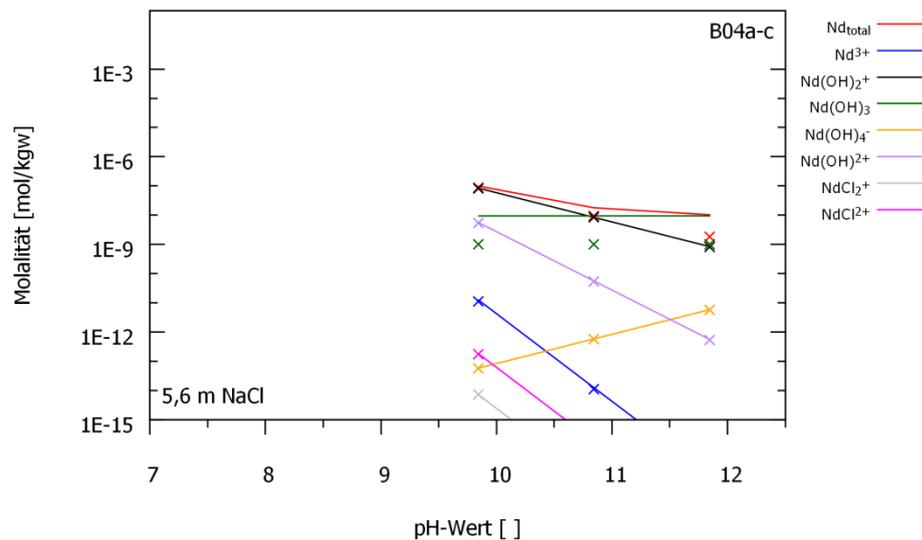


Abb. 4.8 Molalitäten der aquatischen Spezies von Nd (farblich markiert) in einer 5,6 molalen NaCl-Lösung im Gleichgewicht mit $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) ohne den binären Interaktions-Parameter λ .

In einer weiteren Variationsrechnung wurde der Interaktions-Parameter ψ in TOUGHREACT nicht berücksichtigt. Dieser beschreibt ternäre Wechselwirkungen in hochsalinaren Lösungen. Abb. 4.9 zeigt deutliche Unterschiede zwischen der Speziationsberechnung mit TOUGHREACT (ohne ψ) und der Speziationsberechnung mit PHREEQC (mit ψ). Mit TOUGHREACT (ohne ψ) werden die Aktivitäten der Spezies $\text{Ca}(\text{Nd}(\text{OH})_3)_2^{2+}$ und $\text{Ca}_2(\text{Nd}(\text{OH})_4)_3^{3+}$ zu gering berechnet. Daher sollte der Interaktions-

Parameter ψ in Berechnungen zur Speziation in hochsalinaren Systemen berücksichtigt werden.

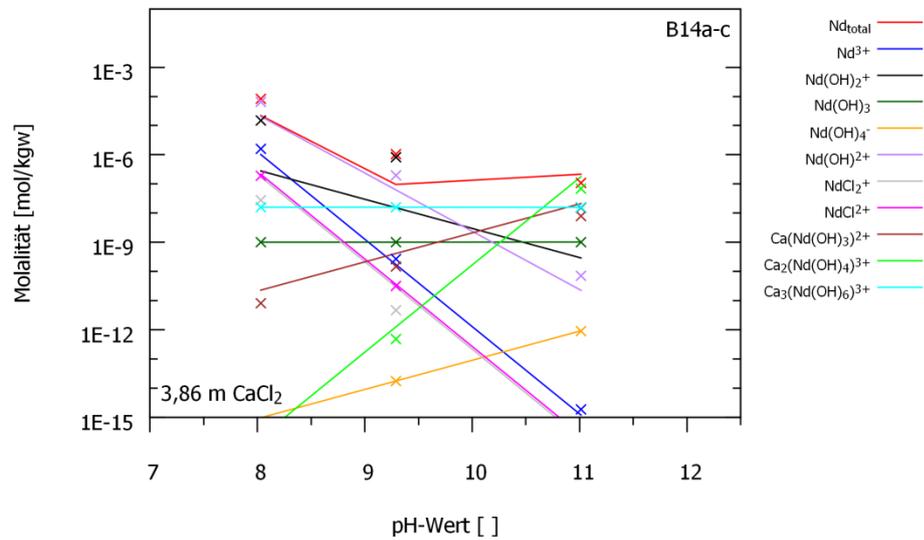


Abb. 4.9 Molalitäten der aquatischen Spezies von Nd (farblich markiert) einer 3,86 molalen CaCl₂-Lösung im Gleichgewicht mit Nd(OH)₃(am) berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

5 Dateneingabe und Qualitätssicherung

Dateneingabe

Die numerische Simulation mit TOUGHREACT erfordert Eingabedateien mit zahlreichen Modellparametern /PRU 99/. Diese Eingabedateien sind ASCII-Textdateien, deren Inhalte in einer spezifischen Struktur vorliegen müssen. Diese ASCII-Textdateien wurden zunächst händisch erstellt. Die hohe Anzahl der Eingabeparameter in der sehr formalen Struktur der ASCII-Textdatei macht eine manuelle Eingabe sehr fehleranfällig, zeitlich aufwendig und führt in der Folge auch zu zeitaufwendigen Fehlersuchen.

Daher wurde mit „Visual Basic“ eine Excel-Applikation entwickelt, die die Erstellung der Eingabedateien für TOUGHREACT vereinfacht und beschleunigt. In thematisch gruppierten Excel-Tabellenblättern können die Modellparameter eingegeben werden. Ein Excel-Makro erzeugt anschließend aus den Eingaben der Modellparameter die Eingabedateien für TOUGHREACT (und auch / bzw. im JSON Format für SITA /SEH 16/) als korrekte ASCII-Textdatei.

Für die Erstellung von mehreren Rechenfällen mit Parametervariationen bietet die Excel-Applikation die Möglichkeit mehrere Eingabedateien simultan zu erstellen und dabei einzelne Modellparameter zu variieren. Dadurch können die Eingabedateien für eine Vielzahl von Variationsrechnungen erzeugt werden. Eine ähnliche Excel-Applikation wird bereits für TOUGH2 verwendet (z. B. /KOC 16/) und ist nach der Erweiterung für den Code TOUGHREACT ebenfalls verfügbar.

Qualitätssicherung

Numerische Simulationen sind der wichtigste Bestandteil von Langzeitsicherheitsuntersuchungen für Endlager von hoch radioaktiven Abfällen. Die zur Analyse verwendeten Programmcodes müssen hohe Qualitätsanforderungen erfüllen, um die Plausibilität von Ergebnissen für Sicherheitsuntersuchungen zu gewährleisten. Eine Qualitätssicherung der Programmcodes dokumentiert insbesondere Änderungen im Quellcode nachvollziehbar.

Darüber hinaus umfasst die Qualitätssicherung die Validierung des Programmcodes. Dies bedeutet das Erbringen des Nachweises, dass die numerische Implementierung von physikalischen oder chemischen Modellen die vorgesehenen Prozesse korrekt

wiedergibt. Validierungstests sollten nicht nur Standardsystemzustände, sondern auch sehr spezielle und selten vorkommende Systemzustände überprüfen, die selten verwendete und meist auch weniger getestete Teile bzw. Zustände eines Programmcodes aktivieren.

Jeder Programmcode muss vor einem Release verifiziert werden /HOT 16/. Verifikationstests benötigen eine hohe Zahl an Testfällen, die in häufig zur Kontrolle wiederholt werden müssen. Außerdem können auch regelmäßige Performance-Tests mit noch größerer Häufigkeit, z. B. nach jedem Meilenstein in der Codeentwicklung, durchgeführt werden. Die hohe Anzahl der Testfälle insbesondere bei den komplexen Programmen der TOUGH-Familie zeigen die Notwendigkeit der Entwicklung eines automatisierten Ablaufes.

Für automatisierte Tests für die in der GRS verwendeten Programmcodes MARNIE /MAR 02/ und TOUGH2-GRS /NAV 16/, wurde das Programm SITA (A simulation and code testing assistant for TOUGH2 and MARNIE) entwickelt /SEH 16/. SITA ermöglicht es Simulationsergebnisse mit analytischen Lösungen und Ergebnissen anderer Codeversionen zu vergleichen. SITA führt hierfür spezifische Schnittstellen für jede Codeversion ein. Die Entwicklung von SITA ist Teil der Qualitätssicherung von Softwareprojekten in der GRS /GRS 13/.

SITA wurde um die Anbindung der Codes MARNIE und TOUGHREACT erweitert. MARNIE ist bereits vollständig in SITA integriert /SEH 16/. Dies bedeutet, dass numerische Berechnungen in unterschiedlichen Codeversionen für MARNIE mit SITA durchgeführt werden können und die Rechenläufe der Testfälle automatisiert ausgewertet werden. Die Ansteuerung unterschiedlicher Codeversionen von TOUGHREACT ist mit SITA möglich, allerdings kann die automatisierte Auswertung der Testfälle noch nicht vollständig erfolgen.

6 Modellierung der Bildung sekundärer Eisenphasen aus wässrigen Lösungen

6.1 Hintergrund und Motivation

In einem Endlager für hochradioaktive Abfälle erwartet man beim Kontakt von Endlagerbehältern aus Eisen mit wässrigen Lösungen Korrosionsprozesse. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass zunächst der vorhandene Sauerstoff in Oxidationsprozessen verbraucht wird. Anschließend wird eine „langsame“ anoxische Korrosion erwartet, die zweiwertige Eisenionen unter Wasserstoffbildung freisetzen kann. Die gelösten Eisen-Spezies können wiederum Festphasen bilden. In der Regel nimmt dafür die Festphase Magnetit an. Aufgrund der großen Mengen an Eisen der eingebrachten Behälter in das Endlager sind Korrosionsprozesse und deren Folgeprozesse geochemisch relevant. Ausgefallene Festphasen können beispielsweise weitere Transport- und Korrosionsprozesse verlangsamen aber auch Radionuklide in das Kristallgitter einbauen oder adsorbieren /SEH 05/. Dadurch wird ein denkbarer Transport der Radionuklide mit anschließender Freisetzung in die Biosphäre verzögert und letztlich eine potentielle Strahlenexposition verringert.

/SEH 05/ untersuchte experimentell die räumliche und zeitliche Bildung von Eisenphasen in einer porösen PE-Matrix eines U-Rohr-Versuchssystems unter anoxischen Bedingungen mit Diffusion als Transportmechanismus. Um die Anwendbarkeit von TOUGHREACT und der Datenbasis von THEREDA für eine geochemische Transportmodellierung zu zeigen, wurde dieses Gegendiffusionsexperiment /SEH 05/ zur numerischen Nachmodellierung zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen ausgewählt. Modellierungen mit PHREEQC sollten zu dem weiteren Vergleichszwecken erfolgen, um die Verwendbarkeit unterschiedlicher reaktiver Transportcodes zu prüfen. Zur numerischen Nachmodellierung dieses Versuchs waren zusätzliche thermodynamische Daten zur Bildung von sekundären Eisenphasen erforderlich, die in der Datenbasis THEREDA für die Modellierung ergänzt werden konnten /MOO 16/.

6.2 Versuchsaufbau, –durchführung und Ergebnisse

Der Versuchsaufbau besteht aus zwei Plexiglas-Vorratsgefäßen auf der linken und rechten Seite, die durch ein horizontales Plexiglasrohr verbunden sind. Die Abb. 6.1 zeigt links ein Foto des Versuchsaufbau und rechts die schematische Darstellung als

Grundlage für die Modellgitterdiskretisierung. Die beiden äußeren Vorratsgefäße haben eine Höhe von 100 mm und einen Durchmesser von 20 mm. Das verbindende Plexiglasrohr ist 40 mm lang mit einem Durchmesser von 10 mm. Innerhalb des Verbindungsrohres ist das poröse Medium, das aus 26 Scheiben **High Density Polyethylen** (HDPE) mit einer Porosität von 30 % besteht. Die Scheiben sind je 1,6 mm dick sind. Das HDPE-Frittenmaterial ist in erster Näherung chemisch inert. Die Adsorptionseigenschaften sind gering und können in der Modellierung vernachlässigt werden.

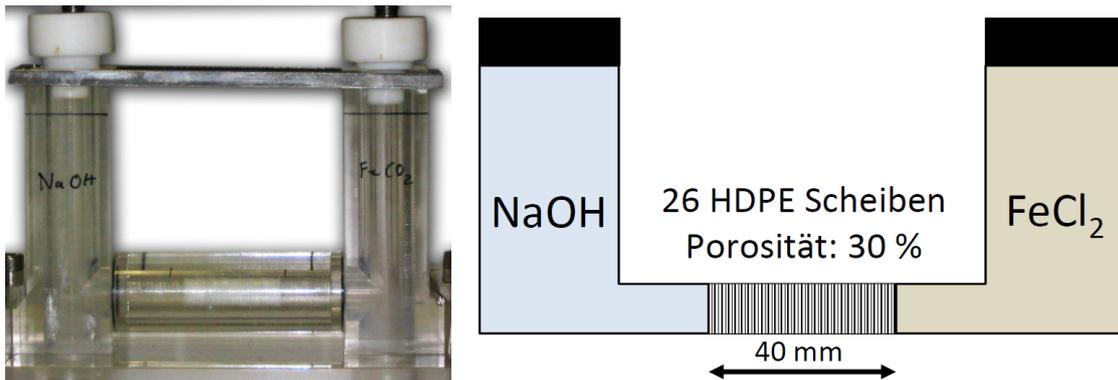


Abb. 6.1 Photographie (links) und schematischer Versuchsaufbau (rechts) /SEH 05/

Das poröse Medium wurde mit sauerstofffreiem, hochreinem Milli-Q Wasser (Widerstand 18,2 MΩ) gesättigt. Der linke Vorratsbehälter wurde mit einer 0,286 m FeCl₂-Lösung (pH = 3, pe = 8) gefüllt, der rechte mit einer 0,5 m NaOH-Lösung (pH = 13,53, pe = 4). Die Versuchsdauer betrug 76 Tage /SEH 05/.

Bei Versuchsende sind schwarze Verfärbungen im porösen Medium erkennbar, die auf die Ausfällung von Eisenphasen hindeuten (Abb. 6.2).



Abb. 6.2 Poröses Medium nach 76 Tagen des Gegendiffusionsversuches /SEH 05/

Die HDPE-Scheiben wurden einzeln auf ihre Eisen(II)- und Eisen(III)-Gehalte untersucht (Abb. 6.3). Die HDPE-Scheiben zeigen deutlich Anreicherungen an Eisen bis zu 0,495 mmol/Scheibe. Die mineralogische Bestimmung der Eisenphasen erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop. Identifiziert wurden überwiegend Eisen(II)-Hydroxide (Grüner Rost), teilweise auch Magnetit und Akaganeit /SEH 05/.

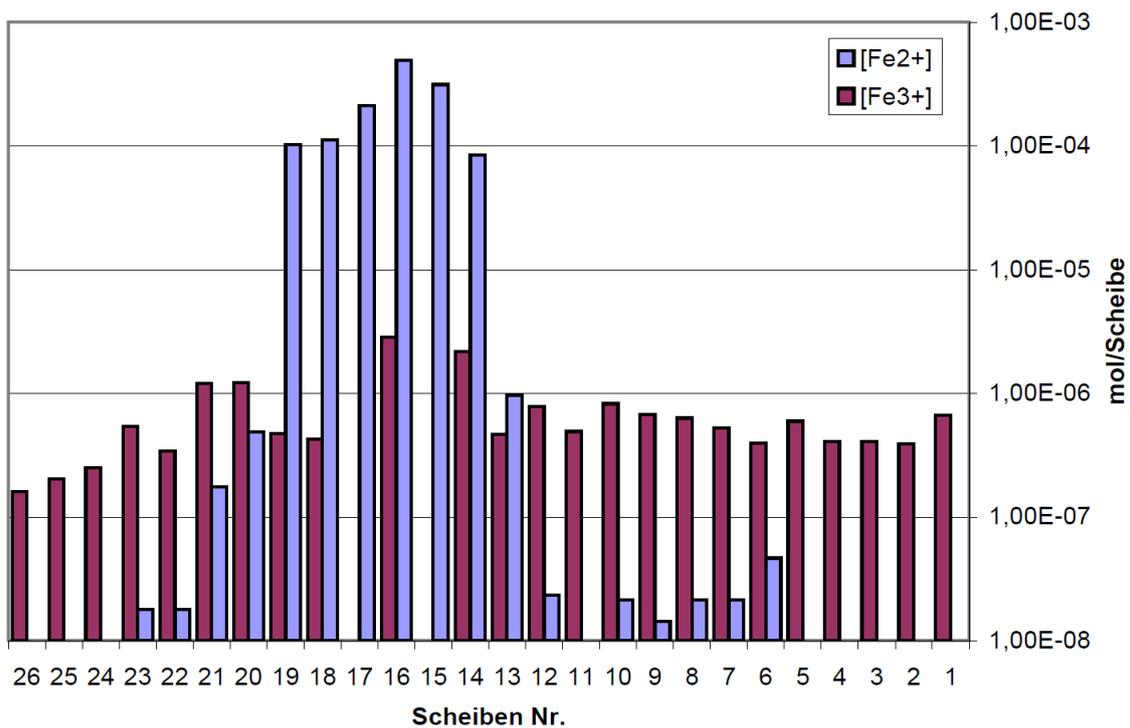


Abb. 6.3 Stoffmengen von Eisen(II) und Eisen(III) je HDPE-Scheibe /SEH 05/

6.3 Numerische Umsetzung

6.3.1 Diskretisierung

Das Gittermodell zur numerischen Umsetzung des zuvor beschriebenen Gegendiffusionsexperiment /SEH 05/ wird entsprechend dem schematischen Versuchsaufbau diskretisiert (s. Abb. 6.1). Die beiden Vorratsbehälter werden durch je 5 Zellen mit einer Breite von je 20 mm abgebildet (Abb. 6.4). Um die experimentellen Ergebnisse mit den numerischen Ergebnissen vergleichen zu können, wird das Verbindungsrohr mit dem poröse Medium so diskretisiert, dass jede Zelle im konzeptionellen Modell einer HDPE-Scheibe im Experiment entspricht, d. h. dass jede Zelle hat eine Dicke von 1,6 mm.

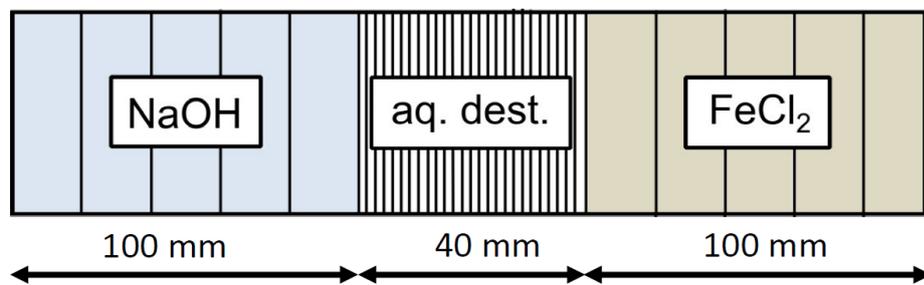


Abb. 6.4 Diskretisierung des eindimensionalen konzeptionellen Modells

6.3.2 Thermodynamische Datenbasis

Die reaktive Transportmodellierung verwendet eine Parameterdatei auf Basis ausgewählter thermodynamischer Daten aus THEREDA /MOO 15/. Die Parameterdatei wird mit Pitzer-Daten für einen Gültigkeitsbereich von $p = 1 \text{ atm}$ und $T = 25 \text{ °C}$ für das System $\text{Na-Fe-Cl-H}_2\text{O(l)}$ erstellt /MOO 16/.

Die verwendete Parameterdatei von /MOO 16/ (s. Anhang B) enthält Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionsgleichungen zur Bildung von Festphasen mit Eisen (Tab. 6.1). Die Bildungsreaktionen verwenden ausschließlich zweiwertiges Eisen, auch für Festphasen mit dreiwertigem Eisen (Magnetit, Lepidokrit, Ferrihydrit).

Die hier verwendete Parameterdatei ist kein offizielles „Release“ von THEREDA. Daher können die hier verwendeten thermodynamischen Daten für Eisen von einem zukünftigen Release für das System $\text{Na-Fe-Cl-H}_2\text{O(l)}$ abweichen.

Tab. 6.1 Festphasen mit Eisen mit Bildungsreaktion und Gleichgewichtskonstante

Festphase	Chemische Reaktion	log k
Fe(II)-Hydroxid (fresh)	$Fe(OH)_2 \leftrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O - 2H^+$	12,789
Fe(II)-Hydroxid (aged)	$Fe(OH)_2 \leftrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O - 2H^+$	11,347
Fe(II)-Chlorid	$FeCl_2 \cdot 4H_2O \leftrightarrow 2Cl^- + Fe^{2+} + 4H_2O$	2,988
Magnetit	$Fe_3O_4 \leftrightarrow 3Fe^{2+} - H_2 + 4H_2O - 6H^+$	36,440
Lepidokrokit	$FeOOH \leftrightarrow Fe^{2+} - 0,5H_2 + 2H_2O - 2H^+$	14,912
Ferrihydrit	$Fe(OH)_3 \leftrightarrow Fe^{2+} - 0,5H_2 + 3H_2O - 2H^+$	16,152

THEREDA stellt für PHREEQC das passende Dateiformat des Parameterdatensatzes der thermodynamischen Datenbasis zur Verfügung. Mit dem in Kap. 4 beschriebenen Programm `convert.pl` wurde die Parameterdatei im JSON-Format passend für TOUGHREACT konvertiert.

6.4 Numerische Umsetzung

6.4.1 PHREEQC

PHREEQC wird in der Version IPHREEQC v3.2.2 genutzt. Über das Keyword `SOLUTION /PAR 13/` werden die drei initialen Lösungszusammensetzungen des Versuchsaufbaus vorgegeben (Abb. 6.5). Als Ladungsausgleich wird Na^+ (Zellen 1 – 5) bzw. Cl^- (Zellen 32 – 36) aufgrund ihrer hohen Konzentrationen gewählt. Neben der Konzentration, p_e - sowie pH-Wert wird auch die jeder Zelle zugehörige Wassermasse unter `SOLUTION` eingegeben. Diese ergibt sich mit den Parametern in Tab. 6.2 und der Dichte von Wasser bei 25 °C ($\rho_{H_2O} = 997,048 \text{ kg/m}^3$ /LID 04/) aus:

$$m_{i,H_2O} = \frac{\varphi_i \cdot b_i \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_i}{2}\right)^2}{\rho_{H_2O}} \quad (6.1)$$

m_{i,H_2O}	Wassermasse der Zelle i [kg]
φ_i	Porosität der Zelle i []
b_i	Breite der Zelle i [m]
d_i	Durchmesser der Zelle i [m]
π	Kreiszahl []
ρ_{H_2O}	Dichte von Wasser [kg/m ³]

Tab. 6.2 Parameter zur Berechnung der Wassermasse einer Zelle

Kompartiment	Zellen	b [mm]	d [mm]	φ_i []	m_{H_2O} [kg]
Linkes Vorratsgefäß (NaOH-Lösung)	1 – 5	20	20	1.00	6.2646E-03
Verbindungsrohre (aq. dest.)	6 – 31	1.6	10	0.30	3.7600E-05
Rechtes Vorratsgefäß (FeCl ₂ -Lösung)	32 – 36	20	20	1.00	6.2646E-03

```

TITLE Gegendiffusionsversuch nach /SEH 05/

SOLUTION 1-5 NaOH-Solution

pH          13.53
pe          4
-water      6.2646E-03          # in kg, d.h. kgw

units mol/kgw

Na          0.5          charge

SOLUTION 6-31 aq. dest.

pH          7
pe          4
-water      3.76E-5          # in kg, d.h. kgw

units mol/kgw

SOLUTION 32-36 FeCl2-solution

pH          3
pe          8
-water      6.2646E-03          # in kg, d.h. kgw

units mol/kgw

Cl          0.5714          charge
Fe          0.2857
    
```

Abb. 6.5 Definition der initialen Lösungszusammensetzungen in PHREEQC

Entsprechend /ALT 12a/, /ALT 12b/ wird die MacInnes-Annahme /PLU 88/ deaktiviert und nicht-symmetrische Mischungskoeffizienten /PLU 88/ aktiviert (Abb. 6.6). Redoxreaktionen werden nicht aktiviert, da die möglichen Fe(III)-Phasen (Magnetit, Ferrihydrit und Lepidokrokit) während der Simulation als Fe(II)-Phasen berücksichtigt werden (Tab. 6.1).

Mit dem Keyword EQUILIBRIUM_PHASES /PAR 13/ wird definiert, dass die in Tab. 6.1 beschriebenen eisenhaltigen Festphasen während des Transportes im porösen Medi-

um ausfallen bzw. wiederaufgelöst werden können (Abb. 6.6). D. h. ausschließlich die beschriebenen Festphasen werden bei der Berechnung der chemischen Gleichgewichte berücksichtigt.

```
PITZER
-MacInnes false
-use_etheta true
-redox true

EQUILIBRIUM_PHASES 6-31
Ferrihydrite      0      0
FeCl2:4H2O(cr)   0      0
Lepidocrocite    0      0
Magnetite        0      0
Fe(OH)2_fresh(s) 0      0
Fe(OH)2_aged(s)  0      0
```

Abb. 6.6 Pitzer-spezifische Eingaben sowie berücksichtigte Festphasen

Das eindimensionale Transportmodell ist entsprechend der Angaben in Kap. 6.3.1 in 36 Zellen unterteilt (Abb. 6.7). Als Transportprozess wird die Diffusion vorgegeben. Die Multikomponentendiffusion wird mit molekularen Diffusionskoeffizienten /APP 05/ berücksichtigt. Advektion sowie Dispersion sind deaktiviert. Da es sich bei dem Versuch um ein abgeschlossenes System handelt, liegen Neumann-Randbedingungen vor /PAR 13/.

Die Simulationszeit wird auf 80 Tage begrenzt, da die Auswertung des Versuchs nach 76 Tagen abgeschlossen wurde /SEH 05/. Die Zeitschrittweite von 1 Tag wird als hinreichend eingestuft. Testrechnungen mit einem 10-fach feineren Grid sowie kleineren Zeitschrittweiten ergaben keine signifikanten Unterschiede im Ergebnis, sodass numerische Artefakte durch diese Festlegung der Zelldicke und Zeitschrittweite ausgeschlossen werden.

```

TRANSPORT
-cells                36
-shifts              80
-time_step           86400                # seconds
-flow_direction      diffusion_only
-boundary_conditions closed closed
-lengths             5*0.02 26*0.0016 5*0.02 # in m
-dispersivities      36*0
-multi_D             true

```

Abb. 6.7 Eingabeparameter bzgl. der Transportrechnung mit PHREEQC

Die Darstellung der Ergebnisse und das *post-processing* erfolgte mit Matlab /MAT 05/. Ein Programm /WEY 13/ liest die von PHREEQC mit dem Keyword SELECTED_OUTPUT (Abb. 6.8) erzeugte .csv-Dateien (comma selected values) in Matlab ein. Dieses speichert sämtliche Modellparameter in mehrdimensionale Matrizen und erlaubt weitere Berechnungen sowie die grafische Darstellung der numerischen Ergebnisse.

```

SELECTED_OUTPUT
-file FeCl_ku.out
-high_precision      true
-reset              false
-simulation         false
-state             false
-solution          true
-distance          true
-time              false
-step              true
-Ph                true
-pe                false
-reaction          false
-temperature       false
-alkalinity        false
-ionic_strength    false
-water             false
-charge_balance    true
-percent_error     false
-totals            Na Fe Cl
-equilibrium_phases Ferrihydrate FeCl2:4H2O(cr) Lepidocrocite Magnetite
Fe(OH)2_fresh(s) Fe(OH)2_aged(s)
END

```

Abb. 6.8 Eingabeparameter für das Keyword SELECTED_OUTPUT mit PHREEQC

6.4.2 TOUGHREACT/PetraSim

TOUGHREACT wird in der Version TOUGHREACT v1.2 /XU 06/ mit der graphischen Benutzeroberfläche PetraSim2015 /THU 15/ verwendet. Für den eindimensionalen,

diffusiven Transport ist das Modellgitter entsprechend Abb. 6.4 diskretisiert. Die Gitterelemente werden in TOUGHREACT volumentreu abgebildet.

Es werden zwei Materialien definiert:

- 1) In dem linken (Gitterelemente 1 – 5) und rechten Vorratsbehälter (Gitterelemente 32 – 36) befindet ausschließlich Lösung und kein poröses Material. Hierfür wird das Material CLEAR mit einer Porosität von $\Phi = 1,00$ definiert.
- 2) Für das Verbindungsrohr (Gitterelemente 6 – 31) wird das Material FRITT (HDPE-Frittenmaterial) mit einer Porosität von $\Phi = 0,30$, einer Dichte von $\rho = 940 \text{ kg/m}^3$ und einer Permeabilität von $K_{x,y,z} = 0,01 \text{ mD}$ definiert /SEH 05/.

Die Berechnung des geochemischen Gleichgewichts erfolgt mit dem in Kap. 6.3.2 beschriebenen Parameterdatensatz der thermodynamischen Datenbasis, der die in Tab. 6.3 genannten primären Spezies, aquatische Komplexe und Fest- sowie Gasphasen berücksichtigt. Sämtliche chemische Komponenten der initialen Lösungen und beobachtete Mineralphasen im Gegendiffusionsexperiment sind erfasst und in der numerischen Modellierung berücksichtigt. Bei der Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtszustands und der Bildung von Festphasen werden kinetische Prozesse vernachlässigt.

Tab. 6.3 Berücksichtigte Komponenten in TOUGHREACT

Primäre Spezies	Aquatische Komplexe	Festphasen	Gasphase
Cl ⁻	Fe(OH) ₄ ⁻ (aq)	Fe(OH) _{2_aged} (s)	H ₂ O(g)
Fe ²⁺	H ₂ (aq)	Fe(OH) _{2_fresh} (s)	
H ⁺	O ₂ (aq)	Fe(OH) ₃ (s)	
H ₂ (g)	OH ⁻ (aq)	Fe(cr)	
H ₂ O(l)		Fe ₃ O _{4_alpha} (cr)	
Na ⁺		FeCl ₂ ·4H ₂ O(cr)	
O ₂ (g)		FeOOH_alpha(cr)	
		FeOOH_gamma(cr)	

Mit drei initialen Wasserzonen werden den Gitterelementen ihre initiale chemische Zusammensetzung in Lösung zugeordnet (Tab. 6.4). Primäre Spezies besitzen mindestens eine initiale Molalität von 10^{-10} mol/kg , da zur analytischen Lösung der Transportgleichungen die Konzentration einer primären Spezies nicht null sein darf. Diese Konzentration wird als so gering angenommen, dass sie keinen signifikanten Einfluss auf die Berechnung der Speziation besitzt.

Für H₂O(l) wird programmtechnisch keine Molalität, sondern die Wassermasse in kg angegeben /XU 06/ (hier = 1 kg). Über die berechnete H⁺-Aktivität wird der pH-Wert der Lösung bestimmt.

Tab. 6.4 Primäre Spezies in den initialen Wasserzonen

Primäre Spezies	NaOH-Zone	aq.dest.-Zone	FeCl ₂ -Zone
Cl ⁻	10 ⁻¹⁰ mol/kg	10 ⁻¹⁰ mol/kg	0,5714 mol/kg
Fe ²⁺	10 ⁻¹⁰ mol/kg	10 ⁻¹⁰ mol/kg	0,2857 mol/kg
H ⁺	10 ⁻¹³ mol/kg	10 ⁻⁷ mol/kg	10 ⁻³ mol/kg
H ₂ (g)	10 ⁻¹⁰ mol/kg	10 ⁻¹⁰ mol/kg	10 ⁻¹⁰ mol/kg
H ₂ O(l)	1 kg	1 kg	1 kg
Na ⁺	0,5 mol/kg	10 ⁻¹⁰ mol/kg	10 ⁻¹⁰ mol/kg
O ₂ (g)	10 ⁻¹⁰ mol/kg	10 ⁻¹⁰ mol/kg	10 ⁻¹⁰ mol/kg

Die initialen Wasserzonen werden den einzelnen Gitterelementen zugeordnet. Die NaOH-Zone entspricht dem linken Vorratsgefäß (Zellen 1 – 5), die aq.dest.-Zone dem wassergesättigten porösen Medium (Zellen 6 – 31) und die FeCl₂-Zone dem rechten Vorratsgefäß (Zellen 32 – 36).

Der Umgebungsdruck beträgt für jede Zelle 1 bar, d. h. es erfolgt kein advektiver Fluss durch einen Druckgradienten. Als effektiver molekularer Diffusionskoeffizient wird 10⁻¹² m²/s angenommen.

Die Simulationszeit beträgt 80 Tage, um den Versuchszeitraum vollständig abzudecken. Als Zeitschrittweite wird 1 Tag vorgegeben. Die Ausgabe der Ergebnisse erfolgt in PetraSim zum Zeitpunkt nach 76 Tagen und entspricht der Dauer des Experimentes /SEH 05/.

6.5 Ergebnisse

Die Stoffmenge der ausgefallenen Eisenphasen Magnetit (Fe²⁺, Fe³⁺) und Fe(II)-Hydroxid der Modellierungen sowohl mit PHREEQC als auch mit TOUGHREACT und die Messergebnisse sind in Abb. 6.9 in Abhängigkeit von der Frittenummer zum Vergleich dargestellt.

Das Eisen fällt in der Modellierung mit PHREEQC vorwiegend als $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und geringfügig als Magnetit in den Fritten 12 bis 14 aus. Die Ausfällung der eisenhaltigen Festphasen findet nahezu ausschließlich in Fritte 13 statt.

Die Modellierung mit TOUGHREACT zeigt eine Ausfällung von Magnetit in den Fritten 15 bis 21 an. Magnetit fällt hauptsächlich sowohl im Experiment als auch in der Modellierung übereinstimmend in der Fritte 16 aus.

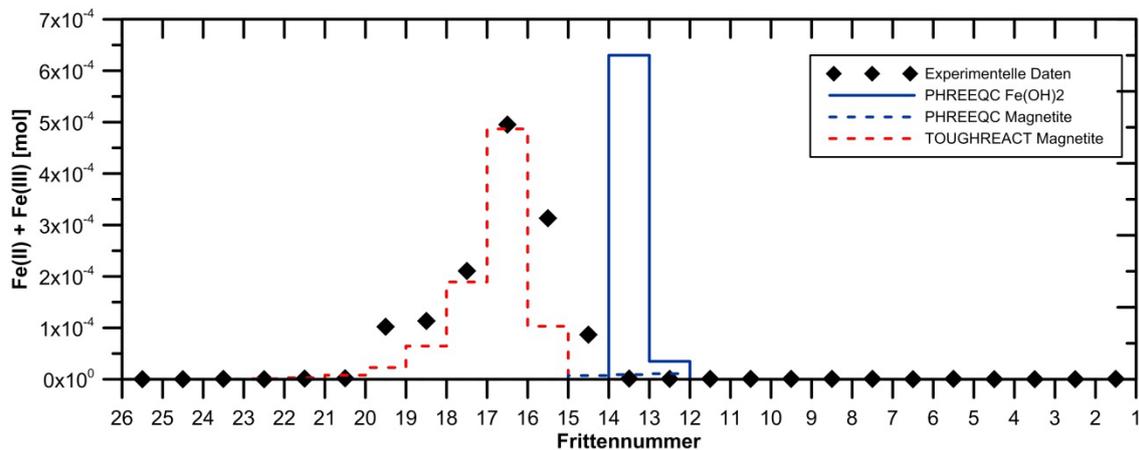


Abb. 6.9 Ausfällung von Eisen in der Modellierung mit PHREEQC und TOUGHREACT und experimentell bestimmte Stoffmenge von Fe^{2+} und Fe^{3+} /SEH 05/

Eine Variationsrechnung berücksichtigte ausschließlich Festphasen mit zweiwertigem Eisen, da die experimentellen Ergebnisse einen hohen Anteil an zweiwertigem Eisen in der Festphase im porösen Medium zeigten. Dies hat zur Folge, dass ausschließlich $\text{Fe}(\text{OH})_2$ gebildet wird (Abb. 6.10). Die Modellierung mit PHREEQC zeigt immer noch eine Ausfällung in Fritte 12 und 13, während die Modellierung mit TOUGHREACT eine Verteilung auf die Fritten 15 bis 26 anzeigt. Das Maximum ist in Fritte 17. Insgesamt weist das Verteilungsmuster der Ausfällung nach der Modellierung mit TOUGHREACT eine gute Übereinstimmung mit dem Muster des Experiments auf. Das Muster ist allerdings um wenige Fritten nach links in Richtung des NaOH-Vorratsgefäßes versetzt.

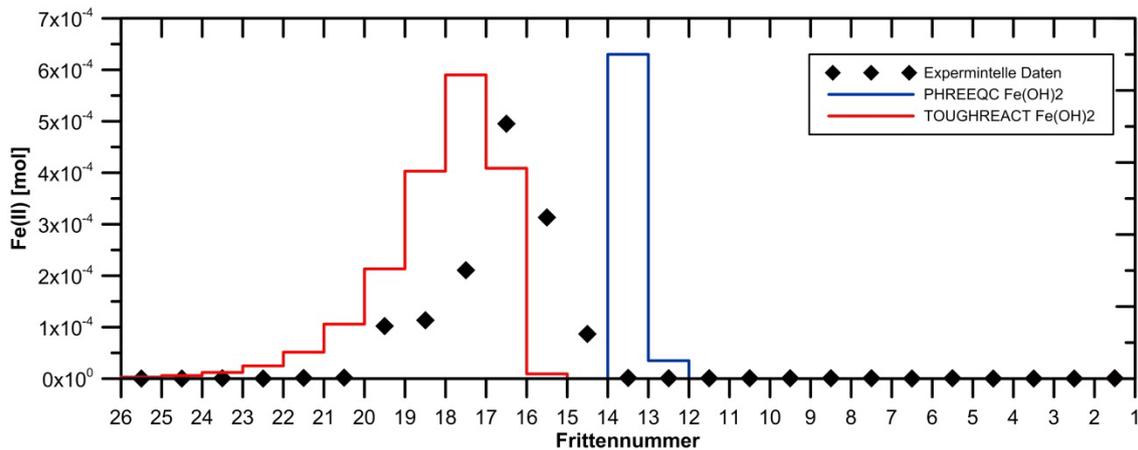


Abb. 6.10 Verteilung der Ausfällung von Fe(II)-Hydroxid nach Modellrechnungen mit PHREEQC und TOUGHREACT im Vergleich zum Experiment

6.6 Diskussion und Schlussfolgerungen

Beide geochemische Programme (PHREEQC und TOUGHREACT) berechnen erwartungsgemäß für das Gegendiffusionsexperiment eine Ausfällung von eisenhaltigen Festphasen im porösen Medium. Überwiegend wird Magnetit ausgefällt, da dieses den höchsten log K Wert besitzt.

Die Modellierung mit TOUGHREACT gibt die Verteilung der Ausfällungen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wieder.

Die Modellierung mit PHREEQC bestimmt die absolute Fe-Stoffmenge in der Festphase in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Ausfällung eisenhaltiger Festphasen nach der Modellierung mit PHREEQC erfolgte allerdings nahezu vollständig in einer anderen Fritte als im Experiment. Sowohl die Fritte als auch das Verteilungsmuster der Ausfällung konnten mit PHREEQC nicht übereinstimmend mit dem Experiment modelliert werden.

Dies könnte sich auf die unterschiedliche Berechnung des Stofftransports der Programme zurückzuführen. PHREEQC wurde ursprünglich für Batch-Reaktionen konzipiert. Mit PHREEQC können auch Transportmodellierungen durchgeführt werden, allerdings beschränken sich diese auf einen eindimensionalen, einphasigen Transport ohne tatsächliche poröse Medien. Stattdessen findet z. B. Diffusion zwischen vollständig lösungserfüllten, benachbarten Gitterelementen statt. TOUGHREACT hingegen ist eine Erweiterung des Zweiphasen-Transportprogramms TOUGH2. Daher können tat-

sächliche poröse Medien (z. B. mit der Richards-Gleichung) und weitere relevante Parameter wie z. B. die Tortuosität berücksichtigt werden.

Die Berücksichtigung von Festphasen mit dreiwertigem Eisen wie Magnetit (s. Kap. 6.3.2) führt in der Modellierung mit TOUGHREACT zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment.

Ohne die Berücksichtigung von Magnetit kann gelöstes Fe^{2+} weiter in Richtung des NaOH-Vorratsbehälters diffundieren ehe es als Festphase pH-bedingt ausfällt. Die Ausfällung ist im Vergleich zu dem Experiment aufgrund der geänderten Auswahl von Festphasen versetzt. Das grundsätzliche Verteilungsmuster der Ausfällung kann mit TOUGHREACT allerdings aufgezeigt werden. Daraus kann gefolgert werden, dass die grundsätzlichen Prozesse der Ausfällung und Transportmechanismen gut mit TOUGHREACT abgebildet werden können.

Der hier verwendete Datensatz der thermodynamischen Datenbasis ist für eine Verwendung des Pitzer-Ansatzes für geochemische Modellrechnungen in hochsalinaren Lösungen ausgelegt. Eine Verwendung des Datensatzes ist auch bei niedrigen Ionenstärken möglich, da die Interaktions-Parameter von der Ionenstärke der Lösung abhängig sind. Eine Aktivitätsberechnung ist somit auch bei geringen Ionenstärken möglich.

Die Eignung der weiterentwickelten thermodynamischen Datenbasis für Eisen /MOO 16/ und des Programm TOUGHREACT mit der erfolgreichen Nachmodellierung des Gegendiffusionsexperiments konnte somit auch gezeigt werden.

7 Zusammenfassung

Codes aus der TOUGH-Familie werden von der GRS für viele Fragestellungen zur Endlagerung verwendet. Sie werden dazu kontinuierlich auch um Module zur Abbildung endlagerrelevanter Prozesse weiterentwickelt (z. B. /JAV 03/, /KOC 16/, /LAR 13/, /NAV 09/, /NAV 16/). Als geochemischer Code aus der TOUGH-Familie soll in zukünftigen Vorhaben auch TOUGHREACT verwendet werden. Dazu ist eine thermodynamische Datenbasis erforderlich.

Für geochemische Modellrechnungen in hochsalinaren Lösungen stellte das Projekt THEREDA bereits qualitätsgesicherte thermodynamische Datensätze mit Pitzer-Parametern zur Verfügung, die auch als Eingabedateien für spezifische Systeme und unterschiedliche geochemische Codes (z. B. PHREEQC, Geochemist's Workbench oder ChemApp) ausgegeben werden können /MOO 15/.

Um eine thermodynamische Datenbasis von THEREDA in Modellrechnungen mit TOUGHREACT verwenden zu können, wurde ein Werkzeug zur Umformatierung eines thermodynamischen Datensatzes aus THEREDA in eine Eingabedatei für TOUGHREACT entwickelt (s. Kap. 3). Dieses Konvertierungs-Tool wurde mit TOUGHREACT anhand von Benchmarks von THEREDA /ALT 12a/, /ALT 12b/ überprüft und ein Vergleich mit PHREEQC erfolgte (Kap. 4). Die Berechnungen mit TOUGHREACT zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Rechnungen mit PHREEQC und den Benchmarks von THEREDA.

Die thermodynamische Datenbasis THEREDA wurde um Festphasen für Eisen ergänzt /MOO 16/. Damit konnte ein Gegendiffusionsexperiment von FeCl_2 und NaOH zur Ausfällung von Fe^{2+} und Fe^{3+} Phasen in einem porösen Medium /SEH 05/ mit den Programmcodes TOUGHREACT und PHREEQC als Testfall modelliert werden (Kap. 6). Das Experiment zeigte ein Ausfällungsmuster von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Festphasen im porösen Medium. Die Modellierung mit TOUGHREACT konnte sowohl die absolute Fe-Stoffmenge in der Festphase als auch die Verteilung der Ausfällung auf die Gitterelemente bzw. die Fritten in guter Übereinstimmung mit dem Experiment nachbilden.

Daraus wird gefolgert, dass sowohl die entwickelte thermodynamische Datenbasis mit eisenhaltigen Phasen als auch das Konvertierungstool mit TOUGHREACT einge-

setzt werden können, um die Ausfällung eisenhaltiger Festphasen in einem porösen Medium zu berechnen.

Darauf aufbauend kann und sollte TOUGHREACT künftig zur Modellierung eines reaktiven Transports für ein Endlager verwendet werden, um damit komplexe Prozesse (wie z. B. geochemische Gleichgewichte, Transport) abzubilden. Allerdings ist hierfür eine geeignete thermodynamische Datenbasis Voraussetzung.

8 Ausblick

Die Berechnung des nichtreaktiven Transportes erfolgt in der GRS seit vielen Jahren mit dem Code TOUGH2-GRS /NAV 13/, /NAV 16/. Dieser wurde, um viele Module erweitert, um endlagerrelevante Prozesse wie z. B. Konvergenz und Kompaktion abbilden zu können.

Der Code TOUGHREACT ist zur **reaktiven**, mehrdimensionalen Zweiphasenströmmodellierung geeignet. Zur Implementierung der für TOUGH2-GRS entwickelten Module in TOUGHREACT ist eine Anpassung notwendig.

Auch die Verwendung moderner Multi-Prozessor-Anwendungen ist erforderlich, um den exponentiell steigenden Rechenaufwand insbesondere bei reaktiven Stofftransportberechnungen in komplexeren Gittermodellen bewältigen zu können.

Bei den Modellierungen mit TOUGHREACT mit temperaturabhängigen, thermodynamischen Datensätzen aus THEREDA wurden numerische Probleme bei der Berücksichtigung von zweiwertigen Ionen für Temperaturen abweichend von 25 °C identifiziert, die noch nicht gelöst werden konnten. Die numerischen Simulationen konnten entweder nicht vollständig abgeschlossen werden oder ein Start einer Simulation war nicht möglich. Daher besteht weiterer Entwicklungsbedarf, um nach einer Analyse des numerischen Lösers des Codes eine programmiertechnische Lösung entwickeln zu können, damit auch bei den in einem Endlager erwarteten höheren Temperaturen numerische Simulationen möglich werden.

Die Ergebnisse einer reaktiven Transportmodellierung sind zudem stark von den verwendeten thermodynamischen Daten abhängig. Für TOUGHREACT existieren im Vergleich zu anderen geochemischen Codes nur wenige in einem geeigneten Format veröffentlichte thermodynamische Datenbasen (mit Pitzer-Koeffizienten). Die Einlese-routine von TOUGHREACT könnte erweitert werden, um Eingabedateien, die für andere gängige geochemische Codes (wie z. B. PHREEQC) formatiert sind, direkt in TOUGHREACT einzulesen.

In zukünftigen Forschungs- und Entwicklungsvorhaben sollte es grundsätzlich möglich werden temperaturabhängige, geochemische Prozesse in einem Endlagerkonzept zu berücksichtigen, da auf diese Weise der Einfluss eines sich zeitlich ändernden Tempe-

raturfeldes infolge der Wärmeabgabe eines Endlagerbehälters mit hoch radioaktiven Abfällen auf das Transportverhalten von Radionukliden deutlich besser und realitätsnäher analysiert werden könnte.

Die Anwendung von TOUGHREACT könnte es langfristig erlauben einen mehrdimensionalen, zweiphasigen und reaktiven Transport zu berechnen, der auch die Wechselwirkungen zwischen CO₂ und hochsalinaren Lösungen während des Transportes detailliert beschreibt.

Literaturverzeichnis

- /ALT 12a/ Altmaier, M., Bok, F., Bube, C., Marquardt, C., Moog, H.C.: Am(III), Cm(III), Nd(III) in MgCl₂ and CaCl₂ solutions at 298.15K, Benchmark number 01, Revision 3.0, THEREDA - Benchmark calculation, 84 S., Thermodynamische Referenzdatenbasis (THEREDA), 25. Mai 2012.
- /ALT 12b/ Altmaier, M., Bok, F., Bube, C., Marquardt, C., Moog, H.C.: Am(III), Cm(III), Nd(III) in NaCl solutions at 298.15K, Benchmark number 02, Revision 3.0, THEREDA - Benchmark calculation, 51 S., Thermodynamische Referenzdatenbasis (THEREDA), 25. Mai 2012.
- /ANA 85/ Ananthaswamy, J., Atkinson, G.: Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. 5. A review of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride in the temperature range 273.15-373.15 K, Journal of Chemical & Engineering Data, Bd. 30, Nr. 1, S. 120–128, DOI 10.1021/je00039a035, 1985.
- /APP 05/ Appelo, C.A.J., Postma, D.: Geochemistry, groundwater and pollution, 2. Aufl., 649 S., ISBN 978-0415364287, A.A. Balkema Publishers; Balkema: Rotterdam, 2005.
- /BET 15/ Bethke, C.M., Yeakel, S.: The Geochemist's Workbench® Release 10.0. Reference Manual, Hrsg.: Aqueous Solutions, L.L., 446 S.: Champaign, Illinois, USA, 15. Juni 2015.
- /BOK 11/ Bok, F., Brendler, V.: JSON formatted generic database structure. THEREDA - Thermodynamische Referenz-Datenbasis THEREDA, Technical Paper (Revision 1.0 as of 2011-12-05), 23 S., Thermodynamische Referenzdatenbasis (THEREDA), 1. Januar 2011.
- /CHR 04/ Christov, C., Moller, N.: Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature, Geochimica et Cosmochimica Acta, Bd. 68, Nr. 6, S. 1309–1331, DOI 10.1016/j.gca.2003.08.017, 2004.

- /COL 85/ Colin, E., Clarke, W., Glew, D.N.: Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154 °C, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14(2), S. 489–541, 1985.
- /ERI 03/ Eriksson, G.: ChemApp - The Thermochemistry Library for your Software. GTT-Technologies: Herzogenrath, Germany, 2003.
- /FIS 14/ Fischer, H., Seher, H., Bracke, G.: Untersuchungen zur Kopplung des Transportprogrammes MARNIE mit dem geochemischen Rechencode PHREEQC, GRS-334, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 103 S., ISBN 978-3-944161-14-3: Köln, 2014.
- /GRS 13/ Software Management Group: Maßnahmen zur Qualitätssicherung bei der Erstellung von Computerprogrammen in der GRS (QM-Richtlinie Programmentwicklung). QM-Handbuch, Teil 3: FA 03 "Fachliche Qualitätssicherung von Arbeitsergebnissen", Anlage IV, 8 S., Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 21. November 2013.
- /HAR 80/ Harvie, C.E., Weare, J.H.: The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters. The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O System from Zero to High Concentration at 25 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 44, Nr. 7, S. 981–997, DOI 10.1016/0016-7037(80)90287-2, 1980.
- /HAR 84/ Harvie, C.E., Møller, 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, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 48, Nr. 4, S. 723–751, DOI 10.1016/0016-7037(84)90098-x, 1984.
- /HEL 81/ Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., Flowers, G.C.: Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb, *American Journal of Science*, Bd. 281, Nr. 10, S. 1249–1516, DOI 10.2475/ajs.281.10.1249, 1981.

- /HOT 16/ Hotzel, S., Navarro, M., Seher, H.: QS-Handbuch für den Programmcode TOUGH2-GRS, GRS-401, ISBN 978-3-944161-82-2, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH: Köln, 2016.
- /JAV 03/ Javeri, V.: Dreidimensionale Analysen zum Transport verschiedener Nuklidketten bei nichtlinearer Adsorption in einem porösen Medium mit dem Rechenprogramm TOUGH2, Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strahlenschutz, BMU-2003-624, 21 S., Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Bonn, 2003.
- /KOC 16/ Kock, I., Frieling, G., Navarro, M.: Zweiphasenfluss in einem salinaren Endlager am Beispiel des ERAM. Abschlussbericht, GRS-444, 49 S., ISBN 978-3-946607-26-7, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH: Köln, 2016.
- /LAR 13/ Larue, J., Baltés, B., Fischer, H., Frieling, G., Kock, I., Navarro, M., Seher, H.: Radiologische Konsequenzenanalyse. Bericht zum Arbeitspaket 10, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-289, 267 S., ISBN 978-3-939355-65-6, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 2013.
- /LEV 41/ Leverett, M.C.: Capillary behaviour in porous solids, Transactions of the AIME, Bd. 142, S. 159–172, 1941.
- /LID 04/ Lide, D.R. (Hrsg.): CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data, 85. Aufl., 2712 S., ISBN 0849304857, CRC Press: Boca Raton, 2004.
- /MAR 02/ Martens, K.-H., Fischer, H., Romstedt, P.: Beschreibung des Rechenprogrammes MARNIE, GRS-A-3027, 135 S., Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 1. Januar 2002.
- /MAT 05/ Mathworks: Learning Mathlab 7. MATLAB Manual, 336 S., ISBN 0-9755787-6-6, Mathworks Inc., 2005.

- /MOO 11a/ Moog, H.C.: Technical Documentation of THEREDA. Databank. Revision 3.5.0.0, THEREDA Technical Paper, 103 S., Thermodynamische Referenzdatenbasis (THEREDA), 24. Juni 2011.
- /MOO 11b/ Moog, H.C., Wilhelm, S.: Polythermal solubilities in selected ternary solutions with regard to the system of oceanic salts. Benchmark Release 1, THEREDA - Benchmark calculation, 43 S., Thermodynamische Referenzdatenbasis (THEREDA), 30. Juni 2011.
- /MOO 15/ Moog, H.C., Bok, F., Marquardt, C.M., Brendler, V.: Disposal of nuclear waste in host rock formations featuring high-saline solutions – Implementation of a thermodynamic reference database (THEREDA), Applied Geochemistry, Bd. 55, S. 72–84, DOI 10.1016/j.apgeochem.2014.12.016, 2015.
- /MOO 16/ Moog, H.C.: Thermodynamic database for iron in high-saline, aqueous systems. Entwurf. Fertigstellung geplant in 2017, GRS-438, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, ISBN 978-3-946607-20-5: Braunschweig, 2016.
- /NAV 09/ Navarro, M.: Simulating the migration of repository gases through argillaceous rock by implementing the mechanism of pathway dilation into the code TOUGH2 (TOUGH2-PD). PAMINA project, public milestone 3.2.14, Community Research, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 59 S., European Commission (EC): Brüssel, 30.09.2009.
- /NAV 13/ Navarro, M.: Handbuch zum Code TOUGH2-GRS.00a. Erweiterungen des Codes TOUGH2 zur Simulation von Strömungs- und Transportprozessen in Endlagern, GRS-310, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 75 S., ISBN 978-3-939355-89-2: Köln, 2013.
- /NAV 16/ Navarro, M., Eckel, J.: TOUGH2-GRS. Version 1. User Manual, GRS-403, 87 S., ISBN 978-3-944161-84-6, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH: Köln, Juli 2016.
- /NEC 09/ Neck, V., Altmaier, M., Rabung, T., Lützenkirchen, J., Fanghänel, T.: Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl₂, and CaCl₂ solutions. Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes,

Pure and Applied Chemistry, Bd. 81, Nr. 9, S. 1555–1568, DOI
10.1351/PAC-CON-08-09-05, 2009.

- /NOW 13/ Nowak, T., Maßmann, J.: Projekt AnSicht - Methodenentwicklung und Anwendung eines Sicherheitsnachweiskonzeptes für einen generischen HAW-Endlagerstandort im Tonstein. Endlagerstandortmodell Nord. Teil III: Auswahl von Gesteins- und Fluideigenschaften für numerische Modellberechnungen im Rahmen des Langzeitsicherheitsnachweises, 31 S., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR): Hannover, 18. Januar 2013.
- /PAR 13/ Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.: Description of input and examples for PHREEQC version 3. A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A43, 497 S., U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey: Denver, 2013.
- /PIT 91/ Pitzer, K.S.: Ion interaction approach. Theory and data correlation. In: Activity coefficients in electrolyte solutions. Hrsg: Pitzer, K.S., 2. Aufl., S. 75–153, ISBN 0-8493-5415-3, CRC Press, Inc.: Boca Raton, Florida, USA, 1991.
- /PLU 88/ Plummer, L., Parkhurst, D.L., Fleming, G., Dunkle, S.: A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88-4153, 310 S., 1988.
- /PRU 99/ Pruess, K., Oldenburg, C., Moridis, G.: TOUGH2 User's Guide, Version 2.0, LBNL-43134, 198 S., Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL): Berkeley, California, USA, 1. November 1999, revised September 2012.
- /SCH 12/ Scharge, T., Muñoz, A., Moog, H.C.: Werkzeuge und Daten für die geochemische Modellierung. WEDA 2, GRS-A-3689, 183 S., Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, 2012.
- /SEH 05/ Seher, H.: Gegendiffusionsexperimente zur Bildung sekundärer Eisen(II)-Phasen aus wässrigen Lösungen in einer chemisch inerten porösen Po-

lyethylenmatrix. Experimentelle Validierung geochemischer Modellrechnungen. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (UKA): Karlsruhe, 22.11.2005.

- /SEH 16/ Seher, H., Navarro, M.: SITA, Version 0. A simulation and code testing assistant for TOUGH2 and MARNIE, GRS-400, 78 S., ISBN 978-3-944161-81-5, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH: Köln, Juni 2016.
- /THE 13/ Thermodynamische Referenzdatenbasis (THEREDA): THEREDA 1. Release. System Na, K, Mg, Ca - Cl, SO₄ - H₂O(l) (polytherm), 4. Juli 2013, erreichbar unter <https://www.thereda.de/>.
- /THU 15/ Thunderhead Engineering: PetraSim 2015. User Manual, 119 S.: Manhattan, USA, 2015.
- /WEY 13/ Weyand, T.: Modellierung des Transportes von CO₂ in hochsalinaren Lösungen eines Endlagers mit PHREEQC. Masterthesis, Universität Bonn: Bonn, November 2013.
- /WOL 03/ Wolery, T.W., Jarek, R.L.: Software User's Manual EQ 3/6. Version 8.0, 10813-UM-8.0-00, 118 S., U.S. Department of Energy (DOE): Las Vegas, 1. Januar 2003.
- /XU 06/ Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., Pruess, K.: TOUGHREACT User's Guide. A Simulation Program for Nonisothermal Multiphase Reactive Geochemical Transport in Variably Saturated Geologic Media, LBNL-55460, 195 S., Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California: Berkeley, 1. Dezember 2006.
- /XU 14/ Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., Zheng, L.: TOUGHREACT V3.0-OMP Reference Manual. A Parallel Simulation Program for Non-Isothermal Multiphase Geochemical Reactive Transport, LBNL-DRAFT, 141 S., Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California: Berkeley, 1. Juni 2014.
- /ZHA 06a/ Zhang, G., Spycher, N., Sonnenthal, E., Steefel, C.I.: Implementation of a pitzer activity model into TOUGHREACT for modeling concentrated solu-

tions, TOUGH Symposium 2006, Technical Program and Abstracts,
TOUGH Symposium 2006: Berkley, May 15-17, 2006.

/ZHA 06b/ Zhang, G., Spycher, N., Xu, T., Sonnenthal, E., Steefel, C.I.: Reactive Geochemical Transport Modeling of Concentrated Aqueous Solutions. Supplement to TOUGHREACT User's Guide for the Pitzer Ion-Interaction Model, LBNL-62718, 141 S., Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California: Berkeley, 1. Juni 2006.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1	Erstellung der Parameterdateien für TOUGHREACT aus der thermodynamischen Datenbasis THEREDA	14
Abb. 3.2	Interaktions-Parameter β_0 für Halit gegen die Temperatur für PHREEQC bzw. TOUGHREACT und THEREDA	17
Abb. 3.3	Aufbau einer THEREDA Datenbank im JSON-Format nach /BOK 11/	20
Abb. 3.4	Kennwörter im Aufbau einer EQ 3/6 Datei	22
Abb. 3.5	Eingaben für den Block <code>Miscellaneous parameters</code>	23
Abb. 3.6	Beispiel eines Eingabeblocks für die Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen mit den Pitzer-Parameter zu β_{ca0} , β_{ca1} , β_{ca2} , $Cca\Phi$, $\alpha_{ca}(1)$ und $\alpha_{ca}(2)$	24
Abb. 3.7	Beispiel eines Eingabeblocks für <code>basis species</code>	24
Abb. 3.8	Beispiel eines Eingabeblocks für <code>aqueous species</code>	25
Abb. 3.9	Beispiel eines Eingabeblocks für <code>solids</code>	26
Abb. 4.1	Eingabedatei <code>flow.inp</code> für Benchmark-Tests mit TOUGHREACT-Pitzer v1.21	29
Abb. 4.2	Eingabedatei <code>solute.inp</code> für die Benchmark-Tests mit TOUGHREACT	31
Abb. 4.3	Exemplarische Eingabedatei <code>chemical.inp</code> für Benchmark-Test R2-01a	33
Abb. 4.4	Exemplarische Eingabe in PHREEQC zur Berechnung des initialen pH-Wertes nach /ALT 12a/	38
Abb. 4.5	Eingabe in PHREEQC für Benchmark-Test 01a /ALT 12a/	39
Abb. 4.6	Molalitäten der aquatischen Spezies von Nd in einer 0,1 molalen NaCl-Lösung im Gleichgewicht mit $Nd(OH)_3(am)$ berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) und experimentelle Daten /NEC 09/	40

Abb. 4.7	Molalitäten der aquatischen Spezies von Nd in einer 3,86 molalen CaCl ₂ -Lösung im Gleichgewicht mit Nd(OH) ₃ (am) berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) und experimentelle Daten /NEC 09/	40
Abb. 4.8	Molalitäten der aquatischen Spezies von Nd (farblich markiert) in einer 5,6 molalen NaCl-Lösung im Gleichgewicht mit Nd(OH) ₃ (am) berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) ohne den binären Interaktions-Parameter λ	41
Abb. 4.9	Molalitäten der aquatischen Spezies von Nd (farblich markiert) einer 3,86 molalen CaCl ₂ -Lösung im Gleichgewicht mit Nd(OH) ₃ (am) berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	42
Abb. 6.1	Photographie (links) und schematischer Versuchsaufbau (rechts) /SEH 05/	46
Abb. 6.2	Poröses Medium nach 76 Tagen des Gegendiffusionsversuches /SEH 05/	47
Abb. 6.3	Stoffmengen von Eisen(II) und Eisen(III) je HDPE-Scheibe /SEH 05/	47
Abb. 6.4	Diskretisierung des eindimensionalen konzeptionellen Modells	48
Abb. 6.5	Definition der initialen Lösungszusammensetzungen in PHREEQC	50
Abb. 6.6	Pitzer-spezifische Eingaben sowie berücksichtigte Festphasen.....	51
Abb. 6.7	Eingabeparameter bzgl. der Transportrechnung mit PHREEQC.....	52
Abb. 6.8	Eingabeparameter für das Keyword <code>SELECTED_OUTPUT</code> mit PHREEQC.....	52
Abb. 6.9	Ausfällung von Eisen in der Modellierung mit PHREEQC und TOUGHREACT und experimentell bestimmte Stoffmenge von Fe ²⁺ und Fe ³⁺ /SEH 05/.....	55
Abb. 6.10	Verteilung der Ausfällung von Fe(II)-Hydroxid nach Modellrechnungen mit PHREEQC und TOUGHREACT im Vergleich zum Experiment.....	56
Abb. A.1	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Nd(OH) ₃ (am) und einer 0,1 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT	

	(Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ /NEC 09/	79
Abb. A.2	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 0,1 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	80
Abb. A.3	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 0,1 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	80
Abb. A.4	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 5,6 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ /NEC 09/	81
Abb. A.5	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 5,6 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	81
Abb. A.6	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 5,6 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	82
Abb. A.7	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 0,25 molalen MgCl_2 -Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ /NEC 09/	82
Abb. A.8	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 0,25 molalen CaCl_2 -Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ /NEC 09/	83
Abb. A.9	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 0,25 molalen MgCl_2 -	

	Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	83
Abb. A.10	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 0,25 molalen MgCl_2 - Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	84
Abb. A.11	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 0,25 molalen MgCl_2 - Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ /NEC 09/	84
Abb. A.12	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 0,25 molalen CaCl_2 - Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	85
Abb. A.13	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 3,86 molalen MgCl_2 - Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ /NEC 09/	85
Abb. A.14	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 3,86 molalen CaCl_2 - Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ /NEC 09/	86
Abb. A.15	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 3,86 molalen MgCl_2 - Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	86
Abb. A.16	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 3,86 molalen CaCl_2 - Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	87
Abb. A.17	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 3,86 molalen MgCl_2 -	

	Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	87
Abb. A.18	Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 3,86 molalen CaCl_2 - Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze).....	88
Abb. 8.19	Beispiel einer leeren Eingabedatei für <code>chemie.inp</code>	91

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Symbole	5
Tab. 2.2	Virial-Koeffizienten.....	8
Tab. 2.3	Interaktions-Parameter	10
Tab. 3.1	Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für $\log KT$ /MOO 11a/	18
Tab. 3.2	Argumente für den Aufruf von <code>convert.pl</code>	19
Tab. 3.3	Typen der Wechselwirkung (<code>interactiontype</code>) zwischen Kationen, Anionen und neutralen Species in THEREDA /MOO 11a/	21
Tab. 4.1	MOPR-Eingabewerte für <code>REACT</code> in <code>flow.inp</code>	28
Tab. 4.2	Eingabewerte für „Options for reactive geochemical transport“	30
Tab. 4.3	Eingabewerte für „constraints of chemical solver“	30
Tab. 4.4	Parameter der initialen Wasserzone	32
Tab. 4.5	Eingabeparameter der Benchmark-Tests (auf fett markierte Benchmark-Tests wird nachfolgend verwiesen)	36
Tab. 6.1	Festphasen mit Eisen mit Bildungsreaktion und Gleichgewichtskonstante	49
Tab. 6.2	Parameter zur Berechnung der Wassermasse einer Zelle	50
Tab. 6.3	Berücksichtigte Komponenten in TOUGHREACT	53
Tab. 6.4	Primäre Spezies in den initialen Wasserzonen	54

A Anhang

A.1 Benchmark-Tests mit TOUGHREACT für Release 02 von THEREDA

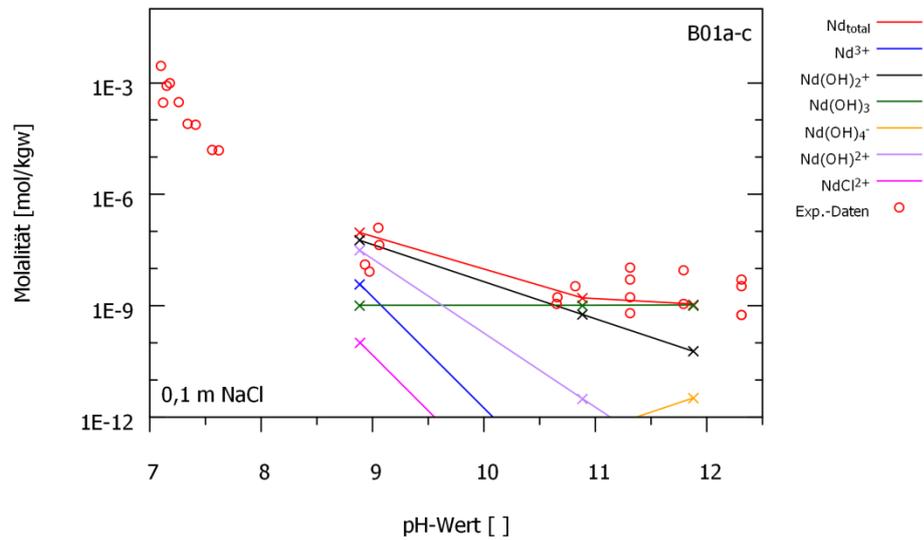


Abb. A.1 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 0,1 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ /NEC 09/

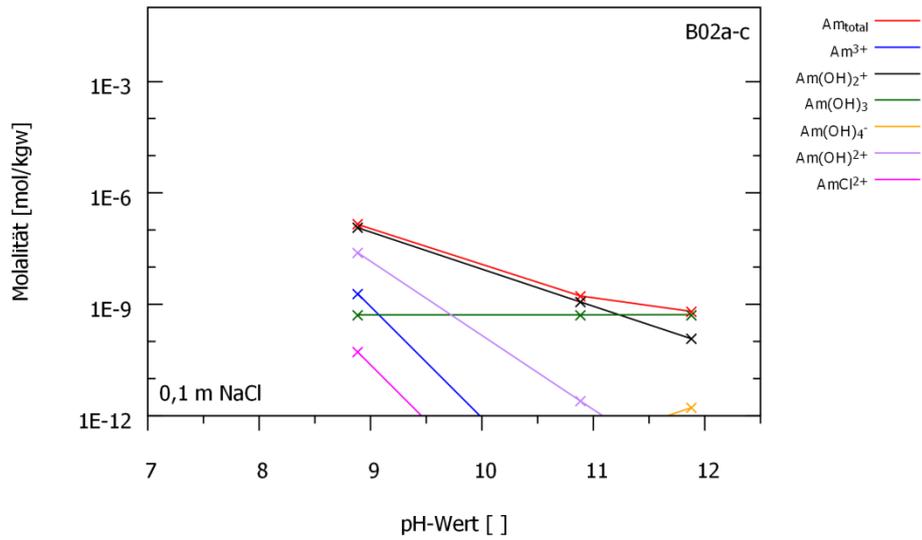


Abb. A.2 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Am(OH)₃(am) und einer 0,1 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

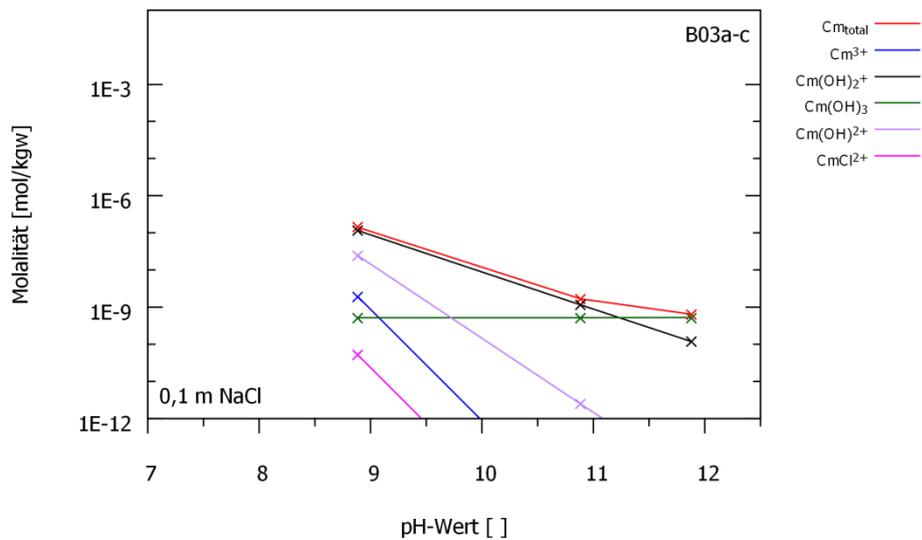


Abb. A.3 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Cm(OH)₃(am) und einer 0,1 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

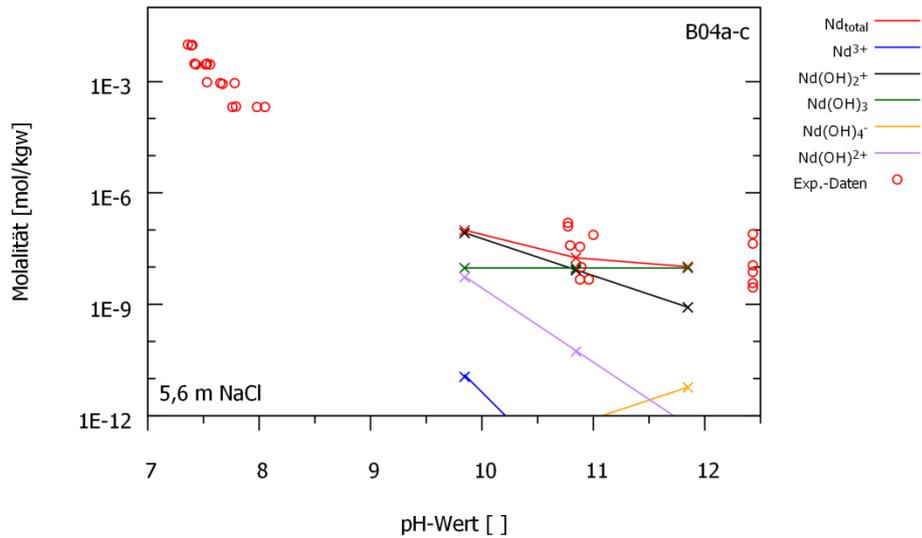


Abb. A.4 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 5,6 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ /NEC 09/

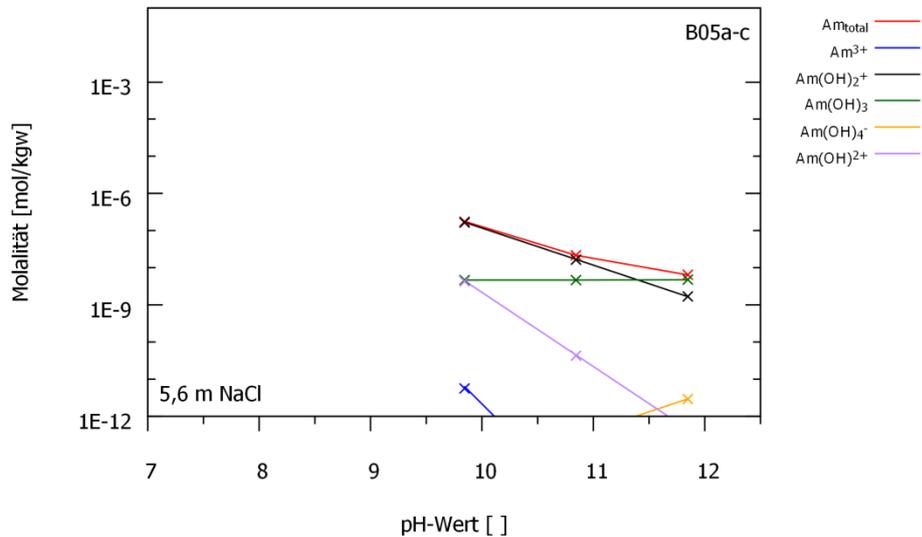


Abb. A.5 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 5,6 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

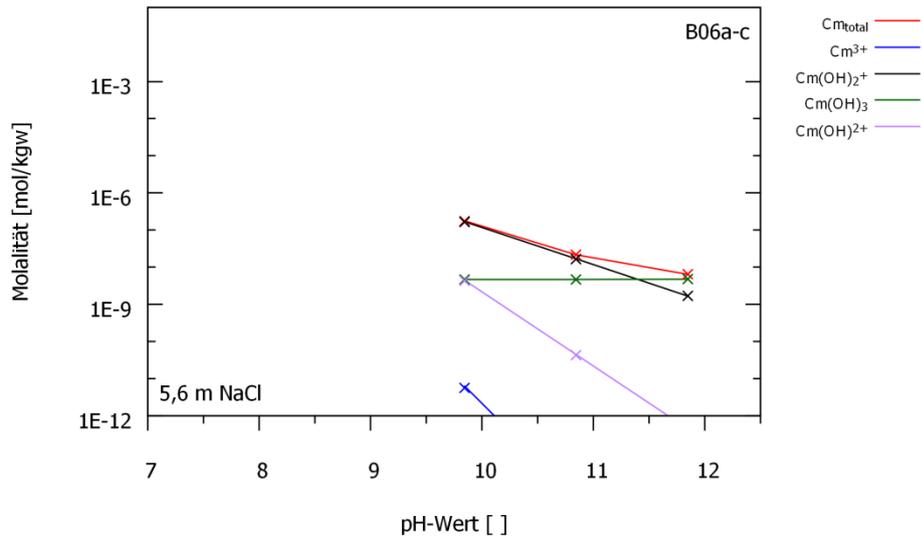


Abb. A.6 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $Cr(OH)_3(am)$ und einer 5,6 molalen NaCl-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

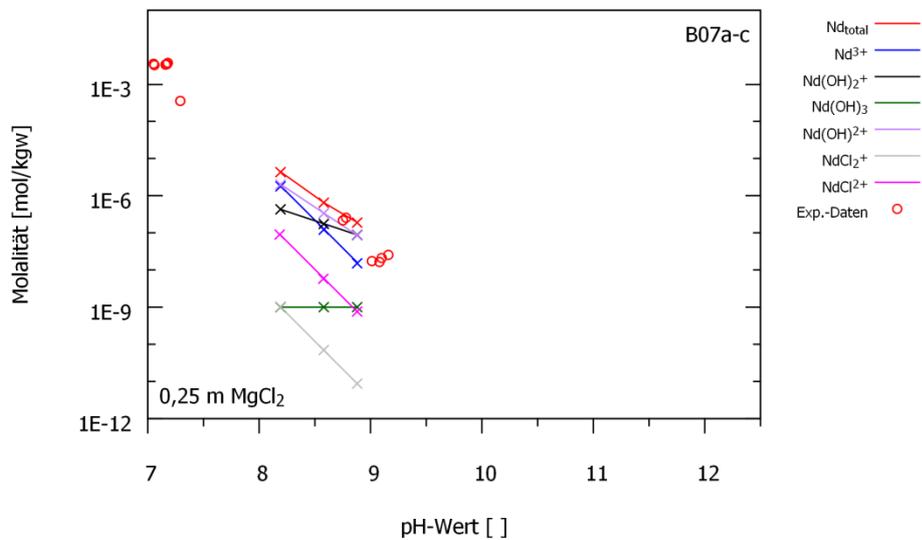


Abb. A.7 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $Nd(OH)_3(am)$ und einer 0,25 molalen $MgCl_2$ -Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $Nd(OH)_3(am)$ /NEC 09/

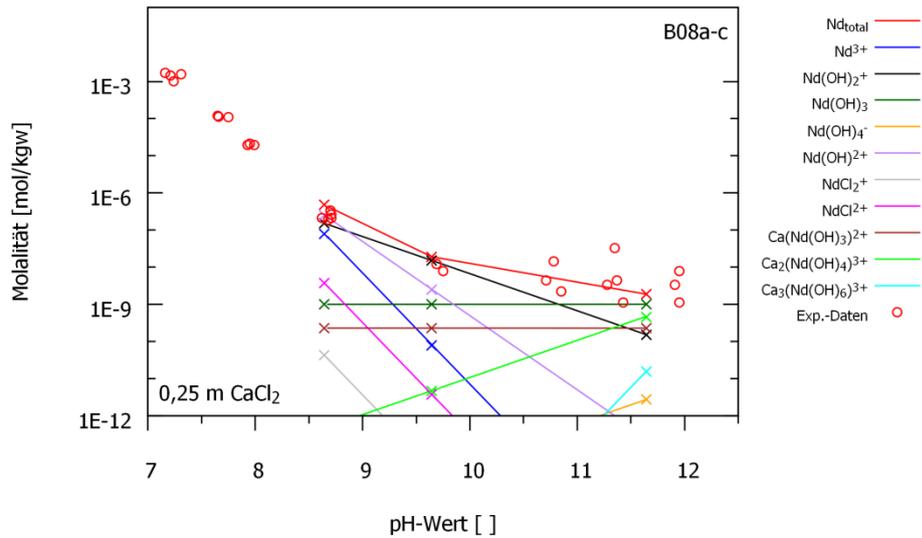


Abb. A.8 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Nd(OH)₃(am) und einer 0,25 molalen CaCl₂-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von Nd(OH)₃(am) /NEC 09/

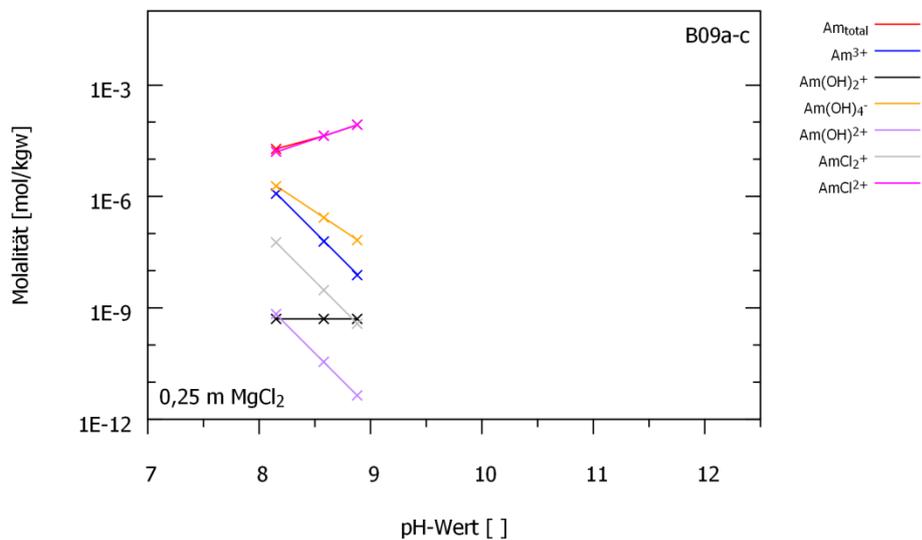


Abb. A.9 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Am(OH)₃(am) und einer 0,25 molalen MgCl₂-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

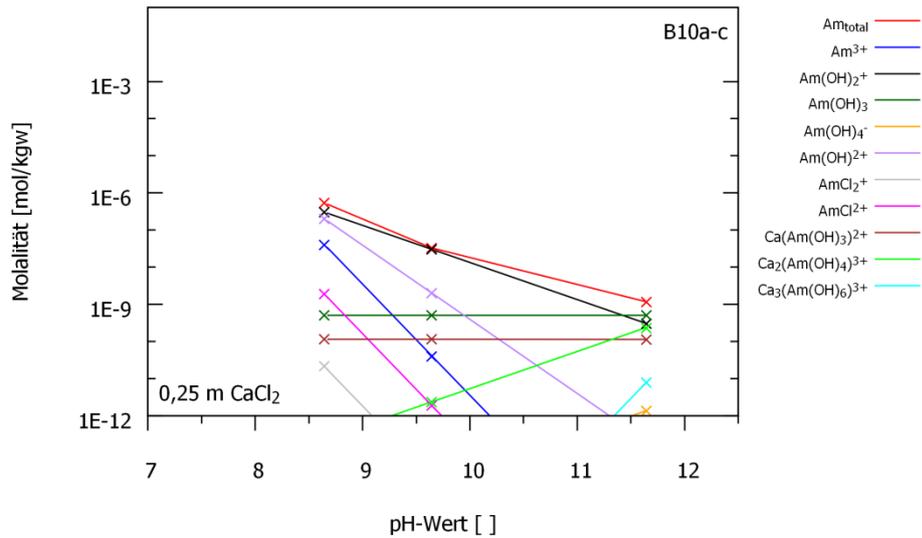


Abb. A.10 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Am(OH)₃(am) und einer 0,25 molalen MgCl₂-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

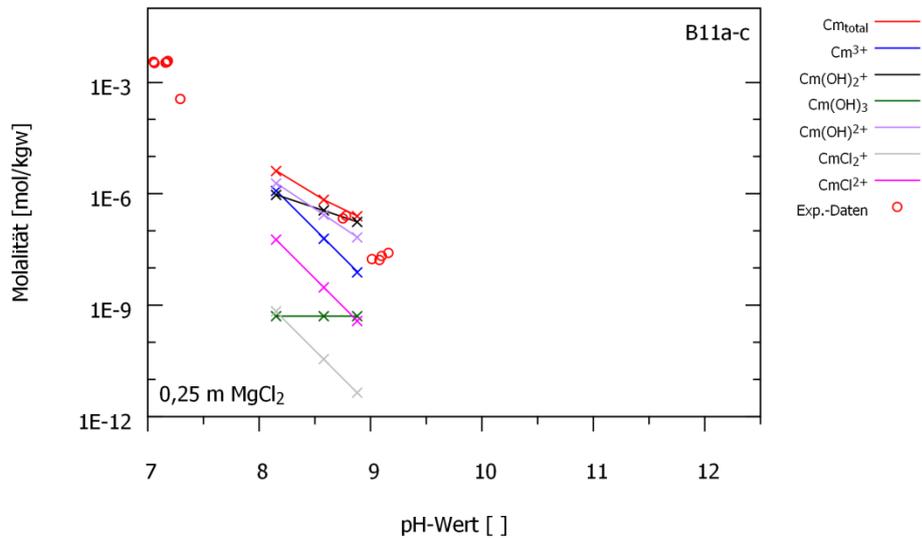


Abb. A.11 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Cm(OH)₃(am) und einer 0,25 molalen MgCl₂-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von Cm(OH)₃(am) /NEC 09/

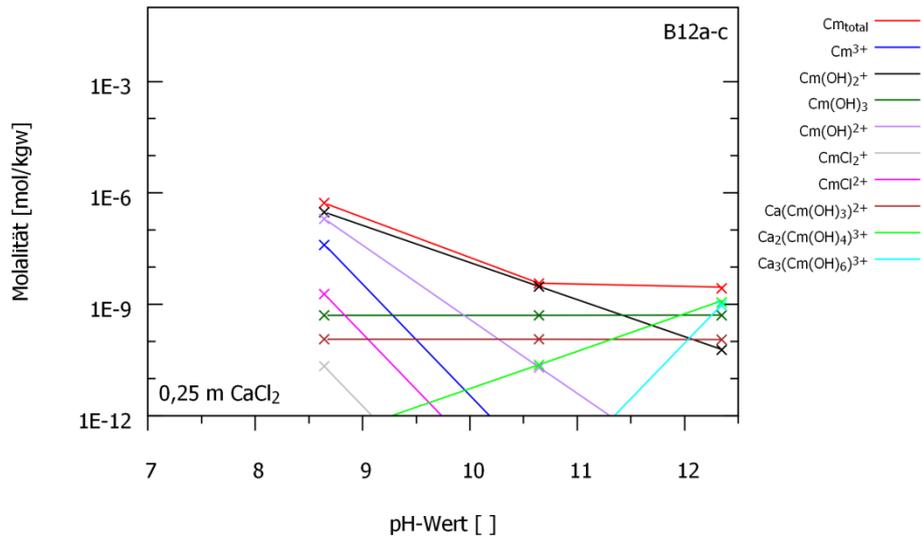


Abb. A.12 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Cm(OH)₃(am) und einer 0,25 molalen CaCl₂-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

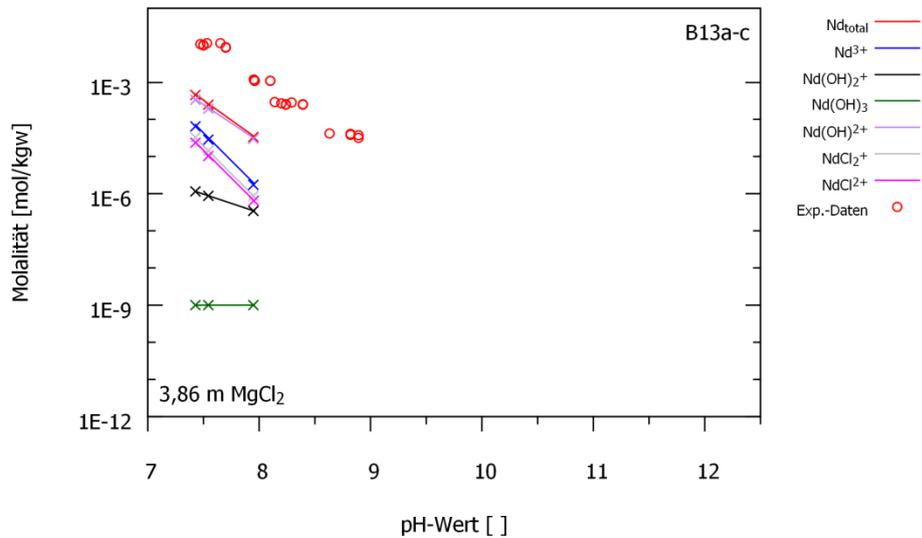


Abb. A.13 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Nd(OH)₃(am) und einer 3,86 molalen MgCl₂-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von Nd(OH)₃(am) /NEC 09/

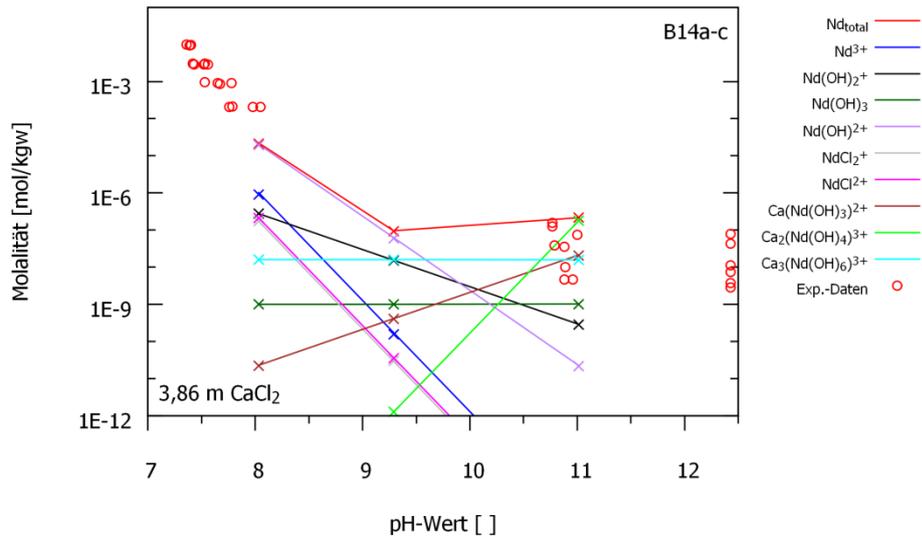


Abb. A.14 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 3,86 molalen CaCl_2 -Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze) im Vergleich zu experimentellen Daten zur Löslichkeit von $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{am})$ /NEC 09/

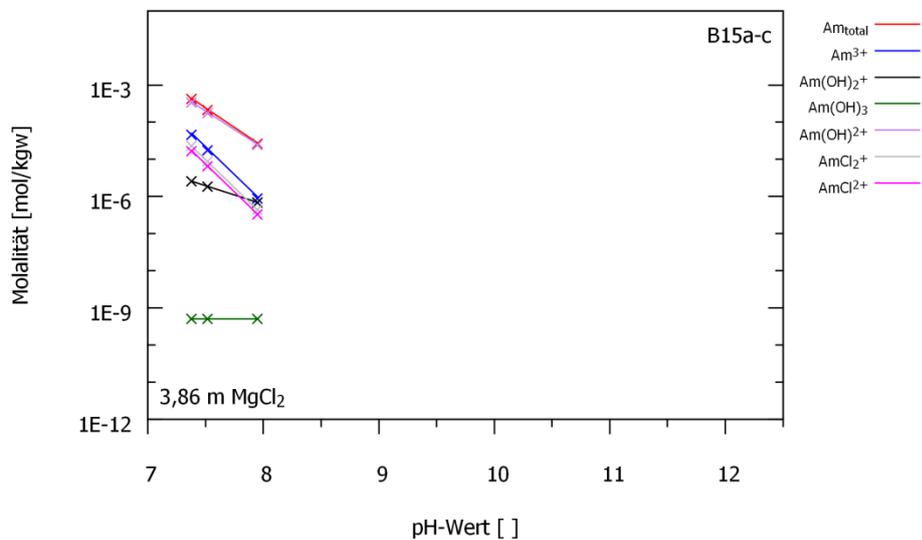


Abb. A.15 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ und einer 3,86 molalen MgCl_2 -Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

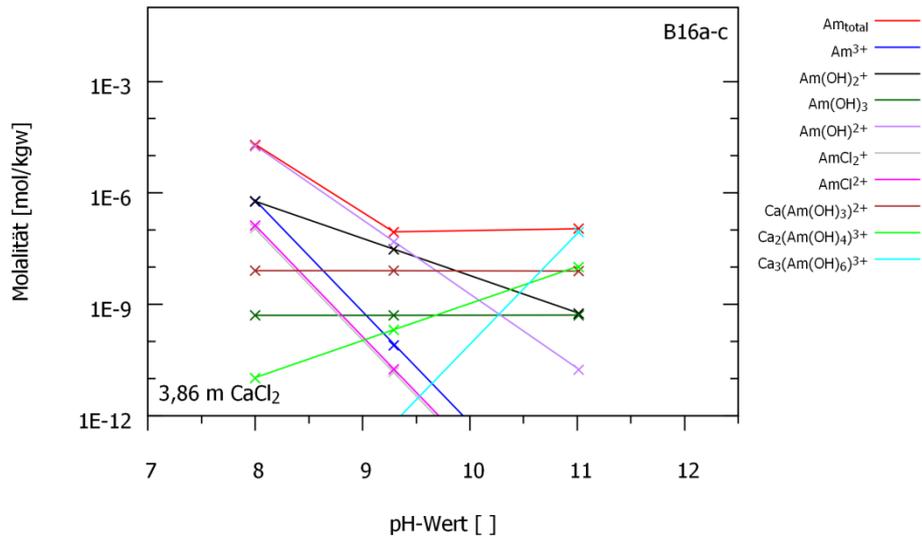


Abb. A.16 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Am(OH)₃(am) und einer 3,86 molalen CaCl₂-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

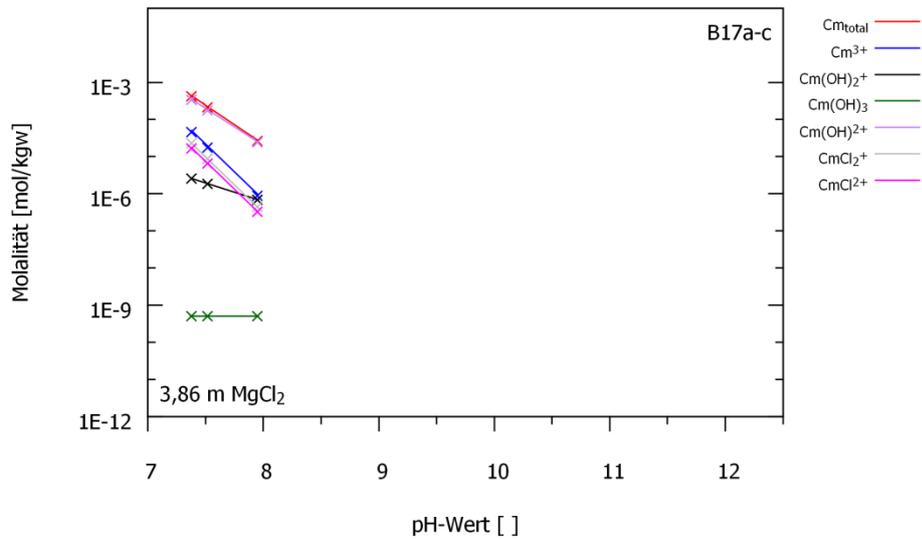


Abb. A.17 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Cm(OH)₃(am) und einer 3,86 molalen MgCl₂-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

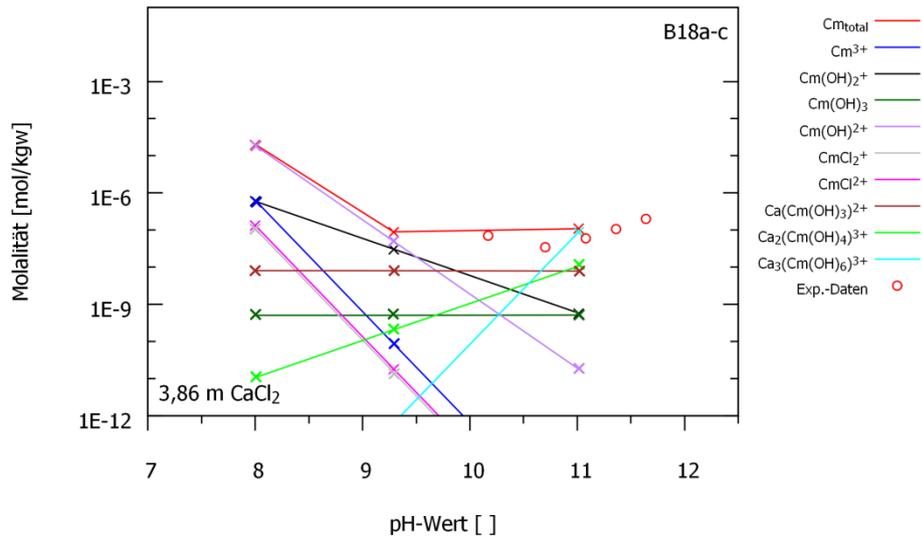


Abb. A.18 Molalitäten der aquatischen Spezies (farblich markiert) für das Gleichgewicht zwischen Cm(OH)₃(am) und einer 3,86 molalen CaCl₂-Lösung berechnet mit PHREEQC (Linien) und TOUGHREACT (Kreuze)

A.2 Abweichungen zur Eingabebeschreibung von TOUGHREACT v1.2 /XU 06/

Dieses Kapitel zeigt und dokumentiert die Unterschiede in der Eingabe von TOUGHREACT-Pitzer v1.21 /ZHA 06b/ gegenüber der Eingabebeschreibung von TOUGHREACT v1.2 /XU 06/. Teilweise sind die Änderungen in der Eingabebeschreibung von TOUGHREACT v3 /XU 14/ erwähnt.

A.2.1 flow.inp

REACT

Änderung am Programmcode durch die GRS: Keine Floating-Point-Exceptions wenn eine Gasphase definiert ist, aber in keiner Gaszone Anwendung findet (es wird der Diagonaleintrag in der Jacobi-Matrix für Gasphasen ungleich 0 gesetzt). Einstellung hierfür MOPR(3) = 9.

A.2.2 solute.inp

Record 4.1:

Dokumentiert in der Eingabebeschreibung /ZHA 06b/ ist für den Record 4.1 die Eingabe der Datei für die thermodynamische Datenbasis im Format A20. An dieser Stelle kann auch der Dateiname der Datenbasis mit den Pitzer-Parametern im Format A60 eingegeben werden. Der Record 4.1 hat somit die Einträge:

THERMO_in (A20): name of thermodynamic data file

PITZER_in (A60):

Es gilt folgendes:

- Wenn PITZER_in mit einem Kommentar (fängt mit ! an) versehen ist, wird diese Eingabe ignoriert.
- Zum Ändern der Pitzer Eingabedatei (Standard: data0.ypf) muss stehen: [leerzeichen][leerzeichen][DATEI]: datei.dat
Die Dateierweiterung wird auf drei Stellen gekürzt. Ein Punkt darf nicht im Dateinamen vorkommen.

A.2.3 chemical.inp

Record 16

Im Record 16 wird zusätzlich zum Label der austauschbaren Kationen noch die Angabe der Anzahl der austauschbaren Plätze erwartet. Wird ein leerer Eintrag vorgenommen muss für NXsites 0 angegeben werden.

LABEL (A76) NXsites (I4)

NXsites: Number of exchangeable sites

Record 18:

Im Record 18 wird, wie auch in der Eingabebeschreibung von TOUGHREACT v3.0 /XU 14/ als Exch-4. beschrieben, die Angabe von EKX(i) mit $i = 1, \dots, \text{NXsites}$ erwartet. Es handelt sich um die Angabe der austauschbaren Kationen in Bezug auf das Referenzkation.

Variablen: NAEXC IMS IEX EKX

Format: A, 2I, NXsites(F)

A.3 Sonstige Bemerkungen

Sonstige Bemerkungen zur Eingabe von TOUGHREACT-Pitzer v 1.21, die während der Arbeiten am Projekt aufgefallen sind.

Eingabedatei der thermodynamischen Datenbasis mit Pitzer-Parametern

Die Zahlen für die Eingabe der log K-Werte werden von TOUGHREACT im Format F10 mit genau 4 Stellen nach dem Komma erwartet.

Leere Eingabedatei für chemie.inp

```
.....
'-----'
'INITIAL MINERAL ZONES'
0
0
'mineral          vol.frac.          ''cacl2'          0.00000    0
'*'                0.0              0
'-----'
'-----'
'INITIAL gas ZONES'
0                                !ngtype= number of gas zones
'*'                0.0
'-----'
'-----'
'Permeability Zones'
1
1
'perm law  a-par  b-par  tcwM3'
  1  0.0000E+00  0.0000E+00
'-----'
'-----'
'INITIAL SURFACE ADSORPTION ZONES'
0                                !ndtype= number of sorption zones
'zone          ad.surf.(m2/kg)  total ad.sites (mol/l)'
'-----if Sden=0 Kd store retardation
factor'
'INITIAL LINEAR EQUILIBRIUM Kd ZONE'
1                                !kdtype=number of Kd zones
1                                !idtype
'species  solid-density(Sden,kg/dm**3)  Kd(l/kg=mass/kg solid / mass/l'
'*'                0.0              0.0
'-----if Sden=0 Kd store retardation
factor'
'INITIAL ZONES OF CATION EXCHANGE'
0                                !nxtype= number of exchange zones
'zone          ex. capacity'
'-----'
'end'
```

Abb. 8.19 Beispiel einer leeren Eingabedatei für chemie.inp

Eingabeparameter in `solute.inp`

Bei der Eingabe in der `solute.inp` sollte beachtet werden, dass einige Optionen die Ausgabe der Chemie bestimmen. Daher wird in den Modellrechnungen der Parameter `ICHDUMP` im Record 2 auf 1 gesetzt um für jeden Zeitschritt eine Ausgabe zu erhalten.

B Parameterdatei (PHREEQC-Format)

```

SOLUTION_MASTER_SPECIES

#element      species      alk      gfw      gfw_element
E              e-           0.00     0.000000  0.000549
O              H2O         0.00     18.015300  15.999400
H              H+           0.00     1.007390  1.007940
Cl             Cl-          0.00     35.454000  35.453000
Fe             Fe+2         0.00     55.844000  55.845000
Na            Na+           0.00     22.989221  22.989769
O(-2)         H2O         0.00     18.015300  15.999400
H(1)          H+           0.00     1.007390  1.007940
Cl(-1)        Cl-          0.00     35.454000  35.453000
Fe(2)         Fe+2         0.00     55.844000  55.845000
Na(1)         Na+           0.00     22.989221  22.989769
O(0)          O2           0.00     31.998800  15.999400
Fe(3)         Fe(OH)4-     0.00     123.875000  55.845000

SOLUTION_SPECIES

#PrimaryMaster Species
e- = e-
      log_k      0.000
H2O = H2O
      log_k      0.000
H+ = H+
      log_k      0.000
Cl- = Cl-
      log_k      0.000
Fe+2 = Fe+2
      log_k      0.000
Na+ = Na+
      log_k      0.000

#SecondaryMaster Species
+2.000 H+ +2.000 e- = H2
      log_k      -3.1055
+2.00 H2O -4.00 H+ -4.00 e- = 1 O2
      log_k      -83.090
+1.00 Fe+2 +4.00 H2O -4.00 H+ -1.00 e- = 1 Fe(OH)4-
      log_k      -34.024
+1.00 H2O -1.00 H+ = 1 OH-
      log_k      -14.001

PHASES

#Solid Phases
Fe(OH)2_aged(s)
  1 Fe(OH)2 = +1.00 Fe+2 +2.00 H2O -2.00 H+
      log_k      11.347
Fe(OH)2_fresh(s)
  1 Fe(OH)2 = +1.00 Fe+2 +2.00 H2O -2.00 H+
      log_k      12.789
Fe2(OH)3Cl_beta(s)
  1 Fe2(OH)3Cl = +1.00 Cl- +2.00 Fe+2 +3.00 H2O -3.00 H+
      log_k      14.724
FeCl2:4H2O(cr)
  1 FeCl2:4H2O = +2.00 Cl- +1.00 Fe+2 +4.00 H2O
      log_k      2.998

Ferrihydrite
  1 Fe(OH)3 = +1.00 Fe+2 -0.50 H2 +3.00 H2O -2.00 H+
      log_k      16.152

```

```

Goethite
  1 FeOOH = +1.00 Fe+2 -0.50 H2 +2.00 H2O -2.00 H+
log_k      13.221
Halite
  1 NaCl = +1.00 Cl- +1.00 Na+
log_k      1.586
Iron
  1 Fe = +1.00 Fe+2 +1.00 H2 -2.00 H+
log_k      15.893
Lepidocrocite
  1 FeOOH = +1.00 Fe+2 -0.50 H2 +2.00 H2O -2.00 H+
log_k      14.912
Magnetite
  1 Fe3O4 = +3.00 Fe+2 -1.00 H2 +4.00 H2O -6.00 H+
log_k      36.440

# Gases
H2O(g)
  1 H2O = +1.00 H2O
log_k      1.499
H2(g)
  1 H2 = +1.00 H2
log_k      -3.076

PITZER
-redox FALSE

-B0
Fe+2 Cl- 0.373238 0 0
      -0.001676 0 0
H+ Cl- 0.17621966566776 9901.2219784713 50.067215202357
      -0.10902829201997 4.2832131817909E-5 -351026.15442901
Na+ Cl- 0.075279635570757 -3062.3742486018 -24.400201527452
      0.066632203018823 -3.1024626856696E-5 0
Na+ OH- 0.10436084822611 -98.888405195742 0
      -0.0010478515797703 0 0

-B1
Fe+2 Cl- 1.134988 0 0
      0.012018 0 0
H+ Cl- 0.2995216975078 189788.67075591 776.48444741115
      -1.3963936941488 0.00046718218052799 -8599260.9958506
Na+ Cl- 0.27692209143527 -6499.6332479403 -55.011143364003
      0.155286132299 -7.2075133128871E-5 0
Na+ OH- 0.1245819743129 -206.11199903783 0
      -0.0012958058812917 0 0

-C0
Fe+2 Cl- -0.021526 0 0
      0.000113 0 0
Na+ Cl- 0.0014078870276397 -5520.4704624451 -23.567917541644
      0.044806431102291 -1.5966907955981E-5 244503.57183234
Na+ OH- 0.0021542996464022 17.300056299236 0
      0.00011826675205965 0 0

-ALPHAS
H+ Cl- 2
Na+ Cl- 2

```

Na+	OH-	2			
-THETA					
Fe+2	Na+	0.10945			
Na+	H+	0.034537720691614	-4.0542575885501	0	
		0	0	0	
OH-	Cl-	-0.05507306101229	-49.361345504841	0	
		0	0	0	
-PSI					
Fe+2	Na+	Cl-	-0.01605		
Na+	Cl-	OH-	-0.0042736390951091	0	0.82841289169523
			-0.0047316287918696	3.3739475013531E-6	0
Na+	H+	Cl-	-0.0025110229452219	3.5930460352396	0 0 0 0

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

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

Forschungszentrum
Boltzmannstraße 14
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de