

**Extract from MODELLING IN AQUATIC CHEMISTRY
(OECD Publications, 1997, 724 pp., ISBN 92-64-15569-4)**

Scientific Editors: Ingmar Grenthe and Ignasi Puigdomenech *Contributors:* Bert Allard, Steven A. Banwart, Jordi Bruno, James H. Ephraim, Rolf Grauer, Ingmar Grenthe, Jörg Hadermann, Wolfgang Hummel, Andreas Jakob, Theo Karapiperis, Andrey V. Plyasunov, Ignasi Puigdomenech, Joseph A. Rard, Surendra Saxena, Kastriot Spahiu *Secretariat:* OECD Nuclear Energy Agency Data Bank: M.C. Amaia Sandino and Ignasi Puigdomenech *Original text processing and layout:* OECD Nuclear Energy Agency Data Bank: Cecile Lotteau. © OECD 1997

Scientific Editors/ Éditeurs Scientifiques

Ingmar GRENTHE

Ignasi PUIGDOMENECH

Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden)

Contributors/Collaborateurs

Bert ALLARD

Linköping University, Linköping (Sweden)

Steven A. BANWART

University of Bradford, Bradford (United Kingdom)

Jordi BRUNO

QuantiSci SL, Cerdanyola (Spain)

James H. EPHRAIM

Linköping University, Linköping (Sweden)

Rolf GRAUER †

Paul Scherrer Institut, Villigen (Switzerland)

Ingmar GRENTHE

Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden)

Jörg HADERMANN

Paul Scherrer Institut, Villigen (Switzerland)

Wolfgang HUMMEL
Paul Scherrer Institut, Villigen (Switzerland)

Andreas JAKOB
Paul Scherrer Institut, Villigen (Switzerland)

Theo KARAPIPERIS
Paul Scherrer Institut, Villigen (Switzerland)

Andrey V. PLYASUNOV
Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden)

Ignasi PUIGDOMENECH
Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden)

Joseph A. RARD
Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California (USA)

Surendra SAXENA
University of Uppsala, Uppsala (Sweden)

Kastriot SPAHIU
Swedish Nuclear Fuel & Waste Management Co. (SKB), Stockholm (Sweden)

Secretariat/Secrétariat

M. C. Amaia SANDINO
Ignasi PUIGDOMENECH
OECD/NEA Data Bank (France)

Text processing and layout Traitement de texte et mise en pages

Cécile LOTTEAU
OECD/NEA Data Bank (France)

Preface

In 1992 the OECD Nuclear Energy Agency published the first volume (*Chemical Thermodynamics of Uranium* [92GRE/FUG]) in a series of critical reviews of thermodynamic data of elements of particular importance for the safety assessment of nuclear waste disposal systems. Another volume appeared in 1995 (*Chemical Thermodynamics of Americium* [95SIL/BID]) and two more volumes are expected in the near future (*Chemical Thermodynamics of Technetium* and *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*). These compilations are known as the NEA Thermochemical Data Base (TDB) project [90WAN]. Thermodynamic data are important for the modelling of the chemical processes in the engineered part of nuclear waste repository systems (the “near-field” region), and also to describe the effect of the “far-field”, *i.e.* how the chemical change in ground and surface water systems may affect the transport of toxic elements from the repository to the biosphere. Hence, the TDB project has been sponsored by the Radioactive Waste Management Committee (RWMC) of the NEA, and its Performance Assessment Advisory Group (PAAG), and the reviews are being coordinated by the NEA Data Bank.

The thermodynamic database of the NEA, like most databases of its kind, includes only data where precise, quantitative experimental information is available. Experimentalists have seldom used the same conditions when studying a given chemical system, and the numerical data in general cannot be directly compared to one another. It is necessary to establish methods that allow a recalculation of such data to a common standard state. These methods should also be used when selected thermodynamic data are extrapolated to the “working” conditions in specific systems.

In order to build a reliable chemical model of a system it is necessary to include all relevant processes. In practice this requires the use, not only of quality-assessed numerical data, but also of established scientific theories to estimate quantities for which precise experimental information is not available.

With these facts in mind one of us (I.G.) suggested that the NEA compilations of chemical thermodynamic data should be supplemented by a text describing both how data estimates can be made, and how extrapolation methods can be used to recalculate thermodynamic data to the specific conditions used in a model. The scientific basis and the accuracy of such estimation and extrapolation methods and their limitations should be outlined.

The description/modelling of interactions between metal ions and “small” ligands is reasonably straightforward; this is not the case for humic/fulvic acids. There are a large

number of different models used to transform experimental data into “equilibrium” or “binding” constants. These are described and compared with one another in Chapters V and VI.

We hope that the present volume may be used as a “compendium” of estimation and extrapolation procedures. The comparisons between different techniques might also be useful for those who are not experts in the various disciplines covered. All authors have been encouraged to include examples in their texts, which may serve as tutorials for the readers.

Most of the authors have participated in multidisciplinary research work involving environmental issues, particularly related to nuclear waste repository systems. All of us are, or have been, “laboratory” chemists/physicists. In discussions with colleagues we have often noticed that the concept “model” and the requirements of the scientific enquiry are described in somewhat different terms in “pure” and “applied” science. We therefore thought it worthwhile to include some more general chapters on the principles governing function and performance assessment, modelling strategies, and the results of the modelling of some complex systems.

Transport of chemical substances from a repository to the biosphere is the key element in safety and performance assessment. We have therefore included two chapters on such processes. One is more “traditional”, based on continuum mechanics (Chapter XII), while the other is based on a microscopic modelling (Chapter XI).

For use in waste management it is necessary to use procedures that are quality assessed. This has normally been achieved through some scientific review process before the methods have been published in the scientific literature. In keeping with the previous volumes, we have also asked outside reviewers to comment on the various chapters. Their suggestions and the action taken by the authors in response to them have been compiled at the NEA. The editors, the authors, and the NEA appreciate the helpful criticism of the review team, which is listed on pages ix-x.

Stockholm, April 1997

The Scientific Editors

Préface

En 1992, l'Agence de l'OCDE pour l'énergie nucléaire a publié le premier volume (*Chemical Thermodynamics of Uranium* [92GRE/FUG]) d'une série d'études critiques sur des données thermodynamiques d'éléments particulièrement importants pour l'évaluation de sûreté dans le traitement des déchets nucléaires. Un autre volume a été publié en 1995 (*Chemical Thermodynamics of Americium* [95SIL/BID]) et deux autres volumes sont attendus bientôt (*Chemical Thermodynamics of Technecium* et *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*). Ces compilations sont connues sous le nom de projet de Banque de données thermodynamique de l'AEN (TDB) [90WAN]. Les données thermodynamiques sont importantes pour la modélisation des processus chimiques dans la partie conception des systèmes de stockage des déchets radioactifs (la région du "champ proche"), et aussi pour décrire les effets dans le "champ lointain", c'est-à-dire, comment une modification chimique dans les systèmes des eaux souterraines et de surface pourrait affecter le transport d'éléments toxiques du dépôt vers la biosphère. C'est pourquoi le projet TDB est subventionné par le Comité de la gestion des déchets radioactifs de l'AEN (RWMC), et son Groupe consultatif sur l'évaluation des performances des systèmes d'évacuation des déchets radioactifs (PAAG), et la réalisation des études est coordonnée par la Banque de données de l'AEN.

La base de données thermodynamique de l'AEN, comme la plupart des bases de données de ce type, ne comprend que les données pour lesquelles des informations expérimentales quantitatives et précises sont disponibles. Les expérimentateurs n'ont utilisé que rarement les mêmes conditions pour étudier un système chimique donné, et, en général, les valeurs numériques ne peuvent pas être comparées directement entre elles. Il faut établir des méthodes qui permettent un nouveau calcul de ces données dans un état standard commun. Ces méthodes peuvent aussi être utilisées quand les données thermodynamiques choisies sont extrapolées aux conditions "de travail" dans des systèmes spécifiques.

De manière à construire un modèle chimique fiable d'un système, il faut inclure tous les processus utiles. En pratique, ceci demande non seulement l'utilisation de valeurs numériques de qualité contrôlée, mais aussi l'utilisation de théories scientifiques établies afin d'estimer les quantités pour lesquelles on n'a pas de valeur expérimentale précise.

Une fois ceci précisé, l'un de nous (I.G.) a suggéré que les compilations de l'AEN de données thermodynamiques soient complétées par un texte décrivant, à la fois, comment des estimations de données peuvent être réalisées et comment des méthodes d'extrapolation peuvent être utilisées pour recalculer des données thermodynamiques dans

les conditions spécifiques utilisées dans un modèle. Le cadre scientifique ainsi que la précision de telles méthodes d'estimation et d'extrapolation et de leurs limitations pourraient être présentés brièvement.

La description/modélisation des interactions entre les ions métalliques et les “petits” ligands est relativement simple ; ce n'est pas le cas pour les acides humiques/fulviques. Il existe un grand nombre de modèles différents utilisés pour transformer des données expérimentales en constantes “d'équilibre” ou “de complexation”. Celles-ci sont décrites et comparées entre elles dans les Chapitres V et VI.

Nous espérons que ce livre puisse être utilisé comme un “mode d'emploi” des procédures d'estimation et d'extrapolation. Les comparaisons entre différentes techniques peuvent aussi être utiles à ceux qui ne sont pas experts dans toutes les disciplines employées. Tous les auteurs ont été encouragés à utiliser, dans leurs textes, des exemples qui peuvent servir de travaux dirigés pour le lecteur.

La plupart des auteurs ont participé à des travaux de recherches multidisciplinaires sur des problèmes d'environnement, particulièrement liés aux systèmes de dépôt des déchets nucléaires. Chacun de nous est, ou a été, chimiste ou physicien “en laboratoire”. En discutant avec des collègues, nous avons souvent remarqué que l'on parle du concept “modèle” et des besoins de la recherche scientifique avec des termes quelque peu différents en science “fondamentale” ou “appliquée”. Par conséquent, nous avons pensé qu'il était intéressant d'écrire quelques chapitres généraux supplémentaires sur les principes régissant l'évaluation du fonctionnement et de la performance, les stratégies de modélisation, et les résultats de la modélisation de quelques systèmes complexes.

Le transport de substances chimiques d'un dépôt vers la biosphère est l'élément clé dans l'évaluation de la sûreté et de la performance. Nous avons donc ajouté deux chapitres sur de tels processus. L'un, basé sur la mécanique des milieux continus, est plus “traditionnel” (Chapitre XII), alors que l'autre est basé sur une modélisation microscopique (Chapitre XI).

Pour être utilisées en gestion des déchets, il faut des procédures de qualité contrôlée. Normalement, ceci a été fait par un examen scientifique avant que ces méthodes ne soient publiées dans la littérature scientifique. Comme dans les volumes précédents, nous avons aussi demandé à des experts extérieurs leurs avis sur les différents chapitres. Leurs suggestions et les modifications des auteurs, en réaction à celles-ci, ont été réunies à l'AEN. Les éditeurs, les auteurs et l'AEN ont apprécié la critique constructive de l'équipe d'experts dont la liste se trouve en pages xi-xii.

Avril 1997, Stockholm

Les Éditeurs Scientifiques

Acknowledgements

We are grateful to the members of both the NEA Radioactive Waste Management Committee and its Performance Assessment Advisory Group for their suggestions and assistance in seeking financial support for this book. We thank the following persons within the NEA for their support and encouragement: Dr. Kunihiko Uematsu, Director General; Dr. Philippe Savelli, Deputy Director, Science, Computing and Development; Mr. Jean-Pierre Olivier, Head of the Division for Radiation Protection and Radioactive Waste Management; Mr. Claes Nordborg of the Nuclear Science Division and Dr. Nigel Tubbs of the Data Bank.

The editors would especially like to thank Dr. M.C. Amaia Sandino and Cécile Lotteau at the NEA Data Bank for their patience when the authors did not follow the agreed time schedule, and when they suggested extensive revisions of their texts. Without their assistance the book would not have appeared in print.

Each of the chapters in this book (excluding Chapter IV) has been reviewed by one or more of the following experts:

Prof. M. T. Beck	Kossuth Lajos University, Debrecen, Hungary
Prof. L. Ciavatta	Universita di Napoli, Napoli, Italia
Dr. E. Curti	Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland
Prof. V. Cvetkovic	Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
Dr. M. Filella	Université de Genève, Switzerland
Dr. J. Hadermann	Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland
Dr. W. Heer	Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland
Dr. W. Hummel	Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland
Prof. G. de Marsily	Université Pierre et Marie Curie, Paris, France
Dr. F. Karlsson	Swedish Nuclear Fuel & Waste Management Co., Stockholm, Sweden
Dr. F. J. Pearson, Jr.	Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland
Dr. J. A. Rard	Lawrence Livermore National Laboratory, California, USA
Prof. W. Stumm	EAWAG, Duebendorf, Switzerland
Dr. B. Sundman	Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

Dr. P. Tremaine	Memorial University of Newfoundland, St. John's, Newfoundland, Canada
Dr. O. Wahlberg	Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden
Dr. H. Wanner	Swiss Federal Nuclear Safety Inspectorate, Villigen, Switzerland

The NEA, the editors and the authors thank the reviewers for their helpful criticism.

Thanks are expressed to the Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. for its financial support of editing efforts during the later stages of this project.

This book has been prepared with \LaTeX computer typesetting software [94LAM]. Some of the graphs were produced with the GNUPLOT plotting program, originally written by T. Williams and C. Kelly (\LaTeX output option written by D. Kotz and R. Lang). During the development process of the book, the following public domain software has also been used: GsView by R. Lang; Ghostscript by L.P. Deutsch of Aladdin Enterprises; DviWin by H. Sendoukas; DviPS by T. Rokicki; MicroEmacs by D.M. Lawrence; TeXCAD by G. Horn and J. Winkelmann; and gTeX by Y.U. Ryu.

We would also like to thank the following parties for granting permission to reproduce copyright material:

- American Geophysical Union, Washington, DC, USA, for their permission to reprint Figure XII.3.
- Elsevier Science-NL, Sara Burgerhartstraat 25, 1055 KV Amsterdam, The Netherlands, for their permission to reprint Figures VII.2, VII.3, VII.4, XI.2, and XI.8.
- Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, for their permission to reprint Figures VII.1, VII.9, VII.10, and VII.11.
- Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A., for their permission to reprint Figure VI.1.
- The National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (Nagra), Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Switzerland, for their permission to reprint Figure XII.1

Stockholm, April 1997

The Scientific Editors

Remerciements

Nous sommes reconnaissants aux membres du Comité de la gestion des déchets radioactifs de l'AEN et de son Groupe consultatif sur l'évaluation de la performance des systèmes d'évacuation des déchets radioactifs pour leurs suggestions et l'aide qu'ils nous ont apportées dans la recherche d'un financement pour ce livre. Nous voulons remercier les personnes de l'AEN suivantes pour leur soutien et leurs encouragements : Dr. Kunihiko Uematsu, Directeur général ; Dr. Philippe Savelli, Directeur adjoint, Sciences, informatique et développement ; M. Jean-Pierre Olivier, Chef de la Division de la protection radiologique et de la gestion des déchets radioactifs ; M. Claes Nordborg de la Division des sciences nucléaires et Dr. Nigel Tubbs de la Banque de données.

Les éditeurs voudraient remercier tout particulièrement Dr. M.C. Amaia Sandino et Cécile Lotteau de la Banque de données de l'AEN pour leur patience quand les auteurs n'ont pas respecté le planning prévu, et quand ils ont suggéré de considérables modifications de leurs textes. Sans leur aide, ce livre n'aurait jamais été publié.

Tous les chapitres de ce livre (sauf le Chapitre IV) ont été revus par au moins l'un des experts suivants:

Prof. M. T. Beck	Kossuth Lajos University, Debrecen, Hongrie
Prof. L. Ciavatta	Universita di Napoli, Napoli, Italie
Dr. E. Curti	Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse
Prof. V. Cvetkovic	Royal Institute of Technology, Stockholm, Suède
Dr. M. Filella	Université de Genève, Suisse
Dr. J. Hjadermann	Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse
Dr. W. Heer	Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse
Dr. W. Hummel	Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse
Prof. G. de Marsily	Université Pierre et Marie Curie, Paris, France
Dr. F. Karlsson	Swedish Nuclear Fuel & Waste Management Co., Stockholm, Suède
Dr. F. J. Pearson, Jr.	Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse
Dr. J. A. Rard	Lawrence Livermore National Laboratory, California, USA
Prof. W. Stumm	EAWAG, Duebendorf, Suisse
Dr. B. Sundman	Royal Institute of Technology, Stockholm, Suède

Dr. P. Tremaine	Memorial University of Newfoundland, St John's, Newfoundland, Canada
Dr. O. Wahlberg	Royal Institute of Technology, Stockholm, Suède
Dr. H. Wanner	Swiss Federal Nuclear Safety Inspectorate, Villigen, Suisse

L'AEN, les éditeurs et les auteurs remercient les experts pour leurs critiques constructives.

Nous voudrions aussi remercier la compagnie Swedish Nuclear Fuel & Waste Management Co. pour son soutien financier aux efforts d'édition pendant les dernières étapes de ce projet.

Ce livre a été réalisé avec le logiciel de mise en pages \LaTeX [94LAM]. Certains graphiques ont été réalisés avec le logiciel de dessin GNUPLLOT, écrit, à l'origine, par T. Williams and C. Kelly (l'option de sortie compatible avec \LaTeX a été écrite par D. Kotz et R. Lang). Pendant la conception de ce livre, les logiciels du domaine public suivants ont aussi été utilisés : GsView par R. Lang ; Ghostscript par L.P. Deutsch d'Aladdin Enterprises ; DviWin par H. Sendoukas ; DviPS par T. Rokicki ; MicroEmacs par D.M. Lawrence ; TeXCAD par G. Horn et J. Winkelmann ; et gTeX par Y.U. Ryu.

Nous tenons aussi à remercier les organismes suivants pour avoir permis la reproduction de graphiques protégés par copyright :

- American Geophysical Union, Washington, DC, USA, pour leur autorisation de reproduire la Figure XII.3.
- Elsevier Science-NL, Burgerharstraat 25, 1055 KV Amsterdam, Pays-Bas, pour leur autorisation de reproduire les Figures VII.2, VII.3, VII.4, XI.2 et XI.8.
- Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays-Bas, pour leur autorisation de reproduire les Figures VII.1, VII.9, VII.10 et VII.11.
- Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pour leur autorisation de reproduire la Figure VI.1.
- The National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (Nagra), Hardstrasse 73, CH-5430 Wettingen, Suisse, pour leur autorisation de reproduire la Figure XII.1.

Avril 1997, Stockholm

Les Éditeurs Scientifiques

Foreword

The NEA Data Bank provides a number of services that may be useful to the reader of this book: among others, a library of computer programs in various areas. This includes geochemical codes such as PHREEQE, EQ3/6, MINEQL, MINTEQ, PHRQPITZ, *etc.* These computer codes can be obtained on request from the NEA Data Bank.

The TDB Data Base is now accessible on-line through Internet at <http://www.nea.fr/html/dbtdb>.

For requests of data, computer programs, on-line access or further information, please write to:

OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank
Le Seine-St. Germain
12, boulevard des Îles
F-92130 Issy-les-Moulineaux, France

or by electronic mail to: tdb@nea.fr

More information about the NEA is available at <http://www.nea.fr>.

The opinions and conclusions expressed are those of the authors only, and do not necessarily reflect the views of any Member country or international organisation. This volume is published on the responsibility of the Secretary-General of the OECD.

Paris, April 1997

The NEA Secretariat

Avant-propos

La Banque de données de l'AEN offre nombre de services qui peuvent être utiles au lecteur de ce livre : parmi d'autres, une bibliothèque de logiciels dans plusieurs domaines. Cela comprend des codes géochimiques tels que PHREEQE, EQ3/6, MINEQL, MINTEQ, PHRQPITZ, *etc.* Ces codes de calculs peuvent être obtenus sur demande à la Banque de données de l'AEN.

La Banque de données TDB est maintenant accessible en ligne sur Internet à l'adresse: <http://www.nea.fr/html/dbtdb>.

Pour tout renseignement sur des données, logiciels, possibilités de connexion ainsi que toute information complémentaire vous pouvez écrire à :

Agence de l'OCDE pour l'énergie nucléaire
Banque de données
Le Seine-St. Germain
12, boulevard des Îles
F-92130 Issy-les-Moulineaux, France

ou par courrier électronique à : tdb@nea.fr

Des informations sur l'AEN sont disponibles à <http://www.nea.fr>.

Les opinions et conclusions exprimées dans ce rapport n'engagent que les auteurs, et ne représentent pas nécessairement celles d'un pays Membre ou d'une organisation internationale. Ce rapport est publié sous la responsabilité du Secrétaire général de l'OCDE.

Avril 1997, Paris

Le Secrétariat de l'AEN